UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE MATERIAIS – PPGEM

ANTONIO VERGUETZ SILVA

DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES DE PORCELANAS PARA MANUFATURA ADITIVA POR JATEAMENTO DE AGLUTINANTE

DISSERTAÇÃO

CURITIBA 2017

ANTONIO VERGUETZ SILVA

DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES DE PORCELANAS PARA MANUFATURA ADITIVA POR JATEAMENTO DE AGLUTINANTE

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e de Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Neri Volpato Ph.D. Co-orientador: Prof. Dr. José Aguiomar Foggiatto

CURITIBA 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação S586df Silva, Antonio Verguetz Desenvolvimento de formulações de porcelanas para manufatura aditiva por jateamento de aglutinante / Antonio Verguetz Silva.-- 2017. 135 f.: il.; 30 cm. Texto em português com resumo em inglês. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2017. Bibliografia: p. 122-135. 1. Engenharia mecânica - Dissertações. 2. Manufatura

2017

Engenharia mecánica - Dissertações. 2. Manufatura aditiva. 3. Material cerâmico. 4. Porcelana. 5. Dextrina.
 Manufatura aditiva. I. Volpato, Neri. II. Foggiatto, José Aguiomar. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 620.1

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba



Ministério da Educação Universidade Tecnológica Federal do Paraná Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 293

A Dissertação de Mestrado intitulada: **Desenvolvimento de Formulações de Porcelanas para Manufatura Aditiva por Jateamento de Aglutinante**, defendida em sessão pública pelo candidato **Antonio Verguetz Silva**, no dia 10 de maio de 2017, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração: Engenharia de Manufatura, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Neri Volpato – Presidente, PhD. - UTFPR

Prof. Jonas de Carvalho, PhD. - USP

Prof. Dr. Milton Luiz Polli - UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, _____de _____de 20____.

Carimbo e Assinatura do Coordenador do Programa

Dedico este trabalho ao meu pai e à minha mãe por terem me dado uma educação precisa e amor incondicional e ainda por terem me apoiado, incentivado e direcionado em todas as grandes decisões que a vida me levou a tomar.

AGRADECIMENTOS

À minha brilhante parceira e fiel escudeira, Daphene Marques Solis, a quem devo incontáveis dias e noites de conversas e de trabalho, nos quais fui auxiliado, apoiado e ensinado sobre os mais diversos assuntos relacionados a esta pesquisa. Devo a esta pessoa carinhosa, nem uma, nem duas, mas sim, o sucesso da execução deste trabalho.

Aos meus orientadores, Neri Volpato e José A. Foggiatto, pelo espaço disponibilizado para pesquisa e também pela paciência, orientações e discussões que ajudaram a estruturar este trabalho.

Aos meus colegas e amigos, Yvi T. Mori, Gabriel C. Rosenmann, Mateus C. Weigert, Paloma H. Poier, Vinicius P. Moraes, Josmael R. Kampa, Carlos Cziulik e David Kretschek, cujos os ouvidos nunca se cansaram e os conselhos se tornaram decisivos em vários dos cenários defrontados durante esta jornada.

Aos professores, Giuseppe Pintaude, Eleonora M. G. Vasconcellos, Anelize M. B. Rumbelsperger e Carlos A. Vargas que abriram seus laboratórios, dando acesso a infraestrutura necessária para construção dos corpos de provas, possibilitando a execução do preparo das amostras e dos ensaios realizados neste estudo.

Aos técnicos e analistas, Alexandre J. Gonçalves, Marcelo A. C. Maceno, Ivan A. Bindo e Franciele O. Czervinski, que com ótimo humor e incrível habilidade conduziram os equipamentos utilizados para realização das análises químicas e físicas dos corpos de prova.

Às empresas parceiras, Almatis do Brasil, Hedler Indústria De Alimentos e Zschimmer & Schwarz do Brasil, que de imediato forneceram amostras de matériasprimas que foram utilizadas neste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado.

"If at first an idea does not sound absurd, then there is no hope for it" (Albert Einstein)

RESUMO

SILVA, Antonio Verguetz. **Desenvolvimento de formulações de porcelanas para manufatura aditiva por jateamento de aglutinante**. 2017. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

O desenvolvimento da manufatura aditiva (AM) tem colaborado em diversos campos da ciência. Entre os princípios de AM está o de jateamento de aglutinante, que embora apresente desafios no processo de formulação do líquido de jateamento e do pó de construção, é visto como sendo de maior flexibilidade para seleção de novos materiais do que outros princípios. Qualquer material em pó que possa ser depositado e aglutinado por meio de um jato de fluido ligante pode ser usado, incluindo gesso, areia, metais e cerâmicos. Embora existam vários estudos envolvendo cerâmicos e processamento via jateamento de aglutinante, ainda são raras pesquisas que visam a construção de modelos físicos de porcelana. Neste trabalho é proposto aliar às vantagens da AM pelo princípio de jateamento de aglutinante, com uso da técnica 3D Printing (3DP), ao potencial do emprego de matérias-primas obtidas a partir de formulações de porcelanas. Com esta técnica, a peça obtida é chamada de peça verde, e esta deve ser suficientemente resistente para suportar os esforços que ocorrem durante sua limpeza. Para isto, a dextrina foi escolhida para atuar como agente aglutinante responsável por conferir resistência à peça verde. O objetivo deste trabalho foi desenvolver formulações de materiais cerâmicos na forma de pó a serem processados por AM via jateamento de aglutinante, capazes de gerar modelos físicos classificados como porcelanas. Foram propostas duas formulações cerâmicas a serem testadas, uma de porcelana silicosa e outra de porcelana aluminosa. Os parâmetros de processo estudados foram os níveis de saturação no jateamento do líquido aglutinante e as temperaturas dos patamares de queima. Os resultados alcançados comprovaram a viabilidade do uso do princípio de jateamento de aglutinante e do emprego de soluções de dextrina como líquido aglutinante para fabricação de corpos cerâmicos classificados como porcelana, sendo obtido sucesso no processamento da formulação de porcelana silicosa. Foram produzidos corpos cerâmicos com percentuais de absorção de água e de porosidade aparente próximos a zero, coerentes com as propriedades típicas de porcelanas.

Palavras-chave: Manufatura aditiva. Jateamento de aglutinante. Materiais cerâmicos, Dextrina. Porcelana.

ABSTRACT

SILVA, Antonio Verguetz. **Development of porcelain formulations for additive manufacture by binder jetting**. 2017. 135 f. Thesis (Masters in Mechanical Engineering and Materials), Technological University Federal of Paraná. Curitiba, 2017.

The development of additive manufacturing (AM) has collaborated in several fields of science. Among the AM principles is the binder jetting, that although presents challenges in the formulating process of the deposition liquid and in the construction powder, is seen as being of greater flexibility for selection of new materials than other principles. Any powder material that can be deposited and bonded by means of a binder jet fluid can be used including gypsum, sand, metals, and ceramics. Although there are several studies involving ceramic and binder jetting processing, there are still rare researches that aim to construct physical models of porcelain. In this work, it is proposed to ally the advantages presented by AM by the binder jetting principle with the use of the 3D Printing technique (3DP), to the potential of the use of raw materials obtained from porcelain formulations. With this technique, the part obtained is called green piece, and must be strong enough to withstand the stresses that occur during cleaning. For this, dextrin was chosen to act as a binding agent responsible for conferring resistance to green piece. The objective of this study was to develop formulations of ceramic materials in the form of powder to be processed by AM through binder jetting, capable of generating physical models classified as porcelain. Two ceramic formulations were proposed to be tested, one of siliceous porcelain and another of aluminous porcelain. The studied process parameters were the saturation levels of the jetting of the liquid binder and the temperatures of the firing levels. The results showed the feasibility of the use of the principle of binder jetting and the use of dextrin solutions as a liquid binder for the manufacture of ceramic bodies classified as porcelain, being successful in the processing of the siliceous porcelain formulation. Ceramic bodies with water absorption percentages and apparent porosity close to zero were produced, consistent with typical porcelain properties.

Keywords: Additive Manufacturing. Binder Jetting. Ceramic Materials. Dextrin. Porcelain.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais polimorfos cristalinos naturais de sílica em função de pressão e temperatura23
Figura 2 – Esquemático do processo Bayer25
Figura 3 – Diagrama de fases ternário do sistema albita-anortita-ortoclásio27
Figura 4 - Espectros de raios X característicos obtidos por EDS27
Figura 5 – Estágios do processo de sinterização via fase líquida
Figura 6 - Micrografias das porcelanas sinterizadas a 1200°C
Figura 7 - Microestrutura típica de uma porcelana aluminosa
Figura 8 – Identificação das fases presentes em uma amostra de material através da posição e forma dos picos gerados no difratograma
Figura 9 - Esquemático de funcionamento do princípio do processo de jateamento de aglutinante40
Figura 10 – Esquemático do princípio de funcionamento de um cabeçote de impressão que opera com o sistema DOD44
Figura 11 - Ângulos de repouso dos pós47
Figura 12 - Filamentos obtidos por jateamento de aglutinante em pó de alumina48
Figura 13- Relação entre taxa de saturação e temperatura de queima55
Figura 14 - Fluxograma das atividades para realização do trabalho60
Figura 15 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV)62
Figura 16 - Moinho de bolas com capacidade de operar com jarros de 1 a 5 litros67
Figura 17 - Aparato utilizado para delimitação da área de construção instalado na máquina Zprinter 310 Plus69
Figura 18 – Filtragem dos líquidos aglutinantes com o uso de filtros de café72
Figura 19 – Aparato para realização de purga manual dos cabeçotes
Figura 20 - Disposição dos modelos na mesa de construção da máquina de AM – plano XY da mesa de construção74
Figura 21 – Representação esquemática do posicionamento dos corpos de prova sobre a mesa de construção76
Figura 22 – Aparato para medição da massa dos CP's imersos em água, montado dentro da balança de precisão80
Figura 23 - Aparato utilizados para ensaio os ensaios de flexão em três pontos82
Figura 24 – Recobrimento das amostras com uma fina camada de ouro85
Figura 25 – Teste de deposição das composições preliminares sem a adição de aditivos

Figura 26 - Resultados preliminares
Figura 27 – Teste de deposição do pó AVS-Q90
Figura 28 - Teste de deposição do pó AVS-A91
Figura 29 – Micrografias do pó resultante da mistura F+W+PEG-6000 após peneiramento em peneira granulométrica #32592
Figura 30 – Cabeçote de jateamento C4800A93
Figura 31 – Sistema de limpeza de cabeçotes de jateamento94
Figura 32 - Teste de jateabilidade da solução DEX-10 sobre o pó AVS-Q94
Figura 33 - Teste de jateabilidade da solução DEX-11 sobre o pó AVS-Q95
Figura 34 - Teste de jateabilidade da solução DEX-12 sobre o pó AVS-Q destacando as falhas de jateamento nas peças mais a direta95
Figura 35 - Interação entre pós e líquido aglutinante DEX-1197
Figura 36 – Distribuição dos tamanhos de partículas dos elementos compõem o pó AVS-Q
Figura 37 - Distribuição de tamanho de partículas do pó correspondente a "mistura de base"
Figura 38 – Distribuição de tamanho de partículas do pó AVS-Q100
Figura 39 – CP's construídos com a formulação AVS-Q e com saturação de 100 e 150% após a secagem em estufa, ainda sobre os blocos de madeira, prontos para o processo de limpeza
Figura 40 – Características dos CP's verdes construídos com saturação de 150%103
Figura 41 – CP's posicionados no forno prontos para a queima: a esquerda estão os modelos com 100% de saturação e a direita com 150%
Figura 42 – Substrato aderido na superfície inferior da peça após o processo de queima
Figura 43 – Defeitos apresentados pelos CP's com 150% de saturação após o processo de queima
Figura 44 – Origem das trincas das peças processadas com saturação de 150%, vista do plano X-Z de construção105
Figura 45 – Retração dos CP's da formulação AVS-Q queimados em diferentes temperaturas
Figura 46 – Retração linear dos CP's da formulação AVS-Q queimados a 1200ºC e 1240ºC106
Figura 47 – Retração linear da espessura dos CP's queimados a 1200ºC e 1240ºC
Figura 48 – Propriedades apresentadas pelos CP's produzidos com o pó AVS-Q queimados a 1200ºC e 1240ºC

Figura 49 – Densidade aparente dos CP's produzidos com o pó AVS-Q, queimados a 1200ºC e 1240ºC109
Figura 50 - Características da porosidade apresentada pelos CP's da formulação AVS- Q queimados a 1200ºC109
Figura 51 – Aspectos da porosidade obtida pelos CP's da formulação AVS-Q queimados a 1200ºC no plano Y-Z de construção110
Figura 52 – Aspectos da porosidade obtida pelos CP's da formulação AVS-Q queimados a 1200ºC no plano X-Y de construção110
Figura 53 – Aspectos da porosidade obtida pelos CP's da formulação AVS-Q queimados a 1240ºC no plano Y-Z de construção111
Figura 54 – Aspectos da porosidade obtida pelos CP's da formulação AVS-Q queimados a 1240ºC no plano X-Y de construção112
Figura 55 – Tensão de ruptura a flexão dos CP's produzidos com o pó AVS-Q com saturação de 100%112
Figura 56 – CP's produzidos com o pó AVS-Q, com saturação de 100% e queimados a 1240ºC para realização dos ensaios de flexão113
Figura 57 – Distribuição de Weibull de probabilidade de falha dos CP's da formulação AVS-Q queimados a 1240ºC114
Figura 58 – Probabilidade de sobrevivência dos CP's da formulação AVS-Q em função da tensão de ruptura a flexão114
Figura 59 – Microestrutura dos CP's produzidos com o pó AVS-Q, com saturação de 100% e queimados a 1200ºC116
Figura 60 – Microestrutura dos CP's produzidos com o pó AVS-Q, com saturação de 100% e queimados a 1240ºC116
Figura 61 - Difração de raios X do CP's construídos com a formulação AVS-Q, com 100% de saturação, queimados em 1200°C e 1240°C117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulações de massas cerâmicas utilizadas para avaliação da influênciada substituição do quartzo por alumina em porcelanas
Tabela 2 - Composições empregadas em testes preliminares de espalhamento64
Tabela 3 – Formulações finais de porcelanas propostas neste estudo66
Tabela 4 - Composição dos líquidos de aglutinantes71
Tabela 5 - Principais óxidos presentes nas matérias-primas
Tabela 6 – Distribuição de tamanho de partícula acumulado D ₁₀ , D ₅₀ e D ₉₀ dos elementos que compõem o pó AVS-Q99
Tabela 7 – Características granulométricas dos pós AVS-Q e "mistura de base"101
Tabela 8 – Características obtidas pelos CP's queimados a 1200ºC e 1240ºC108

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Relação entre os principais grupos cerâmicos, matérias-primas e aspectos dos processos de manufatura usualmente utilizados
Quadro 2 - Reações que ocorrem com o aumento da temperatura durante o processo de sinterização de uma massa cerâmica triaxial
Quadro 3 - Classificação, segundo a ISO/ASTM 52900, dos processos AM e relação de estudos com aplicação de materiais cerâmicos
Quadro 4 - Avaliação da qualidade da superfície de pó depositada sobre a cuba de construção46
Quadro 5 - Vantagens e desvantagens relacionadas com tamanho e forma de partícula no processamento por jateamento de aglutinante
Quadro 6 - Métodos de aglutinação comumente utilizados51
Quadro 7 - Aditivos típicos utilizados no processamento de materiais cerâmicos52
Quadro 8 - Técnicas de caracterização para análise dos fatores físicos e químicos dos materiais
Quadro 9 - Atribuição de níveis aos fatores de controle75
Quadro 10 - Possíveis combinações entre as variáveis controladas
Quadro 11 – Micrografias das matérias-primas em estado de fornecimento

LISTA DE SIGLAS

3DP	3D Printing
AA	Absorção de Água
AM	Manufatura Aditiva (Additive Manufacturing)
ASTM	Sociedade Americana para Ensaios de Materiais (American Society for Testing and Materials)
BCP	Fosfato de Cálcio Bifásico
CP	Corpo de Prova
DA	Densidade Aparente
DOD	Gotejamento Sob Demanda (Drop-on-demand)
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia (<i>Energy Dispersive</i> Spectroscopy)
FH	Fator Hausner
FRX	Fluorescência de Raios X
HA	Hidroxiapatita
IC	Índice de Carr
IPS	Inline Dentin Powder
ISO	Organização Internacional de Normalização (International Organization for Standardization)
MP	Mulita Primária
MS	Mulita Secundária
PA	Porosidade Aparente
PCL	Policaprolactona
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEG	Polietilenoglicol
PLGA	poli (D, L-ácido láctico-co-ácido glicólico)
PVA	Álcool Polivinílico
PVAc	Acetato Polivinílico
PVP	Polivinilpirrolidona
Q	Quartzo
RL	Retração Linear
SCMC	Carboximetilcelulose Sódica
SMA	Ligas com Memória de Forma (Shape Memory Alloy)
ТСР	Fosfato Tricálcico
TEOS	Tetraetilortossilicato
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE ACRÔNIMOS

- CAD Projeto Auxiliado por Computador (*Computer Aided Design*)
- DACOC Departamento Acadêmico de Construção Civil
- DADIN Departamento Acadêmico de Desenho Industrial
- DAMEC Departamento Acadêmico de Mecânica
- LAMIR Laboratório de Análise de Minerais e Rochas
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- NUFER Núcleo de Manufatura Aditiva e Ferramental
- PolyOX Óxido de Polietileno

SUMÁRIO

1	INT	ſRODUÇÃO	.17
1.1		OBJETIVO GERAL	.19
1.2		OBJETIVOS ESPECÍFICOS	.19
1.3		JUSTIFICATIVA	.20
1.4		ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	.20
2	RE	VISÃO DA LITERATURA	.21
2.1		CERÂMICOS	.21
2.1.	1	Argila	.22
2.1.2	2	Sílica	.23
2.1.3	3	Alumina	.24
2.1.4	4	Feldspato	.26
2.1.	5	Wollastonita	.28
2.1.6	6	Mulita	.29
2.1.7	7	Porcelanas	.30
2.1.8	8	Porcelanas Aluminosas	.33
2.1.9	9	Técnicas Tradicionais de Caracterizações de Materiais Cerâmicos	.36
2.2		MANUFATURA ADITIVA	.38
2.2.	1	Processamento por Jateamento de Aglutinante	.40
2.2.2	2	Pós-Processamento	.41
2.2.3	3	Sistemas de Jateamento	.43
2.2.4	4	Pó de Construção	.45
2.2.	5	Critérios para Escolha do Método de Aglutinação	.49
2.3		PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS POR	
		JATEAMENTO DE AGLUTINANTE	.53
2.3.	1	Aglutinante no Leito de Pó	.53
2.3.2	2	Aglutinante no Líquido de Jateamento	.57
2.4		CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	.58
3	MA	TERIAIS E MÉTODOS	.59
3.1		MATÉRIAS-PRIMAS	.60
3.1.	1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	.62
3.1.2	2	Fluorescência de Raios X (FRX)	.62
3.2		FORMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DO PÓ CERÂMICO	.63
3.2.	1	Testes preliminares	.63
3.2.2	2	Definição das Formulações Cerâmicas	.64
3.2.3	3	Preparação das Formulações de Pós	.66
3.2.4	4	Avaliação de Desempenho no Espalhamento dos Pós	.69
3.2.	5	Análise Granulométrica	.69
3.3		FORMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DO LÍQUIDO AGLUTINANTE	.70
3.3.1	1	Preparação do Líquido Aglutinante	.71

3.3.2	3.3.2 Avaliação de Desempenho do Líquido Aglutinante	
3.4	PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS PARA OBTENÇÃO DO CORPOS DE PROVA	
3.5	PÓS-PROCESSAMENTO	77
3.6	ANÁLISE DOS CP'S APÓS A QUEIMA	78
3.6.	1 Retração Linear (RL)	79
3.6.2	2 Absorção de Água (AA)	79
3.6.3	B Porosidade Aparente (PA)	80
3.6.4	4 Densidade Aparente (DA)	81
3.6.5	5 Flexão em Três Pontos	81
3.6.6	6 Caracterização Microestrutural	84
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	86
4.1	CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS	86
4.2 DESEMPENHO DAS FORMULAÇÕES DE PÓS CERÂMICOS I LÍQUIDOS AGLUTINANTES		88
4.2.1	1 Testes preliminares	88
4.2.2	2 Avaliação dos Espalhamentos das Composições AVS-A e AVS-Q	90
4.2.3	3 Avaliação de Jateabilidade do Líquido Aglutinante	92
4.2.4	4 Interação Pó/Líquido Aglutinante	96
4.2.5	5 Análise Granulométrica do Pó	97
4.3	CONSTRUÇÃO E PÓS-PROCESSAMENTO DOS CP'S	.101
4.4	CARACTERIZAÇÕES DOS CORPOS DE PROVA APÓS A QUEIMA	.105
4.4.1	1 Retração Linear (RL)	.105
4.4.2	2 Absorção de Água (AA), Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA)	.107
4.4.3	3 Flexão em Três Pontos	.112
4.4.4	4 Microestrutura	.115
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	.118
5.1	CONCLUSÕES	.118
5.2	CONSIDERAÇÕES FINAIS	.120
5.3	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	.121
6	REFERÊNCIAS	.122

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos vinte anos uma série de processos de manufatura aditiva (AM – *Additive Manufacturing*) tem surgido, viabilizando a construção de componentes físicos complexos, em diferentes materiais, partindo diretamente de um modelo CAD (*Computer Aided Design*) 3D, sem fazer uso de ferramentas tradicionais como moldes e modelos de sacrifício (RAHAMAN, 2003).

A AM representa um tipo de processo de fabricação que é definido, pela norma ISO/ASTM 52900, como um processo de união de materiais para fabricação de peças geradas diretamente de um modelo CAD 3D, usualmente camada sobre camada, oposto às técnicas tradicionais de fabricação, como aquelas em que se tem remoção de material (ISO/ASTM, 2015).

Entre os princípios de AM existentes, um dos mais versáteis para testes de novos materiais é o de jateamento de aglutinante, que tem ganhado a atenção dos pesquisadores da área devido a sua capacidade de permitir o emprego de vários tipos de materiais, tais como, cerâmicos, metais, ligas com memória de forma (*Shape Memory Alloy* - SMA) e polímeros (ZHANG et al., 2014). Geralmente, quando se trabalha com materiais cerâmicos, a matéria-prima é incorporada ao processo em forma de pó ou pasta (BAI; WILLIAMS, 2015).

Entre as técnicas que utilizam o princípio de jateamento de aglutinante está o processo *3D Printing* (3DP), em que um líquido ligante é seletivamente depositado sobre a matéria-prima em pó, motivando uma reação que irá aglutinar as partículas de pó, resultando, ao final do processamento, na peça verde desejada. Neste processo é necessário que após a sua construção, a peça possua rigidez suficiente para suportar os esforços causados pela retirada do pó excedente durante a limpeza. Para isso, podem ser utilizados diversos agentes aglutinantes, que são responsáveis por conferir resistência a peça verde, sendo inseridos no pó de construção ou no líquido de jateamento. Entre os agentes aglutinantes estão as dextrinas, que consistem em polissacarídeos de baixo peso molecular, hidrossolúveis, obtidas a partir do amido.

Apesar de seu princípio de operação ser simples, o processamento por jateamento de aglutinante apresenta desafios no que diz respeito a formulação do líquido de jateamento e do pó de construção. Estas formulações afetam as

características do modelo gerado, por exemplo, resistência mecânica, porosidade e acabamento superficial, além de influenciar diretamente nos parâmetros de processo, particularmente aqueles atrelados a espessura de camada, taxa de saturação de aglutinante, tempo de secagem/cura e deposição do pó (MIYANAJI, 2015; MOHAMMAD; CHEE, 2010).

Um setor que tem despertado interesse pela AM é o que se dedica ao processamento de materiais cerâmicos. A aplicação da AM em cerâmicos foi motivada pelos avanços da engenharia neste setor, uma vez que os métodos tradicionais para criação de formas complexas são limitados (CAWLEY, 1997). Entre os materiais cerâmicos estão as porcelanas, que têm aplicação em diversas áreas, sendo empregadas em utensílios domésticos, instrumentos de laboratório e também para propósitos técnicos, como o emprego em isoladores elétricos e térmicos (PINHEIRO, 2005; OLUPOT, 2006).

As porcelanas são materiais cerâmicos que possuem absorção de água igual a zero (podendo admitir até 0,5%) e são fabricadas geralmente a partir de massas cerâmicas denominadas triaxiais, compostas basicamente por materiais refratários, plastificantes e fundentes (STUDART et al., 1996). As porcelanas ricas em quartzo são denominadas de porcelanas silicosas e aquelas que usam alumina em seu lugar, ricas em alumina, são chamadas de porcelanas aluminosas.

Mesmo com a expansão da AM, ainda são raros os estudos que a utilizam visando a obtenção de porcelanas. Embora estes cerâmicos tenham aplicações em diversas áreas, não foram encontrados na literatura estudos que obtiveram modelos físicos classificados como porcelana na AM por jateamento de aglutinante. Também não foram encontrados que utilizaram soluções aquosas de dextrinas como aglutinante no processamento, pelo referido princípio, de formulações de porcelanas.

Neste sentido, este trabalho parte da premissa que é possível obter formulações de porcelanas e de líquidos aglutinantes com dextrina para construir peças verdes pelo princípio jateamento de aglutinante, que, ao serem submetidos ao processo de queima, gerem peças classificadas como porcelana.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver formulações de materiais cerâmicos na forma de pó a serem processados por manufatura aditiva via jateamento de aglutinante, utilizando uma solução aquosa de dextrina como agente ligante, que sejam capazes de gerar modelos físicos classificados como porcelanas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Seguindo os preceitos teóricos levantados na literatura, foram definidas algumas etapas a serem realizadas de modo a alcançar o objetivo geral proposto neste trabalho. Para tanto, determinou-se os seguintes objetivos específicos:

- Realizar o levantamento das características típicas das porcelanas e das matérias-primas que as compõem, bem como, do processo 3DP e dos métodos de aglutinação/deposição de matéria-prima aplicados na construção de peças cerâmicas;
- Desenvolver formulações de porcelanas (silicosas e aluminosas) que possuam propriedades de espalhamento de pó adequadas ao processo 3DP;
- Desenvolver uma solução aquosa de dextrina, que seja capaz de ser jateada por um cabeçote de impressão com atuação térmica;
- Construir corpos de prova (peças verdes) utilizando o princípio de jateamento de aglutinante com a técnica 3DP;
- Definir as etapas de pós-processamento, envolvendo a secagem, limpeza e queima dos corpos de prova, de maneira a obtê-los com integridade geométrica;
- Caracterizar as propriedades físicas obtidas pelos corpos de prova após o processo de queima, de forma a verificar se possuem as propriedades típicas de porcelanas.

1.3 JUSTIFICATIVA

O presente trabalho pretende preencher uma lacuna da literatura, devendo contribuir com o conhecimento científico/tecnológico no que diz respeito ao processamento de materiais cerâmicos classificados como porcelana por AM com uso de solução aquosa de dextrina como aglutinante. Com isso, busca-se colaborar com a ampliação da gama de matérias-primas que podem sem processados pelo princípio de jateamento de aglutinante.

A realização deste estudo alia o potencial do emprego de formulações de porcelanas como matéria-prima, às vantagens apresentadas pela AM e pelo princípio de jateamento de aglutinante. Desta forma, abre-se a possibilidade para obtenção de peças de porcelana com geometrias complexas que não podem ser processadas pelas técnicas tradicionais de conformação cerâmica.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este documento é dividido em cinco capítulos principais. O capítulo 1 corresponde à introdução à área do conhecimento e contexto do trabalho, sendo também apresentadas as características inerentes da AM aplicada a cerâmicos pelo princípio de jateamento de aglutinante, os objetivos a serem alcançados e a justificativa para realização do estudo. No capítulo 2 é revisado o conhecimento acerca de massas cerâmicas triaxiais e processamento de cerâmicos pelo jateamento de aglutinante, dando enfoque no processamento com o uso de aglutinantes alternativos, em especial a dextrina, e por último aborda parâmetros do processo considerados importantes para o desenvolvimento do trabalho. No capítulo 3 são abordados os materiais utilizados e os procedimentos metodológicos definidos para alcançar os objetivos propostos. No capítulo 4 são relatados os resultados das execuções dos ensaios de caracterizações das matérias-primas e dos corpos de prova obtidos neste estudo. E por último, no capítulo 5 são descritas as conclusões sobre os resultados e métodos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, são abordados conceitos importantes ligados aos materiais utilizados como matérias-primas em formulações de porcelanas, bem como, as técnicas de caracterizações de materiais e os processos de manufatura aditiva (AM) que possibilitam o emprego de materiais cerâmicos. Atenção especial é dada ao processamento de cerâmicos por AM pelo princípio por jateamento de aglutinante, permitindo, desta forma, o entendimento, discussão e fundamentação do presente estudo.

2.1 CERÂMICOS

Cerâmicos são materiais inorgânicos, não metálicos, formados por combinações de elementos metálicos e não metálicos, ligados quimicamente entre si fundamentalmente por ligações iônicas e/ou covalentes (PADILHA, 1997; BARSOUM, 1997). Suas propriedades físicas e químicas estão diretamente relacionadas à matéria-prima no que diz respeito ao tipo, qualidade, quantidade e método de processamento (CORREIA et al., 2005).

Segundo Motta et al. (2001), os grupos cerâmicos podem ser classificados com base no emprego de seus produtos, natureza de seus constituintes, características texturais da massa base, e ainda outras características cerâmicas ou técnicoeconômicas. Para fins industriais, a cerâmica vermelha e a cerâmica branca podem ser classificadas com base nas características de uso final de seus produtos.

Para Emiliani e Corbara (1999), cerâmica vermelha é aquela que usa matériaprima essencialmente composta por argila comum, sendo esta massa do tipo monocomponente (apenas argila), podendo ser denominada de simples ou natural. Uma característica marcante neste tipo de cerâmica é a cor avermelhada, propriedade ocasionada pelo alto teor de óxido de ferro presente nestas argilas, geralmente superior a 4% (FACINCANI, 1992). Devido à elevada plasticidade da matéria-prima envolvida, que facilita sua moldagem, e por possuir elevado módulo de ruptura à flexão após a queima, a cerâmica vermelha é empregada na fabricação de tijolos, blocos, telhas, lajes, lajotas, entre outros (OLIVEIRA, 1993).

Motta et al. (2001) utilizam uma classificação para o grupo de cerâmicas brancas em que os materiais são relacionados de acordo com o teor em peso de água

absorvida pelo corpo cerâmico gerado. Sendo assim, dentro desta classificação, denomina-se faiança os corpos cerâmicos cuja porosidade permite absorção superior a 3%. Já corpos cerâmicos com baixíssima absorção (usualmente entre 0,5% e 3%) são designados como grês. Por fim, as porcelanas são aquelas que os corpos cerâmicos gerados apresentam absorção igual a zero, podendo admitir até 0,5%.

O Quadro 1 apresenta a relação entre os setores cerâmicos que utilizam cerâmicos tradicionais com base argilosa, com os produtos gerados, matérias-primas utilizadas e os processos tradicionais de manufatura.



Quadro 1 - Relação entre os principais grupos cerâmicos, matérias-primas e aspectos dos processos de manufatura usualmente utilizados (adaptado de MOTTA et al., 2001)

Segundo Smith (1998), as cerâmicas tradicionais são sintetizadas a partir de três matérias-primas básicas: argila, sílica e feldspato.

2.1.1 Argila

A argila é composta essencialmente por argilominerais (principais grupos: caulinita; ilita e esmectitas ou montmorilonita) que quimicamente são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos (SANTOS, 1989). As argilas mais refratárias, são aquelas constituídas basicamente pelo argilomineral caulinita (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O), resultando em uma massa composta essencialmente de sílica

(SiO₂) e alumina (Al₂O₃). Já as demais, devido à presença de potássio, ferro e outros componentes, têm sua refratariedade sensivelmente reduzida (NORTON, 1973). Segundo Chinelatto e Souza (2004), a morfologia das partículas – lamelas ou placas finas (0,1 µm a 3 µm de espessura) – associada a elevada área superficial da argila fornece plasticidade à massa cerâmica. Geralmente, a argila empregada em porcelanas deve ser caulinítica e, em muitas composições, é comum utilizar o caulim como fonte de caulinita, que irá se decompor e formar cristais de mulita primária durante a sinterização. Neste caso, é necessária a adição de pequenas quantidades de argila plástica, pois o caulim não confere plasticidade à massa.

2.1.2 **Sílica**

Os minerais de sílica são compostos por tetraedros de silício-oxigênio que possibilitam diferentes arranjos estruturais formando estruturas tridimensionais contínuas e eletricamente neutras, com propriedades próprias de simetria e morfologia (MARINHO, 1982; VLACH, 2002). A sílica apresenta diversas variedades polimórficas sob diferentes temperaturas e pressões (DUVAL, 2008). A Figura 1 apresenta a relação de temperatura *versus* pressão de formação das variedades polimórficas dos minerais de sílica mais comuns, que são o quartzo, cristobalita, tridimita, coesita e stishovita, sendo as duas últimas relativamente raras (VLACH, 2002).



Figura 1 – Principais polimorfos cristalinos naturais de sílica em função de pressão e temperatura (VLACH, 2002).

Segundo Frondel (1962), o quartzo-α (quartzo de baixa), fase estável da sílica a temperatura ambiente, corresponde a um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre, aproximadamente 12%. O equilíbrio de cargas e a maneira pela qual os átomos de silício e oxigênio estão empacotados dificulta a entrada de outros átomos no sistema, o que contribui para uma elevada pureza dos cristais de quartzo (NORTON, 1973).

O quartzo atua como fonte de sílica em massas cerâmicas e sua função é reduzir a plasticidade, deformação piroplástica e o tempo de secagem, bem como aumentar a resistência mecânica (MARINHO, 1982; FERREIRA; DAITX, 2000).

O quartzo também é tido como um dos componentes fundamentais no controle da dilatação e controle da fase vítrea formada durante a sinterização (SANTOS, 1989). Este elemento é responsável pela formação do esqueleto da peça de porcelana, e, por ser a fração mais grosseira das partículas na composição da porcelana, é capaz de diminuir a retração durante a secagem, evitando trincas. No tempo de resfriamento o quartzo não dissolvido durante a sinterização sofre expansão volumétrica decorrente da mudança de fase, β (quartzo de alta) para a fase α_q (quartzo de baixa), o que pode prejudicar na resistência mecânica do modelo. Uma alternativa encontrada para reduzir este efeito, considerada vantajosa, é a substituição do quartzo por um componente como a alumina, visto que esta não sofre mudança de fase durante o processamento da porcelana (CHINELLATO; SOUZA, 2004).

2.1.3 Alumina

O óxido de alumínio (Al₂O₃), também chamado de alumina, é um dos representantes dos materiais cerâmicos avançados mais difundidos e estudados no mundo (McCOLM, 1983). Sua natureza é dependente de alguns fatores, tais como, forma cristalina e impurezas na estrutura e na microestrutura (BECK, 2006).

Entre as fases cristalográficas apresentadas pela alumina está a fase alfa (α_a), sendo apresentada como a fase mais comum e termodinamicamente estável, podendo ser formada pelo aquecimento de outras fases de alumina a partir de 1000°C (SANTOS et al., 2000; CASTRO, 2005). Há também aquelas fases formadas a partir de hidróxido de alumínio cristalino, a temperaturas abaixo de 1000°C, chamadas de aluminas de transição, são elas as fases: gama (γ), delta (δ), teta (θ), capa (κ), qui (χ) e eta (η) (SANTOS et al., 1996).

A alumina alfa apresenta uma série de propriedades favoráveis à sua aplicação, algumas delas são: alta dureza, boa resistência ao desgaste, excelente estabilidade química e térmica (KRELL; MA, 1999).

O minério bauxita é a matéria-prima mais utilizada para obtenção de alumina, sendo constituído de aproximadamente 55% de alumina, além de óxido de ferro, sílica e outras impurezas. A forma de extração de alumina, mais difundida e economicamente viável, a partir da bauxita é feita através do processo Bayer (BROWN et al., 1991; WEFERS; MISRA, 1987; GITZEN, 1970).

O atual processo Bayer envolve quatro etapas: 1) Digestão; 2) Clarificação; 3) Precipitação; e 4) Calcinação. Durante o processamento, a bauxita moída é digerida, sob elevada pressão e temperatura, em solução de soda cáustica para solubilizar o hidróxido de alumínio e precipitar outros elementos complexos insolúveis. Posteriormente, é feita a clarificação, em que ocorre a separação entre as fases sólida (resíduo insolúvel – lama vermelha) e líquida de aluminato de sódio {Na[Al (OH)4]} (licor verde). O licor obtido é filtrado e enviado para tanques onde ocorre o resfriamento da solução e então são inseridas as partículas de alumina que promovem a precipitação do hidróxido de alumínio [Al(OH)₃] e a cristalização da alumina. A seguir, a alumina cristalizada é lavada para eliminação de resíduos do licor e enviada para etapa de calcinação, a aproximadamente 1000 °C, onde ocorre a desidratação dos cristais formando cristais de alumina de elevada pureza (DAMASCENO; FLÔRES, 1998). A Figura 2 ilustra o processo Bayer para obtenção de alumina.



Figura 2 – Esquemático do processo Bayer (SILVA et al., 2007)

A substituição parcial ou total do quartzo por alumina é feita em massas de porcelana com o objetivo de otimizar a resistência mecânica (LIEBERMANN, 2003). A permutação visa a eliminação das tensões residuais causadas no modelo durante a sinterização provocadas pela transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha_q$ do quartzo durante o processamento (OLUPOT, 2006).

2.1.4 Feldspato

Os feldspatos são constituídos de silicatos de alumínio e bases alcalinas ou alcalino-terrosas que possuem um papel muito importante em massas cerâmicas, pois promovem a formação de fase líquida viscosa responsável pela densificação de peças cerâmicas. Estes são ainda responsáveis por fenômenos de dissolução e precipitação durante a densificação de porcelanas (BARBA et al., 2002; GOMES, 1988).

A fase líquida gerada durante a queima faz o preenchimento dos poros do material cerâmico, formando um esqueleto vítreo que aproxima as outras fases cristalinas da composição (RIELLA et al., 2002). A capacidade de atuar como fundente, diminuindo a temperatura de formação de fase líquida durante a queima está atrelada a presença de óxidos em sua composição, tais como: Na₂O, K₂O, CaO. Os feldspatos podem ser descritos usualmente como soluções sólidas de três constituintes, feldspato potássico (ortoclásio ou microclina), sódico (albita) e o cálcico (anortita), expressos pelos respectivos sistemas KAISi₃O₈, NaAISi₃O₈ e CaAl₂Si₂O₈, sendo o último o menos encontrado (SHREVE; BRINK, 1977; RAVAGLIOLI et al., 1989).

Segundo Demange (2012), existem dois grupos de soluções sólidas de feldspatos, o primeiro dos feldspatos alcalinos, gerados entre o feldspato potássico e a albita, pela substituição de $K \leftrightarrow Na$, e o segundo chamado de plagioclásio pela solução sólida entre albita e a anortita, pela substituição de $Na Si \leftrightarrow Ca Al$. Sendo que a composição dos minerais do grupo plagioclásio é dada pelo percentual de anortita, conforme classificado no diagrama de fases ternário apresentado na Figura 3.



Figura 3 – Diagrama de fases ternário do sistema albita-anortita-ortoclásio (adaptado de DEMANGE, 2012)

Na Figura 4 são apresentados os espectros característicos dos compostos albita, anortita e ortoclásio obtidos por espectroscopia por dispersão de energia (*Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS).



Figura 4 - Espectros de raios X característicos obtidos por EDS: (a) albita, (b) anortita e (c) ortoclásio (SEVERIN, 2004)

Historicamente o feldspato potássico é apresentado como o fundente mais utilizado em porcelanas, isto se deve ao fato de sua fase líquida viscosa apresentar viscosidade maior que a do feldspato sódico. Isto é importante, uma vez que em porcelanas a quantidade de fase cristalina e a viscosidade da fase vítrea controlam a resistência e a deformação piroplástica (desvios de forma causados pelo efeito do calor) (VINCENZINI, 1991; GOUVÊA et al., 2009).

2.1.5 Wollastonita

A wollastonita é um metasilicato de cálcio com composição teórica de 48,3% de óxido de cálcio e 51,7% de dióxido de silício, podendo apresentar impurezas como: alumínio, ferro, manganês, potássio e sódio. Este mineral apresenta algumas variedades polimórficas, tais como, a 1A-wollastonita [triclínica (α -CaSiO₃)], 2M-parawollastonita [monoclínica (β -CaSiO₃)] e 7M-Pseudowollastonita [triclínica (CaSiO₃)]. O tipo predominante é a 1A-wollastonita, sendo as demais dificilmente encontradas na natureza (ROBINSON et al., 2006).

Devido as suas características únicas de clivagem, durante a moagem a wollastonita gera partículas aciculares, ou seja, em formatos de agulhas, que lhe permite ser empregada como material de reforço em resinas. A wollastonita também apresenta características como o elevado brilho e brancura; alto pH de 9,9 (importante na indústria de recobrimentos sendo usado como inibidor de corrosão); alto ponto de fusão (1540°C); e sua capacidade de gerar baixíssima quantidade de gases em altas temperaturas. Na indústria cerâmica é empregada com propósitos de promover uniformidade dimensional, diminuir a retração e a temperatura de queima, além de facilitar a secagem e melhorar a resistência das peças verdes em virtude do formato das partículas (ROBINSON et al., 2006).

Por ter alto ponto de fusão, a wollastonita não é considerada como fundente, como o feldspato potássico, mas pode desempenhar esta função caso seja realizada sua combinação com outras matérias-primas (CARÚS, 2012).

Segundo Azarov (1995), quando peças construídas com massas cerâmicas que possuem wollastonita são queimadas, novas fases cristalinas são formadas, entre elas a anortita. A densidade da anortita é menor do que a densidade da wollastonita, e, em consequência, seu volume é maior, essa diferença de volume é responsável por impedir a retração da mistura. Com o aumento da temperatura a 950°C a taxa de conversão em anortita aumenta, e a 1050°C este processo é acompanhado pela dissolução parcial do quartzo e da wollastonita. O aumento da temperatura causa o enriquecimento da massa fundida com anortita e wollastonita, o que aumenta cada vez mais a quantidade de massa fundida, diminuindo a viscosidade e aumentando a retração do conjunto. A diminuição da viscosidade da massa fundida intensifica a sinterização, causando inclusive, a diminuição da temperatura de formação da mulita

(apresentada na próxima seção), sendo possível diminuir a temperatura de obtenção de porcelanas em 50°C a 80°C

Turkmen et al. (2015) avaliaram o efeito da adição de diferentes concentrações de wollastonita na sinterização de massas tradicionais de porcelanas (50% de caulim, 25% de feldspato potássico e 25% de quartzo), realizando a substituição parcial do feldspato. Os autores concluíram que a adição de 1% de wollastonita pode diminuir em 25°C a temperatura de queima, obtendo propriedades semelhantes às das peças sem wollastonita. A redução da temperatura de queima é explicada pela a maior quantidade de fase vítrea apresentada pelas massas com wollastonita, quando comparado com massas em que se tem apenas o feldspato. Aumentando a concentração de wollastonita para 5%, foi constatada significativa alteração da microestrutura, com o surgimento de anortita e outras fases cristalinas. Também foi observado nas peças com 5% de wollastonita queimadas a 1250°C, o aumento da resistência a flexão, menor absorção de água, menor porosidade e maior retração, quando comparadas com as peças que possuíam ente 1 e 4% de wollastonita.

Carús et al. (2012) testaram a substituição de 10% do teor de feldspato por wollastonita e constataram a diminuição de 60°C na temperatura de queima, obtendo corpos já caracterizados como porcelana no intervalo de 1200°C e 1240°C, sem que pudessem ser notados defeitos por deformação piroplástica. Os autores fizeram ainda uma comparação utilizando uma formulação de porcelana sem a inclusão de wollastonita e, para esta composição, a temperatura de queima ficou entre 1260 e 1280°C.

2.1.6 Mulita

A mulita é um dos mais importantes materiais cerâmicos. Isso se deve ao fato de ser a única fase intermediária estável do sistema binário alumina-sílica em pressão atmosférica de 1 atm, sendo resultante de uma solução sólida de alumina com sílica, comumente encontrada em cerâmicos (LEE; RAINFORTH, 1994). Em outras palavras, consiste em um alumino-silicato com taxa variável de alumínio/silício, cuja composição é dada por Al₂[Al_{2+2x}Si_{2-2x}]O_{10-x} (SCHNEIDER; KOMARNENI, 2006). Nesta relação o valor de "x" determina diferentes fases de mulita com diferentes taxas de alumina (Al₂O₃) e sílica (SiO₂) e também o número de vacâncias de oxigênio quando

comparado com a silimanite (x=0) (ARYAL, 2011). Segundo Duval et al. (2008), a solução sólida de mulita é composta de valores estequiométricos que vão de relativamente rico em sílica em que se tem x=0,25 (mulita 3:2) até rico em alumina onde x=0,4 (mulita 2:1), expressos pelos respectivos sistemas ($3Al_2O_3.2SiO_2$) e ($2Al_2O_3.1SiO_2$).

Devido as difíceis condições de formação, a mulita é raramente encontrada na natureza, sendo usualmente feita sua síntese artificialmente (SCHNEIDER; KOMARNENI, 2006).

Segundo Liebermann (2000), durante o processo de sinterização de porcelanas ocorre a formação de cristais de mulita na microestrutura do corpo fabricado. Lundin (1954) e Schuller (1964) verificaram o surgimento de dois tipos de formação cristalina de mulita em corpos de porcelana, distinguíveis pelo seu tamanho. Sendo assim, é definido como mulita primária os pequenos agregados (<0,5µm) originados pelos relictos da argila, e mulita secundária aqueles cristais gerados a partir da massa fundida de feldspato com formato de agulhas (>1µm).

Existem hipóteses propostas por Carty e Senapati (1998) voltadas a relação entre a microestrutura e o desempenho mecânico das porcelanas. Uma delas sugere que a resistência mecânica das porcelanas depende do entrelaçamento tipo feltro dos cristais de mulita. Sendo assim, pelo formato e tamanho, os cristais de mulita secundária contribuem mais do que os cristais de mulita primária para o aumento de resistência em porcelanas, desde que os cristais estejam devidamente entrelaçados.

Com o uso de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Schuller (1964) observou que toda mulita primária de uma porcelana triaxial típica se transforma em mulita secundária a 1400°C. Essa transformação ocorre devido à dissolução completa do quartzo, resultando em uma textura de vidro e cristais em formato de agulhas (mulita secundária).

2.1.7 **Porcelanas**

Entre os cerâmicos mais complexos estão as porcelanas. Sendo que estas apresentam complicações em quase todos os aspectos do processo de manufatura, que vão da matéria-prima, processamento e forma, até limitações de fatores

termodinâmicos e cinéticos, e ainda complexidades microestruturais (CARTY; SENAPATI, 1998).

As porcelanas são fabricadas a partir de massas cerâmicas compostas basicamente por três tipos de materiais: materiais refratários (esqueleto estrutural e estabilidade dimensional), materiais plastificantes (plasticidade e obtenção de forma, atuando também como ligante para os outros componentes do corpo antes da queima – corpo verde) e materiais fundentes (responsável pela fase líquida durante a sinterização). Devido ao conjunto destes três materiais recebem o nome de porcelanas triaxiais (STUDART et al., 1996).

As porcelanas triaxiais tradicionais são aquelas que utilizam como matériaprima: quartzo (refratário), argilominerais - argilas ou caulins (plastificantes) e feldspatos (fundentes), geralmente levadas ao forno a temperaturas superiores a 1250°C (CHINELATTO, 2004).

Sabe-se que as composições das matérias-primas influenciam na formação das fases cristalinas que definirão a microestrutura do cerâmico, o que está ligado com as propriedades físicas e químicas a serem obtidas (GRALIK, 2012). Portanto, a aplicação final do cerâmico triaxial define a composição que deverá ser utilizada.

Para Bragança e Bergman (2012), os fatores que podem afetar na resistência mecânica da microestrutura desenvolvida durante o processamento da porcelana são: coeficiente de expansão térmica e propriedades termomecânicas de fases circunvizinhas, homogeneidade da distribuição das partículas, fração de volume das diferentes fases, tamanho de partícula das fases cristalinas e as transformações de fase. Contudo, as propriedades intrínsecas das matérias-primas definem a resistência mecânica dos corpos cerâmicos.

Chinelatto (2004) salienta que a resistência mecânica das porcelanas pode ser altamente afetada pela transição de fase das partículas de quartzo, que estão presentes mesmo em porcelanas aluminosas, devido a composição das argilas, feldspatos e caulins utilizados.

Para obtenção de porcelanas, o corpo cerâmico verde deve passar pelo processo de queima. Segundo Reed (1995), a queima pode ser dividida em estágios, sendo que o primeiro consiste nas reações preliminares que envolvem a secagem e a pré-sinterização, partindo para os próximos estágios que envolvem a sinterização e, posteriormente, o resfriamento.

Segundo Mitchel (2004), a pré-sinterização inclui a decomposição dos aditivos orgânicos, a vaporização da água presente na superfície das partículas, a eliminação da água de cristalização presentes nas fases inorgânicas, a pirólise de particulados de materiais orgânicos, mudanças no estado de oxidação de alguns metais de transição, bem como, de íons de terras raras. Adicionalmente, inclui a calcinação, que consiste na decomposição de carbonatos e sulfatos introduzidos como aditivos ou presentes nas matérias-primas que constituem a mistura cerâmica a ser queimada.

O principal estágio atrelado ao ganho de resistência mecânica é a sinterização, que consiste na transformação de agregados de pós compactados, ou não, em corpos sólidos por mecanismos de transporte atômico difusionais a temperaturas abaixo do ponto de fusão do constituinte principal. Durante o processo de sinterização acontece a densificação e, consequentemente, geralmente a retração do sistema, o que ocorre em consequência de fatores como o de crescimento de pescoços entre as partículas. Os processos de sinterização são comumente classificados em sinterização via estado sólido e via fase líquida. Em porcelanas a sinterização ocorre via fase líquida, e tem como fatores termodinâmicos e cinéticos principais a solubilidade do sólido, a capilaridade, o molhamento, o ângulo de contato, a força de contato e a viscosidade do líquido formado durante a sinterização (GERMAN, 1985; KINGERY et al., 1997). Na Figura 5 são representados os estágios que ocorrem durante o processo de sinterização via fase líquida até se alcançar a densificação final.

No Quadro 2 são apresentadas as principais reações que ocorrem durante o processo de queima de uma massa cerâmica triaxial.



Figura 5 – Estágios do processo de sinterização via fase líquida (adaptado de GERMAN, 1996)

Temperatura (ºC)	Reações
Acima de 100	Perda da umidade.
100–200	Remoção da água adsorvida
450	Desidroxilação.
≈ 550	Transformação da caulinita em metacaulinita
573	Inversão do quartzo (quartzo $lpha ightarrow$ quartzo eta), pequena mudança no volume.
≈ 980	Formação de espinélio da argila e uma fase amorfa de sílica livre, e início da retração.
≈ 1.000	Formação de mulita primária.
≈ 1.050	Formação de vidro do feldspato sódico, crescimento de mulita, continuação da retração.
≈ 1.000 - 1200	Dissolução do quartzo, fase líquida saturada com silício, fechamento dos poros, formação cristobalita.

Quadro 2 - Reações que ocorrem com o aumento da temperatura durante o processo de sinterização de uma massa cerâmica triaxial (adaptado de BARBA et al., 2002)

Na Figura 6 é apresentada a microestrutura de uma formulação de porcelana tipicamente utilizada na fabricação de isoladores elétricos. Segundo Chinelatto (2015), é possível notar o fenômeno chamado "anel de dissolução" que ocorre ao redor do grão de quartzo, caracterizado por:

- Os contornos dos grãos de quartzo são formados pela fase vítrea ao redor da partícula devido à dissolução parcial do quartzo na fase vítrea.
- Em volta da partícula de quartzo não há formação de fases cristalinas, o que pode ser causado pela alta concentração de sílica dissolvida no vidro.



Figura 6 - Micrografias das porcelanas sinterizadas a 1200°C (adaptado de CHINELATTO, 2015)

2.1.8 **Porcelanas Aluminosas**

Segundo Sedghi et al. (2012), as porcelanas compostas por argila, feldspato e alumina são chamadas de porcelanas aluminosas e representam um importante

avanço na remoção das deficiências apresentadas nas porcelanas ricas em quartzo. Estas podem possuir ainda o dobro da resistência mecânica apresentada por peças produzidas em porcelana silicosa (que levam o quartzo como o principal elemento refratário).

O quartzo pode ser substituído total ou parcialmente por óxido de alumínio. Embora se tenha fase vítrea nos corpos produzidos em porcelanas aluminosas, não ocorre a fusão dos grãos de alumina, diferente do que ocorre com os grãos menores de quartzo. Com isso, a resistência da estrutura permanece, sendo possível aumentar a temperatura de sinterização sem riscos. Porcelanas aluminosas permitem a execução de um segundo processo de queima, sem perda na qualidade do produto, não sendo sensíveis a flutuações na atmosfera do forno, apresentando ainda maior tolerância com as taxas de resfriamento após sinterização. A maior restrição de porcelanas aluminosas está no alto custo da matéria-prima (*i.e.,* alumina) e nos maquinários envolvidos, o que limita sua aplicação (SEDGHI et al., 2012).

Na Figura 7 é apresentada uma micrografia referente a microestrutura típica da porcelana aluminosa, onde é possível observar as seguintes fases: quartzo, mulita, alumina e a fase vítrea. As fases cristalinas, a forma, a distribuição e tamanhos de grãos, são parâmetros microestruturais que influenciam nas propriedades dos cerâmicos.

Em porcelanas, as fases são distinguíveis pelos contornos de partículas cristalinas imersas em uma matriz vítrea que liga todas as partículas (CHINELATTO, 2002).



Figura 7 - Microestrutura típica de uma porcelana aluminosa (CHINELATTO, 2002)

Segundo Chinelatto (2015), uma composição contendo 10% de argila, 30% de quartzo, 25% de caulim e 35% de feldspato, corresponde a formulação típica utilizada
na fabricação de isoladores elétricos de porcelana. Gralik (2012) utilizou esta formulação como base de seu estudo em que foi avaliada a influência da substituição total ou parcial do quartzo por fontes alternativas de alumina na formulação de porcelanas. A Tabela 1 apresenta as formulações de porcelanas testadas.

	Composições estudadas (%)								
Composição	1	2	3	4	5	6	7	8	9
				100%	50%	100%	50%		
	100%	100%	50 %	Hid.	Hid.	Hid.	Hid.	100%	50%
Matérias-	Quartzo	Bauxita	Bauxita	Al.*	A1.*	A1.**	A1**	Alumina	Alumina
primas	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Argila	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Caulim	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Feldspato	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Quartzo	30	-	15	-	15	-	15	-	15
Hidr. Al.(1)*	-	-	-	30	15	-	-	-	-
Hidr. Al.(2)**	-	-	-	-	-	30	15	-	-
Alumina	-	-	-	-	-	-	-	30	15
Bauxita	-	30	15	-	-	-	-	-	-

Tabela 1 - Formulações de massas cerâmicas utilizadas para avaliação da influência da substituição do quartzo por alumina em porcelanas (GRALIK, 2012)

* Hidróxido de Alumínio proveniente do processo de reprecipitação.

**Hidróxido de Alumínio proveniente do processo Bayer.

No estudo de Gralik (2012), as matérias-primas foram misturadas em moinho de bolas via úmido e a composição resultante foi pesada, sendo separadas partes de 7 gramas para cada corpo de prova que foram depositadas em um molde metálico com 60 mm de comprimento, 13 mm de largura e espessura variável (obtida conforme a pressão de compactação aplicada). Posteriormente, as composições foram prensadas em prensa hidráulica manual, com pressão de compactação de 250MPa. Após a compactação os corpos foram sinterizados nas seguintes temperaturas: 1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1350°C e 1400°C, com rampa de aquecimento de 300°C/h até 1000°C e 200°C/h até a temperatura final, mantendo esta temperatura final por 2 horas.

No mesmo estudo, constatou-se que, em todas as formulações testadas utilizando fontes alternativas de alumina, houve um aumento considerável da resistência mecânica das porcelanas. Podendo ocorrer da resistência mecânica a flexão ser até ~43% superior em comparação com a apresentada pelos corpos de prova em que a composição leva 100% de quartzo como elemento refratário, tanto na substituição total como na parcial. A alumina α calcinada foi a melhor fonte de Al₂O₃ para aumentar a resistência mecânica. Em todas as composições as principais fases observadas foram: alumina, mulita, grãos de quartzo e fase vítrea.

2.1.9 Técnicas Tradicionais de Caracterizações de Materiais Cerâmicos

Para a determinação dos elementos de composição e das fases presentes nas matérias-primas e nas peças cerâmicas fabricadas, pode-se fazer uso de algumas técnicas, tais como:

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): O princípio desta técnica consiste na exploração da superfície de uma amostra utilizando um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, sendo a superfície varrida ponto a ponto, por linhas sucessivas. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra produz vários sinais, dentre eles os elétrons retroespalhados, secundários, Auger e raios X característicos. Estes sinais são captados por detectores específicos, processados e enviados a um monitor de vídeo onde se forma a imagem gerada pela varredura (CALLISTER, 2012; DEDAVID et al., 2007). A microscopia eletrônica de varredura permite a determinação de características microestruturais tais como: tamanho e forma dos grãos, estrutura de poros e fases presentes na estrutura da amostra. No entanto, para execução da análise requer-se que a amostra seja condutora de eletricidade, o que pode ser feito através da metalização da amostra com ouro, permitindo a condução de corrente elétrica (CARVALHO, 2008).

Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS): É uma técnica comumente utilizada para determinação dos elementos químicos presentes nas superfícies de amostras de materiais. Esta técnica faz uso de um sensor que detecta os raios X emitidos pelas amostras a partir da incidência de um feixe de elétrons, o que torna possível gerar histogramas em que a coordenada corresponde a contagem de fótons detectados e a abscissa a energia destes fótons (KeV) (SEVERIN, 2004). Como a energia dos fótons de cada elemento químico é característica, a identificação composicional torna-se direta.

Espectrometria por fluorescência de raios X (FRX): É um método analítico muito utilizado no estudo da composição química de minerais e rochas. Consiste na determinação da composição química de materiais na forma de sólidos, líquidos e gases através da produção e detecção de raios X produzidos pelo fenômeno fotoelétrico, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios X ou gama com energias apropriadas (DUTRA; GOMES, 1984; SKOOG et al., 2009). De modo geral, entende-se que a radiação fluorescente característica do átomo que a emitiu é identificada em função da energia, e a sua

intensidade é proporcional à concentração do elemento na amostra (ZAMBELLO, 2001).

Difração de raios X (DRX): É um fenômeno que ocorre com a interação entre os átomos que compõe um determinado material e um feixe incidente de raios X. A técnica consiste na detecção dos fótons difratados quando há incidência de radiação sobre determinada amostra. Em um material em que os átomos estão periodicamente arranjados no espaço (característica de estruturas cristalinas), o fenômeno ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a lei de Bragg (CULLITY, 1978). Segundo Bazzo et al. (2007), o feixe difratado produz um padrão de picos em um espectro de intensidade *versus* o ângulo 2θ resultando no espectro padrão de difração. Portanto, materiais que satisfazem a lei de Bragg, podem ser identificados pela relativa intensidade e ângulo, conforme ilustrado na Figura 8.



(a)

(b)

Figura 8 – Identificação das fases presentes em uma amostra de material através da posição e forma dos picos gerados no difratograma, (a) material com duas fases cristalinas distintas envoltas por fase amorfa; (b) espectro padrão de difração da amostra analisada (amarelo – região amorfa; preto e roxo: fases cristalinas distintas) (BORBA, 2000).

Existem vários métodos de análise por DRX que auxiliam na caracterização de materiais (SANTOS, 1990). Estes métodos permitem realizar estudos quanto a:

- Indexação de fases cristalinas;
- Determinação de tamanho de cristalito e micro deformação de rede;
- Análise quantitativa de fases;
- Determinação de estruturas cristalinas;
- Determinação de orientação preferencial (textura).

2.2 MANUFATURA ADITIVA

De acordo com a norma ISO/ASTM 52900, a Manufatura Aditiva (Additive Manufacturing – AM) consiste em um processo de fabricação em que um modelo físico é concebido diretamente do modelo virtual por adição de material (ISO/ASTM, 2015). Segundo Mühler et al. (2015), a filosofia subjacente à AM é que o modelo virtual 3D e a escolha do material são suficientes para definir o modelo físico, consequentemente, é possível gerar modelos com geometrias arbitrárias sem a necessidade de adaptar o processo de manufatura.

Para Volpato e Carvalho (2007), a AM é um processo de fabricação através da adição de material em forma de camadas planas sucessivas que permite fabricar componentes físicos em 3 dimensões (3D), com informações obtidas diretamente do modelo geométrico gerado no sistema CAD (*Computer Aided Design*), de forma rápida e automatizada. Geralmente, nos processos de AM a matéria-prima entra na forma de pó, grânulos, filamento, pasta ou suspensão e o modelo gerado deve possuir as propriedades físicas finais ou, pelo menos, resistência mecânica suficientes para ser transferido para o pós-processamento. Atualmente, materiais poliméricos, metálicos e cerâmicos podem ser processados por AM.

Algumas classificações dos processos AM são encontradas na literatura, por exemplo, as que levam em conta o estado de fornecimento da matéria-prima utilizada, dividindo neste caso as categorias entre processos baseados em: líquido, pasta/filamento, pó e sólido (KRUTH et al., 1998; GUO; LEU, 2013). Entretanto, mais recentemente, a norma ISO/ASTM 52900 classificou os processos de AM em sete categorias. O Quadro 3 relaciona estas sete categorias com alguns processos de AM que empregam materiais cerâmicos. O que diferencia estes processos são as tecnologias e os princípios utilizados para depositar material de forma a realizar a coalescência entre camadas (Huang e Leu, 2014).

Segundo Zhang et al. (2014), comparado com outros princípios, o jateamento de aglutinante apresenta várias vantagens no processamento de cerâmicos. Além da boa resolução e precisão geométrica é um processo consideravelmente mais flexível para seleção de materiais do que o processamento por extrusão ou sinterização direta. Diferente de processos de sinterização direta, o processo de jateamento de aglutinante não envolve aplicação de alta energia térmica, sendo menos suscetível a sensibilidades por choque térmico que os materiais cerâmicos possam sofrer.

Classificação ISO/ASTM	Definição (**)	Tecnologias aplicadas em materiais cerâmicos	Autores	
	Energia térmica focada é	Directed energy deposition	Balla et al., 2008	
Deposição com Energia Direcionada (<i>Directed energy</i> <i>deposition</i>)	fundíveis, para unir partículas através da fusão do material, conforme este vai sendo depositado	Hybrid fused deposition modelling – Directed energy deposition	Wang et al., 2007	
		Slurry coating	Tang, 2002; Yen e Tang, 2012; Tang et al., 2003; Tang et al., 2004	
		Electrophoretic deposition	Deckers et al., 2014a; Deckers et al., 2014b	
Fusão de leito de pó	Energia térmica funde seletivamente regiões de	Aerosol-assisted spray	Wu et al., 2007	
(Powder bed fusion)	um leito de material em pó	Slurry spraying	Klocke et al., 2007	
		Ring blade	Exner et al., 2007; Exner et al., 2014	
		Selective Laser Melting	Wilkes, 2006; Wilkes e Wissembach, 2006	
Fotopolimerização em	Foto polímero líquido é seletivamente curado por	Stereolithography	Wang, 2013; Hazan et al., 2009	
Cuba (Vat photopolymerization)	exposição a luz que ativa a polimerização	Micro stereolithography	Provin el al., 2003; Bertsch et al., 2004a; Bertsch et al., 2004b	
Jateamento de material	Gotículas do material construtivo são	Aerosol jet printing	Williams, 2008; Özkol et al., 2010	
(Material jetting)	seletivamente depositadas e curadas/solidificadas	Inkjet printing	Hon et al., 2008; Sukeshini et al., 2013	
	Motorial á colotivomente	Robocasting [também chamado de 3D fibre deposition	Miranda et al., 2006; Hazan et al., 2012	
Extrusão de material (<i>Material extrusion</i>)	depositado através de sua extrusão por um bico ou	Freeze-Form Extrusion Fabrication	Travitzky et al., 2014; Leu et al., 2011; Leu et al., 2013	
		Fused deposition of ceramics	Grida e Evans, 2003; Venkataraman, 2000	
Adição de Lâminas	Folhas de um determinado material são coladas para	Computer-Aided Manufacturing of Laminated Engineering Materials	Williams, 2008	
Oncertainmination	formar o modelo desejado;	Laminated Object Manufacturing	Agarwala et al., 1999; Gomes et al., 2008	
Jateamento de aglutinante	Agente líquido aglutinante é seletivamente depositado para juntar o material de	3D Printing of dry powder agglomerates	Sachs et al., 1993; Cima e Sachs, 1991; Kruth, 1998	
(Binaer jetting)	construção dando forma ao modelo;	Slurry-based three-dimensional printing	Williams, 2008	

Quadro 3 - Classificação, segundo a ISO/ASTM 52900, dos processos AM e relação de estudos com aplicação de materiais cerâmicos (adaptado de BAI e WILLIAMS, 2015)

2.2.1 Processamento por Jateamento de Aglutinante

Segundo norma ISO/ASTM 52900 (2015), o jateamento de aglutinante é um princípio de AM em que um líquido ligante é seletivamente depositado sobre a matériaprima em pó, a qual irá compor o modelo a ser fabricado.

Durante a criação do modelo, um cabeçote de impressão deposita gotículas de ligante sobre uma camada uniforme de material em pó, havendo com isso a interação entre o pó e o aglutinante. O resultado obtido após o término da deposição do ligante sobre a camada de pó corresponde a uma fatia (seção transversal) do modelo. Uma vez que a camada foi impressa, o pistão da cuba de alimentação sobe e o pistão da cuba de construção desce, sendo o material de alimentação transportado, espalhado e uniformizado por um rolo nivelador. A camada seguinte irá interagir com a camada já depositada, e isso ocorrerá sucessivamente até a obtenção do modelo final (BAI; WILLIAMS, 2015). Após a finalização do processo, o resultado é um modelo físico composto de pó e aglutinante incorporado ao pó presente na cuba de construção.

A Figura 9 ilustra esquematicamente a forma usual de produção de modelos pelo princípio de jateamento de aglutinante, fazendo uso da técnica *3D Printing* (3DP).



Figura 9 - Esquemático de funcionamento do princípio do processo de jateamento de aglutinante (adaptado de *3D Printing Industry*, 2015)

Segundo Utela et al. (2008), jateamento de aglutinante é um método versátil para processar materiais cujo estado de fornecimento é em pó. Qualquer material em pó que possa ser processado, depositado e aglutinado por meio de um jato de fluido aglutinante pode ser usado, incluindo gesso, areia, metais e cerâmicos (GIBSON, 2010; SNELLING et al., 2012; YOO et al., 1993).

O modelo obtido pelo processo de jateamento de aglutinante é chamado de peça verde, este possui as características geométricas pretendidas, mas para que ganhe resistência este deve ser pós processado (MONTEIRO et al., 2013).

2.2.2 Pós-Processamento

Para Utela et al. (2008), o pós-processamento pode ser entendido em 5 passos que ocorrem imediatamente após a finalização do processo de deposição do ligante, são eles: Obtenção de resistência a verde / manipulação; Eliminação de resíduos do modelo verde / limpeza; Recobrimento, Sinterização e Infiltração.

• Obtenção de resistência a verde

No primeiro momento de pós-processamento ocorre a secagem. Este é um passo importante para a maioria dos aglutinantes usados, pois elimina o excesso de líquido da peça verde e assegura que o agente aglutinante está contribuindo para a sua resistência, o que permitirá sua manipulação.

Dependendo da composição do aglutinante, é conferida resistência a peça verde através de um processo de cura, em que são finalizadas as ligações dos aglutinantes orgânicos promovendo a polimerização, o que pode ser feito com exposição a luz, calor, vácuo ou pressão.

A principal limitação para este passo, é que tal tratamento (secagem e/ou cura) deve afetar apenas as regiões pertencentes à peça verde, não podendo fundir, reagir ou unir/solidificar porções de pó externas com o modelo.

• Limpeza da peça verde

Consiste na remoção do pó solto que não pertence ao modelo físico. Para peças que não apresentam geometrias complexas ou internas, este procedimento pode ser executado apenas com a escovação ou soprando suavemente o excesso de pó.

Modelos complexos ou com geometrias internas podem apresentar mais dificuldades, sendo necessário o auxílio de ar comprimido, aplicação de vácuo e/ou vibração. A limpeza também pode ser feita com auxílio de líquidos, desde que o aglutinante seja insolúvel no mesmo, o que permite a imersão do modelo, possibilitando a liberação de partículas soltas.

Recobrimento

Antes de executar a sinterização ou infiltração, é possível melhorar o acabamento superficial da peça executando seu recobrimento com uma camada de partículas finas. O revestimento não precisa ser do mesmo material do modelo, mas deve-se considerar o comportamento térmico dos materiais para evitar o surgimento de trincas.

• Sinterização

Processo utilizado para aumentar a resistência mecânica da peça. Os parâmetros principais para sinterização são: seleção de materiais; tamanho de partícula; tempo de sinterização e temperatura de sinterização. Os parâmetros térmicos são externos ao processo de jateamento de aglutinante, enquanto os parâmetros de material estão atrelados ao processo de impressão, tendo influência direta nas propriedades do modelo gerado.

Todo material possui características específicas para que ocorra a sinterização, mas estas características podem ser contornadas utilizando alguns artifícios, tais como: diferentes tamanhos de partícula, recobrimentos e inibidores/auxiliadores de sinterização.

Um exemplo do uso destes artifícios foi citado por Brodkin et al. (2006), que utilizaram tetraetilortossilicato (TEOS) durante o ciclo de sinterização. Este material funde a uma temperatura inferior a temperatura de sinterização do material cerâmico utilizado, e, quando ocorre a fusão, o TEOS flui e rearranja as partículas cerâmicas através das forças de tensão superficial, facilitando a sinterização.

• Infiltração

É um método utilizado para obtenção um modelo físico com alta densidade, sem perder as suas características dimensionais em virtude de contrações. É possível realizar a infiltração em elevadas ou em baixas temperaturas, dependendo apenas da matéria-prima que compõe a peça e o método de aglutinação utilizado.

As características desejáveis para o infiltrante é que tenha fluidez e viscosidade suficientes para fluir através dos poros e possua baixo ângulo de contato com a matéria-prima de forma a garantir a eficiência da infiltração. A infiltração pode ser influenciada pelo planejamento de processo durante a construção do modelo, ou seja, é possível prevenir que o infiltrante atinja certas porções do modelo com o uso de materiais que inibem sua capacidade de infiltração. Deste modo, é possível criar estruturas internas, como canais de arrefecimento ou vazios internos.

2.2.3 Sistemas de Jateamento

Uma tecnologia importante para a AM (para princípios como o de jateamento de aglutinante, jateamento de material, e outras combinações) é a tecnologia de jateamento (*ink-jet printing*). Uma forma para gerar gotas que produzem o jateamento de fluidos durante a impressão é o método gota por demanda (*drop-on-demand -* DOD). Usualmente, neste método, existe um dispositivo que contém um grande número de bicos de jateamento. Cada bico é endereçado individualmente para ejetar uma única gota de fluido sob demanda pela aplicação de um pulso de pressão transiente em uma câmara de fluido posicionada por trás do bico. Este pulso de pressão é gerado por atuadores, que podem operar com sistemas piezoelétricos ou térmicos. A Figura 10, apresenta um esquemático de um sistema DOD (HUTCHINGS, 2010).

O sistema térmico usa como elemento de aquecimento um fino filme resistivo. Quando um pulso elétrico é aplicado, uma alta corrente passa pelo resistor e o fluido em contato é vaporizado, formando uma bolha de vapor sobre o resistor. Esta bolha expande no reservatório de fluido e aumenta a pressão causando a ejeção de uma gotícula através do furo do bico (KUMAR et al., 2004). No sistema piezoelétrico, uma variação volumétrica no reservatório do fluido é causada pela aplicação de um pulso elétrico em um elemento de material piezoelétrico que está em contato, direta ou indiretamente, com o fluido. A mudança volumétrica causa transientes de pressão no fluido, que causam a ejeção de uma gotícula de fluido pelo bico (NOGUERA et al., 2005).



Figura 10 – Esquemático do princípio de funcionamento de um cabeçote de impressão que opera com o sistema DOD (adaptado de HUTCHINGS, 2010)

A aplicação para uso do cabeçote piezoelétrico ou térmico depende das propriedades desejadas que o dispositivo ofereça. Cada técnica de jateamento possui características que podem ser classificadas, por exemplo, em velocidade de impressão, disponibilidade, precisão dos modelos impressos ou custo funcional (SHIRAZI et al., 2015).

Sistemas térmicos possuem vantagens, tais como, disponibilidade, alta velocidade de impressão, baixo custo de fabricação dos elementos comparado com os cabeçotes piezoelétricos. Por outro lado, o risco de expor o aglutinante ao estresse térmico, baixa direcionalidade das gotas, não uniformidade do tamanho das gotas, são apresentadas como desvantagens em sua aplicação em impressoras (MURPHY e ATALA, 2014).

Sistemas piezoelétricos são capazes de gerar e controlar a uniformidade do tamanho das gotas e a direção de ejeção, bem como evita a exposição do aglutinante ao estresse térmico (RAHMATI, 2009). O estresse causado pelo cisalhamento do aglutinante pela parede do bico pode ser evitado utilizando um sistema de ejeção por piscina aberta, o que evita também a desvantagem do entupimento dos bicos. Existe desafio ao se trabalhar com fluidos de baixa viscosidade, em virtude de escorrimentos e formação de "nevoa" durante a impressão, o que pode causar danos ao modelo (Kim et al., 2010; Xu et al., 2005).

Geralmente, métodos de impressão DOD usam cabeçotes que contém centenas de bicos endereçados e alimentados individualmente. Durante o processo, um pequeno volume de líquido é ejetado pelo cabeçote, este emerge como um jato curto que, em virtude das tensões superficiais, ao sair do bico se transforma em uma

gota principal seguida de um ligamento fluido que pode colapsar em uma ou mais gotas satélites de tamanho inferior. Em um sistema ideal, o fluido forma uma única gota no ponto em que atinge o substrato, que geralmente é configurado a uma distância fixa em relação ao cabeçote de jateamento. Uma distância maior oferece mais tempo para formação de uma gota esférica, entretanto, perde-se velocidade (HUTCHINGS, 2010).

Uma vez que a precisão dos modelos fabricados depende fortemente da velocidade, tamanho inicial e trajetória das gotículas, é essencial ter o controle destes parâmetros, incluindo diâmetro do furo, propriedades do aglutinante e frequência de ressonância do cabeçote, que possui efeito direto ou indireto nestes parâmetros (RAHMATI, 2009).

2.2.4 Pó de Construção

A formulação do pó geralmente é o primeiro passo para se trabalhar com sistemas de jateamento de aglutinante, pois, na maioria dos casos, o pó irá compor a maior fração do volume da peça verde, variando de 30% a 75%. O restante do volume geralmente é composto por ~10% de aglutinante e o que sobra são espaços vazios (LIU; RYNERSON, 2003). O processo de formulação do pó inclui a seleção do material, definição do tamanho de partícula, seleção de aditivos e otimização da deposição (UTELA et al., 2008).

A propriedade mais importante que o pó deve possuir para ser utilizado em um sistema de jateamento de aglutinante é a depositabilidade, que é fortemente dependente do formato e tamanho das partículas (UTELA et al., 2008). O atrito gerado nos pontos de contato entre os grânulos tem grande influência na fluidez de pós. Para aumentar a fluidez de massas cerâmicas granuladas é desejado que se tenha a redução do número de pontos de contato por unidade de volume. No geral, grânulos finos apresentam fluidez mais baixa em virtude do maior número de pontos de contato entre os grânulos. Características como a distribuição granulométrica e a morfologia dos grânulos devem ser analisadas uma vez que influenciam diretamente no processamento e nas propriedades finais dos modelos gerados (DUTRA, 2007).

Segundo Sachs et al. (2003), pós finos (~1 µm) tendem a aglomerar devido às forças de Van der Waals e pelos efeitos da umidade, apresentando problemas durante o espalhamento. Partículas com tamanhos inferiores a 5 µm podem ser depositadas

a seco ou a úmido e partículas maiores que 20 µm são preferencialmente depositadas a seco (SACHS, 2000). Tanto para a deposição a seco, quanto a úmido, o formato da partícula é menos importante que o tamanho, embora para deposição a seco partículas esféricas são melhores, pois tendem a fluir melhor. Partículas facetadas possuem maior área de contato entre elas, o que aumenta a fricção interna do pó diminuindo e dificultando o seu espalhamento. Por outro lado, permitem um melhor empacotamento (CIMA et al., 1995).

Spath e Seitz (2014) realizaram a avaliação do aspecto das superfícies geradas pela deposição do pó sobre a mesa de construção no processo de jateamento de aglutinante. No Quadro 4 é possível observar a diferença entre os resultados alcançados, com os quais foi concluído que o pó deve gerar uma superfície coerente (inteiramente preenchida) e sem irregularidades, para que possa ser usado no processo.

Descrição	Qualidade suficiente para processamento via jateamento de aglutinante?	Representação
Leito de pó não coerente	Não	
Leito de pó coerente, porém com grandes sulcos	Não	And while
Leito de pó coerente, porém pequenas irregularidades	Não	
Leito de pó coerente, sem irregularidades, mas com superfície áspera	Sim	
Leito de pó coerente, com superfície com aspecto suave e homogênea.	Sim	

Quadro 4 - Avaliação da qualidade da superfície de pó depositada sobre a cuba de construção (adaptado de SPATH e SEITZ, 2014)

Segundo Spath e Seitz (2014), um método utilizado para determinar quantitativamente a fluidez do pó é a análise do ângulo de repouso. Zhang et al. (2014), avaliaram o pó Inline Dentin Powder (IPS) da empresa Ivoclar Vivadent Corporate, utilizado para fabricação de modelos de porcelana odontológica. A composição do material é dada principalmente por 59,5% - 65,5% de SiO₂, 13,0% -18,0% de Al₂O₃, 10,0% - 14,0%; de K₂O e 4,0% - 8,0% de Na₂O. O pó é formado por partículas com tamanhos que estão entre 0,3 e 10 µm, com formas irregulares, mas devido a agregação os aglomerados são muito maiores. Foi constatado a necessidade do uso de um agente que melhorasse a fluidez, no caso foi usado o 10% do volume em Aerosil R 972 MSDS, composto 99,8% de sílica fumada. Depois da adição do agente foi notado uma grande queda de tamanho médio dos aglomerados, sendo que 95% do pó original era composto por aglomerados com tamanho médio de 52,89 µm, o que caiu para 36,79 µm após a adição do Aerosil. Além de diminuir o tamanho dos aglomerados, com o Aerosil também foi observado uma grande variação no ângulo de repouso dos pós, como pode ser visto na Figura 11, variando de 67º na composição original para 58º após a adição. Neste estudo, com a sinterização sendo feita a 950ºC e permanência de 30 minutos, a porosidade mínima alcançada foi de 7%.



Figura 11 - Ângulos de repouso dos pós: a) pó em estado de fornecimento; b) após a adição do Aerosil (ZHANG et al., 2014)

O tamanho da partícula afeta o processamento e também as características da peça final, que incluem sinterabilidade, porosidade, área superficial, rugosidade e tamanho mínimo de detalhes (SACHS et al., 2003). No Quadro 5 são apresentadas as vantagens e desvantagens ligadas ao formato e tamanho de partículas na formulação de pós para o processo de jateamento de aglutinante.

	Vantagens	Desvantagens				
Tamanho de Partícula						
Partículas grandes (>20 µm)	 Podem ser depositadas a seco; Baixa área superficial (por volume); Grandes espaços facilitam a infiltração de fluidos. 	 Partículas grandes limitam a espessura mínima de camada. 				
Partículas pequenas (<5 µm)	 Aumento da sinterabilidade; Baixa rugosidade superficial; Possibilitam trabalhar com camadas finas; Permitem o emprego em modelos que possuem pequenos detalhes. 	 Apresentam complexidade de deposição devido as forças de Van der Waal's e umidade; Alta chance de ejeção balística durante o impacto da gotícula de aglutinante; Pode ser necessário que a deposição seja feita a úmido ou através de pasta. 				
Formato de Partícula						
Esférico	Tende a fluir bem;Baixa fricção interna.					
Facetado	Melhora a taxa de empacotamento.	 Alta fricção interna, dificulta a deposição do pó. 				

Quadro 5 - Vantagens e desvantagens relacionadas com tamanho e forma de partícula no processamento por jateamento de aglutinante (adaptado de UTELA et al., 2008)

A utilização de pós que contém em sua formulação partículas de diferentes tamanhos, pode ter as vantagens apresentadas por pós de partículas pequenas (<5 μm) e partículas grandes (>20 μm). Partículas maiores facilitam a deposição, partículas preenchem os enquanto as pequenas vazios aumentando significantemente a densidade do pó (LIU et al., 2006). Lanzetta e Sachs (2003) utilizaram uma mistura de pós de alumina de diferentes tamanhos, visando primeiramente melhorar o acabamento superficial. A mistura também apresentou aumento da taxa de compactação, e, consequentemente, o aumento da densidade do pó. Na Figura 12 são apresentados filamentos obtidos por jateamento de aglutinante com o emprego de pós compostos por partículas de mesmo tamanho (a) e com uso de pó bimodal (b).



Figura 12 - Filamentos obtidos por jateamento de aglutinante em pó de alumina: a) tamanho de partícula de 20 μ m; b) pó bimodal com tamanhos de partículas de 20 μ m e 4 μ m (LANZETTA; SACHS, 2003)

O uso de aditivos no pó pode influenciar na depositabilidade, no comportamento durante o processamento, nas propriedades finais do modelo e no comportamento durante o pós-processamento. O uso de pequenas quantidades de lubrificantes ou, o recobrimento superficial das partículas do pó, pode beneficiar na redução da fricção interna, melhorando o espalhamento do pó sobre a cuba de construção na deposição a seco (UTELA et al., 2008). Segundo Bredt e Anderson (1999), o uso de fibras longas (menores que a espessura de camada) pode ser utilizada para reforçar e melhorar a resistência do modelo final, enquanto fibras curtas (menores que metade da espessura da camada) podem melhorar a estabilidade dimensional dos modelos. Independentemente da função, o uso de aditivos requer que a composição seja misturada uniformemente, evitando que sejam criadas deformidades e heterogeneidades no modelo final.

Segundo Seyed et al. (2015), a molhabilidade das partículas é outro fator que afeta a capacidade de processamento do pó. O volume de aglutinante distribuído sobre o pó e a quantidade de aglutinante absorvido pelo pó determinam a resolução e a resistência mecânica dos modelos. Pouca molhabilidade acarreta em um rearranjo do leito de pó que pode ser prejudicial ao processo, muita molhabilidade e baixa reação do pó acarreta em perda de resolução, diminuindo a capacidade de processar modelos com detalhes pequenos.

2.2.5 Critérios para Escolha do Método de Aglutinação

Existem diversos métodos utilizados para aglutinar pós e algumas escolhas iniciais podem ajudar a reduzir o universo de materiais a serem utilizados. Utela et al. (2008) listam três critérios comuns importantes na definição do aglutinante:

Localização do aglutinante

 Aglutinante incorporado ao líquido de jateamento pode ser útil quando é feita a avaliação de novos pós, independente do material, uma vez que menos parâmetros de processamento são alterados. A desvantagem de se trabalhar com aglutinantes no líquido é a possibilidade de componentes suspensos do aglutinante entupirem os bicos de jateamento caso o agente aglutinante seque ou cure no cabeçote de impressão. Pode ocorrer também de as partículas sólidas suspensas causarem o desgaste dos bicos causando falha prematura do cabeçote de impressão.

A incorporação do componente aglutinante seco no leito de pó é uma alternativa para evitar preocupações associadas a falhas prematuras do cabeçote de impressão. Neste modo, a aglutinação iniciará quando o líquido for depositado sobre o leito de pó, o que permite que um líquido com características reológicas simples seja empregado (por exemplo, água destilada), o que deve possuir jateamento confiável. A quantidade de aglutinante utilizando neste método também pode ser maior, uma vez que não possui limitações associadas às restrições reológicas que o fluido deve atender para ser jateado. O componente aglutinante no leito de pó ocupa uma porção que deveria ser ocupada pela matéria-prima, isso possibilita um controle superior da porosidade final, aumentando a capacidade de infiltração do modelo produzido.

Resíduos do aglutinante:

Os resíduos deixados pelo aglutinante podem ser avaliados através de análise termogravimétrica, determinando a temperatura de decomposição térmica dos compostos e a quantidade de resíduo presente no material. Os resíduos gerados e sua influência na resistência mecânica e pureza do modelo final são fatores importantes na determinação de um aglutinante.

- Aglutinantes fugitivos podem deixar pouco ou nenhum resíduo após o processamento da peça verde, mas requerem um pós-processamento para coalescer as partículas, pois este tipo de aglutinante não contribui para a resistência do modelo final. Um exemplo do emprego deste tipo de aglutinante é o clorofórmio, que atua como aglutinante de poliésteres biodegradáveis, este composto evapora durante o processamento.
- Aglutinantes que deixam resíduos podem contribuir parcialmente ou totalmente para resistência do modelo.
- Alguns pós não necessitam aglutinantes, por exemplo, pós baseados em cimentos ou em gesso, neste caso apenas a hidratação causa desencadeamento de reações que conferem resistência aos modelos.

• Restrições do aglutinante:

Diversos motivos limitam um método de aglutinação pelos materiais empregados e os dois mais comuns são:

- o Aglutinantes solventes irão dissolver apenas certos materiais.
- Aglutinantes ativados por temperatura têm como limitante o material que compõe o pó, sendo que este deve possuir uma fase de transição vítrea maior que a do aglutinante, para que a peça não sofra danos.

Segundo Ipar (2011), com base nos três critérios descritos acima e nos métodos de aglutinação existentes (apresentados no Quadro 6) é possível selecionar o meio de aglutinação mais adequado a aplicação pretendida.

Método	Características	Exemplo
Ácido-Base	 Sistema de dois componentes Liga a maioria dos materiais Decompõe-se termicamente para deixar pouco resíduo 	Revestimentos eletrolíticos ácido-básico de polivinila
Hidratação	 O pó é ligado quando hidratado Permite o uso de líquidos reologicamente simples O Comportamento de ligação pode ser alterado com a adição de catalisadores 	Cimentos Gessos
Inorgânico Colóides Polímeros pré-cerâmicos Suspensões sólidas	 Tipicamente incorporados na peça final Muitas vezes requerem tratamento térmico 	Nitrato de Alumínio, Sílica Coloidal, Óxido de Alumínio
Sais de metais	 Trabalha com a maioria dos materiais Três vias de ligação: Recristalização do sal Redução de sal para depósito de metal Deslocamento de sal para depósito de metal (material reação específica) 	Nitrato de prata, Aço ferramenta com sulfato de cobre
Orgânicos Carboidratos Polímeros	 Liga a maioria dos materiais Decompõe-se termicamente para deixar pouco resíduo 	Resina butiral, Resina polimérica, Polivinil, Polissiloxanos, Maltodextrina, Dextrina
Mudança de fase de materiais	 Material é fundido, penetra no pó e liga o pó ao resfriar Pós-processamento limitado a temperaturas abaixo da temperatura de fusão do material aglutinante 	2-methylpropane-2-OL
Solventes	 Funciona somente em polímeros Pode ser misturado ao equilíbrio de ligação e secagem características 	Clorofórmio liga poliésteres biodegradáveis
Alteração do comportamento térmico do material pulverulento	 Seletivamente altera as características térmicas do pó A impressão resulta em um aquecimento não uniforme do pó e posterior fusão controlada / sinterização / aglutinação Requer uma compreensão completa de material de duas características térmicas 	Flocos de metal Tetraetilortossilicato

Quadro 6 - Métodos de aglutinação comumente utilizados (adaptado de UTELA et al., 2010 apud IPAR, 2011)

Entre os ligantes enquadrados no método orgânico de aglutinação estão aqueles obtidos a partir do amido. O amido é um polímero natural, obtido principalmente através do milho, batata, trigo e mandioca (PUGH, 1989). Este polímero pode ser modificado pela ação de temperatura, hidrólise ácida ou certas enzimas, resultando em um produto constituído por moléculas menores e mais ramificadas, chamado dextrina (VALDIVIESO et al., 2004). As dextrinas são polissacarídeos de baixo peso molecular, solúveis em ambiente aquoso, não tóxicos, biodegradáveis e possuem tonalidades brancas ligeiramente amareladas. Segundo Wang (1976) e Terpstra (1995), a dextrina é um ligante orgânico utilizado para aumentar a resistência a verde de modelos cerâmicos.

Outros materiais que são comumente empregados na indústria como aditivos e que permitem melhorar as características dos materiais cerâmicos facilitando o processamento são apresentados no Quadro 7. Um dos materiais que chama atenção é o polietilenoglicol (PEG), que atua como plastificante, mas pode atuar também como ligante quando este possui massa molar elevada a ponto de se solidificar (SHANEFIELD, 1996).

Atuação	Aditivo	Vantagens		
	Água ¹	Barato e seguro		
Solvente	Tolueno ²	Secagem rápida		
Solvenile	Etanol ²	Secagem rápida		
	Tricloroetano ²	Não inflamável		
	Silicato de sódio ¹	Barato		
Dispersante	Poliacrilato de amônio ¹	Não deixa resíduo		
	Polietilenoimina ²	Fácil queima		
	Amido ¹	Muito barato		
Liganto	Metilcelulose ¹	Gelatiniza		
Liyante	Polivinil butiral ²	Efeito ligante forte		
	Emulsão de acrilato ²	Fácil queima		
	Etilenoglicol ¹	Barato		
Plastificante	Glicerina ¹	Efeito forte		
	Polietilenoglicol ²	Barato		
	Emulsão de cera ¹	Barato		
Lubrificanto	Estearato de amônio ¹	Homogêneo		
Lubilicante	Cera natural ²	Barato		
	Ácido esteárico ²	Efeito forte		
¹ Meio aquoso ² Meio não aquoso				

Quadro 7 - Aditivos típicos utilizados no processamento de materiais cerâmicos (adaptado de SHANEFIELD, 1996)

2.3 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS POR JATEAMENTO DE AGLUTINANTE

Como apresentado no item 2.2.5, as peças geradas pelo princípio de jateamento de aglutinante podem ter o agente aglutinante incorporado ao líquido de deposição ou ao pó de construção. Nesta seção, são apresentados estudos que utilizaram ambas as abordagens no processamento de peças cerâmicas, sendo feito o emprego de agentes orgânicos para aglutinar as partículas, que compõem os modelos físicos construídos.

2.3.1 Aglutinante no Leito de Pó

Ganter et al. (2009), utilizaram o método de aglutinação orgânico incorporado ao leito de pó para construir modelos utilizando como matéria-prima massas cerâmicas comerciais, sendo estas: Xtra-White e Redart TerraCotta, que compuseram 62,5% da composição, o restante é formado por 31,25% de açúcar refinado e 6,25% de álcool polivinílico (PVA). Outras opções de aglutinantes citados no estudo foram: acetato de polivinila (PVAc), carboximetilcelulose sódica (SCMC), óxido de polietileno (PolyOx) e maltodextrina. O líquido de deposição utilizado consiste em uma solução de água com 16-18% de etanol. Os modelos gerados foram queimados a 1000°C, resultando em modelos com pouca rigidez e altamente porosos. Como artifício foi aumentada a temperatura de queima, e assim foi verificado que o modelo adquiriu resistência adequada a partir do momento em que houve a vitrificação do cerâmico, mas conforme a temperatura foi aumentada a retração do modelo também aumentou. No mesmo estudo foi testada uma composição de 66,66% de composto cerâmico, 16,67% de açúcar refinado e o PVA foi substituído por maltodextrina, que apresenta custo inferior ao PVA e fez com que a peça verde apresentasse maior rigidez. Para aumentar sua densidade e durabilidade os modelos foram infiltrados com sílica coloidal e novamente queimados.

Ipar (2011) utilizou o mesmo método de aglutinação de Ganter et al. (2009), com as mesmas proporções, porém utilizando como matéria-prima principal rejeitos de ágata. Foram feitas duas formulações, a primeira composta de 66,67% de rejeitos de ágata, 16,66% de maltodextrina e 16,66% de açúcar refinado, e a segunda composta de 90% de rejeitos de ágata, 5% de maltodextrina e 5% de açúcar refinado. Para ambas composições, o tamanho das partículas se manteve maior que 20 µm e menor que 80 µm, sendo feita a deposição a seco. Os líquidos de deposição testados foram o produto comercial ZB60[®] para primeira composição de pó e uma mistura de 76,67% de água destilada e 23,33% de álcool isopropílico para segunda composição. Os modelos formados pela primeira composição apresentaram dificuldades de manuseio, mesmo após 24 horas de secagem, e deformações causadas pela retração dimensional durante a secagem. Marchelli et al. (2011) verificaram que modelos gerados com o uso de maltodextrina e açúcar refinado como aglutinante tem alto grau de deformações e retrações, sendo necessário diminuir suas concentrações. Para uma segunda composição, foi verificado que após 2 horas de secagem os modelos estavam totalmente secos, houve aumento significativo de rigidez, tornando possível o manuseio. Os modelos gerados pela segunda composição não tiveram deformações visíveis, o que pode ser atribuído a redução das quantidades de maltodextrina e açúcar da formulação inicial.

Seguindo na mesma linha, Withell et al. (2011) utilizaram as mesmas proporções de Ganter et al. (2009), ou seja, 66,66% de massa cerâmica, 16,66% de açúcar refinado e 16,66% de maltodextrina. Entretanto, uma nova formulação para massa cerâmica foi proposta, composta por 30% de argila caulinítica, 27% de feldspato potássico, 19% de argila plástica, 12% de sílica e 12% de talco. Foram formulados dois líquidos para deposição. O primeiro denominado XF1 composto por solução de água destilada com 23% de isopropanol 91% e o segundo denominado XB1 composto por solução de água destilada com 33,33% de etanol. Foi notado que devido à sua volatilidade é necessária uma maior taxa de saturação de isopropanol durante a impressão, entretanto as peças geradas apresentaram alta rigidez. Foi observado que para esta formulação de pó, a saturação é o fator mais importante que influencia na resistência das peças verdes e sinterizadas. Alta saturação resulta na criação de modelos verdes rígidos, mas com retração não uniforme durante o processamento, ocasionado pela imediata interação do fluido com o aglutinante, o que resulta em espaços que são preenchidos pela camada seguinte de pó. Na Figura 13 são apresentados os efeitos de diferentes taxas de saturação após o processo de queima.



Figura 13- Relação entre taxa de saturação e temperatura de queima: A- Modelo verde (saturação: casca 100%, núcleo 100%); B- Modelo verde (saturação: casca 50%, núcleo 50%); C- Os mesmos modelos queimados a 1200°C (WITHELL et al., 2011)

Lunkes (2015) estudou a utilização de dextrina como aglutinante incorporado ao pó de alumina para posterior uso no processo de jateamento de aglutinante devido a sua capacidade em interagir com o fluido jateado, composto principalmente por água deionizada. Foi avaliada a interação entre a dextrina e a alumina, determinando a concentração de dextrina adsorvida na superfície da alumina após a secagem de suspensões com diferentes percentuais de dextrina e pH's, tornando possível gerar pós mais compactos. Os resultados termogravimétricos alcançados indicam que, de 5% de dextrina adicionada, 1,72% se adsorveu na alumina no pH 6 (pH em que se teve maior compactação de partículas, o que possivelmente irá gerar uma maior densificação durante a sinterização), o restante continuou dissolvido na solução que foi removida por centrifugação. Ao realizar análise de espectroscopia de ultravioleta/visível, concluiu-se que, em percentuais próximos a 1,5% de dextrina, a concentração adsorvida é muito inferior as quantidades de 2,5 a 5% de dextrina, isso foi atribuído a saturação dos sítios ativos na superfície da alumina. A partir de 2,5% de dextrina, ocorreu interação dextrina/dextrina, denominada segunda monocamada de adsorção. Segundo o autor, isto acontece devido ao fato do líquido possuir alta concentração de dextrina e a dextrina também possuir sítios ativos em sua cadeia que promovem a adsorção desta nova monocamada. No estudo, o autor salienta que a obtenção de modelos físicos com baixa porosidade ainda é um desafio e a otimização do percentual de dextrina na solução é um parâmetro de supra importância, pois define a densidade final dos modelos e, consequentemente, influencia nas propriedades mecânicas.

Melcher et al. (2006) utilizaram 6% em peso de dextrina de batata como agente aglutinante através do recobrimento de partículas de alumina. O método prevê a ativação do aglutinante a partir do jateamento de solução aquosa, no caso utilizou o produto ZB54 da empresa Z Corporation, que dissolve o recobrimento e faz com que as partículas sejam coladas umas às outras. Os corpos de prova foram gerados com espessura de camada de 100 µm, e então sinterizados a 1600°C, gerando corpos com porosidade aberta igual a 36% e tamanho médio dos poros de 27 µm. Após a sinterização, os corpos de prova foram densificados através da infiltração de uma liga de cobre. Melcher et al. (2011), em estudo semelhante, objetivaram alcançar modelos mais densos de alumina infiltrada com liga de cobre. Neste estudo, a porosidade dos corpos de prova sinterizados foi controlada através do nível de saturação do líquido de jateamento, podendo a porosidade ser ajustada entre 33 e 44% do volume dos corpos.

Zhang et al. (2009) realizaram o recobrimento de 1786g de alumina α e 94g de alumina γ , com 120g de dextrina em meio aquoso com o uso de 19g de dispersante Dolapix A88. O material foi homogeneizado em moinho de bolas com jarro de polietileno e posteriormente foi feita a secagem por liofilização. Após a secagem, o conteúdo foi levado novamente para o moinho de bolas por 72h, resultando em pó passante em malha 150 µm. Os corpos de prova obtidos por jateamento de aglutinante, com porosidade de 19 ± 0,5% e 39 ± 2,1% para espessuras de camada de 90 µm e 150 µm respectivamente, foram recobertos com suspensão de vidro de alumino-silicato de lantânio misturado com água, dextrina e glicerina. Após a secagem do recobrimento houve a densificação a temperatura de 1100°C.

Li et al. (2016) utilizaram a razão de 1:1 em peso de dextrina e sulfato de cálcio (CaSO₄), homogeneizados com pó de alumina α, para estudar o comportamento quanto a porosidade. Foram estudadas diferentes concentrações de dextrina e CaSO₄. Neste trabalho, a dextrina foi utilizada como aglutinante e o CaSO₄ foi utilizado tanto para aumentar a resistência a verde dos corpos de prova quanto para reagir com o líquido de deposição (sílica coloidal com partículas de 20 nm). A interação entre o pó e o líquido jateado irá gerar durante a queima gehlenita (Ca₂Al₂SiO₇), que promove a sinterização das partículas de alumina. A espessura de camada foi definida em 0,1 mm e o nível de saturação programado para 100%. Depois do término da construção dos corpos por jateamento de aglutinante, os corpos permaneceram no leito de pó por mais 20 horas a temperatura de 60°C para se obter a resistência a verde desejada.

Carrijo et al. (2016) utilizaram pó de Ti₃SiC₂ com 2% de TiC e Ti₅Si₃ misturado com 10% de dextrina, homogeneizado durante 48h em moinho de bolas. No estudo foram utilizados dois métodos de prensagem para aumentar a densidade final dos

corpos produzidos por jateamento de aglutinante antes da sinterização, são eles: prensagem isostática a frio e uniaxial. O líquido de jateamento empregado foi uma solução de 1:7 em volume de glicerina e água destilada, a espessura de camada foi configurada para 0,1 mm e nível de saturação *shell/core* utilizado foi de 100% e 50% respectivamente. Os corpos permaneceram no leito de pó por 25 horas e, posteriormente, foi feita secagem por mais 24h a temperatura de 70°C.

Os estudos citados acima mostram que o uso de dextrina atuando como agente aglutinante de partículas diretamente no pó cerâmico é uma possibilidade, uma vez que as peças verdes obtidas nestes estudos foram consideradas aptas a serem pósprocessadas.

2.3.2 Aglutinante no Líquido de Jateamento

Seitz et al. (2009) utilizaram uma máquina experimental dotada de um cabeçote de atuação piezoelétrica para processar pós de fosfato tricálcico (TCP), fosfato de cálcio bifásico (BCP) e hidroxiapatita (HA). Oito diferentes composições foram testadas, alterando as quantidades de aglutinante e lubrificante no pó, no caso polivinilpirrolidona (PVP) e polietilenoglicol (PEG), respectivamente. As composições foram secadas com spray dryer, com bico de 300 µm a temperatura de 140°C, que gerou pós com forma esférica e com tamanhos médios de partícula abaixo de 100 µm. O líquido de jateamento utilizado foi uma solução aquosa contendo 20% em peso de dextrina e 2,5 % em peso de sacarose, que é ejetado em gotas através de uma micro válvula. Após a construção, os modelos foram levados ao forno para sinterização durante 2 horas a 1250°C. O alvo do estudo consistiu em testar estes materiais por processamento via jateamento de aglutinante avaliando a influência da composição do granulado nos scaffolds que poderão ser utilizados como reparação ou reconstrução de tecidos ósseos. Becker et al. (2009), Becker et al. (2010) e Bergemann et al. (2016) também fizeram uso do mesmo líquido de jateamento para gerar modelos de scaffolds em HA e TCP, nestes estudos os modelos gerados são desenvolvidos para servir como tecidos ósseos.

Segundo Drescher et al. (2013), as estruturas de HA geradas por jateamento de aglutinante possuem alta porosidade e não dispõem da resistência adequada para serem empregadas no tratamento de defeitos ósseos, com isso, os autores propõem a melhora da resistência mecânica com a infiltração de polímeros biodegradáveis tais como: policaprolactona (PCL) e poli (D, L-ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA). Neste estudo, o aglutinante é usado também como líquido de jateamento, consistindo em uma solução de 20% em peso de dextrina, 2,5 % em peso de sacarose e 0,1% em peso de ácido cítrico. Os corpos de prova são sinterizados a 1275°C por 2 horas. Neste trabalho, a resistência mecânica a compressão foi aumentada em até 95% em relação aos corpos de prova que não sofreram infiltração.

2.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os estudos apontam que a AM por jateamento de aglutinante tem as características adequadas para ser empregada no processamento de materiais cerâmicos em forma de pó a seco. Sendo que este consiste em um princípio bastante difundindo e flexível, o que são características desejáveis quando se deseja trabalhar com novos materiais.

Devido as suas características e por ter sido utilizada por vários autores, citados no item 2.3, no processamento de cerâmicos via jateamento de aglutinante, a dextrina se mostra como alternativa promissora para ser empregada como agente aglutinante. Podendo ser usada com o fim de conferir resistência a verde nos modelos cerâmicos gerados neste trabalho.

Alguns estudos utilizaram a dextrina para processar materiais cerâmicos como alumina e Ti₃SiC₂, indicando que a ideia é viável. Entretanto, não foram encontrados na literatura estudos realizados visando a produção de modelos de porcelana por jateamento de aglutinante com o uso de solução aquosa de dextrina como fluido de jateamento.

Outros estudos, apontados no item 2.3.2, realizaram o processamento de materiais cerâmicos através do jateamento de solução aquosa contendo dextrina, mas nestes foram feitos usos de cabeçotes de impressão com atuação piezoelétrica para jatear o líquido aglutinante, diferentes do que equipa a máquina disponibilizada para o desenvolvimento deste trabalho que faz o jateamento a partir de um cabeçote com atuação térmica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais empregados no estudo e os métodos adotados na caracterização e preparo das formulações cerâmicas, no processamento por AM, no pós-processamento e na análise dos resultados.

Para atingir o objetivo geral proposto neste trabalho, foram testadas duas formulações de porcelanas, variando as taxas de saturação de jateamento do aglutinante aplicadas durante a construção das peças verdes e ainda aplicando diferentes temperaturas de patamares no processo de queima.

O processo de manufatura aditiva (AM) adotado foi o *3D Printing* (3DP) comercializado pela empresa *3D Systems*, que opera com o princípio de jateamento de aglutinante através de um cabeçote impressão com atuação térmica, modelo HP C4800A, realizando o jateamento pelo método *drop-on-demand* (DOD). Este processo foi escolhido devido à disponibilidade de uma máquina do modelo ZPrinter 310 Plus, cedida para este trabalho pelo Departamento Acadêmico de Desenho Industrial (DADIN) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

O líquido de jateamento utilizado para a construção dos modelos verdes cerâmicos foi desenvolvido tendo como base estudos encontrados na literatura. Estes estudos comprovam a aplicabilidade de solução aquosa de dextrina como material ligante.

No fluxograma apresentado na Figura 14 estão esquematizadas as etapas seguidas para realização do trabalho.



Figura 14 - Fluxograma das atividades para realização do trabalho

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Para realização do estudo foram escolhidas matérias-primas comerciais com vasta aplicação industrial, são elas:

- Alumina, Cód. CT3000 SG Cedida pela empresa Almatis do Brasil.
- Dextrina, Cód. VEGECOL Cedida pela empresa Hedler Indústria De Alimentos Ltda.

- Dolapix, Cód CE 64 Cedido pela empresa Zschimmer & Schwarz do Brasil Ltda.
- Argila São Simão, Cód. MSS 325 Adquirida da empresa Minasolo;
- Caulim, Cód. MCP 400 Adquirido da empresa Minasolo;
- Feldspato Potássico, Cód. MCK 325 Adquirido da empresa Minasolo;
- Quartzo, Cód. MES 600 Adquirido da empresa Minasolo;
- Polietilenoglicol Adquirido da empresa Labsynth Ltda.
- Ácido esteárico Adquirido da empresa Alphatec Ltda.

Foi dada preferência aos materiais comerciais que possuem documentação técnica e também aos materiais cujas empresas fornecedoras generosamente os doaram para este trabalho.

No Quadro 8 são listadas as técnicas de caracterização que foram utilizadas para obter informações referentes aos aspectos físicos e químicos dos materiais utilizados. Os resultados destas caracterizações são importantes para definições de parâmetros do processo 3DP e também para auxiliar na avaliação dos resultados obtidos com os corpos de prova sinterizados.

Tipo de Caracterização	Ensaio		
Físico	Granulometria por difração de raios laser		
FISICa	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)		
Química	Fluorescência de raios X (FRX)		

Quadro 8 - Técnicas de caracterização para análise dos fatores físicos e químicos dos materiais

A caracterização granulométrica das matérias-primas foi feita após o procedimento de preparo que as deixou prontas para serem inseridas nas formulações finais, uma vez que é interessante conhecer as características granulométricas que de fato influenciam no processo de jateamento de aglutinante. Portanto, esta análise é reportada na seção 3.2.5, após ser descrito como as matérias-primas foram processadas.

3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras das matérias-primas foram submetidas a análise em um microscópio eletrônico de varredura da marca Carl Zeiss® modelo EVO MA15, disponibilizado pelo departamento de mecânica da UTFPR, apresentado na Figura 15a. Na Figura 15b são apresentadas as amostras já posicionadas no microscópio, após a realização de seus recobrimentos com ouro pelo método *sputtering*. O objetivo da análise foi verificar a morfologia das partículas, que é uma característica muito importante no espalhamento de materiais na forma de pó. Esta análise foi útil para entendimento das situações que ocorreram e para discussão dos resultados.





Figura 15 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV): (a) Equipamento modelo EVO MA15, (b) amostras posicionadas no microscópio e prontas para análise

3.1.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

Foram separadas amostras de todas as matérias-primas, em estado de fornecimento, para realização de análise química para quantificação dos seus elementos com concentrações maiores, menores e traços. O objetivo desta análise é conhecer a composição de cada material utilizado neste trabalho de forma a fundamentar a discussão dos resultados alcançados.

As análises químicas foram desenvolvidas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), utilizandose de um aparelho de Fluorescência de raios X Philips, PW2400.

3.2 FORMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DO PÓ CERÂMICO

Para este trabalho foram desenvolvidas duas formulações, ambas possuindo como base a mesma composição de argila São Simão, feldspato potássico, wollastonita e caulim, sendo diferenciadas pelo material refratário adicionado a elas. A primeira, denominada de AVS-Q, leva quartzo como elemento refratário e a segunda, denominada de AVS-A, leva alumina.

As proporções dos componentes de cada composição foram definidas com base na literatura. Em particular, os percentuais de feldspato potássico, argila São Simão e caulim, foram obtidos especialmente no estudo feito por Gralik (2012). No entanto, 10% da quantidade de feldspato potássico, proposto por este autor, foi substituída por wollastonita. Esta substituição foi necessária uma vez que Gralik (2012) faz uso de temperaturas de queima elevadas, entre 1100°C e 1400°C, e para este trabalho o forno disponível alcança no máximo 1240°C (ver detalhes na seção 3.5). O percentual de feldspato substituído foi definido com base nos estudos de Carús et al. (2012) e Turkmen et al. (2015), em que foram notadas grandes diminuições da temperatura de queima, sendo obtidos corpos cerâmicos classificados como porcelanas já em 1200°C.

Para que seja possível empregar uma composição de pó cerâmico como matéria-prima na AM por jateamento de aglutinante, uma característica importante é que este, ao ser espalhado sobre a plataforma de construção da máquina, seja capaz de gerar camadas planas e uniformes. Uma boa prática que deve ser aplicada quando se trabalha com novos materiais, sugere que antes da definição da composição final, esta deva atender os requisitos básicos do processo e isto pode ser verificado com a aplicação de testes preliminares.

3.2.1 Testes preliminares

Para conhecer as características de espalhamento do pó e verificar se há necessidade de adicionar aditivos que melhorem sua fluidez, tornando o pó viável para ser processado, foram feitos testes preliminares. As composições testadas são apresentadas na Tabela 2.

O primeiro foi o teste de espalhamento dos pós sobre a plataforma de construção da máquina Zprinter 310 Plus. Para isto, as composições foram colocadas na máquina, e foi simulada a construção de um modelo qualquer sem a realização do jateamento do líquido aglutinante, de forma a conhecer as características das camadas que cada formulação de pó foi capaz de gerar.

	Componentes	Composição (% em massa)			
	Componentes	Referência ¹	AVS-A-SA ²	AVS-Q-SA ³	
	Argila São Simão	10	10	10	
Massa da basa	Caulim	25	25	25	
Wassa ue Dase	Feldspato potássico	35	25	25	
	Wollastonita	0	10	10	
Elemente refratário	Alumina	0	30	0	
Elemento rematario	Quartzo	30	0	30	

Tabela 2 - Composições empregadas em testes preliminares de espalhamento

Referência¹ – Composição utilizada por Gralik (2012)

AVS-A-SA² – Composição que leva Alumina como elemento refratário, Sem Aditivos **AVS-Q-SA³ –** Composição que leva Quartzo como elemento refratário, Sem Aditivos

No segundo teste, foi empregada a composição AVS-Q-SA em conjunto com o líquido aglutinante DEX-11 (descrito na seção 3.3 deste trabalho) na construção de corpos de provas (CP's) preliminares. Isto foi feito para se conhecer a influência das características observadas no teste de espalhamento na construção de peças verdes.

3.2.2 Definição das Formulações Cerâmicas

Com base nos resultados dos experimentos preliminares de espalhamento de pó (apresentados em detalhes na seção 4.2.1), foi constatada a necessidade de inserir aditivos a mistura cerâmica para que esta adquira a fluidez suficiente para ser processada. Para isto, foi proposta a utilização de agentes plastificantes (polietilenoglicol) e lubrificantes (ácido esteárico). Ambos aditivos são comumente empregados na indústria cerâmica tradicional.

O polietilenoglicol 6000 (PEG-6000) tem a função de conferir plasticidade a peça verde, para que resista ao processo de secagem e o ácido esteárico tem a função de reduzir o atrito entre partículas durante o espalhamento.

Estes aditivos foram inseridos a matérias-primas específicas, com a intenção de aproveitar as qualidades de cada componente da mistura. Com base nisto e nas características individuais dos materiais, decidiu-se não adicionar aditivos à argila São Simão e ao caulim. Uma vez que estes componentes podem conferir características interessantes, tais como, plasticidade e absorção de água, importantes tanto para que o corpo cerâmico suporte os esforços da secagem, quanto para evitar que o líquido aglutinante emane para regiões do leito de pó que não pertença a peça a ser fabricada.

Ao feldspato potássico e a wollastonita foram adicionados o PEG-6000 com o intuito de misturar estes componentes e diminuir o efeito negativo que o formato das partículas de wollastonita exercem sobre o espalhamento do pó, uma vez que suas partículas são aciculares, em formato de pequenas agulhas.

Aos elementos refratários foram adicionados o ácido esteárico, uma vez que o pequeno tamanho de partícula destes elementos somado com a adição de um aditivo lubrificante deve diminuir o contato entre as partículas maiores, e ainda, deve diminuir o atrito entre partículas.

Para este estudo foi proposto que a quantidade total de aditivo da massa cerâmica não deve passar de 1% em peso, pois quanto mais aditivos, menor a densidade das peças verdes, em consequência, maior a quantidade de poros que poderão surgir durante a queima devido a queima de orgânicos. Entretanto, é muito importante que o espalhamento seja o melhor possível, pois assim menos espaços vazios serão formados nas camadas depositadas, e em consequência, maior será a densidade das peças verdes e menor deve ser a porosidade. Esta melhoria foi feita através do controle das quantidades de PEG-6000 e de ácido esteárico adicionados à mistura cerâmica.

O método para definição dos percentuais de cada aditivo a mistura cerâmica seguiu uma sequência de testes partindo de valores de 1% de PEG-6000 e 0% de ácido esteárico, sendo que a cada experimento, o percentual de ácido esteárico foi incrementado em 0,1% e o percentual de PEG-6000 reduzido em 0,1%.

Nestes testes, cujo resultados são apresentados na seção 4.2.2 em conjunto com os resultados correspondentes ao procedimento proposto na seção 3.2.4, os experimentos que apresentaram melhores resultados quanto ao espalhamento foram aqueles com a adição de 0,6% de PEG-6000 ao feldspato com wollastonita e de 0,4% de ácido esteárico ao elemento refratário. Desta forma, foram definidas as

formulações finais desenvolvidas neste estudo, apresentadas na Tabela 3, já com os respectivos aditivos.

	Componentes	Composição (% em massa)			
	Componentes	Referência ¹	AVS-Q ²	AVS-A ³	
	Argila São Simão	10	10	10	
Massa da basa	Caulim	25	25	25	
Wassa de base	Feldspato potássico	35	24,57	24,57	
	Wollastonita	0	9,83	9,83	
Aditivo da massa de base	PEG-6000	0	0,6	0,6	
Elomonto rofratário	Alumina	0	0	29,6	
	Quartzo	30	29,6	0	
Aditivo do elemento refratário	Ácido esteárico	0	0,4	0,4	

Tabela 3 – Formulações finais de porcelanas propostas neste estudo

AVS – Indicativo das formulações feitas neste estudo, com as respectivas matérias-primas listadas no item 3.1 Referência¹ – Composição utilizada por Gralik (2012)

AVS-Q² – Composição que leva quartzo micronizado como elemento refratário

AVS-A³ – Composição que leva alumina como elemento refratário

3.2.3 Preparação das Formulações de Pós

Para o preparo das formulações, foram obtidas primeiramente as "misturas de base", ou seja, aquelas compostas basicamente por argila São Simão, caulim e feldspato potássico e wollastonita, e a estas foram adicionados os elementos refratários, gerando as composições AVS-Q e AVS-A. O método de preparo é detalhado abaixo.

Preparo da "mistura de base"

1º Passo: Os componentes da "mistura de base" listados na Tabela 2, com exceção do PEG-6000, foram submetidos a secagem durante 24h em estufa, a temperatura de 110ºC, sendo então peneirados em peneira granulométrica #325, pesados e reservados.

2º Passo: O feldspato e a wollastonita foram submetidos a mistura mecânica via úmido em moinho de bolas (em jarro de porcelana com esferas de alumina), sendo inserido 1,7% de PEG-6000 diluído em acetona a 40ºC, resultando em uma suspensão com 70% em massa de sólidos. Após 6h sob giro, a mistura gerada

(denominada de F+W+PEG-6000) foi submetida a secagem a temperatura ambiente, sendo posteriormente desaglomerada em almofariz e peneirada em peneira granulométrica #325. Vale ressaltar que a quantia de 1,7% de PEG-6000 (correspondente a 0,6% em massa da composição final) é em relação a massa da mistura de feldspato potássico com wollastonita, sendo que os percentuais dos materiais foram rateados proporcionalmente conforme suas quantidades, de forma a distribuir uniformemente o PEG-6000 entre os percentuais de feldspato e a wollastonita. O moinho de bolas, com velocidade controlada, desenvolvido neste trabalho para execução dos preparos das misturas é apresentado na Figura 16.



Figura 16 - Moinho de bolas com capacidade de operar com jarros de 1 a 5 litros

3º Passo: À mistura F+W+PEG-6000 foram adicionados o caulim e argila São Simão. Sendo estes componentes inseridos, um a um, em intervalos de 15 minutos, na ordem do componente de menor para o de maior quantidade, em um jarro de polietileno de alta densidade (PEAD), colocado a girar a 75 rpm. Após 3h sob giro, o pó resultante, denominado "mistura de base" foi retirado e reservado.

Este método de preparo foi realizado duas vezes, originando duas porções de "mistura de base", que foram utilizadas para gerar as composições AVS-Q e AVS-A.

• Preparo dos elementos refratários - Quartzo

O quartzo micronizado foi processado de forma semelhante a mistura F+W+PEG-6000, diferenciando-se no processo de peneiramento final, que ocorreu em peneira granulométrica #500, e na sua inserção a uma solução diferente a aquela contendo PEG-6000, sendo esta composta por 0,4% de ácido esteárico dissolvido em acetona a 40°C.

Preparo dos elementos refratários - Alumina

Para ser inserido à mistura cerâmica, o pó de alumina foi desaglomerado. Neste procedimento, foram inseridas gotas de hidróxido de amônio em água deionizada até o pH da solução estabilizar em 10,5 (valor de pH sugerido pelo fabricante do dispersante), sendo o pH verificado com auxílio de um pHmetro modelo PHB500, da marca ION.

Posteriormente, adicionou-se 0,5% (em massa) do agente dispersante Dolapix CE 64, e então a solução foi agitada e na sequência inseriu-se a alumina CT3000 SG. Esta suspensão foi homogeneizada em moinho de bolas com capacidade para 5 litros durante 12 horas.

A suspensão retirada do moinho de bolas foi posta em refratários e submetida a secagem em estufa, a temperatura de 110°C, durante 24 horas. Posteriormente, o material resultante (com a aparência de torrão levemente aglomerado) foi levado novamente para o moinho de bolas com esferas de alumina a 40 rpm, onde permaneceu durante 12 horas.

Por último, o pó obtido foi inserido em uma solução composta por 0,4% de ácido esteárico dissolvido em acetona a 40°C. Após o mesmo procedimento de mistura feito para o quartzo, o material obtido foi seco em temperatura ambiente, desaglomerado em almofariz e peneirado em peneira granulométrica #325.

O processo de peneiramento foi diferente do que o programado para o quartzo, pois a alumina interagiu de forma diferente que o quartzo com o ácido esteárico, e, embora o pó estivesse seco, durante as tentativas de peneirar em malha #500 ocorreram frequentes empastamentos sobre a malha da peneira, o que impossibilitou o peneiramento na peneira #500.

Finalização do preparo das composições

À uma porção de "mistura de base" foi adicionado o quartzo com ácido esteárico, gerando a composição AVS-Q. E a outra porção de "mistura de base" foi adicionada a alumina com ácido esteárico, gerando a composição AVS-A.

Estas composições foram levadas para homogeneização em moinho de bolas com uso de um jarro de PEAD a 70rpm por 24h, sendo posteriormente retiradas do moinho, embaladas e reservadas para o processamento por AM.

3.2.4 Avaliação de Desempenho no Espalhamento dos Pós

Ao finalizar o preparo das formulações, amostras das composições AVS-Q e AVS-A foram analisadas quanto a capacidade de deposição (espalhamento). Assim como feito por Spath e Seitz (2014), foi verificada a coerência do espalhamento na formação de camadas com espessura de 0,1 mm, irregularidades e sulcos formados. Desta forma, foi avaliada qualitativamente a capacidade das composições em gerar camadas planas e homogêneas durante o processamento por jateamento de aglutinante, sendo utilizadas as configurações de máquina para o material ZP150 comercializado pela empresa fabricante do equipamento de AM.

Visto a grande quantidade de pó necessária para operar a máquina Zprinter 310 Plus utilizando toda a área útil disponível, tornou-se necessário a limitação desta área a fim de ser possível a utilização de menor quantidade de pó. Para isto, foi construído um aparato delimitador, com área útil de construção de 75x75mm², que é apresentado na Figura 17.



Figura 17 - Aparato utilizado para delimitação da área de construção instalado na máquina Zprinter 310 Plus

3.2.5 Análise Granulométrica

A análise granulométrica de partículas sólidas compreende a determinação do tamanho das mesmas, bem como da frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho (LIMA; LUZ, 2001). Neste trabalho, as distribuições dos tamanhos das partículas foram obtidas em um granulométrico por difração a laser modelo S3500 da marca Microtrac. A análise granulométrica foi feita sobre os constituintes das formulações finais, sendo que o conjunto F+W+PEG-6000,

foi considerado como sendo um componente, e não três, pois no preparo da "mistura de base" este entra como um ingrediente, com distribuição granulométrica diferente do que se o feldspato e a wollastonita fossem tratados de forma individual.

Uma vez que alguns elementos da argila e o PEG-6000 são solúveis em água, decidiu-se que o caulim, a argila e a mistura F+W+PEG-6000 fossem analisados tendo suas partículas dispersas em álcool isopropílico a temperatura ambiente. Já o quartzo e alumina com ácido esteárico foram analisados tendo suas partículas dispersas em água deionizada a temperatura ambiente, devido à solubilidade do ácido esteárico em álcool isopropílico. Todos os materiais a serem analisados foram desaglomerados em aparelho de ultrassom Yaxun, modelo YX2050, por 5 min.

Os valores da distribuição acumulada D_{10} , D_{50} (médio), D_{90} , e o parâmetro de inclinação da distribuição cumulativa normal (também chamado de largura da distribuição - *Sw*), são importantes na distribuição de tamanhos de partículas de um material em pó (GERMAN, 2008). O parâmetro *Sw* permite mensurar a largura da distribuição e está diretamente relacionado a capacidade de empacotamento que o pó apresentará. Grandes valores de *Sw* correspondem a distribuições estreitas e pequenos valores representam distribuições mais largas. O valor do parâmetro *Sw* foi obtido a partir da equação 3.1.

$$Sw = \frac{2,56}{Log(D90/D10)}$$
 (Equação 3.1)

3.3 FORMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DO LÍQUIDO AGLUTINANTE

Para tornar este trabalho possível foi de extrema importância a execução do jateamento de uma solução aquosa de dextrina com o cabeçote C4800A da máquina de AM Zprinter 310 Plus.

Para tanto, foi verificado a viabilidade do jateamento de duas formas:

 A primeira com o emprego de uma solução aquosa de dextrina, denominada de DEX-20, já utilizada por alguns autores citados na seção 2.3.2, composta por água destilada com 20% de dextrina e 2,5% de sacarose.
A segunda consiste em adaptações do líquido de deposição utilizado por Ganter et al. (2009), Ipar (2011) e Withell et al. (2011), que consistiu em uma solução de água e álcool, com a inserção de dextrina.

A segunda opção foi escolhida para ser adaptada, pois possui um forte caráter volátil (característica interessante no trabalho com cabeçotes de atuação térmica - como o C4800a) quando comparado com a solução DEX-20. Para isso, foi mantido o percentual de água em 76,67% conforme utilizado por Ipar (2011) e Withell et al. (2011), sendo reduzido pela metade o teor de álcool, e complementando a solução com a dextrina.

As formulações propostas foram denominadas de acordo com seus percentuais de dextrina, conforme pode ser observado na Tabela 4.

COMPONENTES	FORMULAÇÕES TESTADAS					
	DEX-20	DEX-10	DEX-11	DEX-12		
Água deionizada (%)	77,5	76,68	76,68	76,68		
Isopropanol (%)	0	12,66	11,66	10,66		
Dextrina (%)	20	10,66	11,66	12,66		
Sacarose (%)	2,5	0	0	0		

Tabela 4 - Composição dos líquidos de aglutinantes

A solução DEX-11 foi preparada para verificar como o cabeçote se comporta com uma concentração de igual quantidade em peso de álcool e de dextrina. As formulações DEX-10 e DEX-12 foram planejadas com base na formulação DEX-11, sendo, respectivamente, diminuído e aumentado 1% na concentração de dextrina na solução.

3.3.1 **Preparação do Líquido Aglutinante**

As formulações foram preparadas dissolvendo a dextrina em água deionizada e depois acrescentando o isopropanol, sendo realizada agitação manual por 5 minutos para homogeneização. Posteriormente, a solução obtida foi filtrada três vezes utilizando filtro de papel descartável, o mesmo utilizado na preparação de café, conforme ilustrado na Figura 18. Este procedimento é necessário para garantir que sujeiras ou aglomerados de dextrina não dissolvidos na solução entrem no cabeçote e causem entupimento.



Figura 18 – Filtragem dos líquidos aglutinantes com o uso de filtros de café

3.3.2 Avaliação de Desempenho do Líquido Aglutinante

O procedimento para os testes na máquina Zprinter 310 Plus começa com a purga manual de um cabeçote de impressão HP C4800A nunca utilizado. Estes cabeçotes são fornecidos pelo fabricante carregados com tinta de impressão, portanto é importante que sejam purgados antes de ser utilizados na máquina de AM. A purga consiste em fazer passar pelo cabeçote 200 ml de água deionizada contendo 1% de Extran[®] alcalino MA 01 da Merck, eliminando toda a tinta dos cabeçotes. O cabeçote foi preenchido com o líquido de aglutinante a ser testado antes de ser instalado na máquina. O aparato construído para realização das purgas é apresentado na Figura 19.





Como os líquidos utilizados não passaram por caracterizações reológicas, optou-se por não forçar o cabeçote a executar o procedimento de purga padrão da máquina, uma vez que este é muito intenso e não condiz com as taxas de pulsos de jateamento normalmente utilizadas durante a construção de peças. Isto poderia danificar o cabeçote irreversivelmente, antes mesmo de iniciar os testes.

Após a purga, os líquidos aglutinantes foram submetidos a prova de jateabilidade, sendo avaliados seus desempenhos quanto a dois parâmetros: uniformidade de jateamento sobre a superfície do leito de pó e indícios de entupimento do cabeçote. No parâmetro 'uniformidade de jateamento' foi avaliado se o cabeçote foi capaz de jatear uniformemente todas as linhas de impressão, sem falhas, em todas as fatias correspondentes a construção das peças verdes. No parâmetro 'indícios de entupimento' foi avaliado se o correm, durante a construção das peças verdes, aspectos que indiquem entupimento, tais como, gotejamento e alertas de superaquecimento do cabeçote dado pelo software da máquina.

O teste de jateabilidade foi executado a partir da construção de 16 modelos na forma de prismas, com medidas de 60x20x7 mm, posicionados na mesma altura (eixo *Z*) na plataforma de construção da máquina, porém com três orientações distintas no plano X-Y, conforme ilustrado na Figura 20. A primeira orientação foi com o maior comprimento do modelo ao longo de Y, com seis peças dispostas lateralmente, representadas na Figura 20 pela primeira linha de peças. A segunda orientação, com o maior comprimento ao longo de X, com seis peças, representada na imagem pela segunda e terceira linhas de peças. E a terceira orientação com quatro peças a 45°.

Estas disposições foram escolhidas, uma vez que o cabeçote imprime as camadas a partir de faixas de jateamento, apresentadas na Figura 20 em tons de vermelho (tons de cinza na versão impressa em preto e branco), considerando que cada faixa possui aproximadamente 10 mm de largura. Pode-se observar na figura que o número de faixas necessárias para imprimir uma camada 2D é alterado de acordo com a orientação da peça no plano X-Y, e, com isso, a velocidade de construção de uma peça qualquer também muda. Isto implica em mais ou menos estresse do cabeçote, decorrente da frequência em que os atuadores são solicitados por uma sequência de pulsos durante a construção da peça. Seguindo este raciocínio, a segunda disposição apresenta maior estresse do cabeçote, uma vez que se tem menos intervalos ociosos do cabeçote, resultando em um tempo de construção menor.



Eixo X: Direção em que são feitas as faixas de jateamento Eixo Y: Deslocamento do cabeçote para

realização de uma nova faixa

Figura 20 - Disposição dos modelos na mesa de construção da máquina de AM – plano XY da mesa de construção

As composições cerâmicas AVS-A e AVS-Q foram utilizadas para estes testes, sendo configurados os parâmetros de máquina para altura de camada de 0,1mm e saturação de casca e núcleo (*shell/core*) iguais, correspondendo ambos a uma taxa de aglutinante/volume de 0,215 (*shell* programado para 100%). É sabido que quanto maior a saturação de aglutinante, maior a resistência do modelo verde, o que ocorre devido à quantidade de ligante depositada sobre o pó. Por outro lado, a saturação pode influenciar negativamente na geometria e o dimensional dos corpos verdes, o que ocorre devido ao líquido que emana do modelo para o leito de pó que o incorpora durante o processo de construção.

Após o término do ciclo de jateamento e construção, os corpos verdes permaneceram no leito de pó da cuba de construção da máquina de AM por 24 horas, e depois foram levados ainda incorporados ao leito de pó para secagem em estufa, a temperatura de 60°C por 24 horas.

Posteriormente, os corpos foram submetidos a limpeza empregando pincel e ar comprimido para retirada do pó em excesso. O ar comprimido utilizado para limpeza advém da estação de limpeza que acompanha a máquina ZPrinter 310 Plus, com capacidade de pressão de 40 PSI. O procedimento foi realizado de forma a retirar todo o pó solto não aglutinado (não pertencente a geometria original das peças).

O líquido aglutinante empregado para a obtenção dos CP's utilizados neste trabalho foi o que apresentou bons resultados no teste de jateabilidade e boa interação com o pó cerâmico, sendo capaz de gerar peças verdes com resistência suficiente para suportar os esforços que ocorrem durante a limpeza e no transporte até o forno.

3.4 PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS PARA OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os resultados dos testes de jateabilidade e da interação entre pós e aglutinantes são apresentados em detalhes no capítulo 4, seções 4.2.3 e 4.2.4. Estes resultados apontam que a solução aquosa de dextrina como ligante não foi adequada para a formulação de pó cerâmico AVS-A, uma vez que este pó apresentou um comportamento hidrofóbico a ponto de não permitir seu processamento. Diante destes resultados, algumas soluções foram pensadas para contornar o problema, mas todas envolveriam uma mudança substancial no método de preparo das composições e/ou troca dos materiais utilizados. Isto demandaria um novo desenvolvimento de materiais e métodos que não foi previsto no cronograma deste estudo.

Desta forma, como os métodos utilizados para os preparos das composições de líquidos aglutinantes e pós cerâmicos, geraram bons resultados para o conjunto AVS-Q/DEX-11 (pó/aglutinante), foi decidido a remoção de um dos fatores de controle do planejamento experimental que previa a inclusão da composição AVS-A. Com a remoção deste fator, o planejamento dos experimentos deste trabalho passou a ter dois, ao invés de três fatores de controle, dando continuidade apenas a formulação que leva o quartzo como elemento refratário, ou seja, a formulação AVS-Q.

Dando continuidade, o planejamento dos experimentos foi feito com base em um planejamento fatorial com dois fatores: temperatura de queima (F₁) e saturação de líquido aglutinante (F₂). No Quadro 9 são apresentados os níveis atribuídos para os fatores e seus respectivos valores codificados.

Fatores Níveis	Temperatura - F ₁ (ºC)	Saturação – F ₂ (%)
+	1200	100
-	1240	150

Quadro 9 - Atribuição de níveis aos fatores de controle

As temperaturas de 1200°C e 1240°C foram definidas com base na temperatura máxima que o forno disponível para este estudo poderia alcançar (1240°C) e nos estudos de Carús et al. (2012), em que é feito uso de uma formulação similar a AVS-Q, sendo obtidos corpos cerâmicos classificados como porcelanas em temperaturas

a partir de 1200°C, porém estes autores processam a massa cerâmica utilizando uma prensa hidráulica.

Os experimentos foram realizados para todas as combinações possíveis entre os níveis de cada fator selecionado, o que pode ser observado no Quadro 10.

Planejamento de experimentos						
Europian en teo	Fatores		Níveis	Combinações		
Experimentos	F ₁ (°C)	F ₂ (%)	F ₂ (%) F ₁		F ₂	
1	1200	100		+	+	
2	1240	100	\rightarrow	-	+	
3	1200	150		+	-	
4	1240	150		-	-	

Quadro 10 - Possíveis combinações entre as variáveis controladas

Para cada experimento foi proposto a produção de 10 CP's, totalizando 40 amostras. A forma geométrica e as dimensões dos CP's seguiram o modelo proposto por Santos (1989), com modelos prismáticos em formatos de barra, com dimensões de 60 (comprimento) x 20 (largura) x 7 (espessura) mm, ou seja, a mesma geometria utilizada no teste de jateabilidade dos líquidos aglutinantes.

Com o aparato delimitador de área útil já montado na máquina de AM (devido aos testes de desempenho dos pós), decidiu-se construir os CP's, dois a dois, sobre blocos de madeira posicionados sobre a mesa de construção delimitada.

Após a conclusão da construção, os CP's foram retirados da máquina sobre os blocos de madeira e levados imediatamente para estufa, onde iniciou-se o processo de secagem durante 24h a temperatura de 60°C. Na Figura 21 é possível observar como os CP's foram posicionados sobre a mesa de construção, bem como, os eixos de coordenadas utilizados para este posicionamento.



Figura 21 – Representação esquemática do posicionamento dos corpos de prova sobre a mesa de construção

A análise dos resultados obtidos nestes ensaios foi realizada com o auxílio do *software* OriginPro 2016 da empresa OriginLab, que possibilitou a plotagem de gráficos que facilitaram a visualização da interação entre os fatores de controle, bem como a influência destes nas propriedades dos CP's fabricados.

3.5 PÓS-PROCESSAMENTO

Para este trabalho, o pós-processamento é entendido como sendo as etapas posteriores ao processo de construção das peças por AM, sendo responsável pela obtenção das características funcionais finais de um produto qualquer. Seguindo o modelo citado por Utela et al. (2009), as etapas de pós-processamento aplicáveis a este trabalho são:

Secagem/Limpeza → Obtenção de resistência a verde / Eliminação de resíduos

Segundo Moraes (2007), o processo de secagem deve ocorrer lentamente, pois uma secagem superficial rápida pode levar ao surgimento de fissuras devido aos mecanismos de transporte que tendem a levar a água para a superfície externa da peça.

Os procedimentos de secagem e limpeza dos CP's, foram realizados da mesma maneira descrita na seção 3.3.2, ou seja, com pincel e ar comprimido de forma a remover todo pó solto que não pertence a geometria da peça.

Após a limpeza, as peças foram posicionadas sobre tijolos de alta alumina cobertos por uma fina camada gerada com uma solução aquosa com percentuais de sólidos de 50% de caulim e 50% de quartzo. Após seca, esta camada evita que em altas temperaturas as peças grudem nos tijolos de alumina devido a ação dos fundentes.

• **Sinterização** → Obtenção das propriedades finais dos modelos

O processo de sinterização ocorreu submetendo os CP's a temperaturas de 1200°C e 1240°C, em um forno elétrico modelo 7012 da marca Jung (adaptado para

trabalhar até 1240°C) com rampa de aquecimento programada para 1,5°C/min com dois patamares, o primeiro de 2 h em 350°C (visando a decomposição dos aditivos e orgânicos) e o segundo de 2 h na temperatura final (sinterização e obtenção das propriedades finais). Após o término do segundo patamar, as resistências de aquecimento foram desativadas, sendo o forno mantido com a porta fechada, apenas com a chaminé aberta até atingir a temperatura ambiente.

A proposta de uma rampa de aquecimento lenta foi definida com base na literatura, tanto em estudos de materiais cerâmicos atrelados a AM (por exemplo, os trabalhos de Roohani-Esfahani et al. (2016) e Bandyopadhyay et al. (1998), que definiram 1,0 °C/min no processo de queima de orgânicos), quanto em estudos que utilizaram formulações de porcelanas com percentuais parecidos de wollastonita e feldspato (por exemplo, o trabalho de Carús (2012), que utilizou 1,5 °C/min e tempo de patamar de 1h para sinterização de CP's de porcelana).

Os estudos encontrados na literatura apontam que à presença de aditivos deve resultar em uma maior quantidade de gases durante a queima, o que pode causar danos aos CP's. Outro motivo para o uso de uma rampa leve de aquecimento, é o fato de que o método de construção dos CP's não permite a compactação, o que resulta em peças verdes com menor densidade e maior distância entre partículas, do que aquelas produzidas pelos métodos tradicionais de conformação cerâmica.

3.6 ANÁLISE DOS CP'S APÓS A QUEIMA

Após o processo de queima os CP's foram retirados do forno e identificados com pontos, fazendo uso de canetas permanentes coloridas, para facilitar a identificação durante a análise dos resultados.

Após identificados, os CP's foram submetidos à experimentos para avaliação das propriedades finais obtidas. Estes foram caracterizados por medidas dos ensaios de retração linear (RL), absorção de água (AA), densidade aparente (DA), porosidade

aparente (PA), flexão em três pontos e microestrutura com microscópio óptico e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.6.1 Retração Linear (RL)

A retração linear consiste no percentual da variação das dimensões lineares do CP que ocorrem durante a secagem da peça verde e posteriormente durante o processo de sinterização dos CP's. A variação é positiva quando ocorre retração e negativa quando ocorre expansão.

O procedimento para determinação da retração linear nos eixos X, Y e Z foi feito com base na norma ASTM C326-09, com o uso de cinco amostras.

As medidas dimensionais dos CP's foram obtidas com o uso de um paquímetro digital da marca Mitutoyo, modelo 500-172-30B, com precisão de 0,01mm. Os CP's foram medidos após a secagem e após a sinterização. A retração linear foi calculada com o uso da equação 3.2.

$$RL(\%) = \left(\frac{Lo - Lm}{Lo}\right) x100$$
 (Equação 3.2)

Em que: RL(%) = Retração linear; Lo = Comprimento do CP após secagem (mm) e Lm = Comprimento do CP sinterizado (mm).

3.6.2 Absorção de Água (AA)

A absorção de água é a percentagem do peso de água absorvida pelo CP cerâmico seco.

O procedimento para determinação do nível de absorção de água dos CP's foi feito com base na norma ASTM 373-14a. O método consistiu na secagem de cinco CP's em estufa sob temperatura de 150 ± 5°C durante 24 horas, com resfriamento em dessecador e pesagem em balança analítica com precisão de 0,0001 gramas, modelo AY220 da marca Shimadzu, para determinação da massa a seco. Posteriormente, os

CP's foram completamente imersos em água deionizada, onde foram fervidos durante 5 h \pm 5 min. Ao término deste tempo, os CP's permaneceram imersos na mesma água durante 24 h \pm 30 min.

O procedimento prosseguiu com a remoção dos CP's da água e com a retirada do excesso de água superficial com um pano úmido (encharcado com água destilada e torcido a mão até deixar de gotejar), em seguida estes foram novamente pesados.

A absorção de água foi calculada com o uso da equação 3.3.

$$AA(\%) = \left(\frac{M-D}{D}\right) x100$$
 (Equação 3.3)

Em que: AA (%) = Absorção de água; M = Massa do CP úmido (g) e D = Massa do CP seco (g).

3.6.3 **Porosidade Aparente (PA)**

A porosidade aparente é a percentagem de poros abertos do CP em relação ao seu volume total.

O procedimento para determinação da porosidade aparente dos CP's foi feito com base na norma ASTM 373-14a. Para tanto, foi realizada a mesma sequência de atividades desempenhadas para determinação da absorção de água, acrescentandose a obtenção da medida da massa dos CP's imersos em água, o que foi feito pelo método da balança hidrostática. Estes ensaios foram feitos com o uso de um aparato desenvolvido para este estudo, destacado na Figura 22, que permitiu a obtenção das medidas de massa dos CP's quando imersos em água.



Figura 22 – Aparato para medição da massa dos CP's imersos em água, montado dentro da balança de precisão

A porosidade aparente foi calculada com o uso da equação 3.4.

$$PA(\%) = \left(\frac{M-D}{M-S}\right) x100$$
 (Equação 3.4)

Em que: PA (%) = Porosidade aparente; M = Massa do CP úmido (g); D = Massa do CP seco (g) e S = Massa do CP imerso em água (g).

3.6.4 **Densidade Aparente (DA)**

A densidade aparente é a massa por unidade de volume apresentada pelo CP. O procedimento para determinação da densidade aparente foi feito com base na norma ASTM 373-14a, utilizando como dados as medidas obtidas nos experimentos que analisaram a AA e a PA. A densidade aparente foi calculada com o uso da equação 3.5.

$$DA(g/cm^3) = \left(\frac{D}{M-S}\right) x \rho$$
 (Equação 3.5)

Em que: *DA* (%) = Massa específica aparente; *M* = Massa do CP úmido (g); *D* = Massa do CP seco (g); *S* = Massa do CP imerso em água (g) e ρ = Densidade da água (1 g/cm³).

3.6.5 Flexão em Três Pontos

O ensaio de flexão é utilizado para determinação da tensão de ruptura a flexão, que serve como indicador quantitativo da resistência mecânica dos CP's após a sinterização.

O procedimento para determinação da tensão de ruptura a flexão foi feito utilizando uma máquina de ensaios universal EMIC® DL100T, equipada com o aparato para ensaio flexão em 3 pontos, mostrado na Figura 23, com velocidade de carga programada para 0,5 mm/min.



Figura 23 - Aparato utilizados para ensaio os ensaios de flexão em três pontos

Os valores das tensões de rupturas a flexão foram obtidos a partir da equação 3.6, com base na norma ASTM C674-13, sendo ensaiados dez CP's de cada um dos experimentos definidos na seção 3.4. O tratamento dos valores de tensão de ruptura a flexão obtidos foi feito conforme previsto pela norma, pela média dos valores experimentais. A resistência a flexão foi calculada com o uso da equação 3.6.

$$\boldsymbol{\sigma}(kgf/mm^2) = \frac{3}{2}x\frac{PL}{a^2l}$$
(Equação 3.6)

Sendo: σ = Resistência a flexão (kgf/mm²); P = Carga atingida no momento da ruptura (kgf); L = Distância entre apoios (mm); a = espessura do CP (mm) e I = largura do CP (mm).

Para os experimentos (definidos na seção 3.4) que obtiveram peças classificadas como porcelana (AA \leq 0,5%, mais detalhes no Capítulo 4), foram fabricados mais 12 CP's para realização de uma comparação do método de análise dos resultados de resistência a flexão proposto pela norma ASTM C674-13 com o método proposto por Babu e Jayabalan (2009), que utilizam a distribuição de Weibull com 12 modelos para análise da probabilidade de falha.

O método utilizado por Babu e Jayabalan (2009) faz uso da função de distribuição com dois parâmetros, (σc) e (m), dada pela equação 3.7. Em que $F(\sigma; \sigma c; m)$ representa a probabilidade de a tensão de ruptura ser igual ou menor do que um determinado valor (σ), em outras palavras, é a probabilidade de falha para um determinado valor de (σ).

$$F(\sigma; \sigma c; m) = 1 - e^{-\left[\left(\frac{\sigma}{\sigma c}\right)^{m}\right]}, \quad sendo \ \sigma c \ge 0 \ e \ m \ge 0 \quad (\text{Equação 3.7})$$

Sendo o valor de (σ) a tensão aplicada. O valor de (σc) corresponde ao parâmetro de escala, que caracteriza o módulo de ruptura característico do material, e descreve o nível de estresse que causa falha em 63,2% dos CP's (GUO; LIU, 2016). O valor de (m) corresponde ao parâmetro de forma (módulo de Weibull), que caracteriza a largura da distribuição de tensão de ruptura, podendo ser usado para descrever a variabilidade da tensão de ruptura e também a homogeneidade do material testado.

Para gerar a curva de probabilidade de falha o método prevê o desenvolvimento da equação 3.7, para $1 - F(\sigma; \sigma c; m) = \exp\{-[(\sigma/\sigma c)^m]\}$ seguido da aplicação de um duplo logaritmo em seus dois lados, gerando a equação 3.8.

$$\ln[\ln(1/1 - F(\sigma; \sigma c; m))] = m * \ln(\sigma) - m * \ln(\sigma c)$$
 (Equação 3.8)

O valor de $F(\sigma; \sigma c; m)$ ainda desconhecido na equação 3.7, foi obtido através da classificação dos valores de tensão de ruptura dos ensaios de flexão, do menor para o maior valor, sendo identificados como $\sigma(i)$, em que (i = 1) corresponde ao menor valor de tensão de ruptura e (i = n) correspondente ao maior valor de ruptura. A obtenção dos valores de $F(\sigma(i); \sigma c; m)$ foi feita com a adoção do método da posição da mediana de Bernard, conforme a equação 3.9.

$$F(\sigma(i); \sigma c; m) = [(i - 0,3)/(n + 0,4)]$$
(Equação 3.9)

Sendo (*n*) o número total de amostras do experimento e o (*i*) a indicação da posição de um determinado valor de (σ) dentro do *ranking* de valores de tensões de rupturas obtidas.

A equação linear (Y = mX + r) se dá a partir do processamento da regressão linear dos pares $(X,Y) = (\ln(\sigma(i), \ln[\ln(1/1 - F(\sigma(i); \sigma c; m))])$ pelo método dos mínimos quadrados, e então são obtidos os valores de (σc) e (m). Sendo que módulo de Weibull (m) corresponde ao fator de inclinação da curva gerada e o parâmetro (σc) obtido com o uso da equação 3.10, a partir do valor de (r) que faz com que a linha intercepte o ponto de zero no eixo *Y*.

$$\sigma c = e^{(-r/m)}$$
(Equação 3.10)

Após a obtenção dos parâmetros (σc) e (m) foi possível plotar a curva de probabilidade de sobrevivência [$R(\sigma; \sigma c; m)$] dada pela equação 3.11, que representa a probabilidade de a resistência a ruptura ser de pelo menos a tensão aplicada (σ).

$$R(\sigma; \sigma c; m) = e^{-\left[\left(\frac{\sigma}{\sigma c}\right)^{m}\right]}, onde \ \sigma c \ge 0 \ e \ m \ge 0$$
 (Equação 3.11)

3.6.6 Caracterização Microestrutural

Para análise microestrutural, as amostras foram obtidas a partir do corte dos fragmentos dos CP's submetidos aos ensaios de flexão, lixadas utilizando lixas com granulometria em ordem crescente (80 a 2500), e por último foi realizado polimento em politriz com manta de feltro e suspensão de alumina (tamanho de partícula de 1 µm) em água. Posteriormente, as amostras foram lavadas em água corrente e colocadas no aparelho de ultrassom durante 10 minutos, imersas em álcool etílico, para remoção de resíduos de polimento.

As amostras polidas, secas e limpas, foram analisadas em microscópio ótico para verificação do tipo de porosidade obtida (aberta ou fechada). Após feita a análise da porosidade, as amostras foram submetidas a ataque químico com ácido fluorídrico 20% por 10 segundos em temperatura ambiente, de forma a remover a fase vítrea superficial da amostra. Neste procedimento, a fase vítrea reage com o ácido e é dissolvida, restando as fases cristalinas que possuem maior resistência ao ácido. Posteriormente, as amostras foram lavadas em água corrente, imersas em álcool etílico, novamente colocadas no aparelho de ultrassom durante 10 minutos e então levadas a estufa por um período de 24 horas a temperatura de 110°C. Após este procedimento, as amostras foram metalizadas com ouro, utilizando o aparato Quorum, modelo Q150R ES, mostrado na Figura 24. Com o ataque químico, foi possível a verificação da forma e distribuição dos cristais formados no material após a queima.



Figura 24 – Recobrimento das amostras com uma fina camada de ouro: (a) aparato Quorum-Q150R ES, (b) amostras após o recobrimento prontas para serem analisadas

As microestruturas dos CP's foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Carl Zeiss® modelo EVO MA15, que possui acoplado um sistema de EDS, podendo assim ser utilizado também para análise composicional de regiões das amostras.

Para determinação das fases cristalinas presentes nos CP's, após a queima, foi realizada análise por DRX. Segundo Santos (2013), o mais indicado para identificação das estruturas cristalinas em materiais cerâmicos é a análise do material na forma de pó. Para que isto fosse possível, CP's queimados em 1200°C e 1240°C foram moídos em almofariz até o pó resultante ser passante em peneira granulométrica malha 325 mesh (ABNT 45 μ m). Para análise foi utilizado um difratômetro marca Panalytical, modelo EMPYREAN, com detector X'Celerator, com radiação de Cu-k α com λ = 1,54056 Á, tensão de 40KV, corrente de 30 mA e ângulo de varredura de 5° a 90° para 20, com velocidade de 2°/mim e passo de 0,02°.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos por meio da aplicação dos materiais e métodos descritos no capítulo 3.

4.1 CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Com as micrografias apresentadas no Quadro 11 foi possível conhecer a morfologia das partículas que compõem as matérias-primas utilizadas neste estudo.



Quadro 11 - Micrografias das matérias-primas em estado de fornecimento

É possível observar que o quartzo e o feldspato apresentam partículas com morfologias semelhantes e com formas irregulares, embora o quartzo apresente uma regularidade maior no tamanho de partícula, o que é decorrente de seu beneficiamento mais refinado devido sua obtenção por micronização. O caulim e a argila apresentam partículas finas, podendo ser notado que o caulim apresenta a estrutura tipicamente lamelar encontrada na literatura.

A alumina é fornecida na forma de aglomerados formados, segundo o fornecedor, de partículas com tamanho médio (D₅₀) tipicamente em torno de 1,3 μm. A wollastonita apresenta partículas aciculares que representam um problema no momento da deposição e espalhamento do pó sobre a plataforma de construção para gerar as camadas das peças.

Os resultados das análises químicas de cada uma das matérias-primas, obtidos por espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) são listadas na Tabela 5.

Óxido	s	Argila S. S.	Caulim	Feldspato P.	Wollastonita	Quartzo M.	Alumina
SiO ₂	(%)	46,6	46,6	65,4	47,3	99,8	0,1
Al ₂ O ₃	(%)	34,1	38,6	19	0,2	< 0,1	99,4
K ₂ O	(%)	0,5	0,6	11,1	-	-	-
Na ₂ O	(%)	< 0,1	0,1	2,9	-	-	-
CaO	(%)	0,1	< 0,1	0,3	46,2	-	< 0,1
TiO ₂	(%)	1,3	-	-	-	-	-
MgO	(%)	0,2	0,1	-	0,9	-	-
Fe ₂ O ₃	(%)	1,6	0,4	0,1	0,3	-	< 0,1
P ₂ O ₅	(%)	0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	-	-
SO₃	(%)	< 0,1	< 0,1	-	-	-	-
ZrO ₂	(%)	< 0,1	-	-	-	-	-
Rb ₂ O	(%)	-	-	0,1	-	-	-
SrO	(%)	-	-	-	< 0,1	-	-
MnO	(%)	-	-	-	< 0,1	-	-

Tabela 5 - Principais óxidos presentes nas matérias-primas

4.2 DESEMPENHO DAS FORMULAÇOES DE PÓS CERÂMICOS E DOS LÍQUIDOS AGLUTINANTES

4.2.1 Testes preliminares

Testes de espalhamento:

O resultado do espalhamento dos pós para as composições AVS-Q-SA e AVS-A-SA (sem a adição de aditivos) apresentados na Figura 25, revelam algumas características das camadas que estas formulações são capazes de gerar, tais como, aspecto áspero, com irregularidades e não uniforme, uma vez que possui regiões mais e menos homogêneas. Estas características tendem a afetar a integridade e a resistência das peças verdes, uma vez que a interação entre camadas deve ser prejudicada devido à grande quantidade de vazios gerados no espalhamento de cada camada.

Nota-se que os resultados obtidos no espalhamento das formulações AVS-Q-SA (Figura 25a) e AVS-A-SA (Figura 25b), são similares. Em ambos casos, há uma piora gradual de desempenho no decorrer do espalhamento na direção em que o rolo da máquina se desloca quando deposita o pó, ou seja, da esquerda para direita. Este efeito pode ser atribuído a maior quantidade de pó deslocada pelo rolo no início da construção de uma camada, uma vez que o rolo carrega todo pó necessário para gerar a camada inteira. Esta quantidade de pó levada pelo rolo tende a diminuir durante a construção da camada, e se a fluidez do pó for ruim, isto irá facilitar o surgimento de defeitos no espalhamento.

A hipótese para explicar o aumento dos defeitos durante o espalhamento, é que, conforme o pó diminui, os aglomerados de partículas cerâmicas a frente do rolo ganham liberdade devido ao alívio contínuo de peso sobre estes, e isto faz com que consigam rolar sobre a camada anterior. Isto causa uma acomodação ineficiente de partículas, que não preenchem de forma satisfatória os vazios durante o espalhamento do pó.

Os resultados mostram que estas formulações preliminares possuem características de espalhamento inadequadas para serem empregadas neste trabalho, visto que o aspecto áspero das camadas geradas deve potencializar a porosidade das peças fabricadas. Isto não é uma característica interessante quando

se almeja construir peças verdes que após o processo de queima gerem corpos cerâmicos classificados como porcelanas.



Figura 25 – Teste de deposição das composições preliminares sem a adição de aditivos: (a) AVS-Q-SA e (b) AVS-A-SA

Testes de construção de peças verdes:

Na Figura 26a é possível observar os CP's após o processo de construção, ainda imersos no leito de pó. Estes CP's foram produzidos com o uso do pó AVS-Q-SA. Na Figura 26b é possível observar que após a limpeza com pincel, os CP's tinham aparência de ser altamente porosos, o que ocorreu devido à má fluidez e capacidade de deposição que o pó AVS-Q-SA apresentou. Mas, mesmo apresentando problemas na deposição de camadas, a maior parte das peças geradas foram resistentes suficientes para suportar os esforços de limpeza.



Figura 26 - Resultados preliminares: (a) CP's imersos no leito de pó, (b) CP's após a limpeza com pincel, destaque para a alta porosidade dos CP's

4.2.2 Avaliação dos Espalhamentos das Composições AVS-A e AVS-Q

Os resultados relatados nesta seção correspondem aos testes definidos nas seções 3.2.2 e 3.2.4. Estes resultados são apresentados em conjunto devido a correlação dos materiais analisados e do método de análise que foram definidos nestes testes.

A uniformidade, regularidade e aspecto da camada de pó depositada são características importantes, uma vez que o processo de jateamento de aglutinante é conhecido por gerar peças porosas. Quanto melhor for o espalhamento, maior será o empacotamento entre partículas, e maior a densidade da peça verde, que são propriedades importantes para integridade da peça no momento da queima.

Na Figura 27 são mostrados os resultados do espalhamento do pó para a composição AVS-Q após a adição de aditivos. A formulação com adição de 1% de PEG-6000 nos elementos feldspato potássico e wollastonita é apresentada na Figura 27a, sendo possível notar uma expressiva melhora na uniformidade e diminuição das irregularidades, quando comparado com o desempenho da formulação AVS-Q-SA (Figura 25a), apresentando um aspecto mais próximo de ser liso do que de ser áspero.

Na Figura 27b é apresentado o melhor espalhamento resultante das combinações de ácido esteárico e PEG-6000, em que foi empregado 0,4% de ácido esteárico no elemento refratário em conjunto da adição de 0,6% de PEG-6000 na mistura de feldspato potássico com wollastonita. Nesta última, o espalhamento pode ser considerado uniforme, com aspecto liso com pequenas irregularidades.

Não foram verificados melhores resultados de espalhamento para valores inferiores a 0,6% de PEG-6000.







Figura 27 – Teste de deposição do pó AVS-Q: (a) com 1% de PEG-6000 e (b) com 0,6% de PEG-6000 e 0,4% ácido esteárico

Na Figura 28 são mostrados os resultados de espalhamento do pó para a composição AVS-A após a adição de aditivos. Na Figura 28a tem-se o espalhamento da formulação AVS-A com a presença de 1% de PEG-6000 na mistura de feldspato potássico com wollastonita. Na Figura 28b é apresentado o melhor espalhamento, obtido através da adição de 0,6% de PEG-6000 na mistura de feldspato com wollastonita e de 0,4% ácido esteárico ao elemento refratário, no caso, a alumina.

Direção de deslocamento do rolo da máquina durante o espalhamento



(c)

Figura 28 - Teste de deposição do pó AVS-A: (a) com 1% de PEG-6000 e (b) com 0,6% de PEG-6000 e 0,4% ácido esteárico

A melhora da uniformidade do espalhamento apresentada na Figura 27b e na Figura 28b, em relação as formulações sem aditivos (Figura 25a e Figura 25b), ocorreu devido a inserção do PEG-6000. Pode ser verificado a partir das micrografias da Figura 29, que o PEG-6000, além de contribuir para plasticidade do material durante o processo de secagem, também desempenha a função de aglutinante após a secagem. Este efeito aglutinante, notado na Figura 29b, faz com que o efeito negativo das partículas de wollastonita (com forma acicular) seja amenizado, uma vez que são formados pequenos aglomerados da mistura de finas partículas de feldspato com wollastonita. Estes aglomerados, observados na Figura 29a, embora não tenham formatos ideais para deposição e espalhamento, são mais favoráveis do que os formatos de agulhas tipicamente apresentados pelas partículas de wollastonita.

Os resultados de depositabilidade/espalhamento de ambos materiais (AVS-Q e AVS-A) são similares, sendo observado que a melhora adicional apresentada na Figura 27b e na Figura 28b, em relação as formulações com 1% de PEG-6000, é

atribuída a ação do ácido esteárico desempenhando a função de lubrificante, diminuindo o atrito entre partículas.



Figura 29 – Micrografias do pó resultante da mistura F+W+PEG-6000 após peneiramento em peneira granulométrica #325: (a) destaque para os aglomerados de pó fino que foram formados pela mistura e (b) destaque para a ação aglutinante desenvolvida pelo PEG-6000 após a secagem

4.2.3 Avaliação de Jateabilidade do Líquido Aglutinante

O primeiro líquido avaliado foi o DEX-20, composto por água deionizada, dextrina e sacarose. Ao iniciar o breve processo de limpeza (pré-definido pelo *software* da máquina¹) que é executado antes da construção de uma peça qualquer, notou-se que o líquido DEX-20 não era jateado, ocorrendo a formação de gotas sob o cabeçote. Isto gerou sobreaquecimento, causando a interrupção do processo de construção pelo programa da máquina. Acredita-se que o sobreaquecimento ocorreu visto que, mesmo os resistores sendo seletivamente acionados, o líquido aglutinante não era jateado.

O segundo líquido testado foi o DEX-10. Este passou pela etapa de limpeza pré-definida pela máquina, permitindo o início da construção dos modelos. Uma vez que os modelos projetados para este teste possuíam 7 mm de espessura, foram previstas, no planejamento de processo, a execução de 70 camadas (100 µm cada). Foi notado que por volta da camada de número 40, o cabeçote começou a apresentar

¹ Este procedimento de limpeza é diferente do processo de purga descrito na seção 3.3.2, realizado para retirada da tinta presente no interior de um cabeçote novo. O processo de limpeza pré-definido corresponde a execução de alguns jatos, que são purgados antes do início da construção de peças pela máquina.

falhas de jateamento sobre o leito, em faixas específicas, e essas falhas possuíam um padrão que permaneceu durante todo processo de construção dos CP's. Inicialmente, acreditou-se que isso tenha ocorrido por entupimento ou queima dos resistores correspondentes aos furos do cabeçote que realizam o jateamento daquelas faixas. Ao fim da impressão da primeira batelada de peças, retirou-se o cabeçote e foi observado que uma quantidade significativa de pó havia aderido ao cabeçote, conforme apresentado Figura 30b.





Figura 30 – Cabeçote de jateamento C4800A: (a) antes do uso e (b) sujo após a conclusão da construção de peças

Analisando o ocorrido, constatou-se que, no momento em que o líquido incide no leito de pó, uma pequena parcela de pó é ejetada do leito, e parte deste pó acaba indo em direção ao cabeçote. Como durante o processo o cabeçote fica untado com solução de dextrina, que possui um grande poder adesivo, o pó suspenso acaba por aderir, e o problema é agravado no decorrer da execução do processo.

A solução encontrada foi realização da limpeza do cabeçote a cada camada construída. Com isso, elaborou-se um sistema de limpeza composto por três estágios, apresentado na Figura 31. O sistema foi montado em um espaço que há no lado direito da máquina, que é por onde o cabeçote passa antes da realização do jateamento sobre o leito de pó, conforme pode ser visto na Figura 31a.

No primeiro estágio (Figura 31b), o cabeçote passa por cerdas úmidas de água, retirando o excesso de pó e umidificando o cabeçote para que a dextrina não seque. No segundo estágio (Figura 31c), o cabeçote passa por uma boina giratória (acoplada a um motor com controle externo ao da máquina Zprinter 310 Plus) composta por finas cerdas poliméricas (utilizadas para pintura), que devem retirar quaisquer sujeiras que permaneçam, e, na terceira etapa (Figura 31d), o cabeçote passa por uma esponja úmida com água que finaliza a limpeza.



Figura 31 – Sistema de limpeza de cabeçotes de jateamento: (a) posição de instalação na máquina, (b) 1º estágio de limpeza, (c) 2º estágio de limpeza e (d) 3º estágio de limpeza

Após a construção do sistema de limpeza, as situações de aglomeração de pó no cabeçote foram sanadas, tendo como resultado a membrana do cabeçote completamente limpa após a realização de cada camada.

O teste do líquido DEX-10 ocorreu com sucesso no jateamento, sem entupimentos e com boa fidelidade a forma das fatias 2D geradas no planejamento do processo, o que pode ser visto na Figura 32. Após 24h de permanência na cuba de construção, o modelo verde obtido apresentou trincas. Estas trincas foram atribuídas a pequena plasticidade do conjunto pó/aglutinante, que não foi suficiente para suportar a retração de secagem dos modelos construídos.





Figura 32 - Teste de jateabilidade da solução DEX-10 sobre o pó AVS-Q: (a) imagem do leito de pó após o jateamento de uma camada do conjunto de CP's e (b) destaque das trincas após secagem das peças verdes

O teste do terceiro líquido (DEX-11), também ocorreu com sucesso no jateamento, sem entupimentos, com boa fidelidade a geometria do modelo pretendido. O diferencial desta solução foi sua capacidade em fazer com que as peças suportassem a retração de secagem, conforme pode ser visto na Figura 33. Na Figura 33b, as peças construídas estão imersas no leito de pó, e ao redor delas é possível notar espaços entre elas e o leito de pó, que são causados pela retração das peças. Esta capacidade plástica foi atribuída ao aumento de 1% em massa do percentual de

dextrina da solução, que embora pareça ser pequeno, devido à baixa densidade da dextrina, representa uma grande diferença no volume.



(a)



Figura 33 - Teste de jateabilidade da solução DEX-11 sobre o pó AVS-Q: (a) imagem do leito de pó após o jateamento de uma camada do conjunto de CP's e (b) destaque da retração dos CP's após secagem no leito de pó

Como pode ser observado na Figura 34, o quarto líquido testado (DEX-12) não apresentou resultados satisfatórios no jateamento. Diferente da situação em que o cabeçote foi obstruído pelo pó suspenso no ar (Figura 30b), as faixas de líquido começam com jateamento uniforme e terminam com falhas. Isto fica mais evidente nos modelos que são construidos na horizontal (destacados na Figura 34), que sofreram maior efeito do estresse do cabeçote e do líquido aglutinante. No decorrer do processo, a temperatura no cabeçote aumenta progressivamente, assim como as falhas de impressão, até o momento que o *software* da máquina acusa sobreaquecimento do cabeçote e encerra o processo.



Figura 34 - Teste de jateabilidade da solução DEX-12 sobre o pó AVS-Q destacando as falhas de jateamento nas peças mais a direta

Com os resultados de jateamento obtidos, foi concluído que a solução DEX-20 e DEX-12 são inadequadas para serem empregadas no cabeçote de jateamento C4800a, uma vez que causam sobreaquecimento do cabeçote, gotejamento e falhas de impressão.

Por outro lado, os líquidos DEX-10 e DEX-11, apresentaram jateamento uniforme, sem falhas ou sobreaquecimento. Entretanto, a solução DEX-10 não foi capaz de manter a integridade da peça verde durante a secagem, ficando como alternativa a ser testada em outros materiais.

A solução DEX-11, apresentou o melhor resultado, garantindo a fidelidade da forma da peça após a secagem. A partir dos resultados apresentados, a solução DEX-11 foi a escolhida para atuar como líquido aglutinante dos CP's construídos neste trabalho.

4.2.4 Interação Pó/Líquido Aglutinante

Como observado na seção anterior a formulação AVS-Q apresentou boa interação com o aglutinante, em especial com o DEX-11. Quando este mesmo aglutinante foi testado com a formulação AVS-A, outro comportamento foi observado. A partir do momento em que o líquido foi jateado pelo cabeçote, formou-se sobre o leito de pó da formulação AVS-A pequenas gotas de líquido, que levavam muito tempo para permear entre as partículas do pó. Esta demora, faz com que antes do líquido permear no pó, este seja empurrado para longe da região que deveria molhar, através da ação do rolo laminador durante o espalhamento da próxima camada de pó. Este comportamento se deve a forte adsorção do ácido esteárico à alumina, que resultou em um pó cerâmico hidrofóbico a ponto de não permitir que nenhuma das formulações de líquidos aglutinantes desenvolvidas neste trabalho, permeasse entre as partículas do pó de forma viável a promover a aglutinação. Este comportamento de adsorção não foi apresentado pela formulação AVS-Q

Na Figura 35 é possível comparar o resultado da interação entre pó e líquido aglutinante após o jateamento sobre as composições AVS-A e AVS-Q. Na Figura 35a pode-se observar que no pó AVS-A houveram regiões em que ocorreu acúmulo de líquido devido à dificuldade em permear pelo leito de pó, nota-se também que gotas de camadas anteriores foram empurradas para fora do contorno da peça, o que deve

causar danos a geometria da peça e descontrole do processo. Na Figura 35b nota-se que não houve rejeição do líquido, o que permitiu a correta aglutinação das partículas.





A hipótese levantada para o ocorrido é que houve adsorção física do ácido esteárico sobre a alumina, e para o quartzo isto não aconteceu. Segundo Baltar et al. (2002), qualquer superfície carregada eletricamente é atraente para um coletor que possua carga elétrica contrária, e uma característica da adsorção física é a baixa energia de adsorção e pouca seletividade. A densidade de adsorção sobre o sólido é refletida na hidrofobilização da superfície das partículas de alumina, causada pela cadeia hidrocarbônica que constitui o ácido esteárico. Para a situação com quartzo, o ácido esteárico permanece apenas misturado ao pó, tendo efeito hidrofóbico muito inferior, uma vez que a área superficial do pó, que possui ácido esteárico, é muito menor.

Embora a formulação AVS-A (com alumina CT3000-SG como elemento refratário) tenha apresentado bons resultados de espalhamento, esta composição foi considerada inadequada para processamento via jateamento de aglutinante com o emprego de solução aquosa de dextrina como ligante.

4.2.5 Análise Granulométrica do Pó

A análise granulométrica sobre a composição que apresentou melhor espalhamento e interação com o líquido aglutinante (formulação AVS-Q) é apresentada na Figura 36. Nesta figura são apresentadas as curvas de distribuições granulométricas dos elementos que compõem a "mistura de base", isto é, argila São Simão, caulim, e F+W+PEG-6000, sendo também observado a do quartzo micronizado com ácido esteárico.



Figura 36 – Distribuição dos tamanhos de partículas dos elementos compõem o pó AVS-Q: (a) argila São Simão, (b) caulim, (c) F+W+PEG-6000 e (d) quartzo micronizado + ácido esteárico

Na Tabela 6 são apresentados os valores de D₁₀, D₅₀ e D₉₀ dos componentes que compõe a formulação AVS-Q. Analisando os dados que geraram a Figura 36a, Figura 36b e Figura 36c em conjunto com a Tabela 6, pode-se observar que os elementos argila São Simão e caulim possuem os maiores valores da distribuição fracionada da "mistura de base" para faixas menores de tamanhos de partículas (~4 µm). Por outro lado, a mistura F+W+PEG-6000 possuem os maiores valores da distribuição fracionada para um valor maior (~26 µm). Isto justifica o caráter bimodal apresentado pelas partículas que compõem a "mistura de base", ilustrado na Figura 37.

Material	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (µm)
Argila São Simão	2,07	7,8	32,33
Caulim	1,58	5,44	27,70
F+W+PEG-6000	1,98	12,07	38,89
Quartzo M. + Ácido Esteárico	1,07	6,01	15,24

Tabela 6 – Distribuição de tamanho de partícula acumulado D_{10} , D_{50} e D_{90} dos elementos que compõem o pó AVS-Q



Figura 37 - Distribuição de tamanho de partículas do pó correspondente a "mistura de base"

Conforme observado na Figura 38, após a inserção do quartzo micronizado a mistura deixou de ter caráter bimodal e passou a apresentar comportamento unimodal. Isso ocorreu, pois, o quartzo corresponde a uma parcela significativa dos elementos que compõem a formulação, e a distribuição dos tamanhos de partículas apresentadas pelo quartzo micronizado com ácido esteárico preenche o espaço deficiente entre as modas apresentadas pela distribuição fracionária da "mistura de base".



Figura 38 – Distribuição de tamanho de partículas do pó AVS-Q

Na Tabela 7 são apresentadas as características granulométricas da "mistura de base" e da formulação AVS-Q pronta para ser processada. De acordo com os dados apresentados, a moda que compreende as partículas mais finas da "mistura de base" apresenta valores de tamanho modal de 3,89 μ m e a moda que representa as partículas mais grossas têm tamanho modal de 26,16 μ m. Como pode ser observado na Figura 36d, o quartzo micronizado com ácido esteárico possui pelo menos 65% de partículas com tamanhos compreendidos entre 3 μ m e 19 μ m, e, devido a isto, sua inserção na mistura afeta de forma significativa a distribuição de tamanho de partículas do pó AVS-Q, passando a ser monomodal.

Pós facilmente moldáveis apresentam valores de largura de distribuição *Sw* próximo a 2 enquanto aqueles que apresentam uma moldabilidade difícil apresentam valores entre 4 e 5 (ARIAS-SERRANO et al., 2016). Segundo Gołombek et al. (2011), uma distribuição relativamente larga, isto é, próxima a 2, é interessante, uma vez que as partículas pequenas irão se ajustar preenchendo os vazios entre as partículas maiores.

Como pode ser visto na Tabela 7, o pó da composição AVS-Q apresentou valor do parâmetro *Sw* de 2,16. Isto compreende uma distribuição com larga faixa de tamanhos de partículas, que por sua vez deve possuir uma melhor taxa de empacotamento em relação a pós com faixa estreita de distribuição. Isto atende o sugerido por LIU et al (2006) (seção 2.2.4), sendo considerado uma distribuição granulométrica satisfatória para aplicação no princípio de jateamento de aglutinante, resultando em peças verdes mais densas.

Material	D _m (µm)	D₁₀ (µm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	D _{M1} (μm)	D _{M2} (µm)	Sw
Mistura de Base	15,10	1,95	8,33	36,01	3,89	26,16	2,02
AVS-QTZ	12,93	1,97	7,46	30,04	7,78		2,16

Tabela 7 – Características granulométricas dos pós AVS-Q e "mistura de base"

Nota:

Dm é o diâmetro médio das partículas

D10, D50 e D90 correspondem, respectivamente, os tamanhos de partículas de 10, 50 e 90% na curva acumulada DM1 e DM2 são os tamanhos modais

Sw corresponde ao parâmetro de largura de distribuição (inclinação da distribuição cumulativa normal)

O pó AVS-Q apresentou D₅₀ e D₉₀, respectivamente de 7,46µm e 30,04µm. Segundo UTELA et al. (2008), partículas de tamanhos >5 µm podem ser depositadas a seco, sendo que tamanhos maiores do que 20 µm limitam as possibilidades de espessura de camada. Entretanto, partículas maiores facilitam a infiltração do líquido aglutinante, o que é importante uma vez que neste estudo o material ligante está no líquido a ser jateado.

Outra característica importante é que o tamanho D₉₀ da distribuição de tamanho de partículas apresentada pelo pó AVS-Q também atende o sugerido por autores como Ipar et al. (2012), que propõem que o tamanho de partícula seja no mínimo três vezes menor do que a altura de camada configurada para produzir peças. Neste estudo, a altura de camada programada foi de 100 µm.

4.3 CONSTRUÇÃO E PÓS-PROCESSAMENTO DOS CP'S

Conforme relatado no Capítulo 3, neste estudo, somente a formulação AVS-Q foi empregada para produzir os CP's empregados nas análises finais do trabalho.

Na Figura 39 são apresentados os modelos após a secagem em estufa, prontos para realização da limpeza com auxílio de um pincel e ar comprimido. Na primeira fileira estão os CP's fabricados com saturação configurada em 150% e abaixo estão aqueles com saturação configurada em 100%. Visualmente é possível verificar que os

corpos fabricados com saturação maior tiveram retração maior (maior espaçamento entre o leito de pó e o modelo verde).



Figura 39 – CP's construídos com a formulação AVS-Q e com saturação de 100 e 150% após a secagem em estufa, ainda sobre os blocos de madeira, prontos para o processo de limpeza

Os CP's gerados com saturação configurada em 100% não apresentaram defeitos visíveis (rachaduras, trincas ou empenamento), sendo que o pó sobressalente foi removido facilmente apenas com a aplicação de ar comprimido.

Uma característica que chamou atenção, mostrada na Figura 40, foi o abaulamento das extremidades dos CP's construídos com 150% de saturação, o que pode ser atribuído ao empenamento do modelo durante a construção (em destaque na figura). Este empenamento foi notado desde a construção da primeira camada até mais ou menos a vigésima camada, seguindo até a camada final de número 70 sem empenar. Uma hipótese para este comportamento é que até meados da vigésima camada, a peça não possuí apoio lateral suficiente para conter o empenamento. Outra característica notada foi o acúmulo ou excesso de pó agregado embaixo e nas laterais das peças, causado pelo líquido que emana para o pó seco ao redor da peça em construção (isto não foi notado nas peças produzidas com saturação em 100%).



Figura 40 – Características dos CP's verdes construídos com saturação de 150%

Na Figura 41 são apresentados os CP's, após o processo de limpeza, posicionados dentro do forno sobre os tijolos de alta alumina, prontos para serem queimados.



Figura 41 – CP's posicionados no forno prontos para a queima: a esquerda estão os modelos com 100% de saturação e a direita com 150%

Os CP's fabricados com 100% de saturação, não apresentaram empenamentos, trincas ou delaminações. As formas destes CP's se mantiveram fiéis ao projeto CAD 3D, entretanto sofreram variações dimensionais causadas pela retração, que geralmente ocorre durante a queima de peças cerâmicas.

Como previsto na seção 3.5, durante a queima alguns CP's aderiram em seus substratos, mas com este sendo composto por uma mistura de caulim com quartzo, foi possível retirar facilmente o substrato grudado nas peças. Sendo necessário apenas executar um processo de limpeza leve em água corrente com o auxilido de uma escova utilizada para higiene bucal. Na Figura 42, é observada uma situação em que o substrato grudou em uma peça construída com parâmetro de saturação configurado para 100%, levada ao forno em 1240°C.



Figura 42 – Substrato aderido na superfície inferior da peça após o processo de queima

As peças produzidas com 150% de saturação não apresentaram trincas na superficie superior (Figura 43a). Entretanto, apresentaram trincas na porção inferior (Figura 43b), delaminações entre camadas, empenamentos, e deformidades de forma caracterizadas por abaulamento das arestas inferiores (Figura 43c). Tais problemas só puderam ser notados após a queima, com exceção do abaulamento das arestas, que ocorreu devido ao empenamento das extremidades das peças durante a construção (em destaque na Figura 40).



Figura 43 – Defeitos apresentados pelos CP's com 150% de saturação após o processo de queima

As deformações foram atribuídas ao excesso de líquido aglutinante, a capilaridade durante a secagem, e a extração dos componentes orgânicos durante a

queima. Observa-se na Figura 44 que as trincas surgiram entre camadas em regiões de alta porosidade, migrando para outros sítios de porosidade entre camadas, até chegar na superfície da peça, o que indica um possível caminho de fuga de gases durante a queima.



Figura 44 – Origem das trincas das peças processadas com saturação de 150%, vista do plano X-Z de construção

Os aspectos apresentados pelos CP's construídos com 150% de saturação inviabilizam sua aplicação na construção de peças mecânicas devido à impossibilidade de prever estes defeitos durante a etapa de projeto de uma peça qualquer. Devido estes resultados, os CP's construídos com 150% de saturação não seguiram para as análises de caracterizações.

Os efeitos negativos observados nos CP's construídos com saturação configurada em 150% não ocorreram durante a queima dos CP's feitos com 100% de saturação.

4.4 CARACTERIZAÇÕES DOS CORPOS DE PROVA APÓS A QUEIMA

4.4.1 Retração Linear (RL)

Pode-se observar na Figura 45 uma grande diferença nas dimensões dos CP's processados em diferentes temperaturas. O aumento da temperatura de queima favoreceu o desenvolvimento de fase líquida, causado pela fusão progressiva de

alguns minerais presentes na composição. É sabido que a fase líquida é responsável pela redução da porosidade e, em consequência disto, do aumento da retração linear por forças de capilaridade.



Figura 45 – Retração dos CP's da formulação AVS-Q queimados em diferentes temperaturas

A retração linear que ocorreu para a largura e para o comprimento (considerando a mesma temperatura de queima) resultou em valores percentuais próximos, o que é decorrente da uniformidade da densidade das camadas no plano X-Y. Os valores de retração linear podem ser observados na Figura 46. Já os valores encontrados no sentido da espessura são maiores, resultando em retração linear de 28,69 \pm 1,16% e 36,19 \pm 1,11%, respectivamente, para as temperaturas de 1200°C e 1240°C.



Figura 46 – Retração linear dos CP's da formulação AVS-Q queimados a 1200ºC e 1240ºC
A diferença nos valores de retração linear está ligada ao método de construção dos CP's, sendo que o espalhamento do pó no plano X-Y é uniforme, o que ocasiona retrações similares no sentido do comprimento e da largura. Diferente do que ocorre no sentido do eixo Z (Figura 47), em que ocorre a formação de poros entre camadas, decorrentes provavelmente do acúmulo de aglutinante e/ou da baixa interação entre camadas. Conforme a temperatura sobe, estes poros tendem a fechar e a retração em Z tende a aumentar. Mais detalhes sobre a porosidade entre camadas são relatados nas próximas seções.



Figura 47 – Retração linear da espessura (eixo Z) dos CP's queimados a 1200ºC e 1240ºC

4.4.2 Absorção de Água (AA), Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA)

Uma das classificações usuais de materiais cerâmicos leva em conta o seu nível de absorção de água (AA). No caso das porcelanas, é apresentado como um fator decisivo, uma vez que são consideradas porcelanas aqueles materiais que possuem até 0,5% de AA. Entretanto, este fator está fortemente correlacionado com a densidade aparente (DA) e a porosidade aparente (PA) do material após o ciclo de queima. Sendo que uma PA pequena, deve gerar baixa AA, o que também está atrelado ao aumento da densidade do material com o aumento da temperatura durante o ciclo de queima.

Na Tabela 8 são apresentados os valores de AA, PA e DA obtidos pelos CP's produzidos com o material AVS-Q, com 100% de saturação, com ciclo de queima com patamares nas temperaturas de 1200°C e 1240°C.

Composição	Características cerâmicas	Temperatura de queima (ºC)	
		1200	1240
AVS-Q	AA (%)	10,65 ± 0,50	0,13 ± 0,03
	PA (%)	$20,84 \pm 0,84$	$0,29 \pm 0,06$
	DA (g/cm³)	1,96 ± 0,02	2,30 ± 0,01

Tabela 8 – Características obtidas pelos CP's queimados a 1200ºC e 1240ºC

Na Figura 48 é possível observar que o aumento da temperatura de queima em 40°C causou grande efeito nas propriedades dos CP's. Houve uma queda considerável no nível de AA (Figura 48a) e PA (Figura 48b) apresentados pelos CP's, o que justifica o notável aumento de densidade aparente apresentado na Figura 49 (destaque da diferença de porosidade para cada valor de densidade).



Figura 48 – Propriedades apresentadas pelos CP's produzidos com o pó AVS-Q queimados a 1200°C e 1240°C: (a) AA e (b) PA

Analisando a Figura 48a pode-se concluir que os CP's construídos com a formulação AVS-Q, com 100% de saturação queimados a 1200°C que obtiveram a propriedade de absorção de água de 10,65 \pm 0,50% se encaixam na categoria de faianças dentro da classificação de materiais cerâmicos citada por Motta et al. (2001). Já os CP's queimados a 1240°C obtiveram absorção de água de 0,13 \pm 0,03%, sendo

classificados como porcelanas, visto que admitem menos de 0,5% de absorção de água.



Figura 49 – Densidade aparente dos CP's produzidos com o pó AVS-Q, queimados a 1200°C e 1240°C

Uma característica interessante apresentada pelos CP's, foi a existência de porosidade preferencial entre camadas, ilustrada pela Figura 50, resultando em corpos cerâmicos com diferentes características de porosidade em diferentes orientações. Isto faz com que no eixo Z as peças possuam porosidade menor do que nos eixos X ou Y de construção, uma vez que a conexão entre os poros ocorre predominantemente no plano X-Y, na região de "fronteira" entre camadas. Pode-se observar também que a região da camada apontada na figura, é coerente com a espessura programada para construção das peças (100 µm), uma vez que os CP's sofreram retração na espessura de 28,69 ±1,16% quando queimados a 1200°C.



Figura 50 - Características da porosidade apresentada pelos CP's da formulação AVS-Q queimados a 1200°C

Na Figura 51a, é apresentada a porosidade entre camadas das peças queimadas em 1200°C. É possível verificar na Figura 51b que os poros são conectados, o que explica a alta absorção de água apresentada pelos CP's.



Figura 51 – Aspectos da porosidade obtida pelos CP's da formulação AVS-Q queimados a 1200°C no plano Y-Z de construção: (a) presença de porosidade orientada, (b) conexão entre poros

Na Figura 52a é apresentada a porosidade no plano X-Y das camadas dos CP's queimados em 1200°C (mais no meio de uma camada). Já a Figura 52b mostra a porosidade também no plano X-Y, mas na região entre camadas. Como pode-se observar, há uma densidade cerâmica significativamente maior no meio de uma camada, do que a notada na região entre camadas (Figura 52b). Os poros presentes no meio das camadas, apresentam formato tendendo a ser circular, já os poros presentes nas regiões entre camadas são interconectados, típicos de porosidade aberta. Para obtenção destas imagens as amostras foram lixadas em um plano auxiliar levemente inclinado em relação ao plano X-Y de construção da peça. Desta forma foi possível observar a transição entre camadas, o que permitiu obter maiores informações sobre o aspecto da porosidade entre camadas.





Figura 52 – Aspectos da porosidade obtida pelos CP's da formulação AVS-Q queimados a 1200°C no plano X-Y de construção: (a) na região com maior densidade, tendendo a porosidade fechada e (b) na região entre camadas, com poros interconectados e porosidade aberta

As peças queimadas a 1240°C apresentaram distribuição de poros mais homogênea, sendo complexa a diferenciação das regiões da camada e entre camadas, conforme pode ser visto na Figura 53a e na Figura 53b. Os poros são arredondados, envoltos pela matriz cerâmica, caracterizando uma porosidade fechada, tipicamente encontrada em porcelanas, o que justifica os baixíssimos valores de absorção de água e porosidade aparente.



(a)



Figura 53 – Aspectos da porosidade obtida pelos CP's da formulação AVS-Q queimados a 1240°C no plano Y-Z de construção: (a) distribuição uniforme de poros e (b) poros fechados arredondados

Visualizando os CP's em outra orientação, no plano X-Y de construção, conforme mostrado na Figura 54a e na Figura 54b, foram notadas as mesmas características observadas no plano Y-Z de construção apresentadas na Figura 53a e na Figura 53b, ou seja, porosidade fechada com poros arredondados.

Diferente do apresentado pelas peças queimadas a 1200°C, não foi possível distinguir camadas, o que sugere que a densificação gera a uniformização das camadas. Entretanto, é possível observar que os poros apresentados pelos CP's, queimados a 1240°C, no plano X-Y são menores do que os encontrados no plano Y-Z. A explicação é a maior densidade em X-Y, do que em X-Z ou Y-Z no momento da construção dos modelos.



Figura 54 – Aspectos da porosidade obtida pelos CP's da formulação AVS-Q queimados a 1240°C no plano X-Y de construção: (a) distribuição de poros, (b) poros fechados arredondados envoltos por matriz cerâmica

4.4.3 Flexão em Três Pontos

Dorey et al. (2002) discutem a correlação entre porosidade aparente e a resistência a flexão, concluindo que o aumento do número de poros e/ou do tamanho dos poros diminuem a resistência a flexão. Isto está atrelado a densidade das peças, pois quando a densidade aparente diminui, aumenta a porosidade aparente, e em consequência, diminui a resistência a flexão.

No gráfico da Figura 55, pode ser observado que, de fato, a resistência a flexão foi menor para os CP's que apresentaram maior porosidade (queimados a 1200°C) do que para os CP's com menor porosidade (queimados a 1240°C), sendo que a tensão de ruptura foi de 33,35±1,88 MPa e 51,50±4,55 MPa, respectivamente.



Figura 55 – Tensão de ruptura a flexão dos CP's produzidos com o pó AVS-Q com saturação de 100%

Embora o método estatístico proposto pela norma ASTM C674-14a para definição da tensão de ruptura a flexão seja comumente utilizado, autores como Babu e Jayabalan (2009) questionam este método, e afirmam que a média dos resultados experimentais não descreve satisfatoriamente o comportamento deste tipo de material, sendo mais adequado a análise atráves da distribuição de Weibull que descreve a resistência de ruptura a flexão em termos de uma função de confiabilidade.

Conforme proposto e detalhado no item 3.6.5, os CP's classificados como porcelana foram replicados para análise da tensão de ruptura a flexão utilizando a distribuição de Weibull. Na Figura 56, são apresentadas as réplicas dos CP's obtidos através do processamento do pó AVS-Q, com saturação em 100% e patamar de queima em 1240°C, das quais foram escolhidos 12 CP's.





Na Figura 57 é apresentada a distribuição de Weibull, em que pode ser observado que a tensão de ruptura a flexão característica do material é de 53,56 MPa. Este valor é muito próximo do valor de tensão de ruptura encontrado para os CP's analisados conforme a norma de flexão, com a aplicação da média dos valores experimentais (51,50±4,55 MPa).

Segundo Ćurković et al. (2010), o módulo de Weibull pode ser usado para descrever a variabilidade da resistência a flexão dos CP's e também a homogeneidade do material testado. Para Quinn (1991), valores de módulo de Weibull superiores a 10 indicam um bom material cerâmico. Johnson (1983) relata que a maioria dos materiais cerâmicos apresentam valores de módulo de Weibull na faixa de 5 a 15. Os CP's construidos com a formulação AVS-Q, com 100% de saturação e queimados a 1240°C, classificados como porcelana, obtiveram valor de módulo de Weibull de 12,38, portanto estão dentro do intervalo típico dos materiais cerâmicos.



Figura 57 – Distribuição de Weibull de probabilidade de falha dos CP's da formulação AVS-Q queimados a 1240°C

Na Figura 58, é possível observar que o material tem alta confiabilidade à aplicação de tensões com valores menores ou iguais a 44,09 MPa, apresentando baixa probabilidade de falhar. Para ser mais exato, ao atribuir níveis de confiabilidade de 0,90 e 0,99, fazendo uso da equação 3.11, foram obtidos 44,66 MPa e 36,94 MPa, respectivamente. Ou seja, o material possui 90% de probabilidade de romper em tensões iguais ou superiores a 44,66 MPa e 99% de probabilidade que a ruptura ocorra para valores iguais ou superiores a 36,94 MPa. Desta forma pode-se afirmar que em tensões abaixo de 36,94 MPa o material possui apenas 1% de probabilidade de romper.



Figura 58 – Probabilidade de sobrevivência dos CP's da formulação AVS-Q em função da tensão de ruptura a flexão

4.4.4 Microestrutura

Na Figura 59a é apresentada uma micrografia de um CP feito com o material AVS-Q a 1200°C, em que é possível observar a presença dos elementos comumente encontrados na estrutura cristalina de porcelanas, são eles o quartzo (Q), a mulita primária (MP) e mulita secundária (MS). Nesta imagem fica evidente a influência da mudança reversível de fase do quartzo, que causa o destacamento da partícula de quartzo da matriz vítrea.

Ainda na Figura 59a, no canto inferior esquerdo da imagem, é apresentada uma região que reagiu de forma diferente das outras com o ácido fluorídrico, esta região está indicada pela letra "A". Com a realização de uma análise por EDS desta região, obteve-se o espectro apresentado na Figura 59b, que apresenta picos nas faixas correspondentes ao sódio, cálcio, silício e alumina. O pico correspondente ao ouro surgiu devido ao recobrimento das amostras para que se tornassem condutoras de eletricidade.

Comparando o espectro da região "A", com outro espectro que corresponde a fase anortita (destacado com borda vermelha na Figura 59b), encontrado no estudo de Partyka e Leśniak (2016), e tendo base nos espectros da Figura 4 apresentados na seção 2.1.4 deste trabalho, pode-se dizer que a região "A" é composta por silicato de alumínio com íons de sódio e cálcio, que sugere a presença da fase cristalina anortita na estrutura do material analisado. Sendo necessário o emprego de outra técnica de análise para identificar se este silicato possui fase cristalina ou se é amorfo. A existência de um pico na faixa correspondente ao sódio pode indicar a presença de outras fases cristalinas além da anortita, como por exemplo a albita.

Na Figura 60 é mostrada a microestrutura de CP's queimados a temperatura de 1240°C. Nesta imagem, os elementos típicos de porcelanas também podem ser observados, com destaque da presença de uma maior quantidade de mulita secundária, que deve contribuir para o aumento da resistência mecânica dos modelos.



Figura 59 – Microestrutura dos CP's produzidos com o pó AVS-Q, com saturação de 100% e queimados a 1200°C: (a) micrografia com ampliação de 15.000 vezes, (b) comparação do espectro da região "A" com um espectro correspondente a fase cristalina de anortita



Figura 60 – Microestrutura dos CP's produzidos com o pó AVS-Q, com saturação de 100% e queimados a 1240°C, ampliação de 10.000 vezes

Os resultados da análise de difração de raios X apresentados na Figura 61, confirmam a presença da fase cristalina de anortita tanto nos CP's queimados a 1200°C, quanto nos processados a 1240°C. Também podem ser observados pequenos picos que indicam a presença de albita e que, com o aumento da

temperatura, houve um pequeno aumento da intensidade dos picos de mulita, seguido de uma pequena diminuição da intensidade dos picos de quartzo.



Figura 61 - Difração de raios X do CP's construídos com a formulação AVS-Q, com 100% de saturação, queimados em 1200°C e 1240°C

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho, o uso de solução de dextrina como agente aglutinante obteve um bom desempenho no processamento de uma formulação de porcelana, permitindo construir peças verdes com resistências suficientes para suportar os esforços envolvidos no pós-processamento dos CP's. As soluções DEX-10 e DEX-11, apresentaram desempenho satisfatório quanto a capacidade de serem jateadas por um cabeçote com atuação térmica. Entretanto, apenas a solução DEX-11 (contendo 11,66% de dextrina, 11,66% de isopropanol e 76,68% de água deionizada) conferiu as peças verdes resistência suficiente para serem pós processadas.

O processamento da formulação AVS-Q, com o uso da solução DEX-11 como ligante, foi compatível ao princípio de jateamento de aglutinante e permitiu a obtenção de corpos cerâmicos classificados como porcelana após o processo de queima. Já a formulação AVS-A apresentou um comportamento hidrofóbico, impedindo que o líquido jateado permeasse entre as partículas promovendo a aglutinação. Desta forma, a formulação AVS-A requer mais estudos para ser processada adequadamente.

Os CP's construídos com o pó AVS-Q, com a solução DEX-11 e com a saturação programada para 150% apresentaram desvios de forma, empenamentos, delaminações entre camadas e trincas. Estes defeitos foram atribuídos, em grande parte, a maior quantidade de agente aglutinante presente nas amostras, que provoca a produção de uma maior quantidade de gases durante a queima dos materiais orgânicos. Os CP's produzidos com os mesmos materiais, porém com saturação programada em 100%, geraram corpos cerâmicos satisfatórios, não apresentando nenhum dos defeitos citados acima.

No processo de queima, a temperatura de patamar de sinterização apresentou grande influência na absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA). Como foi visto, para as queimas realizadas a 1200°C, os CP's apresentaram uma AA de ~10%, PA de ~21% e DA de ~1,96 g/cm³. Estes valores apresentaram grande diferença em relação as queimas realizadas a 1240°C, em que

foram alcançadas propriedades de AA (~0,1%), PA (~0,3%) e DA (~2,3 g/cm³) coerentes com as porcelanas. No entanto, o processo de densificação que diminuiu a AA e PA, causou um aumento na retração linear, o que geralmente ocorre no processo de queima de cerâmicos.

A adição de wollastonita a formulação aumentou a complexidade da adequação das composições de pós cerâmicos ao princípio de jateamento de aglutinante. Isto ocorreu, pois, o formato acicular de suas partículas requereu um método de preparo diferenciado para amenizar o efeito de ancoramento das partículas de wollastonita, de forma a permitir um espalhamento satisfatório.

Como esperado a adição de wollastonita diminuiu a temperatura de sinterização da formulação AVS-Q, permitindo, alcançar as características típicas de porcelanas já em 1240°C. Esta diminuição foi considerável, visto que nos estudos de referência que utilizaram a mesma base de materiais, porém sem a adição de wollastonita, as características de porcelanas foram alcançadas em temperaturas entre 1300°C e 1400°C.

A resistência a ruptura a flexão também foi afetada com o aumento da temperatura de queima, sendo observados valores de 33,35±1,88 MPa e 51,50±4,55 MPa, para as temperaturas de 1200°C e 1240°C, respectivamente. Realizando a análise da distribuição de Weibull das tensões de rupturas, obteve-se um módulo de Weibull de 12,38, coerente com a maioria dos materiais cerâmicos.

Foram observadas na microestrutura dos CP's queimados tanto em 1200°C, quanto em 1240°C as fases cristalinas tipicamente encontradas em porcelanas, como o quartzo, mulita primária e mulita secundária, entretanto, apenas as processadas em 1240°C puderam ser classificadas como porcelana. Também foi constatado a presença de anortita, originada pela inserção de wollastonita na formulação.

Os resultados encontrados comprovam a hipótese da viabilidade de aliar o uso de solução de dextrina e de formulações de porcelanas com o princípio de jateamento de aglutinante para obtenção, após a queima, de corpos cerâmicos classificados como porcelana.

5.2 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Estudos apontam o uso da AM como sendo uma maneira promissora para construção de modelos cerâmicos, possuindo aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento. Alguns autores apresentam o princípio de jateamento de aglutinante como um caminho assertivo na pesquisa de novos materiais, uma vez que este possui uma tolerância maior a alguns problemas que as matérias-primas possam apresentar nos testes preliminares, tais como, o espalhamento ruim obtido pelas formulações AVS-Q-SA e AVS-A-SA sem o uso de aditivos.

Este trabalho foi pioneiro no uso de material cerâmico processado por manufatura aditiva via jateamento de aglutinante no Núcleo de Manufatura Aditiva e Ferramental (NUFER). Por ser pioneiro, significou superar diversas limitações de infraestrutura e principalmente de conhecimento técnico e científico na área de processamento de materiais cerâmicos. A execução deste trabalho, abriu ao NUFER a possibilidade de processar diferentes materiais cerâmicos utilizando o princípio de jateamento de aglutinante, e motivou outros trabalhos, já em fases avançadas, em que estão sendo empregados parte dos conhecimentos absorvidos nesta pesquisa.

Alguns aprendizados obtidos neste trabalho, sugerem que a pesquisa poderia ter sido dividida em partes menores, como por exemplo, poderia ter sido estudado apenas o líquido aglutinante, de forma a melhorar seu desempenho no jateamento e seu efeito ligante antes de ser empregado no princípio de jateamento de aglutinante. Isto diminuiria o tempo gasto em testes em que ocorreram gotejamentos, entupimentos, falhas no jateamento ou baixa resistência da peça verde. Entretanto, esta investida correria o risco de não encontrar aplicação para o líquido aglutinante obtido. Um exemplo disto foi visto neste estudo, em que o líquido que apresentou o melhor resultado para a composição AVS-Q, não funcionou para a AVS-A. De certa maneira poderia ser entendido que o problema não seria o líquido, e sim o pó, mas de qualquer forma, a interação entre um e outro não foi boa. O ponto é que, se o estudo focasse apenas no pó, poderia ocorrer também de não ser encontrado um líquido aglutinante adequado. Por outro lado, poderia ser formulado um líquido aglutinante adequado e uma formulação de pó com boa depositabilidade que possuíssem boa interação, mas que, ao ser levado ao forno, gerassem peças defeituosas. Por haver esta diversidade de cenários, e por ser um trabalho pioneiro, foi decidido algumas vezes em não se aprofundar em certos temas, isto com o objetivo de se conhecer o potencial da pesquisa e definir o caminho a ser tomado.

Com base nos conhecimentos obtidos nesta pesquisa, uma recomendação para realização de trabalhos posteriores é trabalhar com menos variáveis, talvez fixando um líquido de jateamento simples, com base aquosa e dispondo do aditivo ligante diretamente no pó. Desta forma, haverá mais tempo para conhecer melhor todos os fenômenos envolvidos no processamento de um determinado material. Outra recomendação é investir em infraestrutura e buscar processos de preparo de misturas de pós que resultem em partículas, aglomerados ou agregados com características propícias ao espalhamento, como por exemplo o método de secagem por *spray dryer*.

5.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade deste trabalho, algumas sugestões são dadas:

- Desenvolver um líquido aglutinante adequado ao processamento do pó AVS-A;
- Realizar o condicionamento das formulações de pós por *spray dryer*, de forma a obter agregados com formatos esféricos visando a melhora do espalhamento;
- Testar diferentes percentuais de wollastonita e verificar sua influência nas propriedades mecânicas dos corpos cerâmicos gerados;
- Realizar a caracterização reológica das soluções de dextrina;
- Aplicar a solução de dextrina como ligante no processamento de diferentes materiais cerâmicos, tais como, alumina, zircônia, hidroxiapatita ou fosfato tricálcico;

6 REFERÊNCIAS

3D PRINTING INDUSTRY. **3D Printing Basics: The Free Beginner's Guide. Disponível** em: <<u>http://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide/</u> > Acesso em: 11 mai. 2016.

AGARWALA, M.; KLOSTERMAN, D.; OSBORNE, N. et al. Hard metal tooling via SFF of ceramics and powder metallurgy. In: International Solid Freeform Fabrication Symposium, 10., 1999, Austin. Disponível em: <<u>http://sffsymposium.engr.utexas.edu/Manuscripts/1999/1999-088-Agarwala.pdf</u>> Acesso em: 11 mai. 2016.

ARIAS-SERRANO, B. I.; SOTOMAYOR, M. E.; VÁREZ, A.; et al. High-performance Ni–YSZ thin-walled microtubes for anode-supported solid oxide fuel cells obtained by powder extrusion moulding. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 6, n. 23, p. 19007 – 19015, jan. 2016.

ARYAL, S. R. Density functional calculations of the electronic structure of aluminosilicate polymorphs (Al2SiO5) and mullite. **American Mineralogist**, v. 93, n. 1, p. 114-123, set. 2007.

AZAROV, G. M.; MAIOROVA, E. V.; OBORINA, M. A.; BELYAKOV, A. V. Wollastonite raw materials and their applications (a review). **Glass and Ceramics**, v.52, n.9, 237-240, set. 1995.

BABU, S. A.; JAYABALAN, V. Weibull probability model for fracture strength of aluminium (1101) - alumina particle reinforced metal matrix composite. **Journal of Materials Science &Technology**, v. 25, n. 3, p. 343-345, mai. 2009.

BALLA, V. K.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, A. Processing of bulk alumina ceramics using laser engineered net shaping. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 5, n. 3, p. 234 – 242, 2008.

BALTAR, C. A. M.; CUNHA, A. S. F. da.; ARAÚJO, J. M. M. de. Estudo das condições para dessorção e reutilização de coletor na flotação de quartzo. In.: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 19., 2002, Recife. Disponível em: < http://searchentmme.yang.art.br/download/2002/flota%C3%A7%C3%A30_de_min%C3%A9rios/1212%20-

%20Baltar,C.A.M._Ara%C3%BAjo,J.M.M._Cunha,A.S.F.%20da%20-

<u>%20ESTUDO%20DAS%20CONDI%C3%87%C3%95ES%20PARA%20DESSOR%C</u> <u>3%87%C3%83O%20E%20REUTILIZA%C3%87%C3%83O%20DE%20COLETOR%</u> <u>20NA%20FLOTA%C3%87%C3%83O%20DE%20QUARTZO.pdf</u> > Acesso em: 02 mar. 2017.

BANDYOPADHYAY A., PANDA R. K., MCNULTY T. F., MOHAMMADI F., DANFORTH S. C., SAFARI A., Piezoelectric ceramics and composites via rapid prototyping techniques. **Rapid Prototyping Journal**, v. 4, n. 1, p. 37–49, Mar. 1998.

BARBA, Antonio; BELTRÁN, Vicente; FELÍU, Carlos et al. Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas. 2. ed. Castellón: ITC, 2002.

BAZZO, E.; Mendes N., Lourival J. et al. Técnica de análise de carvão e depósitos de cinzas em unidades geradoras de vapor. In: CONGRESSO DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA EM ENERGIA ELÉTRICA, N., 2007, Araxá.

BECK, Haine. Estudo do comportamento mecânico de cerâmicas de CeO2- ZrO2-Al2O3 consolidadas com vidro e por infiltração, visando aplicações estruturadas. 2006. 144 f. Dissertação (Mestrado em ETE/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologias Espaciais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2006.

BECKER, S. T.; BOLTE, H.; KRAPF, O. et al. Endocultivation: 3D printed customized porous scaffolds for heterotopic bone induction. **Oral Oncology**, v. 45, n. 11, p. 181–188, 2009.

BECKER, S. T.; DOUGLAS, T.; ACIL, Y. et al. Biocompatibility of individually designed scaffolds with human periosteum for use in tissue engineering. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 21, n. 4, p. 1255–1262, 2010.

BERGEMANN, C.; CORNELSEN, M.; QUADE, A. et al. Continuous cellularization of calcium phosphate hybrid scaffolds induced by plasma polymer activation. **Materials Science and Engineering C**, v. 59, n. 1, p. 514–523, fev. 2016.

BERTSCH, A.; JIGUET, S.; RENAUD, P. Microfabrication of ceramic components by microstereolithography. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v.14, n. 2, p. 197 – 203, 2004.

BORBA, Cristina D. G. **Obtenção e caracterização de vitrocerâmicos de nefelina: Medição de tamanhos de cristalino e quantificação de fase por difração de raios X**. 2000. 153 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Aspectos teóricos e práticos sobre a resistência mecânica em porcelanas. **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p.145-155, 2004.

BREDT, J. F.; ANDERSON, T. Method of three dimensional printing. United States: U.S. Patent and Trademark Office, Z Corporation. 5,902,441; 1999.

BRODKIN, D.; PANZERA, C.; PANZERO, P. Dental restorations formed by solid freeform fabrication methods. United States: U.S. Patent and Trademark Office, Jeneric/Pentron Inc. 6,994,549; 2006.

BROWN, A. J.; BULTITUDE, J. J. M.; WINBOW, H. D. et al. **Engineered Materials Handbook Volume 4:** Ceramics and Glasses. ASM International, 1991.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia dos materiais: uma introdução.** 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CARRIJO, M. M. M.; LORENZ, H.; FILBERT-DEMUT, I. et al. Fabrication of Ti₃SiC₂based composites via three-dimensional printing: Influence of processing on the final properties. **Ceramics International**, v. 42, n. 8, p. 9557–9564, 2016.

CARTY, W. M; SENAPATI, U. Porcelain–raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. **Journal of American Ceramic Society,** v. 81, n.1, p. 3-20, 1998.

CARÚS L. A. **Caracterização reológica de formulações de porcelana de ossos com os fundentes feldspato, espodumênio, wollastonita e vidro reciclado**. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Eng Minas, Metalúrgica e Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CARÚS, L. A.; SOUZA, F. de; BRAGANÇA, S. R. Use of wollastonite as a flux for bone china bodies. **Ceramics**, v. 2012, p. 1 - 7, set. 2012.

CARVALHO, Alex V. de. **Uma Contribuição para o estudo do efeito Causado pela Névoa Salina em Isoladores Cerâmicos e Chaves Fusíveis**. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2008.

CASTRO, Ricardo H. R. de. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina.** 2005. 109 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CAWLEY, James. **FA 1-6, D. Proc.** In: GAS TURBINE AND AEROENGINE CONGRESS AND EXHIBITION, Orlando. Anais, New York [s.n.]. 1997.

CAWLEY, J. D. Solid freeform fabrication of ceramics. **Current Opinion in Solid State** and Materials Science, v. 4, n. 5, p.483–489, out.1999.

CHINELATTO, A. S. A; CHINELATTO, A. L; FERREIRA, D. E. M et al. Estudo da viabilidade do uso de resíduo de polimento de rochas ornamentais em porcelanas. **Revista Matéria**, v. 20, n. 4, p. 1075 – 1086, jun. 2015.

CHINELATTO, Adilson. L. Efeito de terras raras no desenvolvimento da microestrutura e nas propriedades de porcelanas aluminosas. 2002. 206 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

CHINELLATO, A. L.; SOUZA, D. P. F. Porcelanas elétricas aluminosas: parte I-Revisão da literatura. **Cerâmica**, São Paulo, v. 50, n. 313, p. 62-68, 2004.

CIMA, M. J.; SACHS, E. M. Three dimensional printing: Forms, materials and performance In: International Solid Freeform Fabrication Symposium, 2., 1991, Austin. Disponível em: < <u>http://sffsymposium.engr.utexas.edu/Manuscripts/1991/1991-23-Cima.pdf</u> > Acesso em: 11 mai. 2016.

CIMA, M.; SACHS, E. M.; FAN, T. et al. Three-dimensional printing techniques. United States: U.S. Patent and Trademark Office, Massachusetts Institute of Technology. 5,387,380; 1995.

CULLITY, Bernard D. Elements of X-ray diffraction. 2. ed. LOCAL: Addison Wesley, 1978.

ĆURKOVIĆ L.; BAKIĆ A.; HARAMINA T. Flexural strength of alumina ceramics: Weibull analysis, **Transactions of FAMENA**, v. 34, n.1, p. 13-18, jan. 2010.

DAMASCENO, E. C.; FLÔRES, J. C. C. A bauxita e a indústria do alumínio. **Boletim Técnico da escola Politécnica da Universidade de São Paulo**. São Paulo, 1998.

DANA, James D.; DANA, Edward S.; FRONDEL, Clifford. **The system of mineralogy**: Silica Minerals. Nova York: John Wiley & Sons, 1962.

DECKERS, J.; MEYERS, S.; WIJREMBLEWSKI, B. et al. Direct selective laser sintering/melting of fine grained alumina with a novel experimental setup. **Materials Science and Technology**, v. 5, n. 4, p. 245-260, nov. 2014.

DEDAVID, Berenice A.; GOMES, Carmem I.; MACHADO, Giovanna. **Microscopia Eletrônica de Varredura** – Aplicação e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. 1. ed. Porto Alegre: EdiPUCRS, 2007.

DEMANGE, Michel. **Mineralogy for Petrologists:** optics, chemistry and occurrences of rock-forming minerals. Londres: CRC Press, 2012.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; et al. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: Encontro Internacional de Produção Científica, 8., 2013, Maringá. Disponível em: < <u>http://www.cesumar.br/prppge/pesquisa/epcc2013/oit_mostra/Mara_Helen_da%20Sil</u> va_Deolin.pdf > Acesso em: 02 mar. 2017.

DOREY, R. A.; YEOMANS, J. A.; SMITH, P. A. Effect of Pore Clustering on the Mechanical Properties of Ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 4, p. 403 – 409, abr. 2002.

DRESCHER, Philipp; SPATH, Sebastian; SEITZ, Hermann. Improvement of mechanical properties of bone tissue engineered scaffolds through sintering and infiltration with biopolymers. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOMEDICAL ENGINEERING, 10., 2013, Innsbruck.

DUTRA, R. P. S. Efeito da taxa de aquecimento nas propriedades de produtos da cerâmica estrutural. 2007. 136 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

DUTRA, C. V.; GOMES, C. B. A fluorescência de raios X na geologia. In: FORMOSO, M.L.L. et al. Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia. São Paulo: Edgar Blücher / Prominério, p. 84-120, 1984.

DUVAL, David J.; RISBUD, Subhash H.; SHACKELFORD, James F. (Ed.) **Ceramic and glass materials:** Structure, Properties and Processing - Mullite . ed. New York: Springer US, 2008.

EMILIANI, Gian P.; CORBARA, Francesco. **Tecnologia ceramica**. Faenza: Faenza Editrice, 1999.

EXNER, H.; REGENFUSS, P.; EBERT, R. Laser micro sintering – a versatile instrument for the generation of microparts. **Laser Technik Journal**, v. 4, n. 1, p. 26 – 31, 2007.

EXNER, H.; REGENFUSS, P.; EBERT, R. et al. Laser microsintering of ceramic materials, (in German), RTejournal – Forum für Rapid Technologie, 3, 1 – 18, 2006.

FACINCANI, Ezio. **Tecnologia ceramica** – I laterizi. 2. ed. Faenza: Faenza Editrice. Faenza, 1992.

FERREIRA, G. C.; DAITX, E. C. Características e especificações da areia industrial. **Geociências**, UNESP, São Paulo, v. 19, n. 2, p.235-242, 2000.

GANTER, M.; STORTI, D.; UTELA, B. The Printed Pot: with recipes for Printing Slips. **Ceramics Monthly,** p. 36-39, fev. 2009.

GERMAN, Randall M. Liquid Phase sintering. New York: Plenum Press, 1985.

GERMAN, Randall M. **Sintering Theory and Pratice**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

GERMAN, Randall M.; SEONG, Jin Park. Handbook of Mathematical Relations in Particulate Materials Processing. Nova York: Wiley-Interscience, 2008.

GIBSON, Ian; ROSEN, David W.; STUCKER, Brent. Additive Manufacturing Technologies. . ed. New York: Springer Science, 2010.

GITZEN, Walter H. **Alumina as a ceramic Material**. 1. ed. Westerville: Wiley-The American Ceramic Society, 1970.

GOŁOMBEK, K.; MATULA, G.; MIKUŁA, J.; et al. Influence of binder composition on the properties of feedstock for cemented carbides. **Archives of Materials Science and Engineering**, v. 51, n. 2, p. 116 - 124, out. 2011.

GOMES, C. M.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. et al. LZSA glass-ceramic laminates: fabrication and mechanical properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 206, n., p. 194-201, 2008.

GOMES. C. F., **Argilas o que são e para que servem.** . ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

GOUVÊA, D.; KANEKO, T. T.; KAHN, H. Uso de ossos bovinos calcinados como aditivo de sinterização na fabricação de porcelanas. **Cerâmica,** v. 55, n. 335, p. 252-256, 2009.

GRALIK, Guilherme. **Substituição total e parcial do quartzo por fontes alternativas de alumina na formulação de porcelanas.** 2012. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.

GRIDA, I.; EVANS, J. R. G. Extrusion free-forming of ceramics through fine nozzles. **Journal of European Ceramic Society,** v.23, n. 5, p. 629 – 635, 2003.

GUO, N.; LEU, M. C. Additive Manufacturing: Technology, Applications and Research Needs. **Frontiers of Mechanical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 215–243, 2013.

GUO, D.; LIU, S. Effect of nanopowder addition on the flexural strength of alumina ceramic: a weibull model analysis. **Ceramics**, v. 60, n. 2, p. 9 -15, mai. 2016.

HAZAN, Y. de; HEINECKE, J.; WEBER, A. et al. High solids loading ceramic colloidal dispersions in UV curable media via comb-polyelectrolyte surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, n. 1, p. 66 – 74, set. 2009.

HAZAN, Y. de; THÄNERT, M.; TRUNEC, M. et al. Robotic deposition of 3D nanocomposite and ceramic fiber architectures via UV curable colloidal inks. **Journal of European Ceramic Society,** n.32, p. 1187 – 1198, 2012.

HON, K. K. B.; LI, L.; HUTCHINGS, I. M. Direct writing technology advantages and developments. CIRP Annals- Manufacturing Technology, v. 57, n., p. 601 – 620, 2008.

HUSON, D.; HOSKINS, S. 3D printed ceramics for tableware, artists/designers and specialist applications. **Key Engineering Materials**, v. 608, n., p. 351 – 357, 2014.

HUTCHINGS, I. Impressão jato de tinta para decoração de revestimentos cerâmicos: tecnologia e oportunidades. **Cerâmica Industrial,** v. 15, n. 2, p. 7-14, abr. 2010.

IPAR, Carlos E. de A. L. **Desenvolvimento de matéria-prima para impressão tridimensional a partir de rejeitos gemológicos de ágata.** 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado em Design) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

IQBAL, Y.; LEE, W. E. Microstructural evolution in triaxial porcelain. Journal of American Ceramic Society, v. 83, n. 12, p.3121-3127, 2000.

ISO/ASTM. **ISO/ASTM Standard 52900 (E) - Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology**, ISO/ASTM International, 2015.

JOHNSON C. A. Fracture mechanics of ceramics: surface flaws, statics, and microcracking. Fracture statics of multiple flaw distribution, vol. 5. New York: Plenum Press, p. 365-386, 1983.

KIM, J. D.; CHOI, J. S.; KIM, B. S. et al. Piezoelectric inkjet printing of polymers: stem cell patterning on polymer substrates. **Polymer**, v. 51, n. 10, p. 2147–2154, mai. 2010.

KINGERY, William D.; CHIANG, Yet-ming; BIRNIE, Dunbar P. **Physical ceramics:** principles for ceramic science and Engineering. . ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

KLOCKE, F.; DERICHS, C.; ADER, C. et al. Investigations on laser sintering of ceramic slurries, **Production Engineering Research and Development**, v. 1, n. 3, p. 279–284, nov. 2007.

KRELL, M.; MA, H. Nanocorundum - Advanced synthesis and processing. **NanoStructured Materials**, v. 11, n. 8, p. 1141-1153, nov. 1999.

KRUTH, J. P.; LEU, M. C.; NAKAGAWA, T. Progress in Additive Manufacturing and Rapid Prototyping. CIRP Annals- Manufacturing Technology, v. 47, n. 2, p. 525–540, 1998.

KUMAR, A. V.; DUTTA, A.; FAY, J. E. Electrophotographic printing of part and binder powders. **Rapid Prototyping Journal**, v.10, n. 1, p. 7–13, 2004.

LANZETTA, M.; SACHS, E. Improved surface finish in 3D printing using bimodal powder distribution. **Rapid Prototyping Journal**, v. 9, n. 3, p. 157–166, 2003.

LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. Structural Oxides I: Al2O3 and Mullite in Ceramic Micro- structures: Property Control by Processing. . ed. London: Chapman & Hall, 1994.

LEU, M. C.; GARCIA, D. A. Development of freeze-form extrusion fabrication with use of sacrificial material. In: International Solid Freeform Fabrication Symposium, 24., 2013, Austin. Disponível em: < <u>http://sffsymposium.engr.utexas.edu/Manuscripts/2013/2013-26-Leu.pdf</u> > Acesso em: 11 mai. 2016

LEU, M. C.; TANG, L.; DEUSER, B. et al. Freeze-form extrusion fabrication of composite structures. In: International Solid Freeform Fabrication Symposium, 22., 2011, Austin. Disponível em: < http://sffsymposium.engr.utexas.edu/Manuscripts/2011/2011-09-Leu.pdf Acesso em: 11 mai. 2016.

LI, X.; GAO, M.; JIANG, Y. Microstructure and mechanical properties of porous alumina ceramic prepared by a combination of 3–D printing and sintering. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 12531–12535, 2016.

LIEBERMANN, J. The standard and trend for alumina porcelain insulators. **cfi ceramic** forum international, v. 77, n. 6, p. 17 – 23, 2000.

LIEBERMANN, J., Microstructure, properties and product quality of strength-stressed high-voltage insulators. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 82, n.1. p. 39-46, 2003.

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, v. 54, n. 2, p. 155-159, 2001.

LIU, J.; RYNERSON, M. Blended powder solid-supersolidus liquid phase sintering. United States: U.S. Patent and Trademark Office, The Ex One Company. 7,070,734; 2006.

LIU, J.; RYNERSON, M. Method for article fabrication using carbohydrate binder. United States: U.S. Patent and Trademark Office, Extrude Home Corporation. 6,585,930; 2003.

LUNDIN, S. T. **Electron Microscopy of Whiteware Bodies**. IV International Ceramics Congress, p. 383–90, Florence, Italy, 1954.

LUNKES, Matias S. **Avaliação da dextrina como ligante das partículas de alumina para impressão 3D**. 2015. 73f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

MARCHELLI, G.; PRABHAKAR, R.; STORTI, D. et al. The guide to glass 3D printing: developments, methods, diagnostics and results. **Rapid Prototyping Journal**. Seatle, 2011.

MARINHO, G. C. Perfil de comercialização do quartzo no estado da paraíba. João Pessoa: SERM, 1982.

MELCHER, R.; MARTINS, S.; TRAVITZKY, N. et al. Fabrication of Al₂O₃-based composites by indirect 3D-printing. **Materials Letters**, v. 60, n. 4, p. 572–575, 2006.

MELCHER, R.; TRAVITZKY, N.; ZOLLFRANK, C. et al. 3D printing of Al₂O₃/Cu-O interpenetrating phase composite. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 5, p. 1203–1210, 2011.

MIRANDA, P.; SIAZ, E.; GRYN, K. et al. Sintering and robocasting of betatricalcium phosphate scaffolds for orthopaedic applications, **Acta Biomaterialia**, v., n. 2, p. 457 – 466, 2006.

MITCHELL, B. S. Processing of Materials. An Introduction to Materials Engineering and Science: for Chemical and Materials Engineers. New Jersey: John Wiley & Sons, p. 681–813, 2004.

MOHAMMAD, V.; CHEE, K. C. Effects of layer thickness and binder saturation level parameters on 3D printing process. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 53, n.1, p, 275-284, 2011.

MONTEIRO, W. A.; CARRIÓ, J. A. G.; CARVALHAL, M. A. et al. Sintering of Ternary Copper Alloys (Powder Metalurgy) – Electrical and Mechanical Properties Effects. **Sintering Applications**. Rijeka: InTech, 2013.

MORAES, Márcio L. V. N. de. **Utilização de resíduos de Caulim na produção de Porcelanatos**. 2007. 153 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MOTTA, J. F. M., CABRAL, J. TANNO, L. C. As Matérias-Primas Cerâmicas Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. -, 2001.

MÜHLER, T.; GOMES, C.; ASCHERI, M. E. et al. Slurry-Based Powder Beds for the Selective Laser Sintering of Silicate Ceramics. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 6, n. 2, p. 113-118, abr. 2015.

MURPHY, S. V. ATALA, A. 3D bioprinting of tissues and organs. **Nature Biotechnology**, n. 32, p. 773–785, 2014.

NOGUERA, R.; LEJEUNE, M.; CHARTIER T. 3D fine scale ceramic components formed by ink-jet prototyping process. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 25, p. 2055–2059, 2005.

NORTON, Frederick H. Introdução à tecnologia cerâmica. São Paulo: Edgard Blücher, 1973.

OLIVEIRA, Sonia M. de. Avaliação dos blocos e tijolos cerâmicos do Estado de Santa Catarina. 1993.136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento Acadêmico de Engenharia Civil, Universidade de Santa Catarina. Florianopolis, 1993.

OLUPOT, Peter W. Assessment of ceramic raw materials in Uganda for electrical porcelain. 2006. 24 f. Dissertação (Licenciatura em Ciência dos Materiais) – Departamento de Ciência dos Materiais e Engenharia, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, 2006.

ÖZKOL, E.; WÄTJEN, A. M.; BERMEJO, R. et al. Mechanical characterization of miniaturised direct inkjet printed 3Y-TZP specimens for microelectronic applications. **Journal of European Ceramic Society**, v. 30, n.15, p. 3145-3152, 2010.

PADILHA, Angelo F. Materiais de engenharia. Curitiba: Hemus, 1997.

PARTYKA, J.; LEŚNIAK, M. Raman and infrared spectroscopy study on structure and microstructure of glass–ceramic materials from SiO2–Al2O3–Na2O–K2O–CaO system modified by variable molar ratio of SiO2/Al2O3. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, n.152, p. 82–91, 2016.

PINHEIRO, B.C.A., **Análise microestrutural de porcelana tradicional.** 2005. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2005.

PROVIN, C.; MONNERET, S.; GALL, H. L. et al. Three-dimensional ceramic microcomponents made using microstereolithography. **Advanced Materials**, v. 15, n. 12, p. 994 – 997, 2003.

PUGH, R. J. Macromolecular organic depressants in sulphide flotation – a review, 1. Principles, types and applications. **International Journal of Mineral Processing**, v. 25, n.1-2, p.101-130, jan. 1989.

QUINN, G. D. Ceramics and Glasses: Engineered Materials Handbook, Strenght and Proff Testing, vol 4, Metals Park - Ohio: ASM International, p. 585-598, 1991.

RAHAMAN, Mohamed N. Ceramic Processing and Sintering. 2. ed. New York: CRC Press, 2003.

RAHMATI, S.; SHIRAZI, S.; BAGHAYERI, H. Piezo-electric head application in a new 3D printing design. **Rapid Prototyping Journal**, v. 15, n. 3, p. 187–191, 2009.

RAVAGLIOLI, Antonio, FIORI, C., FABBRI, B. **Materie prime ceramiche**, Argille, materiali non argillosi e sottoprodotti, industriali. Faenza: Faenza Editrice, 1989.

REED, J. S. Principles of Ceramics Processing. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 1995.

RIELLA, H. G., FRANJNDLICH, E. U. DE C., DURAZZO, M. Caracterização e Utilização de fundentes em Massas Cerâmicas. **Cerâmica Industrial,** n.7, p. 33-36, 2002.

ROBINSON S. M.; SANTINI K.; MORONEY J., Wollastonite. **Industrial minerals & rocks**, 7. Ed., Littleton: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, pag. 1027 - 1037, 2006.

ROOHANI-ESFAHANI S., NEWMAN P., ZREIQAT H., Design and Fabrication of 3D printed Scaffolds with a Mechanical Strength Comparable to Cortical Bone to Repair Large Bone Defects. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, Jan. 2016.

SACHS, E. M. Powder dispensing apparatus using vibration. United States: U.S. Patent and Trademark Office, Massachusetts Institute of Technology. 6,036,777; 2000.

SACHS, E. M.; CIMA, M. J.; CARADONNA, M. A. et al. Jetting layers of powder and the formation of fine powder beds thereby. United States: U.S. Patent and Trademark Office, Massachusetts Institute of Technology. 6,596,224; 2003.

SACHS, E. M.; HAGGERTY, J. S.; CIMA, M. J. et al. **United States patent 5.204.055: Three-dimensional printing techniques**, 1993.

SANTOS, Carla M. F. dos S. **Quantificação de fases argilominerais em máterias primas cerâmicas pelo método de Rietveld**. 2013. 152 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

SANTOS, Carlos O. P. Estudos de Cerâmicas Piezelétricas pelo método de Rietveld com dados de difração de raios X. 1990. 183 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.

SANTOS, H. S.; KIYOHARA, P. K.; SANTOS, P. S. Transformation of synthetic euhedral na fibillar crystals of boehmite into aluminas. **Materials Research Bulletin**, v. 31, n. 7, p. 799-807, 1996.

SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S. P. Standard transition aluminas electron microscopy studies. **Materials Reserch**, v. 3, n. 4, p. 104-114, 2000.

SANTOS, Persio S. Ciência e tecnologia das argilas. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989.

São Paulo. **Cerâmica: manual de conhecimentos**. Secretaria de Estado da Fazenda, São Paulo, p. 57, 1992.

SCHNEIDER, Hartmut; KOMARNENI Sridhar. Mullite. John Wiley & Sons, 2006.

SCHULLER, K. H. Reactions between mullite and glassy phase in porcelains. **Translated British Ceramic Society,** Great Britain, n. 2, p. 103–117, set. 1964.

SEDGHI, A.; HAMIDNEZHAD, N.; NOORI, N. R. The effect of fluxes on alumina silicate porcelain insulator properties and structure. In: International Conference on Ecological, Environmental, and Biological Sciences, ??., 2012, Dubai. Disponível em: < http://psrcentre.org/images/extraimages/47.%200112059.pdf Acesso em: 11 mai. 2016.

SEITZ, H.; DEISINGER, U.; LEUKERS, B. et al. Different calcium phosphate granules for 3-D printing of bone tissue engineering scaffolds. **Advanced Engineering Materials**, v. 11, n. 5, p. B41–B46, mai. 2009.

SEVERIN, Kenneth P. Energy dispersive spectrometry of common rock forming minerals. Dordrecht: Kluwer Academic, 2004.

SHANEFIELD, Daniel J. **Organic additives and ceramic processing:** with applications in powder metallurgy, ink and paint. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.

SHIRAZI, S. F. S.; GHAREHKHANI, S.; MEHRALI, M. et al. A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: selective laser sintering and inkjet 3D printing. **Science and Technology of Advanced Materials**. v. 16, n. 3, p. - , mai. 2015.

SHREVE, Randolph N.; BRINK Jr., Joseph A. **Indústria de processos químicos.** 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A, 1977.

SILVA F. E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama Vermelha da Indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 322-338, 2007.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, Timothy A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SMITH, William F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. 3. ed. Lisboa: McGraw-Hill, 1998.

SNELLING, D. A.; KAY, R.; DRUSCHITZ, A et al. Mitigating Gas Defects in Castings Produced from 3D Printed Molds. In: Metalcasting Congress, 117., 2012, Blacksburg. Disponível em: < <u>https://afsinc.confex.com/afsinc/117/webprogram/Paper1307.html</u>>. Acesso em: 11 mai. 2016. SPATH, S.; SEITZ, H. Influence of grain size and grain-size distribution on workability of granules with 3D printing. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 70, n. 1–4, p. 135–144, 2014.

STUDART, A. R.; DIAS, L. L.; PANDOLFELLI, V. C. et al. Utilização de alumina na fabricação de isoladores elétricos para alta tensão. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 1, n. 4-5, p. 32-36, 1996.

SUKESHINI, M.; MEISENKOTHEN, F.; GARDNER, P. et al. Aerosol jet printing of functionally graded SOFC anode interlayer and microstructural investigation by low voltage scanning electron microscopy. **Journal of Power Sources**, v. 224, n. 15, p. 295 – 303, 2013.

TANG, H. H. Direct laser fusion to form ceramic parts. **Rapid Prototyping Journal**, v. 8, n. 5 p. 284 – 289, 2002.

TANG, H. H.; YEN, H. C.; LIN, W. H. On ceramic parts fabricated rapid prototyping machine based on ceramic laser fusion. In: International Solid Freeform Fabrication Symposium, 14., 2003, Austin. Disponível em: < http://sffsymposium.engr.utexas.edu/Manuscripts/2003/2003-44-Tang.pdf Acesso em: 11 mai. 2016.

TANG, H. H.; YEN, H. C.; SU, S. M. et al.. Prospect of making ceramic shell mold by ceramic laser fusion. In: International Solid Freeform Fabrication Symposium, 15., 2004, Austin. Disponível em: < http://sffsymposium.engr.utexas.edu/Manuscripts/2004/2004-27-Tang.pdf Acesso em: 11 mai. 2016.

TERPSTRA, Rinse A.; VRIES, Andre D.; PEX. Paul P. A. C. **Ceramic processing.** 1. ed. London: Chapman & Hall, 1995.

TRAVITZKY, N.; BONET, A.; DERMEIK, B. et al. Additive manufacturing of ceramicbased materials. **Advanced Engineering Materials**, v. 16, n. 6, p. 729 – 754, 2014.

TURKMEN, O.; KUCUK, A.; AKPINAR, S. Effect of wollastonite addition on sintering of hard porcelain. **Ceramics International**, v. 41, n. 4, p. 5505 - 5512, mai. 2015.

TZOUNIS, L.; CONTRERAS-CACERES, R.; SCHELLKOPF, L.; et al. Controlled growth of Ag nanoparticles decorated onto the surface of SiO₂ spheres: a nanohybrid system with combined SERS and catalytic properties. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, n. 34, p. 17846 – 17855, fev. 2014.

UTELA, B.; STORTI, D.; ANDERSON, R. et al. A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP). **Journal of Manufacturing Processes,** v. 10, n. 2, p. 96–104, 2008.

VALDIVIESO, A. L.; CERVANTES, T. C.; SONG, S. et al. Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector. **Minerals Engineering**, v. 17, n., p. 1001–1006, 2004.

VENKATARAMAN, N.; RANGARAJAN, S.; MATTHEWSON, M. J. et al. Feedstock material property – process relationships in fused deposition of ceramics (FDC). **Rapid Prototyping Journal**, Seatle, v. 6, n. 4, p. 244 – 253, 2000.

VINCENZINI, Pietro. Fundamentals of ceramic engineering. New York: Elsevier Applied Science, 1991.

VLACH, S. R. F. A classe dos tectossilicatos: guia geral da teoria e exercício. **Geologia USP**, São Paulo, v. 1, 2002.

VOLPATO, N.; CARVALHO, J. **Capítulo 1 – Prototipagem Rápida como processo de Fabricação**, in VOLPATO, N. (Ed.); **Prototipagem Rápida: Tecnologias e Aplicações.** São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2007.

WANG, F.; MEI, J.; JIANG, H. et al. Laser fabrication of Ti_6Al_4V/TiC composites using simultaneous powder and wire feed. **Materials Science and Engineering: A**, v., n. 445, p. 461 – 466, 2007.

WANG, J. C. A novel fabrication method of high strength alumina ceramic parts based on solvent-based slurry stereolithography and sintering. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing**, v. 14, n. 3, p. 485 – 491, 2013.

WANG, P. F. Y. Ceramic fabrication process. Academic Press, New York, 1976.

WEFERS, K.; MISRA, C. **Oxides and Hydroxides of Aluminum**. Alcoa Laboratories: Alcoa Technical Paper, n. 19, 1987.

WILKES, J. **Manufacturing of ceramic components by selective laser melting**, Fraunhofer ILT, 2006.

WILKES, J.; WISSEMBACH, K. Rapid manufacturing of ceramic components for medical and technical applications via selective laser melting, Proceedings of the EurouRapid conference, Frankfurt, 2006.

WILLIAMS, Christopher B. Design and development of a layer-based additive manufacturing process for the realization of metal parts of designed mesostructured. 2008. 421 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Georgia Institute of Technology, Georgia, 2008.

WITHELL, A.; DIEGEL, O.; GRUPP, I. Porous ceramic filters through 3D printing. **Innovative Developments in Virtual and Physical Prototyping**. Leira: CRC Press, 2011.

WOHLERS T. Rapid Prototyping & Manufacturing State of the Industry, Wohlers Assoc. 2015.

WU, Y.; DU, J.; CHOY, K. L. et al. Laser densification of alumina powder beds generated using aerosol assisted spray deposition, **Journal of the European Ceramic Society**, n. 27, p. 4727 – 4735, 2007.

XU, T; JIN, J.; GREGORY, C. et al. Inkjet printing of viable mammalian cells **Biomaterials**, n. 26, p. 93–99, 2005.

YEN, H. C.; TANG, H. H. Study on direct fabrication of ceramic shell mold with slurrybased ceramic laser fusion and ceramic laser sintering. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, n. 60, p. 1009 – 1015, 2012.

Yong Huang; Ming C. Leu; Frontiers of Additive Manufacturing Research and Education - Report of NSF Additive Manufacturing, Published by University of Florida - Center for Manufacturing Innovation PO Box 116250 - Gainesville, FL 32611-6250 United States of America – março, 2014.

YOO, J.; CIMA, M. J.; KHANUJA, S. et al.. Structural Ceramic Components by 3D Printing. In: International Solid Freeform Fabrication Symposium, 4., 1993, Austin. Disponível em: < <u>http://sffsymposium.engr.utexas.edu/Manuscripts/1993/1993-04-Yoo.pdf</u> >. Acesso em: 11 mai. 2016.

ZAMBELLO, Fábio R. Análise Multielementar Quantitativa de Solos e Sedimentos por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X. 2001. 64 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Programa de Pós-Graduação em Geociências Área de Metalogênesi, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

ZANDONADI, A. R. Fundamentos da tecnologia cerâmica: programa de treinamento para terceiros países, São Paulo:IPT/JICA. 112p. (Apostila de curso de treinamento em tecnologia cerâmica, inédito). 1988.

ZHANG, Shanshan; MIYANAJI, Hadi; YANG, Li et al. An Experimental Study of Ceramic Dental Porcelain Materials Using A 3D Print (3DP) Process. In: PROCEEDING OF SOLID FREEFORM FABRICATION (SFF) SYMPOSIUM, 25., 2014, Austin.

ZHANG, W.; MELCHER, R.; TRAVITZKY, N. et al. Three-dimensional printing of complex-shaped alumina/glass composites. **Advanced Engineering Materials**, v. 11, n. 12, p. 1039–1043, 2009.

ZHANG, Z.; WANG, L.; LIU, X.; et al. Nano-Al2O3-based micro solid-phase filter membrane extraction for simultaneous determination of tartrazine and sunset yellow in food. **Royal Society of Chemistry Advances,** v. 5, n. 105, p. 86445 – 86452, out. 2015.