



**Pedro  
Lemos Marques**

**Estudos de pós de porcelana para impressão  
tridimensional.**



**Universidade de Aveiro**  
2014

Departamento de Engenharia de Materiais e  
Cerâmica

**Pedro  
Lemos Marques**

## **Estudos de pós de porcelana para impressão tridimensional.**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais (2ºCiclo), realizada sob a orientação científica da Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho, Professora Associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro



Esta tese foi realizada no âmbito do Projeto PrintCer3D - Fabrico rápido de produtos em porcelana por impressão tridimensional, financiado pelo QREN - Sistema de Incentivos à I&DT – Projetos em co-promoção, Projeto n.º 33988.

## **o júri**

presidente

**Prof. Doutor Joaquim Manuel Vieira**  
Professor Catedrático, Universidade de Aveiro

**Prof. Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho**  
Professora Associada, Universidade de Aveiro

**Doutor Hélio Rui Caldeira da Silva Jorge**  
Investigador, Centro Tecnológico de Cerâmica e do Vidro de Coimbra

## **agradecimentos**

Este documento representa o final de uma etapa bastante enriquecedora. Primeiro na licenciatura, agora no mestrado, a Universidade de Aveiro, foi ao longo destes anos, uma segunda casa, mas acima de tudo uma grande academia não só no contexto académico e profissional, como no contexto social. Por esse motivo é para mim importante agradecer a todos quantos comigo se cruzaram ao longo desta difícil mas recompensante caminhada.

Um especial agradecimento à Professora Doutora Paula Vilarinho pela oportunidade que me foi concedida para o desenvolvimento/contributo neste projeto, aos Engenheiros Francisco Proença, Jorge Marinheiro e Vítor Oliveira pela forma prestável com que me receberam e apoiaram na empresa Porcelanas da Costa-Verde S.A. assim como à própria empresa pela oportunidade de cooperação no projeto.

A todo o grupo de investigação liderado pela Professora Doutora Paula Vilarinho em especial ao Pedro Duarte, Manuela Fernandes, Cátia Ferreira e Rui Pinho, pelas opiniões, trocas de ideias e conhecimentos e espírito de entreatajuda criado ao longo deste último ano.

Às colegas da ESAN Ana, Daniela e Liliana bem como ao seu orientador Professor Doutor Martinho de Oliveira pela cooperação e partilha de experiências no contexto do projeto.

A todos os funcionários do DEMaC em especial ao Sr. Octávio pelo grande apoio logístico no desenvolvimento do trabalho prático.

A toda a minha família e amigos pelo apoio nas horas mais complicadas e pelos sorrisos nos momentos de conquista ao longo de todo o meu percurso académico.

A todos o meu Muito Obrigado!

**palavras-chave**

porcelana, fabrico aditivo, prototipagem rápida, impressão tridimensional.

**resumo**

Nos últimos anos o desenvolvimento de técnicas de fabrico aditivo e em especial o crescente interesse, quer científico quer social, pela impressão de corpos tridimensionais tem sido enorme. Inicialmente conhecidas como técnicas de prototipagem rápida, o seu desenvolvimento tecnológico, tem vindo a conferir a possibilidade de obter corpos tridimensionais aptos ou praticamente aptos para a finalidade com que foram idealizados em projeto.

No âmbito do projeto QREN – PrintCer3D, em parceria com a empresa Porcelanas da Costa Verde S.A., cujo objetivo é o de produzir porcelana por impressão tridimensional, este trabalho consistiu na produção e caracterização de diferentes formulações de pó de porcelana para testar na técnica de fabrico aditivo, a impressão 3D.

Numa primeira fase foram estudados 3 pós comerciais utilizados na produção de protótipos por impressão 3D. Com base nas suas características morfológicas foram definidas as alterações a introduzir ao método de obtenção de pós de porcelana.

Assim foram produzidos vários pós de porcelana por atomização em diferentes condições (variação de parâmetros de atomização) e diferentes aparelhos de atomização. Estes pós foram sujeitos a caracterização química, física e principalmente reológica detalhada tendo-se selecionado para realizar os testes de impressão aqueles que apresentaram uma caracterização mais próxima da caracterização dos pós comerciais. Os pós selecionados foram testados em formulações com diferentes tamanhos de partículas ou granulados, com e sem aditivos. As peças impressas foram avaliadas em termos de resistência em verde durante o processo de remoção e em termos de precisão e acabamento superficial.

**Keywords**

porcelain, additive manufacturing, rapid prototyping, tridimensional printing.

**Abstract**

In recent years the development of additive manufacturing techniques, and in particular the growing scientific and social interest by printing three-dimensional bodies has been enormous. Initially known as rapid prototyping, their technological development has been creating the opportunity that as sooner or later becoming a manufacturing technique for customized three-dimensional (3D) bodies.

Under the QREN project - PrintCer3D and in partnership with the Porcelain Factory COSTA VERDE, whose goal is to produce porcelain by 3D printing, this work aims at the production and characterization of different formulations of porcelain powders to test the technique of additive manufacturing , 3D printing.

Initially three commercial powders used in the production of prototypes by 3D printing have been studied. Based on the morphological characteristics of these commercial powders modifications of the process to obtain porcelain powders were defined. As a result various porcelain powders of COSTA VERDE were produced by atomization under different conditions (atomization parameters variation). The chemical, physical and rheological characterization of these powders was carried out in detail and powders having the greater resemblance to commercial powders were selected to perform printing tests. The selected powders were tested with and without additives.

# Índice geral

1. Introdução .....	1
1.1. Fabrico aditivo .....	1
1.1.1. Impacto geral .....	4
1.1.2. Técnicas e materiais .....	6
1.2. Projeto PrintCer 3D.....	10
1.2.1. Porcelanas da Costa Verde S.A.....	10
1.2.2. Objetivo do trabalho .....	12
1.3. Atomização .....	12
1.3.1. Atomizador Porcelanas da Costa Verde S.A.....	14
1.3.2. Atomizador DEMaC .....	16
1.4. Impressão 3D .....	18
1.4.1. Novos sistemas de 3DP.....	22
1.4.2. Formulações cerâmicas para 3DP .....	26
2. Procedimento experimental .....	29
2.1. Materiais e métodos .....	30
2.1.1. Produção de pós .....	31
2.1.1.1. Atomização em contexto industrial.....	31
2.1.1.2. Atomização em contexto laboratorial .....	32
2.1.2. Quadro resumo.....	33
2.2. Caracterização química e térmica .....	35
2.2.1. Difração de raios-X (DRX).....	35
2.2.2. Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) .....	35
2.2.3. Análise térmica diferencial e gravimétrica (DTA/TG) .....	35
2.3. Caracterização física .....	36
2.3.1. Área superficial específica e densidade .....	36
2.3.2. Tamanho e distribuição granulométrica.....	36
2.3.3. Análise morfológica.....	36
2.3.4. Medição do tempo de absorção do ligante.....	38
2.3.5. Fluxo de escoabilidade e fator de compactação.....	39

2.4. Testes de impressão 3D.....	41
3. Resultados e discussão.....	43
3.1. Caracterização química e térmica .....	43
3.1.1. Pós comerciais. ....	43
3.1.2. Pós de porcelana .....	49
3.2. Análise morfológica.....	51
3.2.1. Pós comerciais .....	52
3.2.2. Pós de porcelana .....	54
3.3. Distribuição granulométrica.....	61
3.4. Caracterização física .....	66
3.4.1. Área superficial específica e densidade .....	66
3.4.2. Fluxo de escoabilidade e fator de compactação .....	67
3.4.3. Tempo de absorção .....	76
3.5. Testes de impressão 3D.....	81
4. Conclusão.....	87



## Índice de figuras

Figura 1: Esquema geral de funcionamento de uma técnica de AM <sup>3</sup> .....	2
Figura 2: Imagem CAD de uma chávena, onde é visível a diferença de aspeto provocada por diferentes espessuras das camadas a depositar <sup>3</sup> .....	3
Figura 3: Quantidade de sistemas RP vendidos ao longo de uma década, após o surgimento da SLA <sup>6</sup> .....	7
Figura 4: Fluxograma do processo Porcelanas da Costa Verde S.A. desde a preparação de pastas até à primeira cozedura .....	11
Figura 5: Estratégia adotada na obtenção de pós para 3DP .....	12
Figura 6: Sistemas de pulverização: a) rotativo; b) bicos de pressão; c) bicos pneumáticos <sup>19</sup> .....	13
Figura 7: Tipo de atomizador, dependendo do tipo de contacto entre as gotículas e o ar quente .....	14
Figura 8: Esquema do atomizador tipo misto utilizado pela empresa Porcelanas da Costa Verde S.A. 1-sistema de alimentação; 2-sistema de aquecimento de ar; 3-sistema de recolha e tratamento do ar exausto; 4-sistema de reintrodução de partículas voláteis; 5-sistema de recolha do produto final .....	15
Figura 9: Bicos de pressão em atividade – foto do atomizador em atividade na Porcelanas da Costa Verde S.A. ....	16
Figura 10: Esquema do atomizador tipo misto utilizado no DEMaC. 1-sistema de alimentação; 2-sistema de aquecimento de ar; 3-sistema de recolha e tratamento do ar exausto; 4-sistema de recolha de partículas finas; 5-sistema de recolha de partículas grossas. ....	17
Figura 11: Constituintes do bico bi-fluido utilizado no atomizador do DEMaC e respetivas projeções individuais .....	18
Figura 12: Layout da ZPrinter®310 <sup>22</sup> .....	19
Figura 13: Painel de controlo da ZPrinter®310 .....	20
Figura 14: Sequência de acontecimentos no funcionamento da ZPrinter®310P <sup>22</sup> .....	21
Figura 15: Ilustração da deposição de ligante sobre uma camada de pó no processo de 3DP <sup>22</sup> .....	22
Figura 16: Crescimento do número de vendas de aparelhos de 3DP e AM ao longo de uma década <sup>14</sup> .....	22
Figura 17: Resistência à compressão em verde das formulações de pó testadas por Zhou <i>et al</i> <sup>27</sup> .....	26
Figura 18: Representação CAD e respetivos testes de 3DP realizados por Zocca <i>et al</i> <sup>15</sup> .....	27
Figura 19: Layout do procedimento experimental efetuado neste trabalho .....	29
Figura 20: Alterações introduzidas no bico bi-fluído e respetivas nomenclaturas. ....	32

Figura 21: Esquema do procedimento utilizado para as medições em ImageJ.....	37
Figura 22: Esquema de funcionamento do aparelho KINO SL200HT.....	38
Figura 23: Sistema utilizado para realizar medidas de fluxo de escoabilidade e de fator de compactação.....	39
Figura 24: Esquema do dispositivo desenvolvido para medir factores de compactação: 1- proveta entre 25 e 50 ml; 2-suporte horizontal para a proveta; 3-plataformas secundários de estabilização do suporte. 4-cilindro responsável pelo movimento de ascensão do suporte e pela sua queda (pequeno degrau de 3 mm de altura) <sup>32</sup> .....	40
Figura 25: Análises DRX do pó V18 e do pó V18 após tratamento térmico a 650 °C.....	43
Figura 26: Curvas DTA/TG do pó V18, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.....	44
Figura 27: Curvas DTA/TG do pó V18, após tratamento térmico a 650 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.....	45
Figura 28: Análise DRX pó ZP131.....	46
Figura 29: Análises DRX dos pós ZP140, ZP140 após tratamento térmico a 385°C e ZP140 após tratamento térmico a 600 °C.....	46
Figura 30: Curvas DTA/TG do pó ZP131.....	47
Figura 31: Curvas DTA/TG do pó ZP140.....	48
Figura 32: Análise de DRX de um pó de porcelana (DP1670A1) obtido no atomizador do DEMaC.....	49
Figura 33: Curvas DTA/TG de um pó de porcelana (DP1670A1) obtido com o atomizador do DEMaC.....	50
Figura 34: Curvas DTA/TG de um pó de porcelana obtido com o atomizador da Porcelanas da Costa-Verde S.A. (CVP1580-1).....	51
Figura 35: Micrografias obtidas por SEM dos pós comerciais em estudo. a)ZP140; b)ZP131; c)V18.....	52
Figura 36: Micrografias das partículas esféricas (a) e esféricas alongadas (b) onde foram efetuadas as análises de EDS.....	53
Figura 37: Micrografias obtidas por SEM de alguns dos pós de porcelana obtidos por atomização. a)CVP1520-1; b)CVP1580-2; c)DP1600C1.....	55
Figura 38: Análise morfológica dos pós de porcelana DEMaC. Comparação entre os pós resultantes de suspensões de diferentes densidades e destes com o pó comercial V18.....	57
Figura 39: Análise morfológica dos pós de porcelana DEMaC. Comparação entre os pós resultantes da variação dos diâmetros do bico de atomização e destes com o pó comercial V18.....	58
Figura 40: Análise morfológica dos pós de porcelana DEMaC. Comparação entre os pós resultantes da variação de espessura das anilhas do bico de atomização e destes com o pó comercial V18.....	59

Figura 41: Análise morfológica dos pós de porcelana CV. Comparação entre os pós CV e entre estes e o pó comercial V18.....	60
Figura 42: Distribuição granulométrica dos pós comerciais obtida por Coulter.....	61
Figura 43: Distribuição granulométrica de pós de porcelana atomizados no DEMaC, variando apenas a densidade da suspensão. ....	63
Figura 44: Distribuição granulométrica de pós de porcelana atomizados no DEMaC, variando apenas os diâmetros do bico de atomização.....	64
Figura 45: Distribuição granulométrica de pós de porcelana atomizados no DEMaC, variando apenas a espessura das anilhas do bico de atomização.....	65
Figura 46: Fluxo de escoabilidade determinado experimentalmente para os pós DEMaC. Comparação entre os pós resultantes de suspensões de diferentes densidades e destes com o pó comercial V18.....	69
Figura 47: Fator de compactação determinado experimentalmente para os pós DEMaC. Comparação entre os pós resultantes de suspensões de diferentes densidades e destes com o pó comercial V18.....	70
Figura 48: Fluxo de escoabilidade determinado experimentalmente para os pós de porcelana DEMaC. Comparação entre os pós resultantes da variação do diâmetro do bico de atomização e destes com o pó comercial V18.....	71
Figura 49: Fator de compactação determinado experimentalmente para os pós de porcelana DEMaC. Comparação entre os pós resultantes da variação do diâmetro do bico de atomização e destes com o pó comercial V18.....	72
Figura 50: Fluxo de escoabilidade determinado experimentalmente para os pós de porcelana DEMaC. Comparação entre os pós resultantes da variação de espessura das anilhas do bico de atomização e destes com o pó comercial V18.....	73
Figura 51: Fator de compactação determinado experimentalmente para os pós de porcelana DEMaC. Comparação entre os pós resultantes da variação de espessura das anilhas do bico de atomização e destes com o pó comercial V18.....	74
Figura 52: Fluxo de escoabilidade determinado experimentalmente para os pós de porcelana CV. Comparação entre os pós CV e entre estes e o pó comercial V18.....	75
Figura 53: Fator de compactação determinado experimentalmente para os pós de porcelana CV. Comparação entre os pós CV e entre estes e o pó comercial V18.....	75
Figura 54: Tempo de absorção do ligante ZB60 para os pós comerciais.....	78
Figura 55: Tempos de absorção obtidos para as formulações de pó resultantes do pó DP1525A1.....	79
Figura 56: Tempos de absorção obtidos para as formulações de pó resultantes do pó DP1600A1.....	80

Figura 57: Tempos de absorção obtidos para as formulações de pó resultantes do pó DP1600C1.....	80
Figura 58: Tempos de absorção para o pó CVP1520-1 sem e com aditivo. ....	81
Figura 59: Testes de 3DP com o pó CVP1520-1 na fração [63-80] $\mu\text{m}$ . a) sem aditivo; b) com aditivo.....	82
Figura 60: Testes de 3DP com o pó DP1600A1 na fração [63-80] $\mu\text{m}$ . a) sem aditivo; b) com aditivo.....	82
Figura 61: Testes de 3DP na fração [63-80] $\mu\text{m}$ dos pós. a) DP1525A1; b) DP1600C1..	83
Figura 62: Testes de 3DP com o pó DP1600A1 na fração [ $<150$ ] $\mu\text{m}$ . a) sem aditivo; b) com aditivo.....	84
Figura 63: Testes de 3DP com o pó DP1525A1 para a fração [ $<150$ ] $\mu\text{m}$ . a) sem aditivo; b) com aditivo. ....	84

## Índice de tabelas

Tabela 1: Resumo de algumas das vantagens e desvantagens do AM apresentadas pela literatura. ....	4
Tabela 2: Técnicas de AM mais comuns, desenvolvimento e patenteamento (tabela adaptada) <sup>2,4</sup> .....	7
Tabela 3: Classificação das técnicas de AM de acordo com o estado físico do material precursor (tabela adaptada) <sup>6,8,17</sup> .....	9
Tabela 4: Testes de molhabilidade realizados para as formulações de hidroxiapatite por Zhou et al <sup>27</sup> .....	27
Tabela 5: Parâmetros de impressão utilizados por Zocca <i>et al</i> <sup>15</sup> .....	28
Tabela 6: Utilização e origem dos pós V18, ZP131 e ZP140 e composição dos pós ZP131 e ZP140 de acordo com as suas fichas MSDS <sup>28,29</sup> .....	30
Tabela 7: Utilização, origem e composição do ligante ZB@60 <sup>30</sup> .....	30
Tabela 8: Pós produzidos pelo atomizador da Costa Verde e respectivas variações de processamento. ....	31
Tabela 9: Variação da pressão nos diferentes processos de atomização realizados no atomizador do DEMaC.....	33
Tabela 10: Quadro resumo dos materiais utilizados ao longo do trabalho. ....	34
Tabela 11: Área superficial específica e densidade de pós comerciais – A; e pós de porcelana atomizados na empresa - B. ....	66
Tabela 12: Área superficial específica e densidade de pós de porcelana atomizados no DEMaC. ....	67
Tabela 13: Comparação do fluxo de escoabilidade e fator de compactação entre pós comerciais. ....	68

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

**AM** – Fabrico aditivo - *Additive Manufacturing*  
**3DP** – Impressão tridimensional - *3D Printing*  
**RP** – Prototipagem rápida – *Rapid prototyping*  
**SM** – Manufatura subtrativa - *Subtractive manufacturing*  
**SLA** – *Stereolithography*  
**FDM** – *Fused deposition modeling*  
**IJP** – *Ink jet printing*  
**LOM** – *Laminated object manufacturing*  
**LENS** – *Laser engineered net shapping*  
**SLS** – *Selective Laser sintering*  
**SLCVP** – *Selective laser chemical vapor deposition*

**DEMaC** – Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Univerisade de Aveiro

**ESAN** – Escola Superior de Aveiro Norte

**CTCV** – Centro Tecnológico de Cerâmico e do Vidro

**T<sub>entrada</sub>** – Temperatura do ar na zona onde este é introduzido na câmara de atomização.

**T<sub>saída</sub>** – Temperatura do ar na zona de extração do ar exausto da câmara de atomização.

**ASE** – Área superficial específica

**DRX** – Difração de raio-X

**DTA/TG** – Análise térmica diferencial e gravimétrica

**RA** – razão de aspeto – *aspect ratio*

**Fl<sub>esc</sub>** – Fluxo de escoabilidade.

**FC** – Fator de compactação.

**HR** – Razão de Hausner – *Hausner ratio*

**V<sub>bulk</sub>** – Volume aparente.

**V<sub>tap</sub>** – Volume compactado.

**CVP1520-1** – pó atomizado na Porcelanas da Costa-Verde S.A. a partir de uma suspensão com uma densidade de 1520 g/dm<sup>3</sup> e com recurso a 3 bicos de pressão com diâmetro das pastilhas de 0,7 mm.

**CVP1580-1** – pó atomizado na Porcelanas da Costa-Verde S.A. a partir de uma suspensão com uma densidade de 1580 g/dm<sup>3</sup> e com recurso a 3 bicos de pressão com diâmetro das pastilhas de 0,7 mm.

**CVP1580-2** – pó atomizado na Porcelanas da Costa-Verde S.A. a partir de uma suspensão com uma densidade de 1580 g/dm<sup>3</sup> e com recurso a 2 bicos de pressão com diâmetro das pastilhas de 0,7 mm e um outro bico com diâmetro de pastilha de 0,5 mm.

**DP1525A1** – pó atomizado no DEMaC a partir de uma suspensão com uma densidade de 1525 g/dm<sup>3</sup> e com recurso a um bico pneumático com 1,25 mm de diâmetro interno e 3,00 mm de diâmetro externo, contendo também uma anilha de 0,65 mm de espessura.

**DP1600A1** – pó atomizado no DEMaC a partir de uma suspensão com uma densidade de 1600 g/dm<sup>3</sup> e com recurso a um bico pneumático com 1,25 mm de diâmetro interno e 3,00 mm de diâmetro externo, contendo também uma anilha de 0,65 mm de espessura.

**DP1670A1** – pó atomizado no DEMaC a partir de uma suspensão com uma densidade de 1670 g/dm<sup>3</sup> e com recurso a um bico pneumático com 1,25 mm de diâmetro interno e 3,00 mm de diâmetro externo, contendo também uma anilha de 0,65 mm de espessura.

**DP1600B1** – pó atomizado no DEMaC a partir de uma suspensão com uma densidade de 1600 g/dm<sup>3</sup> e com recurso a um bico pneumático com 1,00 mm de diâmetro interno e 3,00 mm de diâmetro externo, contendo também uma anilha de 0,65 mm de espessura.

**DP1600C1** – pó atomizado no DEMaC a partir de uma suspensão com uma densidade de 1600 g/dm<sup>3</sup> e com recurso a um bico pneumático com 1,25 mm de diâmetro interno e 2,50 mm de diâmetro externo, contendo também uma anilha de 0,65 mm de espessura.

**DP1600A2** – pó atomizado no DEMaC a partir de uma suspensão com uma densidade de 1600 g/dm<sup>3</sup> e com recurso a um bico pneumático com 1,25 mm de diâmetro interno e 3,00 mm de diâmetro externo, contendo também uma anilha de 1,00 mm de espessura.

**DP1600A3** – pó atomizado no DEMaC a partir de uma suspensão com uma densidade de  $1600 \text{ g/dm}^3$  e com recurso a um bico pneumático com 1,25 mm de diâmetro interno e 3,00 mm de diâmetro externo, contendo também uma anilha de 0,65 mm e uma anilha de 1 mm de espessura.

# 1. Introdução

O jovem séc.XXI poderá vir a ser considerado como o século da informação. O fluxo constante de informação, de fácil e livre acesso, apresenta-se como um motor de alta potência no que diz respeito às atividades de investigação e desenvolvimento. Consequentemente, gera uma necessidade de mudança, de inovação e criação imprescindíveis.

A melhoria qualitativa e quantitativa bem como a velocidade de conceção/produção são os principais fatores impulsionadores do desenvolvimento tecnológico atual, satisfazendo assim a crescente onda de exigência de novos produtos e novas soluções por parte de todos os intervenientes. Aliás, são precisamente as necessidades e/ou requerimentos individuais de clientes e/ou consumidores que geram um desafio aliciante tanto para as indústrias e seus processos, como para designers e seus pares. Neste âmbito, a indústria procura constantemente processos que garantam redução de custos e tarefas, maior capacidade de resposta à procura de produto final, bem como a melhoria significativa do seu desempenho. É nesse contexto que nos últimos anos, o fabrico aditivo – *Additive Manufacturing* (AM) – se tem revestido de particular interesse como uma técnica alternativa de fabrico.

Um dos processos de AM mais comuns é a impressão 3D – *3D Printing* (3DP). No âmbito do projeto QREN PrintCer 3D e para efeitos da presente tese de mestrado, foram produzidos e caracterizados pós de porcelana, posteriormente testados em 3DP.

## 1.1. Fabrico aditivo

Segundo a ASTM-International (*American Society for Testing and Materials*), o fabrico aditivo é o termo atribuído a todo e qualquer “processo de adesão de materiais a partir de modelos tridimensionais, geralmente camada sobre camada”<sup>1,2</sup>. Este conceito apresenta-se como alternativa aos métodos convencionais, como por exemplo a maquinagem ou a estampagem, onde o processo de fabrico passa pela remoção de material de grandes blocos metálicos ou de chapas metálicas, respectivamente<sup>2</sup>.

De uma forma geral e simplificada uma tecnologia de AM e o seu funcionamento consistem em 3 momentos fundamentais<sup>2</sup>:

- (1) Desenvolvimento de um modelo tridimensional digital, posteriormente convertido num ficheiro padrão compatível com as diferentes tecnologias de AM.
- (2) Transferência do ficheiro padrão para a máquina de AM, onde é manipulado de acordo com as características físicas e de funcionamento da mesma.



- (3) Construção do corpo tridimensional pretendido, camada a camada, sobre a zona de trabalho da máquina de AM em causa.

Outros autores tendem a detalhar um pouco mais o esquema geral de funcionamento deste tipo de tecnologia ao dividir estes 3 momentos em 5 etapas, e acrescentando mais algumas etapas até à utilização do corpo tridimensional obtido. Como se pode ver na Figura 1, as etapas mencionadas são<sup>3</sup>:

- (1) Desenho assistido por computador – Conceção do modelo 3D recorrendo a um software CAD.
- (2) Conversão do ficheiro CAD num ficheiro padrão – STL (formato *.stl*).
- (3) Transferência do ficheiro para a máquina de AM.
- (4) Configuração da máquina de AM de acordo com o ficheiro recebido.
- (5) Construção/Fabrico do corpo tridimensional pretendido.
- (6) Remoção do corpo tridimensional e limpeza da zona de trabalho.
- (7) Pós-processamento se necessário.
- (8) Aplicação final



Figura 1: Esquema geral de funcionamento de uma técnica de AM<sup>3</sup>.

Além do ficheiro padrão referido (STL), podem ainda ser encontrados na literatura outros formatos como, DXF, IGES e STEP<sup>4</sup>. Por esse motivo, a ASTM tem tido a preocupação de

desenvolver um novo formato que seja universal a todas as tecnologias de AM que possam surgir, denominando-o como AMF *-.amf*<sup>5</sup>.

Uma outra forma de se obter o modelo tridimensional digital é o recurso a um scan por laser de um corpo que se pretenda reproduzir<sup>3</sup>. O ficheiro obtido será também convertido no formato STL, ou outro, e posteriormente transferido para o aparelho de AM, seguindo o restante procedimento anteriormente apresentado. O software associado ao aparelho de AM tem a função de dividir o desenho CAD em secções transversais que correspondem às respectivas camadas de material a depositar na zona de trabalho. Tal como se pode verificar na Figura 2, para o mesmo desenho podem ser definidas mais ou menos secções, variando a espessura a atribuir às mesmas<sup>3</sup>. Quanto mais fina for a espessura maior será a aproximação ao modelo digital, quer em termos dimensionais, quer em termos de resolução.



**Figura 2: Imagem CAD de uma chávena, onde é visível a diferença de aspeto provocada por diferentes espessuras das camadas a depositar<sup>3</sup>.**

É comum encontrar na literatura diferentes nomenclaturas utilizadas como sinónimos do conceito de AM. Termos como *direct manufacturing*, *additive techniques*, *additive layer manufacturing*, *layered manufacturing*, *freeform fabrication*, *solid freeform fabrication*, *rapid manufacturing*, *rapid prototyping* e *layer based manufacturing* surgem com alguma frequência e dependem do momento em que são utilizados, do estudo associado à sua utilização e da própria interpretação de quem trabalha com este tipo de técnicas<sup>1,3,4,6,7</sup>.

Para efeitos da presente tese de mestrado serão apenas considerados os seguintes termos: AM, *rapid prototyping* – prototipagem rápida (RP) e 3DP. O termo de RP surge pois inicialmente as técnicas de AM eram utilizadas essencialmente para produzir protótipos conceituais e funcionais<sup>1</sup>. Aliás, o conceito de AM atribuído pela ASTM-International, anteriormente apresentado, é recente e resulta precisamente da crescente evolução deste tipo de tecnologias. Essa evolução permite atualmente não só a produção de protótipos, como também a produção de peças praticamente acabadas para a finalidade com que foram projetadas. Quanto à 3DP, o seu termo e respetiva técnica, serão discutidos com maior detalhe no subcapítulo 1.4.

### 1.1.1. Impacto geral

Graças aos avanços tecnológicos das duas últimas décadas o conceito de AM é, cada vez mais, visto como uma “lufada de ar fresco” quer para indústrias quer para consumidores. As características associadas a este tipo de tecnologias revelam um enorme potencial para revolucionar, completa e radicalmente, os processos de fabrico e respetivas cadeias de abastecimento tal como as conhecemos hoje<sup>7</sup>. Esse potencial atribuído às técnicas de AM é justificado pela análise do impacto que estas podem vir a ter, de acordo com as vantagens e desvantagens a si associadas (Tabela 1).

**Tabela 1: Resumo de algumas das vantagens e desvantagens do AM apresentadas pela literatura.**

VANTAGENS	DESVANTAGENS
Redução do consumo de matérias-primas	Rugosidade da superfície
Complexidade da forma final do produto	Tempo de produção
Economicamente viável a produção de pequenos lotes	Características dos materiais percursores
Possibilidade de alterar os parâmetros de design rapidamente	Dimensões
Potencial para simplificar as cadeias de abastecimento	Precisão
Personalização e funcionalidade	Custos elevados para produção de grandes séries

Geralmente os métodos convencionais – métodos de manufatura subtrativa - *Subtractive Manufacturing* (SM), como por exemplo a maquinação CNC (controlo numérico computadorizado), são classificados como *top down* (*fabrico de cima para baixo*). Sendo o princípio de funcionamento do AM contrário ao dos métodos de SM é aceitável que este tipo de técnicas seja também classificado como *bottom up* (*fabrico de baixo para cima*). Torna-se por isso intuitivo que um método de AM apresente uma redução enorme de desperdício de matéria-prima quando comparado com um método de SM. Uma técnica de AM pode recorrer apenas às quantidades

necessárias para o crescimento dos objetos pretendidos<sup>8</sup>. No entanto, como se verá na Tabela 3, em alguns casos o estado físico da matéria-prima ou material precursor implica a necessidade de maiores quantidades por forma a contribuir como suporte para o crescimento do objeto pretendido. Essas quantidades excedentes são posteriormente reaproveitadas, existindo assim em algumas situações uma redução de desperdício de matéria-prima comparativamente com técnicas de SM, que pode ir até 90%<sup>2,7</sup>. Outra vantagem do AM no que diz respeito a esta comparação é o facto de não serem necessários recursos adicionais, como por exemplo ferramentas de corte (bastante comuns nos processos tradicionais). Este facto, associado à capacidade de alteração rápida do design, confere a este conjunto de técnicas a capacidade de otimizar o produto, de acordo com a função e finalidade que lhe está destinada<sup>1,7</sup>.

Esta flexibilidade, no que diz respeito ao projeto de design, bem como a redução de desperdícios, poderá vir a contribuir para uma maior proximidade entre entidade fabril e seus clientes/consumidores, uma vez que a possibilidade de produzir objetos personalizados é cada vez mais uma realidade<sup>5</sup>. Geralmente, os requisitos de clientes e consumidores não são comuns e, como tal requerem produções de pequenos lotes do produto final. Consequentemente, desde que exista o ficheiro CAD com as especificações do cliente, rapidamente se procede à alteração nos parâmetros de funcionamento do aparelho de AM por forma a obter o produto desejado. Esta mesma possibilidade leva a uma outra vantagem, que é o potencial do AM para simplificar e dinamizar as cadeias de abastecimento, conferindo-lhes menores períodos de espera bem como stocks/inventários praticamente nulos<sup>1,2,7</sup>. A possibilidade de corresponder às necessidades, encomenda por encomenda, leva a que a produção assuma um papel *just in time*, ou seja, pode afirmar-se que estamos perante um novo paradigma de produção: Produzir para venda e utilização praticamente imediatas<sup>2,9</sup>.

Todas estas vantagens geram não só uma redução de custos (de funcionamento), mas também um contributo importantíssimo para a sustentabilidade ambiental e para a qualidade de vida das populações<sup>2</sup>. O AM tem contribuído bastante para o desenvolvimento nas áreas da medicina e medicina dentária. São vários os exemplos de aplicações que têm sido testadas através deste tipo de técnicas. Próteses de articulações de joelho, articulações de anca, cotovelo, coroas dentárias, restauros parciais ou totais de placas dentárias. Outra área de cariz social que tem beneficiado deste tipo de técnicas é a da proteção social, nomeadamente com aplicações em capacetes e vestuário de proteção, geralmente utilizadas por forças de segurança. Também no contexto do desenvolvimento, quer da indústria automóvel quer da indústria aeroespacial têm surgido alguns produtos obtidos por este tipo de técnicas com uma utilização eficiente<sup>5,7</sup>. Todas estas aplicações beneficiam do ajuste personalizado e, em determinados casos, individualizado que o AM permite<sup>2</sup>.

No entanto, também existem algumas desvantagens associadas à implementação deste tipo de técnicas. Em primeiro lugar o custo associado à compra do equipamento, que pode variar entre os quatro mil e os quarenta mil euros por máquina<sup>10</sup>. Atualmente algumas empresas como a Stratasys possuem aparelhos a custar perto dos 280 mil euros, enquanto a japonesa Matsuura Machinery comercializa um aparelho de AM a rondar os 700 mil euros<sup>11</sup>. Ainda no que diz respeito a custos, importa salientar que, apesar do positivo impacto ambiental do AM, nomeadamente no que confere às matérias-primas, o seu consumo energético é, segundo alguns estudos, bem superior ao consumo energético dos métodos de fabrico tradicionais<sup>2</sup>. De acordo com Huang et al, enquanto um processo comum de moldagem resulta num consumo de cerca 1,9 kg de CO<sub>2</sub> por componente, um processo de AM consome cerca de 13,15 kg de CO<sub>2</sub> por componente<sup>2</sup>. Por outro lado embora a produção de pequenos lotes seja economicamente viável, o mesmo não sucede com a produção de grandes séries.

As dimensões permitidas, quer por limitações das máquinas, quer por limitações do tipo de material e do tempo de trabalho que este necessita, são também um forte entrave à transição das técnicas de AM para o contexto industrial, como processos de fabrico e não apenas de obtenção de protótipos.

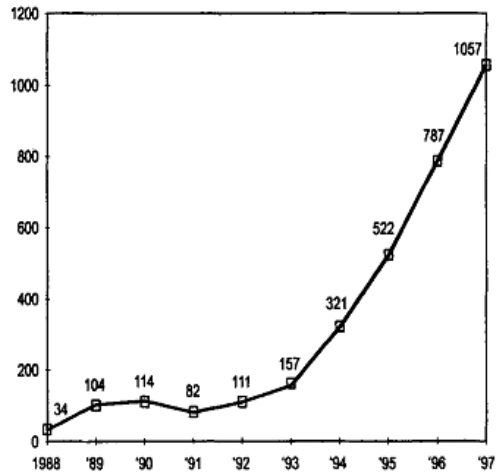
Apesar de, como já foi dito estas técnicas permitirem criar objetos com formas mais complexas, estas apresentam ainda algumas imperfeições superficiais, sendo por isso necessário um aperfeiçoamento dos sistemas responsáveis pela ligação entre as camadas de material depositado<sup>2,5</sup>.

Tal como a questão das imperfeições superficiais, também a compatibilidade dos diferentes tipos de materiais com os sistemas de cada máquina tem sido uma das barreiras com que os estudiosos do AM se têm deparado<sup>2</sup>.

### **1.1.2. Técnicas e materiais**

Em 1987, a empresa 3DSystems apresentou e iniciou a comercialização de um processo inovador, *Stereolithography* (SLA). O aparelho desenvolvido por esta empresa tinha como finalidade a produção de modelos/protótipos ou partes destes, de forma rápida, depositando camadas de material de forma consecutiva. A aprovação desses protótipos por parte de clientes e consumidores confirmava a introdução dos seus desenhos no funcionamento normal de uma produção em massa. A sua patente data de 11 de Março de 1986 (US Patent 4575330) e o seu aparecimento foi fundamental para o desenvolvimento de um novo conceito de produção, a RP<sup>2,5,12</sup>.

Após o aparecimento da SLA, muitos outros sistemas de RP foram sendo desenvolvidos até à sua comercialização, ano após ano, Figura 3. Se em 1996 tinham sido vendidos cerca de 2234 aparelhos, em 1997 existiam já instalados cerca de 3290<sup>6,13</sup>.



**Figura 3: Quantidade de sistemas RP vendidos ao longo de uma década, após o surgimento da SLA<sup>6</sup>.**

Alguns desses sistemas foram desaparecendo, outros têm persistido e evoluído ao longo das décadas. Os mais comuns são realmente aqueles que começaram a ser desenvolvidos na mesma altura que o sistema consensualmente visto como o primeiro da era da RP, a SLA. Contudo, como se pode verificar pela Tabela 2, uns levaram mais tempo que outros a garantir a sua patente e respetiva comercialização.

**Tabela 2: Técnicas de AM mais comuns, desenvolvimento e patenteamento (tabela adaptada)<sup>2,4</sup>.**

Sistema	Intervalo de Desenvolvimento	Patente	Data da Obtenção
<b>Fused Deposition Modelling - FDM</b>	1988-1991	US Patent 5121329	09/06/1992
<b>Ink Jet Printing – IJP</b>	-	US Patent 2566443	04/09/1951
<b>Laminated Object Manufacturing – LOM</b>	1985-1991	US Patent 4752352	21/07/1988
<b>Laser Engineered Net Shaping – LENS</b>	-	US Patent 6046426	04/04/2000
<b>Stereolithography – SLA</b>	1986-1988	US Patent 4575330	11/03/1986
<b>Selective Laser Sintering – SLS</b>	1987-1992	US Patent 4863538	05/09/1989
<b>Three Dimensional Printing – 3DP</b>	1985-1997	US Patent 5204055	20/04/1993

Após quase 3 décadas de desenvolvimentos e melhoramentos, alguns destes sistemas continuam a ser referências da RP, e consequentemente do AM<sup>2,12,14</sup>.

Sistemas diferentes pressupõem em primeiro lugar mecanismos de funcionamento diferente. No entanto, tal como já foi mencionado, o princípio de funcionamento de um aparelho de AM é a


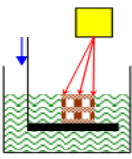
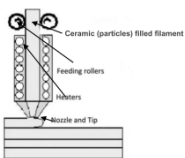


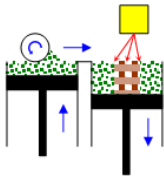
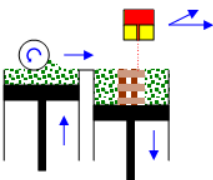
deposição de material sob a forma de camadas sucessivas. Assim sendo os mecanismos de funcionamento variam não só em função da etapa de formação das camadas, mas também em função do tipo de material precursor e do próprio estado físico deste, Tabela 3.

Cada mecanismo de funcionamento foi inicialmente testado a partir de determinado tipo de material em determinado estado físico. Observando a Tabela 3, pode-se constatar que na maioria das técnicas são utilizados como precursores materiais poliméricos ou derivados destes. Por outro lado, os materiais metálicos, compósitos e cerâmicos são mais frequentes numas técnicas do que noutras.

A presente tese de mestrado é direcionada para um material cerâmico, com relativa importância no nosso dia-a-dia, a porcelana. No entanto, e como se pode perceber pela análise da Tabela 3, os materiais cerâmicos são há já algum tempo elemento de estudo neste tipo de técnicas. Contudo à luz do nosso conhecimento não há ainda indústrias de porcelana a produzirem produto por AM. É objetivo da Porcelanas da Costa Verde S. A. produzir pequenas séries de peças customizadas por AM num futuro muito próximo, usando os pós de porcelana que produz por atomização.

Alguns desses materiais foram já produzidos e testados nos mais variados processos quer laboratoriais quer industriais. A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) por exemplo foi testada e utilizada com sucesso no processo de SLS assim como o carboneto de silício (SiC). Este último, foi também utilizado de forma eficaz no processo LOM. Vitrocerâmicos como os sistemas de silicato de alumínio e lítio (LAS glass-ceramics) e alguns materiais utilizados para aplicações nas áreas da medicina e medicina dentária como o fosfato de cálcio (CaP) e a zircónia estabilizada com ítria (Y-TZP), foram também analisados com relativo sucesso em processos como o SLA e a 3DP<sup>15,16</sup>.

**Tabela 3: Classificação das técnicas de AM de acordo com o estado físico do material precursor (tabela adaptada)<sup>6,8,17</sup>.**

Estado Físico	Processo	Layout	Formação da camada	Material Tipo	
Gasoso	Selective Laser Chemical Vapor Deposition – SLCVP		Condensação de gás	Metais (Al, FeNi) Cerâmicos (SiC)	
Líquido	Stereolithography – SLA		Deposição de líquido que irá solidificar por fotopolimerização	Foto-polímeros; Acrilatos; Resinas epóxi; Resinas preenchidas com cerâmicos, metais ou vidros; Resinas coloridas.	
	Fused Deposition Modelling - FDM		Deposição contínua do líquido que solidifica por arrefecimento	Polímeros como ABS e PA; Ceras; Compostos de Fe ou Cu com ABS; Metais com ligante; Cerâmicos com ligante; Nylon.	
	Ink Jet Printing – IJP		Deposição gota a gota, solidificação por arrefecimento	Polímeros; Ceras; Cerâmicos (3Y-TZP)	
Sólido	Bulk Laminated Object Manufacturing – LOM		Deposição de folhas do material precursor	Polímeros; Compósitos; Metais; Cerâmicos.	
	Pó	Selective Laser Sintering – SLS		Deposição do pó Sinterização/fusão por Laser Arrefecimento	Polímeros como PC e PA; Polímeros reforçados com vidro (Poliamidas); Metais; Cerâmicos.
		Three Dimensional Printing – 3DP		Deposição do pó e posterior deposição de ligante	Polímeros com ligante; Metais com ligante; Cerâmicos com ligante.



## **1.2. Projeto PrintCer 3D**

Encontrando-se frequentemente na vanguarda do desenvolvimento científico e com um espírito cada vez mais empreendedor, a Universidade de Aveiro, nomeadamente o Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica - DEMaC, tem procurado estabelecer projetos de investigação e desenvolvimento por forma a acompanhar as tendências atuais, não descurando a procura de novas ideias e novas tendências. É frequente estabelecer parcerias com outras entidades académicas, bem como com centros de investigação e com as indústrias.

Nesse sentido, no último trimestre de 2013, a Universidade de Aveiro representada pelo DEMaC e pela Escola Superior de Aveiro Norte - ESAN, iniciaram a laboração de mais um projeto de investigação e desenvolvimento – Projeto PrintCer 3D - em parceria com a empresa Porcelanas da Costa Verde S.A. e com o Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro - CTCV. Este projeto, financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional – FEDER, através do COMPETE – Programa Operacional Fatores de Competitividade (POFC), tem como objetivo a produção de peças de porcelana por 3DP.

Aproveitando a experiência adquirida ao longo dos últimos anos, quer por parte da empresa, quer por parte da ESAN, relativamente à utilização de um aparelho de AM - a impressora ZPrinter®310 da empresa ZCorporation - bem como a experiência e conhecimento no desenvolvimento e produção de materiais cerâmicos, quer por parte da empresa quer por parte do DEMaC e do CTCV, foi criada uma equipa multidisciplinar composta por elementos destas 4 instituições.

Como ficará explícito no subcapítulo 1.4, o desenvolvimento de um novo sistema de impressão 3D pressupõe entre outras etapas, duas que se revelam fundamentais para o sucesso do mesmo: a formulação do pó precursor e a seleção do ligante e respetivo método de ligação. As referidas etapas devem ser realizadas em simultâneo uma vez que são dependentes uma da outra. Deste modo, foi necessário dividir tarefas entre os elementos da equipa, tendo os elementos da ESAN sido responsabilizados pela etapa de seleção do método de ligação e seu ligante, enquanto os elementos do DEMaC, juntamente com a empresa ficaram responsáveis pela etapa de formulação do pó precursor e posterior decoração e sinterização das peças impressas.

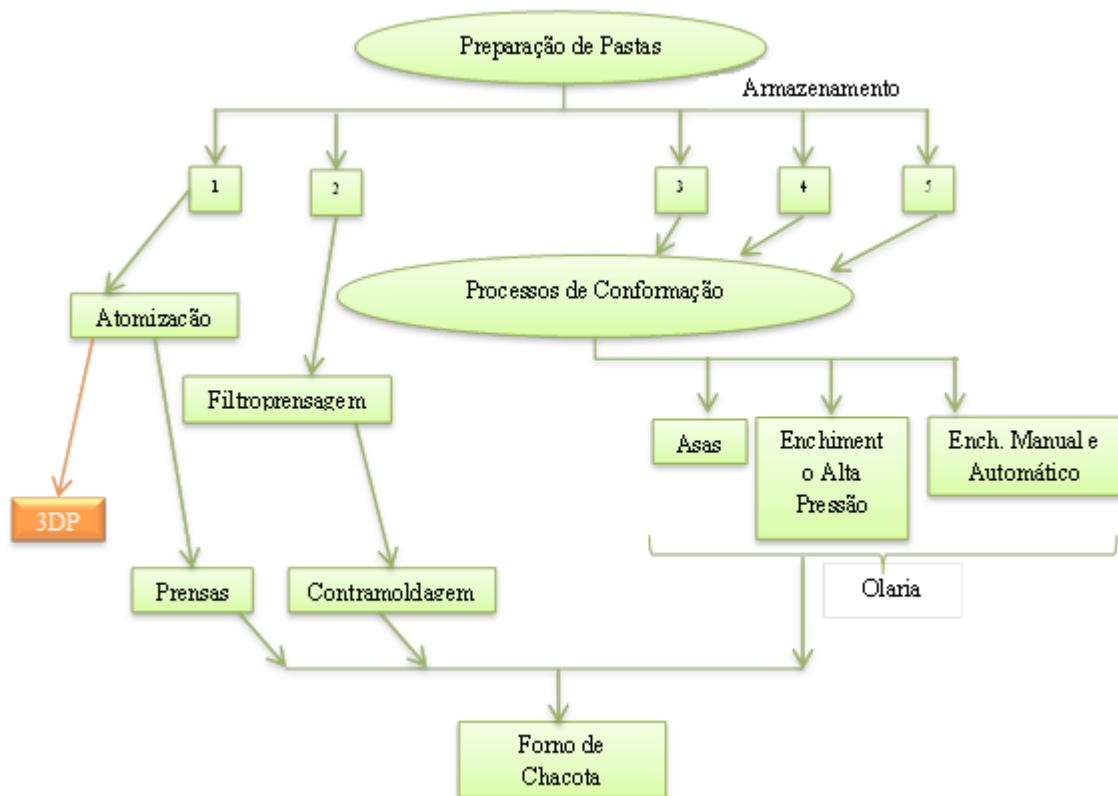
### **1.2.1. Porcelanas da Costa Verde S.A.**

A empresa sediada em Vagos, distrito de Aveiro e que se encontra em atividade desde 1992, apresenta duas áreas estratégicas de negócio bem definidas: a porcelana de hotel e porcelana doméstica (ou dura). Apresenta-se como uma empresa moderna, preocupada não só com a qualidade do seu produto, como também com a segurança e higiene nos locais de trabalho e ainda,

com as questões ambientais relacionadas com a sua atividade. Prova disso são as suas três certificações: ISO 14001; OHSAS 18001 e ISO 9001. Deste modo a empresa procura estar a par das novas tendências de produção e de mercado, desenvolvendo os seus próprios projetos de investigação e inovação, com o intuito, não só de melhorar o atual processo de fabrico, como também de encontrar novos rumos na produção de porcelana.

Atualmente são utilizados no processo de fabrico, processos de conformação tais como o enchimento de barbotina, a prensagem e a contramoldagem, Figura 4. Estes requerem vários procedimentos posteriores que antecedem a introdução no forno para a primeira cozedura - chacota, tais como, acabamentos superficiais, colagem de asas e secagens.

Sendo já detentora de dispositivos de impressão 3D, utilizados pelo gabinete de conceção e desenvolvimento do produto para a produção dos protótipos das novas ideias, foi com naturalidade que o interesse pela sua adaptação ao fabrico da porcelana surgiu. Conhecendo as vantagens e as desvantagens desta técnica de AM, a Porcelanas da Costa Verde S.A. procura assim aproveitar o potencial do recurso de que dispõe.

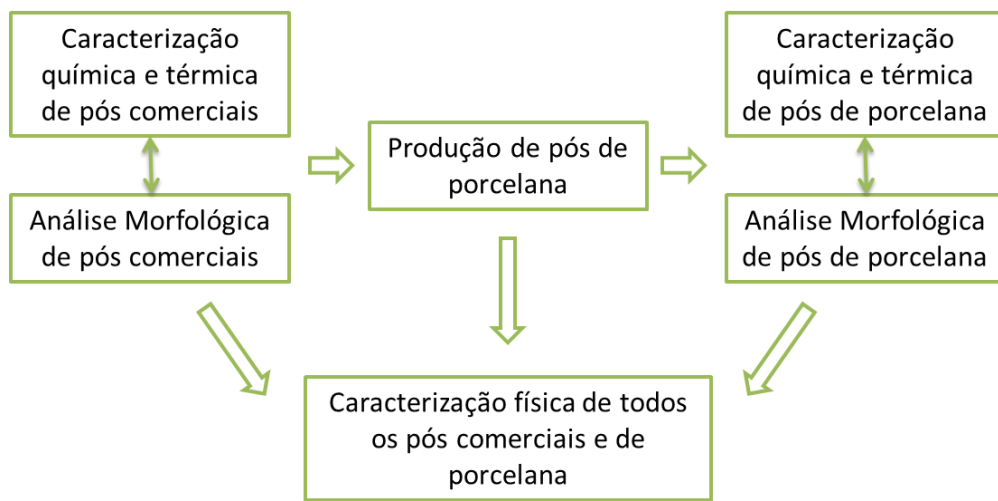


**Figura 4: Fluxograma do processo Porcelanas da Costa Verde S.A. desde a preparação de pastas até à primeira cozedura.**

## 1.2.2. Objetivo do trabalho

Conhecendo o objetivo do Projeto PrintCer 3D e a divisão de tarefas definida para o mesmo, foi estipulado como objetivo para a presente tese de mestrado encontrar uma formulação de pó de porcelana (com a composição química definida pela Costa Verde) adequada quer para o(s) ligante(s) e método selecionado quer para as solicitações impostas pelo aparelho disponível – impressora ZPrinter®310.

A Figura 5 esquematiza a estratégia usada ao longo deste trabalho e, como se pode verificar, estas etapas foram realizadas de forma sistematizada e sequencial por forma a conhecer os pós comerciais e tentar aproximar os pós de porcelana produzidos às características dos primeiros.



**Figura 5: Estratégia adotada na obtenção de pós para 3DP.**

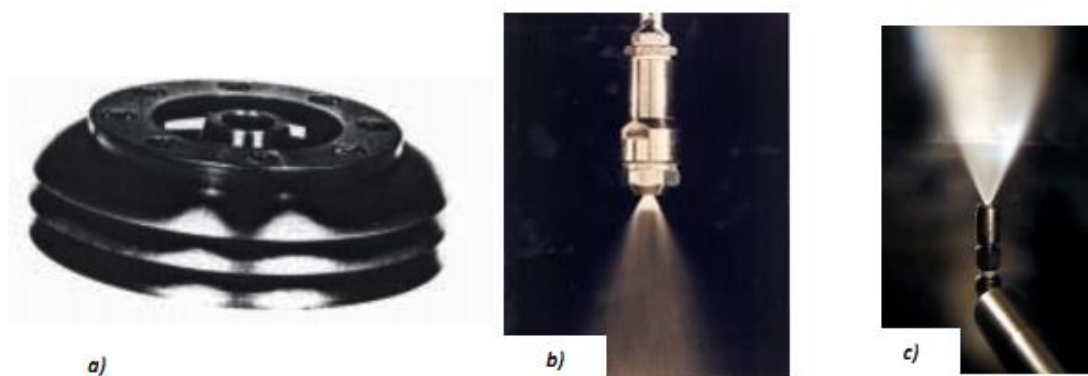
Os pós em estudo foram então, pós de porcelana obtidos a partir da pasta produzida pela empresa para atomização, e 3 pós comerciais, o V18 da empresa Viridis e os pós ZP131 e ZP140 da empresa ZCorporation.

## 1.3. Atomização

Geralmente um processo cerâmico envolve 4 etapas: preparação do sistema inicial, obtenção da forma, consolidação da forma e beneficição. Existem no entanto, entre as referidas etapas, alguns procedimentos que resultam das necessidades de funcionamento das etapas seguintes. Processos de secagem como a filtroprensagem e a atomização são exemplos disso. A sua função consiste na transformação de um fluido num produto seco, ou o mais seco possível, atendendo ao processo de conformação que se pretende utilizar posteriormente<sup>18,19</sup>.

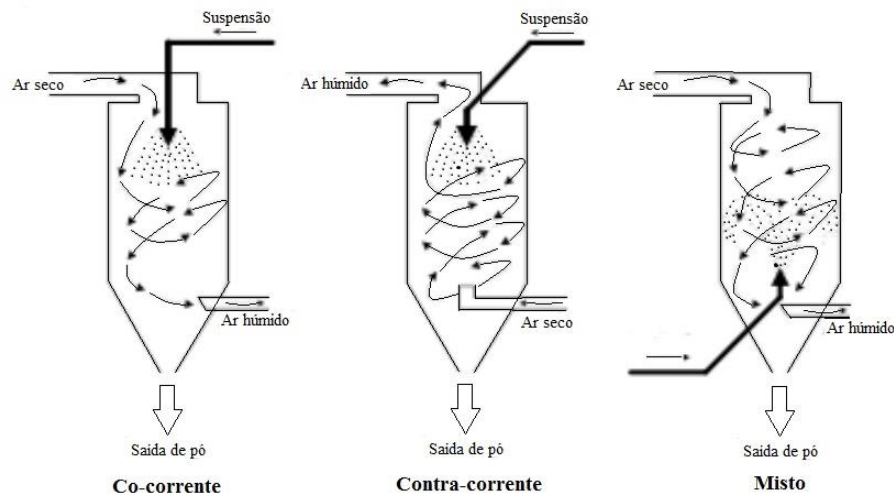
No caso da atomização, o produto obtido apresenta-se sob a forma de pó, granulados, ou aglomerados de granulados mais pequenos dependendo das variáveis do processo<sup>19</sup>. Este inicia-se com a introdução do fluido numa câmara de secagem por ação de um sistema de pulverização. No interior dessa câmara é também introduzido ar, através de um fluxo de ar quente. As gotículas resultantes da pulverização, ao entrarem em contacto com o ar quente, provocam uma rápida evaporação da fase líquida permanecendo a fase sólida<sup>18,20</sup>. Este processo de separação de fases (sólida e líquida) das gotículas, é influenciado pela viscosidade destas e, principalmente por forças aerodinâmicas disruptivas assim como forças de consolidação da tensão superficial<sup>20</sup>. O tamanho e forma do produto final, seja ele pó, granulados, ou aglomerados, dependem como já foi dito anteriormente de variáveis do processo, assim como das características do fluido. O tipo de atomizador selecionado e o sistema de pulverização que este possui conferem ao processo, determinadas características cruciais na definição das características do produto final.

Quanto ao sistema de pulverização este pode corresponder a uma de 4 opções: sistema rotativo, sistema bi-fluído (bicos pneumáticos), sistema de bicos de pressão, ou sistema ultrassónico. A Figura 6, permite distinguir os 3 primeiros<sup>19,20</sup>.



**Figura 6: Sistemas de pulverização: a) rotativo; b) bicos de pressão; c) bicos pneumáticos<sup>19</sup>.**

Já o atomizador poderá ser co-corrente, contracorrente ou misto, conforme o local de introdução da suspensão no interior da câmara e do percurso desta relativamente ao fluxo de ar quente, como se pode ver na Figura 7.



**Figura 7: Tipo de atomizador, dependendo do tipo de contacto entre as gotículas e o ar quente.**

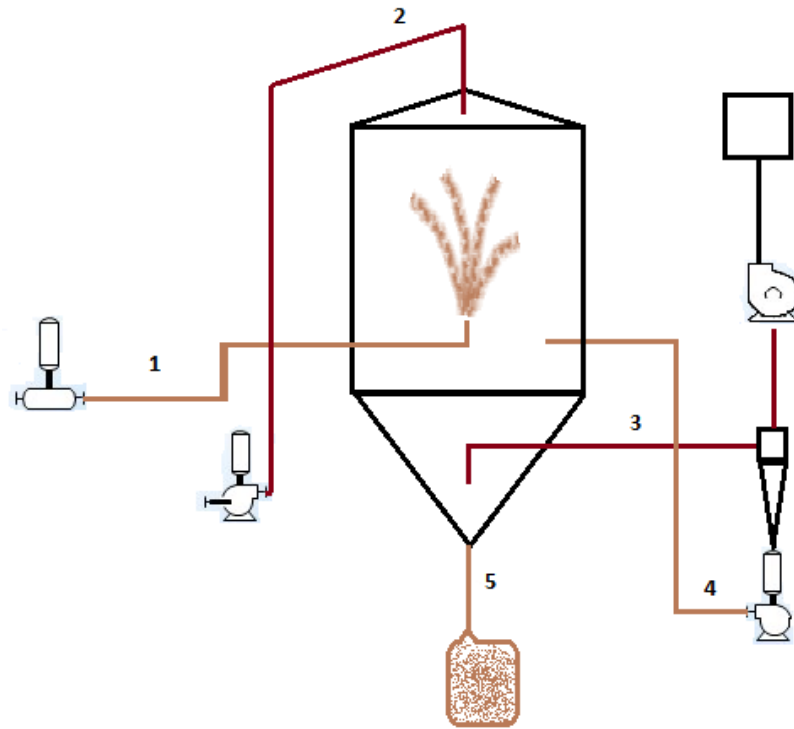
Devido à sua simplicidade, às grandes quantidades de produto resultante da secagem e ao fácil controlo das propriedades e qualidade do mesmo, este processo de secagem apresenta-se como uma mais-valia para as mais variadas áreas da indústria. Trata-se de um procedimento comum em indústrias farmacêuticas, indústrias alimentares, produção de resinas, corantes e até detergentes<sup>19</sup>.

Sendo bastante utilizado também na indústria cerâmica, mais concretamente na obtenção de pós cerâmicos, o processo de atomização foi fundamental no desenvolvimento do trabalho proposto. A atomização foi estudada recorrendo a dois atomizadores diferentes com variações nos seus parâmetros de funcionamento também elas distintas, esperando obter pós de porcelana com diferentes características.

### **1.3.1. Atomizador Porcelanas da Costa Verde S.A.**

A Empresa Porcelanas da Costa Verde S.A., utiliza no seu processo de fabrico esta técnica de secagem como forma de produzir pó para conformar peças por prensagem (Figura 4).

O aparelho responsável por este processo é um atomizador do tipo misto tal como o que se encontra representado na Figura 8.



**Figura 8: Esquema do atomizador tipo misto utilizado pela empresa Porcelanas da Costa Verde S.A. 1- sistema de alimentação; 2-sistema de aquecimento de ar; 3-sistema de recolha e tratamento do ar exausto; 4- sistema de reintrodução de partículas voláteis; 5-sistema de recolha do produto final.**

A suspensão é introduzida no interior da câmara de atomização por um sistema de alimentação composto por uma bomba e por um conjunto de 3 lanças com um bico de pressão cada. A pulverização da suspensão por parte desses bicos de pressão é efetuada de baixo para cima da câmara e o ar quente é introduzido no topo da mesma. Com a evaporação da fase líquida presente na suspensão, devido ao contacto entre as gotículas pulverizadas com o ar quente, dá-se um aumento da pressão no interior de câmara, acompanhada de uma exaustão do ar quente. Torna-se necessário renovar o ar no interior da câmara, sendo para isso indispensável o sistema de recolha do ar exausto. Este sistema é composto por um ventilador capaz de sugar o ar, o que leva a que os granulados de menores dimensões, e mais leves, sejam também sugados. Esses granulados são posteriormente reintroduzidos na câmara de atomização por uma outra bomba. O ar sugado, já sem os granulados mais leves é reaproveitado para outros processos.

À medida que o trajeto descendente dos granulados é finalizado estes são transportados para o interior de grandes sacos onde são armazenados.

Geralmente este atomizador funciona nas seguintes condições:

- Sistema de alimentação composto por 3 lanças, com um bico de pressão cada, Figura 9.
- Pressão utilizada para bombardear a suspensão até aos bicos a variar entre os 19 e os 21 bar.

- $T_{\text{entrada}} \approx 380 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{saída}} \approx 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$

As características finais do pó obtido são ainda condicionadas por:

- Variação de densidade e viscosidade da suspensão.
- Variação nos diâmetros das pastilhas dos bicos de pressão.

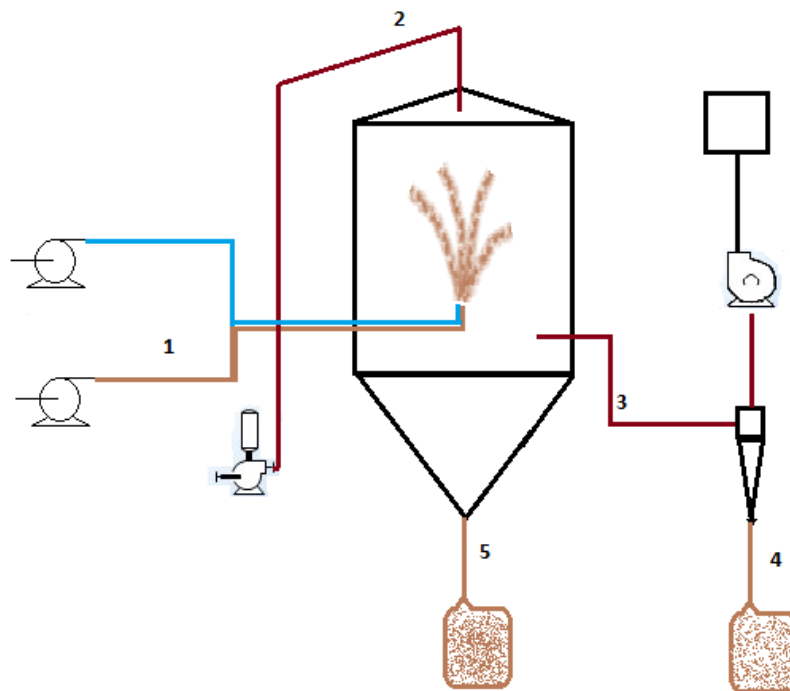


**Figura 9: Bicos de pressão em atividade – foto do atomizador em atividade na Porcelanas da Costa Verde S.A..**

### **1.3.2. Atomizador DEMaC**

À semelhança da empresa Porcelanas da Costa Verde S.A. também o DEMaC possui um atomizador do tipo misto (Figura 10) nas suas instalações, que serve de apoio às aulas e projetos de investigação. Assim, as suas dimensões são bem inferiores às verificadas no atomizador anterior, uma vez que se trata de um aparelho semelhante aos atomizadores utilizados em processos industriais de produtos alimentares e farmacêuticos. Neste caso o controlo dos seus parâmetros de funcionamento é mais difícil já que a sua operacionalidade não é constante.

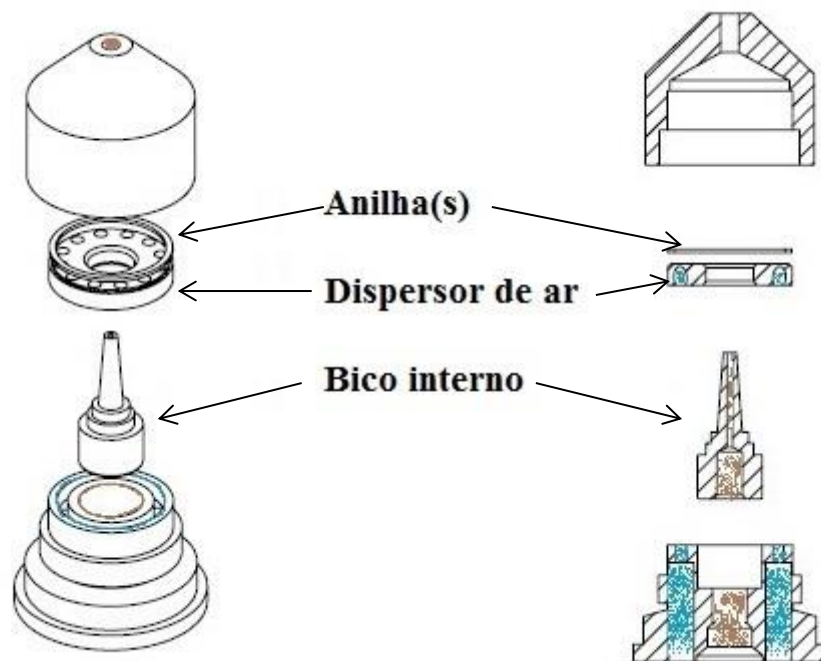
Outra diferença relativamente ao atomizador da empresa é a não reintrodução dos granulados mais finos na câmara, mas sim a sua recolha, existindo assim separação de tamanhos dos granulados por dois sistemas de recolha um para pós grossos e outro para pós finos. O ar exausto já sem granulados finos é então eliminado para a atmosfera.



**Figura 10: Esquema do atomizador tipo misto utilizado no DEMaC. 1-sistema de alimentação; 2-sistema de aquecimento de ar; 3-sistema de recolha e tratamento do ar exausto; 4-sistema de recolha de partículas finas; 5-sistema de recolha de partículas grossas.**

Contudo a grande diferença entre estes dois equipamentos prende-se com o sistema de alimentação utilizado neste atomizador. Este consiste num sistema bi-fluído, composto por um bico pneumático. Esse bico pneumático tem como constituintes um bico interno, um elemento dispersor, uma ou duas anilhas e duas tubagens, como se pode verificar pelo esquema da Figura 11. Tal como o próprio nome indica são introduzidos no seu interior de forma separada o fluido que se pretende atomizar por ação de uma bomba (representado na Figura 10 a cor castanha) e o ar sob pressão por ação de outra bomba (representado na Figura 10 pela cor azul). Esse ar é o principal responsável pela pulverização do fluido neste tipo de bicos. As duas substâncias encontram-se à saída do bico interno. A ou as anilhas de acordo com a sua espessura permitem uma maior ou menor aproximação da saída do bico interno à saída do bico bi-fluído, criando assim uma câmara de contacto entre os dois fluídos maior ou menor. Quanto maior a espessura das anilhas maior será a câmara interna do bico e vice-versa.





**Figura 11: Constituintes do bico bi-fluido utilizado no atomizador do DEMaC e respectivas projeções individuais.**

Quanto ao ar quente responsável pela evaporação da água presente no fluido, o seu sistema de aquecimento e introdução no interior da câmara de atomização é idêntico ao verificado no atomizador da empresa, ou seja, é introduzido pelo topo da câmara.

## 1.4. Impressão 3D

Tal como os termos de RP e AM também o termo da impressão 3D – *3D Printing* (3DP), tem suscitado na comunidade científica alguma discrepância de opiniões quanto à sua verdadeira definição. Alguns autores defendem que o termo 3DP deve ser tido como algo mais abrangente a várias técnicas, desde que estas permitam obter objetos tridimensionais camada a camada. Outros, pelo contrário defendem que o termo 3DP deve ser apenas associado à técnica apresentada na Tabela 3, cujo material precursor se apresenta no estado sólido e sob a forma de pó cerâmico, polimérico ou metálico<sup>10</sup>. Para efeitos do presente documento o termo 3DP será usado nesta última perspectiva.

Este método consiste em obter um objeto “depositando uma primeira camada de um material poroso, geralmente um pó, numa região confinada, depositando depois um material ligante sobre regiões seleccionadas da camada de pó para produzir uma camada de pó ligado nessas regiões seleccionadas”<sup>21</sup>. Este procedimento é repetido um determinado número de vezes previamente

estabelecido, até perfazer a totalidade de objeto pretendido. Quando finalizado o processo de impressão, o material precursor, que funcionou como suporte para o crescimento do objeto pretendido, é retirado para posterior reaproveitamento. O objeto impresso poderá ser sujeito, ou não, a procedimentos pós-impressão que lhe conferem as propriedades físicas necessárias à sua finalidade.

No caso concreto do presente trabalho e, tal como referido anteriormente, o aparelho em utilização é a impressora desenvolvida e comercializada pela empresa Z-Corporation (entretanto adquirida pela 3DSYSTEMS), a ZPrinter®310. Esta impressora é constituída por duas gavetas (uma de alimentação e outra de construção), um reservatório para resíduos líquidos e um outro para restos de material precursor (geralmente pó), um reservatório para o ligante e um sistema ou zona de serviço (onde se procede à limpeza do tinteiro) e ainda um braço robótico constituído por um rolo e pelo sistema de impressão onde se encontra o tinteiro com o ligante, Figura 12.

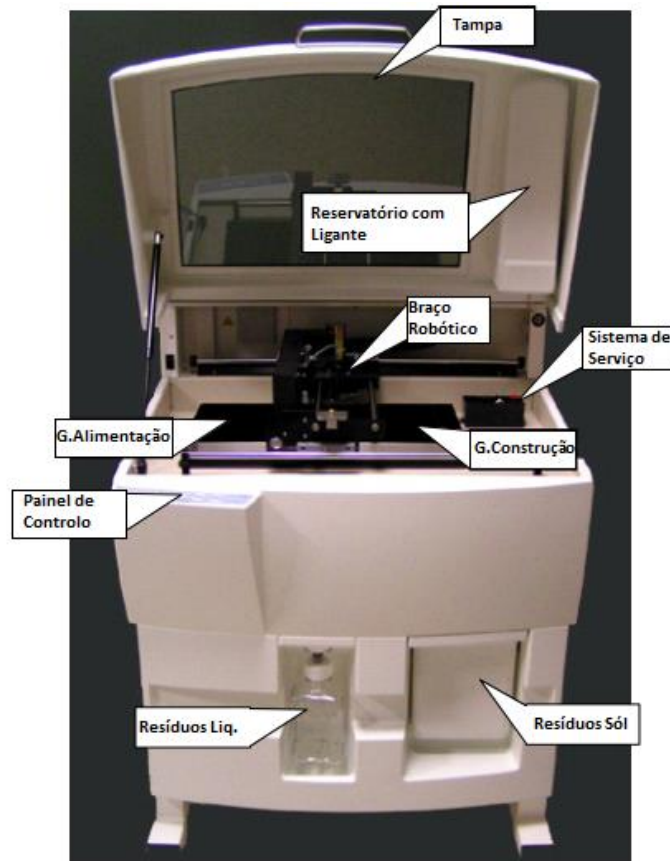
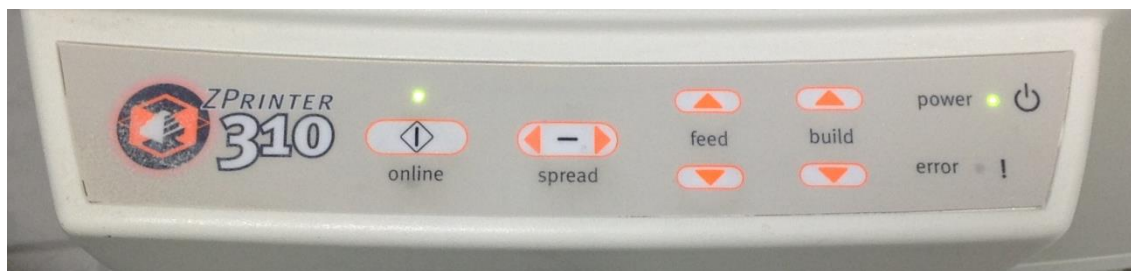


Figura 12: Layout da ZPrinter®310<sup>22</sup>.

Para controlar o funcionamento do aparelho existe também um painel de controlo, Figura 13, a partir do qual é possível movimentar quer as gavetas quer o braço robótico de forma livre desde que o sistema se encontre em modo offline.



**Figura 13: Painel de controlo da ZPrinter@310.**

O pó do material precursor é depositado na gaveta de alimentação, que se encontra totalmente em baixo. De forma manual e recorrendo ao painel de controlo, o braço robótico é colocado à esquerda da gaveta de alimentação sendo esta elevada. Aí o braço robótico desloca-se da esquerda para a direita com o rolo a rodar em sentido contrário, espalhando uma camada de pó sobre a gaveta de construção. O material que for arrastado em excesso cai para o reservatório de material sólido. Este processo manual, realizado com o aparelho em modo offline, permite formar uma pequena base de pó na gaveta de construção, para que depois se proceda à impressão em si. Assim, finalizada esta etapa manual, o aparelho é de novo colocado em modo online, sendo dada a ordem para a impressão através do computador associado. O braço robótico passa a realizar duas funções. A primeira é idêntica ao processo anterior, cujo objetivo é espalhar cada camada de pó, a segunda trata-se da deposição do ligante nas zonas definidas pelo desenho para a respetiva camada quando o braço se desloca da direita para a esquerda.

À medida que as camadas vão sendo definidas e impressas, a gaveta de construção vai apresentando um movimento descendente, enquanto a gaveta de alimentação realiza um movimento ascendente. A Figura 14 apresenta um esquema simples deste funcionamento.

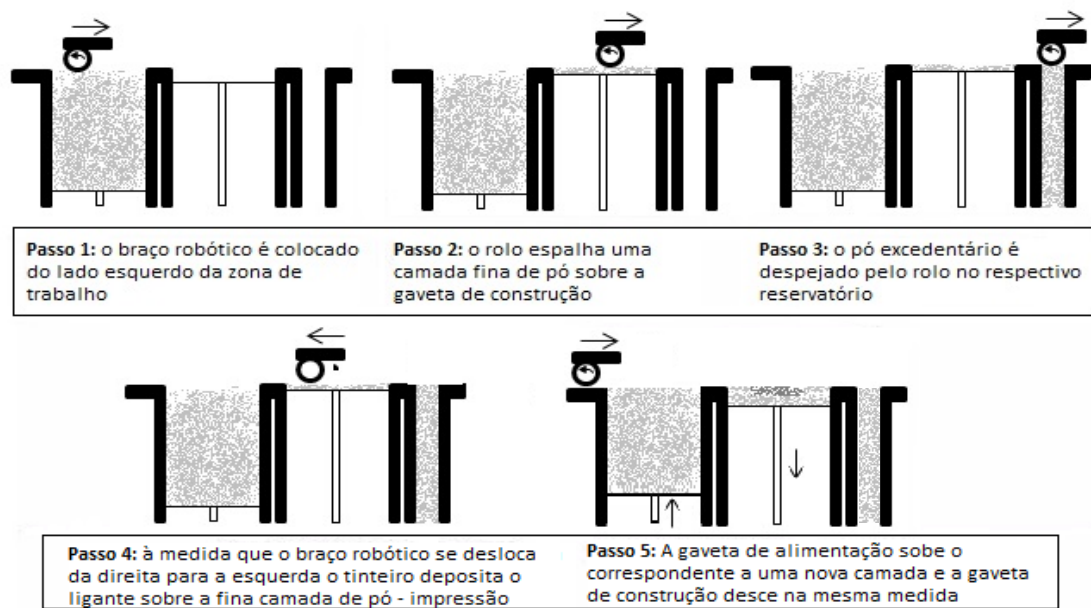


Figura 14: Sequência de acontecimentos no funcionamento da ZPrinter@310P<sup>22</sup>.

O processo de impressão do ligante sobre as camadas de pó, depende da geometria da peça e da parte correspondente a esta que se encontra em crescimento na respetiva camada. Cada peça consiste em duas partes: o *shell* – carcaça e o *core* – núcleo. O *shell*, parte mais exterior da peça, é a zona onde a concentração de ligante é mais elevada, conferindo uma ligação entre partículas maior e, como tal uma maior resistência. Por outro lado, no *core*, zona interior da peça, são criadas diferentes grelhas (ou estruturas) onde a concentração de ligante é também elevada. As restantes áreas da camada correspondentes ao crescimento da peça, sofrem a deposição de ligante em concentrações mais baixas. Esta variação de concentrações ao longo da mesma camada contribui para uma maior estabilidade da peça final e permite reduzir o risco de saturação, que poderia levar a defeitos variados. A Figura 15 é um esquema representativo desta distribuição de concentrações ao longo de uma camada.

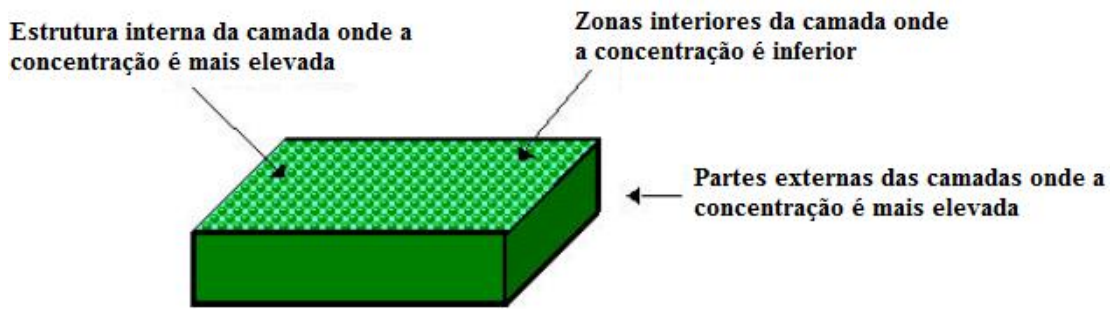


Figura 15: Ilustração da deposição de ligante sobre uma camada de pó no processo de 3DP<sup>22</sup>.

### 1.4.1. Novos sistemas de 3DP

Patenteada em 1993 a 3DP começou por ser desenvolvida por um grupo de investigação do MIT liderado por Sachs em 1985, Tabela 2. Tal como as restantes técnicas de AM o intuito era, e continua a ser, o de suprir algumas das necessidades com que as indústrias se deparam diariamente, nomeadamente a necessidade de redução de custos e tarefas, a necessidade de elevar a capacidade de resposta à procura, bem como de melhorar significativamente a qualidade e desempenho dos seus produtos<sup>21</sup>. Após a atribuição da patente à 3DP, o número de dispositivos desenvolvidos e comercializados tem vindo a crescer de forma exponencial, Figura 16. Com este aumento, também o número de softwares desenvolvidos e associados às diferentes etapas deste tipo de técnicas tem vindo a aumentar.

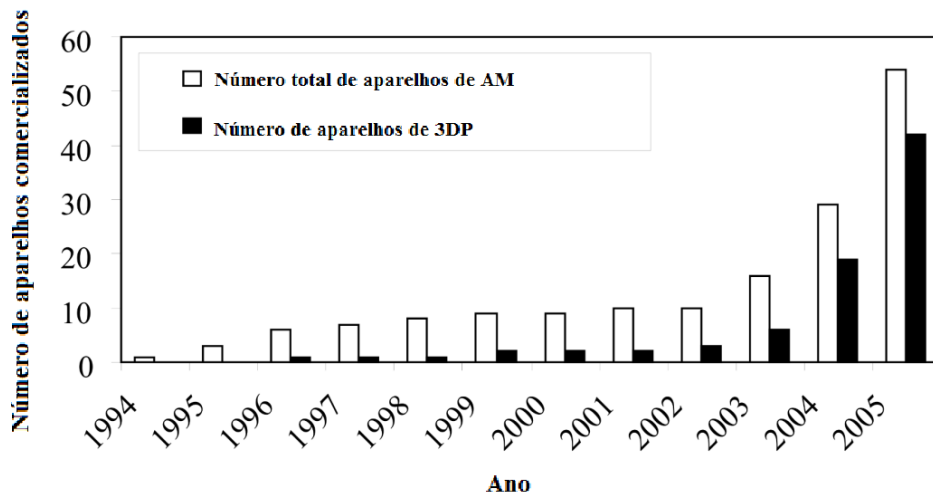


Figura 16: Crescimento do número de vendas de aparelhos de 3DP e AM ao longo de uma década<sup>14</sup>.

Além das impressoras produzidas por empresas como: 3DSystems (detentora da ZCorporation), Stratasys, Designcraft, Object Geometries, onde o custo pode variar entre os 10.000 e os 100.000 dólares, existem ainda impressoras open source. Alguns softwares comercializados e bastante utilizados noutros contextos de conceção e desenvolvimento de produtos, como o Solidworks, Autodesk, têm vindo a ser de extrema utilidade no desenvolvimento da 3DP, mais concretamente na obtenção de ficheiros CAD e na conversão destes. Paralelamente ao desenvolvimento das impressoras e como alternativa aos softwares apresentados, também se tem verificado um crescimento de softwares de livre e fácil acesso na rede, sendo o exemplo mais comum a ferramenta do Google – Google Sketch up<sup>10</sup>.

Regra geral o que permite identificar determinado método de fabrico como um método potencialmente eficaz e economicamente viável, é a sua maior ou menor capacidade de adaptação a uma gama maior de combinações de matérias-primas sem alteração dos seus princípios de funcionamento. Nesse aspeto a 3DP apresenta-se como um dos métodos de AM com maior perspectiva de sucesso futuro, uma vez que são cada vez mais os sistemas desenvolvidos, envolvendo materiais metálicos, poliméricos e até já cerâmicos e compósitos<sup>6</sup>. Segundo Utela *et al*, existem várias empresas, como a Voxeljet Technology, 3DSystems, ProMetal que já comercializam sistemas com base em polímeros e metais<sup>23</sup>. Quanto aos cerâmicos, os sistemas desenvolvidos até ao momento estão maioritariamente ligados a biocerâmicos para a utilização em aplicações em medicina dentária e até medicina geral existindo também algumas experiências bem-sucedidas com compósitos à base de cerâmicos<sup>15,17,24</sup>.

Por forma a obter um sistema de porcelana, assim como qualquer outro novo sistema é necessário definir uma série de passos<sup>23</sup>:

1. Seleção da impressora a utilizar.
2. Seleção dos softwares a associar à impressora.
3. Formulação do pó precursor.
4. Seleção do método de ligação entre as partículas de pó.
5. Formulação do líquido ligante, testando a sua adequação ao processo e à formulação de pó precursor.
6. Especificação dos parâmetros de impressão.
7. Especificação dos procedimentos pós-impressão que garantam a função desejada para a peça.

De acordo com a revisão bibliográfica levada a cabo por Utela *et al*, a formulação do pó para a criação de um novo sistema de 3DP é composta por 4 etapas: a escolha do material, a dimensão das suas partículas, a seleção de aditivos e a otimização da deposição do pó<sup>23</sup>.

A escolha do pó pressupõe que se tenha já definido qual o produto final desejado e qual a sua finalidade. Sabendo as características esperadas para o produto final, é selecionado o material que apresenta maior probabilidade de sucesso de acordo com as características químicas e físicas conhecidas. Algumas dessas características, como é o caso do tamanho de partícula, resultam da forma como é obtido o material. Assim sendo, torna-se imperativo que paralelamente à escolha do material se defina qual a melhor forma de obter o material, desde a extração da matéria-prima, passando pelos vários processos industriais ou laboratoriais até à obtenção de um pó.

É expectável que as características físicas do produto final resultem não só da escolha do material, mas também das características do pó do respetivo material e das condições do processo de impressão.

Ainda no seu artigo de revisão Utela *et al*, consideram que a propriedade mais importante do pó é a depositabilidade e que esta depende essencialmente de duas outras: tamanho de partícula e morfologia da mesma<sup>23</sup>. Esclarece em primeiro lugar que a deposição do pó na área de trabalho pode ser efetuada em meio seco ou em meio húmido. A escolha de um em detrimento do outro resulta do tamanho de partícula e das dimensões esperadas quer para o objeto a imprimir quer para as próprias camadas de pó a depositar. Geralmente, partículas muito finas (< 5µm) são ideais para a deposição em meio húmido, uma vez que próximas de 1 µm estas tendem a aglomerar com relativa facilidade devido não só aos efeitos da mistura mas também às forças van der Waal's. Esses aglomerados dificultam o espalhamento do pó na zona de trabalho. Já o meio seco privilegia partículas superiores a 20 µm. Partículas acima deste valor promovem maior porosidade e, como tal, a migração do líquido ligante entre as partículas é facilitada. O espalhamento é também mais fácil em função do espaço disponível entre partículas. Contudo, as partículas muito finas, podem também ser utilizadas na deposição em meio seco desde que em percentagens pequenas de volume total de pó. Assim as partículas mais pequenas alocam-se nos espaços existentes entre as partículas maiores, diminuindo a capacidade de migração do ligante e a capacidade de espalhamento, mas aumentando a compactação das camadas e o aumento da densidade das mesmas. Além disso, promovem ainda a sinterabilidade da peça final e contribuem para uma menor rugosidade das superfícies da mesma<sup>23</sup>.

Nesse sentido, formulações de pó multimodais, são tidas como ideais, uma vez que tiram proveito das características quer das partículas mais finas, quer das partículas mais grosseiras<sup>23</sup>. A variação de tamanhos de partícula, além de influenciar o meio de deposição, estabelece ainda os limites de dimensão das camadas a depositar. Isto porque segundo Sachs *et al* cada camada deve ter uma espessura de pelo menos 3 partículas, sendo essa mesma espessura superior à dimensão da partícula maior aí presente<sup>23,25</sup>.

A morfologia, apesar da menor importância, contribui para uma depositabilidade mais ou menos facilitada. Partículas ou granulados esféricos tendem a escoar melhor existindo baixo atrito entre eles o que promove um espalhamento mais facilitado mas uma compactação pouco acentuada. No entanto, as partículas ou granulados facetados ou menos arredondados dificultam mais o espalhamento uma vez que o atrito entre eles é maior, assim como o espaço entre eles diminui e a compactação e densidade das camadas aumenta<sup>23</sup>. Daqui se depreende assim, que a formulação ideal deverá conter um misto de partículas ou granulados esféricos e facetados para promover o espalhamento e compactação mais ou menos uniformes ao longo das sucessivas camadas.

Escoabilidade e compactação são por isso duas propriedades do pó que devem ser estudadas e detalhadas por forma a compreender e prever o comportamento do pó nas condições de impressão. A escoabilidade é a capacidade de um líquido ou pó se movimentar quando sujeito a determinada inclinação e apenas por ação da força da gravidade<sup>26</sup>. À capacidade de acomodação das partículas ou granulados de um pó num determinado volume, com o mínimo de espaço vazio possível, dá-se o nome de compactação.

Quanto à etapa de seleção de aditivos, pode-se apresentar como algo de extrema importância uma vez que a sua adição pode contribuir para um aproximar das propriedades da formulação do pó às etapas da impressão a realizar. Ao interferir com as propriedades do pó, a adição de aditivos pode também interferir nas propriedades finais da peça, bem como nas etapas de pós-processamento ou pós-impressão<sup>23</sup>. Além da influência na formulação do pó, esta adição pode ainda ter um contributo importantíssimo na ligação entre as partículas do pó. Alguns métodos de ligação recorrem a aditivos em pó, para que estes reajam com o líquido ligante e promovam uma ligação mais consistente<sup>23</sup>. Esta adição de aditivos, pode ocorrer de duas formas, ou adição direta de um pó lubrificante com baixa percentagem em peso (1 a 2%), ou por revestimento das partículas de pó do material selecionado para a formulação em causa, contribuindo para a redução do atrito entre partículas<sup>23</sup>.

No sentido de otimizar as propriedades do pó, não só para a sua deposição como também para as etapas de impressão, existem ainda algumas propriedades do mesmo que interessam avaliar além das propriedades relacionadas com a depositabilidade.

A molhabilidade, por exemplo, é outra propriedade a ter em atenção na formulação de um pó para um novo sistema de 3DP. Isto porque, tal como as restantes propriedades mencionadas até ao momento, é influenciada quer pelo tamanho de partícula quer pela morfologia da mesma e invariavelmente será também influenciada pela compactação do pó. Além disso é também dependente de parâmetros como o ângulo de contacto entre o ligante e o pó, a viscosidade do ligante e a reatividade entre pó e ligante. Um indicador interessante desta capacidade do pó é o



tempo de absorção do ligante por parte da camada de pó. No entanto, várias metodologias de quantificação desta característica têm vindo a ser elaboradas e analisadas, embora as conclusões sejam ainda díspares e sugiram um estudo mais aprofundado<sup>8</sup>.

### 1.4.2. Formulações cerâmicas para 3DP

Tal como se verificou na Tabela 3, além de formulações de pó poliméricas e metálicas, também têm vindo a ser desenvolvidas e testadas com eficácia, formulações de pó à base de materiais cerâmicos. O campo onde se tem verificado mais essa tendência é o da medicina e medicina dentária. Exemplo disso são os recentes estudos realizados com materiais como a hidroxiapatite.

Zhou et al<sup>27</sup>, testaram diferentes formulações onde misturaram hidroxiapatite com um pó comercial da ZCorporation. Essas formulações corresponderam a diferentes razões de percentagem em peso de cada um dos seus constituintes e foram divididas em duas categorias: formulações de partículas grossas e formulações de partículas finas. Desse modo os testes realizados proporcionaram corpos tridimensionais com resistências distintas – Figura 17.

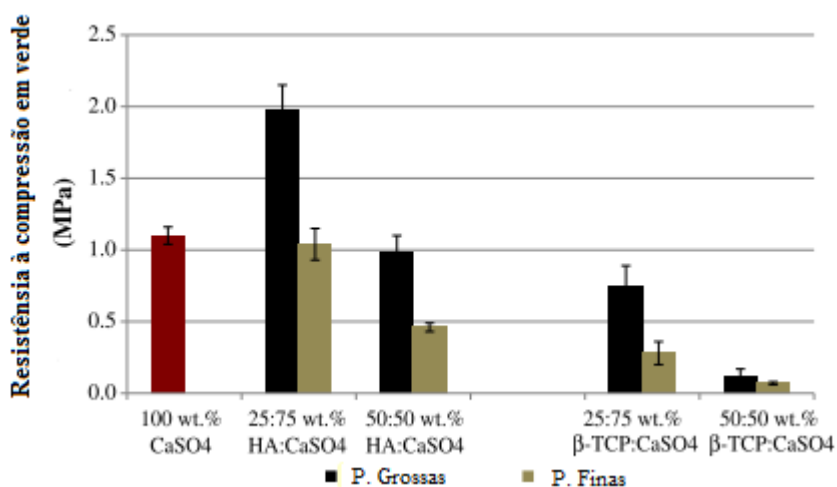


Figura 17: Resistência à compressão em verde das formulações de pó testadas por Zhou *et al*<sup>27</sup>.

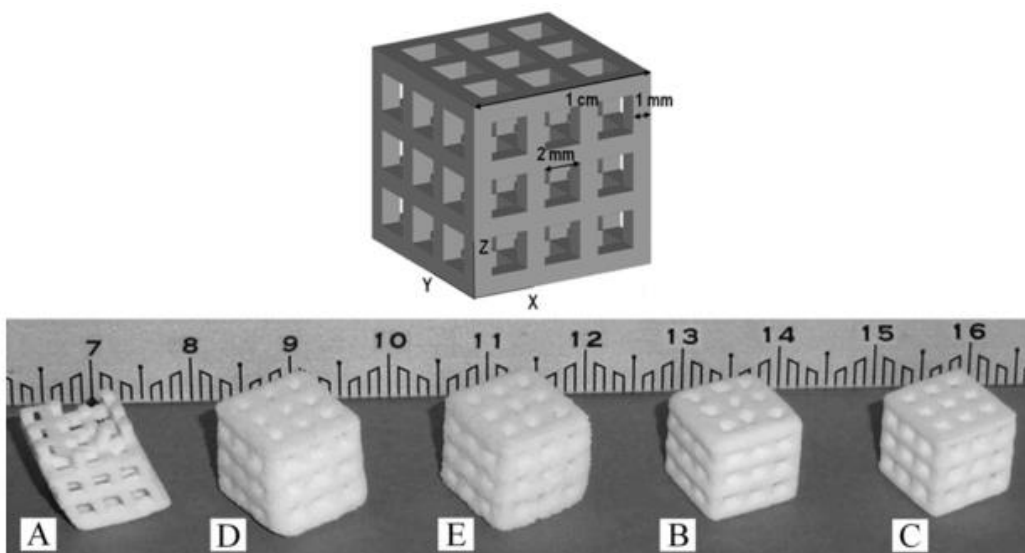
Quanto a características, este estudo permitiu também informações acerca da molhabilidade dessas formulações, Tabela 4.

**Tabela 4: Testes de molhabilidade realizados para as formulações de hidroxiapatite por Zhou et al<sup>27</sup>**

	HA(grosso):CaSO <sub>4</sub>		HA(fino):CaSO <sub>4</sub>	
	25:75 wt.%	50:50 wt.%	25:75 wt.%	50:50 wt.%
Tempo de absorção (s)	1.50 ± 0.16	0.73 ± 0.14	3.88 ± 1.32	4.80 ± 1.40
Espessura do grânulo (mm)	3.04 ± 0.05	3.46 ± 0.26	4.97 ± 0.21	4.16 ± 0.31
Razão de molhabilidade (%)	1.03 ± 0.04	1.05 ± 0.15	0.66 ± 0.07	0.45 ± 0.03

No estudo de Zhou *et al*, os seus autores sublinham a importância do tamanho reduzido das partículas, necessário para que o processo de impressão seja bem-sucedido. Concluíram também que os corpos impressos com melhor precisão corresponderam aos testes realizados com as formulações de pó que permitiam melhor compactação, baixa molhabilidade e com tempos de absorção maiores. Contudo foram os corpos com maior precisão que apresentaram menor resistência mecânica em verde.

Outro exemplo de materiais com base cerâmica foi testado por Zocca *et al*<sup>15</sup> e corresponde a sistemas de silicato de alumínio e lítio (LAS). Foram preparadas duas formulações variando a dimensão das suas partículas. Cada uma dessas formulações foi avaliada entre outros aspetos, em termos de escoabilidade antes de ser sujeita a testes de impressão. A Figura 18 e a Tabela 5, representam respetivamente os corpos impressos e algumas das condições dos testes correspondentes de 3DP, entre os quais se destacam a espessura das camadas, a saturação do ligante e o tempo de secagem das mesmas.



**Figura 18: Representação CAD e respetivos testes de 3DP realizados por Zocca et al<sup>15</sup>.**

Neste estudo Zocca *et al* concluíram que as formulações com partículas de maiores dimensões apresentam mais escoabilidade, no entanto os corpos resultantes revelam menor precisão do que as formulações de partículas mais finas. Esse problema pode ser ultrapassado aumentando a concentração de ligante o tempo de secagem.

**Tabela 5: Parâmetros de impressão utilizados por Zocca *et al* <sup>15</sup>.**

Amostra	Pó	Espessura da camada (µm)	Concentração do ligante (S)	Tempo de secagem (s)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade (vol%)	Densidade da estrutura (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade da estrutura (vol%)	Vc/Vt (%)
A	LAS1	100	0.74	60	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
B		80	1.38	60	1.10±0.01	56±1	1.51±0.03	37±3	27
C		100	1.47	100	0.90±0.01	64±1	1.57±0.04	34±4	42
D		200	0.39	60	0.94±0.006	62±4	1.42±0.03	40±3	34
E	LAS2	200	0.77	120	0.95±0.02	62±1	1.47±0.02	38±3	35

## 2. Procedimento experimental

No sentido de atingir o objetivo apresentado no subcapítulo 1.2.2. foram definidas algumas etapas:

- Caracterização química e térmica de pós comerciais geralmente utilizados na referida impressora para a produção de protótipos.
- Análise morfológica de pós comerciais.
- Seleção do método de produção de pós de porcelana - Atomização.
- Produção de pós de porcelana recorrendo ao Atomizador da Empresa.
- Produção de pós de porcelana recorrendo ao Atomizador do DEMaC.
- Caracterização química e térmica dos pós de porcelana obtidos por atomização.
- Análise morfológica dos pós de porcelana obtidos por atomização.
- Caracterização física dos pós de porcelana obtidos por atomização.
- Testes de impressão.

Essas etapas foram sendo cumpridas de acordo com o layout apresentado Figura 19.

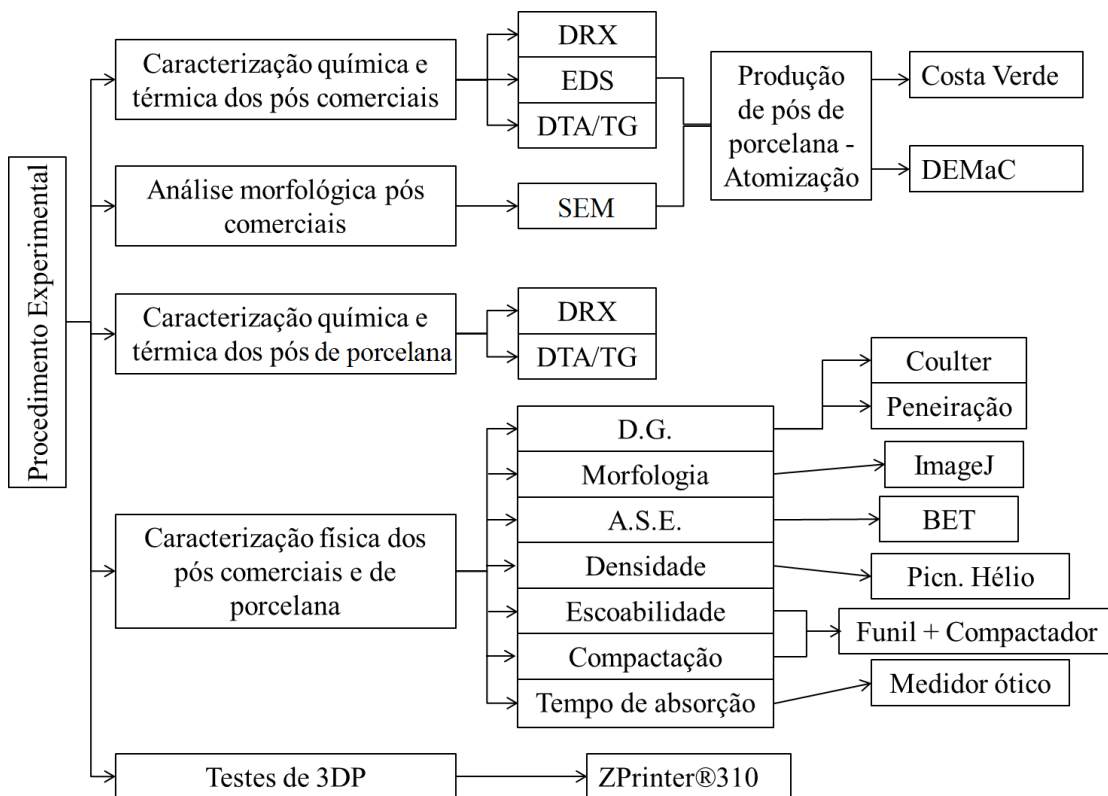


Figura 19: Layout do procedimento experimental efetuado neste trabalho.

## 2.1. Materiais e métodos

A Tabela 6 apresenta os pós comerciais estudados bem como algumas informações acerca destes, fornecidas pelas respetivas fichas MSDS (*Material safety data sheet*).

**Tabela 6: Utilização e origem dos pós V18, ZP131 e ZP140 e composição dos pós ZP131 e ZP140 de acordo com as suas fichas MSDS<sup>28,29</sup>.**

Pó	Origem	Constituintes (tipo)	%peso (aproximada)	Utilização
V18	Viridis			Impressão monocromática
ZP131	ZCorporation	Gesso com Si cristalina <1%	50-95	Impressão policromática
		Polimero vinílico	2-20	
		Carbohidrato	1-20	
		Sulfato	1-20	
ZP140		Gesso	50-98	Impressão monocromática
		Polimero vinílico	2-20	

No processo de 3DP, é utilizado um ligante à base de água - ZB@60. A Tabela 7 apresenta as informações referentes à composição química do mesmo de acordo com a respetiva ficha MSDS.

**Tabela 7: Utilização, origem e composição do ligante ZB@60<sup>30</sup>.**

Ligante	Origem	Constituintes (tipo)	%peso (aproximada)	Utilização
ZB@60	ZCorporation	Humectante 1	< 10 %	3DP
		Humectante 2	< 8 %	
		Polímero	< 4 %	
		Água	85-95 %	

Outro componente fundamental no processo de 3DP foi a introdução de um aditivo sólido às formulações a testar. Este aditivo foi adicionado com o intuito de ao reagir com o ligante depositado sobre a camada de pó reforçar a ligação entre as partículas ou grânulos de pó. Por outras palavras este aditivo tem a função de adesivo.

Antes da adição desse aditivo foi necessário produzir os pós de porcelana, recorrendo à pasta desenvolvida pela Costa Verde e realizar o respetivo estudo das suas características químicas, térmicas e físicas.

### 2.1.1. Produção de pós

Recorrendo a suspensões fornecidas pela Porcelanas da Costa Verde S.A., foram utilizados dois atomizadores do tipo misto apresentados no capítulo anterior (subcapítulos 1.3.1 e 1.3.2): o atomizador da empresa e o atomizador disponível no DEMaC.

De forma a aproximar as características morfológicas dos pós de porcelana da COSTA VERDE às características dos pós comerciais recorreu-se à alteração das condições de atomização, por recurso ao atomizador do DEMaC, que apresenta, como acima descrito, uma maior versatilidade para alteração dos parâmetros de atomização.

Assim os pós resultantes da atomização na empresa foram classificados como pós CVP e os pós obtidos no atomizador do DEMaC foram classificados como DP.

#### 2.1.1.1. Atomização em contexto industrial

Sabendo que, tal como mencionado no capítulo anterior (subcapítulo 1.3.1), as características dos pós resultantes da atomização na empresa, são condicionadas pela densidade e viscosidade da suspensão bem como pelo diâmetro das pastilhas dos bicos de pressão, foram testadas duas variações ao referido processo. Mantendo constantes as condições de pressão e temperatura utilizadas diariamente pela empresa (ver subcapítulo 1.3.1), alterou-se primeiramente a densidade da suspensão a atomizar. Assim foram produzidos pós CVP a partir de suspensões com: 1520 e 1580 g/dm<sup>3</sup> (designados como CVP1520 e CVP1580, respetivamente).

A outra variação efetuada, teve que ver com a substituição de uma das pastilhas de um dos três bicos de pressão, por uma pastilha com diâmetro inferior por forma a reduzir o tamanho dos granulados obtidos. À atomização realizada com o mesmo diâmetro de pastilha para os três bicos utilizados atribui-se a nomenclatura **-1**, enquanto a atomização realizada com a referida substituição de uma das pastilhas foi classificada como **-2** (designados como CVP1580-1 e CVP1580-2, respetivamente).

Na Tabela 8, encontram-se os parâmetros correspondentes às variações mencionadas, bem como a nomenclatura final atribuída a cada uma das atomizações realizadas.

**Tabela 8: Pós produzidos pelo atomizador da Costa Verde e respetivas variações de processamento.**

Pó (Nomenclatura)	Atomizador	Densidade (g/dm <sup>3</sup> )	Nº Bicos com Ø=0,7mm	Nº Bicos com Ø=0,5mm
CVP1520-1	Porcelanas da Costa Verde S.A.	1520	3	0
CVP1580-1		1580	3	0
CVP1580-2		1580	2	1

### 2.1.1.2. Atomização em contexto laboratorial

O atomizador do DEMaC é composto por um único bico bi-fluido (secção 1.3.2). E tal como na abordagem anterior testaram-se algumas variações ao seu processo de atomização, designadamente: densidade da suspensão, variação do número de anilhas do bico de atomização e alteração do diâmetro interno ou externo do bico de atomização.

Os primeiros testes foram realizados variando apenas a densidade de suspensão, ficando os pós resultantes identificados não só pela nomenclatura DP mas também pela densidade da suspensão que lhes deu origem (designados como DP1525A1, DP1600A1 e DP1670A1, respetivamente). As outras duas variações promovidas encontram-se esquematizadas e identificadas na Figura 20 e resultam de alterações no bico de atomização. A primeira está relacionada com o número de anilhas utilizado e a espessura destas, sendo identificada na nomenclatura do pó pela numeração de 1 a 3 (designados como DP1600A1, DP1600A2 e DP1600A3, respetivamente). A segunda está relacionada com a alteração do diâmetro interno ou externo do bico interno, sendo identificada na nomenclatura do pó pelas siglas A, B ou C (designados como DP1600A1, DP1600B1 e DP1600C1, respetivamente).

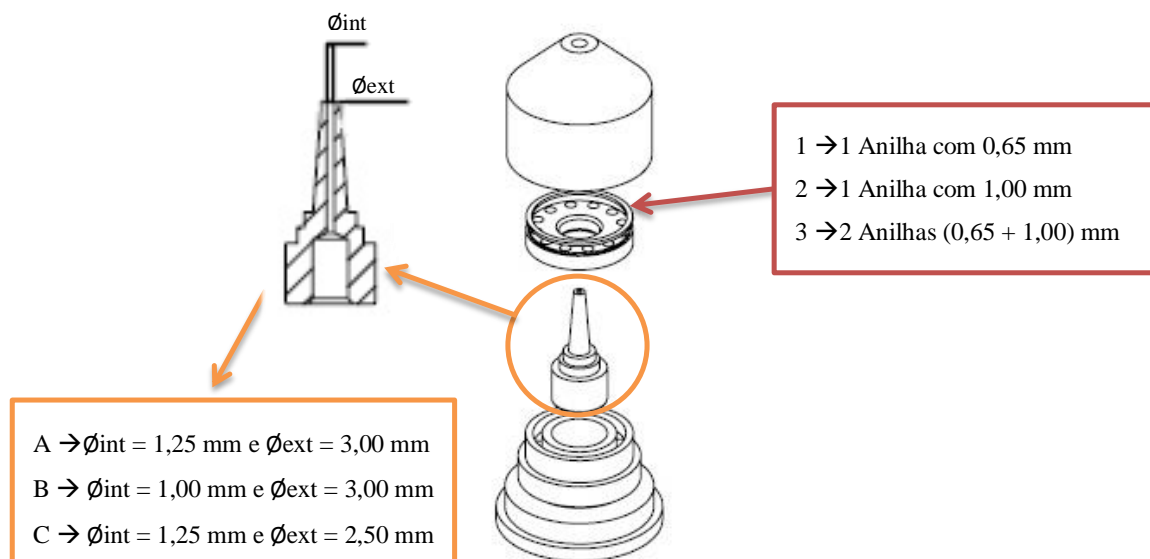


Figura 20: Alterações introduzidas no bico bi-fluido e respetivas nomenclaturas.

Assim foram produzidos 7 pós distintos, onde foi possível manter mais ou menos constantes as temperaturas à entrada e à saída da câmara de atomização ( $T_{entrada} \approx 330$  °C e  $T_{saída}$  [180 °C, 200 °C]). A pressão como se pode ver na Tabela 9, foi variando em cada uma das atomizações.

**Tabela 9: Variação da pressão nos diferentes processos de atomização realizados no atomizador do DEMaC.**

<b>Pó (Nomenclatura)</b>	<b>Atomizador</b>	<b>Densidade (g/dm<sup>3</sup>)</b>	<b>Øint (mm)</b>	<b>Øext (mm)</b>	<b>Espessura das anilhas (mm)</b>	<b>Pressão de ar (bar)</b>
<b>DP1525A1</b>	Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro	1525	1,25	3,00	0,65	5.4
<b>DP1600A1</b>		1600				5.4
<b>DP1600A2</b>					1	[3 , 5]
<b>DP1600A3</b>		1,65	[5.5 , 7]			
<b>DP1670A1</b>		1670	1,00	3,00	0,65	n.d.
<b>DP1600B1</b>		1600				6
<b>DP1600C1</b>						1,25

### **2.1.2. Quadro resumo**

Em jeito de resumo a Tabela 10, apresenta todos os pós estudados ao longo do trabalho bem como os materiais utilizados no processo de ligação das partículas ou grânulos de cada camada.



**Tabela 10: Quadro resumo dos materiais utilizados ao longo do trabalho.**

Material	Nome	Significado/origem
Pós Comerciais	V18	Viridis
	ZP131	ZCorporation
	ZP140	
Pós de Porcelana Costa Verde	CVP1520-1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atomizador Costa Verde</li> <li>• Densidade de 1520 g/dm<sup>3</sup></li> <li>• 3 bicos de pressão Ø=0,7 mm</li> </ul>
	CVP1580-1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atomizador Costa Verde</li> <li>• Densidade de 1520 g/dm<sup>3</sup></li> <li>• 3 bicos de pressão Ø = 0,7 mm</li> </ul>
	CVP1580-2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atomizador Costa Verde</li> <li>• Densidade de 1520 g/dm<sup>3</sup></li> <li>• 2 bicos de pressão Ø = 0,7 mm + 1 Ø = 0,5 mm</li> </ul>
	DP1525A1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atomizador DEMaC</li> <li>• Densidade de 1525 g/dm<sup>3</sup></li> <li>• Øint = 1,25 mm + Øext = 3,00 mm</li> <li>• Espessura das anilhas = 0,65 mm</li> </ul>
	DP1600A1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atomizador DEMaC</li> <li>• Densidade de 1600 g/dm<sup>3</sup></li> <li>• Øint = 1,25 mm + Øext = 3,00 mm</li> <li>• Espessura das anilhas = 0,65 mm.</li> </ul>
	DP1670A1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atomizador DEMaC</li> <li>• Densidade de 1670 g/dm<sup>3</sup></li> <li>• Øint = 1,25 mm + Øext = 3,00 mm</li> <li>• Espessura das anilhas = 0,65 mm.</li> </ul>
	DP1600B1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atomizador DEMaC</li> <li>• Densidade de 1600 g/dm<sup>3</sup></li> <li>• Øint = 1,00 mm + Øext = 3,00 mm</li> <li>• Espessura das anilhas = 0,65 mm.</li> </ul>
	DP1600C1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atomizador DEMaC</li> <li>• Densidade de 1600 g/dm<sup>3</sup></li> <li>• Øint = 1,25 mm + Øext = 2,50 mm</li> <li>• Espessura das anilhas = 0,65 mm.</li> </ul>
	DP1600A2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atomizador DEMaC</li> <li>• Densidade de 1600 g/dm<sup>3</sup></li> <li>• Øint = 1,25 mm + Øext = 3,00 mm</li> <li>• Espessura das anilhas = 1,00 mm.</li> </ul>
	DP1600A3	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atomizador DEMaC</li> <li>• Densidade de 1600 g/dm<sup>3</sup></li> <li>• Øint = 1,25 mm + Øext = 3,00 mm</li> <li>• Espessura das anilhas = 1,65 mm.</li> </ul>
Ligante	ZB@60	ZCorporation
Aditivo		Função de adesivo

## **2.2. Caracterização química e térmica**

### **2.2.1. Difração de raios-X (DRX)**

Com o objetivo de identificar as fases presentes nos pós comerciais e nos pós de porcelana produzidos por atomização foram efetuadas análises por difração de raios-x aos pós em causa.

Estas amostras foram atingidas por raios-X com intensidade de corrente próxima dos 30 mA, com um varrimento entre os 10 ° e os 80 ° e uma velocidade de 3 °/min. O aparelho utilizado para o efeito foi o difractómetro disponível no DEMaC - Rigaku, Geigerflex C/max. Este possui uma ampola de cobre onde a radiação CuK $\alpha$  apresenta um comprimento de onda  $\lambda$  de 1,54056 Å. Com o auxílio da base de dados JCPDS – *Joint Comitee on Powder Diffraction Standards*, foram identificadas as diferentes fases presentes em cada difractograma obtido.

### **2.2.2. Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)**

No sentido de averiguar a possibilidade de existirem diferenças químicas entre as várias partículas dos pós comerciais, efetuaram-se análises elementares por EDS em várias amostras através do microscópio eletrónico de varrimento (SEM) da marca *Hitachi*, e modelo, *S4100*.

### **2.2.3. Análise térmica diferencial e gravimétrica (DTA/TG)**

Por forma a conhecer o comportamento térmico dos vários pós em estudo foram realizados ensaios de análises térmicas, nomeadamente DTA/TG.

As análises DTA/TG foram realizadas a amostras dos pós comerciais originais V18, ZP131 e ZP140 e a amostras de pós de porcelana resultantes dos diferentes processos de atomização. Após tratamento térmico de 30 min a temperaturas de 385 °C, 600 °C ou 650 °C a amostras dos pós comerciais, foram realizadas novas análises DTA/TG.

Quanto ao aparelho utilizado e respetivas condições de funcionamento, recorreu-se ao aparelho do DEMaC *LabsysTM* com taxas de aquecimento de 5 °C/min e 10 °C/min até 1400 °C.

## **2.3. Caracterização física**

### **2.3.1. Área superficial específica e densidade**

Para calcular a área superficial específica, ASE, e a densidade dos pós comerciais e dos pós de porcelana obtidos por atomização, recorreu-se à técnica de B.E.T. pelo aparelho *Micromeritics-Gemin* (análise num único ponto por amostra utilizando N<sub>2</sub> como gás) e ao picnómetro de hélio do CTCV.

Antes de qualquer análise de B.E.T. os pós foram desgaseificados a 200 °C durante aproximadamente 14h.

### **2.3.2. Tamanho e distribuição granulométrica**

O tamanho e distribuições de tamanho de partícula dos pós comerciais foram determinados por *Coulter Fluid Module LS*, aparelho de medida existente no DEMaC.

Quanto aos pós de porcelana obtidos por atomização, utilizou-se uma bateria de peneiros com a seguinte ordem de tamanhos de rede: 200 > 100 > 80 > 63 > 40 > 20 > base de peneiro (µm). Cada peneiração foi efetuada durante aproximadamente 15 min por amostra de pó. Mediu-se a massa de pó retida em cada peneiro tendo-se calculado a respetiva percentagem em volume. Posteriormente desenhou-se a curva de frequência representativa da distribuição granulométrica do pó em causa.

### **2.3.3. Análise morfológica**

O estudo morfológico dos pós comerciais e dos pós de porcelana foi efetuado por recurso a técnicas de microscopia e com dois objetivos:

1. Identificar a morfologia dos pós comerciais utilizados no processo 3DP e selecionar um método de produção de pós de porcelana que permitisse obter uma morfologia semelhante.
2. Estabelecer relações entre a morfologia dos pós e as variáveis do processo que lhes deu origem.

O SEM, da marca *Hitachi* e modelo *S4100*, foi o aparelho usado para o efeito. Foram preparados vários porta-amostras com pequenas quantidades de pó solto sobre fita de carbono de dupla face. Antes da análise ao microscópio, os porta-amostras foram sujeitos a 2 ou 3 deposições de carbono sob vácuo, por forma a garantir a condutividade do feixe de eletrões.

As micrografias capturadas apresentam as ampliações de x60; x200; x1000 cujas escalas são 500; 150; 30  $\mu\text{m}$  respectivamente. Foram ainda utilizadas ampliações específicas para identificar partículas individuais.

Recorrendo ao programa ImageJ, foi possível estimar as formas das partículas existentes, bem como a sua percentagem em cada um dos pós. As micrografias de escala 150  $\mu\text{m}$ , foram introduzidas uma a uma no programa tendo-se efetuado a seguinte sequência de passos representados na Figura 21:

- Conversão da escala em 3,5 pixéis/ $\mu\text{m}$
- Contorno das partículas/granulados com linha preta com 3 pixéis de espessura.
- Conversão em imagem binária de fundo branco e contornos a preto (Image  $\rightarrow$  Ajust  $\rightarrow$  Threshold)
- Inversão da imagem binarizada (Edit  $\rightarrow$  Invert)
- Medição dos seguintes parâmetros:
  - Área e perímetro da secção de cada partícula
  - Eixo maior e eixo menor da aproximação por elipse a cada partícula/granulado -  $a$  e  $b$  respetivamente
  - Razão de aspeto – RA

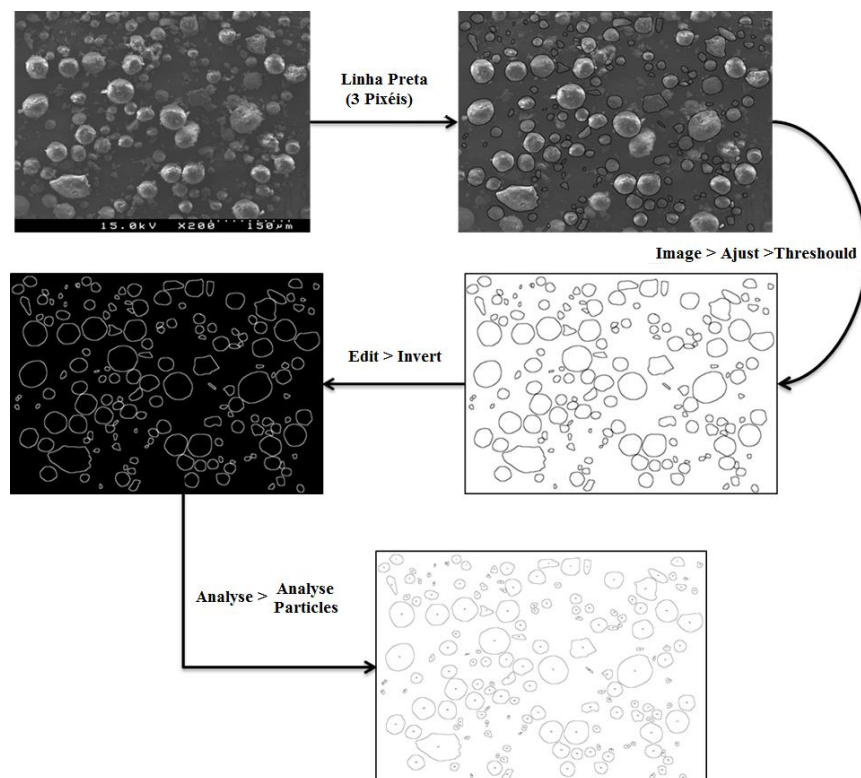


Figura 21: Esquema do procedimento utilizado para as medições em ImageJ.

### 2.3.4. Medição do tempo de absorção do ligante

Recorrendo a um medidor de ângulo de contacto ótico por gota – *KINO SL200HT* – cujo esquema de funcionamento se encontra representado na Figura 22, procurou-se aferir o tempo que uma gota do ligante ZB@60 leva a ser totalmente absorvida pela superfície do pó em estudo. Por forma a garantir resultados, com o menor número de varáveis possível, manteve-se constante a distância entre a gota e o substrato, assim como o próprio volume da gota.

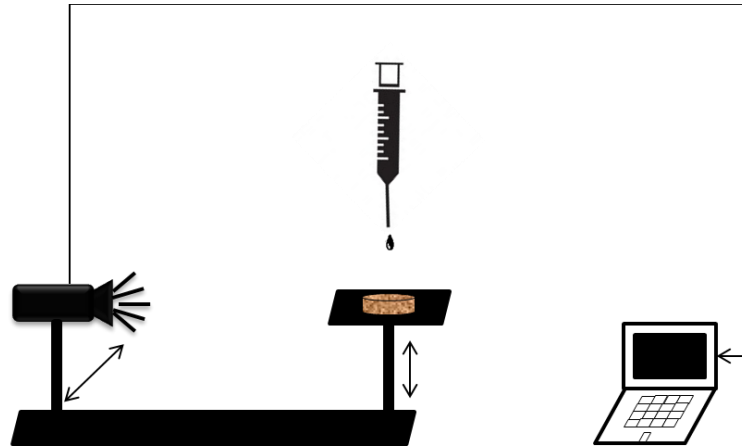


Figura 22: Esquema de funcionamento do aparelho KINO SL200HT.

As amostras de pó a estudar foram colocadas em caixas de Petri, procurando perfazer a totalidade do seu volume e simulando uma camada de pó semelhante às camadas de uma impressora 3D. Para esse efeito recorreu-se a um rolo por forma a alisar a superfície de modo semelhante ao verificado no processo de 3DP. Com o auxílio do software *uEye Cockpit* foram capturados vídeos através da micro câmara existente no aparelho. Esses vídeos foram posteriormente convertidos com um *frame rate* de 87 frames/segundo, em várias fotos do respetivo vídeo. Sabendo o tempo entre cada frame (0,0115 segundos) e após a contagem do número de fotos entre a queda da gota sobre o pó e a sua total absorção, é calculado o tempo correspondente à total absorção da gota.

### 2.3.5. Fluxo de escoabilidade e fator de compactação

No sentido de quantificar as propriedades de escoabilidade e compactação de cada um dos pós em estudo, foi desenvolvido um sistema que se encontra representado na Figura 23, e que é constituído por:

- 1 Funil de plástico com 11 mm de diâmetro interno
- 1 Suporte para o funil
- 1 Proveta de 50 ml +/- 0,5 ml
- 1 Cronómetro
- Dispositivo esquematizado na Figura 24, criado propositadamente para a determinação de uma medida de compactação.



Figura 23: Sistema utilizado para realizar medidas de fluxo de escoabilidade e de fator de compactação.

Em primeiro lugar colocou-se uma amostra de pó no interior do funil, que se encontrava tapado na sua base. Ao destapar a base, o pó escoou para o interior da proveta, tendo-se medido com o auxílio do cronómetro o tempo que o volume de pó medido pela proveta demorou a escoar na sua totalidade ( $t_{queda}$  e  $V_{bulk}$ ). Dai resultou uma medida de um fluxo de escoabilidade,  $Fl_{esc}$ , calculado pela equação (1)<sup>31</sup>.

$$Fl_{esc} (ml/s) = \frac{V_{bulk}(ml)}{t_{queda}(s)}$$

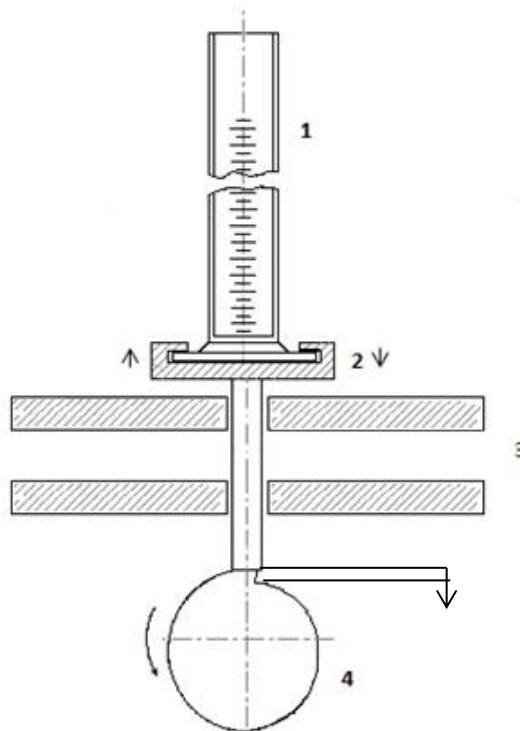
(1)

A proveta que se encontrava fixa no dispositivo da Figura 24, foi então sujeita a 100 solicitações desse dispositivo. Cada solicitação consistiu num movimento de ascensão-queda da plataforma a que a proveta se encontrava fixa, proporcionado pelo movimento do cilindro representado pelo ponto 4 da mesma figura.

Após essas solicitações registou-se um novo valor de volume,  $V_{tap}$ , que juntamente com o volume medido inicialmente permitem calcular um fator de compactação,  $FC$ , dado pela equação (2), resultante de uma equação também conhecida por razão de Hausner<sup>32</sup>.

$$FC = \frac{V_{bulk}(ml)}{V_{tap}(ml)} \quad (2)$$

Por forma a reduzir possíveis erros relacionados com o observador, foram efetuadas 3 análises consecutivas para cada pó, tendo-se obtido um valor médio de  $Fl_{esc}$  e de  $FC$ .



**Figura 24:** Esquema do dispositivo desenvolvido para medir factores de compactação: 1-proveta entre 25 e 50 ml; 2-suporte horizontal para a proveta; 3-plataformas secundários de estabilização do suporte. 4-cilindro responsável pelo movimento de ascensão do suporte e pela sua queda (pequeno degrau de 3 mm de altura)<sup>32</sup>.

## **2.4. Testes de impressão 3D**

Para os testes de impressão, efetuados sempre com uma geometria padrão, um paralelepípedo (30x30x10mm), utilizaram-se os seguintes pós do DEMaC: DP1525A1, DP1600A1, DP1600B1 e DP1600C1. Para cada pó foram ainda utilizadas duas frações de tamanhos de partícula, correspondendo a duas impressões para cada pó selecionado. As frações definidas correspondem aos seguintes intervalos: [63-80]  $\mu\text{m}$  e [ $<150$ ]  $\mu\text{m}$ . Cada uma das frações definidas foi testada em impressão numa formulação sem aditivo e numa outra formulação com aditivo. O referido aditivo foi introduzido na mistura com um peso de 5 % massa.

O aparelho utilizado para as impressões foi a ZPrinter®310 disponível na empresa Porcelanas da Costa Verde S.A. e o ligante escolhido foi, como mencionado no início do capítulo, o ZB®60.





### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Caracterização química e térmica

Em primeiro lugar, procurou-se identificar quais os constituintes de cada um dos pós comerciais, comparando com as informações anteriormente apresentadas na Tabela 6, capítulo 2. Posteriormente averiguou-se quanto ao comportamento térmico destes.

Esta informação reveste-se de particular importância para comparação com o comportamento dos pós de porcelana Costa Verde.

##### 3.1.1. Pós comerciais.

Para o pó V18, foram realizadas duas análises de DRX, uma para o pó original e uma segunda para o pó após tratamento térmico a 650 °C durante 30 min, Figura 25.

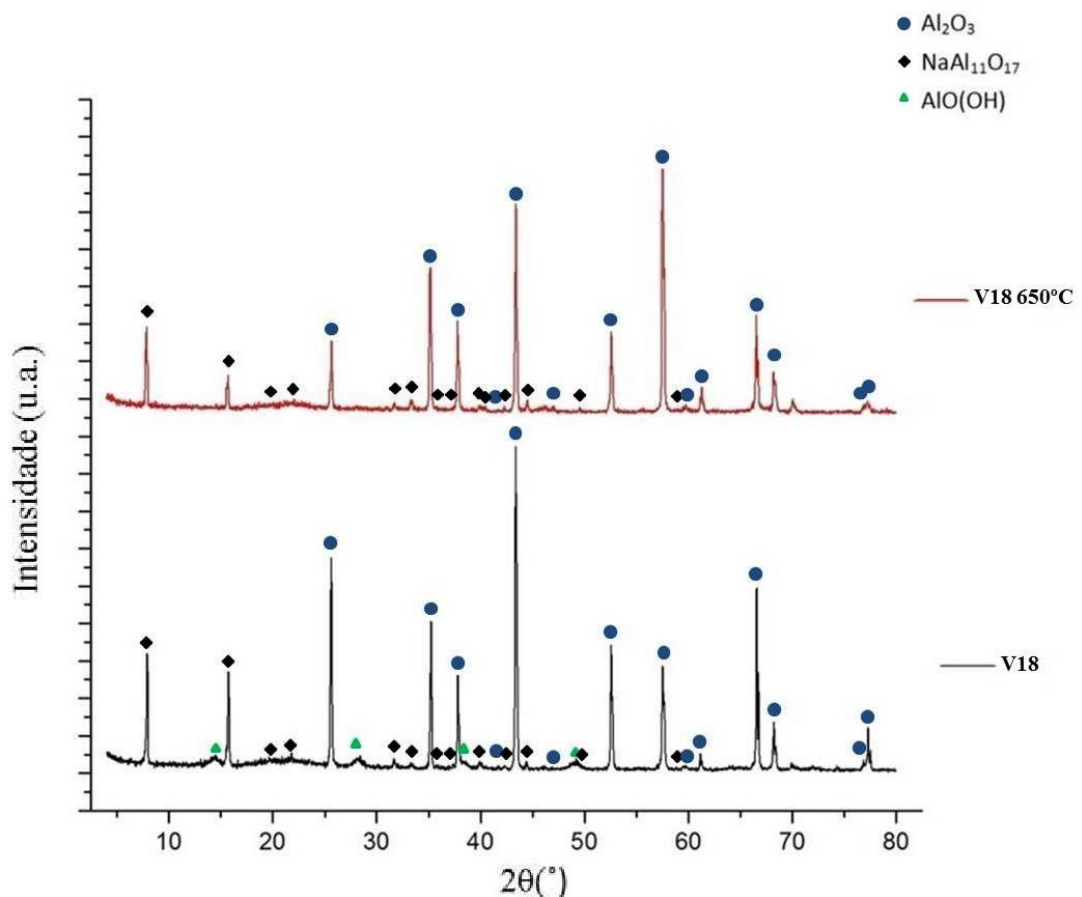
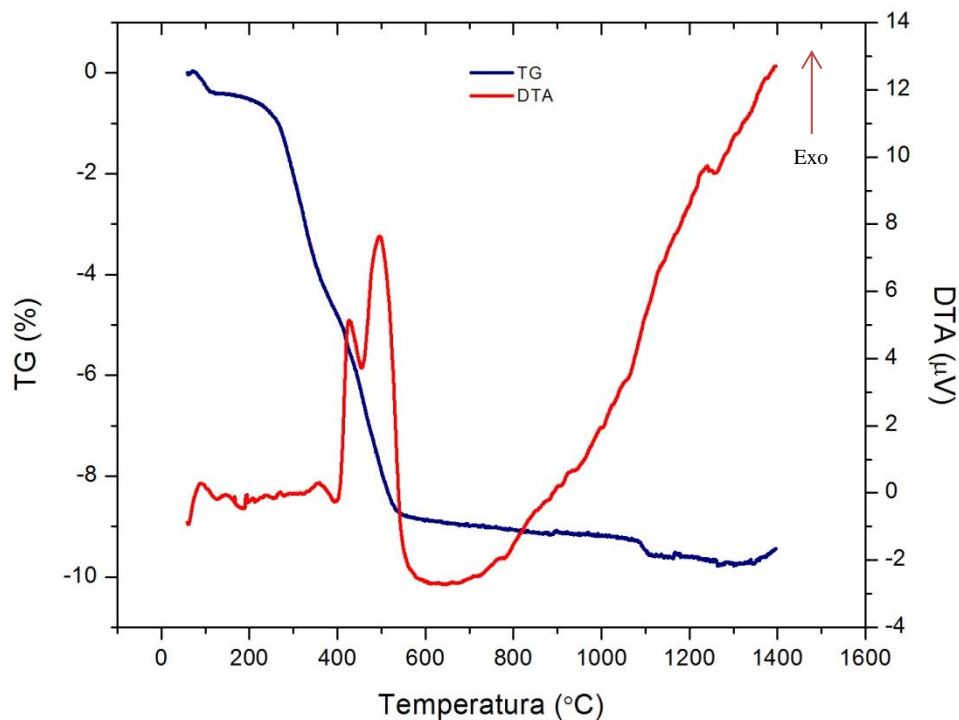


Figura 25: Análises DRX do pó V18 e do pó V18 após tratamento térmico a 650 °C.

Em ambas as análises, foi possível identificar alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e diaoyudaite ( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ). A Boehmite –  $\text{AlO}(\text{OH})$ , foi apenas identificada na análise do pó original.

O tratamento térmico efetuado, resultou da análise DTA/TG realizada para o pó V18 original, Figura 26.



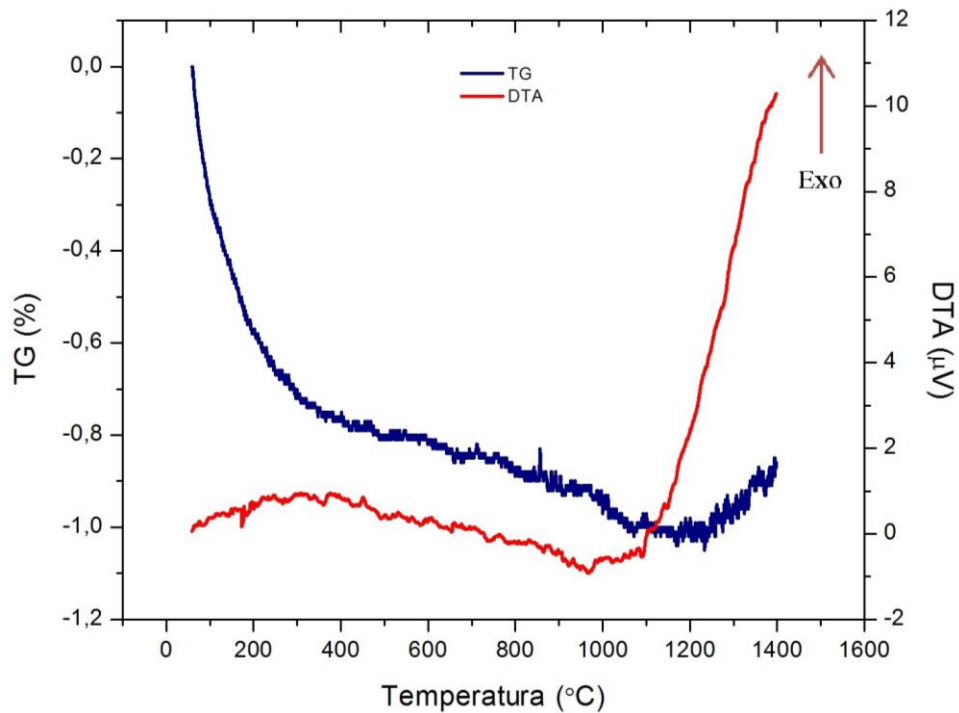
**Figura 26: Curvas DTA/TG do pó V18, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.**

Nesta análise DTA/TG foram identificados vários picos quer endotérmicos quer exotérmicos correspondentes a possíveis transformações de fase.

Os acidentes térmicos até cerca dos 300 °C e que correspondem a uma perda de massa de cerca de 0,5 % em peso, deverão estar associados à evaporação de águas presente nas partículas do pó antes do ensaio<sup>33</sup>.

A gama de temperaturas onde a perda de massa é mais acentuada é entre os 350 °C e os 650 °C aproximadamente. Nessa gama são facilmente identificados 2 picos exotérmicos bem definidos seguidos de uma “bossa” endotérmica alargada. Esta sequência de picos é típica da transformação da Boehmite –  $\text{AlO}(\text{OH})$ , fase identificada na análise DRX, em Alumina -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta transformação é uma desidroxilação da Boehmite dando origem a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>33</sup>. O crescimento da curva com o aumento da temperatura até próximo dos 1200 °C deverá estar relacionado com a cristalização da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sendo esse novo pico exotérmico explicado pela transformação de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  em  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>33</sup>.

A análise DRX ao pó desidratado, após o tratamento térmico, bem como a análise DTA/TG efetuada sobre o mesmo, Figura 27, confirmaram a hipótese da desidroxilação da boehmite, sendo por isso possível afirmar que o pó V18 é constituído essencialmente por alumina.



**Figura 27: Curvas DTA/TG do pó V18, após tratamento térmico a 650 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.**

Quanto aos pós da ZCorporation, foram realizadas análises DRX ao pó ZP131 original e ao pó ZP140 original e após os seguintes tratamentos térmicos: 385 °C e 600 °C durante 30 min. As respetivas análises são apresentadas na Figura 28 e na Figura 29 respetivamente.

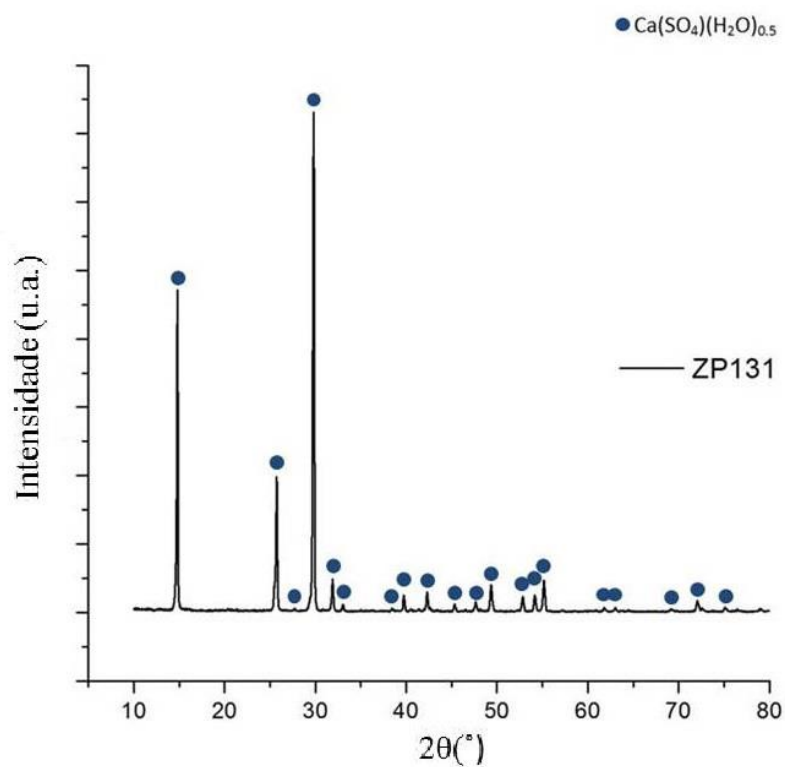


Figura 28: Análise DRX pó ZP131.

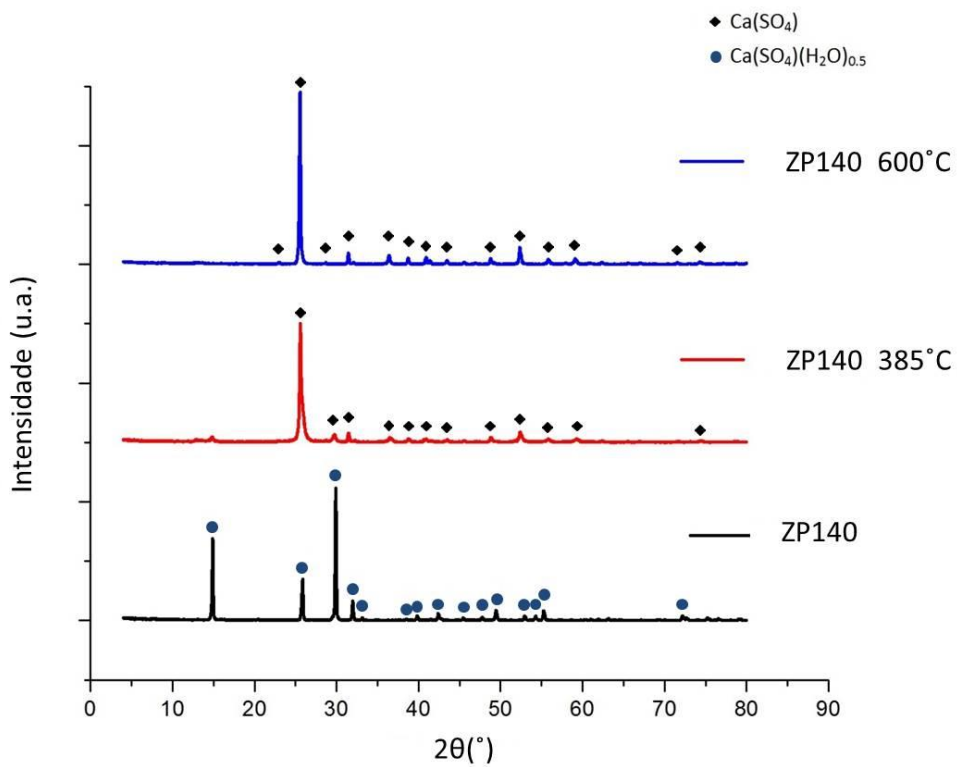
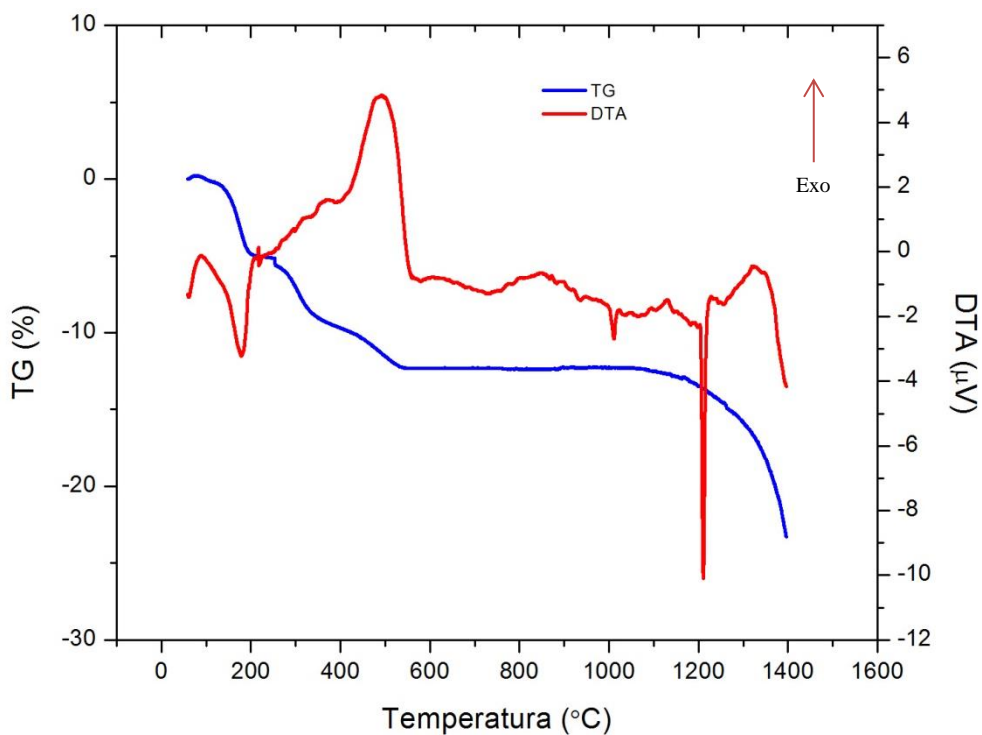


Figura 29: Análises DRX dos pós ZP140, ZP140 após tratamento térmico a 385°C e ZP140 após tratamento térmico a 600 °C.

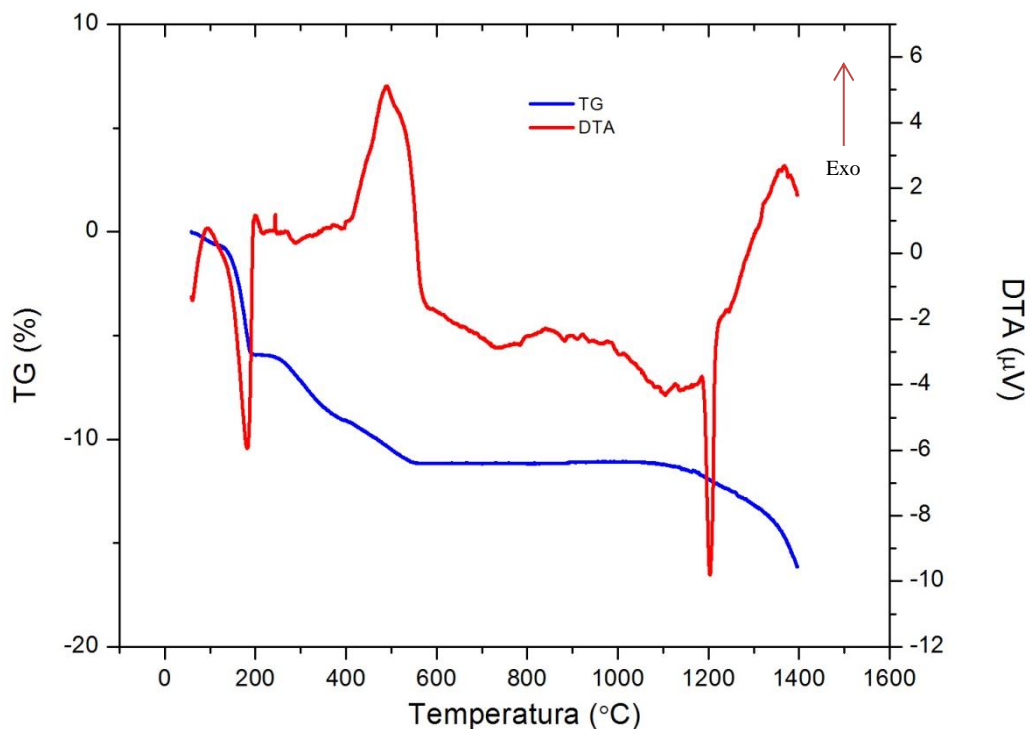
A análise de DRX confirmou a presença da fase hemi-hidratada do sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) em ambos os pós e evidenciou as suas semelhanças. Tratam-se de pós à base de gesso, cujas diferenças residem nos aditivos.

Os tratamentos térmicos efetuados resultaram das análises de DTA/TG, quer do pó ZP131, Figura 30, quer do pó ZP140, Figura 31.



**Figura 30: Curvas DTA/TG do pó ZP131.**

As curvas DTA/TG obtidas para cada um dos pós vieram confirmar as semelhanças entre estes, uma vez que os comportamentos verificados são praticamente os mesmos.



**Figura 31: Curvas DTA/TG do pó ZP140.**

Tanto na curva TG da Figura 30 como na curva TG da Figura 31 se pode verificar que as maiores perdas de massa com o aumento da temperatura ocorrem entre os 100 °C e os 600 °C. A primeira perda acentuada ocorre próximo dos 200 °C e corresponde ao pico endotérmico verificado na curva DTA, que traduz uma reação de desidratação da Bassanite – sulfato de cálcio hemi-hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) em Anidrite solúvel ( $\gamma\text{-CaSO}_4$ )<sup>34</sup>. Esta análise é suportada pelos resultados de DRX efetuadas ao pó ZP140 original e após tratamento térmico. Enquanto no pó original a fase de gesso presente é a Bassanite, no caso dos pós calcinados o gesso revela-se na fase Anidrite. Quanto à segunda perda acentuada de massa ( $\approx 5\%$ ) que ocorre entre os 200 °C e os 600 °C, verifica-se um pico exotérmico, próximo dos 500 °C, de acordo com a curva DTA. Este pico exotérmico revela uma reação de queima, que deverá corresponder à queima do polímero vinílico, sendo a perda de massa possivelmente coincidente com a quantidade de polímero inicialmente existente na composição do pó. Assim sendo é possível que a sua existência seja apenas superficial, uma espécie de cápsula para as partículas de gesso.

### 3.1.2. Pós de porcelana

Atendendo que os pós de porcelana em estudo foram produzidos parte no DEMaC e parte na Costa Verde a sua análise e comparação é importante.

Uma vez que não foram efetuadas quaisquer alterações à pasta de porcelana fornecida pela Costa Verde, foram seleccionados alguns pós para análises de DRX, sendo contudo apresentado apenas um desses resultados, uma vez que não se verificaram diferenças entre eles. Assim a Figura 32, apresenta a análise DRX realizada para o pó DP1670A1.

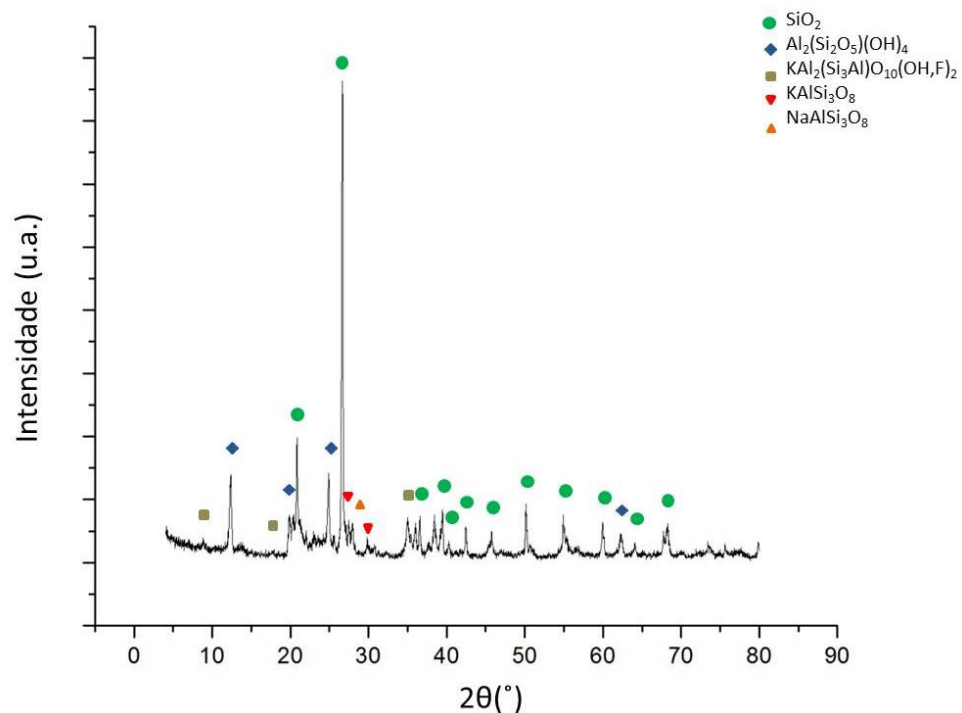


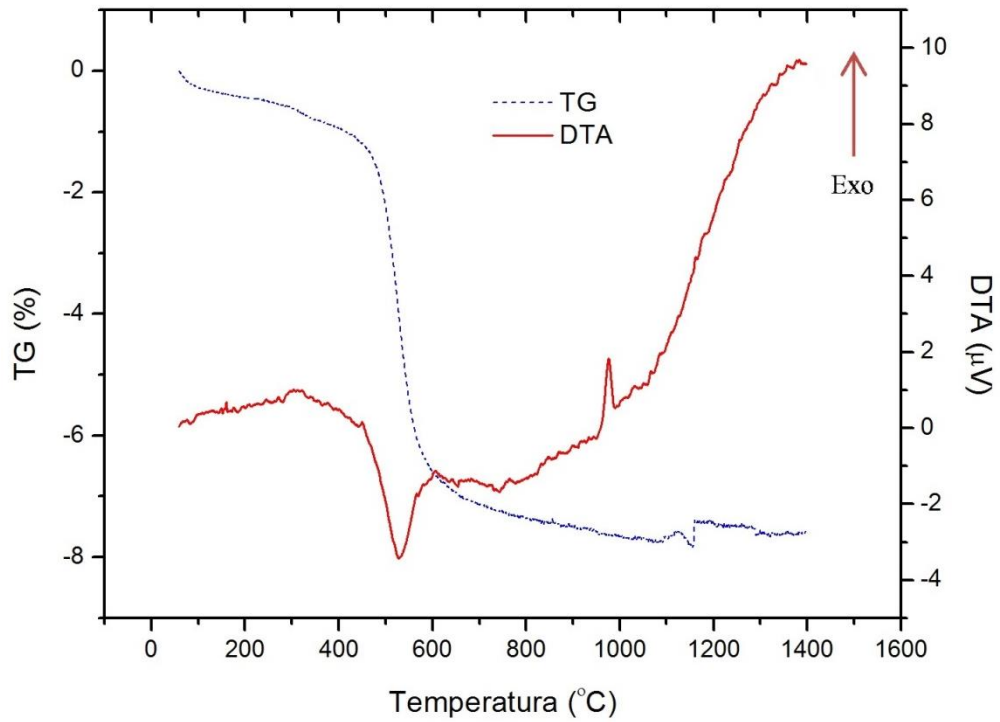
Figura 32: Análise de DRX de um pó de porcelana (DP1670A1) obtido no atomizador do DEMaC.

Aí foram identificadas fases correspondentes ao tipo de constituintes deste tipo de cerâmicos (Caulino e argilas plásticas; feldspatos e quartzo)<sup>35,36</sup>. Essas fases foram o quartzo (SiO<sub>2</sub>), a caulinite (Al<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>4</sub>), a moscovite (KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub>), a albite (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) e a microclina (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>).

No entanto foram ainda seleccionadas algumas amostras dos pós obtidos quer pelo processo da Costa Verde quer pelo processo do DEMaC de forma a compreender se existia alguma diferença de comportamento térmico entre eles.

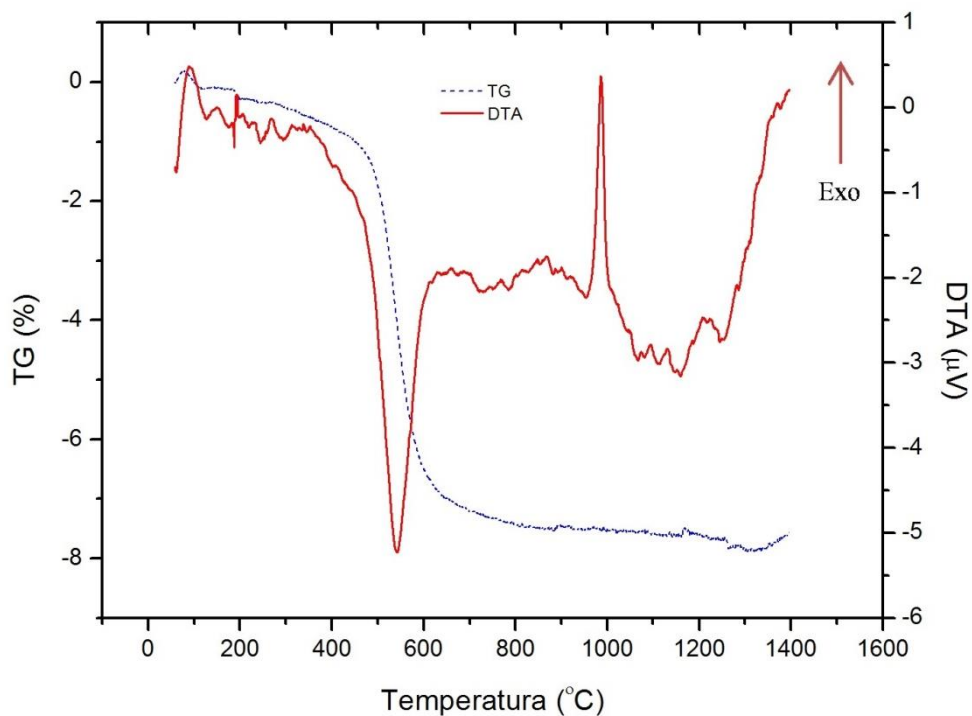
A Figura 33 e a Figura 34 representam as curvas DTA/TG de um pó produzido no DEMaC e de um pó produzido na Costa Verde, respetivamente.





**Figura 33: Curvas DTA/TG de um pó de porcelana (DP1670A1) obtido com o atomizador do DEMaC.**

Facilmente foram identificados nas curvas DTA dois picos mais acentuados e às mesmas temperaturas. Esses picos são reveladores de transformações de fase que ocorrem ao longo do processo de sinterização das respectivas peças de porcelana.



**Figura 34: Curvas DTA/TG de um pó de porcelana obtido com o atomizador da Porcelanas da Costa-Verde S.A. (CVP1580-1).**

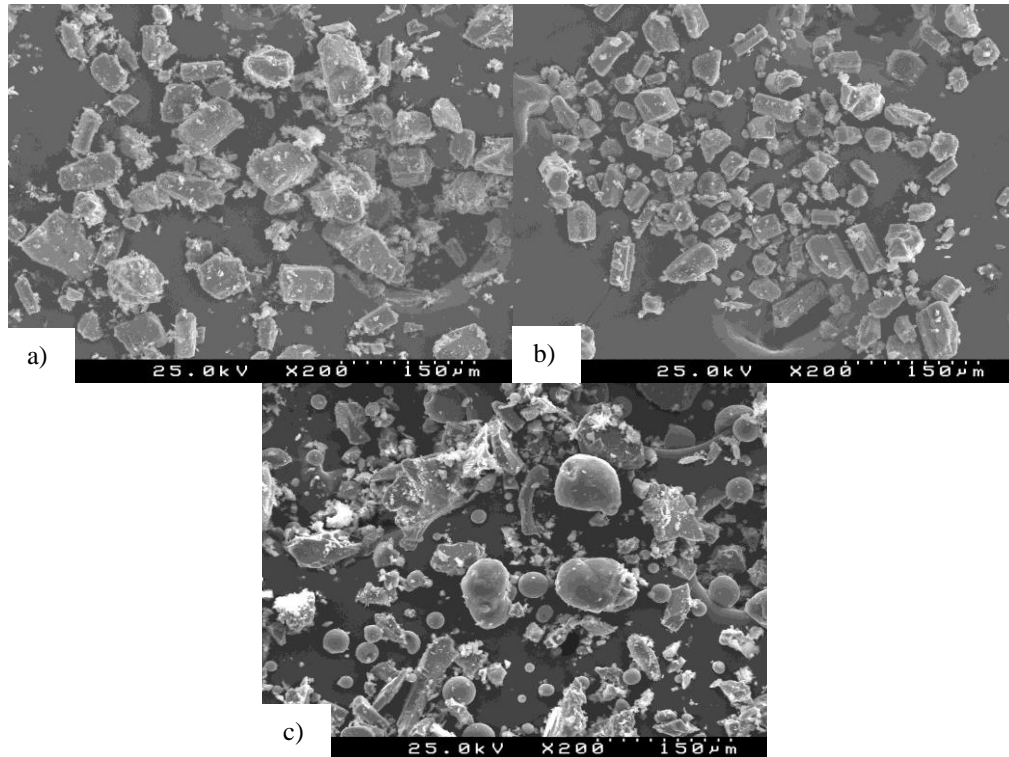
O pico endotérmico verificado entre os 550 °C e os 570 °C corresponde à desidratação da caulinite e esta resulta numa perda de massa de cerca de 6-7 % de acordo com as curvas TG. Já o pico exotérmico verificado a cerca de 990 °C deverá corresponder à transformação da metacaulinite, mais concretamente na formação de aluminosilicatos (estrutura tipo espinela) e sílica amorfa<sup>37</sup>.

### 3.2. Análise morfológica

De acordo com a literatura a morfologia dos pós a utilizar (tamanho, distribuição de tamanho e forma) é determinante na formulação de pó ajustado para 3DP. Assim foi feita uma caracterização da morfologia das partículas dos pós em estudo neste trabalho (pós comerciais e pós de porcelana Costa Verde), com o objetivo de estabelecer comparações entre os pós comerciais e os pós de porcelana e assim identificar as características ótimas para impressão 3D de porcelana.

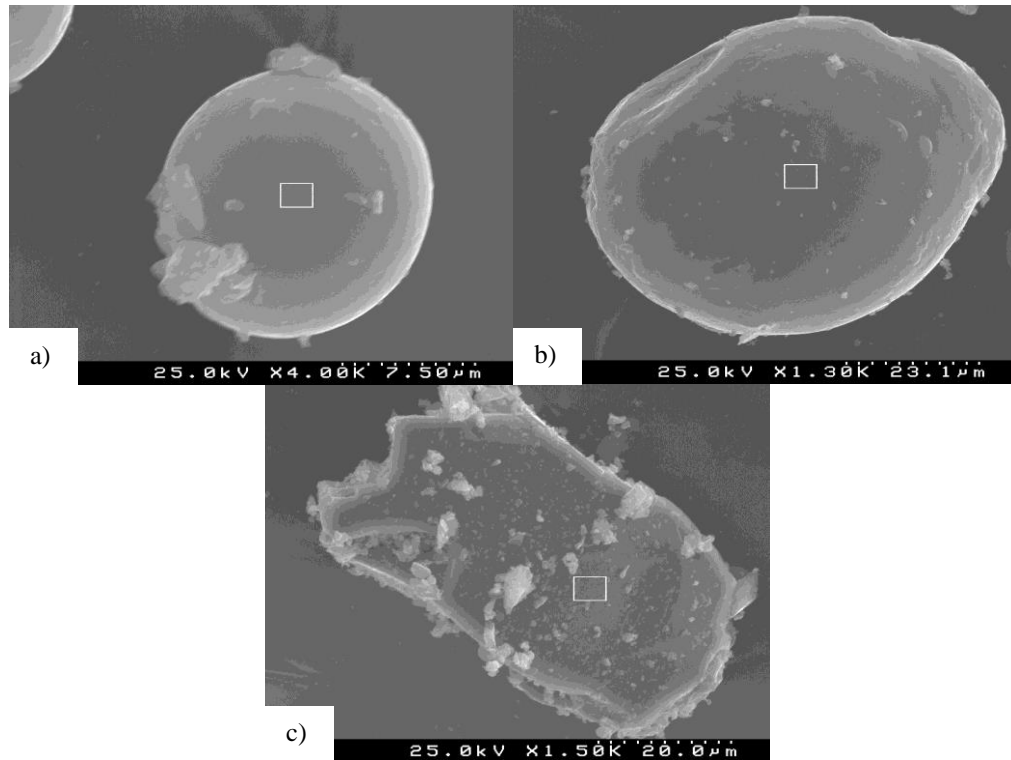
### 3.2.1. Pós comerciais

A Figura 35, apresenta três micrografias obtidas por SEM que representam os pós ZP140, ZP131 e V18 respectivamente.



**Figura 35: Micrografias obtidas por SEM dos pós comerciais em estudo. a)ZP140; b)ZP131; c)V18.**

Observando as diferentes micrografias verifica-se que os pós da ZCorporation (à base de gesso), Figura 35 a) e b), são compostos quase que exclusivamente por partículas irregulares (muitas delas facetadas). Sendo constituído à base de gesso esta morfologia é espectável. No entanto, é claro das micrografias a) e b), que o pó ZP131 é ligeiramente mais fino do que o pó ZP140. O pó V18, Figura 35 c), apresenta um misto de partículas esféricas (algumas arredondadas ou esféricas alongadas) e partículas irregulares (algumas facetadas). A análise de EDS anteriormente referida foi realizada em determinados pontos correspondentes a partículas dos diferentes tipos de forma encontrados nas micrografias obtidas para o pó V18 (Figura 36).



**Figura 36: Micrografias das partículas esféricas (a) e esféricas alongadas (b) onde foram efetuadas as análises de EDS.**

No caso das partículas esféricas de dimensões inferiores a  $10\mu\text{m}$ , como é o caso da partícula da micrografia a), Figura 36, a análise EDS identificou a presença dos seguintes elementos: silício, boro, alumínio, sódio, oxigénio e carbono. A mesma análise efetuada sobre as partículas de dimensões superiores a  $10\mu\text{m}$  e a partículas de diferentes formas evidenciaram a presença dos elementos: boro, alumínio, sódio, oxigénio e carbono. Como se constatou pela análise de DRX da Figura 25 apenas os últimos elementos (à exceção do boro) é que são os constituintes das fases identificadas para este pó, V18. No entanto, e atendendo a que nessas análises de DRX se observou uma pequena “bossa” perto dos  $20^\circ$ , característica de fases amorfas, a presença de elementos como silício e boro sugerem a possibilidade da presença de fases vítreas sob a forma de partículas esféricas inferiores a  $10\mu\text{m}$ . A sua presença na formulação deste pó comercial deverá funcionar como um elemento facilitador nas etapas de arrasto do pó da gaveta de alimentação para a gaveta de construção na impressora ZPrinter®310 e possivelmente como aditivo de sinterização destes pós de alumina.

### 3.2.2. Pós de porcelana

Da análise anterior ficou claro que pós comerciais para impressão 3D têm formas irregulares, contrariamente às características esféricas das partículas de pós destinados à prensagem de pó seco.

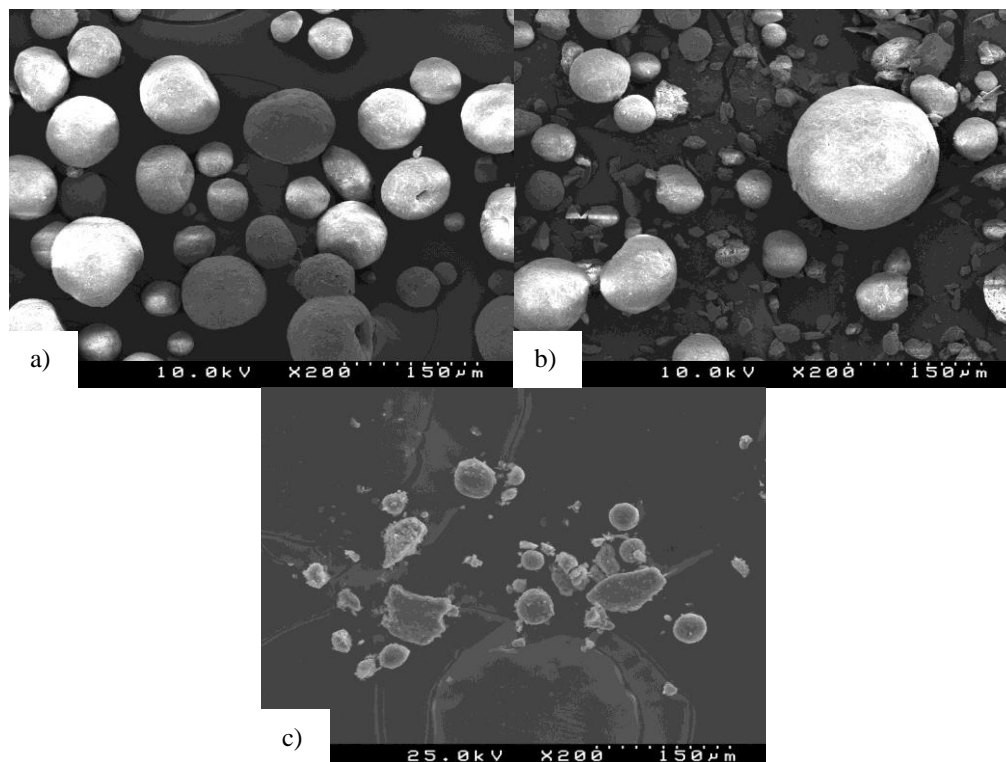
Assim, enquanto no processamento de pós por prensagem a atomização tem por finalidade a produção de grânulos esféricos de dimensões e humidade controlados para um escoamento, enchimento e compactação otimizados destes pós nos moldes, a impressão 3D requer morfologias distintas, nomeadamente formas irregulares, que garantam que não há um fácil escoamento do pó durante a impressão. Este é um resultado relevante e que, obviamente permitiu constatar que os pós atomizados diariamente na Costa Verde, otimizados para prensagem tradicional, não são adequados para impressão 3D.

Tendo em consideração que é importante para a Costa Verde manter, pelo menos por enquanto, o processamento das pastas via húmida e o recurso à atomização dos pós, procedeu-se assim ao estudo do efeito de alteração de parâmetros de atomização com o intuito de produzir pós de formas mais irregulares; isto é um misto de partículas esféricas e irregulares como é o caso do pó V18.

Suwanprateeb J. *et al*<sup>38</sup>, no seu estudo acerca da influência da preparação das matérias-primas para o fabrico de hidroxiapatite por 3DP, utilizaram duas alternativas: a atomização de uma suspensão e a moagem após secagem de parte dessa suspensão. Dai resultaram grânulos esféricos com o primeiro método, e aglomerados de partículas irregulares com o segundo método.

Como mencionado atrás neste projeto foram utilizados dois atomizadores anteriormente apresentados. O primeiro, o da empresa, permite obter partículas essencialmente esféricas, no entanto o segundo, o utilizado no DEMaC, devido ao seu bico bi-fluído tem a capacidade para produzir partículas fragmentadas.

A Figura 37 apresenta as diferenças morfológicas encontradas entre pós de porcelana produzidos nos diferentes atomizadores.



**Figura 37: Micrografias obtidas por SEM de alguns dos pós de porcelana obtidos por atomização. a)CVP1520-1; b)CVP1580-2; c)DP1600C1.**

A micrografia a), representa um dos primeiros pós obtidos por atomização na Costa Verde e apenas com bicos de 0,7 mm de diâmetro. Como se pode verificar são obtidos granulados esféricos ou esféricos alongados. Quando substituído um desses bicos por um de menor diâmetro (0,5 mm), a atomização na empresa resultou em granulados irregulares muito pequenos a acompanhar os granulados esféricos e esféricos alongados, como se pode constatar pela micrografia b).

Quanto aos pós obtidos no atomizador do DEMaC (Figura 37c), e como previsto os pós caracterizam-se por um misto de grânulos esféricos e grânulos irregulares mais próximo do que foi encontrado na análise morfológica do pó V18.

Em estudos morfológicos anteriores com recurso a ImageJ, realizaram-se medidas em conjuntos de partículas de aproximadamente 500, 1500 e até 8000 unidades<sup>39,40</sup>. Para este trabalho foi definido o intervalo [600,900] unidades para cada um dos pós em análise.

O parâmetro calculado pelo ImageJ utilizado para identificar a forma das partículas e/ou grânulos foi a razão de aspeto (RA), de acordo com a equação (3):

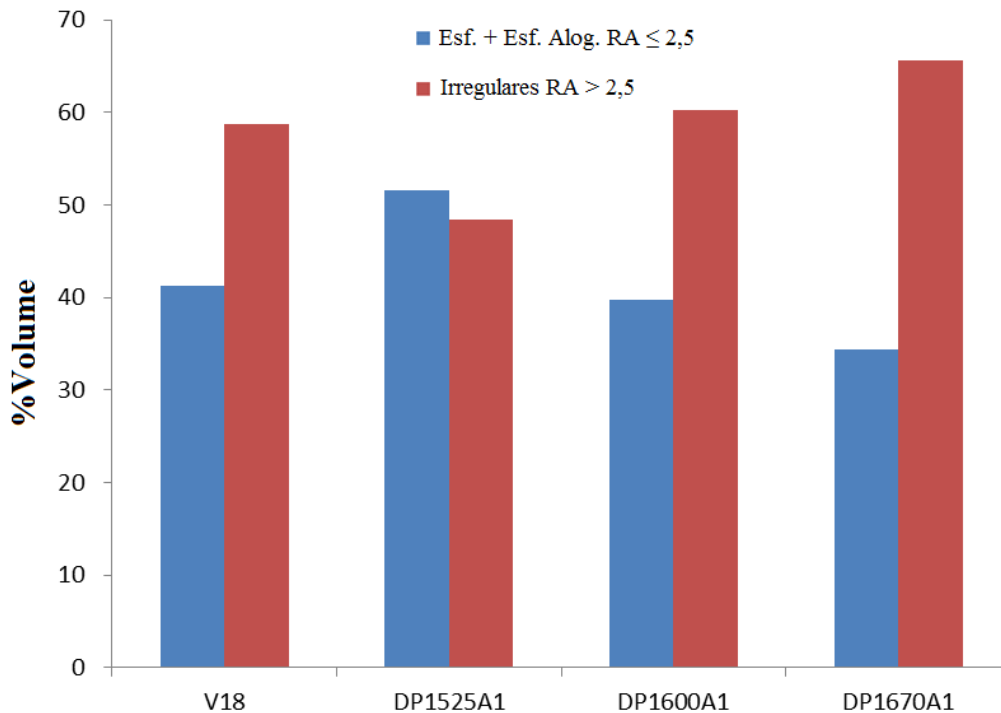
$$RA = \frac{a}{b} \quad (3)$$

onde  $a$  corresponde à maior dimensão da partícula e  $b$  à menor dimensão da partícula.

A análise das primeiras micrografias sugeriu os 3 tipos de forma referidos anteriormente: partículas esféricas, partículas esféricas alongadas (ou arredondadas) e partículas irregulares (ou facetadas). Assim foi necessário identificar quais os limites de RA para cada forma em questão. Idealmente partículas esféricas deveriam apresentar  $RA=1$ , uma vez que para a esfera  $a = b$ . No entanto ao avaliar os *Drawing* obtidos para cada micrografia e os respectivos resultados de RA, verificou-se que o limite de esfericidade deveria ser ligeiramente superior. Nesse sentido e uma vez que os pós CVP-1 aparentavam uma grande percentagem de partículas esféricas ou esféricas alongadas, recorreu-se aos seus resultados e à análise individual de cerca de 200 partículas para definir os seguintes limites:

- Partículas esféricas:  $1 < RA < 1,4$
- Partículas esféricas alongadas:  $1,4 < RA < 2,5$
- Partículas irregulares:  $RA > 2,5$

Através dos limites definidos, foi possível determinar a quantidade de partículas, grânulos e/ou aglomerados em análise e, posteriormente a sua percentagem por volume de pó. Tal como para as DG, os resultados obtidos foram analisados em relação às variações introduzidas em cada tipo de atomização. A Figura 38 representa essa resultados em termos de % em volume de partículas esféricas e esféricas alongadas com  $RA \leq 2,5$  e de partículas irregulares com  $RA > 2,5$ , para os pós DP resultantes da variação das densidades de suspensão em comparação com a mesma estimativa para o pó comercial V18.

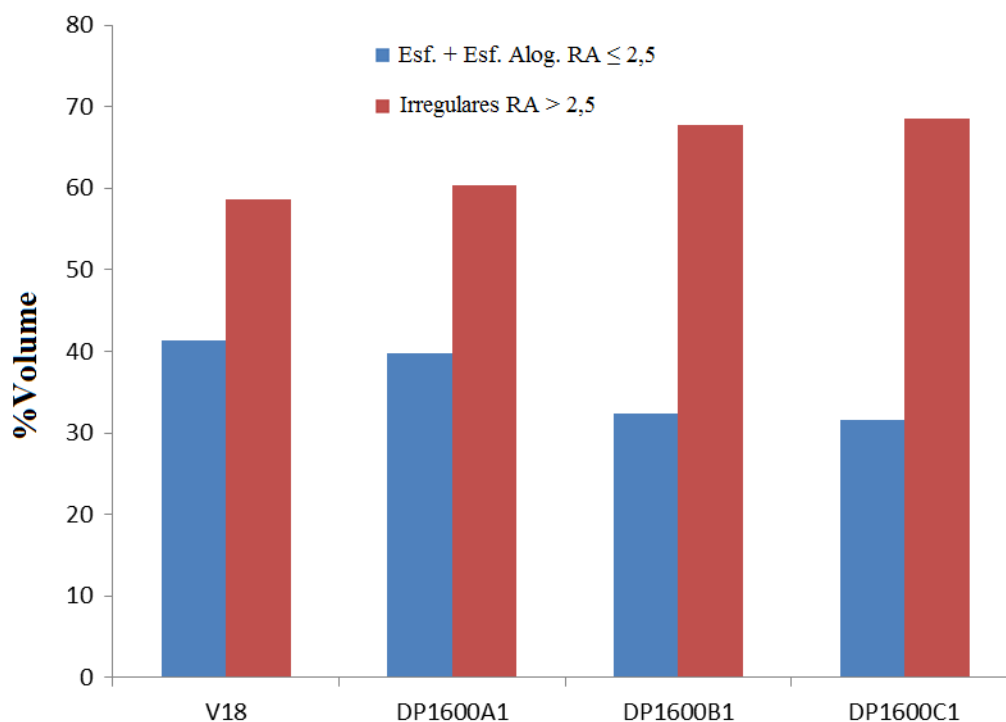


**Figura 38: Análise morfológica dos pós de porcelana DEMaC. Comparação entre os pós resultantes de suspensões de diferentes densidades e destes com o pó comercial V18.**

Dos pós em análise, o pó V18 apresenta maior volume percentual de partículas irregulares do que partículas esféricas e alongadas. Verificou-se ainda que com o aumento da densidade da suspensão nas atomizações realizadas no DEMaC, ocorre um aumento da percentagem de grânulos irregulares e, conseqüentemente uma diminuição da percentagem de grânulos esféricos e esféricos alongados. Este facto pode estar relacionado com o maior dimensionamento das gotículas e, conseqüentemente dos próprios grânulos. O aumento da concentração de sólidos por gotícula de pulverização está diretamente relacionado com a diminuição da quantidade de água a eliminar. Assim ao entrarem em contacto com as temperaturas elevadas no interior da câmara de atomização, as gotículas com menor quantidade de água tendem a secar rapidamente o que promove maior irregularidade dos grânulos, daí o aumento da percentagem de grânulos irregulares com o aumento da densidade de suspensão. De notar que o pó DP1670A1 apresenta uma % de grânulos irregulares maior do que o pó comercial V18.

Quanto à influência da variação nos diâmetros do bico interno, esta pode ser discutida observando a Figura 39.





**Figura 39: Análise morfológica dos pós de porcelana DEMaC. Comparação entre os pós resultantes da variação dos diâmetros do bico de atomização e destes com o pó comercial V18.**

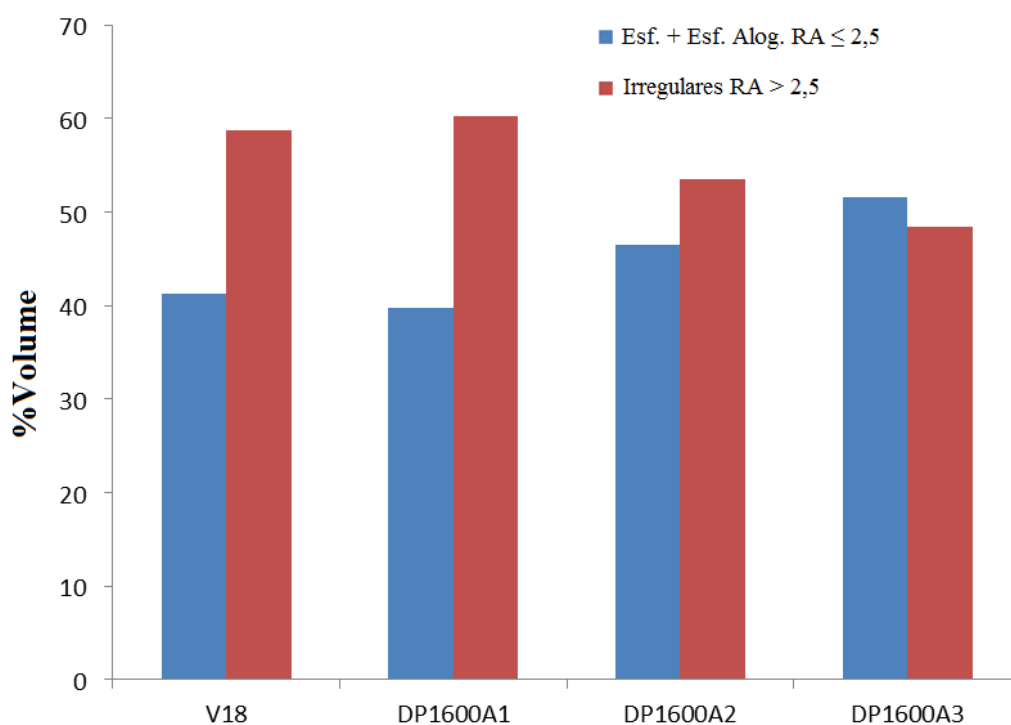
De acordo com o gráfico apresentado e como já havia ficado explícito no gráfico da Figura 38, o pó DP1600A1, apresenta uma razão de percentagem de volume de grânulos irregulares e grânulos esféricos praticamente idêntica à do pó V18.

Já as alterações promovidas nos diâmetros interno e externo do bico interno, e que se encontram especificadas na Figura 20, da secção 2 desta tese, proporcionaram um aumento de cerca de 8% da percentagem de grânulos irregulares em relação quer ao pó DP1600A1 quer em relação ao pó V18. No entanto apesar das proporções das partículas com diferentes razões de aspeto ser semelhante entre os pós correspondentes a estas alterações no bico interno, as suas DG como se verá nos subcapítulos seguintes, revelam dimensões consideravelmente diferentes entre os mesmos.

No caso da atomização B1, para a qual a variação entre % volúmica de grânulos esféricos e irregulares é das maiores, o aumento da percentagem de grânulos irregulares poderá estar relacionado com o mesmo motivo que levou à redução do tamanho de grânulo revelado pela respetiva DG; ou seja a diminuição do diâmetro interno do bico provoca não só a diminuição no tamanho das gotículas como também uma dispersão menor do seu “chuveiro” de pulverização. Assim, a quantidade de gotículas que atingem temperaturas de ar mais elevadas aumenta e como tal maior é a percentagem de grânulos com menor tempo de secagem e, conseqüentemente maior irregularidade na sua forma. Já para a atomização C1, o aumento da percentagem de grânulos

irregulares deverá estar relacionado com a pressão utilizada (5,2 a 8 bar). O aumento das gotículas resultante da diminuição do diâmetro externo do bico interno, levou a um aumento da pressão de ar necessária para que essas mesmas gotículas fossem pulverizadas no interior da câmara de atomização. Desse modo a maior pressão utilizada deverá ter provocado maior fragmentação dos grânulos.

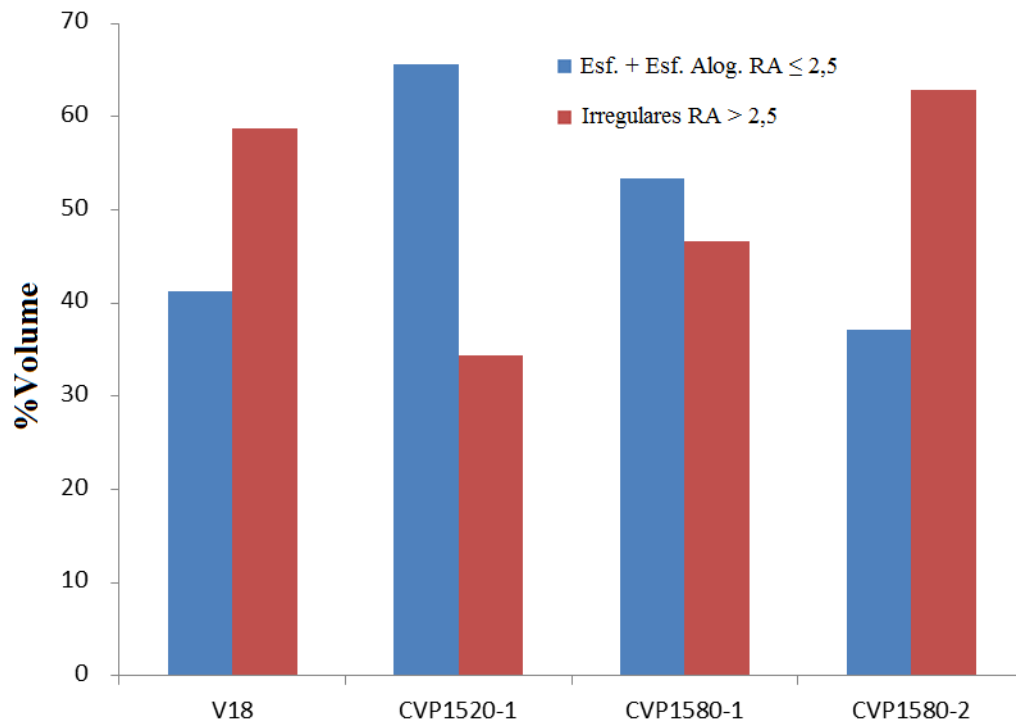
Relativamente à variação da espessura das anilhas utilizadas no interior do bico de atomização, a análise da forma dos pós atomizados é apresentada na Figura 40



**Figura 40: Análise morfológica dos pós de porcelana DEMaC. Comparação entre os pós resultantes da variação de espessura das anilhas do bico de atomização e destes com o pó comercial V18.**

Mais uma vez em relação ao pó comercial V18 e ao pó DP1600A1, verificou-se que a alteração promovida na atomização com o aumento da espessura das anilhas provocou uma tendência e variação nas respetivas razões de percentagem em volume de grânulos irregulares e esféricos. Este aumento de espessura promove um aumento do volume da câmara interna do bico, funcionando esta câmara como um canal de pulverização semelhante ao de um bico de pressão. Assim, ocorre uma desaceleração das gotículas e, conseqüentemente uma menor desintegração destas, favorecendo a formação de grânulos mais esféricos. As próprias temperaturas a que ocorre a evaporação são mais baixas, fruto do menor alcance do “chuveiro” de pulverização. A temperaturas mais baixas o processo de secagem é mais lento e como tal favorece também uma maior esfericidade dos grânulos.

Por outro lado, e tal como já havia sido referido, os pós atomizados na empresa com os 3 bicos de 0,7 mm de diâmetro da pastilha apresentam maior percentagem de grânulos esféricos e esférico alongados, tendo a alteração de um dos bicos para um diâmetro inferior provocado um aumento significativo de grânulos irregulares. Este facto é confirmado pela análise da Figura 41.



**Figura 41: Análise morfológica dos pós de porcelana CV. Comparação entre os pós CV e entre estes e o pó comercial V18.**

Verifica-se para os pós CVP um aumento da percentagem de grânulos irregulares com o aumento da densidade de suspensão. Este aumento de grânulos irregulares é justificado também pelo aumento da concentração de sólidos nas gotículas pulverizadas, tal como nos pós obtidos no DEMaC pela variação da densidade de suspensão. Gotículas de maiores dimensões proporcionam tempos de evaporação mais baixos e como tal grânulos com formas mais irregulares. Quanto à alteração promovida no diâmetro da pastilha de um dos bicos de pressão, o aumento da percentagem de grânulos irregulares deverá acompanhar a possível diminuição da dimensão dos mesmos, resultante desse menor diâmetro da pastilha. Tal como na atomização B1, a dispersão do “chuveiro” de pulverização é menor e o número de gotículas que sofrem rápida evaporação aumenta. Assim surgem mais irregularidades na forma dos grânulos obtidos.

### 3.3. Distribuição granulométrica

A caracterização dos pós para impressão passa também pela quantificação do tamanho médio dos pós e sua distribuição granulométrica.

Os resultados obtidos de tamanho médio de partícula e distribuição de tamanhos determinados pelo *Coulter Fluid Module LS*, para os pós comerciais encontram-se representados na Figura 42.

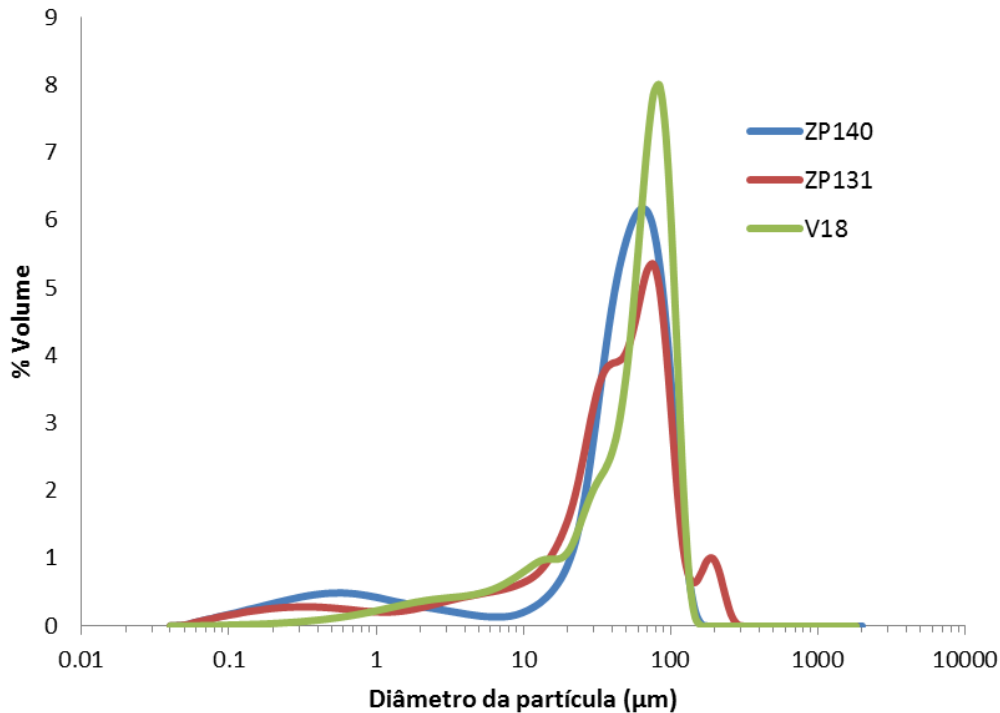


Figura 42: Distribuição granulométrica dos pós comerciais obtida por Coulter.

De uma forma geral estas distribuições granulométricas são caracterizadas por distribuições bimodais, com um pico centrado em 100  $\mu\text{m}$  e um segundo pico centrado abaixo de 1  $\mu\text{m}$ . Um outro elemento comum aos 3 pós é o facto da dimensão das suas partículas ser inferior a 100  $\mu\text{m}$  na sua grande maioria. Este aspeto é bastante importante para a espessura das camadas no processo de impressão. Isto porque distribuições deste género vão de encontro à teoria de Sachs, anteriormente mencionada, para a espessura de cada camada<sup>25</sup>. Além disso um dos parâmetros fixos da 3DP numa Zprinter®310 é precisamente a espessura das suas camadas, que deve corresponder a 100  $\mu\text{m}$ . Logo, um pó com elevada percentagem de partículas com dimensões inferiores a 100  $\mu\text{m}$ , cumpre um bom requisito para o sucesso na 3DP.

Os pós comerciais ZP apresentam características granulométricas muito semelhantes, embora o pó ZP131 apresente um pico de relativa pequena intensidade situado na região de 200  $\mu\text{m}$  que indica a

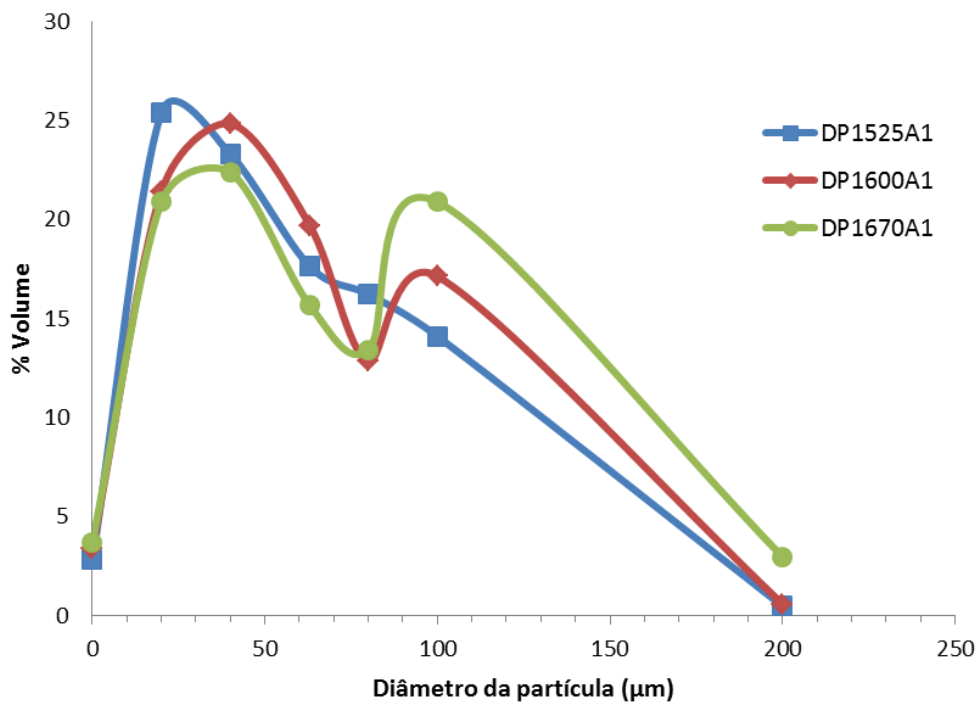
presença de partículas de maiores dimensões, possivelmente aglomerados de partículas mais pequenas. De facto a menor percentagem de partículas próximas dos 100  $\mu\text{m}$  confirma a observação apresentada anteriormente, de que o pó ZP131 tem partículas de dimensões inferiores às do pó ZP140.

Já os pós de porcelana atomizados no DEMaC, não permitiram obter resultados credíveis pela técnica do Coulter. Isto porque os pós de porcelana obtidos por atomização consistem em enormes quantidades de grânulos, que são constituídos por várias partículas correspondentes às matérias-primas utilizadas para a produção da suspensão. Esses grânulos ao entrarem em contacto com o meio dispersante utilizado neste ensaio, a água, desaglomeram; impedindo assim que se obtenha uma análise real da distribuição granulométrica do granulado do pó atomizado.

Deste modo a solução encontrada, foi o recurso a uma bateria de peneiros com vibração, por forma a obter curvas de DG correspondentes aos pós atomizados. O pó existente em cada peneiro no final da peneiração foi pesado, tendo-se calculado à posteriori a percentagem por quantidade de massa de pó em cada peneiro. Como se verificou no subcapítulo 1.3.2, o produto recolhido de cada processo de atomização realizado no aparelho do DEMaC, dividiu-se em pó grosso e pó fino. Por esse motivo, os testes de peneiração foram realizados para amostras, quer de pó fino quer de pó grosso, para cada tipo de pó obtido. Contudo verificou-se que as DG obtidas para as amostras de pó grosso, apresentam uma enorme percentagem de grânulos com dimensões superiores a 150  $\mu\text{m}$ , ao contrário das DG das amostras de pó fino, onde se verificou uma maior percentagem de grânulos de dimensões muito próximas ou muito inferiores a 150  $\mu\text{m}$ . Facilmente se compreendeu que a gama de pó obtida neste processo de atomização, a utilizar na 3DP deveria ser a gama de pó fino, uma vez que esta é a que apresenta características dimensionais mais próximas das verificadas para os pós comerciais.

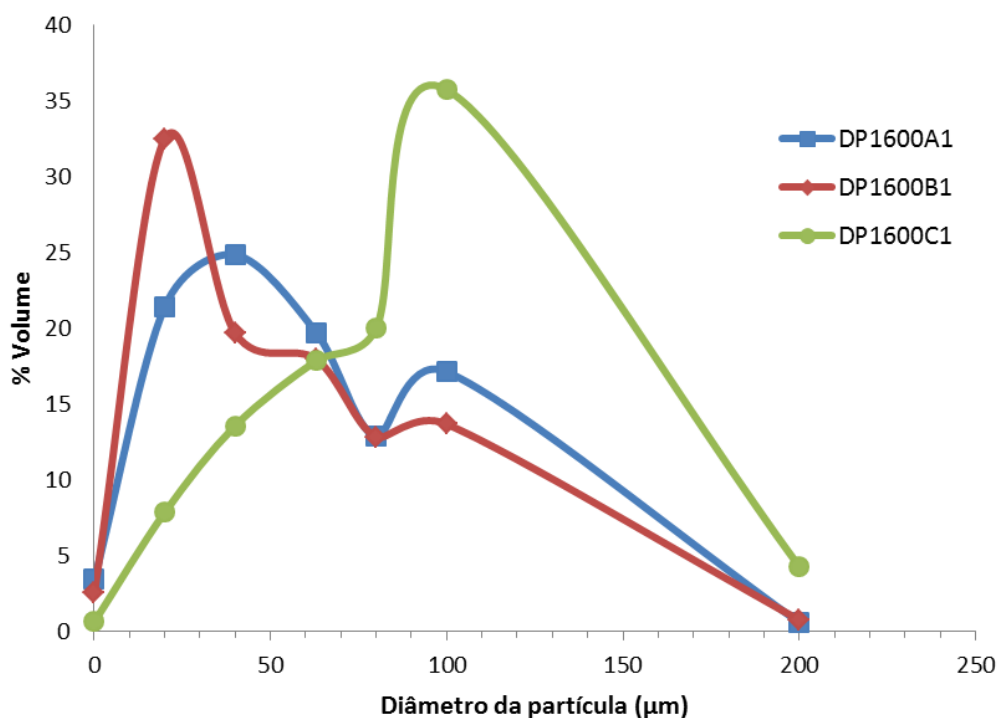
Assim são apresentadas as curvas resultantes das DG dos pós finos por forma retirar algumas conclusões acerca da influência das alterações promovidas no atomizador do DEMaC. Como já foi dito, as 3 alterações promovidas correspondem à variação da densidade da suspensão a atomizar, à variação dos diâmetros interno e externo do bico de atomização e à variação da espessura das anilhas do bico de atomização.

A sua influência nas DG é apresentada na Figura 43, Figura 44 e Figura 45 respetivamente.



**Figura 43: Distribuição granulométrica de pós de porcelana atomizados no DEMaC, variando apenas a densidade da suspensão.**

Como se pode verificar, foram atomizados 3 pós a partir de suspensões com 1525, 1600 e 1670 g/dm<sup>3</sup> de densidade. As DG dos pós são bastante idênticas e cumprem os requisitos verificados nos pós comerciais, ou seja tratam-se de bimodais com uma grande percentagem de grânulos com dimensões inferiores a 100 µm. As curvas são caracterizadas por 2 picos. O primeiro corresponde a grânulos de menores dimensões (entre os 20 e os 50 µm, aproximadamente) e o segundo a grânulos de maiores dimensões ou ligeiramente maiores que os anteriores (entre os 80 e os 120 µm, aproximadamente). Verifica-se assim que o aumento da densidade promove uma diminuição na percentagem dos grânulos menores e um aumento da percentagem dos grânulos maiores. Este resultado era espectável uma vez que uma suspensão de maior densidade à partida resulta em gotículas pulverizadas com maior percentagem de sólidos, que quando em contacto com o ar quente dão origem a grânulos com maiores dimensões.

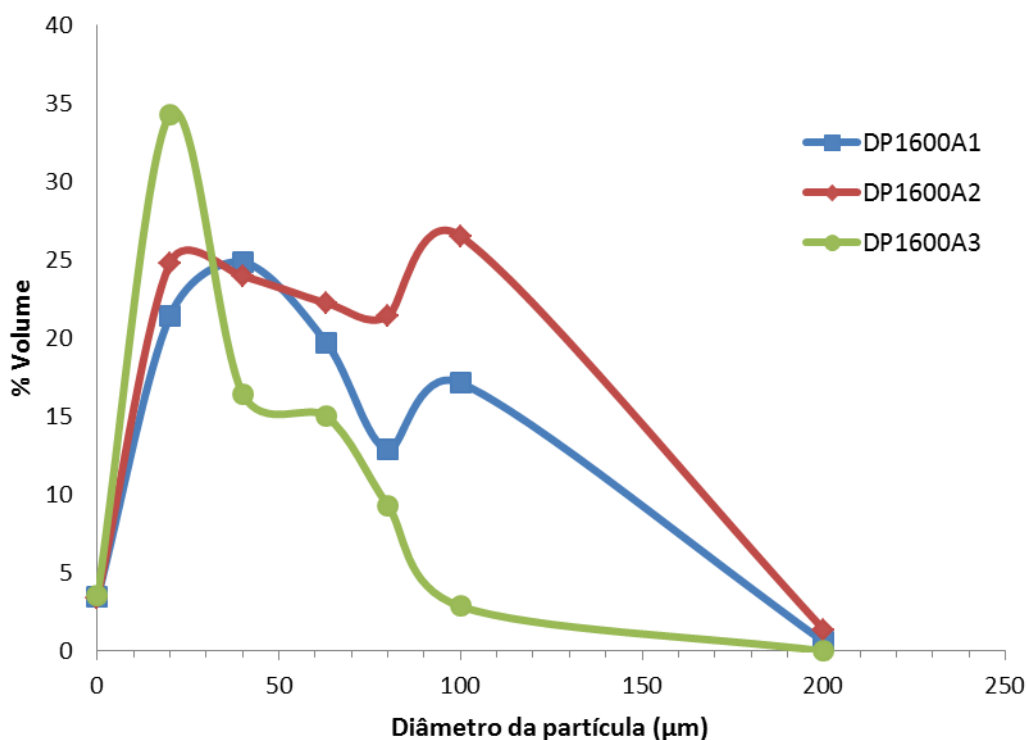


**Figura 44: Distribuição granulométrica de pós de porcelana atomizados no DEMaC, variando apenas os diâmetros do bico de atomização.**

Mantendo a densidade de  $1600 \text{ g/dm}^3$  para as suspensões a atomizar, foram efetuadas 3 atomizações variando o diâmetro interno ou o diâmetro externo do bico de atomização de acordo com as especificações apresentadas na Figura 20. Desse modo verificou-se através da análise das respectivas DG, que a diminuição do diâmetro interno promove um aumento considerável da percentagem dos grânulos menores (entre os 10 e os 40  $\mu\text{m}$ , aproximadamente) e uma redução da percentagem dos grânulos maiores – Atomização B1. Por outro lado, quando a variação ocorre no diâmetro externo verifica-se o efeito contrário de acordo com a DG do pó resultante, ou seja, a percentagem dos grânulos maiores (entre os 80 e os 130  $\mu\text{m}$ ) aumenta, enquanto a percentagem dos grânulos menores diminui – Atomização C1.

No caso da atomização B1, o aumento da percentagem dos grânulos de menores dimensões era expectável uma vez que um diâmetro menor do bico, leva à criação de gotas menores e como tal quando estas entram em contacto com o ar quente no interior da câmara de atomização proporcionam também grânulos menores. Já no caso da atomização C1, o que acontece é um aumento do volume da câmara interna do bico onde a suspensão e o ar sob pressão, entram em contacto. Este aumento de volume provocado pela diminuição do diâmetro externo do bico interno, faz com que exista maior espaço para o crescimento da gota antes desta ser impulsionada para o interior da câmara de atomização. Assim sendo uma gota de maior dimensão ao entrar em contacto com o ar quente resulta numa partícula de maior dimensão. Outra possível explicação para este

facto é a desaceleração da gota provocada pela maior abertura para a saída do ar comprimido, o que para o mesmo fluxo de ar resulta numa menor desintegração da mesma, daí a maior dimensão obtida para os grânulos secos.



**Figura 45: Distribuição granulométrica de pós de porcelana atomizados no DEMaC, variando apenas a espessura das anilhas do bico de atomização.**

Mais uma vez, mantendo constante a densidade de suspensão nos  $1600 \text{ g/dm}^3$ , foram efetuadas as 3 atomizações variando a espessura das anilhas do bico de acordo com a Figura 20. Como referido anteriormente, foram utilizadas 2 anilhas, com 0,65 mm e 1 mm de espessura respetivamente. Assim foram realizadas 3 atomizações: uma para cada anilha e uma terceira com as duas em simultâneo.

Tal como nas variações anteriores, o termo de comparação utilizado para esta variação foi a atomização DP1600A1, onde se recorreu à anilha de 0,65 mm. Da análise da Figura 45, pode verificar-se que a substituição da anilha de 0,65 mm pela anilha de 1 mm, correspondente à atomização A2, proporcionou uma DG que apesar de bimodal, aparenta maior homogeneidade entre as dimensões dos seus granulados. No entanto, quando se utilizaram as duas anilhas em simultâneo (uma sobre a outra) – atomização A3 – verificou-se uma DG semelhante à da atomização B1 anteriormente discutida.



Recordando a Tabela 9, pode constatar-se que o controle da pressão de ar para estas atomizações foi mais complicado. O difícil controle da pressão de ar durante o processo de atomização resultou do aumento do volume da câmara interna do bico e permite explicar as alterações verificadas nas respetivas DG.

No caso da atomização A2 a pressão de ar praticada variou entre os 3 e os 5 bar o que terá contribuído para uma menor aceleração das gotículas formadas e, conseqüentemente, uma menor desintegração das mesmas e dos grânulos daí resultantes. Quanto à atomização A3, a pressão de ar praticada variou entre os 5,5 e os 7 bar o que significa uma maior aceleração das gotículas formadas e, como tal uma maior desintegração das mesmas levando a um aumento dos grânulos de dimensões muito pequenas.

Foi ainda testada a atomização com a adição de uma outra anilha de 1 mm. Essa adição implicou uma espessura total de anilhas de 2,65 mm o que levou a um aperto do bico mais curto. Por esse motivo durante esse teste ocorreram fugas da suspensão precisamente pelo aperto do bico. Ficou assim definida a espessura de 1,65 mm como o limite máximo de espessura das anilhas para atual geometria do bico.

### 3.4. Caracterização física

#### 3.4.1. Área superficial específica e densidade

Os valores de área superficial específica - ASE e densidade dos pós comerciais e dos pós de porcelana produzidos por atomização encontram-se apresentados nas tabelas Tabela 11 e Tabela 12.

**Tabela 11: Área superficial específica e densidade de pós comerciais – A; e pós de porcelana atomizados na empresa - B.**

A			B		
Pó	ASE (m <sup>2</sup> /g)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	Pó	ASE (m <sup>2</sup> /g)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )
V18	14,87 ± 0,41	2,916 ± 0,004	CVP1520-1	n.d.	2,706 ± 0,005
ZP140	2,61 ± 0,20	2,572 ± 0,005	CVP1580-1	n.d.	2,699 ± 0,005
ZP131	2,55 ± 0,21	2,716 ± 0,005	CVP1580-2	n.d.	2,704 ± 0,005

**Tabela 12: Área superficial específica e densidade de pós de porcelana atomizados no DEMaC.**

Pó	ASE (m <sup>2</sup> /g)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )
<b>DP1525A1</b>	10,49 ± 0,66	2,689 ± 0,005
<b>DP1600A1</b>	7,97 ± 0,49	2,679 ± 0,005
<b>DP1670A1</b>	11,17 ± 0,72	2,670 ± 0,005
<b>DP1600A2</b>	8,79 ± 0,59	2,696 ± 0,005
<b>DP1600A3</b>	9,69 ± 0,63	2,716 ± 0,005
<b>DP1600B1</b>	10,40 ± 0,70	2,719 ± 0,005
<b>DP1600C1</b>	11,33 ± 0,76	2,713 ± 0,005

Como se pode verificar, a densidade dos pós de porcelana é praticamente idêntica entre eles, sendo também idêntica à densidade do pó comercial ZP131. Os restantes pós comerciais apesar de apresentarem uma densidade ligeiramente diferente, esta continua a ser bastante próxima da obtida para os pós de porcelana e para o pó ZP131.

Quanto à ASE verificou-se uma diferença maior entre os resultados obtidos. No caso dos pós comerciais nota-se uma enorme diferença entre os pós comerciais da ZCorporation e o pó da empresa Viridis. Como se verificou pela análise da Figura 42, a DG entre estes três pós não difere muito, o que significa que esta diferença poderá ser explicada por erros de medida provocados por porosidade intrapartículas.

Também no caso dos pós de porcelana apesar dos resultados obtidos não apresentarem diferenças tão acentuadas, estes não permitem identificar qualquer tipo de influência proporcionada pelas alterações realizadas no processo de atomização utilizado, nesta característica específica dos pós. Tal como foi dito anteriormente, o produto da atomização apresenta-se sob a forma de pó, em granulados ou aglomerados de granulados mais pequenos. Esses granulados ou grânulos são constituídos pelas diferentes partículas das diferentes matérias-primas inicialmente misturadas em suspensão. Assim a probabilidade de existir porosidade à superfície desses grânulos varia consoante a dimensão dos mesmos e disposição dessas partículas em cada um dos grânulos. Essa mesma porosidade poderá também explicar possíveis erros de medida na análise B.E.T. realizada para os pós de porcelana e assim os resultados apresentados na Tabela 12.

### **3.4.2. Fluxo de escoabilidade e fator de compactação**

De acordo com a revisão bibliográfica, apresentada no subcapítulo 1.4.1, a escoabilidade e a compactação são duas das principais características dos pós para impressão devido à sua influência na formação de camadas de impressão homogêneas e mais ou menos densas.

O fator de compactação trata-se de uma razão entre a compactação inicial e a compactação após as solicitações mecânicas. Assim sendo, uma vez que a compactação inicial depende do método de deposição do pó, a escoabilidade terá um peso importante no cálculo desta razão.

Assim foram realizadas medidas de fluxo de escoabilidade e fator de compactação para os pós comerciais, sendo os seus resultados apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13: Comparação do fluxo de escoabilidade e fator de compactação entre pós comerciais.**

<b>Pó</b>	<b><math>Fl_{esc}</math></b> (ml/s)	<b>FC</b> (u.a.)
<b>V18</b>	2,53	1,21
<b>ZP140</b>	n.d.	1,24
<b>ZP131</b>	n.d.	1,25

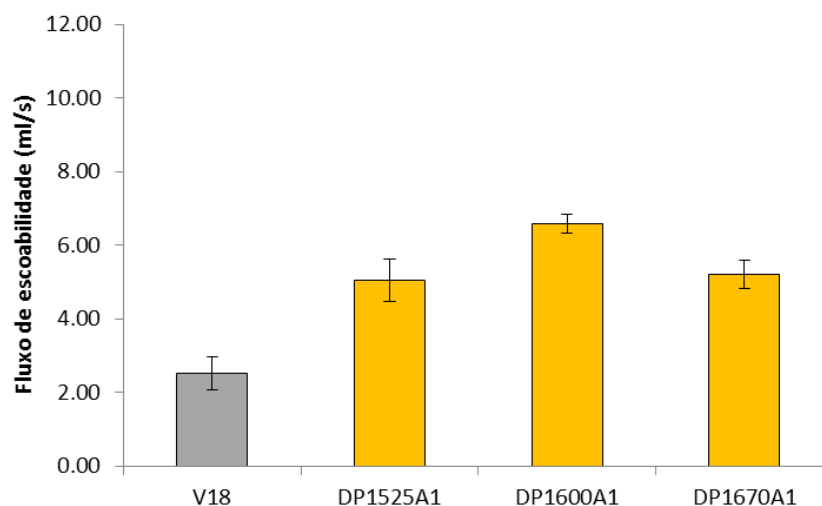
Apenas foi possível determinar o  $Fl_{esc}$  para o pó V18, uma vez que para a abertura do funil utilizado neste trabalho as partículas dos pós da ZCorporation acomodam-se de tal forma que não escoam. Este é por si só um dado relevante, que mais uma vez confirma que as características dos pós para impressão são muito diferentes das características dos pós para prensagem, em termos de escoabilidade. Apesar disto foi ainda possível determinar o FC para todos os pós comerciais. O pó com um valor de FC mais alto entre os 3 analisados foi o ZP131. De acordo com a análise da morfologia bem como com as DG, o pó ZP131 corresponde ao pó que, de entre os 3 pós comerciais, apresenta maior percentagem de partículas de menores dimensões e, que não aparenta possuir partículas arredondadas ou esféricas. O pó ZP140 que apresenta um FC muito próximo do ZP131 difere deste apenas na maior dimensão das suas partículas. No entanto é precisamente a irregularidade das partículas de ambos os pós, bem como o seu maior FC que justificam a impossibilidade de averiguar qual a sua escoabilidade, pelo método usado neste trabalho. Estes valores de FC, mais concretamente o do pó ZP131, eram expectáveis uma vez que tal como foi referido por Utela *et al*, no seu artigo de revisão, as partículas de menores dimensionais tendem a acomodar-se facilmente entre as partículas de maiores dimensões promovendo a formação de camadas mais densas ao longo do processo de 3DP<sup>23</sup>.

Dos pós comerciais, aquele que revelou menor FC foi o V18. Este facto deriva da maior percentagem de partículas de dimensões próximas dos 100  $\mu\text{m}$ , comparativamente à percentagem de partículas de dimensões inferiores a 50  $\mu\text{m}$ , bem como da presença em grande quantidade de partículas esféricas ou partículas esféricas alongadas. Estas características não promovem a compactação, levando à formação de camadas menos densas durante o processo de impressão, no entanto permitiram calcular um  $Fl_{esc}$  de aproximadamente 2,53 ml/s. Deste modo é possível

afirmar que o pó V18 apesar da menor compactação deverá garantir um espalhamento sobre a gaveta de construção da impressora 3D mais facilitado do que no caso dos pós da ZCorporation.

Atendendo a que, para além da proximidade em termos de composição, as características morfológicas do pó V18 são semelhantes às dos pós de porcelana devido à sua mistura de partículas esféricas com partículas irregulares, este foi o pó comercial selecionado como termo de comparação relativamente aos testes de fluxo de escoabilidade e fator de compactação efetuados para os pós de porcelana, preparados sob diferentes condições.

A influência da variação da densidade de suspensão efetuada no processo de atomização do aparelho do DEMaC, nas características de escoabilidade e compactação dos respetivos pós, está representada na Figura 46 e na Figura 47 e os resultados obtidos comparados com o comportamento do pó V18.

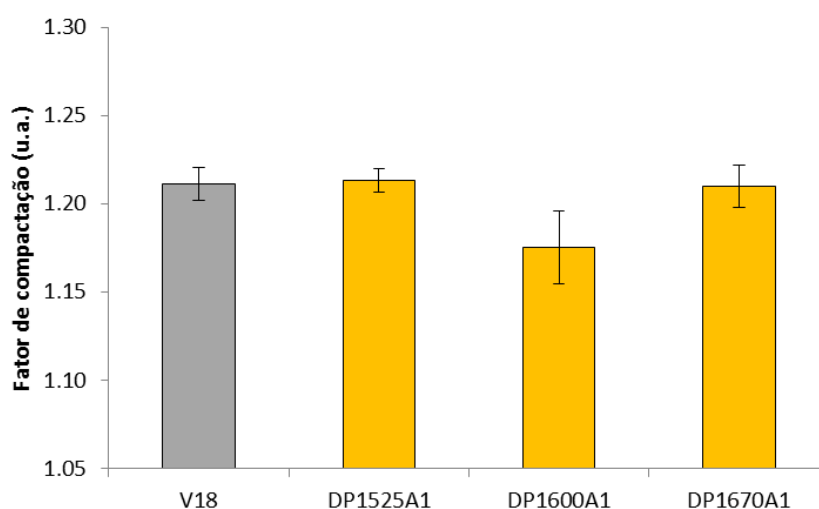


**Figura 46: Fluxo de escoabilidade determinado experimentalmente para os pós DEMaC. Comparação entre os pós resultantes de suspensões de diferentes densidades e destes com o pó comercial V18.**

Da análise da Figura 46, verifica-se que de uma forma geral a escoabilidade dos pós de porcelana é maior do que a do pó comercial V18. Constatou-se ainda, que para o pó resultante da menor densidade de suspensão e o pó resultante da maior densidade de suspensão, se obtiveram valores muito próximos de escoabilidade. O pó de densidade de suspensão intermédia o DP1600A1, apresentou um fluxo médio de escoabilidade mais elevado do que os outros dois bem como do próprio pó comercial V18. Como foi apresentado anteriormente, os resultados obtidos para a DG destes 3 pós revelaram um aumento da percentagem de grânulos de maiores dimensões (mais próximo dos 100  $\mu\text{m}$ ) com o aumento da densidade de suspensão e a análise morfológica dos mesmos pós revelou um aumento da percentagem de partículas irregulares também com o aumento da densidade de suspensão. Assim sendo era expectável que o  $Fl_{esc}$  diminui-se com o aumento da

densidade de suspensão. No entanto a variação verificada não é linear. Se no caso do pó DP1525A1 o entrave ao escoamento do material é a grande quantidade de grânulos muito finos, cuja tendência é formar aglomerados que dificultam o movimento uns dos outros, no caso do pó DP1670A1 o entrave ao escoamento do material resulta da maior irregularidade dos seus grânulos, existindo assim maior atrito entre estes e, como tal maior dificuldade de movimento destes e por isso menor escoabilidade. Quanto ao pó DP1600A1, o facto de possuir na sua DG maior percentagem de grânulos de maiores dimensões comparativamente com o pó DP1525A1, terá contribuído para o aumento da escoabilidade, apesar de existir também maior percentagem de grânulos irregulares comparativamente com o mesmo pó. No entanto, comparativamente com o pó DP1670A1 o mesmo não acontece.

Assim poder-se-á dizer que algures entre os 1600 e os 1670  $\text{g/dm}^3$  de densidade de suspensão existirá valor de densidade de suspensão que permitirá obter um pó cujas percentagem de grânulos de maiores dimensões e percentagem de grânulos irregulares coincidam num limite de afetação quer do  $Fl_{esc}$ , quer do FC, como se pode verificar pela Figura 47, quer ainda da ASE. Como foi dito anteriormente o erro na análise de BET provocado pela irregularidade dos grânulos parece ocorrer apenas para o pó DP1670A1 e não para o pó DP1600A1.



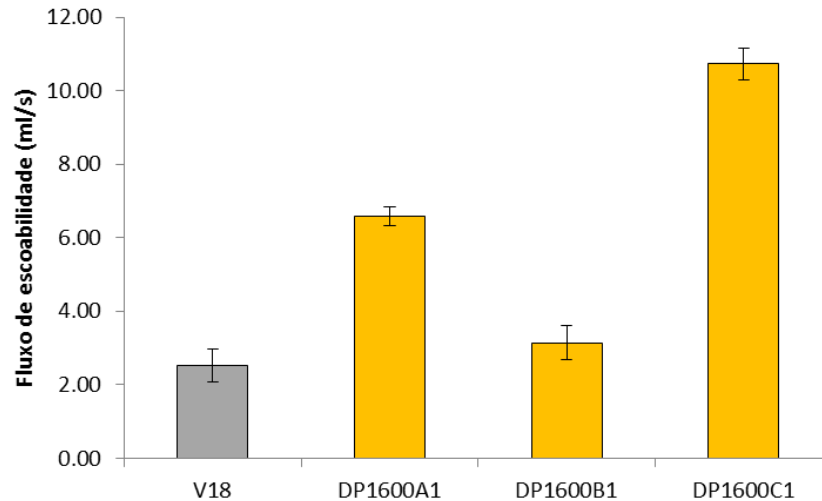
**Figura 47: Fator de compactação determinado experimentalmente para os pós DEMaC. Comparação entre os pós resultantes de suspensões de diferentes densidades e destes com o pó comercial V18.**

Como seria de esperar estes valores são mais ou menos inversos aos resultados obtidos para o  $Fl_{esc}$ . Isto porque a escoabilidade afeta diretamente a compactação inicial do pó e como tal quanto maior for a escoabilidade do pó, maior será a compactação inicial e conseqüentemente menor será o FC. Assim os motivos encontrados para justificar a maior escoabilidade do pó

DP1600A1 comparativamente com os outros dois, são os mesmos que permitem explicar o menor FC e vice-versa.

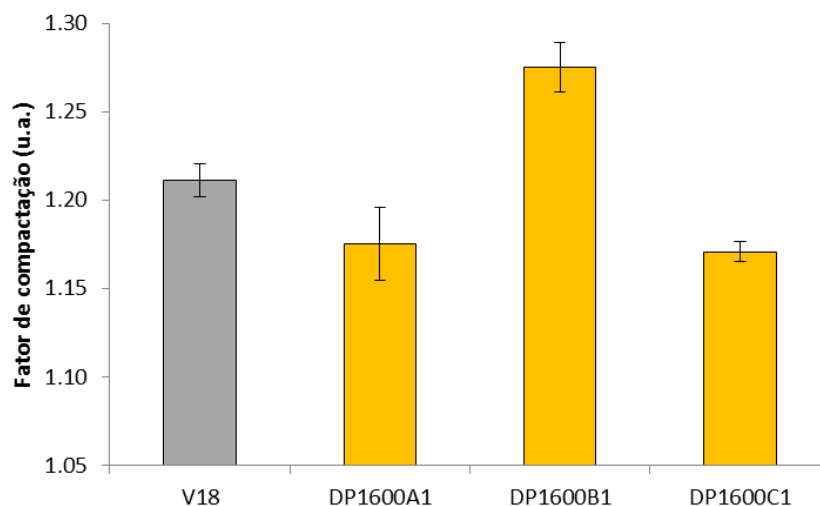
Comparando com os resultados obtidos para o pó V18 tanto de  $Fl_{esc}$ , como de FC, os pós que apresentam resultados mais próximos são os pós DP1525A1 e DP1670A1.

A Figura 48 e a Figura 49, representam os resultados obtidos para os pós resultantes da variação no diâmetro do bico interno.



**Figura 48: Fluxo de escoabilidade determinado experimentalmente para os pós de porcelana DEMaC. Comparação entre os pós resultantes da variação do diâmetro do bico de atomização e destes com o pó comercial V18.**

Comparativamente com os pós referência, o pó V18 e o pó DP1600A1, verificou-se que o pó correspondente à atomização B1 resultou num  $Fl_{esc}$  mais próximo do obtido para o pó comercial, enquanto que o pó correspondente à atomização C1 resultou num valor de  $Fl_{esc}$  muito superior ao verificado quer para o pó comercial quer para o pó de porcelana. Estes resultados vão de encontro aos valores de DG para cada um destes pós. O baixo valor de  $Fl_{esc}$  verificado para o pó DP1600B1 resultou da maior percentagem de grânulos muito finos (próximos dos 20  $\mu\text{m}$ ). Já a maior percentagem de grânulos de maiores dimensões (superiores a 100  $\mu\text{m}$ ) permite justificar o elevado valor de  $Fl_{esc}$  verificado uma vez que o espaço existente entre os grânulos é superior e como tal o seu movimento ao longo do funil fica facilitado.

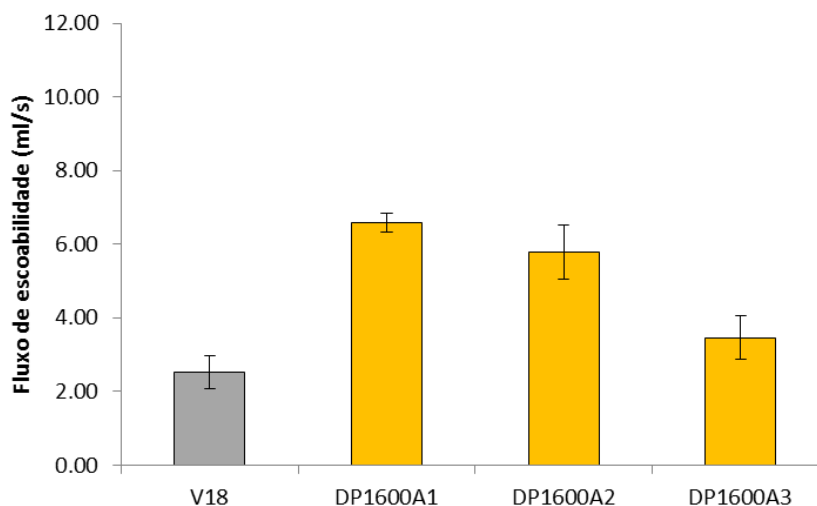


**Figura 49: Fator de compactação determinado experimentalmente para os pós de porcelana DEMaC. Comparação entre os pós resultantes da variação do diâmetro do bico de atomização e destes com o pó comercial V18.**

Os resultados obtidos para o FC, foram também coincidentes com o que era esperado. Tal como já vimos existe uma proporcionalidade inversa entre o  $Fl_{esc}$  e o FC. Assim o pó com menor  $Fl_{esc}$ , DP1600B1, corresponde ao maior valor de FC, e o pó com maior  $Fl_{esc}$ , DP1600C1, corresponde ao menor valor de FC. No entanto, verifica-se uma relação de maior proximidade de valores entre os pós DP1600A1 e DP1600C1 do que a verificada nos resultados de  $Fl_{esc}$ . Esta proximidade pode ser explicada ou pela maior percentagem de grânulos de menores dimensões existente no pó DP1600A1 ou pela maior irregularidade dos grânulos do pó DP1600C1.

Morfológicamente, como foi referido anteriormente, os pós resultantes das atomizações B1 e C1 são muito semelhantes entre si, com uma percentagem de grânulos irregulares que ronda os 70%. Assim pode afirmar-se que a escoabilidade e a compactação são influenciadas em primeiro lugar pela dimensão dos grânulos, tal como sugerido por Utela *et al*<sup>23</sup>.

A influência da variação da espessura das anilhas do bico de atomização sobre as características de escoabilidade e compactação pode ser analisada na Figura 50 e na Figura 51.

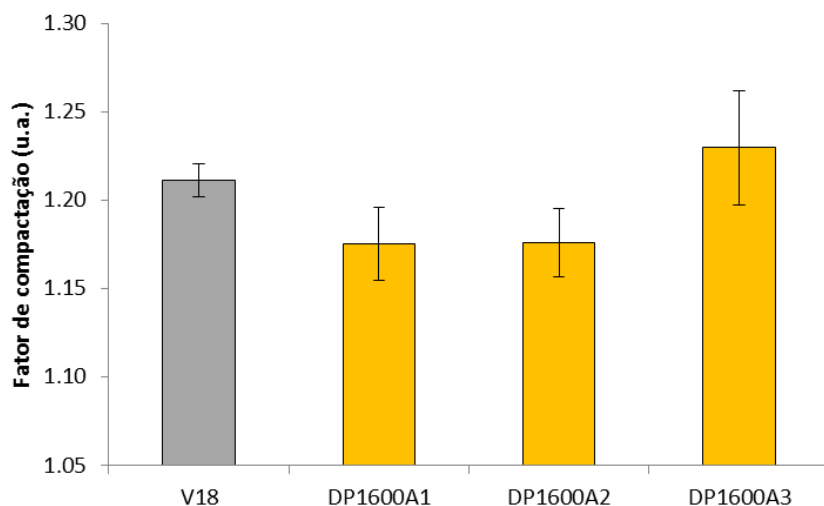


**Figura 50: Fluxo de escoabilidade determinado experimentalmente para os pós de porcelana DEMaC. Comparação entre os pós resultantes da variação de espessura das anilhas do bico de atomização e destes com o pó comercial V18.**

Como se viu anteriormente, o aumento da espessura das anilhas promoveu o aumento da percentagem de grânulos de menores dimensões (inferiores a 50  $\mu\text{m}$ ) bem como o aumento da percentagem de grânulos esféricos. Assim sendo os resultados obtidos para  $Fl_{esc}$  dos pós resultantes desta variação confirmam que, nos pós em estudo, a dimensão dos grânulos tem mais influência do que a sua morfologia nas características de escoabilidade dos pós e, conseqüentemente também na sua compactação. O pó com maior percentagem de grânulos de menores dimensões, DP1600A3, corresponde ao que apresenta maior percentagem de grânulos esféricos, no entanto trata-se do pó que apresentou menor  $Fl_{esc}$ . O facto de possuir mais grânulos de dimensões inferiores a 50  $\mu\text{m}$  faz com que se formem mais aglomerados e como tal o movimento dos restantes grânulos e dos próprios aglomerados ao longo do funil fica mais dificultado.

Quanto ao pó DP1600A2, apesar do aumento da percentagem de grânulos de menores dimensões, apresentou também segundo a sua curva de DG, um aumento de percentagem de grânulos de maiores dimensões, daí que o seu valor de  $Fl_{esc}$ , seja tão próximo do valor obtido para o pó DP1600A1, uma vez que continua a existir uma ocupação dos espaços existentes entre os grânulos de maiores dimensões por parte dos grânulos mais finos.



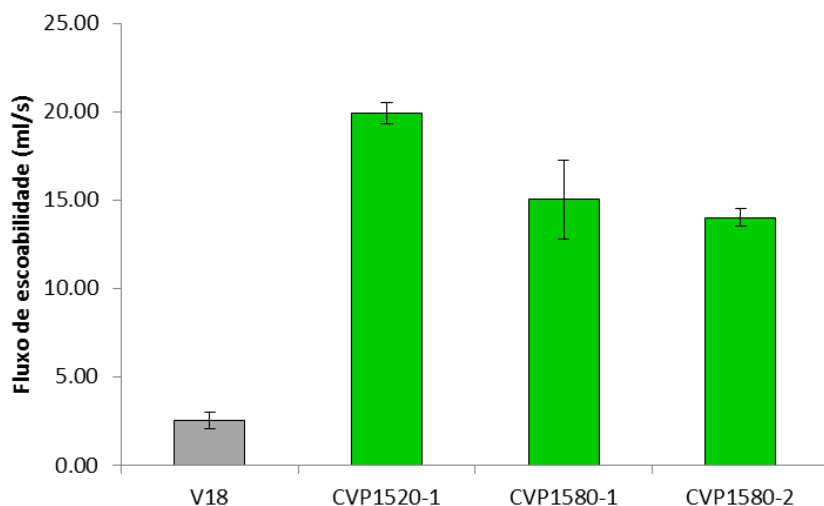


**Figura 51: Fator de compactação determinado experimentalmente para os pós de porcelana DEMaC. Comparação entre os pós resultantes da variação de espessura das anilhas do bico de atomização e destes com o pó comercial V18.**

De forma inversa, com o aumento da espessura das anilhas observa-se também um aumento do FC dos pós correspondentes. Tal como seria de esperar, os pós com maior  $Fl_{esc}$ , correspondem aos FC mais baixos e vice-versa.

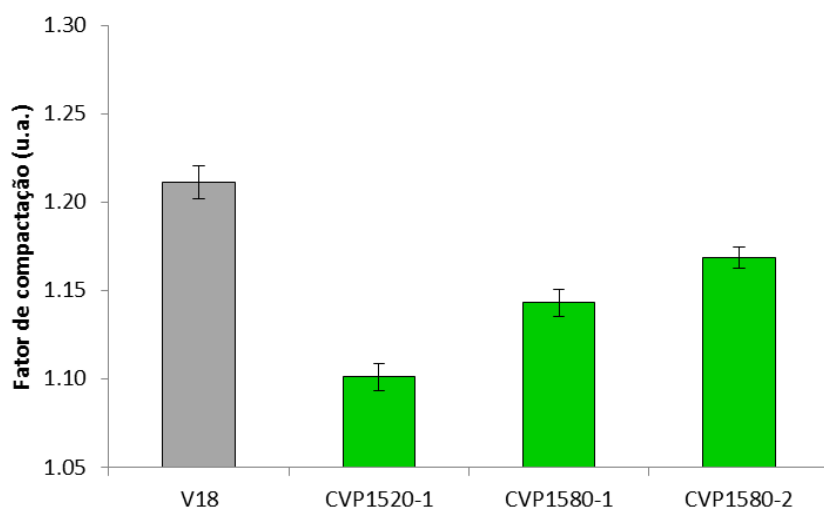
Contudo a mesma proximidade entre os pós DP1600A1 e DP1600A2 verificada nas análises da DG encontra-se também patente nos resultados de  $Fl_{esc}$  e FC se se tiver em conta as respetivas barras de erro. A verdadeira influência da espessura das anilhas apenas se verifica pela análise do pó DP1600A3. Mais uma vez se constata que o aumento de espessura de 0,65 mm para 1 mm não é significativo. Deste modo, tal como já foi discutido anteriormente, o aumento do volume da câmara interna do bico de atomização resulta num funcionamento do mesmo semelhante ao de um bico de pressão, ideia confirmada pela análise morfológica. No entanto, a DG revela para este pó a presença de uma grande quantidade de grânulos de menores dimensões. Apesar da sua esfericidade, estes grânulos mais pequenos tendem a escoar com mais dificuldade uma vez que formam mais aglomerados entre si, daí que o  $Fl_{esc}$  seja menor e, conseqüentemente o FC maior.

Quanto às alterações promovidas no atomizador da Costa Verde os resultados da escoabilidade e compactação dos pós assim preparados são apresentados na Figura 52 e na Figura 53 respetivamente.



**Figura 52: Fluxo de escoabilidade determinado experimentalmente para os pós de porcelana CV. Comparação entre os pós CV e entre estes e o pó comercial V18.**

Como se pode ver, todos os pós da Costa Verde apresentam uma escoabilidade consideravelmente superior (uma ordem de grandeza maior), que pode ser quase 5 vezes maior; o primeiro para a densidade de  $1520 \text{ g/dm}^3$  apresenta um  $Fl_{esc}$  quase 5 vezes superior ao verificado para o pó comercial V18. O aumento da densidade inicial da suspensão promove, de acordo com a Figura 52, uma redução do  $Fl_{esc}$ . Observou-se também que apesar de proporcionar uma maior percentagem de grânulos irregulares a atomização (-2) não parece resultar numa grande variação de escoabilidade comparativamente com a atomização (-1) para a mesma densidade de suspensão. Este resultado reforça mais uma vez a maior influência da dimensão das partículas / grânulos do que propriamente da morfologia das partículas no que se refere à escoabilidade de pós.



**Figura 53: Fator de compactação determinado experimentalmente para os pós de porcelana CV. Comparação entre os pós CV e entre estes e o pó comercial V18.**

Tal como nos resultados apresentados anteriormente para as alterações promovidas no atomizador do DEMaC, o FC para os pós CV apresenta uma relação inversa relativamente aos resultados de  $Fl_{esc}$ . O aumento da densidade promove deste modo um aumento do FC, paralelamente à diminuição do  $Fl_{esc}$  verificado na Figura 52. No entanto analisando os pós CVP1520-1 e CVP1580-2 verificou-se que a alteração no diâmetro da pastilha de um dos bicos, que promove o aumento da percentagem de grânulos irregulares, contribui para um ligeiro aumento do FC. Sendo a escoabilidade destes dois pós muito semelhante esta ligeira diferença de valores de FC poderá estar relacionada com a depositabilidade dos pós no interior da proveta em cada ensaio. A forma como se organizam os grânulos no interior da proveta antes das 100 solicitações para a compactação do pó poderá levar a um maior ou menor valor de FC e como ficou explícito na discussão dos pós do DEMaC essa organização depende bastante da dimensão dos grânulos e não tanto da sua morfologia.

Observou-se ainda na Figura 53, que os valores de FC para os pós da empresa são inferiores ao do pó V18 e que se encontram de acordo com a escala sugerida por Zocca *et al*<sup>15</sup> para a razão de Hausner, onde o valor correspondente a um FC entre 1.12 e 1.18 corresponde a um pó com boa escoabilidade.

### 3.4.3. Tempo de absorção

Após a sistemática caracterização dos pós que permitiu fazer uma comparação entre os pós comerciais disponíveis e os vários pós de porcelana de Costa Verde atomizados e de forma a cumprir o objetivo da presente tese, foram testadas diferentes formulações de pó de porcelana na impressora ZPrinter®310. Os pós selecionados para imprimir foram:

- DP1600C1, por apresentar maior percentagem de partículas mais próximas dos 100  $\mu\text{m}$ , tal como os pós comerciais, nomeadamente o V18 de acordo com as suas DG;
- DP1600A1, uma vez que segundo a análise morfológica detalhada se trata do pó com uma relação de grânulos esféricos / grânulos irregulares mais próxima da mesma relação para o pó comercial V18.
- DP1525A1, por ser um dos pós cujo FC é idêntico ao do pó comercial V18, sendo também um dos pós com maior percentagem de partículas a rondar os 10 - 50  $\mu\text{m}$ .
- DP1600B1, pois este apresenta o conjunto de valores de  $Fl_{esc}$  e de FC mais próximos do mesmo conjunto de valores obtido para os pós comerciais ZCorporation. Além disso como se referiu anteriormente é também o pó com maior percentagem de partículas irregulares e um dos mais finos de acordo com a respetiva DG.

Por forma a testar estes pós no processo de impressão com a menor variação possível das características identificadas ao longo deste trabalho, foram definidas duas frações de tamanho de grânulo a avaliar.

A primeira fração procurou garantir que praticamente todo o volume de pó obtido na atomização seria utilizado ao realizar-se apenas um corte a 150  $\mu\text{m}$ , por forma a eliminar grânulos e/ou possíveis grânulos de partículas com dimensões muito elevadas. Sendo a espessura de camada correspondente a 100  $\mu\text{m}$ , mesmo os grânulos ligeiramente acima deste valor não são benéficos para uma boa densificação dessa mesma camada. A outra fração definida foi entre os 63 e os 80  $\mu\text{m}$ , pois trata-se do intervalo onde existe maior concentração de partículas de acordo com as respetivas DG.

Como mencionado anteriormente a impressão 3D de pós cerâmicos requer a adição de um ligante entre camadas, que garante a consolidação de cada camada, antes da deposição da camada seguinte. É assim importante a ligação e compatibilidade entre ligante e pó a imprimir.

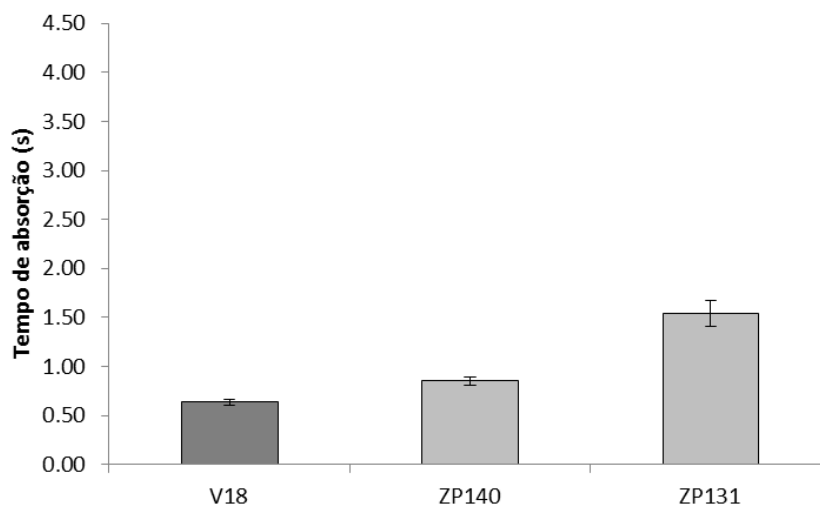
Neste contexto, para conhecer o comportamento dos pós quando interagem com o ligante ZB60 e desse modo perceber qual a influência das características morfológicas e reológicas nessa mesma interação, foram realizados testes de molhabilidade dos pós através dos quais como parâmetro de medida se determinou o tempo de absorção. Este corresponde ao tempo que uma gota de ligante demora a ser totalmente absorvido pela superfície do pó em análise.

Estes estudos foram conduzidos para os pós comerciais e para os pós que viriam a ser testados na impressão. Como sugerido nos ensaios anteriores os pós DP1525A1, DP1600A1, DP1600B1 e DP1600C1 são os mais promissores para impressão por analogia de comportamento com o pó cerâmico comercial V18. A título de comparação estes testes foram também realizados para um pó CVP, o CVP1520-1.

Por forma a conhecer o comportamento dos pós quando interagem com o ligante ZB60 e desse modo perceber qual a influência das características dimensionais, morfológicas e reológicas nessa mesma interação, foram realizados testes de molhabilidade onde foi possível determinar o tempo de absorção. Este corresponde ao tempo que uma gota de ligante demora a ser totalmente absorvido pela superfície do pó em análise.

Numa política de gestão de recursos, decidiu-se efetuar esta análise apenas para os pós comerciais e para os pós que viriam a ser testados na impressão. Contudo são apenas apresentados aqueles que correspondem como se poderá ver no capítulo seguinte às formulações impressas com sucesso, ou seja, aos pós cujos corpos impressos foram obtidos e transportados sem grandes deformações. Para comparar estes testes foram também realizados para os pós provenientes do processo de atomização realizado na empresa,

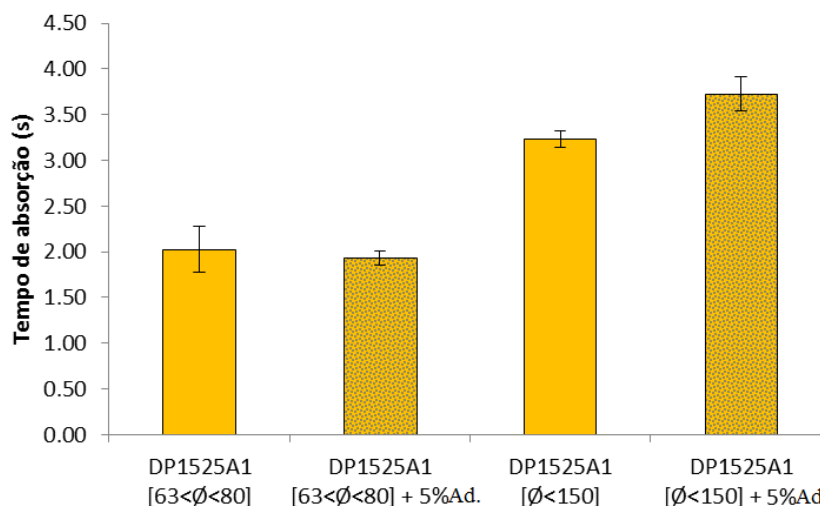
A Figura 54, a Figura 55, a Figura 56, a Figura 57 e a Figura 58, representam os resultados obtidos do tempo de absorção do ligante para os pós comerciais e para as formulações de pó posteriormente testadas no processo de impressão.



**Figura 54: Tempo de absorção do ligante ZB60 para os pós comerciais.**

O pó com maior tempo de absorção corresponde ao pó com maior percentagem de partículas de menores dimensões e que corresponde a um pó utilizado em impressão policromática, ZP131. Da análise da Figura 54 verifica-se também que o pó V18 apresenta um valor de tempo de absorção mais reduzido em comparação com os pós ZCorporation. Esta diferença deverá estar relacionada com a própria composição química de cada um dos pós. O facto de o ligante ser à base de água, leva a que ao interagir com um pó à base de gesso, como é o caso dos pós ZCorporation, se formem aglomerados. Esses aglomerados constituem desse modo obstáculos à propagação da gota sobre a camada de pó. No caso do pó V18, à base de alumina, este fator não ocorre, daí o seu menor tempo de absorção.

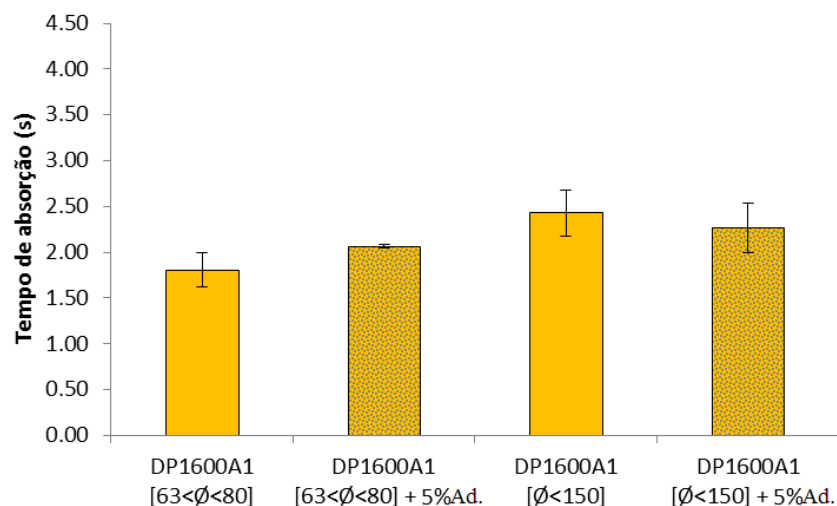
Relativamente às formulações a testar na 3DP, observou-se (Figura 55) que os pós de porcelana apresentam tempos de absorção do ligante superiores aos verificados para os pós comerciais e que dentro dos pós de porcelana que se apresentaram como mais promissores para a impressão 3D a formulação que apresenta um tempo de absorção mais próximo dos valores verificados para os pós comerciais e o mais baixo é a correspondente à fração [63-80] com 5% de aditivo.



**Figura 55: Tempos de absorção obtidos para as formulações de pó resultantes do pó DP1525A1.**

Como se pode ver pela Figura 55, a formulação de pó DP1525A1 que apresenta maior tempo de absorção é correspondente à fracção [ $<150$ ] com adição de 5 % de aditivo. Aliado à menor dimensão dos granulados existente na fracção [ $<150$ ], bem como à relação granulados esféricos/granulados irregulares praticamente igual, a presença do aditivo contribui para um conjunto de obstáculos à penetração do ligante bastante forte. Daí o maior tempo de absorção para a última formulação.

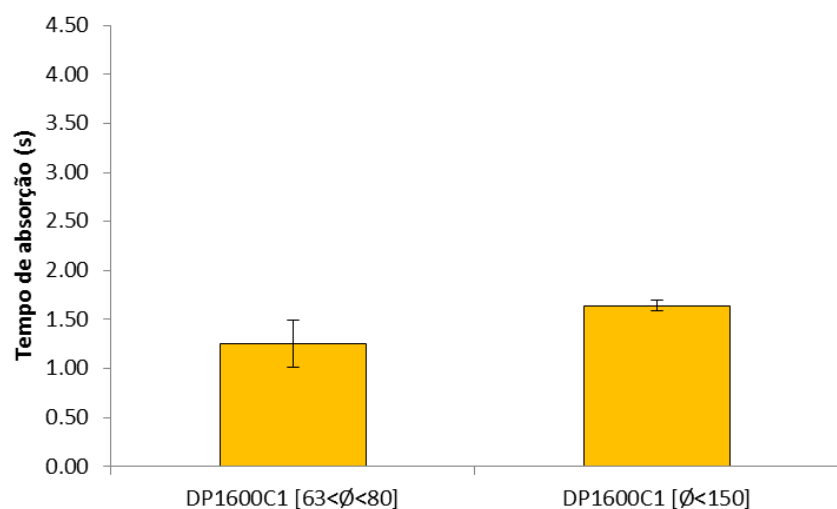
Quanto às formulações correspondentes ao pó DP1600A1, a Figura 56 possui os tempos de absorção determinados.



**Figura 56: Tempos de absorção obtidos para as formulações de pó resultantes do pó DP1600A1.**

Comparativamente à figura correspondente ao pó DP1525A1, verifica-se que os tempos obtidos são mais próximos dos obtidos para os pós comerciais. Contudo, a presença do aditivo parece não ter uma influencia tão grande quanto a que foi observada para o pó DP1525A1, principalmente nas formulações [ $<150$ ]. A DG bimodal mais acentuada para o pó DP1600A1 relativamente à do pó DP1525A1, poderá explicar este facto. Tal como ficou explicito no subcapítulo anterior, o pó DP1600A1, apresenta um FC mais baixo fruto da sua DG, uma vez que os grânulos de menores dimensões se acomodam entre os grânulos de maiores dimensões.

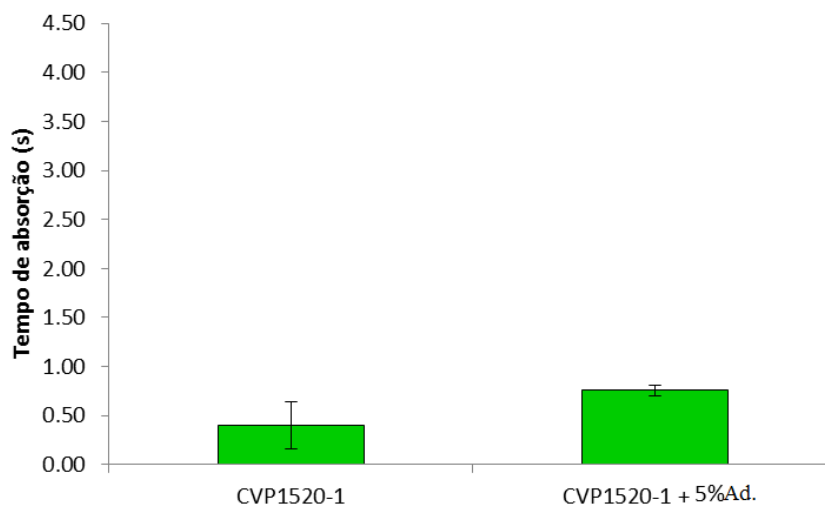
As formulações de pó DP1600C1, não chegaram a ser testadas em 3DP com o aditivo daí que a Figura 57 apresente apenas a comparação entre frações.



**Figura 57: Tempos de absorção obtidos para as formulações de pó resultantes do pó DP1600C1.**

Tal como era de esperar a maior distribuição de tamanhos da formulação DP1600C1 [ $< 150$ ] comparativamente com a formulação [63-80], proporciona uma compactação maior e como tal maior dificuldade de penetração do ligante.

Por fim, a Figura 58, representa as medidas de tempo de absorção realizadas para o pó CVP1520-1, desta feita sem qualquer corte granulométrico mas com a adição do aditivo.



**Figura 58: Tempos de absorção para o pó CVP1520-1 sem e com aditivo.**

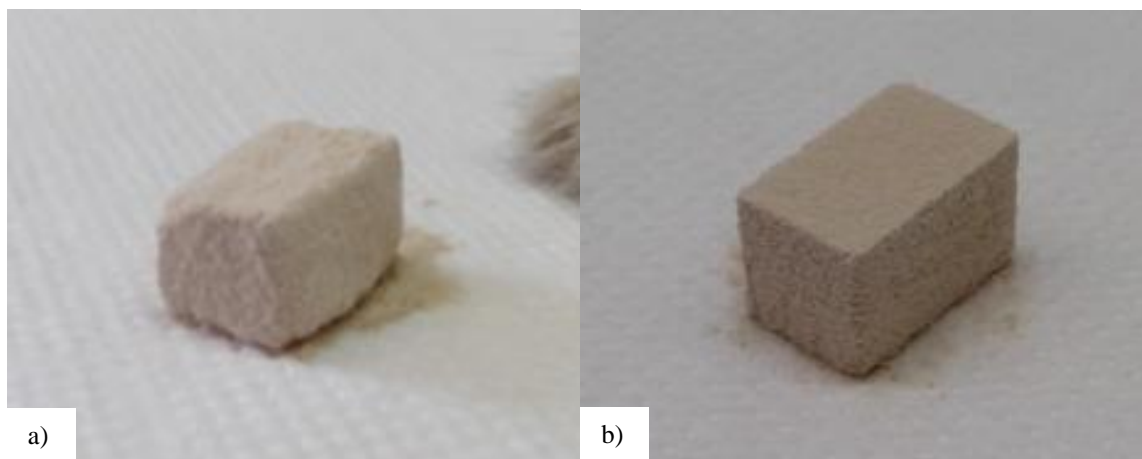
Tal como havia sido referido na discussão das figuras anteriores, o aditivo permite com certeza uma ligação entre grânulos mais consistente.

Os tempos de absorção mais baixos, evidenciados pelo pó CVP, estão relacionados com a maior percentagem de grânulos esféricos. Como se sabe, grânulos esféricos permitem maior porosidade da camada e como a tal migração do ligante fica mais facilitada.

### **3.5. Testes de impressão 3D**

A formulação que foi utilizada nos testes com pós comerciais e com pós CVP (Figura 59), foi a de [63-80]. Tal como foi dito no subcapítulo anterior, trata-se do intervalo onde existe maior concentração de partículas de acordo com as respetivas DG.

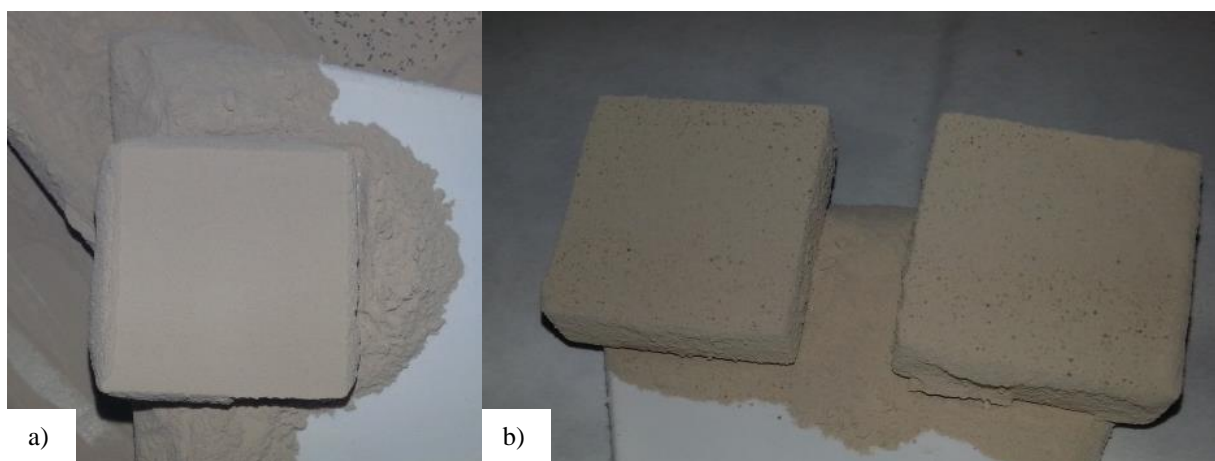




**Figura 59: Testes de 3DP com o pó CVP1520-1 na fração [63-80]  $\mu\text{m}$ . a) sem aditivo; b) com aditivo.**

Para pós sem o aditivo a impressão originou corpos tridimensionais muito frágeis e com baixa resolução; i.e. após eliminação dos excessos, os corpos impressos revelaram arestas arredondadas e elevada rugosidade superficial. No entanto já com 5% de aditivo, verificou-se um nítido aumento da resolução da peça bem como da precisão nas suas dimensões.

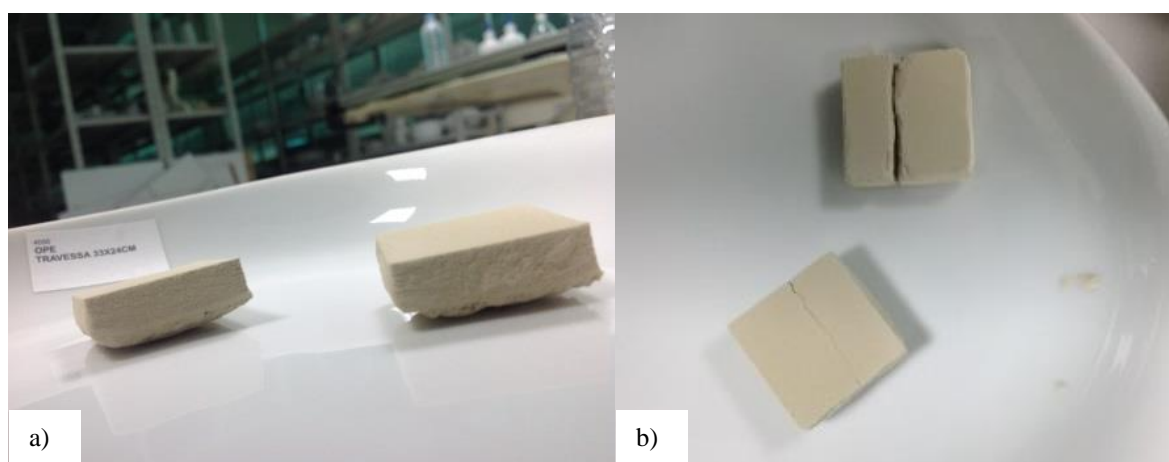
Entretanto foram realizados os primeiros testes para as formulações com a mesma fração de tamanho de partícula [63-80]  $\mu\text{m}$  para os pós DEMaC selecionados. A Figura 60 e a Figura 61, são correspondentes a esses mesmos testes com os pós DP1525A1 DP1600A1 e DP1600C1. O pó DP1600B1 foi também testado nesta fração no entanto o teste foi interrompido a meio.



**Figura 60: Testes de 3DP com o pó DP1600A1 na fração [63-80]  $\mu\text{m}$ . a) sem aditivo; b) com aditivo.**

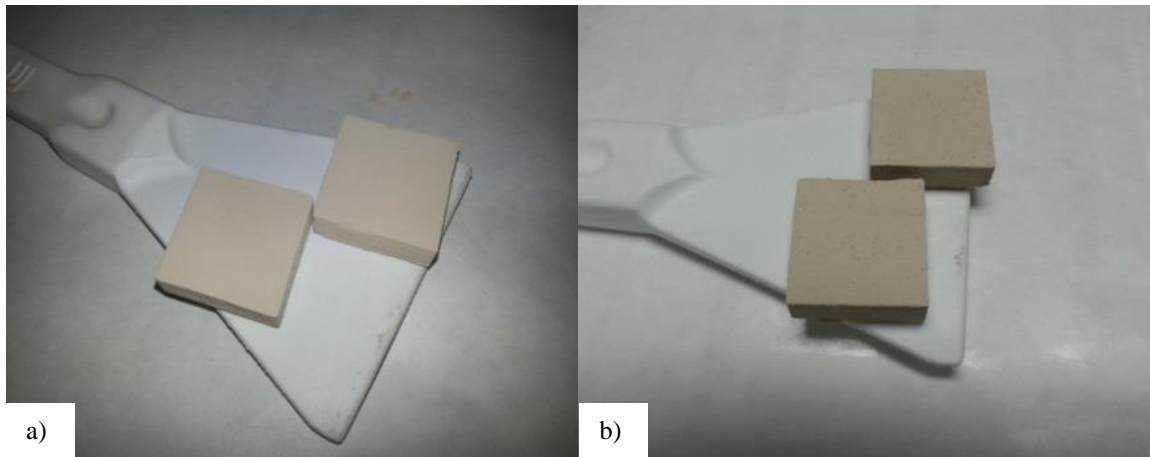
No caso do pó DP1600A1, foram realizados testes com e sem aditivo também numa adição de 5%. Comparando as imagens da Figura 60 com as da Figura 59 percebe-se o aumento da qualidade de resolução da peça relativamente ao pó CVP, bem como o melhor acabamento

superficial. Isso deve-se essencialmente à presença de uma maior percentagem de granulados irregulares, que como se viu, promove uma escoabilidade inferior à dos pós CVP bem como uma compactação superior. A grande diferença prende-se com a diminuição do espaço existente entre os granulados devido precisamente a esse aumento da percentagem de granulados irregulares, acompanhado da diminuição da percentagem de granulados esféricos. O que se traduz por um aumento da resistência mecânica em verde da peça impressa. Tal como para o pó CVP1520-1, a impressão com o aditivo revelou-se eficiente originando uma maior resolução da forma da peça e maior resistência mecânica de tal forma que os corpos impressos podem ser transportados com menor dificuldade comparativamente aos corpos do pó CVP1520-1 não aditivado.



**Figura 61: Testes de 3DP na fração [63-80]  $\mu\text{m}$  dos pós. a) DP1525A1; b) DP1600C1.**

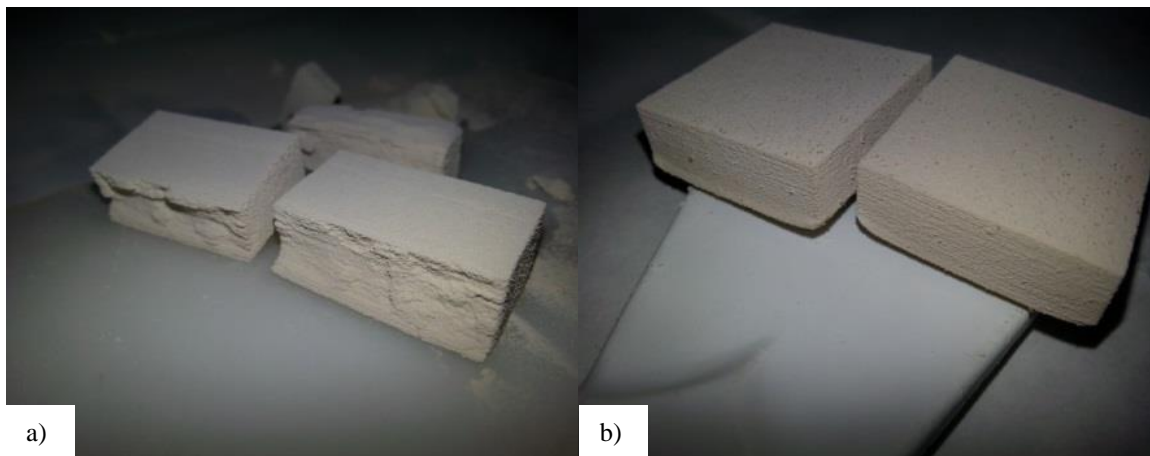
Apesar das dificuldades resultantes da irregularidade das cabeças de impressão, foram ainda realizados testes com formulações para a fração [ $<150$ ] na tentativa de estabelecer um termo de comparação com os testes anteriores, bem como avaliar a sua impressão com o aditivo aditivo. A Figura 62 e a Figura 63 representam esses mesmos testes para os pós DP1600A1 e DP1525A1, respetivamente.



**Figura 62: Testes de 3DP com o pó DP1600A1 na fração [ $<150$ ]  $\mu\text{m}$ . a) sem aditivo; b) com aditivo.**

Em comparação com os testes para o mesmo pó mas com fração distinta, os corpos da Figura 62 parecem ter ainda maior resolução e acabamento superficial. Contudo importa referir que para estes testes a cabeça de impressão funcionou aparentemente nas melhores condições possíveis, uma vez que não se verificou, pelo menos a olho nu, zonas onde não tivesse sido depositado o ligante.

Pese embora as questões relacionadas com a cabeça de impressão, as melhorias verificadas em termos de resolução, acabamento superficial e precisão estão relacionadas com a maior variedade de dimensão das partículas e/ou grânulos dos pós utilizados nesta impressão.



**Figura 63: Testes de 3DP com o pó DP1525A1 para a fração [ $<150$ ]  $\mu\text{m}$ . a) sem aditivo; b) com aditivo.**

Já nos testes apresentados na Figura 63, a cabeça de impressão começou a deixar de depositar o ligante em determinadas zonas da secção das camadas. No entanto essa deposição deficiente de ligante apenas se refletiu em problemas nos corpos cujo pó não apresentava qualquer adição de aditivo – Figura 63 a). Mais uma vez se concluiu que a presença do aditivo em 5% de

volume total do pó a imprimir, apresenta vantagens na resistência final da peça inclusive cumprindo a sua função de elemento adesivo mesmo em zonas onde a deposição do ligante não seja tão eficaz.

Os testes realizados com os pós DP1525A1, DP1600C1 e DP1600B1 revelaram contudo alguns problemas. O teste realizado com este último não chegou a ser concluído, e os dois primeiros tiveram muito perto de ser também interrompidos. Isto porque surgiram complicações com a deposição do ligante e com a formação da nova camada de pó, principalmente no início dos testes, ou seja na formação das primeiras 5, 10 camadas. Uma possível explicação para essas complicações poderá estar relacionada com as características específicas de cada um dos pós.

No entanto existe atualmente uma problemática maior, relacionada com as cabeças de impressão. As únicas cabeças de impressão compatíveis com a ZPrinter®310 e respetivo software associado são as HP 10 (C4800A). Acontece que estas foram há já algum tempo descontinuadas. As poucas ainda existentes além do elevado preço requerido, não são propriamente fiáveis, uma vez que grande parte delas já ultrapassou o seu prazo de validade há mais de 5 anos. Assim sendo o que se verificou foi que mesmo quando utilizada uma cabeça de impressão virgem, a deposição do ligante sobre as camadas de pó não ocorria em perfeitas condições. Como se pode ver pela Figura 61 a base dos paralelepípedos obtidos com o pó DP1525A1 (imagem a) são ligeiramente arredondadas. Quanto aos paralelepípedos da imagem b) da mesma figura é possível observar uma fissura completa num e o indício de uma fissura semelhante no outro. Estas fissuras correspondem a zonas das camadas onde a cabeça de impressão não depositou qualquer gota de ligante e como tal o corpo cresceu sem ligação entre partículas e entre camadas nessa zona.

O objetivo inicial destes testes era comparar os impressos relativamente à resistência mecânica, no entanto devido a este problema com as cabeças de impressão, deixou de ser possível estabelecer termos de comparação fidedignos.



## 4. Conclusão

Partindo de pasta de porcelana da Porcelanas da Costa Verde S.A., foram produzidos pós modificados em termos de morfologia por alteração das variáveis de atomização, permitindo fazer impressão 3D de peças de porcelana.

A impressão 3D de objetos de cerâmica a nível industrial não é ainda uma realidade. No entanto, a produção de pequenas séries de objetos de porcelana, bem como séries customizadas reveste-se de particular interesse para a indústria com elevados ganhos (diretos e indiretos) associados. Por outro lado a impressão 3D de pós de porcelana não é uma tarefa trivial. De entre os vários aspetos determinantes do sucesso da impressão está o pó a imprimir e as suas características físicas e morfológicas, bem como a natureza dos aditivos e ligantes a usar na impressão.

Neste contexto, conduziu-se um estudo sistemático comparativo das características químicas e físicas de pós comerciais (comercialmente designados como pós cerâmicos), nomeadamente pós de gesso e pós de alumina, e das características de pós atomizados de porcelana da Porcelanas da Costa Verde S.A.. Esse estudo revelou que, diferentemente das características dos pós atomizados para prensagem, pós para impressão devem ter formas irregulares, pequenos tamanhos médios de partículas e baixa escoabilidade; devem ainda apresentar boa molhabilidade do ligante para garantir uma boa ligação entre as camadas que vão sendo depositadas.

Com base nestas informações foi modificado o processo de atomização dos pós de porcelana da Porcelanas da Costa Verde S.A. e por recurso a bicos pneumáticos ou bi-fluidos, foi obtido um pó de porcelana com uma relação de grânulos esféricos / grânulos irregulares de 40-60 %. A melhor impressão foi obtida para pós de porcelana com uma distribuição granulométrica bimodal, com grânulos de dimensões inferiores a 150  $\mu\text{m}$ , mas com elevada percentagem em volume de grânulos com dimensões inferiores a 50  $\mu\text{m}$ . Em termos de escoabilidade e de compactação, esse pó apresentou um Fluxo de escoabilidade,  $Fl_{esc}$  próximo dos 6 ml/s e um Fator de Compactação (FC) entre 1.16 e 1.22. A adição de um aditivo no estado sólido revelou-se fundamental para conferir elevada resolução à peça impressa e resistência mecânica para ser manuseada. Nesse sentido o pó obtido, com características mais próximas das indicadas foi o DP1600A1, tendo-se identificado como a melhor formulação a seguinte: DP1600A1 [ $< 150 \mu\text{m}$ ] + 5% de aditivo.

Para além das questões técnicas associadas às cabeças de impressão, que é urgente resolver, há estudos que são necessários conduzir de imediato para efetivar a impressão 3D de porcelana. Estes estudos prendem-se com a identificação e seleção de aditivos e ligantes (possivelmente orgânicos) para a impressão, que é necessário otimizar e compatibilizar com o restante processo de fabrico da porcelana, designadamente a sua cozedura.

## Referências Bibliográficas

- (1) Mellor, S.; Hao, L.; Zhang, D. Additive manufacturing: A framework for implementation. *Int. J. Prod. Econ.* **2014**, *149*, 194–201.
- (2) Huang, S. H.; Liu, P.; Mokasdar, A.; Hou, L. Additive manufacturing and its societal impact: a literature review. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2012**, *67*, 1191–1203.
- (3) Gibson, I.; Rosen, D. W.; Stucker, B. *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*; Springer Science & Business Media, 2009.
- (4) Levy, G. N.; Schindel, R.; Kruth, J. Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies: state of the art and future perspectives. *CIRP Ann. Technol.* **2003**, *52*, 589–609.
- (5) Aliakbari, M. Additive Manufacturing: State-of-the-Art, Capabilities, and Sample Applications with Cost Analysis, KTH, 2012.
- (6) Kruth, J.; Leu, M.; Nakagawa, T. Progress in additive manufacturing and rapid prototyping. *CIRP Ann. Technol.* **1998**, *47*, 525–540.
- (7) Khajavi, S. H.; Partanen, J.; Holmström, J. Additive manufacturing in the spare parts supply chain. *Comput. Ind.* **2014**, *65*, 50–63.
- (8) Butscher, A. Powder based three-dimensional printing of calcium phosphate structures for scaffold engineering, ETH Zurich, 2013.
- (9) Tuck, C.; Hague, R.; Burns, N. Rapid manufacturing: impact on supply chain methodologies and practice. *Int. J. Serv. ...* **2007**, 1–22.
- (10) Berman, B. 3-D printing: The new industrial revolution. *Bus. Horiz.* **2012**, *55*, 155–162.
- (11) <http://www.3ders.org/pricecompare/3dprinters/>, visitado em 17-11-2014.
- (12) Chua, C. K.; Chou, S. M.; Wong, T. S. Advanced manufacturing. **1998**, 146–152.
- (13) Kochan, D.; Kai, C.; Zhaohui, D. Rapid prototyping issues in the 21st century. *Comput. Ind.* **1999**, *39*, 3–10.
- (14) Dimitrov, D.; Schreve, K.; Beer, N. De; Christiane, P. Three dimensional printing in the south african industrial environment. *South African J. Ind. Eng.* **2008**, *19*, 195–213.
- (15) Zocca, A.; Gomes, C. M.; Bernardo, E.; Müller, R.; Günster, J.; Colombo, P. LAS glass–ceramic scaffolds by three-dimensional printing. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2013**, *33*, 1525–1533.
- (16) Özkol, E.; Zhang, W.; Ebert, J.; Telle, R. Potentials of the “Direct inkjet printing” method for manufacturing 3Y-TZP based dental restorations. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32*, 2193–2201.
- (17) Noemi, M. Additive Manufacturing of non plastic porcelain material by direct writing and freeze casting, Montfort University, 2011.

- (18) Mujumdar, A. *Handbook of industrial drying*; 2006.
- (19) Ribeiro, M. J.; Ventura, J. M.; Labrincha, J. A. A Atomização como Processo de Obtenção de Pós para a Indústria Cerâmica. **2001**, *6*, 34–40.
- (20) Vicente, J.; Pinto, J.; Menezes, J.; Gaspar, F. Fundamental analysis of particle formation in spray drying. *Powder Technol.* **2013**, *247*, 1–7.
- (21) Cima, M. J.; Haggerty, J. S. Three-dimensional printing techniques. *US Pat.* 5,204,055 **1993**.
- (22) ZCorporation. *ZPrinter™ 310 User Manual*; 2003.
- (23) Utela, B.; Storti, D.; Anderson, R.; Ganter, M. A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP). *J. Manuf. Process.* **2008**, *10*, 96–104.
- (24) Nan, B.; Yin, X.; Zhang, L.; Cheng, L. Three-Dimensional Printing of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-Based Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94*, 969–972.
- (25) Sachs, E.M.; Haggerty, J.S.; Cima, M. J. Three-dimensional printing techniques, 1995.
- (26) Li, Q.; Rudolph, V.; Weigl, B.; Earl, A. Interparticle van der Waals force in powder flowability and compactibility. *Int. J. Pharm.* **2004**, *280*, 77–93.
- (27) Zhou, Z.; Buchanan, F.; Mitchell, C.; Dunne, N. Printability of calcium phosphate: calcium sulfate powders for the application of tissue engineered bone scaffolds using the 3D printing technique. *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* **2014**, *38*, 1–10.
- (28) Emptor, C. Material safety data sheets. *Arch Intern Med* **1990**, *2002*, 1–8.
- (29) Emptor, C. Material safety data sheets. *Arch Intern Med* **1990**, *2002*, 1–6.
- (30) Clear, B. zb®60 BINDER CLEAR. **2007**, 1–9.
- (31) Chumnanklang, R.; Panyathanmaporn, T.; Sitthiseripratip, K.; Suwanprateeb, J. 3D printing of hydroxyapatite: Effect of binder concentration in pre-coated particle on part strength. *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, *27*, 914–921.
- (32) The United States Pharmacopeial Convention. *Bulk density and tapped density of powders.*; 2012; Vol. 48.
- (33) Farag, H. K.; Al Zoubi, M.; Endres, F. Sol-gel synthesis of alumina, titania and mixed alumina/titania in the ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulphonyl) amide. *J. Mater. Sci.* **2008**, *44*, 122–128.
- (34) Freyer, D.; Voigt, W. Crystallization and Phase Stability of CaSO<sub>4</sub> and CaSO<sub>4</sub> - Based Salts. *Monatshefte für Chemie Chem. Mon.* **2003**, *134*, 693–719.
- (35) Baptista, J. L.; Lucas, D. B. *Introdução à ciência e tecnologia dos materiais cerâmicos*.
- (36) Kamseu, E.; Leonelli, C.; Boccaccini, D. N.; Veronesi, P. Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon. **2007**, *33*, 851–857.



- (37) Karamanov, A.; Karamanova, E.; Ferrari, A. M.; Ferrante, F.; Pelino, M. The effect of fired scrap addition on the sintering behaviour of hard porcelain. *Ceram. Int.* **2006**, *32*, 727–732.
- (38) Suwanprateeb, J.; Sanngam, R.; Panyathanmaporn, T. Influence of raw powder preparation routes on properties of hydroxyapatite fabricated by 3D printing technique. *Mater. Sci. Eng. C* **2010**, *30*, 610–617.
- (39) Mazzoli, A.; Favoni, O. Particle size , size distribution and morphological evaluation of airborne dust particles of diverse woods by Scanning Electron Microscopy and image processing program. *Powder Technol.* **2012**, *225*, 65–71.
- (40) Crawford, E. C.; Mortensen, J. K. An ImageJ 1 plugin for the rapid morphological characterization of separated particles and an initial application to placer gold analysis. **2009**, *35*, 347–359.