



UNIVERSIDADE DE  
COIMBRA



Filipa Daniela Pereira Lopes

**PROCESSAMENTO DE PASTAS DE  
ALUMINA POR *ROBOCASTING***

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química,  
orientada por Doutora Luísa Maria Rocha Durães e Doutor Hélio Rui Caldeira da Silva Jorge  
e apresentada ao Departamento de Engenharia Química  
da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2018



Departamento de Engenharia Química

# PROCESSAMENTO DE PASTAS DE ALUMINA POR *ROBOCASTING*

Filipa Daniela Pereira Lopes

Tese no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química por Doutora Luísa Maria Rocha Durães e Doutor Hélio Rui Caldeira da Silva Jorge e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2018



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA







O autor agradece verdadeiramente a disponibilidade, colaboração e ajuda da equipa de Inovação e Desenvolvimento do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (CTCV) que tornou possível a realização deste trabalho.



## AGRADECIMENTOS

Ao longo dos meses que abarcaram a elaboração desta dissertação houve momentos melhores e piores em que o acompanhamento e o apoio de algumas pessoas foram essenciais para tornar este projeto possível. Deste modo gostaria de agradecer a todos os que me apoiaram ao longo deste tempo, deixando um obrigada especial a algumas pessoas.

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus orientadores, o Doutor Hélio Jorge e a Professora Doutora Luísa Durães, pela sua dedicação ao projeto, mostrando-se sempre disponíveis para me receber e acompanhar, e por todo o apoio que me prestaram, ajudando-me a avançar nos momentos em que me sentia mais perdida.

Ao CTCV, por me receber e tornar este projeto possível em todos os termos e em especial aos membros que me receberam e ajudaram, permitindo que aprendesse mais e crescesse, não só como estudante, mas também como pessoa.

À Professora Doutora Maria da Graça Rasteiro, por permitir a utilização do viscosímetro e pela ajuda disponibilizada.

Um enorme obrigada também à Daniela Reis, por me transmitir todos os ensinamentos que precisei para iniciar este projeto e que sempre se mostrou disponível para me ajudar e apoiar, partilhando a sua experiência e os conselhos.

A todos os meus amigos e colegas de casa, que sempre me apoiaram e animaram nos momentos mais difíceis, ajudando a suportar o cansaço e o desânimo dos dias difíceis.

Por fim, gostaria de agradecer à minha família, por todo o carinho e apoio, especialmente, aos meus pais e à minha irmã que sempre compreenderam a minha ausência e me incentivaram a continuar sem medos, e que mesmo estando distantes, se faziam presentes em todos os momentos, e sem os quais este projeto teria sido impossível.





## RESUMO

O interesse na impressão 3D tem crescido gradualmente de dia para dia, permitindo quer a otimização de muitos processos produtivos, quer a produção de peças com uma geometria cada vez mais complexa num menor espaço de tempo e, em alguns casos, com menores custos. Ao longo dos últimos anos, tem-se observado o desenvolvimento de novas técnicas de impressão 3D ou a otimização das técnicas já existentes. Assim, nesta dissertação pretende-se adaptar uma técnica já existente – *robocasting* – à produção de peças em alumina.

Sendo a alumina um cerâmico técnico com boas propriedades (isolamento, funções químicas e resistência mecânica), neste estudo avalia-se a sua adequabilidade para o processo de impressão e as propriedades do material e das peças finais obtidas por este processo de conformação. Com base na bibliografia encontrada, optou-se por realizar um estudo com várias formulações agrupadas em dois sistemas (S e Z), associados aos diferentes aditivos usados, e com pós de duas granulometrias (0,4  $\mu\text{m}$  e 4  $\mu\text{m}$ ). No sistema S elaboraram-se pastas de alumina com os aditivos: sacarose, poli(álcool vinílico) e ácido oleico, enquanto que no sistema Z, as pastas foram preparadas com os aditivos: *Zusoplast C92*, *Zusoplast 126/3*, sacarose e ácido cítrico.

Para estudar a adequabilidade das pastas elaboradas, avaliaram-se a humidade, a carga de sólidos, o comportamento reológico, a plasticidade, a adesão a superfícies, a dureza e a propensão para o envelhecimento. Por sua vez, para a caracterização dos materiais sinterizados obtidos, optou-se por avaliar a densificação (através da determinação das massas volúmicas e porosidades), a resistência mecânica e observação da sua estrutura interna por microscopia.

Verificou-se que pastas adequadas para a impressão têm gamas muito restritas de propriedades, de forma a permitirem a impressão com boa adesão à plataforma e à manutenção da forma da peça durante a impressão. Além disso, verificou-se que a impressora não tem capacidade para imprimir pastas com viscosidades muito elevadas; pastas que apresentem uma viscosidade aparente de 6000 Pa.s a uma taxa de corte de 0,5  $\text{s}^{-1}$  já oferecem muitas dificuldades para impressão às pressões utilizadas (até 7 bar).

Ao nível das peças sinterizadas, observou-se que as características obtidas dependem essencialmente da capacidade de união entre os filamentos durante a impressão e da capacidade do pó cerâmico para densificar durante o tratamento térmico. A união dos filamentos é influenciada não só pelos aditivos usados, mas também pelos parâmetros da impressora, sendo que se deve garantir o esmagamento perfeito entre filamentos, nem insuficiente nem excessivo, de forma a evitar a existência de espaços vazios que dificultem a densificação ou a ocorrência de defeitos de forma, respetivamente. Por outro lado, verificou-se que a alumina mais fina

permite alcançar densificações maiores e com maior coalescência de partículas. Foi ainda possível observar que determinados aditivos podem promover a densificação, verificando-se que a utilização do *Zusoplast C92* permite maior ligação entre partículas, originando peças mais densificadas.

Os melhores resultados foram obtidos com duas das formulações, uma do sistema S e outra do sistema Z. A do sistema S – 9,9%(m/m) de sacarose, 0,4%(m/m) de poli(álcool vinílico) e 2,0%(m/m) de ácido oleico – permitiu as melhores impressões, graças à sua menor viscosidade, sem que tal não comprometesse demasiado as propriedades finais das peças. A do sistema Z – 0,1%(m/m) de *Zusoplast C92*, 0,7%(m/m) de *Zusoplast 126/3*, 4,9%(m/m) de sacarose e 0,1%(m/m) de ácido cítrico, com a qual se alcançou as melhores densificações ( $P_f \approx 6\%$ ) e resistências ( $\sigma_{fs} \approx 150$  MPa), tendo, no entanto, apresentado algumas dificuldades de impressão a baixas pressões.

**Palavras-chave:** Alumina; Pasta cerâmica; Cerâmicos técnicos; Fabricação aditiva; *Robocasting*.

## ABSTRACT

The interest in the 3D printing has been growing every day, allowing not only the optimization of fabrication procedures but also the production of objects with a more complex geometry in less time and sometimes with less costs. In the last years, it was seen the development of new 3D printing technologies or the optimization of the ones that exist. In this way, the purpose of this dissertation is to adapt one of the existent technologies – *robocasting* – to the production of alumina objects.

Being alumina a technical ceramic with good properties (isolation, chemical inertia and mechanical strength/hardness), this study aims to evaluate the printability of the ceramic body and the properties of the material and the final objects designed by this conformation process. According to the literature, different formulations were studied, grouped in two systems (S and Z), associating different additives, and alumina powders, with two different particle sizes (0.4  $\mu\text{m}$  e 4  $\mu\text{m}$ ). For system S, the following additives were used: sucrose, polyvinyl alcohol and oleic acid, on the other hand, in system Z, the ceramic bodies were formulated with the additives: *Zusoplast C92*, *Zusoplast 126/3*, sucrose and citric acid.

In order to analyse the suitability of the ceramic bodies, their humidity, solids content, rheological behaviour, plasticity, surface adhesion, rigidity and aging were evaluated. For the sintered objects characterization, the densification (through the density and porosity), the mechanical strength and internal structure (SEM) were assessed.

It was verified that a good ceramic body for printing should fit a small range of properties, in order to allow a good surface adhesion and the shape maintenance during the printing process. Besides that, it was concluded that the 3D printer doesn't work well with high viscosities; apparent viscosities above 6000 Pa.s at a shear strain of 0.5  $\text{s}^{-1}$  induce printing difficulties at the allowed pressures (7 bar).

The final characteristics of the sintered objects depended essentially on the filaments bonding during the printing process and on the capacity of the ceramic powder to densify during the sintering. The filaments bonding is not just influenced by the used additives but also by the 3D printer parameters, that must ensure the perfect crush between filaments, neither insufficient nor excessive, in order to avoid empty spaces that interfere in the densification or the occurrence of shape imperfections in the objects, respectively. On the other hand, it was verified that the alumina with smaller particle size allows higher densifications and grain growth. It was still possible to observe that some additives could enhance the densification, for example the utilization of *Zusoplast C92* allows better bonding between the particles, producing more dense objects.

The best results were obtained with two formulations, one of the system S and the other of the system Z. For the system S, the formulation with 9.9%wt of sucrose, 0.4%wt of poly(vinyl alcohol) and 2.0%wt of oleic acid provide the best printing, for its lower viscosity, without compromising too much the properties of the final objects. The one of the system Z, with 0.1%wt of *Zusoplast C92*, 0.7%wt of *Zusoplast 126/3*, 4.9%wt of sucrose and 0.1%wt of citric acid, achieved the best densification ( $P_t \approx 6\%$ ) and mechanical strength ( $\sigma_{fs} \approx 150$  MPa), leading however to some difficulties during the printing at a low pressure (7 bar).

**Keywords:** Alumina; Ceramic body; Technical ceramics; Additive manufacturing; Robocasting.

# ÍNDICE

AGRADECIMENTOS .....	v
RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	ix
NOMENCLATURA.....	xix
ABREVIATURAS .....	xxi
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Motivação e objetivos .....	1
1.2 Estrutura da dissertação .....	2
CAPÍTULO 2: INTRODUÇÃO TEÓRICA .....	5
2.1 Novos cerâmicos .....	5
2.2 Fabricação aditiva de cerâmicos por <i>robocasting</i> .....	5
2.2.1 Conceito.....	5
2.2.2 <i>Robocasting</i> .....	7
2.3 Materiais e pastas para <i>robocasting</i> .....	9
2.3.1 Pó cerâmico .....	9
2.3.2 Aditivos para extrusão .....	10
2.3.3 Mistura dos compostos .....	13
2.4 Propriedades relevantes das pastas .....	13
2.4.1 Humidade .....	14
2.4.2 Carga de sólidos .....	14
2.4.3 Caracterização reológica.....	14
2.4.4 Plasticidade.....	18
2.4.5 Adesão a superfícies .....	18
2.4.6 Dureza.....	18
2.4.7 Teste de envelhecimento .....	18
2.5 Remoção de aditivos e sinterização .....	18
2.5.1 <i>Debinding</i> .....	19
2.5.2 Sinterização .....	20
2.6 Propriedades relevantes das peças sinterizadas .....	21
2.6.1 Massa volúmica e porosidade.....	21
2.6.2 Resistência mecânica.....	24
2.7 Revisão bibliográfica .....	25
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	27

3.1	Materiais utilizados.....	27
3.1.1	Sistema S: Sacarose, PVA e ácido oleico.....	29
3.1.2	Sistema Z: Zusoplast C92, Zusoplast 126/3 e sacarose.....	29
3.2	Preparação das pastas.....	30
3.2.1	Processo de mistura e metodologia de ajuste da composição das pastas .....	30
3.2.2	Formulações do sistema S .....	31
3.2.3	Formulações do sistema Z .....	32
3.3	Propriedades e adequabilidade das pastas para impressão .....	34
3.3.1	Humidade .....	34
3.3.2	Carga de sólidos .....	35
3.3.3	Caracterização reológica.....	35
3.3.4	Plasticidade.....	35
3.3.5	Adesão a superfícies .....	36
3.3.6	Dureza.....	37
3.3.7	Teste de envelhecimento .....	38
3.4	<i>Robocasting</i> .....	39
3.5	Tratamento térmico.....	40
3.6	Propriedades das peças sinterizadas.....	44
3.6.1	Massa volúmica e porosidade.....	44
3.6.2	Resistência mecânica.....	45
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		47
4.1	Propriedades e adequabilidade das pastas.....	47
4.2	Propriedades das peças sinterizadas.....	57
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO.....		67
5.1	Conclusões .....	67
5.2	Trabalho futuro .....	69
BIBLIOGRAFIA .....		71
ANEXOS .....		75
Anexo I – Caracterização das aluminas utilizadas .....		75
Anexo II – Determinação das massas volúmicas das soluções utilizadas.....		78
Anexo III – Fichas técnicas dos aditivos utilizados .....		79
Anexo IV – Solubilidade do <i>Zusoplast C92</i> .....		87
Anexo V – Procedimentos de segurança .....		83

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Passos da fabricação aditiva .....	7
Figura 2 - Impressora utilizada (CTCV).....	8
Figura 3 – Esquema de funcionamento da impressora de <i>robocasting</i> .....	8
Figura 4 - Processo de produção por <i>robocasting</i> .....	8
Figura 5 - Estrutura molecular do PVA.....	11
Figura 6 – a) Elasticidade ideal e b) Plasticidade ideal .....	15
Figura 7 - Tipos de fluidos .....	15
Figura 8 - Comportamento reológico dependente do tempo: a) tixotropia e b) reopexia (Adaptado de [14]).....	16
Figura 9 - Esquema do reômetro de pratos paralelos .....	17
Figura 10 – Esquema de coalescência das partículas .....	20
Figura 11 – Diagrama de densificação durante a sinterização (Adaptado de [12]).....	20
Figura 12 - Representação dos tipos de porosidades.....	21
Figura 13 - Resistência mecânica em função da porosidade (Adaptado de [18]) .....	21
Figura 14 - Tipos de massas volúmicas. Os poros a branco representam espaços vazios não contabilizados no cálculo da massa volúmica, enquanto que no caso dos azuis esse volume é contabilizado.....	22
Figura 15 - Princípio de Arquimedes .....	23
Figura 16 - Esquema do teste de flexão.....	24
Figura 17 - Esquema do provete (Adaptado de [12]) .....	24
Figura 18 - Alumina AD4 vista ao SEM .....	28
Figura 19 - Alumina AD0,4 vista ao SEM .....	28
Figura 20 - Esquema de elaboração das pastas.....	31
Figura 21 – Provete da pasta em bruto .....	34
Figura 22 - Reômetro rotacional utilizado.....	35
Figura 23 - Penetrômetro .....	37
Figura 24 - Esquema do provete.....	38
Figura 25 - Esquema de realização do ensaio.....	38
Figura 26 - Esquema de impressão.....	39
Figura 27 - Provete com vazios entre filamentos .....	39
Figura 28 - Provete com defeitos por excesso de esmagamento .....	39
Figura 29 - Provete da pasta impressa .....	41
Figura 30 - TGA típico das pastas sem sacarose .....	42

Figura 31 - TGA típico da pasta com sacarose.....	42
Figura 32 - Ciclo de pré-sinterização SiF1 .....	42
Figura 33 - Ciclo de pré-sinterização SiF2 .....	43
Figura 34 - Ciclo de sinterização SiF3 .....	43
Figura 35 - Forno utilizado (CTCV).....	44
Figura 36 - Montagem para execução de medidas segundo o princípio de Arquimedes (CTCV) .....	44
Figura 37 – Imagem da pasta: (a) P0,1_L0,7_S4,9_AC0,1*, com alumina AD4 – inadequada para o processo de impressão; (b) P0,1_L0,7_S4,9_AC0,1, com alumina AD0,4 – adequada para o processo de impressão .....	51
Figura 38 – Problema de desagregação da amostra de pasta durante a medição no reômetro .	52
Figura 39 – Curvas de escoamento das pastas do sistema S, usando taxa de corte crescente..	52
Figura 40 – Curvas de escoamento para análise tixotrópica das pastas a) S9,9_PVA0,2_AO2,0, .....	53
Figura 41 - Análise reológica das pastas do sistema Z, usando taxa de corte crescente .....	54
Figura 42 - Análise tixotrópica das pastas: a) P0,4 b) P0,4_L0,3_S7,5 e c) P0,1_L0,7_S4,9_AC0,1.....	54
Figura 43 - Pastas do sistema S: a) após mistura b) após 25 dias, mostrando evidências de desfragmentação .....	56
Figura 44 - Biodegradação das pastas do sistema Z após 10-15 dias.....	56
Figura 45 - Impressão da pasta S9,9_PVA0,2_AO2,0.....	57
Figura 46 - Impressão da pasta.....	57
Figura 47 - Provetes a pasta P0,4 após secagem .....	57
Figura 48 - Porosidades totais das melhores pastas.....	59
Figura 49 - Resistências mecânicas das melhores pastas .....	59
Figura 50 – Micrografias da superfície de fratura de ensaios de flexão de provetes sinterizados com a pasta S9,9_PVA0,4_AO2,0 observados a 310x – a) em bruto e b) em impresso – e a 5000x – c) em bruto e d) em impresso .....	61
Figura 51 - Micrografias da superfície de fratura de ensaios de flexão de provetes sinterizados com a pasta S9,9_PVA0,4_AO2,0* observados a 310x – a) em bruto e b) em impresso – e a 5000x – c) em bruto e d) em impresso .....	62
Figura 52 - Micrografias da superfície de fratura de ensaios de flexão de provetes sinterizados com a pasta P0,1_L0,7_S4,9_AC0,1 observados a 310x – a) em bruto e b) em impresso – e a 5000x – c) em bruto e d) em impresso .....	63
Figura 53 - Presença de resíduos orgânicos .....	64



Figura 54 – Placa para retração .....	65
Figura 55 - <i>Spacer</i> para retração .....	65
Figura 56 - Peças impressas para medição da retração da pasta: (a) S9,9_PVA0,4_AO2,0*; (b) P0,1_L0,7_S4,9_AC0,1 .....	65
Figura 57 - Impressão de peça mais elaborada.....	68
Figura 58 - Comparação entre peça produzida por moldação por injeção de cerâmicos com AD0,4 no CTCV (esquerda) e peça produzida por <i>robocasting</i> (direita) .....	68
Figura 59 - Peças exemplificativas em verde (acima) e após sinterização (abaixo) .....	68



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades da alumina [3].....	9
Tabela 2 - Ligantes usados [12].....	11
Tabela 3 – Características dos pós das aluminas usados .....	27
Tabela 4 - Componentes de cada sistema.....	29
Tabela 5 – Aplicação de aditivos.....	30
Tabela 6 – Formulações do sistema S .....	32
Tabela 7 – Formulações do sistema Z .....	34
Tabela 8 - Caracterização da plasticidade .....	36
Tabela 9 - Caracterização da adesão a superfícies .....	37
Tabela 10 - Parâmetros do modelo .....	40
Tabela 11 - Ciclo de pré-sinterização SiF1 .....	42
Tabela 12 - Ciclo de pré-sinterização SiF2 .....	43
Tabela 13 - Ciclo de sinterização SiF3 .....	43
Tabela 14 - Humidade e carga de sólidos das pastas do sistema S .....	47
Tabela 15 - Adequabilidade das pastas do sistema S .....	49
Tabela 16 - Adequabilidade das pastas do sistema Z .....	50
Tabela 17 - Durezas das pastas impressas .....	55
Tabela 18 - Porosidades e resistência mecânica dos provetes sinterizados.....	57
Tabela 19 - Retrações das pastas sinterizadas .....	65



# NOMENCLATURA

## Símbolos

$a$	Distância da medição à extremidade do provete, cm
$b$	Largura, mm
$c$	Comprimento, mm
$D_p$	Diâmetro do provete, cm
$e$	Espessura, mm
$F$	Força, N
$H_p$	Altura do provete, cm
$h$	Distância entre pratos, mm
$H_t$	Humidade, %
$k_0$	Índice de consistência, Pa.s <sup>n</sup>
$L$	Distância entre apoios, mm
$m$	Massa, g
$P$	Pressão, Pa
$P_f$	Porosidade fechada, %
$P_t$	Porosidade total, %
$Q$	Caudal, m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
$R$	Raio do prato superior, mm
$T$	Temperatura, °C
$v$	Velocidade, m.s <sup>-1</sup>
$V$	Volume, m <sup>3</sup>
$w$	Velocidade do rotor, s <sup>-1</sup>

## Letras gregas

$\gamma$	Taxa de corte, s <sup>-1</sup>
$\varepsilon$	Deformação, %
$\eta$	Viscosidade, Pa.s
$\rho$	Massa volúmica, g.cm <sup>-3</sup>
$\sigma$	Tensão, Pa
$\sigma_{fs}$	Resistência à flexão, MPa
$\tau$	Tensão de corte, Pa
$\Phi$	Carga de sólidos, %vol

### **Índice inferior**

a	Aparente
c	Rotação do parafuso da cabeça
M	Fator geométrico
p	Picnómetro
r	Real
sol	Solução
t	Total
$x$	Direção x da máquina
$y$	Direção y da máquina

### **Índice superior**

$n$	Expoente da lei de potência
-----	-----------------------------

## ABREVIATURAS

AM	<i>Additive manufacturing</i>
AO	Ácido oleico
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
DTG	Diferencial da análise termogravimétrica
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
IEP	Ponto isoelétrico
LDM	<i>Liquid Deposition Modeling</i>
PP20 Ti	Prato de 20 mm de diâmetro em titânio
PVA	Poli(álcool vinílico)
SEM	Microscópio eletrônico de varrimento
SiF1	Ciclo térmico 1
SiF2	Ciclo térmico 2
SiF3	Ciclo térmico 3
STA	Análise Térmica Simultânea
TGA	Análise termogravimétrica





# CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação e objetivos

Com o avançar das tecnologias, a indústria tem-se tornado cada vez mais competitiva, sendo necessário desenvolver técnicas que permitam obter os mesmos resultados, ou ainda melhores, não só a maiores velocidades, mas também com um número muito inferior de recursos.

Nesse sentido tem surgido o conceito de Indústria 4.0, onde se procura a automação dos processos, permitindo assim reduzir os custos e a energia necessária. Além disso, as técnicas associadas a este conceito também permitem o aumento da segurança e da qualidade dos processos, bem como melhores eficiências [1].

As indústrias da área dos materiais não são exceção, procurando também desenvolver técnicas que se incluam nestas características. Assim, têm sido feitos diversos estudos no âmbito da fabricação aditiva, de forma a obter peças 3D diretamente a partir de modelos virtuais. Estas peças são obtidas através da reprodução dos modelos por deposição de sucessivas camadas de material, cujo estado/morfologia (líquido, pó, pasta) irá determinar as técnicas possíveis de serem aplicadas. Através dos avanços feitos, tem sido possível uma mais rápida prototipagem bem como a obtenção de peças mais precisas [2].

Para se conseguir passar da prototipagem para a fabricação das peças finais, é importante conseguir aplicações simples e com métodos que se aproximem aos industrialmente utilizados. Assim, o *robocasting* tem despertado o interesse por se aproximar de uma técnica de extrusão sem deixar de ser uma técnica *layer-upon-layer*, permitindo assim a aproximação a técnicas disponíveis a uma maior escala.

O *robocasting* é utilizado quer para polímeros quer para cerâmicos, apresentando já resultados satisfatórios para ambos. Sendo esta uma técnica que permite a obtenção de peças mais precisas, a sua utilização para a impressão de cerâmicos avançados como a alumina e zircónia, materiais mais exigentes no que toca às técnicas de conformação, parece ser uma mais valia. No entanto, os estudos neste âmbito com cerâmicos ainda se restringem muito à fabricação de peças de porcelana, a qual permite obter pastas com muito melhores propriedades reológicas que as pastas correspondentes a cerâmicos avançados, principalmente os óxidos [3].

Devido às suas boas propriedades isolantes e elevadas resistências mecânicas, os cerâmicos têm sido muito procurados para diversas aplicações. Os biocerâmicos têm, nos últimos anos, constituído uma fatia notável das receitas, principalmente para aplicações

dentárias e outros implantes médicos. Entre os cerâmicos técnicos que têm despertado a atenção, a alumina tem sofrido um aumento da procura no que toca a aplicações finais para máquinas e equipamentos, automóveis e dispositivos eletrônicos. Este interesse crescente está associado não só às boas propriedades deste cerâmico, mas também ao baixo custo que o destaca dos restantes cerâmicos do mesmo tipo [4].

Nesta dissertação procura-se entender como o óxido de alumínio interage com vários aditivos no sentido de permitir a obtenção de pastas com as propriedades reológicas indicadas para *robocasting*. Além da obtenção de uma formulação com  $Al_2O_3$  que permita impressões satisfatórias numa impressora de *robocasting* (*WASP Extruder*), também as boas propriedades da peça final são alvo de estudo.

Os estudos com este tipo de impressora para cerâmicos como a alumina são praticamente inexistentes. Há apenas trabalhos com este óxido para outras técnicas relacionadas. Consequentemente, a presente dissertação teve como ponto de partida uma outra dissertação que a precedeu, na mesma área de estudo [5].

Foram estudados vários fatores das pastas que podem influenciar as suas propriedades, quer em verde quer depois de sinterizadas. Entre os vários fatores destacam-se a carga de sólidos e os tipos e quantidades de ligantes e de desfloculantes.

Por fim, foram também ajustados, empiricamente, alguns dos parâmetros da impressora, nomeadamente, a velocidade da cabeça, a pressão utilizada e o caudal a debitar.

## **1.2 Estrutura da dissertação**

Esta dissertação apresenta-se dividida em cinco capítulos onde são abordadas as várias etapas do projeto.

Neste primeiro capítulo foram já apresentadas as motivações e objetivos do trabalho.

De seguida, no capítulo 2, encontra-se um enquadramento do tema a abordar, com a especificação de alguns conceitos teóricos e a descrição detalhada das tecnologias utilizadas, assim como um resumo dos estudos já existentes nesta área (estado da arte).

Por sua vez, no capítulo 3 são especificados os materiais a utilizar em cada tipo de formulações e a razão da sua escolha, apresentando-se ainda um resumo das formulações testadas e das metodologias de preparação das pastas e do seu tratamento térmico.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais resultantes das formulações ensaiadas.

Por fim, no capítulo 5, encontram-se as conclusões retiradas do trabalho realizado, bem como algumas propostas para trabalhos futuros.



# CAPÍTULO 2: INTRODUÇÃO TEÓRICA

## 2.1 Novos cerâmicos

Os cerâmicos são largamente utilizados em diversas áreas, desde *commodities* a *specialties*, estando a sua larga utilização relacionada com as suas propriedades-chave e a capacidade de adaptação às funções desejadas. Ao tentar tirar o máximo partido destes, têm-se procurado novas propriedades, surgindo em diversos estudos os chamados novos cerâmicos.

Os novos cerâmicos podem também ser conhecidos como cerâmicos técnicos, tratando-se de cerâmicos de elevado valor acrescentado. Estes materiais são obtidos através de matérias-primas altamente refinadas, de composição bem controlada, resultando em formulações rigorosamente reguladas e exigindo o uso de processamento rigoroso nas várias etapas de fabricação (conformação, sinterização, etc.), o que implica técnicas de alta qualidade [3].

De entre estes novos cerâmicos, destacam-se os cerâmicos não argilosos como óxidos binários e carbonetos, que possuem normalmente granulometria mais fina, são mais homogêneos e conduzem a peças com menor porosidade do que os cerâmicos tradicionais [6].

A busca por melhores resistências mecânicas tem levado a diversos estudos com este tipo de materiais, encontrando-se entre eles a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que tem ganho uma elevada importância graças à sua biocompatibilidade, boas propriedades estéticas e mecânicas [3, 7].

Uma vez que as técnicas de conformação tradicionais se podem tornar demasiado grosseiras para este tipo de cerâmicos que visam a obtenção de peças de geometria mais complexa, maior precisão e com menores perdas de matéria-prima, têm sido testadas e desenvolvidas várias técnicas de fabricação aditiva que permitam obter melhores resultados. Estas encontram-se descritas, de forma sucinta, na próxima secção.

## 2.2 Fabricação aditiva de cerâmicos por *robocasting*

### 2.2.1 Conceito

No sentido de produzir peças com maior precisão têm sido estudadas diversas técnicas de fabricação aditiva (AM – *Additive Manufacturing*). Para além da maior precisão, estas técnicas permitem também poupar matéria-prima e construir peças inteiras, diminuindo o número de passos necessários até à obtenção da peça final e dispensando a necessidade de planeamento de

operações. Assim, este tipo de conformação tem também despertado o interesse dos que procuram prototipagens rápidas a partir de modelos em 3D, bem como para produção de peças específicas, em que a sua obtenção a partir de um modelo de dimensões já estipuladas pode ser mais vantajosa.

A fabricação aditiva consiste na adição de sucessivas camadas que irão originar a peça final. Cada camada deverá ser tão fina quanto possível, de forma a permitir uma maior precisão e a garantir uma peça tanto mais fiel ao modelo 3D quanto possível.

A grande diferença entre os diferentes tipos de AM baseia-se nos materiais que podem ser utilizados e como as camadas são formadas e se ligam entre si. Estas diferenças, ainda que aparentemente pequenas, são determinantes quer para a peça quer para o processamento em si. Por um lado, na peça final, influenciam a sua precisão em termos de dimensões e as propriedades finais. Por outro, quanto ao processamento, influenciam a sua rapidez, tratamentos necessários posteriormente, dimensões e custos [8].

Em geral, a fabricação aditiva corresponde a uma sucessão de oito passos que envolvem desde o desenho da peça até à sua utilização final (Figura 1). Assim a AM inicia-se com a criação do modelo 3D num software apropriado, que servirá de base à peça a produzir. Esse modelo terá de ser convertido num formato que possa ser lido pela impressora e que forneça as informações necessárias para a produção das diferentes partes. De seguida, o ficheiro é transferido para o equipamento, fazendo-se os devidos ajustes. Além das características da peça, é ainda necessário configurar o equipamento nos diferentes parâmetros que influenciam a impressão da peça. Preparado o modelo e o equipamento, pode-se então proceder à produção da peça, sendo esta automatizada e por isso não exigindo supervisão nem intervenção de um operador, a não ser que ocorram erros. Estando a peça pronta e com as propriedades adequadas para não se deformar ao toque, pode ser retirada e seguir para as próximas etapas de finalização. No pós-processamento a peça é limpa e pode por fim ser utilizada ou seguir para tratamentos que lhe confirmam outras propriedades desejadas, como tratamentos térmicos e/ou acabamentos [8].

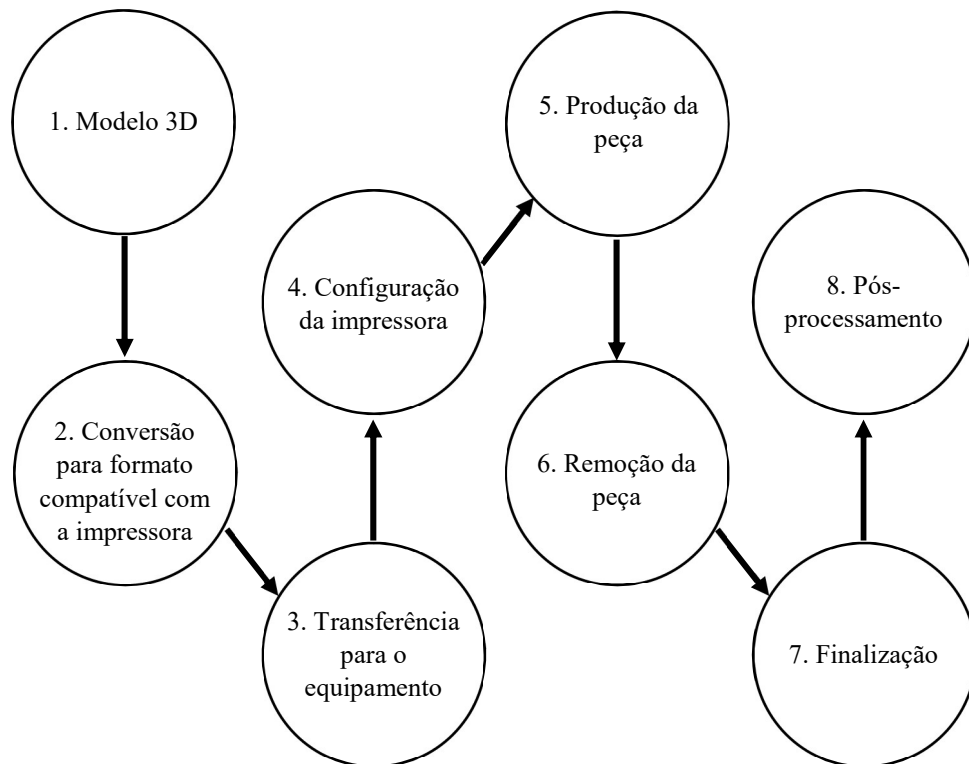


Figura 1 - Passos da fabricação aditiva

A fabricação aditiva possui uma vasta gama de possibilidades, apresentando na sua globalidade vantagens e desvantagens. Comparando com os processos tradicionais, a AM permite uma maior eficiência do uso do material e dos recursos utilizados, permitindo reduzir os desperdícios e recursos. Além disso, permite uma maior flexibilidade de produção, permitindo uma melhor gestão dos projetos. No entanto, a fabricação aditiva também apresenta algumas desvantagens, como a limitação de tamanhos que permite produzir, a presença de imperfeições resultantes do processo, e o seu custo, que ainda é superior ao das técnicas tradicionais [9].

### 2.2.2 Robocasting

O *robocasting* trata-se de um tipo de técnica de impressão 3D que se enquadra dentro das técnicas de extrusão, sendo, em simultâneo, uma técnica de deposição de camadas (LDM – *Liquid Deposition Modeling*). Este processo permite a extrusão de filamentos de suspensões concentradas de cerâmicos ou pastas, obtendo-se as peças através da deposição de sucessivas camadas. Esta técnica possibilita assim a criação de peças inteiras e sem a necessidade de recorrer a moldes, em contraposição com a maioria das técnicas de conformação de cerâmicos.

Os desafios na aplicação desta técnica centram-se na obtenção das propriedades reológicas adequadas a uma boa extrusão e, simultaneamente, à deposição e suporte de camadas sucessivas de material [10].

O equipamento utilizado para os testes deste trabalho trata-se de uma Delta *WASP* com um kit *WASP Extruder* (Figura 2), que funciona através da combinação de pressão exercida por ar comprimido e um parafuso sem-fim (localizado na cabeça da extrusora) que irá promover diretamente a extrusão do material (Figura 3). Fazendo-se chegar o material à cabeça, este é forçado a passar por uma fiação (ou matriz) que determina as dimensões do filamento extrudido.

O processo de impressão é influenciado pela pressão exercida no material a extrudir, pelo caudal determinado pela rotação do parafuso e a velocidade da cabeça.



Figura 2 - Impressora utilizada (CTCV)

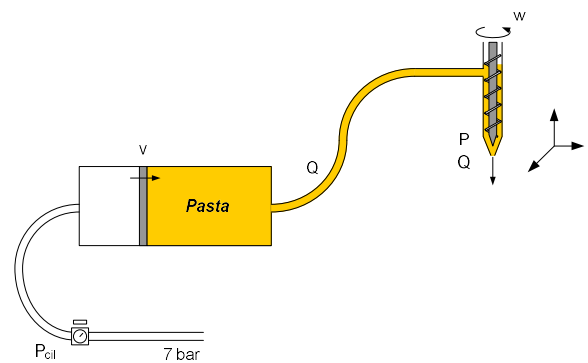


Figura 3 – Esquema de funcionamento da impressora de *robocasting*

Desta forma, o processo de produção de pastas por *robocasting* encontra-se resumido na Figura 4.

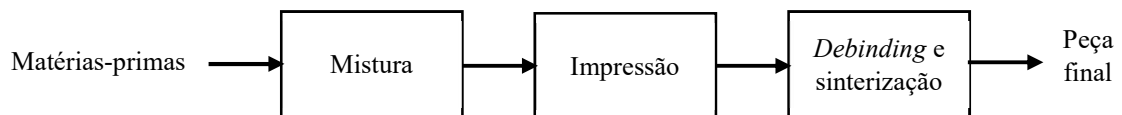


Figura 4 - Processo de produção por *robocasting*



## 2.3 Materiais e pastas para *robocasting*

Tal como referido anteriormente, as propriedades do material a imprimir são fundamentais para o sucesso da aplicação desta técnica. Deste modo, de forma a conseguir bons resultados é necessário entender como os vários componentes da mistura se comportam bem como a função de cada um deles.

### 2.3.1 Pó cerâmico

O principal componente de uma pasta cerâmica é o pó cerâmico, sendo o componente em que se pretende obter o produto final. A escolha do cerâmico deve ser feita de acordo com as propriedades finais do produto que se pretendem.

Os cerâmicos não se comportam todos da mesma forma, uma vez que podem ter constituições muito diferentes, encontrando-se divididos em cinco grandes grupos: cimentos, porcelanas, vidros, refratários e cerâmicos técnicos [3, 11].

Com a procura de materiais cada vez mais específicos e a exigência de melhores propriedades, os cerâmicos técnicos têm ganho algum ênfase, apresentando um elevado valor acrescentado. Este tipo de cerâmicos inclui óxidos – como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , entre outros – e não-óxidos – como  $\text{C}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ , *etc.* [3].

De entre os vários cerâmicos técnicos, a alumina tem-se destacado devido às suas propriedades (Tabela 1) como isolante eletrónico (em suportes para resistências e circuitos integrados), funções químicas (como sensor de gás e temperatura) e resistência mecânica (por exemplo em ferramentas e permutadores de calor) [3]. A alumina existe em diversas formas polimórficas, sendo a mais comum a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Tabela 1 - Propriedades da alumina [3]

Propriedades	Alumina
Densidade aparente	3,4 – 3,7
Coefficiente de expansão térmica 25-700°C /(x10 <sup>-4</sup> )	7,5 – 7,9
Resistência à tração /(MPa)	137 – 172
Resistência à compressão /(MPa)	981 – 2746
Resistência à flexão /(MPa)	275 – 412
Condutividade térmica /(W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	16,7 – 18,8
Capacidade isolante /(V.m <sup>-1</sup> )	10x10 <sup>6</sup>
Tenacidade /(MN.m <sup>-3/2</sup> )	4,5

Devido às suas características dos pós cerâmicos, a maioria das vezes não é possível utilizar o pó isolado, adicionando-se, para tal, alguns compostos que permitem a trabalhabilidade do material e/ou melhoram as propriedades das peças obtidas. Com a utilização de aditivos é possível obter melhorias a nível estrutural que afetam as propriedades quer das peças em verde quer do produto final.

### **2.3.2 Aditivos para extrusão**

Para que a pasta possa ser processada por extrusão, é preciso conferir-lhe um carácter plástico (não existente em pastas não argilosas) recorrendo-se essencialmente a ligantes, lubrificantes e desfloculantes.

- **Meio**

De forma a conseguir obter uma pasta, utiliza-se um líquido que permita dispersar as partículas e dissolver aditivos, formando um meio viscoso. Na maioria dos casos, é utilizada a água, uma vez que além do seu baixo custo, apresenta geralmente um pH neutro, não interferindo no pH final da mistura [12].

- **Ligantes**

De modo a permitir a coesão das partículas do pó cerâmico na pasta é necessário utilizar um ligante que interaja com as partículas e sirva de união entre as mesmas. Os ligantes permitem aumentar o molhamento das partículas e a viscosidade aparente do meio, conferir plasticidade à pasta, melhorar a suspensão e dar resistência ao corpo em verde [12].

Os ligantes podem ser de diferentes naturezas, orgânicos ou inorgânicos e coloidais ou moleculares, devendo ser escolhidos consoante o pó cerâmico que se está a utilizar e o produto a obter.

Tabela 2 - Ligantes usados [12]

Coloidais		Moleculares	
Orgânicos	Inorgânicos	Orgânicos	Inorgânicos
▪ Celulose microcristalina	▪ Caulino ▪ Argila de bola ▪ Bentonita	▪ Gomas naturais ▪ Polissacarídeos ▪ Extratos de lenhina ▪ Éteres de celulose ▪ Glicóis ▪ Álcoois polimerizados	▪ Silicatos solúveis ▪ Silicatos orgânicos ▪ Fosfatos solúveis ▪ Aluminatos solúveis

Os ligantes moleculares adsorvem à superfície das partículas tornando possível a interação e adesão entre elas.

De entre os álcoois polimerizados, destaca-se o poli(álcool vinílico)(PVA), que por possuir uma ligação -OH (Figura 5) apresenta um caracter hidrofílico que o torna solúvel em água, ao mesmo tempo que facilita a adesão deste às partículas e origina ligações intermoleculares [12].

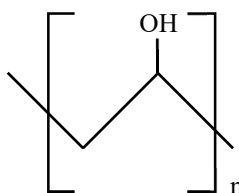


Figura 5 - Estrutura molecular do PVA

Por se tratar de um ligante que apresenta uma elevada afinidade para partículas de óxidos dispersadas em água, este revela-se um interessante composto a testar neste trabalho.

Por outro lado, os ligantes à base de celulose como os éteres de celulose são também bastante usados, apresentando de igual modo o grupo -OH, mas desta vez aliado a uma estrutura menos flexível. Com um papel de espessante devido à sua capacidade gelificante, este tipo de ligante permite adaptar a reologia da pasta cerâmica, o que irá interferir no processo de mistura e conformação [12].

Estes dois tipos de ligantes devem ser previamente dissolvidos, sendo utilizados tipicamente em soluções aquosas, ou então dissolvidos aquando da mistura dos diversos componentes.

- **Desfloculantes**

Operando com partículas de baixa granulometria, é comum que estas tenham tendência para agregar, assim dificultando a ação dos restantes compostos da mistura, em particular dos ligantes.

A aplicação de um desfloculante permite aumentar as forças repulsivas entre as partículas, aderindo à sua superfície. Quando se opera em meios polares, esta repulsão é conseguida quer por cargas elétricas quer por ocupação dos espaços entre partículas [12].

A adsorção à superfície da partícula é também determinada pelo pH da solução, uma vez que as partículas apresentam carga eletrostática superficial nula apenas num ponto, que é denominado de ponto isoelétrico (IEP). Assim, quando se utiliza um pH superior ao IEP, as superfícies ficam carregadas negativamente e quando o pH é inferior as partículas ficam carregadas positivamente. Deste modo a escolha do desfloculante não depende apenas do tipo de partículas, mas também do pH a que se trabalha, uma vez que este pode alterar a sua adsorção nas partículas.

Alguns dos desfloculantes mais usados são os ácidos oleico, esteárico, cítrico e tricloroacético [12, 13].

- **Lubrificantes**

Uma vez que se pretende operar com elevadas cargas de sólidos nas pastas para impressão, é importante a utilização de um lubrificante que permita reduzir a resistência ao deslizamento das partículas do pó. Este tem de formar um filme de baixa viscosidade que deslize sob forças compressivas, suavizando as superfícies e minimizando a adesão entre elas [12]. Alguns exemplos de lubrificantes são: o ácido esteárico, o ácido oleico, a cera de parafina, o talco, os poliglicóis e o estearato de magnésio.

Os melhores lubrificantes para partículas de óxidos são os compostos que possuem o grupo carboxílico (-COOH) [12], uma vez que este permite ligações fortes entre o lubrificante e a partícula, bem como baixas resistências a tensões de corte. Entre eles, o ácido oleico ( $C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_7COOH$ ) é um dos mais usados para pastas de alumina, atuando ao mesmo tempo como desfloculante [12].

### 2.3.3 Mistura dos compostos

Consoante o tipo de técnica que se aplica para a conformação, pode ser necessário recorrer previamente à mistura dos componentes. A escolha do tipo de mistura e do equipamento onde esta vá ocorrer deve ser feita tendo em conta quer os compostos a misturar (quantidade e estado físico) quer a reologia da mistura a obter.

Os equipamentos existentes dividem-se em três tipos consoante o seu mecanismo de atuação: difusivo, convectivo e de tensão de corte [10]. A primeira categoria engloba os cilindros rotativos, cubos, cones duplos e liquidificadores em “V”, atuando com base na queda livre das partículas, que devido à rotação do equipamento acabam por se misturar e até desagregar. Os misturadores convectivos consistem em recipientes estanques com lâminas rotativas, sendo o mais comum o misturador de fitas, onde fitas rodam na horizontal dentro de um cilindro estático. Este tipo de misturadores promove uma mistura macroscópica, levando a uma alta taxa de mistura, sendo mais utilizados para processos descontínuos. No grupo do último tipo de misturadores insere-se o moinho de bolas, fazendo recurso a forças de compressão e corte para promover a eliminação de aglomerados de partículas. Este tipo de misturadores permite uma melhor qualidade de mistura, mas são os mais propícios a contaminações com materiais constituintes do próprio misturador.

É de notar que a opção escolhida tem um elevado impacto no material final, determinando a sua qualidade e homogeneidade. Deste modo, deve-se ter em consideração qual a *performance* de mistura exigida, as condições de operação, localização no processo e o objetivo do processo em si, sem deixar de referir as características dos materiais a utilizar e as interações entre estes [10].

### 2.4 Propriedades relevantes das pastas

Para caracterizar uma pasta, em geral, são medidos o nível de humidade e a carga de sólidos, como forma direta de verificação do processo de mistura. A caracterização reológica é considerada relevante uma vez que influencia de forma crítica o processo de extrusão

### 2.4.1 Humidade

A medição da humidade da pasta é uma forma de avaliar se a mistura dos componentes foi feita corretamente, por comparação da humidade calculada com a esperada. Além disso, a humidade da pasta pode influenciar o processo de secagem da peça antes do tratamento térmico.

A humidade ( $H_r$ ) pode ser determinada pela variação da massa de uma amostra após a sua secagem pela Equação (1).

$$H_r = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa seca}}{\text{massa seca}} \quad (1)$$

### 2.4.2 Carga de sólidos

A carga de sólidos refere-se à percentagem volúmica de pó cerâmico presente na pasta e que irá dar origem à peça final. Pastas com menor carga de sólidos estão normalmente associadas a maiores dificuldades de densificação bem como a maiores retrações durante a sinterização, por possuírem uma maior quantidade de compostos a eliminar.

Dado que a carga de sólidos ( $\phi$ ) de uma pasta é a razão entre o volume de sólidos (pó cerâmico) e o volume total da pasta, esta é calculada com recurso à Equação (2).

$$\phi = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\sum m_i \rho_i} \quad (2)$$

onde  $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  é a massa de pó cerâmico utilizada,  $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  a sua massa volúmica,  $m_i$  as massas de cada composto  $i$  e  $\rho_i$  as suas massas volúmicas.

### 2.4.3 Caracterização reológica

As pastas cerâmicas apresentam uma reologia que apresenta um comportamento intermédio entre a elasticidade ideal (Figura 6.a)) e a plasticidade ideal (Figura 6.b)), ou seja, apresentando quer uma componente elástica quer uma componente plástica [11]. No processo escolhido, o comportamento reológico da pasta irá influenciar as suas propriedades de extrusão e a qualidade da peça impressa.

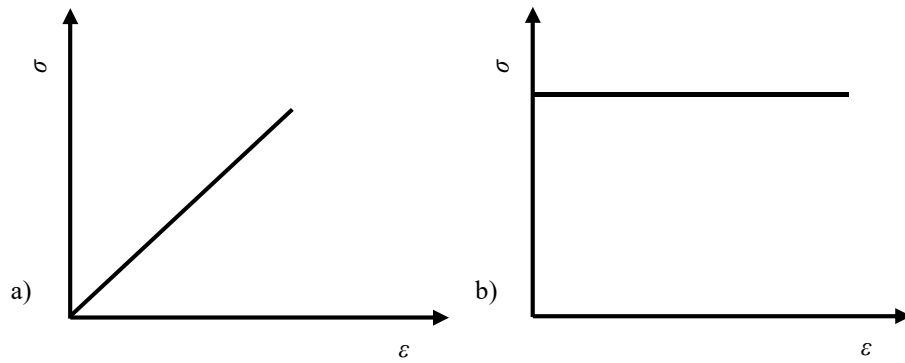


Figura 6 – a) Elasticidade ideal e b) Plasticidade ideal

Existem diversos reômetros (rotacionais, capilares, entre outros) capazes de determinar o comportamento reológico de uma amostra. A sua escolha deve ser feita de acordo com a tecnologia de processamento do material bem como o tipo de pasta que se está a utilizar. Segue-se a descrição de um dos métodos comumente usados para determinar o comportamento reológico de pastas cerâmicas.

- **Relação entre a viscosidade e a taxa de corte**

Um dos modelos que mais se utiliza para caracterizar a relação entre a viscosidade e a taxa de corte é a lei de potência:

$$\eta_a = k_0 \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3)$$

onde  $k_0$  se trata do índice de consistência e  $n$  o expoente da lei de potência.

Com base neste modelo, os fluidos podem ser classificados em Newtonianos quando apresentam  $n=1$  e não-Newtonianos quando  $n \neq 1$ . É possível ainda dividir os últimos em dilatantes, com  $n > 1$ , ou pseudoplásticos, com  $n < 1$ .

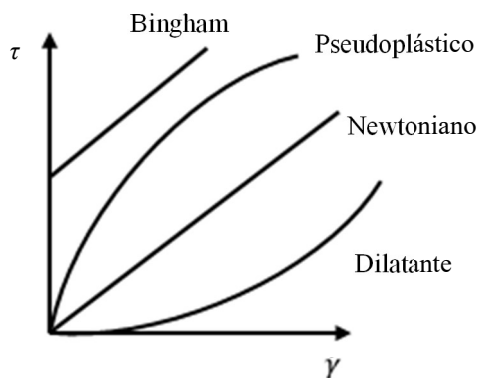


Figura 7 - Tipos de fluidos

- **Relação entre a viscosidade e o tempo**

Desta parte da análise, é ainda possível caracterizar o fluido quanto ao seu comportamento ao longo do tempo em tixotrópico ou reopético (ou anti-tixotrópico). A tixotropia está associada a um comportamento adelgaçante e a reopexia a um comportamento dilatante (Figura 8) [14].

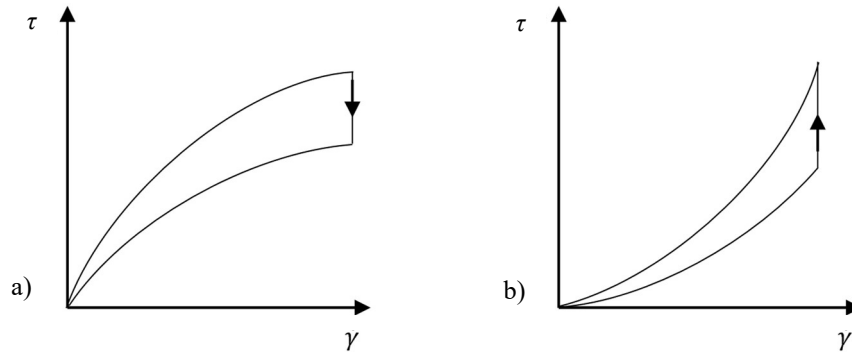


Figura 8 - Comportamento reológico dependente do tempo: a) tixotropia e b) reopexia (Adaptado de [14])

Sendo a pasta cerâmica um fluido essencialmente viscoso, mas com uma pequena componente elástica, pode também recorrer-se ao modelo de Burger, uma vez que combina os modelos de Maxwell (comportamento viscoelástico em sólidos) e Kelvin-Voigt (comportamento viscoelástico em líquidos), permitindo assim caracterizar a pasta de uma forma mais real [15].

Assim, o comportamento da pasta pode ser descrito pelo modelo de Burger (Equação (4)), o qual permite avaliar se se está perante uma pasta mais viscosa ou mais elástica.

$$\varepsilon(t) = \frac{\tau_0 t}{\eta_0} + \frac{\tau_0}{G_0} + \frac{\tau_0}{G_1} \left[ 1 - e^{-\left(\frac{t}{\lambda_1}\right)} \right] \quad (4)$$

onde  $G_0$  é o módulo de elasticidade e  $G_1$  é o módulo de viscosidade.

Através dos gráficos da deformação ( $\varepsilon$ ) em função do tempo ( $t$ ), em que o fluido está sujeito a uma tensão de corte constante ( $\tau_0$ ), é possível determinar  $G_1/G_0$ , que será tanto maior, quanto maior a componente viscosa quando comparada com a elástica [16].



- **Reómetro de pratos paralelos**

Através do reómetro de pratos paralelos é possível não só determinar a viscosidade da pasta, mas também o seu comportamento viscoelástico [15].

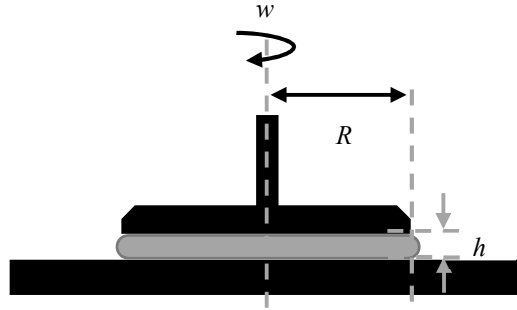


Figura 9 - Esquema do reómetro de pratos paralelos  
(Adaptado de [15])

Neste tipo de equipamento, quer as taxas de corte,  $\dot{\gamma}$ , (Equações (5) e (6)), quer as tensões de corte,  $\tau$ , (Equação (7)), estão relacionadas com as dimensões de pratos utilizados (Figura 9).

$$\dot{\gamma} = \frac{R}{h} \Omega \quad (5)$$

$$\Omega = \frac{2\pi w}{60} \quad (6)$$

onde  $R$  é o raio do prato superior,  $h$  é a distância entre pratos,  $\Omega$  é a velocidade angular do disco superior e  $w$  é a velocidade do rotor.

$$\tau = M \frac{2}{\pi R^3} \quad (7)$$

Caso se trate de um pseudoplástico deve então ser aplicada a correção de Weissenberg a esta última grandeza, dando origem à Equação (8).

$$\tau = M \frac{2}{\pi R^3} \left( \frac{3+n}{4} \right) \quad (8)$$

#### **2.4.4 Plasticidade**

A plasticidade de uma pasta é importante para o processo de impressão, de forma a garantir que, durante a impressão, os movimentos da cabeça de extrusão não levem à quebra do filamento de pasta, o que provocaria falhas e defeitos na peça final.

#### **2.4.5 Adesão a superfícies**

A adesão a superfícies é também uma propriedade que influencia significativamente o processo de impressão, nomeadamente em dois aspetos: no transporte da pasta até à cabeça extrusora e deposição das camadas. Por um lado, no envio da pasta até à cabeça é necessário que se tenha uma pasta que flua sem grandes dificuldades e que possa chegar à fieira. Por outro lado, é necessário que o filamento extrudido adira à superfície onde está a ser depositado de forma a obedecer ao modelo desejado.

#### **2.4.6 Dureza**

A dureza da pasta está relacionada com o escorregamento das partículas umas sobre as outras e irá influenciar também o processo de impressão, uma vez que para que se consiga conformar a pasta como desejado é necessário exercer uma força muito superior. Sendo este um tipo de impressão em que é necessário fazer a pasta passar por diversos canais e acidentes, uma pasta muito dura poderá dificultar a extrusão do filamento.

#### **2.4.7 Teste de envelhecimento**

Perante a utilização de compostos orgânicos e, por isso, sujeitos a degradação biológica (polissacarídeos e éteres de celulose), é importante avaliar a validade das pastas procedendo a um teste de envelhecimento de forma a avaliar as transformações que ocorrem.

### **2.5 Remoção de aditivos e sinterização**

Para transformar o material da peça conformada no material final, é necessário proceder a um tratamento térmico em duas etapas: (1) remoção dos aditivos – *debinding* – e (2) ligação das partículas do pó por sinterização.

### 2.5.1 *Debinding*

O primeiro estágio de tratamento térmico que a peça irá sofrer denomina-se de *debinding*, o qual consiste na eliminação do ligante e dos restantes aditivos, permanecendo apenas as partículas do cerâmico.

Esta etapa de tratamento da peça inicia-se após a remoção da água existente na peça e ocorre a temperaturas relativamente baixas (150°C a 600°C). Tal tem de ocorrer de uma forma controlada, para que seja possível evitar o aparecimento de fissuras, resultantes da volatilização/degradação e/ou expansão térmica dos compostos a remover. Deste modo, é necessário ter em conta o comportamento térmico de cada aditivo, bem como as quantidades em que este está presente, de forma a que seja possível removê-lo enquanto a peça ainda possui elevada permeabilidade [12].

Por vezes esta etapa do tratamento térmico pode até ser reduzida ou eliminada, sendo feita em conjunto com a etapa de sinterização. Nesse caso podem ser feitos patamares a diferentes temperaturas, sucessivamente superiores, de forma a eliminar cada um dos aditivos, e finalmente culminar na temperatura de sinterização. Ou ainda, quando a quantidade de aditivos é tão pequena que não há o risco de fissuração, o *debinding* pode ser feito simplesmente com uma rampa mais lenta de aquecimento até ao patamar de sinterização, de forma a permitir a sua completa remoção durante o aquecimento [12].

- **Análise térmica simultânea**

De forma a avaliar qual o tipo de *debinding* a utilizar, bem como as temperaturas a que deve ocorrer, é usual recorrer-se a uma análise térmica simultânea (STA), que consiste na combinação das técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC). A TGA é utilizada para determinar as mudanças de massa que ocorrem num determinado material durante variações controladas de temperatura, enquanto a DSC permite avaliar as variações de entalpia do sistema durante os eventos térmicos [12]. Assim, é possível identificar os fenómenos físicos e químicos que ocorrem, nomeadamente evaporação, oxidação ou pirólise dos aditivos orgânicos, determinando-se as temperaturas críticas para a realização do *debinding*.

A realização desta análise é muito importante, uma vez que faculta a otimização da densificação das peças e a garantia da remoção total do ligante. Desta forma, é possível reduzir a quantidade de defeitos, evitando-se deformações, distorções, aparecimento de fissuras e poros de expansão [12].

## 2.5.2 Sinterização

Por fim, na etapa de sinterização, o corpo é sujeito a uma temperatura que permita a ligação entre partículas, aumentando a resistência mecânica/dureza da peça e a sua densidade.

As ligações formadas surgem através de difusão atômica que ocorre aproximadamente 50% –80% da temperatura de fusão do material a sinterizar. Aplicando uma temperatura nesta gama, é possível favorecer a coalescência das partículas sem atingir a sua fusão (Figura 10). Esta coalescência leva ao aumento do tamanho das partículas e, simultaneamente, à redução da porosidade, o que permite densificar a peça obtida (Figura 11) [17].

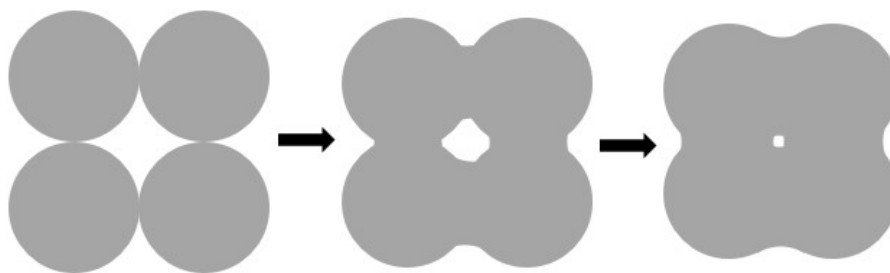


Figura 10 – Esquema de coalescência das partículas durante a sinterização (Adaptado de [10])

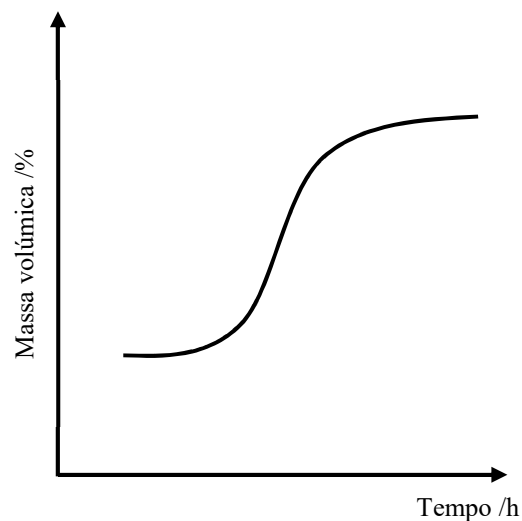


Figura 11 – Diagrama de densificação durante a sinterização (Adaptado de [12])

## 2.6 Propriedades relevantes das peças sinterizadas

### 2.6.1 Massa volúmica e porosidade

Durante a sinterização da peça ocorre a sua densificação, formando-se ligações entre as partículas de cerâmico por mecanismos de difusão atômica a temperatura elevada, sendo a redução da energia de superfície a força motriz deste processo. Estas ligações levam a uma retração da peça, em consequência da redução da sua porosidade, ou seja, de um aumento de densidade relativamente à peça em verde.

A porosidade dos cerâmicos enformados revela-se de elevada importância, uma vez que afeta diretamente a resistência mecânica das peças obtidas. Existem dois tipos de poros, os abertos e os fechados, estando ou não em contacto com o exterior, respetivamente (Figura 12).

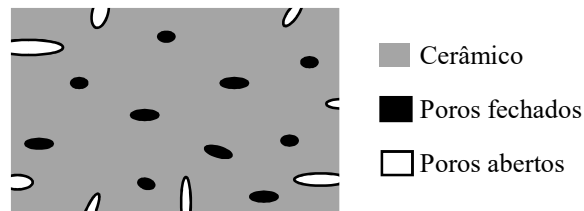


Figura 12 - Representação dos tipos de porosidades

A existência de poros leva a zonas de fragilidade, o que provoca uma diminuição da resistência à flexão (Figura 13). Além disso, os poros abertos, por estarem mais expostos, têm mais influência nas propriedades da peça que os fechados (Figura 13).

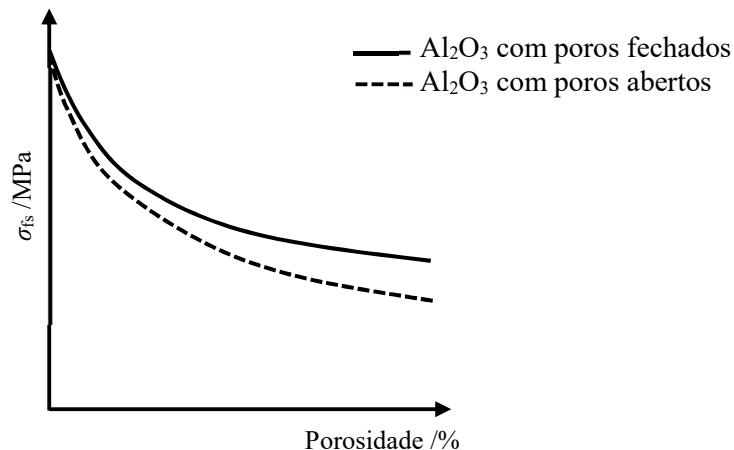


Figura 13 - Resistência mecânica em função da porosidade (Adaptado de [18])

Uma vez que no final de sinterizada a peça é constituída apenas por cerâmico, através da massa volúmica aparente da peça ( $\rho_a$ ) e da massa volúmica do cerâmico ( $\rho_{\text{cerâmico}}$ ) é possível

determinar os espaços vazios, ou seja a porosidade total ( $P_t$ ) pela Equação (9). Por outro lado, através da massa volúmica real ( $\rho_r$ ) é possível determinar a porosidade fechada ( $P_f$ ), uma vez que nesta apenas é contabilizado o espaço ocupado pelos poros fechados (Equação (10)).

$$P_t = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_{\text{cerâmico}}} \quad (9)$$

$$P_f = 1 - \frac{\rho_r}{\rho_{\text{cerâmico}}} \quad (10)$$

A comparação dos diversos tipos de massa volúmica permite, assim, ter uma ideia da extensão do processo de sinterização (Figura 14).

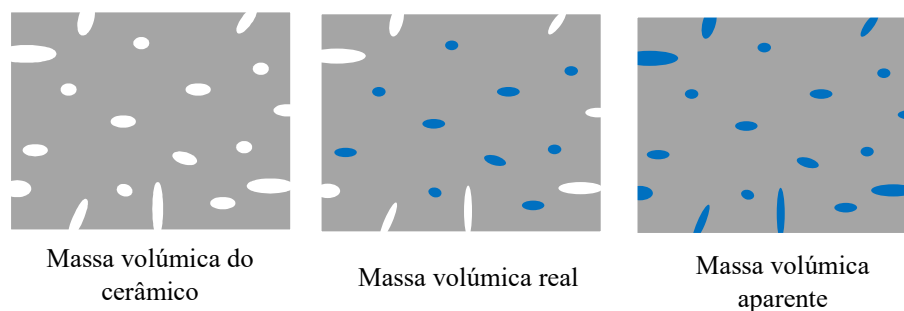


Figura 14 - Tipos de massas volúmicas. Os poros a branco representam espaços vazios não contabilizados no cálculo da massa volúmica, enquanto que no caso dos azuis esse volume é contabilizado.

Assim, a massa volúmica do cerâmico refere-se unicamente à massa volúmica do sólido que constitui a peça, enquanto a massa volúmica aparente considera quer o volume do sólido como o volume ocupado por poros abertos e poros fechados. A massa volúmica real é a que mais se aproxima da massa volúmica do cerâmico, considerando já a existência de poros abertos e considerando o volume do corpo como o volume ocupado pelo sólido e pelos poros fechados.

As massas volúmicas aparente ( $\rho_a$ ) e real ( $\rho_r$ ) das peças sinterizadas podem ser determinadas a partir da aplicação do princípio de Arquimedes (Figura 15), em que se avalia a massa da peça em seco e em húmido.

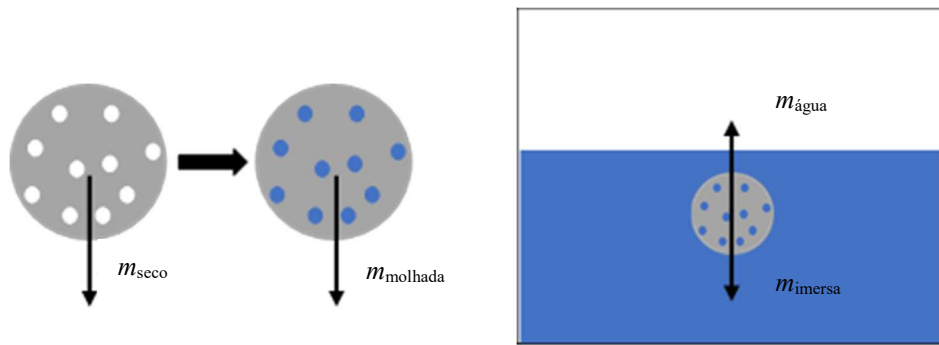


Figura 15 - Princípio de Arquimedes

É possível determinar o volume exterior (o volume de sólidos mais o volume de poros internos) através do volume de água que ocupa o mesmo espaço que a peça. Este é traduzido pela quantidade de água que compensa o peso da peça, exercendo sobre esta a mesma força que esta exerce sobre a água. Assim esse volume corresponde à massa de água ( $m_{\text{água}}$ ) que somada à massa da peça dentro de água ( $m_{\text{imersa}}$ ) iguala a massa da peça fora de água ( $m_{\text{molhada}}$ ) (Equações (11) e (12)). É de notar que, para o cálculo do volume, a contabilização dos poros abertos irá afetar o volume, devendo ser contabilizados como ocupando espaço ou não consoante se calcule o volume aparente ( $V_a$ ) ou o volume real ( $V_r$ ).

$$V_a = \frac{m_{\text{seco}} - m_{\text{imersa}}}{\rho_{\text{água}}} \quad (11)$$

$$V_r = \frac{m_{\text{molhada}} - m_{\text{imersa}}}{\rho_{\text{água}}} \quad (12)$$

Assim podem-se calcular as massas volúmicas aparente e real das peças pelas Equações (13) e (14), respetivamente, sendo que na massa volúmica aparente se contabiliza a porosidade total no volume da peça e na massa volúmica real se contabilizam apenas os poros fechados.

$$\rho_a = \frac{m_{\text{seco}}}{V_a} \quad (13)$$

$$\rho_r = \frac{m_{\text{seco}}}{V_r} \quad (14)$$

## 2.6.2 Resistência mecânica

As características estruturais do cerâmico refletem-se nas suas propriedades mecânicas, tal como descrito anteriormente, assim esta propriedade revela-se uma forma importante de caracterizar as peças obtidas.

- **Teste de flexão**

Uma forma de avaliar a resistência mecânica é através da resistência à compressão e à tração. Neste sentido são feitos testes de flexão, onde estão simultaneamente presentes tensões de compressão e de tração.

A partir da informação daqui retirada é possível relacionar as propriedades mecânicas dos provetes com as propriedades físicas descritas anteriormente.

O teste de flexão utiliza tipicamente três pontos (Figura 16), dois pontos de apoio do provete a uma distância fixa ( $L$ ) e o terceiro ponto de aplicação da tensão por cima do provete, ao centro.

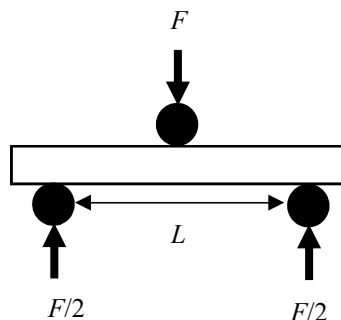


Figura 16 - Esquema do teste de flexão

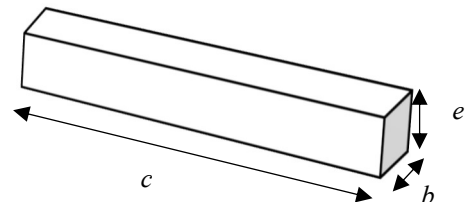


Figura 17 - Esquema do provete  
(Adaptado de [12])

Uma força é aplicada no ponto acima do provete até que este frature, registando-se a força ( $F$ ) a que ocorre essa fratura e calculando assim a tensão de rutura à flexão ( $\sigma_{fs}$ ) pela Equação (15):

$$\sigma_{fs} = \frac{3 F L}{2 b e^2} \quad (15)$$

, sendo  $e$  e  $b$  as dimensões do provete representadas na Figura 17.



- **Morfologia**

Uma vez que o processo de impressão por *robocasting* é um processo de deposição por camadas, é importante verificar se a conformação da peça não está a originar espaços vazios ou a influenciar a coalescência de partículas. Uma forma de confirmar o resultado final da sinterização passa por observar a peça a um nível microscópico e assim verificar a coalescência de partículas, a distribuição de poros e a possível existência de vazios.

## **2.7 Revisão bibliográfica**

De forma a conseguir processos mais rápidos e peças mais rigorosas, a engenharia tem vindo cada vez mais a adotar técnicas inseridas na impressão 3D. A área de processamento de cerâmicos não é exceção. Neste sentido, diversos estudos têm sido feitos, abordando diferentes materiais e técnicas, de forma a permitir a adaptação a várias aplicações.

De entre os vários pós cerâmicos usados, a alumina tem sido alvo de vários testes de impressão 3D, devido à sua biocompatibilidade e boas propriedades mecânicas [7]. Apesar dos testes se basearem em diferentes tipos de impressão, nomeadamente micro-extrusão [19], laser [20] e deposição robótica [19, 21], a procura de melhores propriedades mecânicas está presente em todos.

Na diferente bibliografia consultada, foi possível encontrar diversos tipos de pastas, recorrendo a hidrogéis [7], pós compactos [20] ou simples misturas de pós cerâmicos com ligante [22], consoante o tipo de impressão a utilizar. No entanto, devido ao método de impressão a utilizar, muitos destes tipos de pastas não permitem tirar conclusões quanto a percursos a seguir (carga de sólidos, tipo e quantidade de aditivos, *etc.*), uma vez que se trata de uma impressora LDM, preparada para a impressão de peças em porcelana.

Apesar de nenhum dos artigos se ter focado no método de impressão em estudo, foi considerada toda essa informação, no sentido de congregar o conhecimento necessário para compreender algumas das ligações que se formam entre os constituintes da pasta e, por conseguinte, as propriedades da pasta e da peça que se poderiam esperar. Para tal procurou-se analisar estudos que se focassem em aluminas idênticas à que se pretendia utilizar (baixa gramagem) [16, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28] e assim averiguar quais os ligantes utilizados, concentrações ótimas, métodos de mistura, bem como métodos de avaliação de propriedades mecânicas, estruturais e reológicas. Na pesquisa feita verificou-se que a utilização de mono e polissacarídeos como ligantes tem sido objeto de estudo frequente [16, 22, 23, 24, 25, 26].

Quanto ao método de mistura, também ainda em aberto, tentou-se entender quais as técnicas possíveis para atingir a carga de sólidos que era desejada (>45%). Verificou-se que em todos os estudos feitos, caso se pretendesse uma baixa concentração de sólidos, era utilizado um moinho de bolas [25, 26, 27, 29]. Nos restantes, e devido à dificuldade de homogeneização e à reologia das pastas obtidas com cargas de sólidos mais elevadas, foi necessário proceder a métodos manuais (mistura à mão ou recorrendo a um almofariz) [23, 24, 29].

Por fim, procurou-se entender como analisar a reologia da pasta de forma a relacionar esta com as impressões obtidas. Verificou-se que a reologia era estudada essencialmente recorrendo a reómetros de cone e prato [23, 27] e de pratos paralelos [26, 29], havendo também um caso de um reómetro de cilindros [28].

## CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram testadas várias formulações de pastas de alumina, subdivididas em dois grupos diferentes consoante o conjunto de aditivos utilizados, designados por sistema S e Z. Foram avaliadas as propriedades dessas pastas mais determinantes para a técnica de *robocasting* bem como algumas das propriedades das peças finais.

### 3.1 Materiais utilizados

Na maior parte das formulações dos dois sistemas estudados foi utilizado o mesmo pó de alumina. Numa pequena parte das formulações utilizou-se um segundo pó, com diferente granulometria, de forma a avaliar o efeito do tamanho de partícula.

- **Pó cerâmico**

Na maioria das formulações foi utilizada a alumina *CT 3000 SG* da *Almatis*, por possuir uma menor granulometria –  $D_{50}=0,4 \mu\text{m}$  – e assim permitir obter peças com melhores propriedades. De forma a estudar a influência da granulometria, foi também utilizada uma alumina mais grosseira –  $D_{50}=4 \mu\text{m}$  – nos sistemas mais promissores, a alumina *AC44B4* da *Alteo* (Tabela 3).

As características mais relevantes das aluminas utilizados encontram-se na Tabela 3, tendo sido algumas delas confirmadas em laboratório (Anexo I).

Tabela 3 – Características dos pós das aluminas usados

	<b>AD0,4</b>	<b>AD4</b>
Ref <sup>a</sup> comercial	<i>CT 3000 SG</i>	<i>AC44B4</i>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%m	99,8	99,5
Na <sub>2</sub> O /%m	0,08	0,32
SiO <sub>2</sub> /%m	0,03	0,013
CaO /%m	-	0,018
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%m	-	0,015
$D_{50}$ / $\mu\text{m}$	0,4	4
Área superficial específica /(m <sup>2</sup> /g)	7,5	1

A alumina AD4 apresenta uma granulometria superior, mas com uma distribuição de tamanhos mais larga (Figura 18). Por sua vez a alumina AD0,4, apresenta uma distribuição mais estreita e um tamanho de grão menor, no entanto são visíveis vários aglomerados e de dimensões bastante grandes (Figura 19).

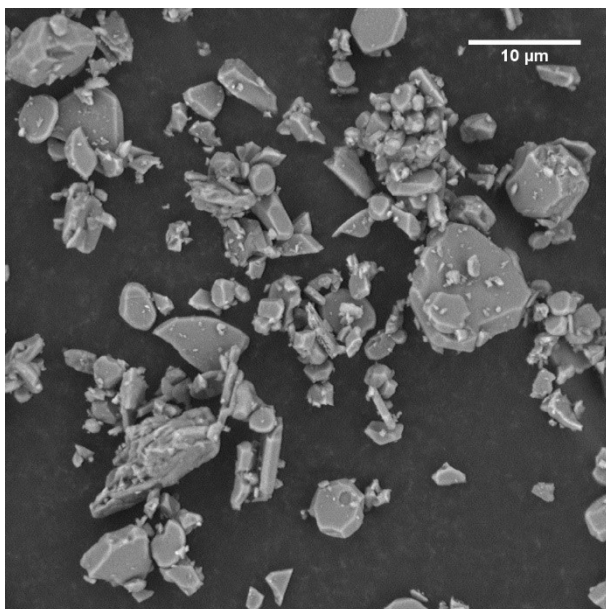


Figura 18 - Alumina AD4 vista ao SEM

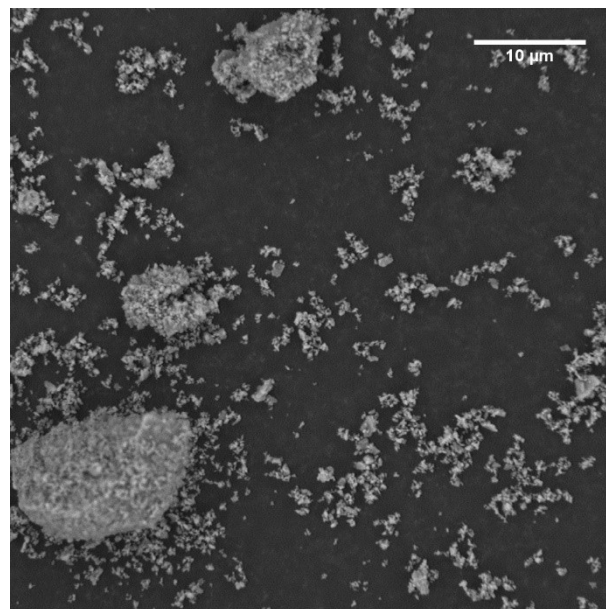


Figura 19 - Alumina AD0,4 vista ao SEM

Para as diversas formulações, quer do sistema S como do Z, optou-se por utilizar o mesmo meio.

- **Meio**

Como meio de preparação das pastas foi utilizada água desionizada, por forma a evitar a interação dos iões presentes com as partículas ou com algum dos aditivos levando a resultados diferentes quando se operasse com uma água de origem diferente.

A quantidade de água a utilizar na formulação foi calculada a partir da carga de sólidos que se pretendia obter no final, entrando em conta, também, com as massas volúmicas de cada solução utilizada (Anexo II).

Os restantes aditivos utilizados em cada um dos sistemas encontram-se sistematizados em seguida de acordo com o sistema.

### 3.1.1 Sistema S: Sacarose, PVA e ácido oleico

A formulação do sistema S foi estabelecida seguindo estudos feitos anteriormente para esta técnica de AM, optando-se por usar os mesmos aditivos [3].

Utilizou-se como ligante o poli(álcool vinílico)(PVA) *Optapix PA 4 G* da *Zschimmer & Schwarz* (Anexo III).

Como desfloculante utilizou-se ácido oleico – *Ácido Oleico de grau técnico de pureza 90%* da *Sigma-Aldrich* (Anexo III), que, além de ser um dispersante típico para alumina, desempenha também o papel de lubrificante.

A sacarose – *Sacarose PA Ph.Eur. BP* da *Fisher Chemical* –, permite obter uma pasta mais plástica, atuando quer como plastificante quer como desfloculante, uma vez que as suas cargas na extremidade da molécula permitem a prevenção da aglomeração das partículas.

### 3.1.2 Sistema Z: Zusoplast C92, Zusoplast 126/3 e sacarose

No sistema Z, foram testados dois aditivos disponibilizados pela *Zschimmer & Schwarz*, o *Zusoplast C92*, como plastificante, e o *Zusoplast 126/3*, como lubrificante (Anexo III), que correspondem, respetivamente, a éteres de celulose e a ácido oleico [30, 31].

Nalgumas formulações, foi também adicionada sacarose, tal como no sistema anterior e ácido cítrico, com função de dispersante [13].

A tabela que se segue resume os componentes de cada sistema bem como a sua função.

Tabela 4 - Componentes de cada sistema

<b>Função do aditivo</b>	<b>Sistema S</b>	<b>Sistema Z</b>
Ligantes e plastificantes	PVA	Éteres de celulose ( <i>Zusoplast C92</i> )
	Sacarose	Sacarose
Desfloculantes e lubrificantes	Ácido oleico	Ácido oleico ( <i>Zusoplast 126/3</i> )
		Ácido cítrico

## 3.2 Preparação das pastas

### 3.2.1 Processo de mistura e metodologia de ajuste da composição das pastas

A mistura do material foi feita manualmente (cumprindo as regras de segurança adequadas – Anexo IV), uma vez que a elevada carga de sólidos e a reologia da pasta não permitia a utilização de outras técnicas.

Antes de proceder à mistura, os aditivos foram dissolvidos, em soluções concentradas, de forma a garantir uma melhor homogeneidade da pasta (Tabela 5). De seguida, todas as soluções foram misturadas numa única solução e esta adicionada ao pó. Esta adição foi feita de forma gradual, de modo a garantir que todas as partículas ficavam igualmente incorporadas na mistura.

Partindo-se de uma formulação inicial, as restantes formulações foram obtidas por variações nas quantidades dos diferentes aditivos (teste de três valores), um de cada vez, de forma a individualizar o efeito de cada um deles.

Assim, em cada pasta era planeada uma formulação que, se apresentasse características que à primeira vista permitissem a impressão, seguiria para um teste de impressão.

Tabela 5 – Aplicação de aditivos

Aditivo	Estado físico	Modo de adição
PVA	Sólido	Solução aquosa a 20%(m/m)
Sacarose	Sólido	Solução aquosa a 188 g/100 mL
Ácido oleico	Líquido	Tal qual
<i>Zusoplast C92</i>	Sólido	Várias soluções
<i>Zusoplast 126/3</i>	Líquido	Solução aquosa a 25%(m/m)
Ácido cítrico	Sólido	Solução aquosa a 20%(m/m)

A solução de *Zusoplast C92* foi utilizada em diversas concentrações ao longo do trabalho, uma vez que, por falta de informação, começou por se utilizar soluções que ao gelificar acabavam por dar origem a alguns grumos que afetavam a homogeneidade da pasta. De forma a tentar evitar o aparecimento desses grumos, foi feito um teste de solubilidade para verificar a partir de que concentração é que ocorria esse efeito (Anexo V). Depois de determinada a concentração a que se deveria utilizar este componente (1,4%(m/m)) passou-se a utilizar essa concentração em todas as formulações que se seguiram.

Quando a pasta não apresentava propriedades de plasticidade, adesão e dureza apelativas para a impressão, a formulação era alvo de alguns ajustes, de modo a tentar funcionalizar a

pasta. Assim, surgiam algumas ideias de novas formulações através dos ajustes feitos que levavam, muitas vezes, a pastas muito diferentes das planeadas inicialmente, surgindo novos ramos de procura (Figura 20).



Figura 20 - Esquema de elaboração das pastas

Para cada sistema, prepararam-se então diferentes formulações, que serão aqui denominadas de acordo com os seus constituintes, de forma a facilitar a interpretação dos resultados. Assim, as designações utilizadas consistem num conjunto de letras e números, sendo a letra referente ao componente e a parte numérica acoplada é referente à sua percentagem mássica. Nas secções que se seguem apresenta-se esta nomenclatura de forma específica e sistematizam-se as formulações preparadas.

### 3.2.2 Formulações do sistema S

Neste sistema optou-se por partir da melhor formulação obtida no estudo precursor deste [5], em que era usado 11,5%(m/m) de sacarose, 0,2%(m/m) de PVA e 3,9%(m/m) de ácido oleico, alterando depois a proporção dos componentes. Neste sentido, testaram-se três concentrações de sacarose e, dentro destas, também a variação de PVA e ácido oleico.

As concentrações de sacarose utilizadas foram baseadas em estudos encontrados em que esta foi usada para diminuir a viscosidade da pasta e melhorar as propriedades mecânicas das peças [22, 26]. Foi reportado que o primeiro efeito foi conseguido com concentrações próximas de 10%(m/m), observando-se que a partir desse valor a diminuição da viscosidade não era tão significativa [26]. Por outro lado, o segundo só se observou com uma concentração até

7,2%(m/m) [22]. Assim, de modo a trabalhar numa gama que permitisse tirar conclusões e considerando que a sacarose não se encontra pura, optou-se por utilizar 11,5%(m/m), 10,0%(m/m) e 8,0%(m/m), tendo-se considerado como mais importante o efeito da viscosidade.

O PVA foi também utilizado em três concentrações, e uma vez que a primeira era um valor baixo – 0,15%(m/m), optou-se por utilizar dois valores acima, igualmente distanciados: 0,40%(m/m) e 0,65%(m/m).

Para o estabelecimento da concentração do ácido oleico teve-se por base a informação do valor a partir da qual a viscosidade começava a aumentar por interações entre moléculas de dispersante – 1,30%(m/m) [30]. Deste modo, o terceiro valor atribuído foi situado num valor intermédio aos dois já antes testados, tendo-se utilizado 2,00%(m/m). Para este componente surgiu ainda mais um valor, uma vez que restaram algumas dúvidas no sentido de se verificar se um pequeno aumento na sua percentagem poderia permitir uma menor quantidade de água a utilizar, optando-se por 2,20%(m/m).

Na Tabela 6 encontram-se resumidas as formulações usadas, sendo que as concentrações se encontram em percentagens mássicas totais e a carga de sólidos ( $\Phi$ ) em percentagem volumétrica (volume de pó por volume total). É de notar que os valores apresentam pequenos desvios em relação aos valores indicados anteriormente, quer devido à variabilidade experimental, quer devido às correções que iam sendo efetuadas durante o processo de mistura.

Tabela 6 – Formulações do sistema S

Formulação	Sacarose /(m/m)	PVA /%(m/m)	Ácido oleico /(m/m)
S6,8_PVA0,3_AO3,3	6,8	0,3	3,3
S7,4_PVA0,1_AO1,2	7,4	0,1	1,2
S7,8_PVA0,4_AO1,3	7,8	0,4	1,3
S9,9_PVA0,2_AO2,0	9,9	0,2	2,0
S9,7_PVA0,2_AO3,7	9,7	0,2	3,7
S9,7_PVA0,4_AO1,6	9,7	0,4	1,6
S9,9_PVA0,4_AO2,0	9,9	0,4	2,0
S9,9_PVA0,4_AO2,2	9,9	0,4	2,2
S9,8_PVA0,6_AO2,2	9,8	0,6	2,2
S11,5_PVA0,2_AO3,9	11,5	0,2	3,9

### 3.2.3 Formulações do sistema Z

Para o sistema Z, as denominações não foram atribuídas exclusivamente com os nomes dos compostos devido a possíveis confusões. No entanto, encontram-se organizadas da mesma



forma, sendo utilizado P para o *Zusoplast C92* (plastificante), L para o *Zusoplast 126/3* (lubrificante), S para a sacarose e AC para o ácido cítrico.

As primeiras formulações deste sistema continham apenas o *Zusoplast C92* e o *Zusoplast 126/3*, sendo os valores iniciais as extremidades das gamas apresentadas pelo fornecedor dos mesmos. Assim, foram utilizados 0,50%(m/m<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>) e 3,00%(m/m<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>) para o primeiro e 0,05%(m/m<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>) e 0,38%(m/m<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>) para o segundo. Para o *Zusoplast C92* foi utilizado também um valor intermédio 2,00%(m/m<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>), não se tendo visto qualquer vantagem relativamente à pasta de 3,00%(m/m<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>), testando-se um novo valor abaixo do primeiro, 0,10%(m/m<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>). Por sua vez, para o *Zusoplast 126/3* optou-se por não utilizar nenhum valor intermédio, mas sim um valor superior, no sentido de tentar promover a lubrificação da pasta – 1,00%(m/m<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>).

Verificando-se que alterando apenas estes constituintes não se conseguiria chegar a bons resultados de consistência da pasta, adicionou-se uma pequena quantidade de sacarose (igual à quantidade de plastificante), de forma a tentar diminuir a viscosidade. Para tentar aproximar as propriedades destas pastas das obtidas no sistema anterior, testou-se uma das concentrações de sacarose utilizada nesse sistema e que aparecia referenciada como permitindo um mínimo de viscosidade (10%(m/m<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>)) [26].

Por fim, verificou-se que permanecia ainda alguma dificuldade na dispersão das partículas, testando-se então a adição de ácido cítrico até à obtenção de pastas com características mais interessantes para a impressão.

É de notar que na tabela que se segue (Tabela 7), onde são apresentadas as formulações planeadas, as concentrações se encontram em percentagens mássicas totais, apesar dos valores terem sido apresentados acima em percentagens mássicas relativamente ao pó cerâmico como se encontravam nas informações dadas pelos fornecedores dos dois compostos *Zusoplast*. Nesta tabela também se encontram pequenos desvios aos valores descritos, pelos mesmos motivos referido acima.

Tabela 7 – Formulações do sistema Z

Formulação	Zusoplast C92	Zusoplast 126/3	Sacarose	Ácido cítrico
	/%(m/m)	/%(m/m)	/%(m/m)	/%(m/m)
P0,1_L0,1_S7,6	0,1	0,1	7,6	-
P0,1_L0,7_S4,9_AC0,1	0,1	0,7	4,9	0,1
P0,1_L0,7_S5,1_AC0,3	0,1	0,7	5,1	0,3
P0,4	0,4	-	-	-
P0,4_L0,1	0,4	0,1	-	-
P0,4_L0,1_S7,6	0,4	0,1	7,6	-
P0,4_L0,1_S9,8	0,4	0,1	9,8	-
P0,4_L0,3	0,4	0,3	-	-
P0,4_L0,3_S0,4	0,4	0,3	0,4	-
P0,4_L0,3_S7,5	0,4	0,3	7,5	-
P1,5_L0,3	1,5	0,3	-	-
P1,9_L0,3	1,9	0,3	-	-

### 3.3 Propriedades e adequabilidade das pastas para impressão

As pastas foram sujeitas a diversos testes de forma a avaliar as suas propriedades e a sua influência na impressão.

#### 3.3.1 Humidade

A humidade foi determinada através da secagem de uma pequena parte de pasta, com uma massa conhecida, numa estufa a 110°C até peso constante. A amostra foi posteriormente arrefecida num exsiccador e novamente pesada, determinando-se a sua humidade através da Equação (3).

Para tal, depois de preparada a pasta, foram retirados provetes da pasta em bruto, fazendo-se um rolo manual de pasta que era posteriormente achatado de forma a ficar com uma forma próxima de um paralelepípedo (Figura 21).



Figura 21 – Proвете da pasta em bruto

### 3.3.2 Carga de sólidos

De forma a calcular a carga de sólidos foi necessário conhecer a massa volúmica de todos os constituintes da pasta, sendo depois convertidas as massas usadas em volumes e com esses valores calculou-se então a carga de sólidos pela Equação (4).

### 3.3.3 Caracterização reológica

O teste de reologia e a avaliação da plasticidade foi feito recorrendo a um reómetro de pratos paralelos (*HAAKE RheoStress 1*), representado na Figura 22.



Figura 22 - Reómetro rotacional utilizado





Para os testes de reologia foi utilizado o prato PP20 Ti ( $R=10$  mm), com taxa de corte ( $\dot{\gamma}$ ) a aumentar de  $1 \text{ s}^{-1}$  a  $20 \text{ s}^{-1}$  (em escala logarítmica) e depois a diminuir novamente nos mesmos pontos. As medições foram feitas com uma distância entre pratos,  $h$ , de 0,500 mm e com um tempo máximo de espera de 30 s.

Este teste só se aplicou a algumas pastas que pareciam permitir maiores conclusões.

### 3.3.4 Plasticidade

Este parâmetro foi avaliado de forma visual, através da moldação manual de um rolo que era depois dobrado de forma a observar se surgiam fissuras. Assim foi possível classificar as pastas, qualitativamente, quanto à sua plasticidade, em: desfragmentada, a partir, fissurada ou plástica (Tabela 8).




Tabela 8 - Caracterização da plasticidade

Classificação	Descrição	Exemplo
Desfragmentada	Não é possível agregar todas as partículas de forma homogênea	
A partir	Apesar de aparentemente homogênea, é impossível fazer um rolo sem que este se parta	
Fissurada	É possível fazer um rolo, mas esta quebra ao ser dobrado e pressionado	
Plástica	Permite a formação de um rolo homogêneo e que não quebra ao ser dobrado ou pressionado	

### 3.3.5 Adesão a superfícies

A adesão a superfícies não foi muito fácil de avaliar. No entanto, a nível sensorial foi possível classificar as pastas em três categorias, desde pouco peganhenta até muito peganhenta (Tabela 9).

Tabela 9 - Caracterização da adesão a superfícies

Classificação	Descrição	Exemplo
Muito peganhenta	Quando a pasta pega tanto à mesa quanto às luvas, impossibilitando a formação de um rolo ou uma bola	
Peganhenta	Apesar de pegar à mesa e às luvas, permite a formação de um rolo ou uma bola	
Pouco peganhenta	Permite o total manuseamento sem que pegue a nenhuma superfície	

### 3.3.6 Dureza

A dureza das pastas foi avaliada de duas formas. Até um determinado momento do trabalho, a dureza foi avaliada apenas de forma sensorial, sendo uma pasta dura aquela que exigisse alguma força manual para ser deformada e uma pasta não dura aquela que fosse facilmente deformável.



Figura 23 - Penetrômetro

Depois surgiu a possibilidade de se adquirir um penetrômetro (Figura 23), passando a propriedade a ser avaliada com recurso a este.

O penetrómetro é um instrumento que permite relacionar a força exercida durante a penetração na superfície da pasta com a sua dureza. Como método, a penetração foi feita sempre à mesma velocidade sobre um provete com dimensões fixas ( $H_p \approx 7,5$  cm e  $D_p \approx 3$  cm) (Figura 24).

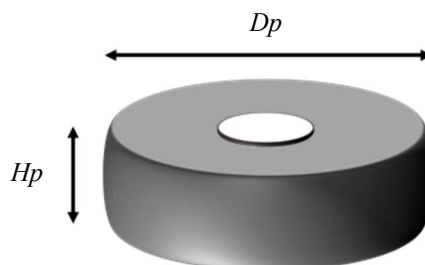


Figura 24 - Esquema do provete

Foi utilizada a ponteira de 20 mm de diâmetro, por apresentar uma dimensão tal que permite leituras que não se encontram nem muito próximas da leitura máxima nem da leitura mínima permitida pelo penetrómetro (entre 1 kg e 5 kg).

Foram feitas três medições (Figura 25), uma ao centro e as outras duas a uma distância fixa da extremidade ( $a \approx 1$  cm). Entre cada medida, voltou-se a amassar a pasta e a elaborar o provete, de forma a garantir condições sempre iguais.

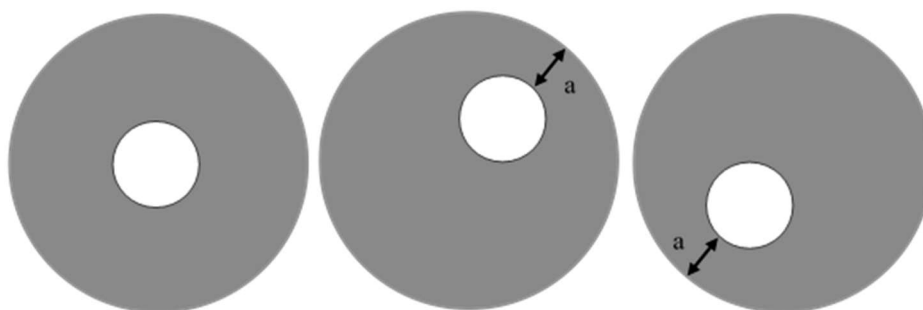


Figura 25 - Esquema de realização do ensaio

### 3.3.7 Teste de envelhecimento

Para realizar este teste colocou-se a pasta dentro de um saco fechado e mediu-se a sua massa e avaliou-se o seu aspeto ao longo do tempo de forma a observar se havia alguma alteração.

O período total do teste foi de 30 dias, fazendo-se observações aos dias 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 e 30.

### 3.4 Robocasting

De modo a obter uma melhor impressão, além dos parâmetros do modelo da peça, é importante ir ajustando os parâmetros da impressora (velocidade da cabeça, caudal e altura da plataforma), bem como a pressão que se utiliza para o fornecimento da pasta (Figura 26), uma vez que estes não dependem apenas das características da pasta, mas também da sensibilidade do operador durante a definição da distância entre a feira e a plataforma.

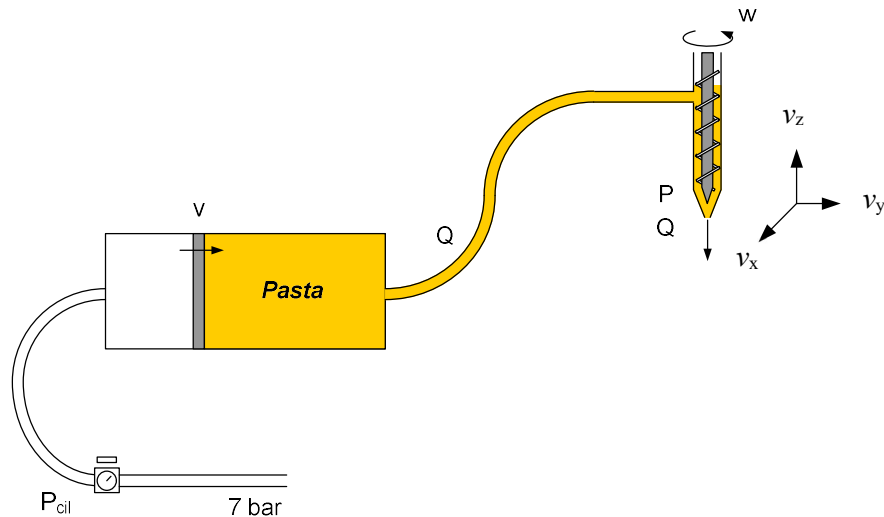


Figura 26 - Esquema de impressão

Deste modo, durante a impressão é necessário proceder às alterações necessárias de forma a obter conseguir algum esmagamento do filamento, para adesão e contacto com a plataforma e com o filamento anterior, mas de modo a que não ocorram espaços vazios ou defeitos (Figura 27 e Figura 28). Para tal, verificou-se que era necessária uma aproximação bastante elevada entre a feira e a plataforma.



Figura 27 - Provete com vazios entre filamentos

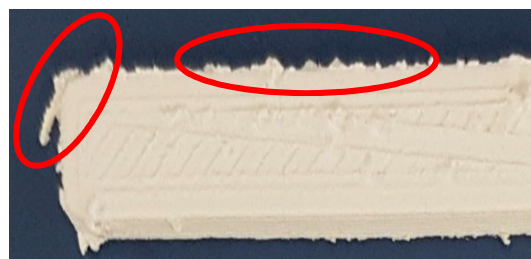


Figura 28 - Provete com defeitos por excesso de esmagamento

Assim, de forma a garantir que havia o mínimo de espaços vazios, mas que ao mesmo tempo o esmagamento não causava defeitos, foi necessário controlar o caudal a debitar

juntamente com o ajuste da altura da plataforma, tendo em atenção que não havia garantias de a plataforma ser totalmente plana.

É ainda de salientar que a velocidade a que a cabeça se desloca é determinante para a obtenção de uma peça sem falhas. Por um lado, é necessário que a velocidade não seja muito elevada, de forma a permitir a deposição do filamento no local exato, principalmente se se tratarem de geometrias mais retas. Por outro lado, caso a velocidade seja muito inferior, existe dificuldade de extrudir um filamento uniforme.

Além desses fatores empíricos, as impressões foram feitas sempre com os mesmos parâmetros de modelo apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros do modelo

<b>Parâmetros Cura</b>	
Versão	V2.3.1
Diâmetro da fieira / mm	1
Espessura da camada/mm	0,7
Espessura da camada inicial /mm	0,5
Velocidade da parede /mm.s <sup>-1</sup>	30
Velocidade de enchimento /mm.s <sup>-1</sup>	30
Velocidade de base/topo /mm.s <sup>-1</sup>	30
Velocidade de deslocação /mm.s <sup>-1</sup>	60
Caudal /%	100
Espessura da parede /mm	3
Nº contornos /-	3
Espessura de base/topo /mm	3
Densidade de enchimento /%	100

### 3.5 Tratamento térmico

Depois da pasta preparada, os provetes da pasta em bruto (Figura 21) e, quando foi possível a impressão, também os provetes impressos (Figura 29) seguiam para tratamento térmico.





Figura 29 - Provette da pasta impressa

Visto que nem todas as pastas eram iguais, foi importante avaliar qual o *debinding* mais adequado para a pasta a operar. Deste modo, foi feita uma STA a três pastas diferentes, uma pasta do sistema S (S9,9\_PVA0,4\_AO2,0), uma do sistema Z sem sacarose (P1,5\_L0,3) e outra do sistema Z com sacarose (P0,4\_L0,1\_S7,6). De acordo com o perfil de perda de massa foi possível definir os programas mais adequados a estes três tipos de pastas, fazendo-se assim as sinterizações de acordo com o tipo de pastas.

- **Análise térmica simultânea**

Esta análise permitiu relacionar as perdas de massa com a saída dos aditivos e assim determinar as temperaturas em que se deveriam situar os patamares de *debinding*. De acordo com a informação recolhida, chegou-se à conclusão que os patamares deveriam ocorrer à temperatura a que se iniciava a perda de massa do aditivo maioritário, à exceção do último patamar antes da sinterização, que deveria ocorrer à temperatura a que ocorre a maior perda de massa do último aditivo a sair, de forma a garantir que todo o ligante é removido [32]. As subidas de temperatura podem ser mais rápidas até à saída do primeiro aditivo e após a saída do último (5°C/min) e mais lentas entre patamares (2°C/min), de modo a não levar ao aparecimento de fissuras.

Observando os dois gráficos presentes nas Figura 30 Figura 31, é possível ver que pastas sem sacarose têm um comportamento muito diferente das pastas com sacarose, que apresentam um comportamento semelhante, independentemente da restante composição.

Devido à necessidade de retificação dos provetes antes dos testes mecânicos e à baixa resistência destes em verde, efetuou-se uma pré-sinterização a 1150°C durante 1h, recorrendo aos ciclos resultantes desta análise, de forma a apenas conferir alguma resistência sem que se iniciasse a coalescência das partículas.

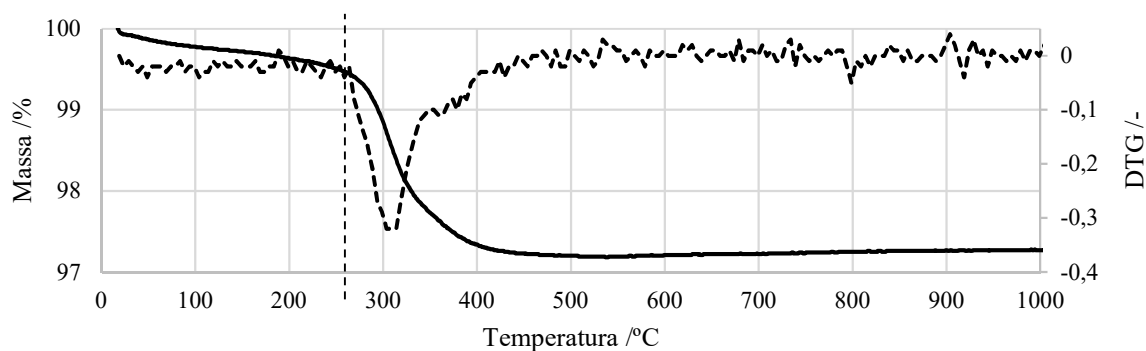


Figura 30 - TGA típico das pastas sem sacarose

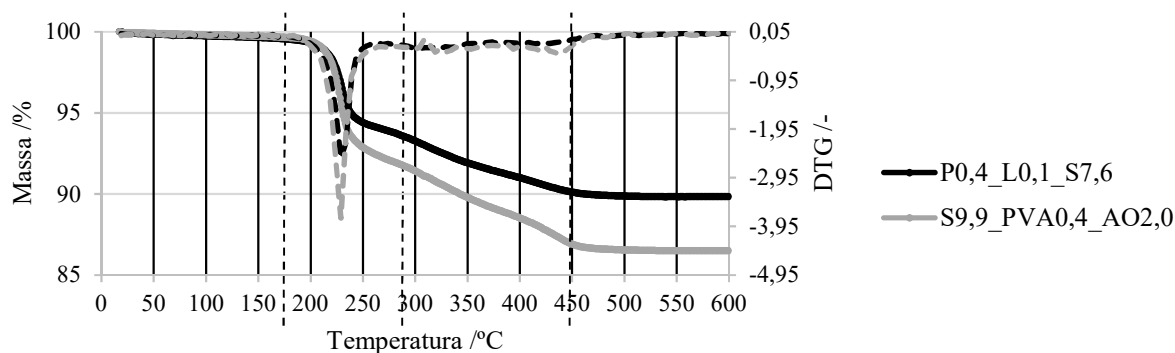


Figura 31 - TGA típico da pasta com sacarose

Assim, através das retas verticais a tracejado, apresentadas nas Figura 30 e Figura 31, foi possível elaborar dois ciclos de tratamento térmico, um para peças sem sacarose (SiF1) e outro para peças com sacarose (SiF2), que se apresentam esquematizados nas tabelas abaixo.

Tabela 11 - Ciclo de pré-sinterização SiF1

Segmento	T <sub>inicial</sub> /°C	T <sub>final</sub> /°C	Duração /min	Taxa /(°C/min)
S1	20	260	48	5,0
S2	260	260	60	-
S3	260	1150	178	5,0
S4	1150	1150	60	-

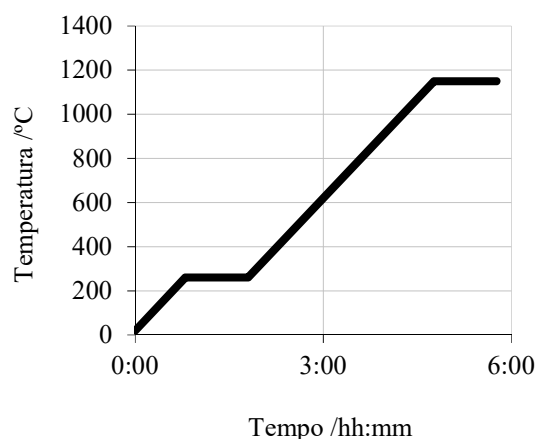


Figura 32 - Ciclo de pré-sinterização SiF1

Deste modo, o ciclo SiF1 tem uma duração total de 6h46min.

Devido à presença de sacarose, o ciclo SiF2 torna-se mais complexo e extenso, com uma duração total de 9h04min (Tabela 11 e Figura 32).

Tabela 12 - Ciclo de pré-sinterização SiF2

Segmento	T <sub>inicial</sub> /°C	T <sub>final</sub> /°C	Duração /min	Taxa /(°C/min)
S1	20	170	30	5,0
S2	170	170	60	-
S3	170	280	55	2,0
S4	280	280	60	-
S5	280	430	75	2,0
S6	430	430	60	-
S7	430	1150	144	5,0
S8	1150	1150	60	-

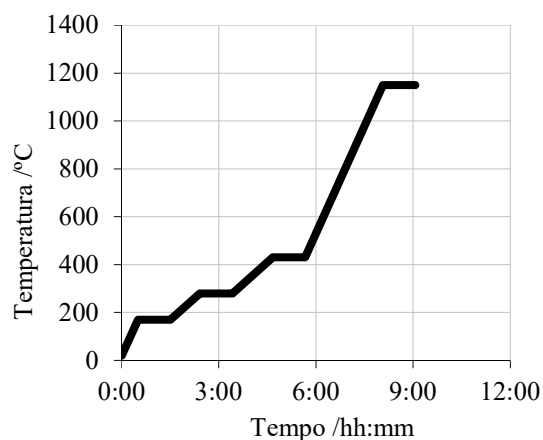


Figura 33 - Ciclo de pré-sinterização SiF2

Depois de retificados, os provetes foram então sujeitos a um novo ciclo onde ocorreu a sua sinterização (SiF3). Este ciclo consistia numa rampa a 5°C/min até à temperatura de sinterização (1600°C) seguida de um patamar de 2h à mesma temperatura (Tabela 13 e Figura 34).

Tabela 13 - Ciclo de sinterização SiF3

Segmento	T <sub>inicial</sub> /°C	T <sub>final</sub> /°C	Duração /min	Taxa /(°C/min)
S1	20	1600	316	5,0
S2	1600	1600	120	-

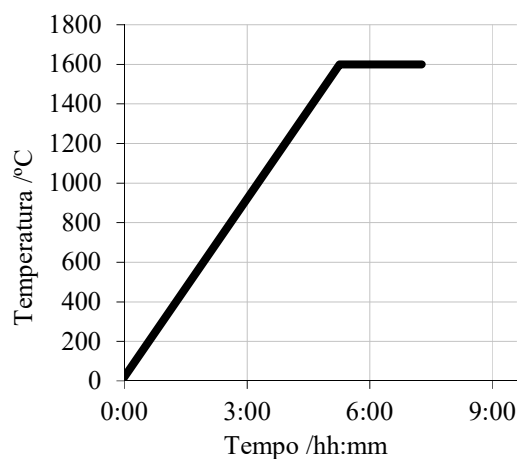


Figura 34 - Ciclo de sinterização SiF3

Todas as sinterizações ocorreram num forno *Termolab Botom Loading* (Figura 35), e junto com cada sinterização era colocado um anel de controlo de forma a confirmar a temperatura que o forno atingia e assim despistar possíveis erros na temperatura de sinterização.



Figura 35 - Forno utilizado (CTCV)

### 3.6 Propriedades das peças sinterizadas

Depois de sinterizadas, as peças foram sujeitas a testes mecânicos e de determinação da massa volúmica e da porosidade, de forma a avaliar as suas propriedades finais.

#### 3.6.1 Massa volúmica e porosidade

Para a aplicação do princípio de Arquimedes, é medida a massa da peça em seco ( $m_{seco}$ ) e, posteriormente, esta é colocada em água fervente durante três horas e arrefecida na mesma água até à temperatura ambiente, de forma a garantir que todos os poros fechados se encontram preenchidos por água. Em seguida são medidas as massas da peça em água ( $m_{imersa}$ ) e fora de água ( $m_{mollhada}$ ) [33].

A determinação da massa volúmica e da porosidade foi feita recorrendo a um kit para execução de medidas segundo o princípio de Arquimedes e uma balança comum (Figura 36).



Figura 36 - Montagem para execução de medidas segundo o princípio de Arquimedes (CTCV)

De forma a avaliar melhor a retração das peças impressas nas várias direções, foi também calculada a sua retração linear pela Equação (16).

$$R_{L,x} = \frac{X_{\text{verde}} - X_{\text{sinterizado}}}{X_{\text{verde}}} \quad (16)$$

Para tal, averiguou-se as várias dimensões das peças imprimidas de forma a obter valores que retratassem a direção x, y e z da impressora.

### 3.6.2 Resistência mecânica

- **Teste de flexão**

Assim, para estes testes utilizou-se uma *LLOYD LR 30K*, avaliando o comportamento dos vários provetes, de acordo com a norma ISO 14704:2000 (E). Neste teste o provete era sujeito a flexão que ocorria a uma velocidade de 1,5 mm/min e com  $L = 40$  mm, para provetes em bruto, ou 50mm, para provetes impressos.

- **Microestrutura**

De modo a avaliar a microestrutura dos provetes impressos, foi feito um corte no provete de modo a observar a disposição das suas camadas interiores. Para tal considerou-se o microscópio eletrónico de varrimento (SEM) – *Phenom ProX* – o equipamento adequado para observar as peças, uma vez que permitia analisar rapidamente e com elevada resolução um plano de fratura [12].



## CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Propriedades e adequabilidade das pastas

A análise dos resultados das propriedades e adequabilidade das pastas é realizada em conjunto com a experiência resultante dos testes de impressão por *robocasting*.

Na Tabela 14 apresenta-se a humidade e carga de sólidos das pastas otimizadas manualmente, onde se verifica que têm uma tendência para se relacionar inversamente. Esta relação deve-se ao facto de a maioria das correções que foram feitas às pastas terem sido através da adição de água, de forma a facilitar o contacto dos diferentes compostos com todas as partículas.

Tabela 14 - Humidade e carga de sólidos das pastas do sistema S

	Formulação	$H_r$ /%(m/m)	$\Phi$ /%(vol/vol)
Sistema S	S6,8_PVA0,3_AO3,3	10,7 <sup>a</sup>	50,9
	S7,4_PVA0,1_AO1,2	18,0 <sup>a</sup>	43,2
	S7,8_PVA0,4_AO1,3	15,2 <sup>a</sup>	46,3
	S9,9_PVA0,2_AO2,0	11,0	48,8
	S9,7_PVA0,2_AO3,7	11,7 <sup>a</sup>	45,7
	S9,7_PVA0,4_AO1,6	13,9 <sup>a</sup>	45,8
	S9,9_PVA0,4_AO2,0	12,6	48,2
	S9,9_PVA0,4_AO2,0*	9,3	53,0
	S9,9_PVA0,4_AO2,2	11,3	48,1
	S9,8_PVA0,6_AO2,2	10,5	47,6
	S11,5_PVA0,2_AO3,9	7,5 <sup>a</sup>	49,9
Sistema Z	P0,1_L0,1_S7,6	17,2	48,0
	P0,1_L0,7_S4,9_AC0,1	20,0	45,6
	P0,1_L0,7_S5,1_AC0,3	18,0 <sup>a</sup>	46,3
	P0,4	36,4	39,1
	P0,4_L0,1	24,6	47,9
	P0,4_L0,1_S7,6	19,4	48,4
	P0,4_L0,1_S9,8	18,1	45,0
	P0,4_L0,3	23,3	49,5
	P0,4_L0,3_S0,4	23,2	49,9
	P0,4_L0,3_S7,5	17,7	46,7
	P1,5_L0,3	21,9	49,2
	P1,9_L0,3	26,7	42,4

<sup>a</sup> %(m/m) de água, por impossibilidade de preparar um provete

Não foi possível obter cargas de sólidos muito elevadas (>50%), uma vez que levava à perda da plasticidade das pastas do sistema S e a elevadas durezas das pastas do sistema Z, tal como será apresentado em seguida. Verifica-se que a maioria das pastas têm cargas de sólidos superiores a 45%, tal como era desejado, e que no sistema Z foi possível obter pastas mais carregadas. Apesar disso, utilizou-se uma quantidade de água superior, o que se deve à necessidade de soluções muito diluídas por parte dos dois compostos *Zusoplast*.

De realçar que a pasta S9,9\_PVA0,4\_AO2,0\*, que foi elaborada com uma relação entre a massa de alumina e a massa de cada um dos aditivos igual à da pasta com melhores resultados de impressão (S9,9\_PVA0,4\_AO2,0), mas agora com a alumina mais grosseira. Com esta alumina foi possível utilizar uma menor quantidade de água ficando-se assim com uma carga de sólidos de 53%, o que de alguma forma se pode relacionar com as dimensões das partículas. Sendo maiores, possuem uma menor área superficial exigem menores volumes de meio para que se encontrem totalmente rodeadas (área superficial específica BET das aluminas AD0,4 e AD4 é de 7,5 m<sup>2</sup>/g e 1 m<sup>2</sup>/g, respetivamente).

No processo de elaboração das pastas foi possível verificar o efeito de alguns dos compostos e assim definir novas estratégias de investigação.

Neste sentido, para o sistema S (Tabela 15) verificou-se que elevadas quantidades de ácido oleico, apesar de permitirem utilizar menos água, provocavam a desfragmentação da pasta (S6,8\_PVA0,3\_AO3,3, S9,7\_PVA0,2\_AO3,7 e S11,5\_PVA0,2\_AO3,9). No entanto, observou-se que para quantidades muito baixas seria necessária muita água e as pastas ficavam mais rígidas (S7,4\_PVA0,1\_AO1,2, S7,8\_PVA0,4\_AO1,3 e S9,7\_PVA0,4\_AO1,6).

Quanto à quantidade de PVA, verificou-se que os melhores valores eram os intermédios, uma vez que para valores muito altos, a pasta aderiu demasiado e acabava por não ter a fluência desejada (S9,8\_PVA0,6\_AO2,2), e com valores muito baixos não havia união suficiente entre as partículas (S6,8\_PVA0,3\_AO3,3, S7,4\_PVA0,1\_AO1,2, S9,9\_PVA0,2\_AO2,0, S9,7\_PVA0,2\_AO3,7 e S11,5\_PVA0,2\_AO3,9).

Atuando a sacarose quer como desfloculante (devido às suas cargas nas extremidades que previnem a aglomeração) quer como plastificante (graças aos seus grupos -OH), observou-se que esta deveria estar em quantidades suficientes para atuar, mas sem excesso. Assim, verificou-se que a sacarose em quantidades de 10% permitia a boa ligação entre as partículas sem que surgissem agregados (S7,8\_PVA0,4\_AO1,3 e S9,7\_PVA0,4\_AO1,6).

Para o sistema S, apenas foi possível imprimir duas pastas: S9,9\_PVA0,2\_AO2,0 e S9,9\_PVA0,4\_AO2,0, aquelas que apresentaram simultaneamente uma elevada plasticidade, baixa dureza e baixa adesão a superfícies. As restantes pastas não apresentavam o mesmo balanceamento entre estes três aspetos (Tabela 15).



Tabela 15 - Adequabilidade das pastas do sistema S

Formulação	Plasticidade	Adesão a superfícies	Dureza	Impressa	Observações
S6,8_PVA0,3_AO3,3	●●○○○○	○○○○○○	○○○○○○	Não	Desfragmentada
S7,4_PVA0,1_AO1,2	○○○○○○	○○○○○○	○○○○○○	Não	Desfragmentada
S7,8_PVA0,4_AO1,3	●●●○○○	○○○○○○	●●●●○○	Não	Um pouco dura e desfragmentada
S9,9_PVA0,2_AO2,0	●●●○○○	○○○○○○	○○○○○○	Sim	Muitas quebras
S9,7_PVA0,2_AO3,7	●○○○○○	○○○○○○	○○○○○○	Não	Desfragmentada
S9,7_PVA0,4_AO1,6	●●●●○○	○○○○○○	●●●●○○	Não	Um pouco dura
S9,9_PVA0,4_AO2,0	●●●●○○	○○○○○○	●○○○○○	Sim	Má adesão da primeira camada
S9,9_PVA0,4_AO2,0*	●●●●○○	●○○○○○	○○○○○○	Sim	Boa impressão
S9,9_PVA0,4_AO2,2	●●●●○○	○○○○○○	●○○○○○	Não	Rápida secagem
S9,8_PVA0,6_AO2,2	●●●●○○	●○○○○○	●●○○○○	Não	Um pouco dura e peganhenta
S11,5_PVA0,2_AO3,9	●○○○○○	○○○○○○	○○○○○○	Não	Desfragmentada

Nota: as propriedades encontram-se avaliadas numa escala de 0 a 6 ● em que 0 é muito baixo e 6 é muito alto

A pasta elaborada com a alumina AD4 revelou uma plasticidade superior à elaborada com AD0,4, com alumina de menor tamanho de partícula, uma adesão ligeiramente superior, mas que era compensada por uma diminuição da dureza. Em impressão, esta pasta manifestou um bom comportamento, permitindo a elaboração de bons provetes.

Por outro lado, no sistema Z (Tabela 16), da avaliação feita aquando da mistura, quanto ao plastificante, observou-se que não seria necessária uma elevada quantidade, uma vez que este atua em quantidades baixas, e que a partir de quantidades mais elevadas, além de dificultar a obtenção de uma pasta com carga de sólidos considerável, devido à quantidade de água exigida por parte deste, também tornava a pasta mais peganhenta dificultando o seu manuseamento.

A quantidade de lubrificante revelou-se determinante para controlar a adesão da pasta e a sua plasticidade. Pequenas quantidades de lubrificante pareciam não ser suficientes para que as partículas deslizassem sobre superfícies, levando a pastas mais peganhentas. Por outro lado, a utilização de elevadas quantidades levava a pastas a desfragmentar mais, provavelmente devido à formação de agregados provenientes da possível formação de micelas por excesso de dispersante [34].

Pode-se também verificar que o uso de sacarose permitiu reduzir a quantidade de água a utilizar (P0,4\_L0,3\_S0,4). Além disso, em quantidades mais elevadas permitia uma pasta menos rígida e, por isso, com melhores propriedades para uma possível impressão

(P0,4\_L0,1\_S7,6). No entanto verificou-se que em quantidades muito elevadas (P0,4\_L0,1\_S9,8) levava a uma pasta demasiado peganhenta e que impossibilitava qualquer conformação.

A adição do ácido cítrico agiu no sentido do desejado, promovendo a diminuição da dureza das pastas e permitindo também, nalguns dos casos, a melhoria da plasticidade pela melhor dispersão das partículas. Este componente foi sendo adicionado aos poucos, verificando-se que a partir de um determinado ponto prejudicava a consistência da pasta (P0,1\_L0,7\_S5,1\_AC0,3).

No sistema Z foi possível testar a impressão de três pastas: P0,1\_L0,7\_S4,9\_AC0,1; P0,1\_L0,7\_S5,1\_AC0,3 e P0,4. Estas apresentaram uma baixa dureza em simultâneo com uma baixa adesão, ou então a inexistência de dureza compensou a elevada adesão – Tabela 16.

Tabela 16 - Adequabilidade das pastas do sistema Z

Formulação	Plasticidade	Adesão a superfícies	Dureza	Impressa	Observações
P0,1_L0,1_S7,6	●●●●●●	●●●○○○	●●○○○○	Não	Muito peganhenta
P0,1_L0,7_S4,9_AC0,1	●●●●○○	●●●○○○	●●○○○○	Sim	Elevada pressão
P0,1_L0,7_S5,1_AC0,3	●●●●●●	●●●○○○	●●○○○○	Sim	Arrastava
P0,4	●●●●●●	●●●●●●	○○○○○○	Sim	Sem sustentação
P0,4_L0,1	●●●●●●	○○○○○○	●●●●●●	Não	Muito dura
P0,4_L0,1_S7,6	●●●●●●	○○○○○○	●●●●○○	Não	Peganhenta e dura
P0,4_L0,1_S9,8	●●●●○○	●●●●●●	●●●○○○	Não	Muito peganhenta
P0,4_L0,3	●●●●○○	●○○○○○	●●●●●●	Não	Muito dura
P0,4_L0,3_S0,4	●●●●○○	○○○○○○	●●●●○○	Não	Muito dura
P0,4_L0,3_S7,5	●●●●●●	●●●○○○	●●●○○○	Não	Peganhenta e dura
P1,5_L0,3	●●●●●●	●●●○○○	●●●○○○	Não	Muito dura
P1,9_L0,3	●●●●●●	●●●●●●	○○○○○○	Não	Muito peganhenta

Nota: as propriedades encontram-se avaliadas numa escala de 0 a 6 ● em que 0 é muito baixo e 6 é muito alto

Tal como no sistema S, também se tentou utilizar a melhor formulação (P0,1\_L0,7\_S4,9\_AC0,1) com a alumina AD4, no entanto verificou-se que era impossível chegar a uma pasta consistente, ficando muito fluida e com um comportamento tixotrópico muito elevado. Esta pasta revelou-se impossível de manusear, mesmo após a adição de mais pó cerâmico (Figura 37.a).

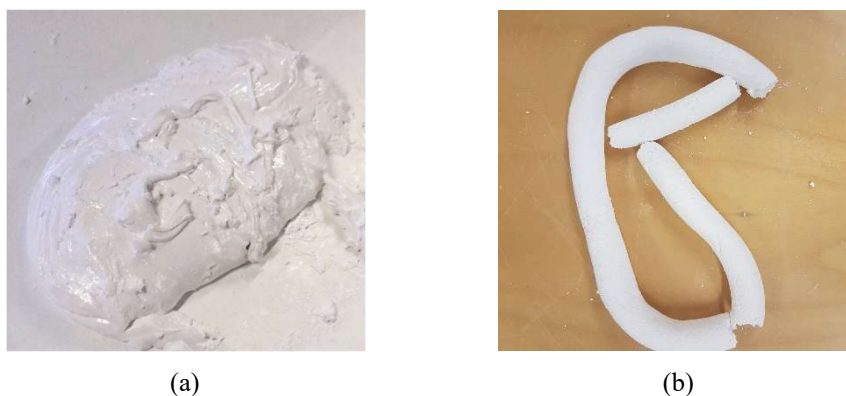


Figura 37 – Imagem da pasta: (a) P0,1\_L0,7\_S4,9\_AC0,1\*, com alumina AD4 – inadequada para o processo de impressão; (b) P0,1\_L0,7\_S4,9\_AC0,1, com alumina AD0,4 – adequada para o processo de impressão

No que toca às pastas preparadas, verificou-se que apesar de ser possível obter pastas com elevadas cargas de sólidos, estas ficavam com durezas muito superiores às do sistema anterior, tornando-as impróprias para a impressão.

Quanto ao seu desempenho durante a impressão, observou-se que a adesão a superfícies era um critério bastante sensível, verificando-se que é essencial para uma boa adesão do filamento extrudido, quer à plataforma quer às camadas anteriores. No entanto, dificulta a descida da pasta pelo parafuso de extrusão, levando mesmo a falhas de fornecimento por necessidade de pressões muito elevadas. Quanto à dureza, é necessário chegar a um compromisso com a adesão, pois pastas muito duras exigem já por si maiores pressões para chegar à cabeça, não havendo depois capacidade para compensar uma adesão maior. Assim, a impressão depende destas duas propriedades em simultâneo, devendo compensar-se o aumento de uma com a diminuição da outra.

Para a caracterização reológica do sistema S optou-se por estudar as três pastas que foi possível imprimir (S9,9\_PVA0,2\_AO2,0; S9,9\_PVA0,4\_AO2,0\*; S9,9\_PVA0,4\_AO2,0).

Foi bastante difícil realizar as medições no reómetro utilizado, uma vez que se trata de pastas com elevada rigidez, o que dificultava quer a aproximação do prato superior à base, quer a medição propriamente dita. Durante a medição havia alguns desvios e por vezes até momentos de paragem de recolha de dados, o que leva a crer que a pasta ora podia escorregar sobre um dos pratos, não sofrendo tensão de corte, ora aderiria e era possível a medição. Além disso, observou-se muitas vezes a saída da pasta da zona de medição (Figura 38). Assim, os resultados obtidos têm que ser analisados com reservas.



Figura 38 – Problema de desagregação da amostra de pasta durante a medição no reômetro

Apesar dos problemas referidos, optou-se por fazer ainda assim o tratamento dos dados, que possuem fiabilidade suficiente para uma análise comparativa entre pastas. Para tal representaram-se os resultados da viscosidade aparente em função da taxa de corte. As Figura 39 e Figura 40 apresentam os resultados relativos às pastas do sistema S.

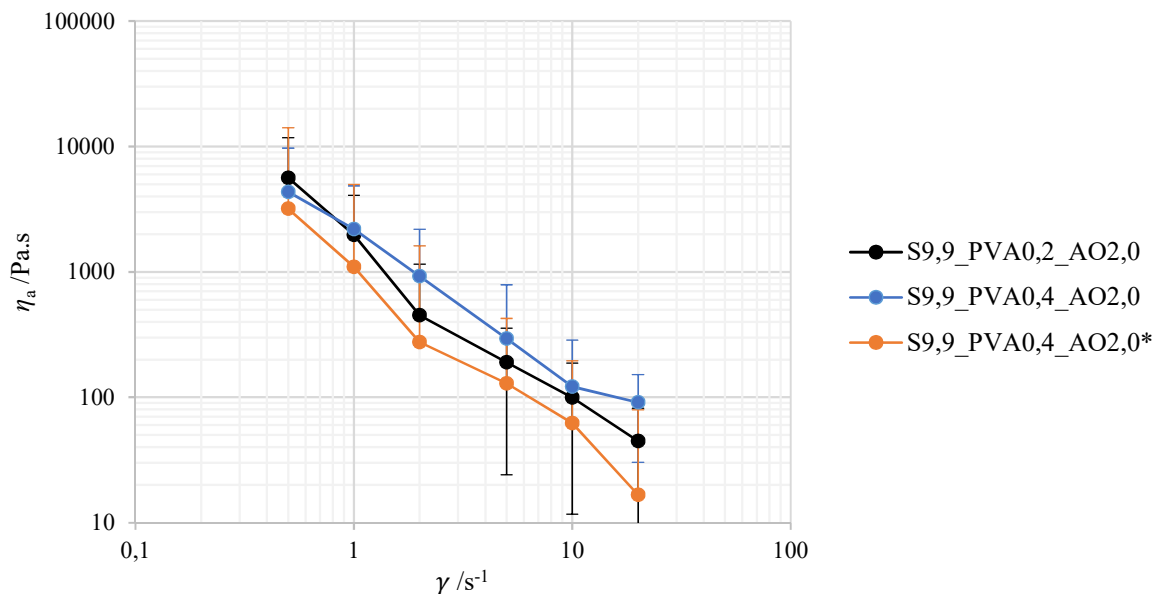


Figura 39 – Curvas de escoamento das pastas do sistema S, usando taxa de corte crescente

Na Figura 39 é possível verificar que as três pastas em análise, impressas com sucesso, apresentam viscosidades muito idênticas, o que evidencia que pastas com viscosidade aparente entre aproximadamente 10 e 6000 Pa.s na gama de taxa de corte entre 0,5 e 20  $s^{-1}$  são processáveis por *robocasting*. Os resultados permitem concluir que o aumento de PVA leva a um ligeiro aumento da viscosidade, no entanto nada que comprometa muito o sistema comparando com a melhoria significativa em termos de plasticidade. Além disso, a utilização da alumina mais grosseira, AD4, permitiu formular uma pasta com uma viscosidade inferior, indo de encontro à prática em que se verificou a possibilidade de usar uma menor pressão de alimentação à cabeça de extrusão. Contudo, observa-se uma grande dispersão dos resultados, justificados possivelmente pelas dificuldades experimentais descritas anteriormente.

Na Figura 40 apresentam-se as curvas de escoamento para análise da dependência reológica com o tempo, onde é possível observar uma clara tendência para a existência de tixotropia.

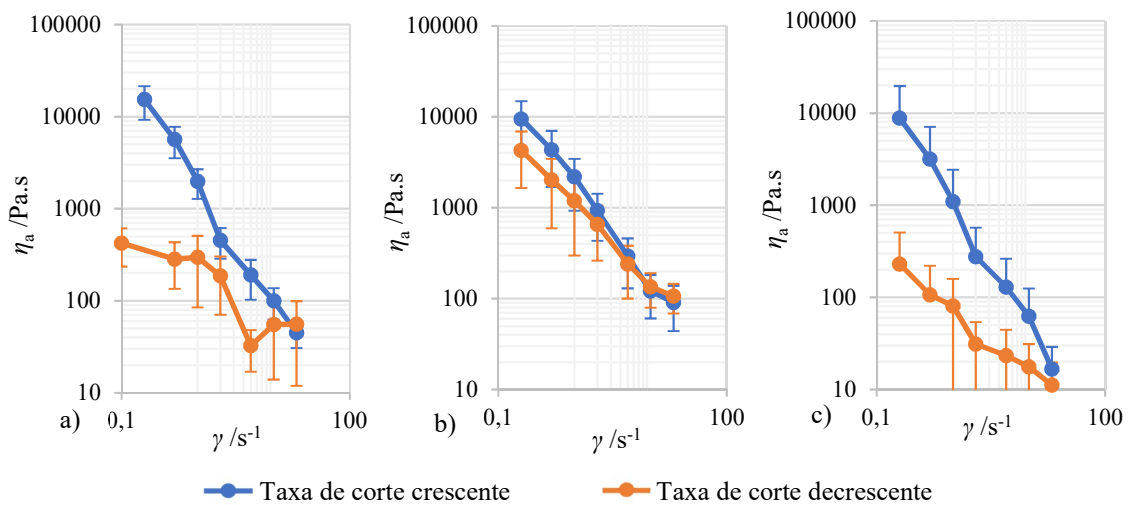


Figura 40 – Curvas de escoamento para análise tixotrópica das pastas a) S9,9\_PVA0,2\_AO2,0, b) S9,9\_PVA0,4\_AO2,0 e c) S9,9\_PVA0,4\_AO2,0\*

Esta tixotropia pode constituir uma vantagem para a impressão, dado que permite uma maior fluência da pasta a taxas de corte mais elevadas, ou seja, durante a extrusão, permitindo que após a deposição esta mantenha a forma, por voltar a apresentar uma viscosidade mais elevada à medida que vai permanecendo em repouso.

Para o sistema Z, optou-se por estudar três pastas, de forma a avaliar qual a relação entre as propriedades sensoriais e a reologia a elas associada. Deste modo foram testadas as pastas P0,4, P0,4\_L0,3\_S7,5 e P0,1\_L0,7\_S4,9\_AC0,1 (Figura 41).

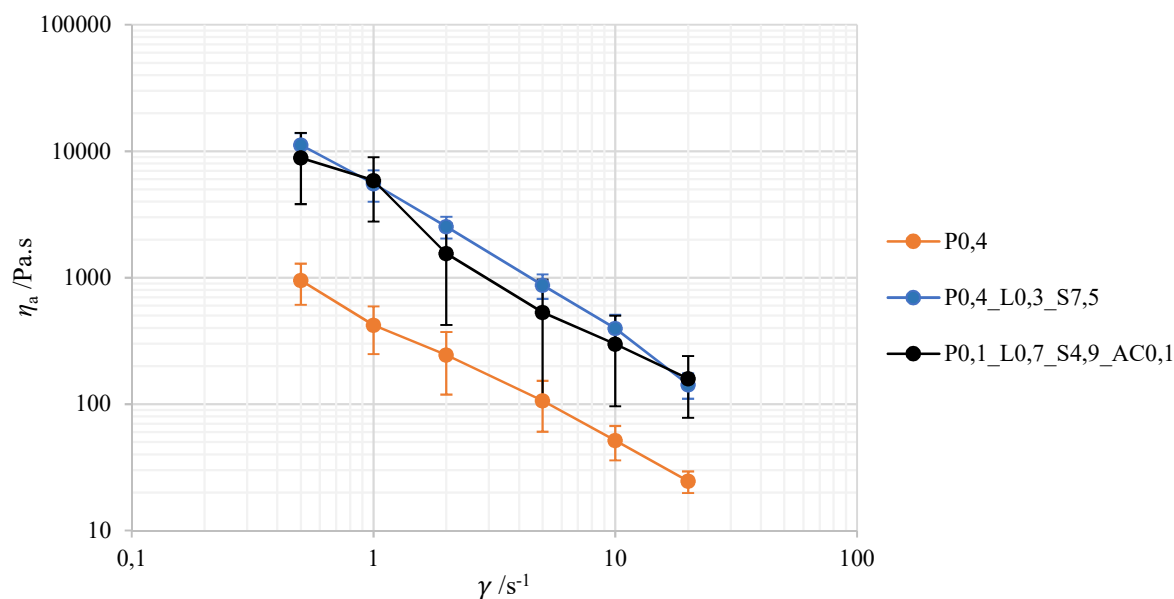


Figura 41 - Análise reológica das pastas do sistema Z, usando taxa de corte crescente

Através desta análise, foi possível constatar que as pastas anteriormente descritas como mais duras apresentam uma maior viscosidade, sendo que entre pastas nada duras (P0,4) e muito duras (P0,4\_L0,3\_S7,5 e P0,1\_L0,7\_S4,9\_AC0,1) existe ainda uma diferença significativa.

Observa-se ainda que apesar da pasta P0,1\_L0,7\_S4,9\_AC0,1 dar uma sensação de dureza inferior, a sua análise reológica não se mostra muito distante da pasta P0,4\_L0,3\_S7,5. E uma vez que a primeira conseguiu imprimir-se, ainda que a pressões muito elevadas, e a segunda não, então tal leva a crer que se esteja num limite de viscosidade que a impressora possa suportar. De facto, estas pastas apresentam uma viscosidade muito superior às do sistema S, entre 200 e 10000 Pa.s para a mesma gama de taxa de corte, entre 0,5 e 20  $s^{-1}$ .

Quanto à tixotropia, o estudo revelou resultados idênticos aos das pastas anteriores, no entanto muito menos notáveis (Figura 42).

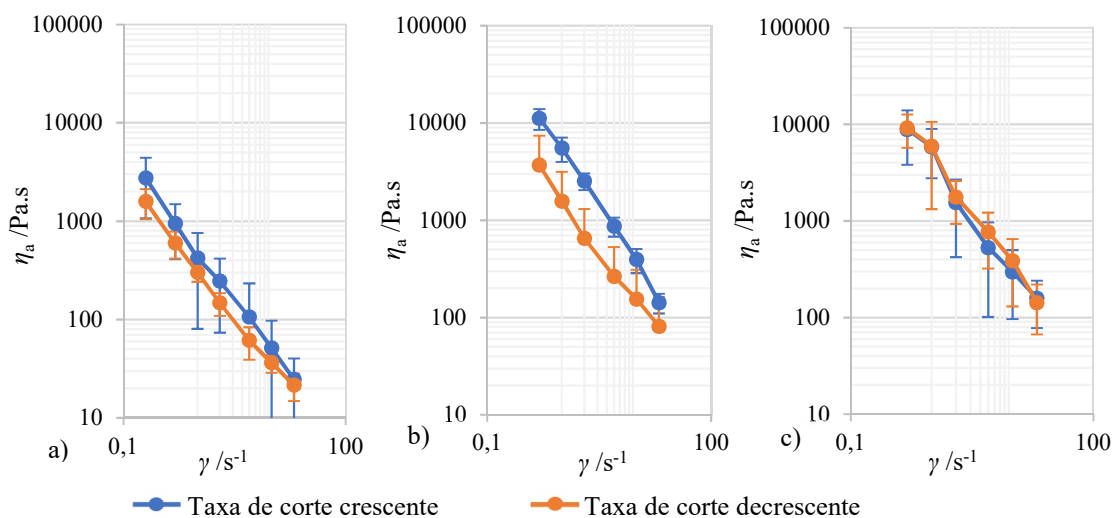


Figura 42 - Análise tixotrópica das pastas: a) P0,4 b) P0,4\_L0,3\_S7,5 e c) P0,1\_L0,7\_S4,9\_AC0,1

Pelos gráficos traçados na Figura 42 nenhuma das pastas apresenta grandes diferenças entre o ensaio crescente e decrescente como se observou no sistema anterior. Contudo, observa-se ainda assim alguma variação característica de fluidos cuja reologia depende do tempo.

Uma vez que existe uma elevada dependência do tempo em todas estas pastas, não é adequado realizar ajustes segundo a lei da potência [35]. Além disso, optou-se por não fazer o estudo das componentes viscosa e elástica devido às dificuldades experimentais apresentadas anteriormente.

É possível relacionar a dureza das pastas medida (Tabela 17) com as viscosidades obtidas e a capacidade de impressão. Observa-se que a dureza se apresenta tanto maior quanto maior a viscosidade e que também se relaciona no mesmo sentido com a dificuldade de impressão (maior dureza, maior dificuldade de impressão).

Tabela 17 – Comparação entre a durezas e a viscosidade das pastas impressas

Formulação	Dureza /kg	Viscosidade na gama entre 0,5 e 20 s <sup>-1</sup> /Pa.s
S9,9_PVA0,4_AO2,0	1,8 ± 0,1	91 a 4349
S9,9_PVA0,4_AO2,0*	< 1	17 a 3187
P0,1_L0,7_S4,9_AC0,1	2,9 ± 0,2	159 a 8870

Assim, destes valores conclui-se que pastas com durezas próximas ou inferiores a 1 são facilmente imprimíveis, enquanto pastas com durezas próximas de 3 já oferecem grandes dificuldades no processo, podendo torná-lo mesmo inviável.

Relativamente ao teste de envelhecimento, ao longo do tempo observou-se que grande parte das pastas do sistema S começava a desfragmentar ao fim do 25º dia de armazenamento (Figura 43). As pastas do sistema Z, entre o 10º ou 15º dia do teste, começavam a ganhar bolor (Figura 44). Isto indica que ambas as pastas sofreram alterações.

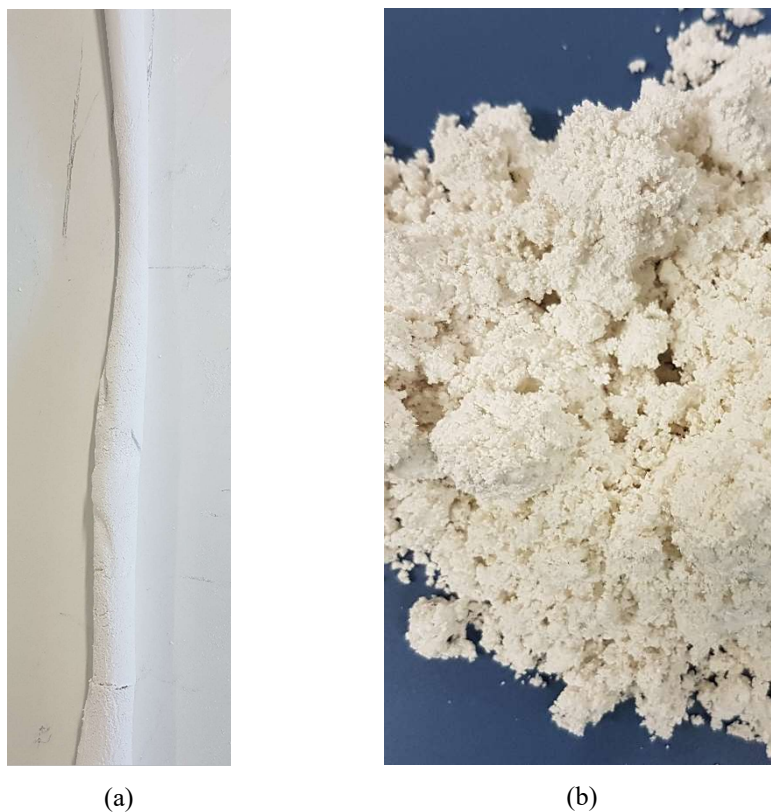


Figura 43 - Pastas do sistema S: a) após mistura b) após 25 dias, mostrando evidências de desfragmentação



Figura 44 - Biodegradação das pastas do sistema Z após 10-15 dias

A fim de verificar se as alterações observadas seriam causadas por exposição das pastas à humidade do ar ambiente, ou seja, por os sacos estarem mal fechados, foi controlado o peso do saco com as pastas antes e depois do envelhecimento. Não se verificaram variações significativas. Para o sistema S, estas evidências provavelmente estão relacionadas com a biodegradação da sacarose, que já em estudos anteriores foi associada à diminuição do pH das pastas [26, 12]. Por sua vez, no sistema Z, o desenvolvimento de microrganismos poderá ser facilitado pela presença de éteres de celulose, que atuam como fonte de carbono.



## 4.2 Propriedades das peças sinterizadas

Apesar da pasta S9,9\_PVA0,2\_AO2,0 ter sido impressa, devido às constantes quebras não foi possível elaborar provetes (Figura 45), impossibilitando assim a medição das suas propriedades.



Figura 45 - Impressão da pasta S9,9\_PVA0,2\_AO2,0

Também nem todas as pastas do sistema Z que foram impressas permitiram a avaliação das suas propriedades, tendo sido apenas possível avaliar a porosidade da pasta P0,1\_L0,7\_S4,9\_AC0,1, uma vez que a P0,1\_L0,7\_S5,1\_AC0,3 arrastava de tal forma que não permitiu a impressão de provetes (Figura 46) e a P0,4, provavelmente por ter uma carga de sólidos muito baixa, acabou por quebrar durante a secagem, impossibilitando a obtenção de provetes para determinação das propriedades (Figura 47).



Figura 46 - Impressão da pasta P0,1\_L0,7\_S5,1\_AC0,3

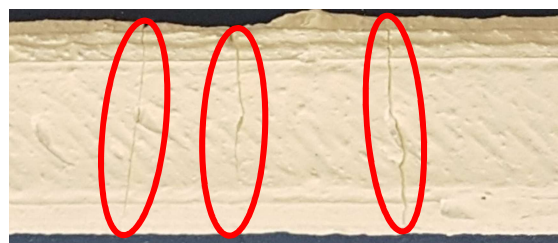


Figura 47 - Provetes a pasta P0,4 após secagem

A Tabela 18 apresenta a porosidade e resistência mecânica dos provetes após sinterização de duas pastas do sistema S e uma do sistema Z.

Tabela 18 - Porosidades e resistência mecânica dos provetes sinterizados

Formulação	Provetes em bruto			Provetes impressos		
	$P_t$ /%	$P_f$ /%	$\sigma_{fs}$ /MPa	$P_t$ /%	$P_f$ /%	$\sigma_{fs}$ /MPa
S9,9_PVA0,2_AO2,0	8,5 ± 0,7	2,4 ± 0,6	74,2±30,5	7,0 ± 0,9	5,6 ± 1,0	56,1±28,6
S9,9_PVA0,4_AO2,0*	33,4 ± 0,6	22,6 ± 0,6	14,1±5,3	36,5 ± 0,8	1,3 ± 1,0	41,7±7,7
P0,1_L0,7_S4,9_AC0,1	6,2±0,6	3,1±0,7	125,5±27,7	6,3±1,0	6,0±1,1	152,9±46,2

Foi possível observar uma menor porosidade total das peças elaboradas com a alumina AD0,4, indicando uma maior densificação durante o processo de sinterização, o que se relaciona com a menor granulometria. O menor tamanho permite um melhor empacotamento das partículas, originando posteriormente uma maior coalescência. Já quanto à porosidade fechada, obteve-se um valor muito inferior para a pasta com a alumina AD4 (S9,9\_PVA0,4\_AO2,0\*) nos provetes impressos. Isto deveu-se provavelmente às propriedades da pasta, uma vez que a pasta com a alumina AD0,4 se encontrava a desfragmentar durante a impressão muito mais do que a da alumina grosseira, o que pode ter dificultado a união entre filamentos, originando assim espaços vazios que não coalesceram durante a sinterização.

Das pastas avaliadas, verifica-se que as porosidades dos materiais (total e fechada) em bruto são geralmente inferiores às dos impressos. No entanto são observáveis duas exceções no sistema S, onde a porosidade em bruto se apresenta superior à mesma em impresso. A  $P_t(S9,9\_PVA0,4\_AO2,0) - 8,5\%$  em bruto e  $7,0\%$  em impresso – e  $P_f(S9,9\_PVA0,4\_AO2,0^*) - 22,6\%$  em bruto e  $1,3\%$  em impresso. Estes resultados podem ser explicados por o método de conformação manual usado para os provetes em bruto não ter um controlo de compactação adequado. Devido à necessidade de elaboração de um rolo, durante a conformação apareciam várias fissuras e espaços vazios, os quais não foram eliminados durante o tratamento térmico. Além disso, a porosidade fechada apresenta-se, em geral, muito mais próxima da porosidade total nos provetes impressos, o que poderá estar relacionado com a dificuldade de união entre camadas, que pode originar vazios no interior do provete que, durante a sinterização, não são totalmente eliminados.

No sistema Z, as porosidades totais obtidas foram menores do que para o sistema S, mas ainda um pouco elevadas (cerca de 6%, quer para os provetes em bruto quer para os impressos). Contudo, os provetes em bruto apresentam uma porosidade fechada algo inferior à dos provetes impressos, 3,1% e 6,0%, respetivamente, o que se pode dever ao método de conformação manual, que não garante a uniformidade do provete construído, tal como referido anteriormente.

Assim, as porosidades aberta e fechada variam muito consoante o tipo de conformação, o que leva a crer que o diferente processamento da pasta afeta muito o tipo de porosidade das peças, independentemente da formulação da pasta.

Relativamente às resistências mecânicas, foi possível verificar que as diferenças entre granulometria dos pós de alumina se refletem significativamente nas propriedades mecânicas – a alumina AD4 revelou uma resistência à flexão inferior, principalmente nos provetes em bruto. A menor resistência nos provetes em bruto da pasta S9,9\_PVA0,4\_AO2,0\*, poderá de alguma forma estar relacionada com o método de conformação manual. Neste método, devido às características da pasta (adesão, dureza e plasticidade), a conformação tornava-se difícil,

originando provetes bastante grosseiros, onde era difícil garantir a homogeneidade do provete bem como a total compactação da pasta. Ainda para este tipo de alumina verifica-se que os provetes impressos apresentaram uma boa resistência, tendo em consideração a elevada porosidade total que apresentaram.

Para a pasta S9,9\_PVA0,4\_AO2,0, verificou-se uma maior resistência para os provetes em bruto, sendo, no entanto, ainda muito baixa quando comparada com a pasta P0,1\_L0,7\_S4,9\_AC0,1, com a qual foi possível obter as resistências mecânicas mais elevadas deste trabalho, encontrando-se já na gama das encontradas na literatura para o nível de porosidade alcançado (para porosidades entre 3% e 6% e alumina de pureza superior a 99,6% as peças elaboradas apresentavam  $\sigma_{fs}$  entre 150 e 450 MPa [36]).

A maior resistência mecânica está relacionada com a porosidade total da peça, verificando-se normalmente que à menor porosidade está associada uma maior resistência mecânica [18]. Neste sentido observa-se que, em geral, a diminuições consideráveis da porosidade corresponde um aumento considerável da resistência mecânica, não se verificando o mesmo para pequenas variações (Figura 48 e Figura 49).

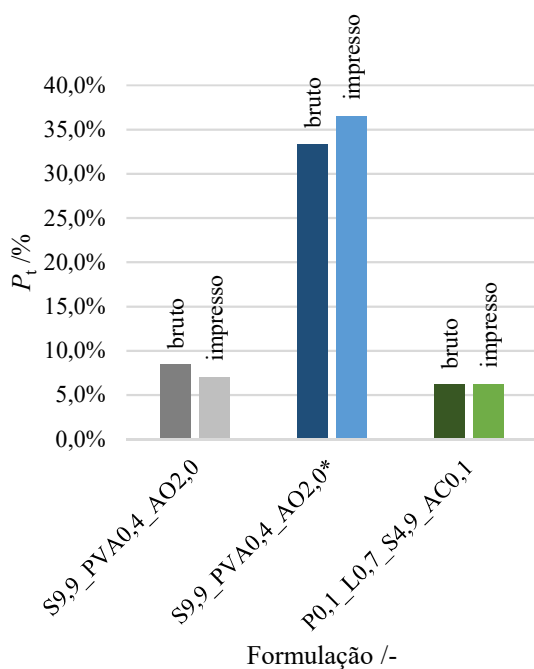


Figura 48 - Porosidades totais das melhores pastas

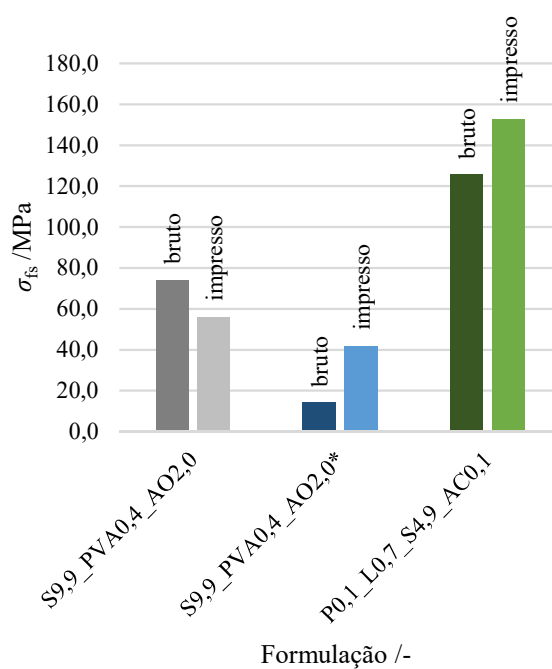


Figura 49 - Resistências mecânicas das melhores pastas

Das pastas que foram imprimidas, verificou-se que a alumina AD4 não densificou tanto, levando a maiores porosidades e assim mais zonas de fragilidade na peça, o que levou a baixas resistências mecânicas.

Verifica-se ainda que, apesar da dificuldade para imprimir a pasta P0,1\_L0,7\_S4,8\_AC0,1 ser muito superior, os resultados são muito melhores, conduzindo a

menores porosidades e maiores resistências. A pasta mais fácil de imprimir não trouxe grandes vantagens, pois, sendo a pasta da alumina mais grosseira (S9,9\_PVA0,4\_AO2,0\*), apresentou baixa capacidade para densificar durante o tratamento térmico, observável pela elevada porosidade, o que conduz a baixa resistência mecânica. Conclui-se, portanto, que a formulação do sistema Z permite melhores densificações da peça, conferindo ao mesmo tempo melhores propriedades mecânicas, o que resulta certamente da utilização do *Zusoplast C92*, que já em testes anteriores [5] deu provas de melhorar as propriedades mecânicas, provavelmente por melhoria das interações entre as partículas de alumina.

De forma a compreender os resultados obtidos nos testes mecânicos, avaliou-se a estrutura das superfícies de fratura dos provetes ao microscópio eletrônico, tendo-se selecionado um provete de cada formulação.

Pela Figura 50.a, é possível verificar que os provetes da pasta S9,9\_PVA0,4\_AO2,0 em bruto apresentavam uma elevada heterogeneidade, o que justifica a maior porosidade total relativamente aos impressos (8,5% e 7,0%, respetivamente). Por outro lado, na Figura 50.b é visível a existência de um pequeno vazio, provavelmente resultante do processo de impressão, uma vez que se encontra na mesma linha da abertura característica das camadas resultantes do processo de impressão e que se encontra visível na lateral do provete. Este vazio é, provavelmente, resultado da dificuldade de união entre camadas durante o tratamento térmico. Apesar deste efeito não se notar ao longo de todo o provete, é possível que tenha influenciado na eliminação da porosidade fechada, contribuindo assim para uma menor densificação. Observando as Figura 50.c e Figura 50.d (a 5000x), pode-se verificar que a maior porosidade fechada leva a zonas onde a coalescência de partículas é mais desorganizada, o que contribui para uma menor resistência mecânica.

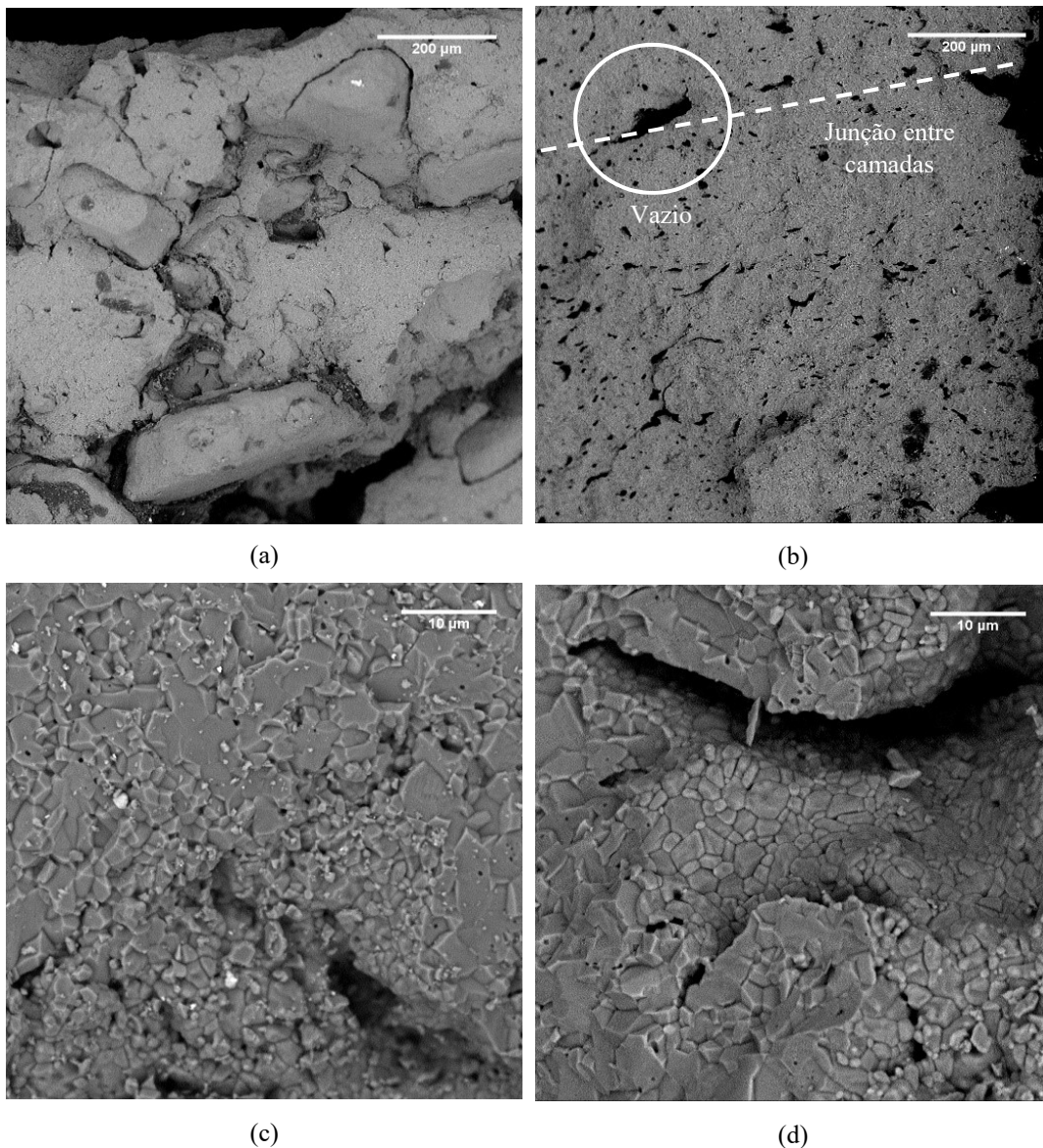


Figura 50 – Micrografias da superfície de fratura de ensaios de flexão de provetes sinterizados com a pasta S9,9\_PVA0,4\_AO2,0 observados a 310x – a) em bruto e b) em impresso – e a 5000x – c) em bruto e d) em impresso

Por sua vez, os provetes da pasta S9,9\_PVA0,4\_AO2,0\*, aparentam uma maior homogeneidade da pasta, tanto em bruto quanto em impresso (Figura 51.a e Figura 51.b), verificando-se uma maior irregularidade nos provetes em bruto, resultante do processo de conformação.

Analisando os provetes a uma ampliação de 5000x (Figura 51.c e Figura 51.d), confirma-se que a elevada porosidade e baixa resistência mecânica são resultantes da baixa densificação ocorrida com a alumina AD4. Assim, é possível afirmar que a alumina mais grosseira não permite alcançar grandes densificações com os ciclos de sinterização utilizados (temperatura e duração do patamar de sinterização), visto que além das partículas se encontrarem ainda muito

pouco compactadas, não se observa de todo zonas de coalescência de partículas, o que torna o material menos resistente.

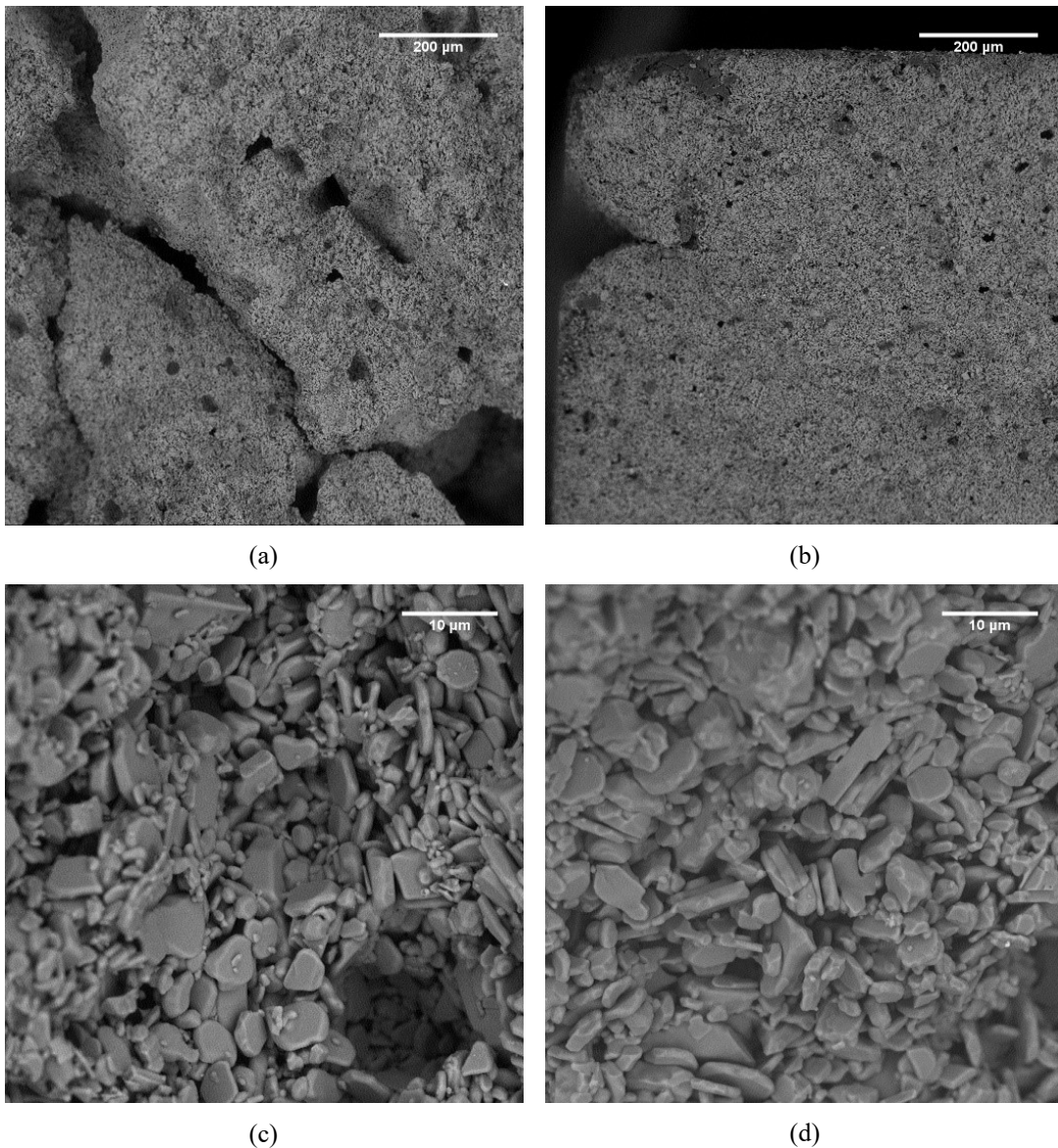


Figura 51 - Micrografias da superfície de fratura de ensaios de flexão de provetes sinterizados com a pasta S9,9\_PVA0,4\_AO2,0\* observados a 310x – a) em bruto e b) em impresso – e a 5000x – c) em bruto e d) em impresso

Com a pasta P0,1\_L0,7\_S4,9\_AC0,1, observa-se novamente a falta de compactação conferida durante a elaboração dos provetes em bruto (Figura 52.a e Figura 52.c), sendo visíveis várias zonas de compactação diferentes, encontrando-se umas bem densificadas e com elevada coalescência de partículas e outras pouco densificadas e sem coalescência de partículas visível.

Nos provetes impressos já não se encontram tantos problemas de homogeneidade, possuindo uma superfície muito mais uniforme (Figura 52.b e Figura 52.d), o que justifica a

maior resistência mecânica observada nestes (152,9 MPa) quando comparada com a resistência mecânica dos provetes em bruto (125,5 MPa).

Pela Figura 52.b é possível constatar que neste sistema o processo de conformação por *robocasting* não originou as aberturas que eram visíveis na pasta S9,9\_PVA0,4\_AO2,0, não se encontrando quaisquer sinais de grandes porosidades junto à linha da abertura que indica a mudança de camada de impressão.

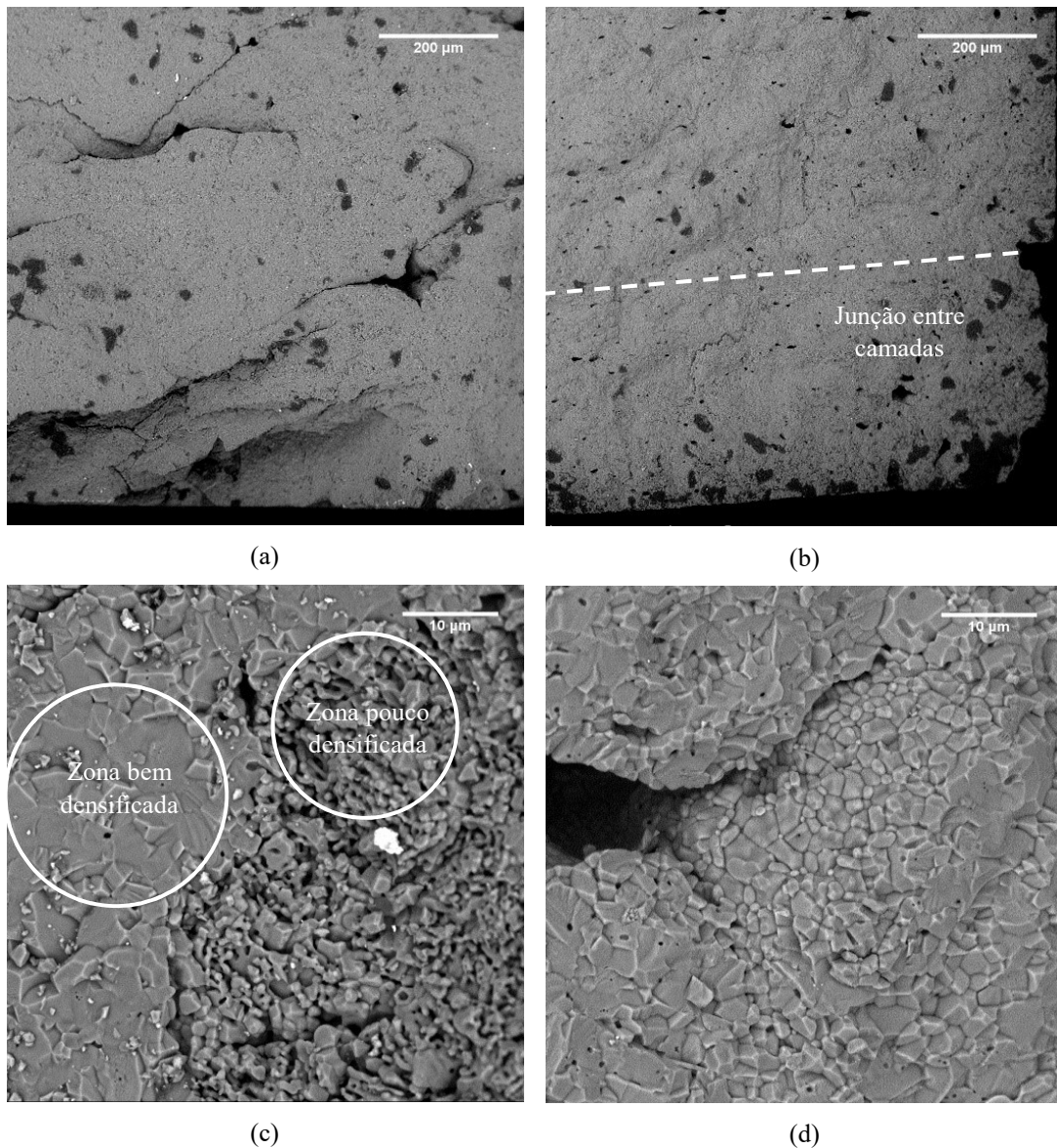


Figura 52 - Micrografias da superfície de fratura de ensaios de flexão de provetes sinterizados com a pasta P0,1\_L0,7\_S4,9\_AC0,1 observados a 310x – a) em bruto e b) em impresso – e a 5000x – c) em bruto e d) em impresso

É ainda de notar que nas visualizações a ampliações mais baixas (310x) foi visível alguns pontos mais escuros que levaram a fazer uma análise química elementar (EDS – *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), de forma a tentar compreender qual a sua origem. Nesta



análise chegou-se à conclusão que se tratavam de zonas com uma elevada quantidade de carbono. A elevada quantidade deste composto sugere que se tratem de zonas onde tenham ficado aprisionados resíduos dos ligantes orgânicos utilizados, verificando-se que se tratavam sempre de zonas mais densificadas (Figura 53). Outra possibilidade para a presença de carbono é a possível degradação de colónias dos microrganismos observados nas pastas armazenadas, o que poderia representar zonas em que os ligantes orgânicos se encontrassem já degradados antes do tratamento térmico.

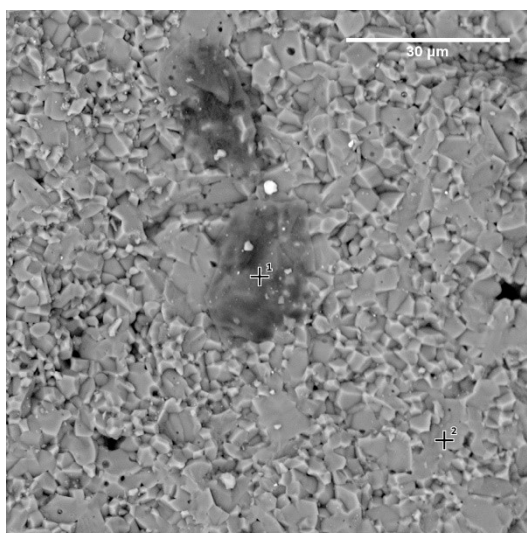


Figura 53 - Presença de resíduos orgânicos

Assim é possível constatar que a alumina AD0,4 permite maior densificação, dando origem a zonas com elevada coalescência de partículas, o que permite alcançar melhores propriedades mecânicas.

Entre as pastas elaboradas com a alumina mais fina, é notável que o sistema Z, apesar de se notarem heterogeneidades na pasta, principalmente em bruto, origina peças com mais zonas de coalescência de partículas, o que de facto poderá estar relacionado com a presença do *Zusoplast C92*.

Na Tabela 19, apresenta-se a retração linear de peças com dois formatos, placa (Figura 54) e *spacer* (Figura 55), calculada a partir das dimensões das peças antes e depois de sinterizar, que ocorreram em x, y e z. Na Figura 56 apresentam-se as peças impressas para cálculo desta propriedade.





Figura 54 – Placa para retração

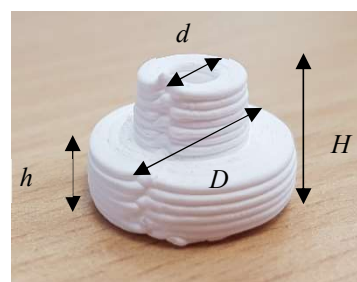


Figura 55 - *Spacer* para retração



(a)



(b)

Figura 56 - Peças impressas para medição da retração da pasta: (a) S9,9\_PVA0,4\_AO2,0\*; (b) P0,1\_L0,7\_S4,9\_AC0,1

Tabela 19 - Retrações das pastas sinterizadas

Formulação	Placa			Spacer			
	$R_{L,x} / \%$	$R_{L,y} / \%$	$R_{L,z} / \%$	$R_{L,D} / \%$	$R_{L,d} / \%$	$R_{L,H} / \%$	$R_{L,h} / \%$
S9,9_PVA0,4_AO2,0	$17,7 \pm 0,5$	$18,3 \pm 0,4$	$17,6 \pm 0,9$	$18,4 \pm 0,7$	$17,3 \pm 0,8$	$20,2 \pm 2,2$	$19,3 \pm 1,2$
S9,9_PVA0,4_AO2,0*	$4,8 \pm 0,5$	$4,6 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,7$	$3,8 \pm 0,4$	$3,9 \pm 1,2$	$6,8 \pm 1,3$	$7,4 \pm 1,9$
P0,1_L0,7_S4,9_AC0,1	$18,6 \pm 0,3$	$18,5 \pm 0,5$	$25,5 \pm 10,5$	$18,2 \pm 0,8$	$16,4 \pm 1,9$	$21,8 \pm 1,0$	$18,9 \pm 2,7$

Da análise dos resultados, confirma-se a maior densificação das peças elaboradas com a alumina AD0,4, que se reflete numa retração dimensional maior (entre 16,4% e 25,5%) do que com alumina grosseira (entre 3,8% e 7,4%).

Para a pasta S9,9\_PVA0,4\_AO2,0 verifica-se uma baixa variação da retração nas três direções – indicadora de uma homogeneidade estrutural das peças, resultante da boa união entre filamentos, quer entre camadas, quer entre filamentos laterais.

Por sua vez, na pasta S9,9\_PVA0,4\_AO2,0\* observa-se uma retração superior na vertical, o que indica boa união dos filamentos na horizontal, mas alguma dificuldade de união entre sucessivas camadas. Essa baixa ligação no processo de impressão é compensada na sinterização com a conseqüente variação dimensional.

A pasta do sistema Z apresenta uma retração muito comparável à pasta do sistema S com a mesma alumina (S9,9\_PVA0,4\_AO2,0), tendo-se, no entanto verificado uma retração superior na direção z, o que pode resultar da dificuldade de impressão, que leva a uma maior dificuldade de ajuste das propriedades da impressora que garantem a união entre filamentos de extrudido.

É ainda possível notar que a retração se dá de forma muito idêntica nos dois tipos de peças para ambas as aluminas, constatando-se que a geometria da peça impressa não influenciou o fenómeno de retração, e que as condições de processamento por *robocasting*, da impressão até à sinterização, foi bem replicado.

# CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

## 5.1 Conclusões

Com o presente trabalho foi possível analisar a influência das características de pastas cerâmicas de alumina no processo de impressão por *robocasting* e nas propriedades das peças sinterizadas daí resultantes, com base em dois grupos de formulações (sistema S – sacarose, PVA, ácido oleico – e o sistema Z – *Zusoplast C92*, *Zusoplast 126/3*, sacarose, ácido cítrico).

Foi possível verificar que a utilização de sacarose permite diminuir a viscosidade da pasta, facilitando o seu transporte do reservatório até à cabeça de extrusão, bem como a sua deposição, durante o processo de impressão. A adição de desfloculantes e/ou lubrificantes (ácido oleico, *Zusoplast 126/3* e ácido cítrico) são essenciais para a obtenção de pastas com uma dureza e adesão compatíveis à impressora utilizada, principalmente quando se processa um pó de alumina de baixa granulometria (AD0,4, com  $D_{50}=0,4\mu\text{m}$ ). Observou-se ainda que a quantidade de ligantes utilizada (sacarose, PVA e *Zusoplast C92*) deve ser otimizada. A sua quantidade deve ser suficiente, para permitir uma boa interação entre partículas, mas em excesso contribui para um aumento significativo da adesão e da viscosidade da pasta, dificultando o processo de impressão.

Pela análise reológica das pastas impressas, constata-se que a impressora está limitada a processar pastas com um máximo de viscosidade de 6000 Pa.s (viscosidade à taxa de corte de  $0,5\text{ s}^{-1}$ ), ao que corresponde uma dureza perto de 1,8 kg, sendo que as pastas com viscosidade acima deste valor (pastas do sistema Z) são mais difíceis de imprimir.

Apesar da maior dificuldade de impressão destas pastas, elas foram as que originaram materiais sinterizados com menor porosidade e maior resistência mecânica (pasta P0,1\_L0,7\_S4,9\_AC0,1 –  $P_f\approx 6\%$  e  $\sigma_{fs}\approx 150\text{ MPa}$ ). Os resultados levam à hipótese de a obtenção de melhores propriedades estar relacionada com o uso de *Zusoplast C92*, uma vez que as pastas em que este está presente dão origem a peças mais densificadas, o que indica uma melhor interação entre as partículas de alumina.

Da experiência obtida com os testes de impressão das diferentes formulações de pasta, verifica-se a grande importância do ajuste local de alguns parâmetros de operação do equipamento de impressão, nomeadamente o caudal de extrusão e o nivelamento/altura da plataforma de construção, de forma a garantir uma boa união entre filamentos de pasta, evitando assim a existência de espaços vazios e elevadas retrações.

Da comparação do uso de dois pós de diferente granulometria, conclui-se que a alumina AD4 ( $D_{50}=4\mu\text{m}$ ), apesar de originar pastas mais fáceis de imprimir por apresentar menores

viscosidades, não apresentou uma boa sinterabilidade, produzindo sinterizados com elevada porosidade ( $P_f \approx 30\%$ ) e baixas resistências mecânicas ( $\sigma_{fs} \approx 40$  MPa). Por sua vez, as pastas impressas e sinterizadas com a alumina AD0,4 ( $D_{50} = 0,4 \mu\text{m}$ ) apresentaram uma boa sinterabilidade, evidenciada pela baixa porosidade e maior resistência mecânica (formulação P0,1\_L0,7\_S4,9\_AC0,1, com  $P_f \approx 6\%$   $\sigma_{fs} \approx 153$  MPa)

A título de conclusão final, o sistema de formulações Z foi aquele que produziu materiais sinterizados com maior densidade e resistência mecânica, no entanto as suas pastas sejam mais viscosas o que levou a que o equipamento de *robocasting* usado tenha apresentado dificuldade em processá-las.

Com vista à demonstração do estado de desenvolvimento desta tecnologia para a qual contribui este trabalho, foram realizados testes de impressão de peças funcionais usadas na indústria. Na Figura 57 é apresentada uma imagem durante o processo de impressão com a pasta S9,9\_PVA0,2\_AO2,0. Nas Figuras 58 e 59 apresentam-se as peças obtidas, onde se compara com a mesma peça fabricada pelo processo de moldação por injeção no CTCV.



Figura 57 - Impressão de peça mais elaborada



Figura 58 - Comparação entre peça produzida por moldação por injeção de cerâmicos com AD0,4 no CTCV (esquerda) e peça produzida por *robocasting* (direita)



Figura 59 - Peças exemplificativas em verde (acima) e após sinterização (abaixo)

## 5.2 Trabalho futuro

Apesar do trabalho desenvolvido ter permitido chegar a algumas conclusões, há ainda alguns aspetos que deveriam ser estudados de forma a compreender alguns fenómenos e a conseguir otimizar ainda mais as pastas desenvolvidas. Neste sentido, seria importante conseguir fazer uma análise reológica que permitisse tirar conclusões mais assertivas, avaliando-se a influência dos vários compostos e assim conseguir correções mais concretas às pastas já existentes. Seria também interessante fazer o estudo das componentes viscosa e elástica de forma a relacionar com as propriedades compatíveis com impressora.

Tendo-se verificado que o excesso de ácido oleico provocava a desfragmentação da pasta, seria interessante estudar a diminuição do mesmo nas pastas do sistema S que apresentam uma menor plasticidade.

Uma das maiores dificuldades observada durante a impressão é a de fazer chegar a pasta à feira sem interrupções, devido à necessidade de elevadas pressões por efeito do excesso de adesão às paredes do equipamento e elevado atrito, o que dificulta a circulação da pasta. Assim, outro ponto a explorar será o desenvolvimento de estratégias que facilitem o movimento da pasta desde o cartucho até à feira, como a diminuição, ou mesmo eliminação, de alguns acidentes existentes entre áreas de secção reta diferentes.

Além disso, seria também interessante estudar a junção dos dois tipos de aluminas (fina e grosseira), uma vez que uma permite melhores propriedades em sinterizado e a outra permite a utilização de uma carga de sólidos superior, sem aumentar a dureza da pasta.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://www.jornaleconomico.sapo.pt/noticias/nao-aprovar-industria-4-0-a-quarta-revolucao-industrial-182746>, consultado a 28/02/18.
- [2] <http://additivemanufacturing.com/basics/>, consultado a 28/02/18.
- [3] Ichinose N, Komeya K, Ogino N, Tsuge A, Yokomizo Y. *Introduction to Fine Ceramics: Applications in Engineering*. 1st Ed., John Wiley & Sons, Chichester, 1987.
- [4] <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/technical-ceramics-market>, consultado a 16/05/2018.
- [5] Reis D. *Processamento avançado de materiais cerâmicos: Aplicação de alumina em robocasting*. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, 2017.
- [6] Barsoum M, Barsoum M. *Fundamentals of Ceramics: Series in Material Science and Engineering*. Taylor & Francis, New York, 2003.
- [7] Goyos-Ball L, García-Tuñon E, Fernández-García E, Díaz R, Fernández A, Prado C, Saiz E, Torrecillas R. *Mechanical and biological evaluation of 3D printed 10CeTZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structures*, Journal of European Ceramic Society, 37[9]: 3151-3158, 2017.
- [8] Gibson I, Rosen D, Stucker B. *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. Springer, New York, 2010.
- [9] Srivatsan T, Sudarshan T. *Additive Manufacturing: Innovations, Advances, and Applications*. Taylor & Francis, New York, 2016.
- [10] Rahaman M. *Ceramic Processing*. Taylor & Francis, 2017.
- [11] Händle F. *Extrusion in Ceramics*. Springer-Verlag Berlin, New York, 2007.
- [12] Reed J. *Principles of Ceramics Processing*. 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1995.
- [13] Hidber P, Graule T, Gauckler L. *Citric Acid - A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions*, Journal of the American Ceramic Society, 79[7]: 1857-67, 1996.
- [14] Bansal N, Boccaccini A. *Ceramics and Composites Processing Methods*, John Wilwy Sons, New Jersey, 2012.
- [15] Schramm G. *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. 2nd Ed., Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe, 2000.

- [16] Kim J, Auh K, Schilling C. *Effects of polysaccharides on the particle packing and green strength of alumina slurries*, *Materials Letters*, 40[5]: 209-212, 1999.
- [17] Rahaman M. *Sintering of Ceramics*. Taylor & Francis, New York, 2007.
- [18] Han M, Yin X, Cheng L, Ren S, Li Z. *Effect of core-shell microspheres as pore-forming agent on the properties of porous alumina ceramics*, 113: 384-390, 2017.
- [19] Bourret J, Younsi I, Bienia M, Smith A, Geffroy P, Marie J, Ono Y, Chartier T. *Microextrusion of innovative alumina pastes based on aqueous solvent and eco-friendly binder*, *Journal of the European Ceramic Society*, 38[7], 2018.
- [20] Aivizi M, Fathi M, Nejatidanesh F, Mortazavi V, HashemiBeni B, Matinlinna J, Savabi O. *The evaluation of prepared microgroove pattern by femtosecond laser on alumina-zirconia nano-composite for endosseous dental implant application*, *Lasers in Medical Scie.*
- [21] Hazan Y, Thänert M, Trunec M, Misak J. *Robotic deposition of 3d nanocomposite and ceramic fiber architectures via UV curable colloidal inks*, *Journal of the European Ceramic Society*, 32[6]:1187-1198, 2012.
- [22] Kumar A, Mohanta K, Kumar D, Parkash O. *Green properties of dry-pressed alumina compacts fabricated using sucrose as binder*, *Ceramics International*, 40[4]: 6271-6277, 2014.
- [23] Kim J, Schilling C, Tomasik P, Auh K. *Plasticizing dense alumina slurries with mono- and di-saccharides*, *Materials Letters*, 42[4]: 221-224, 2000.
- [24] Kim J, Auh K, Schilling C. *Effects of polysaccharides on the rheology of alumina slurries*, *Journal of the European Ceramic Society*, 20[3]: 259-266, 2000.
- [25] Minatti J, Santana J, Fernandes R, Campos E. *Alumina developed by pre-gelling starch consolidation (PSC)*, *Journal of the European Ceramic Society*, 29[4]: 661-668, 2009.
- [26] Pradhan M, Bhargava P. *Influence of Sucrose Addition on Rheology of Alumina Slurries Dispersed with Polyacrylate Dispersant*, *Journal of the American Ceramic Society*, 88[4]: 833-838, 2005.
- [27] Fu Z, Freihart M, Wahl L, Fey T, Greil P, Travitzky N. *Micro- and macroscopic design of alumina ceramics by robocasting*, *Journal of the European Ceramic Society*, 37[9]:3115-3124, 2017.
- [28] Yang J, et al. *Temperature induced gelation of non-aqueous alumina suspension using oleic acid as dispersant*, 43[14]:11361-11366, 2017.



- [29] Peng E, Wei X, Garbe U, Yu D, Edouard B, Liu A, Ding J. *Robocasting of dense yttria-stabilized zirconia structures*, Journal of Materials Science, 53[8]: 247-273, 2018.
- [30] Wolff T. *Honey comb assembly*, Patent WO2014161873A1, 2014.
- [31] Lynen A, Guenter R. *Composite silicon carbide body and method for its preparation*, US20060019816, 2006.
- [32] Heaney D. *Handbook of Metal Injection Molding*, Elsevier, Cambridge, 2012.
- [33] International Organization for Standardization. *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramic) – Determination of density and apparent porosity*, ISO 18754:2003, Geneva, 2003.
- [34] Billotte C, Fotsing E, Ruiz E. *Optimization of Alumina Slurry for Oxide-Oxide Ceramic Composites Manufactured by Injection Molding*, Advances in Materials Science and Engineering, 2017.
- [35] Chhabra R. *Rheology of Complex Fluids*, Springer, New York, 2010.
- [36] Auerkari P, *Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics*, Technical Research Centre of Finland, 1996.

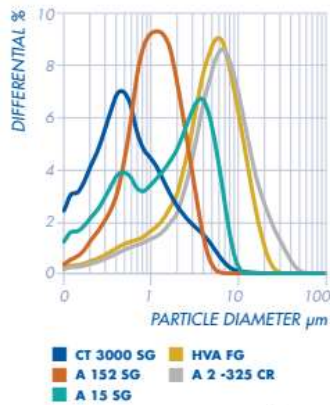


# ANEXOS

## Anexo I – Caracterização das aluminas utilizadas

ALUMINA FOR CERAMICS

### Technical Ceramics



Technical and advanced ceramic components have functional and supporting roles within their applications to provide a safe operating environment. The alumina components are mainly internal to equipment such as protective coatings, liners and seals for high temperature, wear or corrosive environments. Other alumina products such as spacers, feedthroughs, tubes, rings and mounts offer electrical or thermal resistance. Regardless of whether the end-use application is industrial, commercial, medical, analytical or household, alumina-based products are critical for reliable operation.

Almatis batch and continuous ground calcined aluminas for technical ceramics are well suited for various formulations, whether as the only component in an alkalumina body, major component in a high-alumina body or as filler in a low-alumina matrix.

Almatis batch ground products are ideal for users that do not have internal grinding capability or would prefer an already ground product. They have been successfully used in many production processes, including tape casting, slip casting, injection molding, roll compaction, uniaxial and isostatic pressing, and extrusion.

Product Properties	CONTINUOUS GROUND					BATCH GROUND				
	CT 800 SG	HVA FG	A 2-325 CR	CT 3000 SG	A 16 SG	A 152 SG	CT 1200 SG	A 15 SG	CT 530 SG	
Surface Area [m <sup>2</sup> /g]	1.1	0.7	0.7	7.5	8.8	4.3	3.1	4.9	5.1	
Ground D <sub>50</sub> [μm]	3.2	4.8	5.0	0.4	0.4	1.2	1.3	1.7	1.6	
Green Density [g/cm <sup>3</sup> ]				2.23	2.21	2.34	2.38	2.55	2.60	
Pressing Pressure				90 Mpa	34.5 Mpa	34.5 Mpa	90 Mpa	34.5 Mpa	90 Mpa	
Fired Density [g/cm <sup>3</sup> ]				3.91	3.90	3.86	3.92	3.86	3.90	
Temperature / 1hr				1540 °C	1540 °C	1620 °C	1670 °C	1670 °C	1670 °C	
Shrinkage [%]				17.1	17.5	15.3	15.6	12.8	13.2	
Temperature / 1hr				1540 °C	1540 °C	1620 °C	1670 °C	1670 °C	1670 °C	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	99.7	99.7	99.6	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	
Na <sub>2</sub> O [%]	0.12	0.12	0.30	0.08	0.07	0.06	0.06	0.07	0.08	
SiO <sub>2</sub> [%]	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	

Figura I.1 - Ficha técnica da alumina CT 3000 SG

Ground Calcined Alumina

**AC44B4**

**PRODUCT INFORMATION**

Hard calcined aluminium oxide ( $Al_2O_3$ ), mainly alpha phase content.  
This product is ball milled.

**CHARACTERISTICS**

Physical Characteristics	Unit	Typical Value
<u>Particle Size Distribution (Cilas 920)</u>		
D50	$\mu m$	4
D10	$\mu m$	<1
Top cut	$\mu m$	32
BET Surface Area	$m^2/g$	1
Acid Oleic absorption	$ml/100g$	20
Cut	-	5
Polish	-	4
Chemical Characteristics	Unit	Typical Value
$Na_2O$ total	ppm	3500
CaO	ppm	150
$SiO_2$	ppm	150
$Fe_2O_3$	ppm	150

Valid after: 01/2013

C.A.S.: 1344-28-1

Figura I.2 - Ficha técnica da alumina AC44B4

Havendo a possibilidade de tal, decidiu-se confirmar a distribuição de tamanhos, e avaliar a massa volúmica dos pós utilizados (Tabela I.1).

Para a determinação da distribuição de tamanhos dos pós utilizados existem diversos métodos que diferem, essencialmente, nas dimensões analisadas e na rapidez de medição. Assim, para partículas das dimensões dos pós cerâmicos utilizados, recorreu-se à análise granulométrica por sedimentação (*Sedigraph*) e a análise granulométrica por dispersão de raio laser (*Coulter*).

Na análise granulométrica por sedimentação, a dimensão da partícula é determinada através da Lei de Stokes, calculando o seu tamanho através da sua densidade e da velocidade de sedimentação obtida.

Por sua vez, na análise de granulometria por dispersão laser, as partículas são colocadas em circulação numa célula de medida enquanto são expostas a uma radiação laser. As dimensões são obtidas através de cálculos que permitem relacionar a dimensão das partículas com os padrões de difração de radiação dos seus contornos.

Para a determinação da massa volúmica real optou-se por recorrer à técnica de picnometria de hélio.

Tabela I.1 – Diâmetro e massa volúmica das aluminas utilizadas

		<i>CT 3000 SG</i>	<i>AC44B4</i>
$D_{50}$ / $\mu\text{m}$	<i>Sedigraph</i>	0,45	4,04
	<i>Coulter</i>	0,56	4,18
Massa volúmica real /( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )		3,98	3,98

## Anexo II – Determinação das massas volúmicas das soluções utilizadas

As massas volúmicas das soluções utilizadas foram calculadas recorrendo a dois picnómetros, de volume ( $V_p$ ) e massa ( $m_p$ ) conhecidos.

De forma a calcular a massa volúmica ( $\rho_{sol}$ ), estes foram cheios com solução e foi registada a massa total ( $m_t$ ). Assim, foi possível determinar as massas volúmicas (Tabela II.1) através da Equação (17).

$$\rho_{sol} = \frac{m_t - m_p}{V_p} \quad (17)$$

Tabela II.1 - Massas volúmicas das soluções utilizadas

Solução	$V_p / \text{cm}^3$	$m_p / \text{g}$	$m_t / \text{g}$	$\rho_{sol} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
Sacarose	49,92	26,80	92,45	1,31
<i>Zusoplast C92</i>	99,98	200,01	302,48	1,02
<i>Zusoplast 126/3</i>	99,98	200,01	298,40	0,98
PVA	99,98	200,01	304,77	1,05

É de notar que a densidade do *Zusoplast C92* foi determinada para uma solução de 8%(m/m), e que houve alguma incerteza no volume utilizado, uma vez que era difícil de garantir que o picnómetro estava totalmente cheio, devido a tratar-se de um gel e não de uma solução.

## Anexo III – Fichas técnicas dos aditivos utilizados

**SIGMA-ALDRICH**

[sigmaaldrich.com](http://sigmaaldrich.com)

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)

Email USA: [techserv@sial.com](mailto:techserv@sial.com)

Outside USA: [eurtechserv@sial.com](mailto:eurtechserv@sial.com)

### Product Specification

Product Name:  
Oleic acid - technical grade, 90%

Product Number: 364525  
CAS Number: 112-80-1  
MDL: MFCD00064242  
Formula: C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>  
Formula Weight: 282.46 g/mol  
Storage Temperature: 2 - 8 °C



TEST	Specification
Appearance (Color)	Conforms to Requirements
White (Waxy Solid, Semi-Solid) or Colorless (Liquid)	
Appearance (Form)	Conforms to Requirements
Waxy Solid, Semi-Solid or Liquid	
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Titration with NaOH	89.5 - 110.5 %
GC (area %)	≥ 89.5 %

Specification: PRD.2.ZQ5.10000035468

Figura III.1 - Ficha técnica do ácido oleico

## OPTAPIX PA 4 G

### Temporary binder



#### Chemical basis:

Polyvinyl alcohol

#### Characteristics:

Appearance:	cream-coloured granulate
Solubility:	water-soluble
Bulk density:	approx. 500 g/l
pH (1 %):	approx. 6
Viscosity (4 %, 20 °C):	approx. 4 mPas
Degree of hydrolysis:	approx. 88 Mol-%
Residue on ignition:	max. 0.5 %

#### Shelf-life / Packaging:

12 months when stored properly and dry  
Bags of 25 kg

#### Application:

OPTAPIX PA 4 G brings about an increase in the green and dry breaking strength. Owing to its good general slip compatibility, this additive is especially suitable for the preparation of ceramic bodies by spray-granulation followed by isostatic pressing.

The mode of action depends on the creation of adhesive forces between the raw material particles. A suitable binder-water ratio allows the formation of a film, which attaches itself to the raw material particles.

The amount added is between 0.5 and 2.0 % of the solids content of the body.

The additive should be incorporated into the ceramic body or slip in the form of an approx. 20 % stock solution. In order to prepare clear, stable solutions the granules should be scattered with stirring into cold water, and then dissolved by heating to approx. 80 °C.

However, ready dissolved polyvinyl alcohol preparations are available as products combined with pressing agents, e.g. OPTAPIX PAF 2.

Please note that when using OPTAPIX PA 4 G in stock solutions, glazes and/or body slips, anti-bacterial biocide use is strongly recommended. Consequently, the dosage needs to be adapted to the process conditions. Adequate products and their specific application instructions can be found on our homepage [www.zschimmer-schwarz.com](http://www.zschimmer-schwarz.com) or will be sent to you upon request.

Should foaming occur when the additive is used, it is recommended that our antifoams CONTRASPUM CONC. or CONTRASPUM K 1012 be employed.

The above results have been obtained from trials in our laboratory and plant. In the light of changing conditions they can serve only as a guide and are therefore offered without obligation. We ask you to observe the possible rights of third parties.

Figura III.2 - Ficha técnica do PVA



## ZUSOPLAST C 92

### Plasticizing and swelling agent

**Chemical basis:**

Cellulose derivative

**Characteristics:**

Appearance: beige-coloured powder  
Solubility: water-soluble with swelling  
Bulk density: approx. 400 g/l  
pH (1 %): approx. 8  
Viscosity  
(1 %, 25 °C): approx. 600 mPas  
Residue on ignition: approx. 1.5 %

**Shelf-life / Packaging:**

12 months when stored properly and dry  
bags of 25 kg

**Application:**

ZUSOPLAST C 92 is an organic additive which, on account of its high swelling capacity, has a plasticizing effect when added in small quantities.

The use of ZUSOPLAST C 92 makes it possible to process non-plastic oxide ceramic and nonoxide ceramic materials by extrusion.

As a result of swelling with the uptake of mixing water, there is also an improvement of green and dry breaking strengths, in addition to the plasticizing properties.

The dissolution of ZUSOPLAST C 92 is delayed in water of neutral pH, so that it can be dispersed without clumping. Dissolution only begins after a delay of ca. 60 minutes. If the pH is raised into the weakly alkaline region, this dissolution delay is nullified.

Depending on the particle size distribution, the amount added is between 0.5 and 3.0 % of the solids content of the body.

The above results have been obtained from trials in our laboratory and plant. In the light of changing conditions they can serve only as a guide and are therefore offered without obligation. We ask you to observe the possible rights of third parties.

## ZUSOPLAST 126/3

### Pressing agent / Lubricant



#### Chemical basis:

Fatty acid preparation with non-ionic emulsifier

#### Characteristics:

Appearance: yellow liquid  
Active matter: approx. 100 %  
Solubility: emulsifiable with water  
Density (20 °C): approx. 0.92 g/cm<sup>3</sup>  
pH (10 %): approx. 5  
Viscosity (20 °C): approx. 50 mPas  
Residue on ignition: max. 0.1 %

#### Shelf-life / Packaging:

12 months under proper conditions (> 18 °C)  
drums of 25 and 120 kg, containers of 900 kg

#### Application:

ZUSOPLAST 126/3 is an alkali-free pressing agent that makes it possible to compact dry press bodies uniformly and increases the density in most cases. The additive acts as a pressure-equalizing agent by the formation of lubricating layers within the body, thus facilitating flow under pressure. The formation of a lubricating layer between the body and the mould wall also reduces the frictional forces set up there, and thus contributes to a reduction in wear and tear.

It can be incorporated into extrusion bodies, as a lubricant to reduce friction on the press cylinder and die.

ZUSOPLAST 126/3 forms a fine emulsion in water and can be very readily incorporated into the body. The emulsions can have different viscosities, depending on the mixing ratio and the temperature of the water used. If very low viscosity, homogeneous emulsions are preferred, it is recommended to work with water temperatures of > 20 °C with solutions of 1:3 (ZUSOPLAST 126/3 : water) or higher if required.

The amount added is approx. 0.2 to 1.5 % based on the solids content of the body.

#### Note:

If this product is stored at temperatures <18 °C over an extended time, its components may precipitate reversibly. When re-heated to 18 °C, the components will re-dissolve. Stirring and a further temperature increase to approx. 30 °C may accelerate this process.

The above results have been obtained from trials in our laboratory and plant. In the light of changing conditions they can serve only as a guide and are therefore offered without obligation. We ask you to observe the possible rights of third parties.

## Anexo IV – Procedimentos de segurança

Em seguida apresentam-se algumas notas acerca das regras de segurança a ter em consideração no manuseio das várias substâncias utilizadas – aluminas, sacarose, ácido oleico, PVA, *Zusoplast C92*, *Zusoplast 126/3* e ácido cítrico –, de acordo com o encontrado nas respetivas fichas de dados de segurança.

Tabela IV.1 - Procedimentos de segurança a ter no manuseio das aluminas

<b>Medidas de primeiros socorros</b>	
Contacto com os olhos	Enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Retirar lentes de contacto.
Contacto com a pele	Lavar a pele com sabonete e água.
Ingestão	Enxaguar a boca com água.
Inalação	Retirar para um local arejado.
<b>Manuseamento e armazenagem</b>	
Manuseamento	Assegurar uma ventilação adequada
Armazenagem	Manusear de acordo com as boas praticas de higiene e segurança industrial
<b>Combate a incêndios</b>	
Meios de extinção	Utilizar medidas de extinção apropriadas às circunstâncias do local e do ambiente circundante.
<b>Controlo da exposição/proteção individual</b>	
Ocular	Utilizar óculos de segurança com proteção lateral (ou óculos de proteção).
Pele	Não é necessário equipamento de proteção especial.
Mãos	Usar luvas.
Respiratória	Quando expostos a concentrações acima do limite de exposição, os trabalhadores têm de utilizar aparelhos respiratórios adequados.
Controlo da exposição ambiental	Evitar a formação de poeira.

Tabela IV.2 - Procedimentos de segurança a ter no manuseio da sacarose

<b>Medidas de primeiros socorros</b>	
Contacto com os olhos	Enxaguar abundantemente com água, durante 15 min.
Contacto com a pele	Lavar abundantemente com água, durante 15 min.
Ingestão	Não provocar o vômito.
Inalação	Retirar para um local arejado.
<b>Manuseamento e armazenagem</b>	
Manuseamento	Assegurar uma ventilação adequada. Lavar as mãos após manuseamento. Evitar o contacto com pele, olhos e roupa, bem como a ingestão e inalação. Evitar a formação de poeiras.
Armazenagem	Manter o recipiente bem fechado em ambiente seco, fresco e bem ventilado.
<b>Combate a incêndios</b>	
Meios de extinção	Espuma; Jato de água em spray; Pó de extinção de fogo; Dióxido de carbono.
<b>Controlo da exposição/proteção individual</b>	
Ocular	Utilizar óculos de segurança com proteção lateral.
Pele	Proteger a pele.
Mãos	Usar luvas.
Respiratória	Não é necessário equipamento de proteção especial.
Controlo da exposição ambiental	-

Tabela IV.3 - Procedimentos de segurança a ter no manuseio do ácido oleico

<b>Medidas de primeiros socorros</b>	
Contacto com os olhos	Lavar com água por precaução.
Contacto com a pele	Lavar com sabão e muita água.
Ingestão	Enxaguar a boca com água.
Inalação	Retirar para um local arejado. Em caso de não respirar, dar respiração artificial.
<b>Manuseamento e armazenagem</b>	
Manuseamento	Não é uma substância perigosa.
Armazenagem	Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente hermeticamente fechado em local seco e bem ventilado.
<b>Combate a incêndios</b>	
Meios de extinção	Espuma resistente ao álcool; Água pulverizada; Pó químico seco; Dióxido de carbono.
<b>Controlo da exposição/proteção individual</b>	
Ocular	Usar equipamento de proteção ocular.
Pele	Proteção deve ser escolhida de acordo com a concentração e quantidade de substância.
Mãos	Usar luvas.
Respiratória	Não é necessário equipamento de proteção especial.
Controlo da exposição ambiental	-

Tabela IV.4 - Procedimentos de segurança a ter no manuseio do PVA

<b>Medidas de primeiros socorros</b>	
Contacto com os olhos	Enxaguar cuidadosamente com água durante 20 a 30 minutos. Retirar lentes de contacto.
Contacto com a pele	Lavar com sabão e água.
Ingestão	Ingerir água de forma a diluir a substância e solicitar ajuda médica. Não provocar o vômito.
Inalação	Retirar para um local arejado.
<b>Manuseamento e armazenagem</b>	
Manuseamento	Manusear em zona bem ventilada. Evitar a formação de poeira.
Armazenagem	Armazenar em local fresco, seco e bem ventilado, em solo impermeável e longe de luz solar direta. Manter as embalagens sempre fechadas.
<b>Combate a incêndios</b>	
Meios de extinção	Espuma resistente ao álcool; Jato de água em spray; Pó seco; Dióxido de carbono.
<b>Controlo da exposição/proteção individual</b>	
Ocular	Usar equipamento de proteção ocular.
Pele	Proteção deve ser escolhida de acordo com as condições de trabalho.
Mãos	Usar luvas.
Respiratória	Quando expostos a concentrações acima do limite de exposição, os trabalhadores têm de utilizar aparelhos respiratórios adequados.
Controlo da exposição ambiental	Ventilação local.

Tabela IV.5 - Procedimentos de segurança a ter no manuseio do *Zusoplast C92*

<b>Medidas de primeiros socorros</b>	
Contacto com os olhos	Lavar profundamente com água.
Contacto com a pele	Lavar imediatamente com água e sabão.
Ingestão	Não provocar vômitos. Enxaguar a boca e depois tomar água em abundância.
Inalação	Retirar para um local arejado.
<b>Manuseamento e armazenagem</b>	
Manuseamento	Evitar a formação de poeira.
Armazenagem	Não são necessários procedimentos especiais.
<b>Combate a incêndios</b>	
Meios de extinção	Jato de água em spray.
<b>Controlo da exposição/proteção individual</b>	
Ocular	Usar equipamento de proteção ocular.
Pele	Não é necessário equipamento de proteção especial.
Mãos	Em caso de contacto prolongado, usar luvas.
Respiratória	Máscara para poeira.
Controlo da exposição ambiental	-

Tabela IV.6 - Procedimentos de segurança a ter no manuseio do *Zusoplast 126/3*

<b>Medidas de primeiros socorros</b>	
Contacto com os olhos	Lavar profundamente com muita água e contactar um médico.
Contacto com a pele	Lavar com muita água.
Ingestão	Enxaguar a boca com água e depois tomar água. Não provocar vômitos.
Inalação	Retirar para um local arejado e colocar em repouso.
<b>Manuseamento e armazenagem</b>	
Manuseamento	Não é uma substância perigosa.
Armazenagem	Não são necessários procedimentos especiais.
<b>Combate a incêndios</b>	
Meios de extinção	Espuma; Jato de água em spray; Pó de extinção de fogo; Dióxido de carbono.
<b>Controlo da exposição/proteção individual</b>	
Ocular	Usar equipamento de proteção ocular.
Pele	Roupa de proteção.
Mãos	Usar luvas.
Respiratória	Não é necessário equipamento de proteção especial.
Controlo da exposição ambiental	-

Tabela IV.7 - Procedimentos de segurança a ter no manuseio do ácido cítrico

<b>Medidas de primeiros socorros</b>	
Contacto com os olhos	Enxaguar gentilmente com água por 15 a 20 minutos. Remover lentes de contacto.
Contacto com a pele	Lavar com sabão e água.
Ingestão	Enxaguar a boca com água e depois tomar pequenos goles água. Não provocar vômitos.
Inalação	Retirar para um local arejado e colocar em posição confortável.
<b>Manuseamento e armazenagem</b>	
Manuseamento	Evitar a formação e acumulação de poeiras. Lavar as mãos após manuseamento.
Armazenagem	Armazenar em local fresco, seco e ventilado. Manter os recipientes bem fechados.
<b>Combate a incêndios</b>	
Meios de extinção	Usar agentes de supressão apropriados para materiais combustíveis ou fontes de ignição.
<b>Controlo da exposição/proteção individual</b>	
Ocular	Usar equipamento de proteção ocular com proteção lateral.
Pele	Não é necessário equipamento de proteção especial.
Mãos	Usar luvas.
Respiratória	Quando expostos a concentrações acima do limite de exposição, os trabalhadores têm de utilizar aparelhos respiratórios adequados.
Controlo da exposição ambiental	-

## Anexo V – Solubilidade do *Zusoplast C92*

De forma a avaliar qual a concentração máxima de *Zusoplast C92* que se poderia utilizar, realizou-se um teste de solubilidade em que se adicionava este composto a uma massa conhecida de água até ao ponto em que se formassem grumos.

Para facilitar a avaliação da formação de grumos, utilizou-se água ligeiramente alcalina, uma vez que esta permite estimular a gelificação da solução. Assim, preparou-se uma solução de NaOH a  $4 \times 10^{-5}$  M, que permitia a obtenção de um pH de 8,9.

Verificou-se que o gel apresentava uma consistência ótima (tipo mel) um pouco antes da sua concentração máxima (limite de solubilidade). Com os valores obtidos calculou-se então, pela Equação (18), as concentrações ótima ( $C_{ótima}$ ) e máxima ( $C_{máxima}$ ) – Tabela V.1.

$$C = \frac{m_{Zusoplast\ C92}}{m_{Zusoplast\ C92} + m_{água}} \times 100 \quad (18)$$

Tabela V.1 - Cálculo da solubilidade do *Zusoplast C92*

	<b>Massa /g</b>	<b>Concentração /%(m/m)</b>
Água ligeiramente alcalina	25	0
<i>Zusoplast C92</i> ótimo	0,36	1,4
<i>Zusoplast C92</i> máximo	0,73	2,8