

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PEÇAS DE ALUMINA OBTIDAS POR
IMPRESSÃO 3D JATO DE TINTA**

NATHÁLIA ODERICH MUNIZ

Porto Alegre

2015

NATHÁLIA ODERICH MUNIZ

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PEÇAS DE ALUMINA OBTIDAS POR
IMPRESSÃO 3D JATO DE TINTA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais, modalidade Acadêmica.

Orientador: Prof. Dr. Luis Alberto dos Santos

Porto Alegre

2015

*Dedico este trabalho a meu pai,
Paulo (in memorium), minha mãe,
Suzana e meu irmão Frederico
pelo incentivo e apoio constante*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao Prof. Dr. Luis Alberto dos Santos por toda compreensão e confiança depositada no desenvolvimento deste trabalho, além de sua disponibilidade, motivação e paciência nas inúmeras vezes em que precisei de auxílio. Muito obrigada pelos conhecimentos compartilhados, orientação e prestatividade.

Aos colegas do Labiomat (Laboratório de Biomateriais) por todo o carinho que recebi ao ingressar no grupo, pelos conhecimentos compartilhados e amizade construída. Em especial aos colegas Wilbur Trajano, Camila Escobar e Kétner Demétrio por todo auxílio que tornou esta tarefa mais fácil de ser concretizada.

A colega e amiga Lauren Carús pela sua disponibilidade em me auxiliar a compreender os resultados obtidos, sua prestatividade excepcional e em especial por sua amizade.

Ao CNPQ e à UFRGS, pela bolsa de estudos fornecida e pela oportunidade de desenvolver um trabalho em uma instituição de prestígio e qualidade.

A todos os amigos e familiares pelo incentivo, apoio e amor.

RESUMO

Peças cerâmicas são normalmente produzidas através da aplicação de calor sobre argilas transformadas, de matérias-primas naturais ou materiais sintéticos, utilizando água e/ou outros aditivos como agentes de ligação, para formar um produto rígido, seguido por um processo de conformação. Alguns dos métodos mais comuns de conformação incluem extrusão, colagem, prensagem, colagem em fita e moldagem por injeção. No entanto, o uso de tecnologias de prototipagem rápida na fabricação de materiais cerâmicos tem aumentado nos últimos anos devido às suas muitas vantagens, porém poucos estudos foram realizados utilizando como matéria-prima a alumina em impressão 3D. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de diferentes ligantes (PVA, PVAc e Goma Arábica) nas propriedades físicas de peças de alumina obtidas por impressão 3D por jato de tinta. Além disto, avaliar também a influência da granulometria do pó na confecção destas peças. Porosidade aparente, densidade aparente, retração após tratamento térmico, resistência mecânica e tamanho de poro foram avaliados. Os resultados obtidos demonstraram que as peças com melhor acabamento e propriedades físicas foram as com o ligante PVA. Ainda, foi aumentado o teor de ligante de 3 para 5% em massa. Nas amostras com 3%, uma granulometria média favoreceu a obtenção de melhores resultados estruturais e de aparência, sendo, por exemplo, os valores de resistência mecânica de 47MPa, porosidade aparente média de 30% e tamanho médio de poro próximo de 21 μ m. Para a concentração de 5%, foi a granulometria menor que obteve os melhores resultados, onde os valores de resistência mecânica, porosidade aparente média e tamanho de poro, por exemplo, foram de 63MPa, 22% e 21 μ m, respectivamente. Para todos os ligantes e granulometrias a retração volumétrica média foi de ~50%. Conclui-se desta forma, que comparativamente, as peças impressas com os resultados mais satisfatórios foram as peças da composição com 5% de ligante PVA, passante em peneira 325 ABNT.

Palavras-chave: Óxido de alumínio, prototipagem rápida, ligante, tamanho de grânulo

ABSTRACT

Ceramics pieces are typically produced by the application of heat upon processed clays, natural raw materials or chemically synthetic materials, accomplished of water and/other additives as binders, to form a rigid product followed by a shape forming process. Some of the most common forming methods for ceramics include extrusion, slip casting, pressing, tape casting and injection molding. However, the use of rapid prototyping technologies in the manufacture of ceramic materials in the biomedical area has increased in recent years due to its many advantages and few studies are conducted on obtaining alumina pieces intended for biomedical applications by 3D printing. Thus, the aim of this work was to evaluate the influence of different binders (PVA, PVAc and gum arabic) on the final properties of alumina parts obtained by inkjet printing. Moreover, was evaluated the influence of particle size in manufacturing parts. Apparent porosity, apparent density, retraction after thermal treatment, mechanical strength and pore size were evaluated. The results showed that the parts with PVA binder achieved a better appearance and better final properties. Further, the binder amount of 3 was increased to 5% wt. Samples with 3% wt and a mean particle size promoted to obtain the major structural results and appearance being, which for example, the mechanical strength was 47MPa, mean apparent porosity was 30% and mean pore size of 21 μ m. Samples with 5% wt and the minor particle size achieved the major results, where, for example, the values of mechanical strength, mean apparent porosity and mean pore size were 63MPa, 22% and 21 μ m, respectively. To all binders and particle size the volumetric shrinkage was ~ 50%. It was concluded, comparatively, the printed parts with the most satisfactory results were samples with 5% wt PVA, sieved at 325 mesh.

Key-words: Aluminum oxide, rapid prototyping, binder, grain size

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - (Acima à esquerda) Seta vermelha mostrando a decolagem precoce do brônquio apical direita. (Acima à direita). Imagem gerada por computador 3D da árvore traqueobrônquica, mostrando a decolagem precoce do brônquio. (Abaixo à direita) Modelo 3D da árvore brônquica.....	27
Figura 3.2 - Biomodelo tridimensional de um crânio de silicone.....	28
Figura 3.3 - Estrutura química do PVA.....	29
Figura 3.4 - Estrutura química da goma arábica.....	31
Figura 3.5 - Estrutura química do PVAc.....	33
Figura 3.6 - Mecanismos de Dispersão Eletrostática, Estérica e Eletroestérica.....	35
Figura 3.7 - Estrutura molecular do poliacrilato de amônia.....	35
Figura 3.8 – Relação entre a fluidez e o tamanho de grânulo.....	37
Figura 3.9 – Influência do teor de umidade sobre a fluidez do grânulo.....	38
Figura 4.1 - Fluxograma da metodologia experimental.....	41
Figura 4.2 – Impressora 3D por jato de tinta ZPrinter® 310 Plus.....	45
Figura 4.3 - Barra modelada no <i>software</i> ZEdit Pro 1.1.....	46
Figura 4.4 - Cilindro modelado no <i>software</i> ZEdit Pro 1.1.....	46
Figura 4.5 - Modelos convertidos em .zpr e dispostos na posição de impressão.....	47
Figura 5.1 - Difratoograma da alumina APC-G.....	52
Figura 5.2 - Difratoograma da argila.....	53
Figura 5.3 – Distribuição granulométrica da Alumina Composição.....	54
Figura 5.4 - Micrografias do pó da alumina composição.....	54
Figura 5.5 – Curvas TGA do ligante PVA: (a) Perda de massa; (b) Derivada.....	55
Figura 5.6 - Curva DSC do ligante PVA.....	56
Figura 5.7 – Curvas TGA do ligante PVAc: (a) Perda de massa; (b) Derivada.....	57
Figura 5.8 - Curva DSC do ligante PVAc.....	57
Figura 5.9 - Curvas TGA do ligante Goma Arábica: (a) Perda de massa; (b) Derivada.....	58
Figura 5.10 - Curva DSC do ligante Goma Arábica.....	58
Figura 5.11 - Micrografias da composição APVA.....	59
Figura 5.12 - Micrografias da composição APVAc.....	60
Figura 5.13 - Micrografias da composição AGu.....	60
Figura 5.14 - Micrografias da composição AGs.....	61
Figura 5.15 - Micrografias da composição APVA5.....	61
Figura 5.16 - Micrografias da composição AGu5.....	62
Figura 5.17 – Micrografia da composição APVA-200.....	62
Figura 5.18 – Micrografia da composição APVA-325.....	63
Figura 5.19 – Micrografia da composição APVA5-200.....	63
Figura 5.20 – Micrografia da composição APVA5-325.....	64
Figura 5.21 - Comparativo dos valores de comprimento das barras.....	66
Figura 5.22 - Comparativo dos valores de largura das barras.....	67
Figura 5.23 - Comparativo dos valores de altura das barras.....	67
Figura 5.24 - Comparativo dos valores de diâmetro dos cilindros.....	68

Figura 5.25 - Comparativo dos valores de altura dos cilindros	68
Figura 5.26 - Barras após sinterização	70
Figura 5.27 - Cilindros após sinterização.....	70
Figura 5.28 – Regiões selecionadas para fazer micrografias	73
Figura 5.29 – Micrografias das superfícies das barras.....	73
Figura 5.30 – Poros destacados nas micrografias	74
Figura 5.31 – Interconexão dos poros pode ser vista quando um líquido entre em contato com a barra. Detalhe da permeabilidade da barra acima.	75
Figura 5.32 – Comparativo dos valores de resistência máxima à compressão.....	76
Figura 5.33 - Comparativo das retrações volumétricas das barras e dos cilindros	77
Figura 5.34 - Barras à verde.....	78
Figura 5.35 – Cilindros à verde.....	78
Figura 5.36- Comparativo dos valores de comprimento das barras.....	79
Figura 5.37 - Comparativo dos valores de largura das barras.....	80
Figura 5.38 - Comparativo dos valores de altura das barras	80
Figura 5.39 - Comparativo dos valores de diâmetro dos cilindros	81
Figura 5.40 - Comparativo dos valores de altura dos cilindros	81
Figura 5.41 - Barras após sinterização	82
Figura 5.42 - Cilindros após sinterização.....	82
Figura 5.43 – Micrografias das superfícies das barras.....	84
Figura 5.44 – Poros destacados nas micrografias	84
Figura 5.45 - Comparativo dos valores de resistência máxima à compressão.....	85
Figura 5.46 - Comparativo das retrações volumétricas das barras e dos cilindros	86
Figura 5.47 – Barras à verde	86
Figura 5.48 - Cilindros à verde	87
Figura 5.49 - Comparativo dos valores de comprimento das barras.....	88
Figura 5.50 - Comparativo dos valores de largura das barras.....	88
Figura 5.51 - Comparativo dos valores de altura das barras	89
Figura 5.52 - Comparativo dos valores de diâmetro dos cilindros	89
Figura 5.53 - Comparativo dos valores de altura dos cilindros	90
Figura 5.54 – Barras à verde	91
Figura 5.55 – Cilindros à verde.....	91
Figura 5.56 - Comparativo dos valores de comprimento das barras.....	92
Figura 5.57 - Comparativo dos valores de largura das barras.....	92
Figura 5.58 - Comparativo dos valores de altura das barras	93
Figura 5.59 - Comparativo dos valores de diâmetro dos cilindros	93
Figura 5.60 - Comparativo dos valores de altura dos cilindros	94
Figura 5.61 – Barras após sinterização	94
Figura 5.62 – Cilindros após sinterização.....	95
Figura 5.63 – Micrografias das superfícies das barras.....	96
Figura 5.64 - Poros destacados nas micrografias	97
Figura 5.65 - Comparativo dos valores de resistência máxima à compressão.....	98
Figura 5.66 - Comparativo das retrações volumétricas das barras e dos cilindros	99
Figura 5.67 - Comparativo da retração volumétrica via Scanner 3D.....	99

Figura 5.68 - Barras após sinterização	100
Figura 5.69 – Cilindros após sinterização	100
Figura 5.70 – Micrografias das superfícies das barras	102
Figura 5.71 - Poros destacados nas micrografias	102
Figura 5.72 - Comparativo dos valores de resistência máxima à compressão.....	103
Figura 5.73 - Comparativo das retrações volumétricas das barras e dos cilindros	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Composição das formulações do pó (% em massa)	45
Tabela 4.2 - Composição das formulações do pó (% em massa).....	49
Tabela 4.3 – Codificação de faixa de tamanhos em peneiras ABNT	50
Tabela 5.1 – Dados fornecidos pela fabricante Alcoa	51
Tabela 5.2 - Dados fornecidos pelo fabricante	51
Tabela 5.3 - Composição química da argila São Simão	53
Tabela 5.4 – Diâmetro de partículas da Alumina Composição.....	54
Tabela 5.5 - Valores obtidos através do método de Arquimedes.....	64
Tabela 5.6 - Densidades Geométricas das Barras e Cilindros	65
Tabela 5.7 – Variação entre os valores máximos e mínimos dos comprimentos	66
Tabela 5.8 – Variação entre os valores máximos e mínimos das larguras.....	67
Tabela 5.9 – Variação entre os valores máximos e mínimos das alturas.....	67
Tabela 5.10 – Variação entre os valores máximos e mínimos dos diâmetros	68
Tabela 5.11 – Variação entre os valores máximos e mínimos das alturas.....	69
Tabela 5.12 - Comparativo das densidades aparentes das barras e dos cilindros	71
Tabela 5.13 - Comparativo das porosidades aparentes das barras e dos cilindros.....	72
Tabela 5.14 - Comparativo das absorções de água das barras e dos cilindros.....	72
Tabela 5.15 – Valores dos tamanhos médios dos poros	74
Tabela 5.16 - Densidades Geométricas das Barras e Cilindros	78
Tabela 5.17 – Variação entre os valores máximos e mínimos dos comprimentos	79
Tabela 5.18 – Variação entre os valores máximos e mínimos das larguras.....	80
Tabela 5.19 – Variação entre os valores máximos e mínimos das alturas.....	80
Tabela 5.20 – Variação entre os valores máximos e mínimos dos diâmetros	81
Tabela 5.21 – Variação entre os valores máximos e mínimos das alturas.....	81
Tabela 5.22 - Comparativo das densidades aparentes das barras e dos cilindros	83
Tabela 5.23 - Comparativo das porosidades aparentes das barras e dos cilindros.....	83
Tabela 5.24 - Comparativo das absorções de água das barras e dos cilindros.....	83
Tabela 5.25 – Valores dos tamanhos médios dos poros	84
Tabela 5.26 - Densidades Geométricas das Barras e Cilindros	87
Tabela 5.27 – Variação entre os valores máximos e mínimos dos comprimentos	88
Tabela 5.28 – Variação entre os valores máximos e mínimos das larguras.....	88
Tabela 5.29 – Variação entre os valores máximos e mínimos das alturas.....	89
Tabela 5.30 – Variação entre os valores máximos e mínimos dos diâmetros	89
Tabela 5.31 – Variação entre os valores máximos e mínimos das alturas.....	90
Tabela 5.32 - Densidades Geométricas das Barras e Cilindros	91
Tabela 5.33 – Variação entre os valores máximos e mínimos dos comprimentos	92
Tabela 5.34 – Variação entre os valores máximos e mínimos das larguras.....	92
Tabela 5.35 – Variação entre os valores máximos e mínimos das alturas.....	93
Tabela 5.36 – Variação entre os valores máximos e mínimos dos diâmetros	93
Tabela 5.37 – Variação entre os valores máximos e mínimos das alturas.....	94
Tabela 5.38 - Comparativo das densidades aparentes das barras e dos cilindros	95

Tabela 5.39 - Comparativo das porosidades aparentes das barras e dos cilindros.....	96
Tabela 5.40 - Comparativo das absorções de água das barras e dos cilindros.....	96
Tabela 5.41 – Valores dos tamanhos médios dos poros	97
Tabela 5.42 - Comparativo das densidades aparentes das barras e dos cilindros	101
Tabela 5.43 - Comparativo das porosidades aparentes das barras e dos cilindros.....	101
Tabela 5.44 - Comparativo das absorções de água das barras e dos cilindros.....	101
Tabela 5.45 – Valores dos tamanhos médios dos poros	102

LISTA DE SIGLAS

APVA	Composição de alumina + PVA (3%)
APVA5	Composição de alumina + PVA (5%)
APVA-200	Composição de alumina + PVA (3%), malha #200
APVA-325	Composição de alumina + PVA (3%), malha #325
APVA5-200	Composição de alumina + PVA (5%), malha #200
APVA5-325	Composição de alumina + PVA (5%), malha #325
APVAc	Composição de alumina + PVAc (3%)
AGu	Composição de alumina + Goma Arábica- via úmida (3%)
AGu5	Composição de alumina + Goma Arábica – via úmida (5%)
AGs	Composição de alumina + Goma Arábica – via seca (3%)
AA	Absorção de Água
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTG	Diferencial Termogravimétrica
Dap	Densidade Aparente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PA	Porosidade Aparente
PVA	Álcool polivinílico
PVAc	Acetato polivinílico
TGA	Análise Termogravimétrica
RL	Retração Linear

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ_b	Densidade do pó solto
ρ_t	Densidade do pó batido
wt	Peso em massa
H	Índice de Hausner
F	Força
A	Área
Pa	Pascal
T	Temperatura
T_g	Temperatura de transição vítrea
P	Pressão
t	Tempo
g/cm^3	Densidade
μm	Micrometro
mm	Milímetro
P_s	Peso seco
P_u	Peso úmido
P_i	Peso imerso
L_i	Comprimento da peça a verde
L_f	Comprimento da peça após a sinterização.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS.....	18
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	19
3.1 MATERIAIS CERÂMICOS.....	19
3.1.1 Alumina (Al_2O_3).....	19
3.2 PROCESSAMENTO DE CERÂMICOS.....	21
3.2.1 Prototipagem Rápida.....	21
3.3 LIGANTES.....	28
3.3.1 Álcool Polivinílico (PVA).....	29
3.3.2 Goma Arábica (Acácia).....	30
3.3.3 Acetato Polivinílico (PVAc).....	32
3.4 DISPERSANTE.....	34
3.4.1 Poliacrilato de Amônia.....	35
3.5 ANÁLISE DO PÓ.....	36
3.5.1 Fluidez do Pó.....	37
3.5.2 Índice de Hausner.....	38
3.5.3 Granulometria.....	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1 ESTUDO DE FORMULAÇÃO DE ALUMINA.....	42
4.1.1 Caracterização das matérias primas.....	42
4.1.2 Determinação da Temperatura de Sinterização.....	43
4.2 AVALIAÇÃO DE LIGANTES PARA IMPRESSÃO 3D.....	44
4.3 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÂNULOS.....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1 ESTUDO DE FORMULAÇÃO DE ALUMINA.....	51
5.1.1 Caracterização das matérias primas.....	51
5.1.2 Caracterização das composições.....	59
5.1.3 Determinação da Temperatura de Sinterização.....	64
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA OBTIDOS VIA IMPRESSÃO 3D.....	65

5.2.1	Corpos de prova à verde.....	65
5.2.2	Corpos de prova sinterizados	69
5.2.3	Corpos de prova das composições APVA5 e AGu5 à verde	77
5.2.4	Corpos de prova das composições APVA5 e AGu5 sinterizados.....	82
5.2.5	Corpos de prova das composições com variação do tamanho de grânulo	86
6.	CONCLUSÕES	104
	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	106
	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	107
	ANEXOS	118

1. INTRODUÇÃO

Componentes oriundos de materiais cerâmicos com geometrias simples são fabricados através de métodos convencionais de conformação. A demanda por materiais com geometrias e estruturas internas complexas exige o desenvolvimento de novas tecnologias de conformação.

A impressão 3D por jato de tinta tem gerado um grande interesse por parte dos pesquisadores devido ao seu alto rendimento e baixo custo. A possibilidade de obtenção de geometrias com alta complexidade e formatos diversos através de um método simples de conformação é extremamente atrativa.

Um exemplo de geometria interna complexa são as cerâmicas porosas, as quais possuem uma grande aplicação em muitas áreas industriais, como por exemplo, filtros para metais fundidos, membranas (LI e CROOKS, 1999), isolantes térmicos (STEINHAUSER et al., 2000), sensores, materiais biocerâmicos (TAKAOKA et al., 1996; LEMOS e FERREIRA, 2000), entre outros. Existem diversas técnicas para obtenção destes materiais, como método da esponja polimérica, “*foaming*” (utilização de um agente espumante), porém estas técnicas possuem a limitação do controle do processamento e das propriedades finais tanto em termos da estrutura porosa quanto das dimensões do componente (LEMOS e FERREIRA, 2000). Outro método seria o pela reação de polimerização (*gel casting*), porém este método tem como desvantagem o uso de agentes tóxicos na água base do *gel casting*.

Nos últimos anos, a impressão por jato de tinta estendeu suas aplicações, antes limitadas à reprografia. Em aplicações biomédicas, tem sido usada como dosador de pequenos volumes (em picolitros) de oligonucleótidos para imprimir microarranjos de DNA sobre um vidro (OKAMOTO et al., 2000) e depósito de proteínas a partir da produção de matrizes de poros (RODA et al., 2000). Em termos de dispositivos ópticos e eletrônicos, tem sido aplicado para deposição de polímeros na microlente de polímero UV-curável (ISHII et al., 2000; BIEHL et al., 1998), faixas condutivas de ouro (HUR et al., 2002) e diodos emissores de luz com baixa tensão (HEBNER et al., 1998).

Na área biomédica, os chamados biocerâmicos têm sido empregados como substitutos ósseos a mais de 30 anos, ao longo das quais teve duas grandes áreas de investigação: a otimização de uma estrutura física do poro e a formulação de um biocerâmico quimicamente adequado (HING, 2005).

Neste contexto surge a engenharia de tecidos, uma área que aplica os conhecimentos de biologia e engenharia a fim de desenvolver diversos tipos de substitutos para restaurar e

manter a função dos tecidos afetados. Biocerâmicos são produzidos com designs biologicamente inspirados com o objetivo de melhorar sua integração e seu desempenho no corpo. Durante a última década foi grande o número de estudos no campo da engenharia de tecidos com o objetivo de cultivar células em materiais precisamente desenvolvidos para imitar os tecidos originais, tanto na sua geometria quanto na sua função (RATNER e BRYANT, 2004).

As características da superfície de um biocerâmico afetam diretamente a resposta celular, em termos de adesão, migração e proliferação (SONG et al., 2013). A porosidade é outro fator preponderante em matrizes cerâmicas utilizadas como *scaffolds*, a partir dela o desenvolvimento e crescimento celular poderá ocorrer.

Reconhecidamente um biocerâmico, o óxido de alumínio (alumina), vem sendo conformado pelas mais diversas técnicas existentes. Entre elas, muitos estudos empregam a prototipagem rápida objetivando as mais diversas aplicações (GAHLER et al., 2006; MELCHER et al., 2006; HU et al., 2012; SHAHZAD et al., 2013; SHAHZAD et al., 2012; entre outros).

No entanto, poucos estudos abordam quais fatores podem influenciar a estrutura, microestrutura e propriedades de objetos obtidos via impressão 3D por jato de tinta, principalmente nas questões que envolvem a porosidade e a resistência mecânica, tão fundamentais para as mais variadas aplicações.

Desta forma, este trabalho se propõe a avaliar fatores que possam influenciar na estrutura e propriedades de um objeto produzido via impressora 3D jato de tinta a partir de uma alumina não implantável para que assim norteie futuros estudos com alumina implantável.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo a impressão 3D de alumina, além de estudar a influência dos três tipos de ligantes (PVA, PVAc e Goma Arábica), suas concentrações (3% e 5% em massa) e tamanho dos grânulos do pó na estrutura e propriedades de amostras obtidas a partir da impressão 3D.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 MATERIAIS CERÂMICOS

3.1.1 Alumina (Al_2O_3)

A alumina (Al_2O_3) ou óxido de alumínio é uma das cerâmicas mais estudadas atualmente por ser notavelmente utilizada na indústria têxtil (tensores, passa fio), indústria bélica, como refratário, substrato eletrônico, vela de ignição, isoladores térmico e elétrico entre outros, além de ter suas aplicações na indústria biomédica mundial.

Dentre as várias fases que a Al_2O_3 possui, quase todas são metaestáveis, as quais tendem a sofrer transformações, principalmente durante o resfriamento, em direção à fase mais estável, α (única fase estável), a qual é caracterizada pela fase corundum (RAVAGLIOLI e KRAJEWSKI, 1992).

A alumina é um dos materiais mais duro que se dispõe, é extremamente resistente à corrosão por causa da forte ligação Al-O, que também justifica sua quase inércia química. Dentre os óxidos cerâmicos é o que apresenta uma alta resistência ao calor além de alta resistência dielétrica em alta voltagem. É ainda um dos óxidos mais usados na indústria de materiais cerâmicos na sua forma de cristal simples, como safira, com várias aplicações. A safira é altamente requisitada em joalheria e ortodontia.

A alumina alfa ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$), densa e policristalina, destaca-se em função da combinação de suas propriedades de alta resistência ao desgaste, boa biocompatibilidade (bioinerte), baixo ângulo de molhamento – o que diminui o coeficiente de atrito nas articulações, já que esta propriedade lhe permite uma melhor adsorção de moléculas biológicas que atuam como um filme lubrificante -, além de elevada resistência à corrosão e alta resistência mecânica à compressão (HÜBNER e DÖRRE, 1984).

Diferentes formas de alumina vêm sendo estudadas para as mais diversas aplicações. As cerâmicas porosas tem ganhado destaque devido a sua expansão em diversos campos de aplicações tecnológicas, em especial para materiais de separação (KITAOKA et al., 2004; CHEOW et al., 2008), suportes para catalisador (NAIK et al., 2012; NEWNHAM et al., 2012) e, biocerâmicas implantáveis (YOON et al., 2007; YOON et al., 2008).

As propriedades da alumina policristalina para aplicação biomédica são normalizadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR ISO 6474-1:2013 – Implante para cirurgia — Materiais cerâmicos Parte 1: Materiais cerâmicos à base de alumina de alta

pureza), baseada na ASTM F 603-12 (American Society for Testing and Materials – Standard Specification for High Purity Dense Aluminum Oxide for Medical Application), apresentadas na Tabela 3.1 (ALVES, STAINER e BERGMANN, 2004).

Tabela 3.1 - Propriedades da matéria-prima segundo a ABNT NBR ISO 6474-1:2013 (2013) e ASTM F 603-12 (2012)

Propriedade	Unidade	Requisitos Ortopédicos
Teor de Al ₂ O ₃	% peso	≥ 99,5
Aditivo de sinterização: MgO	% peso	≤ 0,5
Impurezas: SiO ₂ + CaO + óxidos	% peso	≤ 0,1
Densidade	g/cm ³	≥ 3,94
Tamanho médio de grão	µm	≤ 4,5 ± 2,6
Resistência à flexão	MPa	≥ 400
Resistência à compressão	MPa	≥ 4000
Dureza Vickers	MPa	≥ 18000
Módulo de elasticidade	GPa	≥ 380

Fonte: Alves, Stainer e Bergmann (2004)

Em constante discussão estão os pesquisadores quando o assunto se trata de biocerâmicas porosas com poros interconectados. Sob o panorama de regeneração óssea, estes poros permitem que as células ósseas penetrem através destas interconexões e que cresçam sobre suas superfícies biocompatíveis (TAMAI et al., 2002; HING, 2005).

Estudos realizados por Hulbert *et al.* (1970; 1993) demonstraram que a alumina porosa permitiu o crescimento interno do osso estabilizando o implante no sítio. Posteriormente, outros estudos mostraram que a alumina porosa perdeu resistência ao longo do tempo e por conta da fadiga estática, limitando seu uso para sítios sem solicitação de carga (HULBERT, 1993; FRAKES et al., 1974; RITTER et al., 1979). Casos de alumina revestida com materiais biocompatíveis têm sido reportados para implantes em sítios com solicitação de carga. (FINERMAN et al., 1998; CHRISTEL et al., 1988; HULBERT, 1993). Outro exemplo é o caso da pesquisa que utiliza titânio como substrato e alumina porosa como revestimento, de forma que o problema de sítio com solicitação de carga é resolvido (KARLSSON et al., 2003).

As formas mais convencionais de conformação da alumina estão de acordo com o estado em que se encontra o material. Quando ainda na forma de pó, é normalmente conformado via prensagem uniaxial, prensagem isostática e moldagem por injeção. Na forma de pasta ou líquido através de extrusão, moldagem por injeção, colagem de barbotina e colagem de fita. No processamento utilizam-se ainda aditivos, como ligantes, plastificantes, lubrificantes, defloculantes, etc.

A alumina é comumente manufaturada utilizando ligantes solúveis em água, dentre eles os principais são formados por: celulose (KRISTOFFERSSON et al., 1998; MISTLER, 1990), acrilato (KRISTOFFERSSON et al., 1998; PAGNOUX et al., 1998) e vinil (KRISTOFFERSSON et al., 1998; BASSNER e KLINGENBERG, 1998).

3.2 PROCESSAMENTO DE CERÂMICOS

3.2.1 Prototipagem Rápida

Prototipagem rápida (RP, *Rapid Prototyping*) é uma técnica de processamento de materiais através da conversão direta de um modelo em 3D virtual em um protótipo físico. A partir desta técnica, surgiu a chamada manufatura por camada (VOLPATO, 2014), na qual o princípio de funcionamento é a construção do protótipo em camada por camada, baseado no fatiamento do modelo 3D nessas camadas 2D.

Desenvolvido na década de 80 do século passado, seu objetivo foi de obter materiais de forma mais rápida, com menores custos, maior qualidade, automatizando a produção e padronizando-a. Devido aos altos custos envolvidos, como os *softwares* compatíveis (CAD/CAM/CAE), o próprio *hardware*, além de custos com qualificação de pessoal, esta técnica se limitou as grandes empresas principalmente do setor automobilístico e aeroespacial (DE SOUZA, 2010). Com o passar dos anos, tanto *hardwares* (com o desenvolvimento do microprocessador) quanto *softwares* de desenho e simulações em 3D (CAD/CAM/CAE) se tornaram mais acessíveis economicamente, permitindo que pequenas empresas, universidades entre outros pudessem obtê-los.

3.2.1.1 Histórico

O primeiro sistema de prototipagem rápida desenvolvido foi o processo de Estereolitografia (StereoLithography – SL) da empresa americana 3D Systems, no ano de 1987. Este processo constituía de solidificar camadas de resina fotossensível através de laser. Em 1988 e 1989, respectivamente, as empresas japonesas NTT Data e Sony/D-MEC passaram a comercializar suas versões de máquinas de estereolitografia. Em 1991, são desenvolvidas três novas formas de prototipagem rápida: *Fused Deposition Modeling* (FDM) da empresa americana Stratasys, *Solid Ground Curing* (SGC) da israelense Cubital e *Laminated Object Manufacturing* (LOM). A técnica *Selective Laser Sintering* (SLS) da

empresa americana DTM e o sistema *Soliform* de estereolitografia da japonesa Teijin Seiki tornaram-se disponíveis em 1992.

Em 1993, o MIT (Massachusetts Institute of Technology) desenvolveu e patenteou o processo *Direct Shell Production Casting* (DSPC), que utiliza um mecanismo de jato de tinta para depositar líquido agregante em pós cerâmicos, pelo qual foi comercializado pela americana Soligen. Em 1994 e nos anos seguintes, muitas tecnologias e empresas surgiram, algumas se mantendo até hoje enquanto outras desapareceram.

3.2.1.2 Ciclo de Prototipagem Rápida

O ciclo do processo da prototipagem rápida constitui-se basicamente das seguintes etapas:

- Desenvolvimento de um modelo em 3D através de *software* CAD ou a partir de digitalização tridimensional;
- Conversão deste modelo em um arquivo formato STL (*Standard Template Library*) – representa uma malha triangular;
- Envio deste arquivo (.stl) para um *software* CAM, geralmente cada *hardware* possui o seu específico, o qual processará o modelo para prototipagem, ou seja, seccionará o desenho em diversas fatias finas paralelas entre si e perpendiculares ao eixo Z e criará a trajetória para a ferramenta da prototipadora construir este modelo.
- O *software* CAM gera um arquivo com o comando numérico (NC) desta trajetória e envia para a prototipadora, normalmente através da intranet;
- A máquina de prototipagem recebe o comando numérico e fabrica o protótipo;
- Pós-processamento: limpeza, pós-cura, acabamento superficial, entre outros.

3.2.1.3 Características e Aplicações

Dentre os benefícios da utilização da prototipagem rápida no processo de desenvolvimento de produtos destacam-se: a possibilidade de obtenção de peças com formas detalhadas e complexas; a redução de etapas de construção para peças únicas; a não necessidade de ferramental especial para fixação da peça; a versatilidade de instalação em

ambientes diferentes dos industriais, por se tratar de uma técnica com baixa geração de ruídos ou desperdícios (MODEEN, 2005).

Já entre as desvantagens pode-se citar: número reduzido de protótipos devido aos custos envolvidos (para uma grande solicitação deve-se recorrer às tecnologias de obtenção de moldes); acabamento inferior ao obtido por usinagem (por se tratar de uma construção em camada por camada, superfícies curvas e inclinações terão o aspecto serrilhado, causado pelo efeito escada da adição de cada camada); limitação de matéria-prima utilizada para cada processo. Estas restrições entre outras, tem sido diminuídas com o avanço das tecnologias (BERTOL, 2008).

Com o desenvolvimento ao longo dos anos da tecnologia de RP, a sua aplicabilidade sofreu um aumento significativo. No seu surgimento, os protótipos produzidos eram principalmente para efeito de visualização, já que a técnica limitava tanto os materiais a serem utilizados quanto o quesito dimensional, não sendo levado em conta sua funcionalidade, precisão dimensional, *performance*. Atualmente, a RP tem aplicações nas mais diversas e variadas áreas do conhecimento, como nas já citadas indústrias automobilísticas e aeroespaciais, na bioengenharia (medicina e odontologia), na produção de produtos elétricos, eletrônicos, calçados, setores de joalheria, arquitetura, artes, entre outros (BERTOL, 2008). Além destas aplicações, a prototipagem rápida possibilitou a criação da área denominada Ferramental Rápido (RT, *Rapid Tooling*), na qual permite confeccionar rapidamente moldes ou ferramental protótipo.

3.2.1.4 Prototipagem Rápida e suas Tecnologias

A prototipagem rápida é dividida em dois conceitos básicos de produção: a retirada de material e a adição de material. Na primeira técnica, ferramentas gradualmente vão retirando material da matéria-prima até obter o modelo baseado no desenho 3D. Nesta técnica está inserida a usinagem a altas velocidades pelo CNC (Controle Numérico Computacional). Já por adição de material são compostas as técnicas de Estereolitografia (SLA), Sinterização a Laser Seletivo (SLS), Modelagem por Deposição de Material Fundido (FDM), Manufatura de Objetos em Lâminas (LOM), Impressão por Jato de Tinta (MJT), entre outras. Esta técnica constitui-se da adição, camada por camada, da matéria-prima, até resultar no modelo desejado (FERREIRA, 2001).

Técnica de subtração do material:

- Usinagem a altas velocidades (HSM, *High Speed Machining*): Utiliza equipamentos CNC, como a fresadora CNC. Possui a vantagem de ter uma velocidade de corte maior, maiores taxas de remoção de cavacos, redução nas forças de usinagem quando comparadas as fresadoras comuns. Esta técnica aumenta a qualidade da peça e reduz tempo de produção e custo. Permite trabalhar com materiais duros e de difícil usinabilidade. É constituída basicamente de uma ferramenta de corte giratória (fresa) que se desloca sobre o material, removendo-o. É considerado um equipamento versátil, por possuir diversas formas, podendo produzir peças nos mais variados designs.

Técnica de adição do material:

De acordo com Salcedo e Moliner (2006) as tecnologias mais difundidas de adição de material na atualidade são a SLA, LOM, SLS, FDM e MJT. Abaixo suas descrições:

- Estereolitografia (SLA, *Stereolithography*): As peças são construídas a partir de polímeros líquidos sensíveis à luz, que se solidificam quando expostos à radiação ultravioleta. Sobre uma plataforma situada dentro de um banho líquido de resina epóxi ou acrílica, um raio laser ultravioleta, traça a primeira camada na superfície, e a região atingida é solidificada. O restante não atingido pelo raio laser permanece líquido. A seguir, a plataforma desce e o raio laser cria a segunda camada de polímero sólido acima da primeira camada. Este processo é repetido até a peça estar pronta. Por fim, a peça é removida do banho de polímero líquido, lavado e submetido a uma cura completa em um forno de radiação ultravioleta (GORNI, 2001).
- Manufatura de Objetos em Lâminas (LOM, *Laminated Object Manufacturing*): “Nesta técnica camadas de material, na forma de tiras revestidas de adesivo, são grudadas umas nas outras formando-se o protótipo. O material original consiste de bobinas de papel laminado com cola ativada pelo calor. Um rolo coletor avança a tira de papel sobre a plataforma de construção, onde há uma base feita de papel e fita com espuma nas duas faces. A seguir, um rolo aquecido aplica pressão para fixar o papel à base. Um raio laser com alta precisão de foco corta o contorno da primeira camada sobre o

papel e então quadricula a área em excesso, ou seja, o espaço negativo do protótipo. Esse quadriculado rompe o material extra, tornando fácil sua remoção durante o processamento posterior. Após o corte da primeira camada a plataforma é abaixada, liberando o caminho para que o rolo coletor avance a tira de papel e exponha material novo. Então a plataforma se eleva até um ponto ligeiramente inferior à altura original, o rolo aquecido liga a segunda camada a primeira e a fonte de raio laser corta a segunda camada. Este processo é repetido tantas vezes quantas forem necessárias para construir a peça, a qual apresentará textura similar à de madeira. Uma vez que os modelos são feitos de papel, eles devem ser selados e revestidos com tinta ou verniz para se evitar eventuais danos provocados pela umidade” (GORNI, 2001).

- Sinterização Seletiva a Laser (SLS, *Selective Laser Sintering*): Um raio laser é utilizado para fundir, de forma seletiva, materiais pulverulentos, tais como náilon, elastômeros e metais, num objeto sólido. As peças são construídas camada sobre camada através de um raio laser que traça o desenho sobre uma plataforma a qual está preenchida com o pó fusível por calor. A plataforma desce, reaplica-se o pó e o raio laser traça o segundo desenho. O processo continua até que a peça esteja terminada (GORNI, 2001).
- Modelagem por Deposição de Material Fundido (FDM, *Fused Deposition Modeling*): Uma resina termoplástica aquecida é extrudada a partir de uma matriz em forma de ponta que se move num plano X-Y. Filetes de material muito fino são extrudados sobre a plataforma de construção, a qual este a uma temperatura inferior a do material fazendo com que a resina endureça rapidamente, e assim, formando a primeira camada do componente. Após esse endurecimento a plataforma desce e é extrudado uma segunda camada sobre a primeira. O processo é repetido até a construção total do protótipo. As resinas termoplásticas adequadas a esse processo incluem poliéster, polipropileno, ABS, elastômeros e cera usada no processo de fundição por cera perdida (GORNI, 2001).
- Impressão por Jato de Tinta (MJT, Multi Jet Modeling; BPM, Ballistic Particle Manufacturing): Os protótipos são construídos sobre uma plataforma chamada “*build*” e a matéria prima (material pulverulento) sobre uma plataforma chamada “*feed*”. Uma fina camada de material da plataforma *feed* é empurrada para a plataforma *build*, onde

um cabeçote de impressão por jato de tinta "imprime" seletivamente um agente ligante que funde e aglomera o pó nas áreas desejadas. Para este agente ligante pode ser definido valores de quantidade liberado tanto para a região externa quanto para a região interna da peça. A plataforma *build* desce, empurra-se mais uma camada de material sobre esta plataforma e o processo é repetido. Ao se terminar o processo a peça é sinterizada, removendo-se o pó que ficou solto. Podem ser usados pós de materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos (GORNI, 2001). Uma grande vantagem desta técnica é a não necessidade de se usar uma estrutura de suporte da peça produzida, já que o pó restante de cada camada que não recebe ligante forma um suporte natural durante o processo de prototipagem (YAN e GU, 1996).

3.2.1.5 Prototipagem Rápida dos Biomateriais

Ao longo dos anos, o desenvolvimento de novas tecnologias de prototipagem rápida permitiu uma maior variedade de materiais e designs mais complexos acompanhando paralelamente o avanço nos estudos dos biomateriais. Com esta possibilidade de prototipar uma vasta gama de materiais, os pesquisadores dos biomateriais perceberam que as prototipadoras poderiam ser suas aliadas e começaram a desenvolver novos métodos de obtenção destes materiais de maneira mais rápida e com geometrias irregulares, corroborando com a personalização dos biomodelos.

Na medicina e odontologia, tecnologias como tomografia computadorizada, ressonância magnética, entre outros aparelhos que disponibilizam imagens em 3D, estão amplamente difundidas nos hospitais, clínicas, universidades e demais centros de pesquisa. A facilidade de acesso a estes equipamentos possibilita o desenvolvimento de modelos personalizados de correção/substituição a partir do escaneamento das áreas afetadas de um paciente.

A precisão das cirurgias de implantes teve um aumento significativo com o advento da prototipagem rápida aliada aos avanços da tecnologia da tomografia computadorizada (MCALLISTER, 1998). As reconstruções tridimensionais (3D) oferecem dados que permitem determinar a quantidade e qualidade do osso disponível, visualizar condições anatômicas detalhadas, seleção de implantes, além de possibilitar a simulação virtual da cirurgia para instalação do implante (THOMÉ, 2007). Desta forma, tempo do procedimento cirúrgico, tempo de exposição à anestesia, riscos de infecção e desconforto pós-operatório diminuem.

Na medicina, existe uma ampla gama de possibilidades de utilização da prototipagem rápida, desde próteses para as mais variadas partes do corpo, ferramental de uso cirúrgico, reproduções para uso acadêmico e, mais atualmente na engenharia de tecidos. Já no campo da odontologia, possui aplicações nas áreas de implantodontia, cirurgias bucomaxilofaciais, além de possibilitar aos profissionais recursos de diagnóstico para pesquisa e análise de patologias, detecção de fraturas na face, avaliação das articulações temporomandibulares e da anatomia óssea (MENEZES et al., 2008).

Um estudo no Departamento de Cirurgia Maxilofacial da Universidade de Udine, na Itália, foi realizado, entre os anos de 2003 e 2005, a fim de avaliar as vantagens da utilização de protótipos para o planejamento de cirurgias extensas de reconstruções mandibulares após ressecção de tumores. Foi constatado que além de alcançarem bons resultados funcionais e estéticos, o tempo cirúrgico diminuiu em média uma hora e meia, comparado com os procedimentos realizados pela mesma equipe cirúrgica, porém sem a utilização de protótipos (TORO et al., 2009).

Bustamante *et al.* (2013) utilizaram a prototipagem rápida para criar modelos anatomicamente congruentes da árvore traqueobrônquica para o ensino de broncoscopia. Utilizaram um modelo de prototipagem similar ao jato de tinta e como matéria prima resina líquida (Figura 3.1). Já Waran *et al.* (2012) criaram modelos de crânio com seus conteúdos e patologias com objetivo de auxiliar nas aulas práticas de neurocirurgia. Estes modelos de silicone foram obtidos também por uma impressora modelo jato de tinta (Figura 3.2).

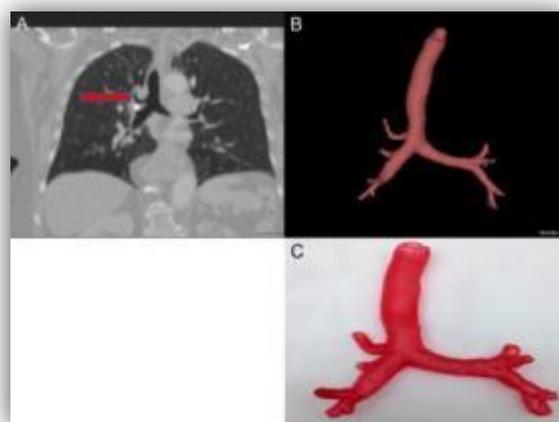


Figura 3.1 - (Acima à esquerda) Seta vermelha mostrando a decolagem precoce do brônquio apical direita. (Acima à direita). Imagem gerada por computador 3D da árvore traqueobrônquica, mostrando a decolagem precoce do brônquio. (Abaixo à direita) Modelo 3D da árvore brônquica



Figura 3.2 - Biomodelo tridimensional de um crânio de silicone

Em casos reais, o uso da tecnologia RP ajudou Bagaria *et al.* (2011) a compreender a configuração da fratura complexa de acetábulo, calcâneo e côndilo medial do fêmur (fratura de Hoffa). Com isso, o tempo cirúrgico foi reduzido, a exigência de uma dose do anestésico e a perda sanguínea intra-operatória foram reduzidas.

3.3 LIGANTES

Os ligantes cerâmicos são componentes de longas cadeias poliméricas adicionados à suspensão para conferir uma maior resistência mecânica, através da formação de pontes entre as partículas, nas peças compactadas. Confere resistência quando a peça ainda não foi sinterizada de forma que está possa conformada e não fraturada durante o manuseio. Além disso, em alguns métodos de conformação pode conferir plasticidade ao material (TAKTAK *et al.*, 2011).

Muitos processos de conformação cerâmica utilizam ligantes, como os métodos de prensagem, colagem de barbotina, colagem de fita, extrusão, injeção, moldagem por compressão, prototipagem rápida entre outros.

Diversos materiais orgânicos podem ser utilizados como ligantes, sendo alguns solúveis em água enquanto outros se solubilizam em líquidos orgânicos. Dentre eles estão os vinis, acrílicos, celulose e glicóis (RAHMAN, 2003).

T_g , a temperatura de transição vítrea, é a temperatura que limita o comportamento reológico dos polímeros. No resfriamento, o polímero na temperatura de transição vítrea passa de um comportamento elástico para visco-elástico. Quando o polímero se encontra em uma temperatura abaixo de T_g , a cadeia polimérica apresenta características como rigidez, baixa mobilidade, flexibilidade. Enquanto que na temperatura acima da T_g , as cadeias apresentam flexibilidade, capacidade de deformação e elevada mobilidade (BALASUBRAMANIAN *et*

al., 2002; SOUZA et al., 2012; MANO et al., 1999; NIES et al., 1984; DIMILIA e REED, 1983; FREY e HALLORAN, 1984).

A umidade relativa exerce um efeito significativo nos processos de conformação cerâmica, já que como os ligantes utilizados são de natureza higroscópica, estes adsorvem as moléculas da água tornando as forças de Van der Waals entre as moléculas mais fracas e, por conseguinte a cadeia mais flexível. Ou seja, a umidade funciona como um redutor da T_g , já que as cadeias se tornam flexíveis em temperaturas menores (AMORÓS, 2001; LEWIS e OLIVER, 1976; AYDIN et al., 1994; REED, 1995; MORT et al., 1994).

3.3.1 Álcool Polivinílico (PVA)

Os ligantes cerâmicos são polímeros higroscópicos e um dos mais utilizados é o álcool polivinílico (PVA). Uma melhor distribuição do ligante nas partículas é através da fase líquida e promove pontes orgânicas entre as partículas cerâmicas. A resistência à verde é obtida após evaporação do líquido. De acordo com a literatura (WILKES et al., 2005), a temperatura de transição vítrea (T_g) do PVA se encontra na faixa de 85°C.

Na estrutura do PVA, a ligação -C-C- é conhecida como espinha dorsal de vinilo, enquanto que a -H e -OH são os grupos secundários (Figura 3.3). O grupo polar -OH é hidrófilo, promovendo uma molhagem inicial e a dissolução do PVA em um líquido polar, como a água. O hidrogênio do grupo -OH posicionado na superfície de uma partícula proporciona aderência, e a atração dipolar de -OH produz ligações intermoleculares nos grupos laterais (REED, 1995).

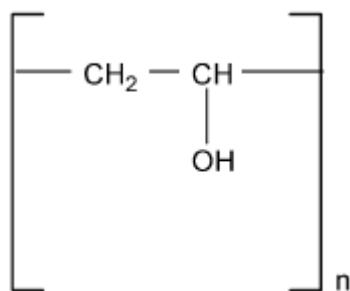


Figura 3.3 - Estrutura química do PVA

Fonte: NOVOA et al., 2005

O PVA possui alta resistência à tensão, solubilidade em água, permeabilidade a gases, propriedades térmicas. Estas propriedades todas dependem do grau de cristalinidade, as quais dependem do grau de hidrólise e também do peso molecular médio do polímero (BASSNER et al., 1998).

Quando o PVA está completamente hidrolisado, o elevado número de hidroxilas leva à formação de fortes ligações de hidrogênio entre os grupos intra e intermoleculares das hidroxilas, impedindo sua solubilização em água a frio. Para solubilizar um PVA 100% hidrolisado em água é requerido temperaturas elevadas. Após a dissolução, mesmo em temperatura ambiente o PVA mantém-se em solução aquosa.

Já os grupos de acetato residuais no PVA parcialmente hidrolisado são essencialmente hidrófobos e enfraquecem as ligações intra e intermoleculares destes grupos hidroxilas vizinhos, elevando a solubilidade em água a frio.

A temperatura influencia a solubilidade a partir da quebra de ligações que promove entre as hidroxilas intra e intermoleculares. Ao aumentar a temperatura, estas ligações são rompidas e as forças intra e intermoleculares diminuem, aumentando a solubilidade. No entanto, este aumento de temperatura pode quebrar também as ligações de hidrogênio com a água diminuindo a solubilidade (FINCH, 1973).

PVA é resistente a óleo, graxa e solventes. Além disso, é um ligante com forte afinidade para adsorção de partículas de óxidos dispersos em água (REED, 1995).

Dentre suas aplicações destacam-se: utilizado em fibras, adesivos, emulsificantes, em aplicações na indústria têxtil e de papel. Ainda, utilizado como carreador de medicamento, devido às suas propriedades de degradabilidade e não toxidez (BATYRBKOV et al., 1998). Algumas aplicações visam alterar a permeabilidade a gases (MARTEN, 1985), aumentar a processabilidade e a resistência térmica (BATYRBKOV et al., 1998; FINCH, 1973), a capacidade de estabilização de dispersões (FINCH, 1973), a biocompatibilidade (FINCH, 1973), a permeabilidade e a biodegradabilidade (SAUNDERS, 1973).

3.3.2 Goma Arábica (Acácia)

Goma arábica (acácia) é uma das gomas naturais mais antigas utilizadas pelos seres humanos. Estudos mostram que egípcios (aproximadamente 3000 a.C.) utilizavam-na como estabilizante de pigmento e adesivo nas pinturas de hieróglifos. Neste período, encontram-se registros denominando a goma como *Kami* (VERBEKEN et al., 2003). Extraída do exsudato da árvore Acácia, *Acacia Senegal* ou *Acacia seyal*, sua aplicação foi sendo ampliada ao longo dos séculos, passando a ser utilizada na indústria farmacêutica, alimentícia, entre outras.

De acordo com a FAO (*Food and Agriculture Organization*), *Joint Expert Committee for Food Additives* (JECFA) e União Européia (EU), “Goma Acácia (EU)/Goma Arábica (JECFA) é um exudado seco obtido a partir do caule e ramos de espécies naturais da *Acácia*

senegal ou espécies de Acácia (família *Leguminosae*) intimamente relacionados. É constituída essencialmente por polissacárideos de alta massa molecular e os seus sais de cálcio, magnésio e potássio, os quais na hidrólise produzem arabinose, galactose, ramnose e ácido glucurônico”.

A goma arábica é um heteropolissacarídeo complexo com sua estrutura bastante ramificada (Figura 3.4). A cadeia principal é formada por unidades de D-galactose, unidas por ligações glicosídica em β -D-1,3. Suas cadeias laterais são ligadas a principal por ligações β -1,6 e apresentam diferentes estruturas como D-galactose, L-ramnose, L-arabinose e ácido D-glucurônico (BE MILLER e WHISTLER, 1996; MCNAMEE et al., 1998).

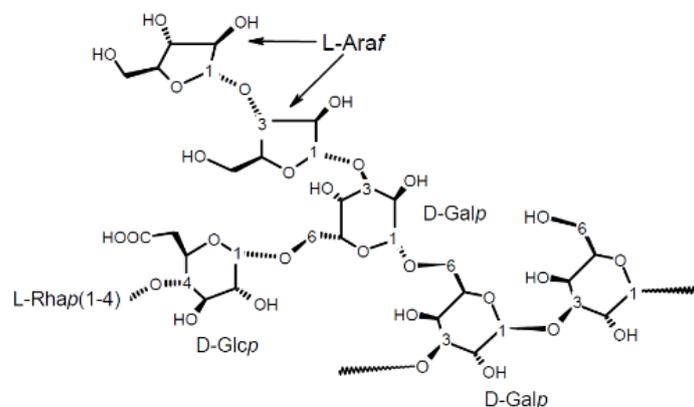


Figura 3.4 - Estrutura química da goma arábica
Fonte: GUILHERME, 2006.

Este heteropolissacarídeo é composto por duas frações. A primeira é caracterizada por polissacárideos correspondendo a 70% da molécula. Já a segunda fração, esta de maior peso molecular, apresenta uma proteína como parte integrante em sua estrutura. O total de proteína presente nesta fração corresponde a aproximadamente 2%, sendo que as frações específicas podem conter até 25% (BE MILLER e WHISTLER, 1996; RIBEIRO e SERAVALLI, 2004).

Entre as propriedades da goma, está sua capacidade de se dissolver facilmente em água quente e fria em concentrações de até 50%. São caracterizadas por uma baixa viscosidade, já que sua estrutura ramificada compacta torna a capacidade hidrodinâmica baixa, permitindo sua utilização em elevadas concentrações em diversas aplicações (DZIEZAK, 1991).

Comumente utilizada na indústria farmacêutica foi sendo substituída gradualmente por celulose e amido modificado, porém sua utilização como agente de suspensão, emulsificação,

adesivo e ligante em comprimidos e xaropes é mantida (FERDINAND e KRUGER, 1986; MILLARD e BALMERT, 1961; TAME-SAID, 1997).

Na indústria alimentícia a goma é amplamente utilizada como estabilizante em produtos congelados, emulsificante em refrigerantes, aroma em bebidas, além de ser um agente espessante (ISLAM et al., 1997; DHENADHAYALAN et al., 2014). Enquanto isso, na indústria de cosméticos, como adesivos, colas, protetor coloidal e agente de suspensão.

Atua ainda, devido a sua elevada solubilidade em água, como líquido de arrefecimento natural, impedindo a oxidação, a volatilização e a degradação da substância à qual é adicionado (DHENADHAYALAN et al., 2014).

Por possuir propriedades biocompatíveis e não tóxicas (SARIKA et al., 2014), estudos veem empregando-a como um biomaterial. Em 2010, Nishi e seus colegas utilizaram a goma arábica conjugada com a droga ampicilina para criar microesferas de liberação controlada desta droga. Conjugaram-na também com a droga anfotericina B como terapia antifúngica e antileishmaniose (NISHI, 2007).

De acordo com Tsai *et al.* (2015), graças à baixa viscosidade que a goma arábica proporciona, foi possível criar um método mais econômico e seguro (sem utilizar solventes perigosos) para fabricar nanofibras de quitosana-gelatina que podem ser aplicados na engenharia de tecidos. Em outro exemplo utilizando a goma arábica ligada a quitosana para aplicação na engenharia de tecidos, os autores Ji *et al.* (2011) ao confeccionarem hidrogéis porosos utilizaram a goma para atingir um diâmetro de poro de 140 μm e uma porosidade de 87% por conta de seu agente surfactante.

Mesmo com todo o desenvolvimento da pesquisa envolvendo a goma como um biomaterial, na literatura ainda não se encontram relatos sobre sua utilização relacionada a prototipagem rápida.

3.3.3 Acetato Polivínilico (PVAc)

O acetato polivínilico ou poli (acetato de vinila) (PVAc) é um homopolímero sintetizado do monômero do acetato de vinila através de uma técnica de polimerização por radicais livres (Figura 3.5).

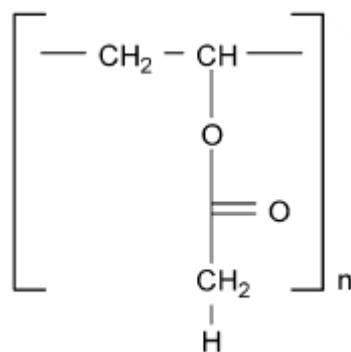


Figura 3.5 - Estrutura química do PVAc
Fonte: NOVOA et al., 2005

Mesmo possuindo característica de insolubilidade em água, é ligeiramente hidrófila, sendo capaz de absorver uma fração quando em contato (NOVOA et al., 2005). De acordo com o autor Wilkes (2005), a temperatura de transição vítrea encontra-se na faixa de 30°C.

Polímeros como o PVAc são conhecidos por sofrerem hidrólise por quebra em sua cadeia lateral devido aos seus grupos hidrolisáveis se situarem na cadeia lateral de sua estrutura (CHATTOPADHYAY e MADRAS, 2003).

O acetato polivínilico é comumente utilizado como adesivo (cola branca escolar, por exemplo), pasta, revestimentos e aplicação biomédica (VARGHA e TRUTER, 2005; JANNERARI et al., 2011). Esta aplicação biomédica ocorre por possuir propriedades de biocompatibilidade e biodegradabilidade (devido aos grupos hidrolisáveis na cadeia lateral), que o capacitam para atuar na engenharia de tecidos (SILVALINGAM et al., 2003; NOVOA et al., 2005), além de possuir biocompatibilidade com o sangue. Hidrogéis tais como o PVAc contendo grupos funcionais, tais como COOH, mostram geralmente boa biocompatibilidade em contato com sangue, fluidos corporais e tecidos (PARK, 2002).

PVAc tem sido relatada também como sendo eficaz no controle de liberação de várias entidades químicas, incluindo teofilina (SCHMIDT et al., 1996; ZHANG e MCGINITY, 2000), nifedipina (ALI e SHARMA, 1996) e cloridrato de clorpromazina (NIWA et al., 1994).

Sadato *et al.* (1994) demonstraram em seu estudo que o PVAc é um polímero inerte, não induzindo uma reação prejudicial ao tecido vivo. Um estudo histológico realizado no rim de ratos embolizados não revelaram danos detectáveis na parede do vaso sanguíneo. Diversas patentes foram registradas utilizando novas composições de polímeros biocompatíveis, incluindo PVAc para vasos sanguíneos embolizados (EVANS et al., US Patent 6342202).

Hoshi *et al.* (2007) relatam que vários estudos demonstraram que o PVAc melhorou a compatibilidade de alguns polímeros com o sangue.

3.4 DISPERSANTE

O comportamento de suspensões cerâmicas é difícil de ser prevista, considerando que sofrem a interferência de muitos fatores como composição química, fases minerais, distribuição de tamanho de partícula, área superficial das partículas e aditivos (PHELPS, 1982; MCCAULEY, 1983).

Em suspensões de alumina altamente concentradas, para adquirir um alto grau de estabilização de partícula, faz-se necessário um controle na sua formulação (ZUPANCZCL et al., 1999).

Quando essa estabilidade é adquirida através do uso de dispersantes, é preciso encontrar a quantidade crítica que determinará o limite de saturação da adsorção deste dispersante na alumina. Em suspensões de cerâmicas para conformação através do método colagem de fita, por exemplo, o dispersante é adsorvido de forma eficaz em uma monocamada nas partículas cerâmicas e sem interagir com o ligante (GREENWOOD e BERGSTRÖM, 1997; BRAUN et al., 1985). Se houver alguma interação entre eles, ou se o ligante competir com o dispersante na adsorção da superfície das partículas cerâmicas, isto poderá ocasionar uma desestabilização na suspensão, alterando a qualidade do método de conformação.

A dispersão tem como objetivo possibilitar que ocorra uma distribuição de partículas homogênea, evitando que as partículas aglomerem, aumentando assim a fluidez e a densidade de empacotamento da solução.

Quando a suspensão não possui um agente defloculante (dispersante), as partículas tendem a aglomerar (ZUPANCZCL et al., 1999), as quais, devido à ação da gravidade sedimentam, não permitindo uma distribuição homogênea desta suspensão (KELLER et al., 1997).

Esta distribuição se dá graças aos mecanismos de estabilização das soluções, entre eles, o mecanismo eletroestérico. O mecanismo eletroestérico inibe a aglomeração das partículas devido às forças eletrostáticas repulsivas entre elas, além do impedimento estérico gerado pelas moléculas de dispersante, as quais foram adsorvidas na interface partícula/líquido (DE OLIVEIRA et al., 2004). Na figura 3.6 é possível visualizar como se comportam os mecanismos mencionados anteriormente.

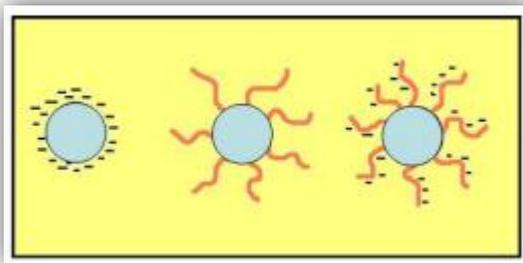


Figura 3.6 - Mecanismos de Dispersão Eletrostática, Estérica e Eletroestérica
Fonte: REED, 1995

3.4.1 Poliacrilato de Amônia

Com o objetivo de estabilizar as suspensões, dispersantes são usados e, em especial, o poliacrilato de amônia, que tem se mostrado um efetivo defloculante para as cerâmicas de óxido, como a Al_2O_3 , ZrO_2 , etc (CESARANO III et al., 1988).

O poliacrilato de amônio (PAA- NH_4) é um polieletrólito formado a partir da reação de neutralização do ácido poliacrílico com hidróxido de amônio (NH_4OH) (CESARANO III et al., 1988). Sua estrutura molecular pode ser vista na figura 3.7. Pelo fato dos grupos carboxílicos (COOH) sofrerem dissociação em meio aquoso dando origem aos grupos carboxilato (COO^-), são classificados como polieletrólitoaniônico. Os polieletrólitos são os polímeros que possuem uma carga que está presente ao longo do comprimento da cadeia do polímero, em contraste com outros polímeros que possuem carga numa extremidade da molécula (DAVIES et al., 2000).

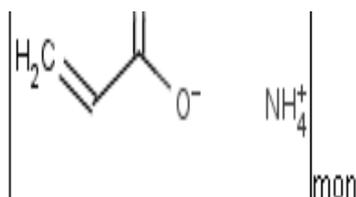


Figura 3.7 - Estrutura molecular do poliacrilato de amônia
Fonte: (<http://haohuaindustry.lookchem.com/>)

Quando em solução aquosa, os grupos $[\text{COONa}^+]$ ionizam-se, formando grupos COO^- , que podem sofrer protonação, resultando em grupos neutros COOH . Cesarano III *et al.* (1988) em seu estudo demonstra que em pHs menores que 4, a fração dissociada é praticamente nula, e as cadeias adquirem uma conformação enovelada. Mas quando o pH é maior que 8, a fração dissociada aproxima-se de 100% e as cadeias adquirem uma conformação estendida. Nesta faixa de pH (acima de 8,0), as moléculas de poliacrilato têm

grande tendência em serem adsorvidas sobre as partículas de alumina. Assim, cadeias ionizadas adsorvidas sobre estas partículas geram uma dupla camada elétrica com espessura tal que proporciona uma alta energia de repulsão. A esse efeito, soma-se a repulsão estérica devido à presença física das cadeias poliméricas, de modo que as forças de atração de van der Waals são superadas, e o sistema então defloculado.

Na pesquisa de Seybold (1994), este relata que polímeros contendo acrilamida e/ou acrilatos se mostraram não-tóxicos aos humanos e tampouco aos animais, além de resistir aos ataques microbianos.

3.5 ANALISE DO PÓ

No processamento de cerâmicos é fundamental que sejam avaliadas as características do pó e de suas partículas já que estas influenciaram diretamente as propriedades físicas e químicas do material pós-processado.

Na prototipagem rápida, tal situação não se difere, exigindo também um prévio estudo das características da matéria prima.

Utela *et al.* (2010) sugere que os pós sejam avaliados pela confiabilidade da deposição de material.

Confiabilidade é analisada ao se examinar o processo de deposição, onde ao depositar novas camadas que revestem completamente a superfície do pó anterior, a superfície acima apresente melhor aparência (CIMA et al., 1995). Uma rugosidade superficial, aglomerados de material, e poços na superfície de pó são todos sinais negativos. A espessura de cada camada espalhada deve ser, pelo menos, 3 (três) vezes maior do que as maiores partículas de pó (SACHS et al., 2003)

A qualidade da camada pode variar de acordo com a espessura da camada de deposição, a velocidade do cabeçote de impressão, a velocidade de deslocamento da cabeça de impressão, etc. Muitas vezes se faz necessário reformular o pó, mas em alguns casos a plataforma *feed* pode ser aquecida para assim aumentar a mobilidade do pó (LANZETTA e SACHS, 2001), melhorando a aparência da superfície deslocada.

Alguns aspectos que devem ser observados são: Fluidez do Pó, Índice de Hausner e Granulometria.

3.5.1 Fluides do Pó

Nos métodos convencionais de conformação para cerâmicas, para uma alta compactação, é desejada boas propriedades de fluidez para que ocorra uma distribuição homogênea das partículas. Estudos mostram que os pós com partículas maiores dão uma melhor fluidez e, portanto, uma compactação maior. Quanto mais finas as partículas de pó, maior a área de superfície por unidade de volume, maior a força de coesão decorrente principalmente da força de Van der Waals, e, assim, o atrito entre elas (YANG et al., 2005). A fricção entre as partículas afeta a capacidade de fluir, dificultando a capacidade da suspensão de preencher o molde uniformemente, gerando gradientes de tensão na peça conformada.

As características determinantes da fluidez são a distribuição granulométrica (Figura 3.8), a forma, a textura superficial, a umidade e a aderência.

A fluidez de um material diminui com o aumento do teor da umidade (Figura 3.9), já que as forças de adesão dos pontos de contato existentes entre os grânulos aumentam em consequência da tensão superficial da água.

Para alcançar uma elevada densidade de compactação dos materiais cerâmicos é comumente utilizada uma distribuição bimodal das partículas.

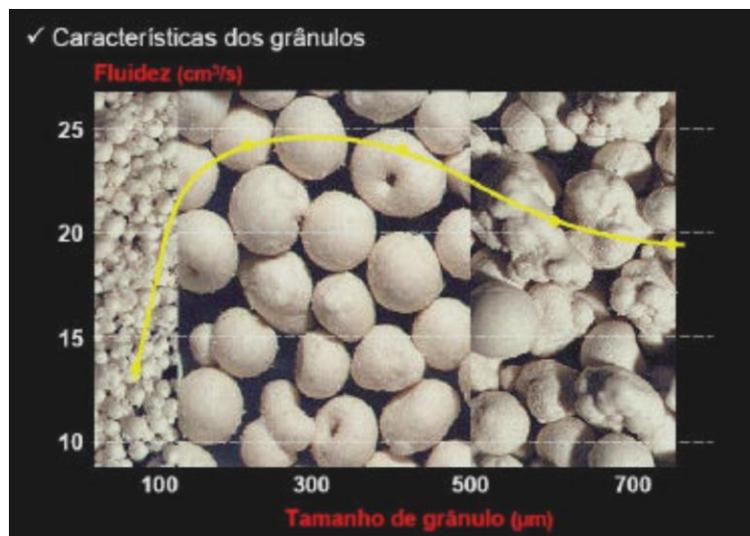


Figura 3.8 – Relação entre a fluidez e o tamanho de grânulo
Fonte: BERNADIN, 2009

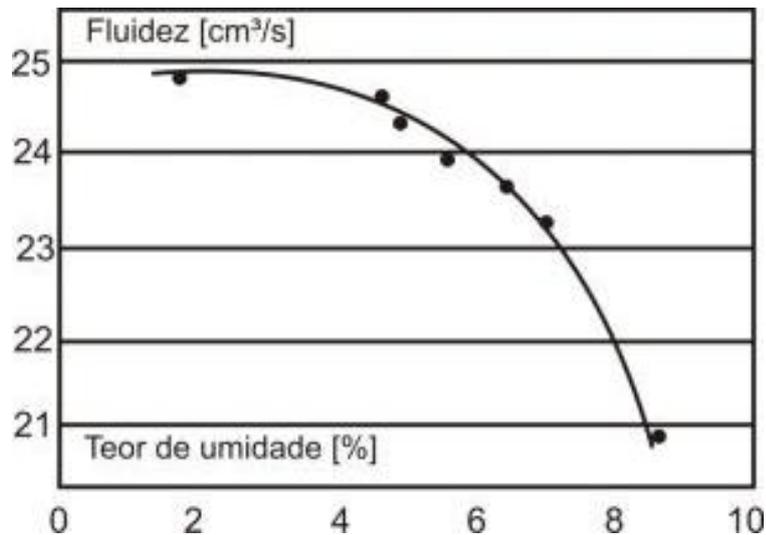


Figura 3.9 – Influência do teor de umidade sobre a fluidez do grânulo
 Fonte: BERNADIN, 2009.

3.5.2 Índice de Hausner

O Índice de Hausner é um número que está correlacionado com a capacidade de escoamento de um pó, termo inventado por Grey e Beddow (1968). O Índice de Hausner é calculado pela equação 1:

$$H = \frac{\rho_T}{\rho_B} \quad (1)$$

onde ρ_B é a densidade aparente solta do pó, ou seja, quando o pó é colocado em um recipiente preenchendo, e ρ_T é a densidade aparente batida do pó, na qual o pó é colocado em um recipiente e em seguida realizado vibrações para melhor preencher este recipiente. De acordo com Hausner (1967), foi verificado que os diferentes formatos de partículas, que são dessemelhantes à forma esférica, a razão entre a densidade batida possuía um valor maior do que a da densidade solta. Outros testes mostraram que a proporção diminuiu com o aumento do tamanho das partículas.

Um Índice de Hausner diferente de 1,25 - 1,4 é considerado uma indicação de baixa fluidez (GELDART et al., 1984).

Esta densidade solta é a densidade na qual o pó flui livremente dentro de um recipiente para preenchê-lo, sendo uma importante característica dos grânulos, já que é possível determinar a homogeneidade ao longo do corpo após a compactação (ZHAO et al., 2011).

3.5.3 Granulometria

Diferentes tamanhos de partículas influenciam diretamente as propriedades mecânicas dos materiais. Se tratando da alumina para métodos convencionais de processamento, diversos experimentos puderam demonstrar que as propriedades mecânicas e de desgaste foram aprimoradas através da dispersão de partículas nanométricas (NIIHARA, 1991; STERNITZKE, 1997).

Quando a forma de processamento é via prototipagem rápida, partículas nanométricas não são tão eficientes quanto às micrométricas. Em recente estudo, utilizando uma impressora 3D por jato de tinta, Utela *et al.* (2009b e 2010), demonstrou que a propriedade mais importante do pó é a depositabilidade, sendo diretamente influenciada pelo tamanho e formato das partículas. No caso de grãos com tamanho de 20 μ m ou maiores o pó deve ser utilizado no estado seco. No caso de partículas menores que 5 μ m, podem ser depositadas secas ou molhadas.

Se tratando do formato dos grãos, partículas esféricas têm uma aderência melhor na forma seca, possuindo baixo atrito interno.

Desta forma, diferentes formatos de partícula possuem diferentes comportamentos, características de molhabilidade e comportamento único quando o fluido é aspergido sobre estes, como pode ser visto na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Influência do tamanho e formato das partículas nas etapas do processo

Tamanho	Vantagens	Desvantagens
Partículas Grandes (aprox. $\geq 20\mu$m)	Podem ser depositados no estado seco, menor área superficial por volume, grandes poros facilitam a penetração do aglutinante.	Partículas grandes estabelecem mínimas espessuras de camada.
Partículas Pequenas (aprox. $\leq 5\mu$m)	Aumenta o grau de sinterabilidade, baixa rugosidade superficial, camadas mais finas, melhor acabamento de pequenos detalhes.	Difíceis de espalhar, se aglomeram por forças de Van der Waals, podem se deformar durante a deposição de aglutinante.
Formato	Vantagens	Desvantagens
Esféricas	Tende a fluir bem, baixa fricção interna.	
Facetada/Anisotrópica	Potencializa a taxa de empacotamento.	Alto grau de fricção interna dificulta o espalhamento.

Fonte: IPAR, 2011.

Combinações de pós de diferentes tamanhos podem ser utilizadas para aumentar a densidade do corpo verde, levando em conta que as partículas menores se depositam nos interstícios das maiores. Para melhorar a depositabilidade, comportamento durante a impressão, pós-processamento e propriedades finais da peça podem ainda ser adicionados aditivos ao pó da matéria-prima.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada foi dividida em duas etapas conforme fluxograma apresentado na figura 4.1. A primeira no estudo de uma formulação de alumina não implantável. Por conseguinte, na determinação da sua temperatura de sinterização.

Na segunda etapa foi realizada a formulação de pós para impressão 3D: 4 composições com quatro ligantes diferentes na concentração de 3% em massa, 2 composições com 2 ligantes diferentes na concentração de 5% e por fim 4 composições variando tamanho de grânulo e ligante.

Todas as formulações foram impressas e seus corpos de prova caracterizados.

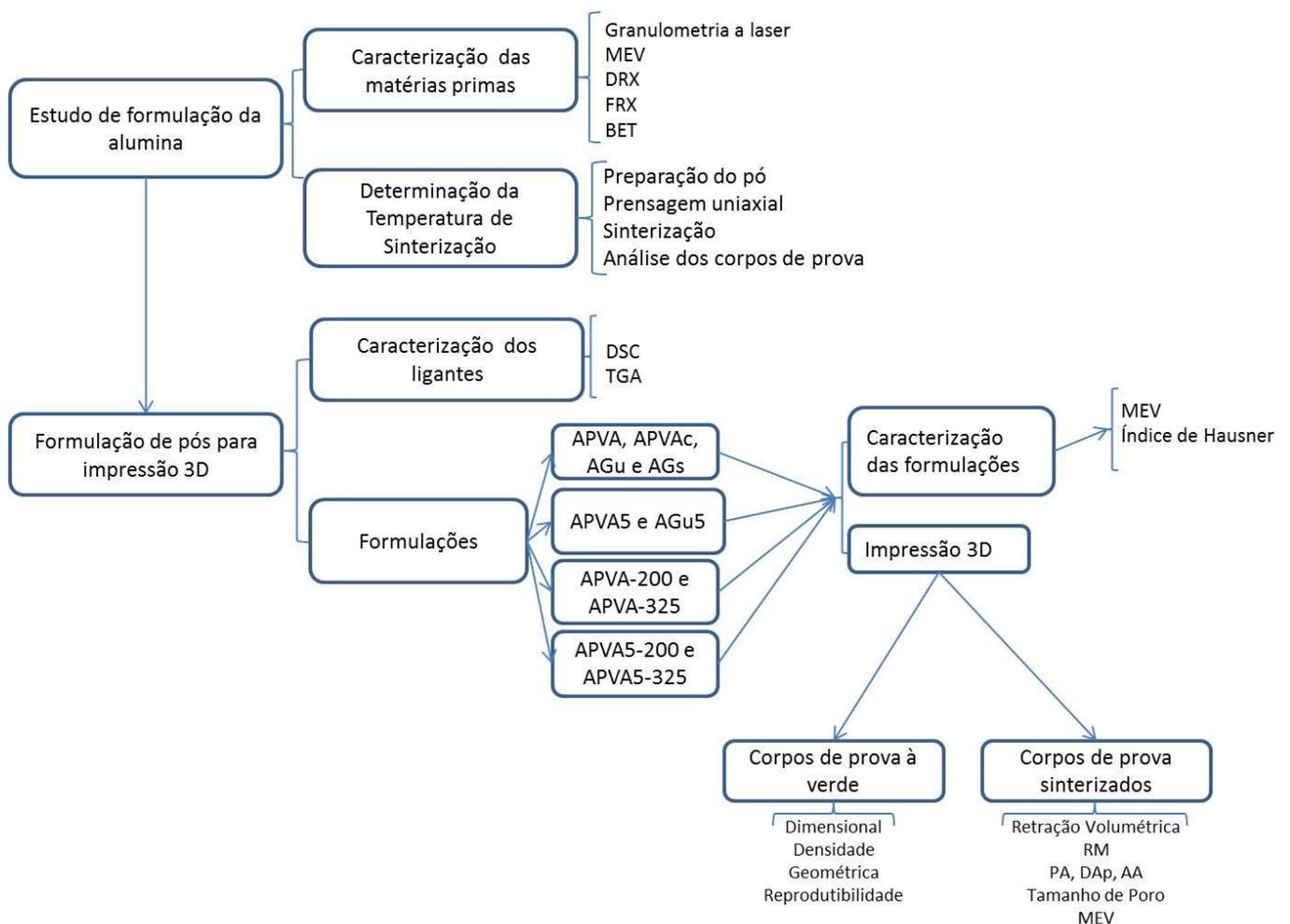


Figura 4.1 - Fluxograma da metodologia experimental

4.1 ESTUDO DE FORMULAÇÃO DE ALUMINA

Com o objetivo de tornar o processo de sinterização mais viável tanto por questões de custos e disponibilidade de matéria-prima, foi realizada avaliação de uma formulação de alumina com fundentes para redução da temperatura de sinterização e que permitisse utilizar a alumina comercial disponível no mercado nacional. Segue abaixo os materiais e suas quantidades:

- Alumina (APC-G - ALCOA): 85% em massa, 99,7% de pureza;
- Argila São Simão: 8% em massa;
- Fundentes: 7% em massa;
- Poliacrilato de Amônio (NH₄PMA - LAMBDRA): 1% em massa;
- Água Destilada: 50% sobre a massa total da mistura;

As matérias-primas foram misturadas, a fim de uma maior homogeneidade, em moinho de bolas durante 1h a água, fundentes, dispersante e a argila. Após, adicionada alumina e misturada por mais uma hora.

A massa resultante foi seca por um período de 24h em estufa (DELEO, a 40°C), desaglomerada em moinho de bolas a seco por 2h e peneirada em peneira 120 ABNT.

4.1.1 Caracterização das matérias primas

A distribuição granulométrica foi realizada através do granulômetro CILAS 1180 pela técnica de Difração a Laser. Esta técnica permite obter o tamanho médio e a distribuição do tamanho das partículas. A técnica de adsorção de nitrogênio pelo método BET visou fornecer a área superficial específica do material.

A morfologia das partículas foi analisada através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), utilizando o microscópio do Laboratório de Design de Seleção de Materiais (LDSM – UFRGS), marca HITACHI, modelo TM3000 e os microscópios do Centro de Microscopia Eletrônica (CME – UFRGS), marca JEOL, modelos JSM-5800 e JSM-6060. Todas as microscopias foram realizadas utilizando detector de elétrons secundário (SE).

Para a análise de difração de raios-X (DRX) foi utilizado o equipamento PHILIPS, marca X'Pert, com o intervalo de ângulo de 5 a 75° (2 θ), passo de 0,05°, tempo de passo de 1 segundo, fenda de 1/2°, janela de 20mm e programa padrão.

A análise de fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada no equipamento SHIMATZU, modelo XRF-1800.

A estabilidade térmica dos componentes dos ligantes foi realizada pelas técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC (TA INSTRUMENTS, modelo Q20) e Análise Termogravimétrica – TGA (TA INSTRUMENTS, modelo 2050). Para a análise de DSC foi utilizado nitrogênio como gás de purga e duas corridas para cada componente, ambas com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. A primeira corrida foi efetuada a fim de eliminar o histórico térmico do material. Já para a análise de TGA foi utilizada taxa de aquecimento de 10°C em atmosfera de nitrogênio e na faixa de temperatura de $20\text{-}800^{\circ}\text{C}$. A partir do DSC é possível identificar as temperaturas de transição térmica, como fusão e transição vítrea. Já o TGA fornece as temperaturas de degradação do material.

Para caracterização do material obtido da formulação de alumina foram realizadas análises de Granulometria, DRX, BET e MEV.

Em relação à Argila, uma análise de FRX e DRX foi realizada.

Enquanto que as composições granuladas obtidas com estes ligantes foram caracterizadas através de MEV e Índice de Hausner (densidade solta e batida ASTM D7481 - 09).

4.1.2 Determinação da Temperatura de Sinterização

Com o pó obtido a partir da formulação de alumina, foram prensados 5 grupos de 10 amostras. Cada amostra prensada na forma de barras possuía as dimensões de $40\text{mm} \times 6\text{mm} \times 4\text{mm}$. A prensagem uniaxial foi realizada na prensa (MARCON, MPH-10) com pré-carga de 0,5 ton e carga máxima de 2 ton.

Para determinar a melhor temperatura de sinterização foram avaliadas 5 temperaturas de sinterização (1400°C , 1450°C , 1500°C , 1550°C e 1600°C), mantendo as amostras 1h em 400°C a uma taxa de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, permanecendo nesta taxa até 1200°C e $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até a temperatura final mantendo por 1h. O resfriamento ocorreu com o desligamento do forno. Todas as sinterizações foram realizadas no forno elétrico (INTI, Maitec).

Com as amostras sinterizadas foi calculada a densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água utilizando o método de Arquimedes (ASTM B962-14) e comparando a densidade aparente obtida.

Para um melhor entendimento, esta alumina com demais componentes foi nomeada “Alumina Formulação”.

4.2 AVALIAÇÃO DE LIGANTES PARA IMPRESSÃO 3D

Foram preparados quatro tipos diferentes de formulações de pó (Tabela 4.1) para processamento via impressão 3D, utilizando a formulação de alumina desenvolvida (alumina formulação) adicionada dos ligantes descritos abaixo.

Os valores de concentração de ligantes foram escolhidos baseados em testes anteriormente realizados utilizando 1, 2 e 3% da concentração chegando à conclusão de que com 3% em massa de ligante já é possível obter amostras via impressão 3D.

- 1) Alumina Formulação + PVA (APVA): A alumina foi misturada com álcool polivinílico (PVA P.S., SIGMA-ALDRICH, lote: 0704594) e poliacrilato de amônia (NH₄PMA, LAMBDA) nas concentrações em massa de 3% e 1%, respectivamente. Inicialmente, o PVA e o NH₄PMA foram dissolvidos em 30% em peso de água destilada à 60°C. Esta mistura foi agitada e, de forma lenta e continua adicionada a alumina (96% em massa). A suspensão foi seca em estufa (DELEO, a 40 ° C) durante 24 h. Em seguida, os pós foram desaglomerados em moinho de bolas a seco durante 2h e peneirados em malha 120 ABNT.
- 2) Alumina Formulação + PVAc (APVAc): O processo de obtenção da composição foi o mesmo, com as mesmas proporções, 3% em massa de cola branca escolar SCOTCH (PVAc) e 1% em massa de dispersante.
- 3) Alumina Formulação + Goma Arábica (via úmida) (AGu): O processo de obtenção da composição foi o mesmo, com as mesmas proporções, 3% em massa de goma acácia ou arábica (Goma Arábica Pura, SYNTH, lote: 178026) e 1% em massa de dispersante.
- 4) Alumina Formulação + Goma Arábica (via seca) (AGs): Nesta mistura, as matérias primas, alumina e ligante, foram misturadas em moinho de bolas a seco durante 2h para uma boa homogeneização e, em seguida peneiradas (120 ABNT). A alumina e a goma foram utilizadas nas quantidades de 97% e 3% em massa, respectivamente.

Tabela 4.1 – Composição das formulações do pó (% em massa)

Componentes	Formulações			
	APVA	APVAc	AGu	AGs
Alumina Formulação	96%	96%	96%	97%
Poliacrilato de amônia	1%	1%	1%	-
PVA	3%	-	-	-
PVAc	-	3%	-	-
Goma arábica	-	-	3%	3%
Água destilada	30%	30%	30%	-

Foram realizadas impressões 3D das composições, cada pó foi colocado na plataforma *feed* da impressora por jato de tinta, modelo ZPrinter® 310 Plus, marca Z CORPORATION. (Figura 4.2). Para cada impressão foi definido o valor 150% de fluido liberado no jateamento, considerando que este valor se aplica tanto para a região externa quanto interna da peça prototipada. Este valor foi definido após alguns testes que o determinaram como valor ideal para a impressão. Na pesquisa realizada por Moon *et al.* (2001), foi reportado que a microestrutura do pré-molde pode ser controlado graças à determinação do valor de saturação da liberação de fluido, no qual resulta em uma interação entre a gota de fluido e a matéria-prima específicos para cada quantidade.



Figura 4.2 – Impressora 3D por jato de tinta ZPrinter® 310 Plus

Por se tratar de uma impressora modelo jato de tinta, seu cabeçote de impressão utiliza uma cabeça de impressão HP10 C4800A, com tinta cor preta. Assim, faz-se necessário a substituição da tinta dentro do cartucho pelo líquido que se deseja jatear. Neste trabalho, foram realizadas purgas, as quais o próprio *software ZPrint 7.12* disponibiliza, para as trocas de líquidos, substituindo então a tinta por água destilada.

O programa selecionado para edição das imagens em 3D pertence ao próprio fabricante da impressora, Z CORPORATION, o *ZEdit Pro 1.1*. Neste programa foram modelados para impressão 8 barras com dimensões de 40mm x 7mm x 6mm (Figura 4.3) e 16 cilindros nas dimensões de 6mm x 12mm (Figura 4.4). O arquivo possui extensão .stl e é convertido em .zpr para reconhecimento do programa *ZPrint 7.12*, responsável por enviar os dados a impressora (Figura 4.5).

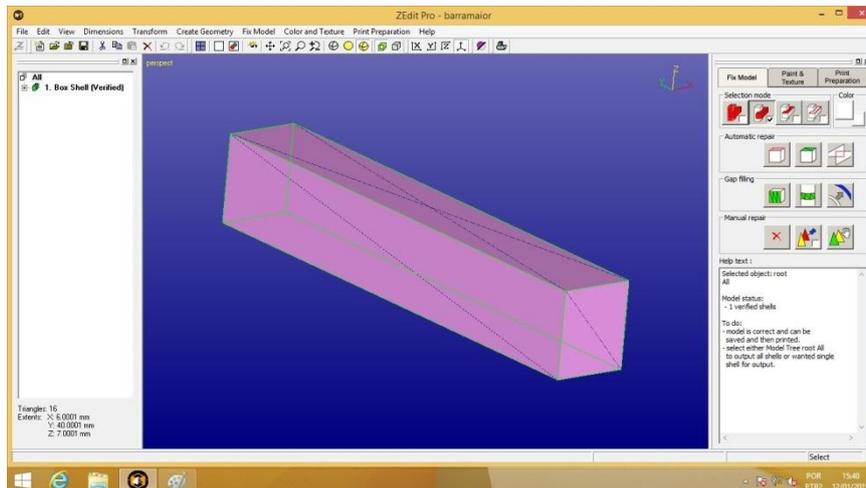


Figura 4.3 - Barra modelada no *software* ZEdit Pro 1.1

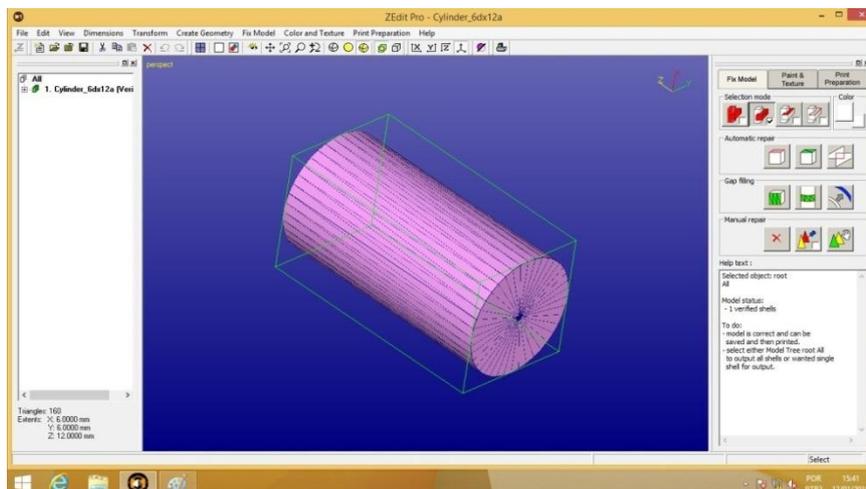


Figura 4.4 - Cilindro modelado no *software* ZEdit Pro 1.1

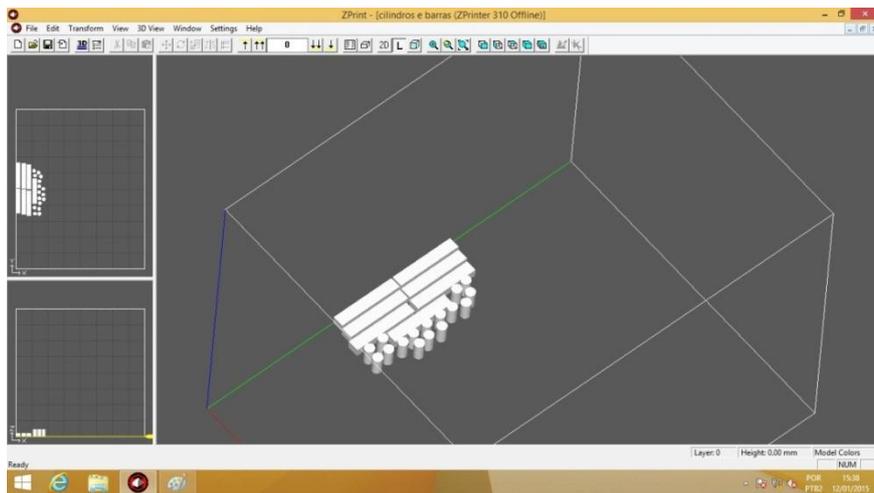


Figura 4.5 - Modelos convertidos em .zpr e dispostos na posição de impressão

Os corpos de prova impressos foram medidos por paquímetro digital (MITUTOYO) para avaliação dimensional e pesados em balança analítica (SHIMADZU, modelo AUY220) para cálculo da densidade geométrica, a qual é calculada dividindo-se o valor da massa pelo volume. Os corpos ainda foram analisados quanto à reprodutibilidade, comparando as dimensões das peças obtidas em uma mesma impressão e avaliando a viabilidade da produção de peças iguais.

Em seguida, os corpos foram submetidos à sinterização. A sinterização foi realizada no forno INTI Maitec, mantendo as amostras 1h em 400°C, objetivando que o material orgânico fosse todo degradado, a uma taxa de 10°Cmin⁻¹, permanecendo nesta taxa até 1200°C e, em seguida a uma taxa de 5°Cmin⁻¹ até 1500°C, escolhida com base nos resultados apresentados no item 5.1.3, e mantidas durante 1h nesta temperatura. Para o resfriamento, o forno foi desligado e as amostras mantidas dentro. Os corpos de prova foram caracterizados e utilizaram os seguintes ensaios:

1) Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Absorção de água.

Método de Arquimedes (ASTM B962-14), com água destilada como meio de imersão. Foi utilizado para obter os valores de peso seco, peso úmido e peso imerso do corpo de prova, representados respectivamente por P_s , P_v , P_I . Desta maneira é possível realizar os cálculos de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente.

- Cálculo da Absorção de água (AA%): A absorção de água é definida como o ganho percentual de massa pelo corpo de prova ao absorver o máximo de água, de

forma que a água preenche os poros abertos. O cálculo da capacidade de absorção de água é dado pela equação 2:

$$AA = \frac{P_U - P_S}{P_U} \times 100 \quad (2)$$

- Cálculo da Porosidade Aparente (PA%): A porosidade aparente é definida como o percentual volumétrico de porosidade aberta existente na amostra. O cálculo é feito através da seguinte equação 3:

$$PA = \frac{P_U - P_S}{P_U - P_I} \times 100 \quad (3)$$

- Cálculo da Densidade Aparente (Dap g/mm³): A densidade é definida como uma razão de massa e volume. No caso de cerâmicos, a densidade aparente é calculada levando em consideração a presença dos poros abertos e fechados. Para calcular a densidade aparente utilizamos a seguinte equação:

$$Dap = \frac{P_S - P_I}{P_U - P_I} \quad (4)$$

2) Microestrutura e Porosidade.

Foram utilizados os microscópios do Centro de Microscopia Eletrônica (CME – UFRGS), marca JEOL, modelos JSM-5800 e JSM-6060. Todas as microscopias foram realizadas utilizando tensão de 20kV e detector de elétrons secundário (SE). A contagem do número de poros foi realizada através de *software* livre *ImageJ*. As amostras foram coladas no *stub* através de uma cola adesiva de carbono e metalizadas com ouro no CME.

3) Resistência Mecânica.

Foi realizado o ensaio de compressão no equipamento de ensaio mecânico universal INSTRON, modelo 3369. As peças confeccionadas para o ensaio seguiram orientações da norma ASTM C1424-10, possuindo aproximadamente 6mm de diâmetro e 12mm de altura. Para o ensaio, utilizado um deslocamento vertical de 1mm.min⁻¹ e célula de carga de 2 kN.

4) Retração Volumétrica.

O ensaio de retração linear seguiu a norma ASTM C356-10. Neste ensaio os corpos-de-prova tiveram seus comprimentos medidos a verde e após sinterização. Estas medições foram realizadas para as outras dimensões da peça e assim obtendo-se o valor da redução em volume. As medições foram realizadas através de Paquímetro Digital (MITUTOYO) e a título de ilustração no Scanner 3D a Laser (TECNODRILL, modelo Digimill 3D).

A retração linear segue a seguinte equação 5:

$$RL = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100 \quad (5)$$

Onde RL é a retração linear, L_i o comprimento da peça a verde e L_f o comprimento da peça após a sinterização.

O Scanner 3D do Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM – UFRGS) trabalha movimentando-se no plano dos eixos X e Y, através de controle por comando numérico (CNC). Após obtém-se o mapeamento ponto a ponto da superfície do objeto gerando de milhares de pontos chamado de “nuvem de pontos”. Assim, com a manipulação destes pontos é possível gerar superfícies tridimensionais.

4.3 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÂNULOS

A partir dos resultados obtidos, foram selecionadas as formulações APVA e AGu para realizar nova formulação, modificando a quantidade de 3 para 5% em massa de ligante na mistura, para possivelmente obter maior resistência ao manuseio. O dispersante foi mantido na mesma quantidade, 1% em massa (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 - Composição das formulações do pó (% em massa)

Componentes	Formulações	
	APVA5	AGu5
Alumina Formulação	94%	94%
Poliacrilato de amônia	1%	1%
PVA	5%	-
Goma arábica	-	5%
Água destilada	30%	30%

Por fim, selecionando o melhor resultado entre estas duas formulações, foi escolhida a APVA (em ambos os teores de ligante, 3% e 5%) para realizar o estudo da influência do tamanho de grânulos no processo de impressão 3D. Após o pó ser preparado e seco, ele foi separado em faixas de tamanhos em peneiras ABNT:

- 1: < 120;
- 2: < 200;
- 3: < 325;

Tabela 4.3 – Codificação de faixa de tamanhos em peneiras ABNT

Peneira ABNT/ Formulação	APVA	APVA5
< 120	APVA	APVA5
< 200	APVA-200	APVA5-200
< 325	APVA-325	APVA5-325

A impressão ocorreu com os mesmos parâmetros da etapa anterior. As caracterizações da composição, corpos de prova à verde e sinterizado também se mantiveram as mesmas da etapa anterior.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTUDO DE FORMULAÇÃO DE ALUMINA

5.1.1 Caracterização das matérias primas

5.1.1.1 Alumina

De acordo com o datasheet fornecido pela fabricante ALCOA, a alumina possui nomenclatura APC-G e uma área superficial de $1,6\text{m}^2/\text{g}$ e 90% de sua composição com grãos de tamanho $23\mu\text{m}$ e tamanho médio de $4\mu\text{m}$ (Tabelas 5.1 e 5.2, respectivamente). Maiores informações estão no anexo.

Tabela 5.1 – Dados fornecidos pela fabricante ALCOA

Análise Química (%)	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O - Total
APC-G	99,7	0,031	0,028	0,10

Tabela 5.2 - Dados fornecidos pela fabricante ALCOA

Diâmetro (μm)	10%<	50%<	90%<
APC-G	2,00	4,00	23,00

A identificação da composição mineralógica da alumina APC-G (Figura 5.1) mostra a presença da fase cristalina Corundum (Al_2O_3), com ICDD 00-001-1296.

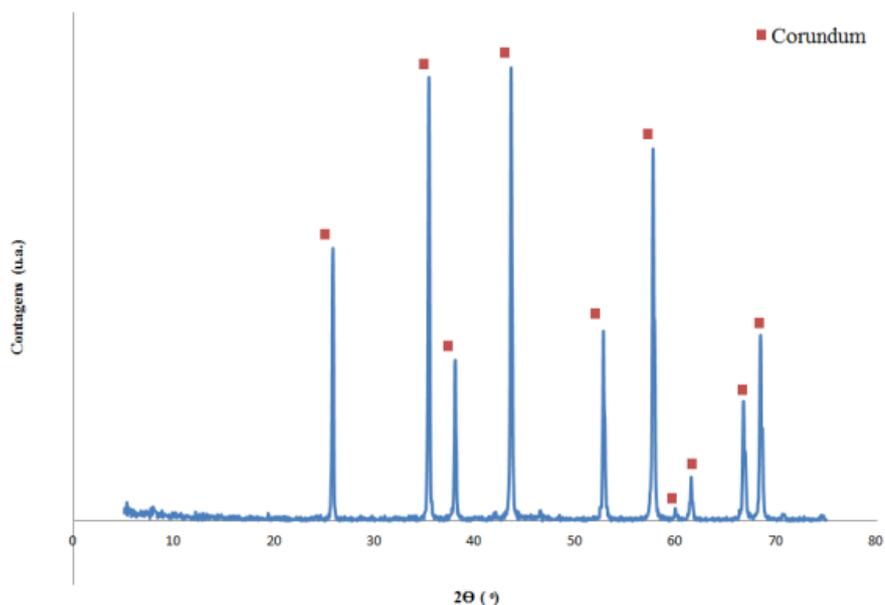


Figura 5.1 - Difratograma da alumina APC-G

5.1.1.2 Argila

A argila São Simão é oriunda do município com o mesmo nome, São Simão, no estado de São Paulo.

As argilas plásticas são constituída basicamente por caulinita (25-80%), mica, ilita (10–30%), e quartzo, apresentando uma coloração escura dada por pequenas quantidades de matéria orgânica, cerca de 0,5% em massa (WORRALL, 1986; KRZYSZTOF, 2011). A caulinita é um filossilicato (argilo-mineral) com composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O ; porém, algumas pequenas variações destes valores podem ser observadas em sua composição (LUZ et al. , 2005).

A composição química da argila São Simão, obtida por meio de fluorescência de raios-X, está apresentada na tabela 5.3. Os dados obtidos mostram um elevado percentual de SiO_2 e Al_2O_3 , característico das caulinitas.

Tabela 5.3 - Composição química da argila São Simão

Argila	Massa (%)
SiO ₂	57,8057 %
Al ₂ O ₃	23,4153 %
TiO ₂	1,5774 %
Fe ₂ O ₃	1,5196 %
K ₂ O	0,5010 %
CaO	0,2227 %
SO ₃	0,1446 %
P ₂ O ₅	0,1223 %
ZrO ₂	0,0950 %
Cr ₂ O ₃	0,0333 %
SrO	0,0175 %
CO ₂	14,5456 %

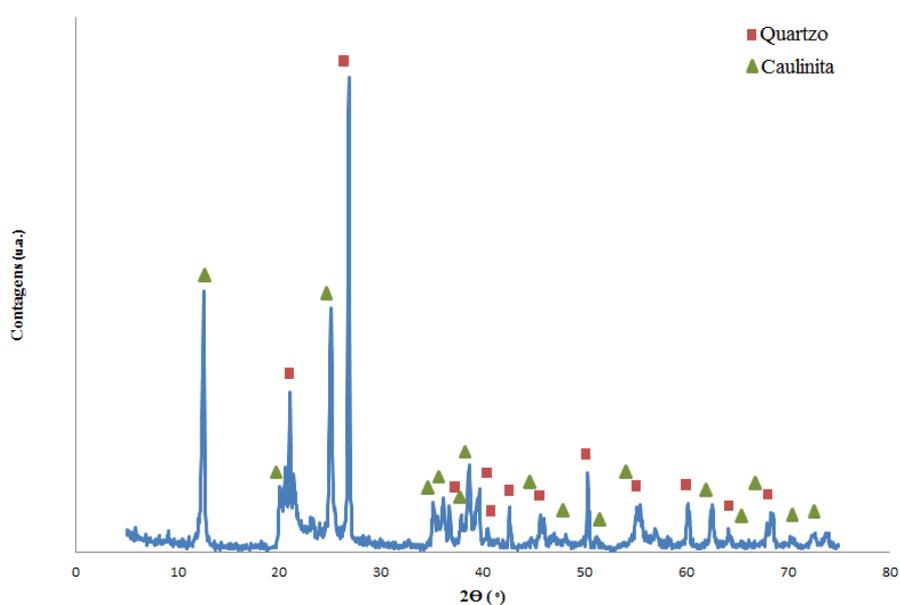


Figura 5.2 - Difratograma da argila

Na figura 5.2, o difratograma obtido da argila, demonstra concordância com a literatura e com os resultados do FRX, comprovando a presença da fase cristalina caulinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ICDD 00-029-1488 e também da presença da fase quartzo SiO_2 ICDD 01-075-0443.

5.1.1.3 Alumina Composição

Resultados da análise por BET apresentou área superficial específica de 5,21 m²/g. Portanto um valor maior que a alumina pura. Em relação aos valores da análise granulométrica os dados estão apresentados na tabela 5.4 e figura 5.3.

Tabela 5.4 – Diâmetro de partículas da Alumina Composição

Diâmetro (μm)	10%<	50%<	90%<	Diâmetro Médio
Alumina Composição	0,11	2,03	5,84	2,51

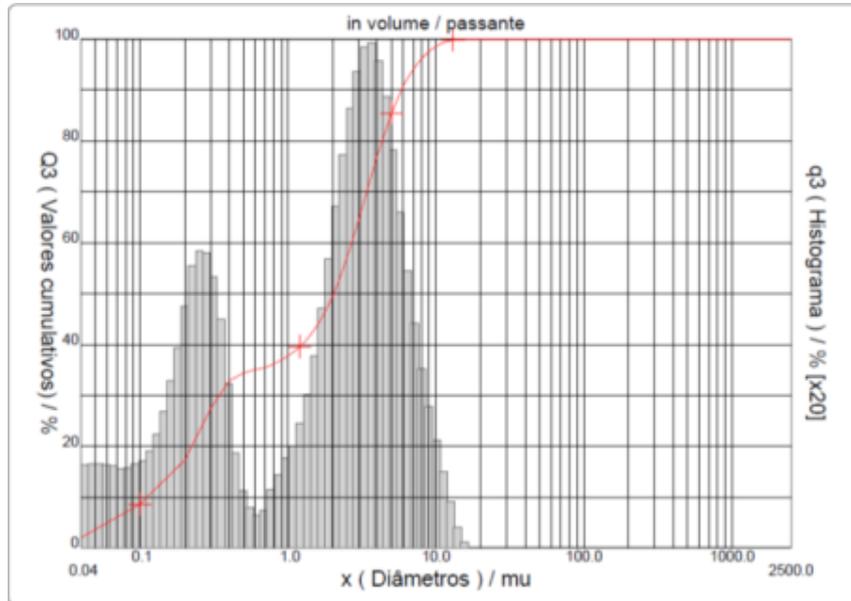


Figura 5.3 – Distribuição granulométrica da Alumina Composição

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 5.4) é possível determinar que as partículas da alumina composição possuem formatos irregulares e seus tamanhos estão de acordo com os resultados obtidos via granulometria (Figura 5.3).

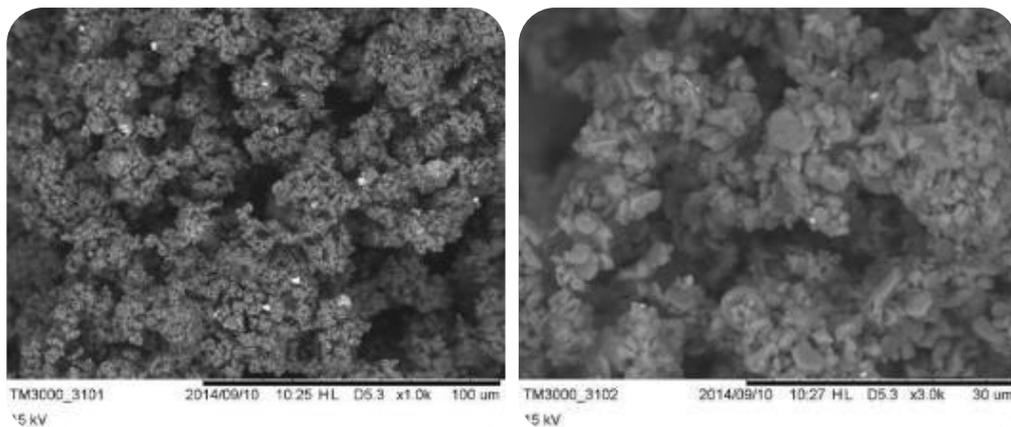


Figura 5.4 - Micrografias do pó da alumina composição

5.1.1.4 Ligantes: PVA, PVAc e Goma Arábica

5.1.1.4.1 PVA

As curvas obtidas pelas análises termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTG) estão apresentadas na Figura 5.5.

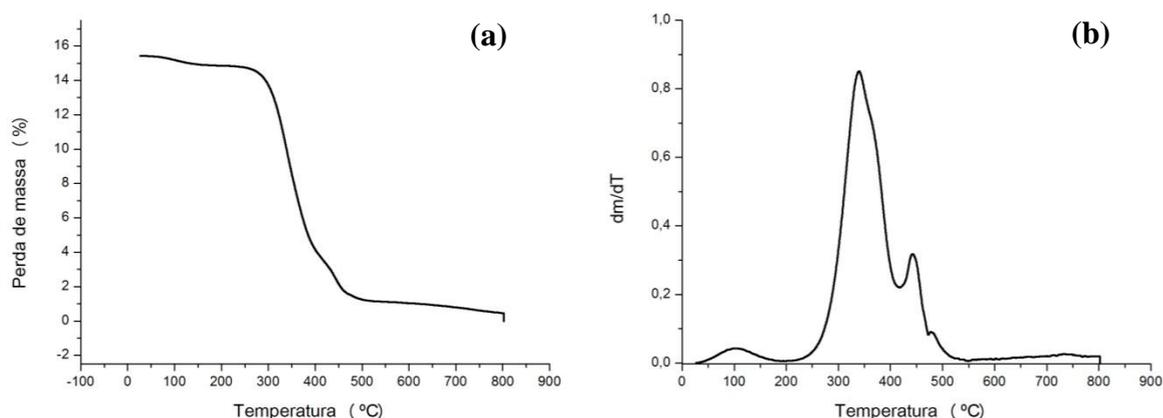


Figura 5.5 – Curvas TGA do ligante PVA: (a) Perda de massa; (b) Derivada

Os dados obtidos pela análise de TGA (Figura 5.5 – a) mostra que a primeira perda de massa ocorre por volta de 110°C, concomitante, ocorre um pequeno pico de reação exotérmica na curva de DTG (Figura 5.5 – b). Ainda é possível observar na curva TGA uma perda acentuada de massa entre as temperaturas de 200 a 500°C. Nesse mesmo intervalo de temperatura a curva DTG registra um pico exotérmico a ~350°C e um pequeno pico a ~450°C. De acordo com os autores Hoshi (2012) e Ooi *et al.* (2007), a perda de massa na mesma faixa de temperatura do pico exotérmico é associado a combustão de substâncias orgânicas existentes no material.

Após 500°C a curva de TGA não registrou perda significativa de massa até 800°C. A curva termodiferencial também não registrou picos de reações após 800°C.

Os autores Tsuchiya e Sumi (1969) demonstraram que a degradação térmica do PVA se dá em duas fases, a primeira relacionada à perda de água e outros componentes voláteis e a segunda envolvendo a quebra das cadeias polienas (devido à perda de água) para formar compostos aromáticos.

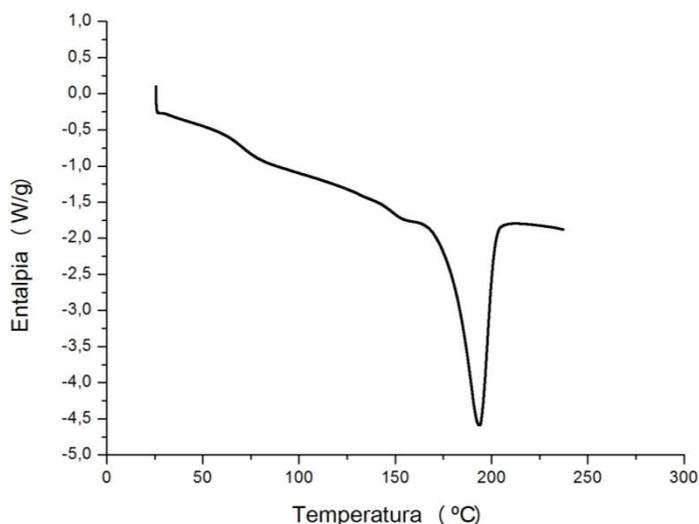


Figura 5.6 - Curva DSC do ligante PVA

De acordo com a curva obtida a partir da segunda corrida da análise de DSC (Figura 5.6), o PVA apresentou uma temperatura de transição vítrea em torno de 80°C e ponto de fusão na temperatura de 193, 90°C.

5.1.1.4.2 PVAc

Os dados obtidos pela análise de termogravimétrica (Figura 5.7 – a) mostram que ocorre uma perda brusca de massa a partir de ~25°C até ~142°C, ao mesmo tempo que na temperatura de ~142°C um pico de reação exotérmico é apresentado na figura 5.7 - b. Após, uma perda mais sutil é mantida até ~330°C, onde, a partir desta temperatura, a velocidade de perda aumenta um pouco até 500°C. Novamente, em ~330°C um outro pico exotérmico surge na curva DTG (Figura 5.7 – b). Como comentado anteriormente, o pico da reação exotérmica na mesma faixa de temperatura da perda de massa está associado à combustão de substâncias orgânicas existentes no material.

Ainda analisando a figura 5.7 – b nota-se a presença de um pico de reação endotérmica na faixa de 25°C, mesma temperatura que inicia a perda de massa. Essas reações térmicas são justificadas pela evaporação da água que recobre as partículas.

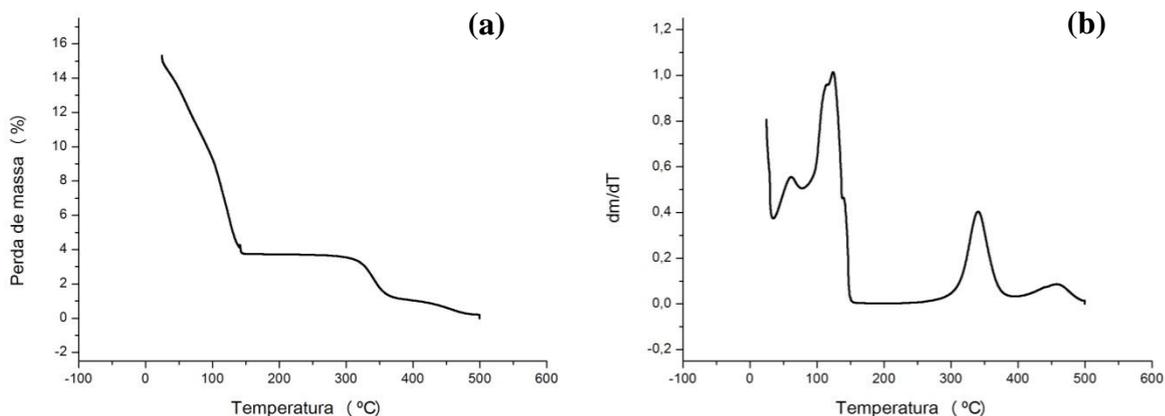


Figura 5.7 – Curvas TGA do ligante PVAc: (a) Perda de massa; (b) Derivada

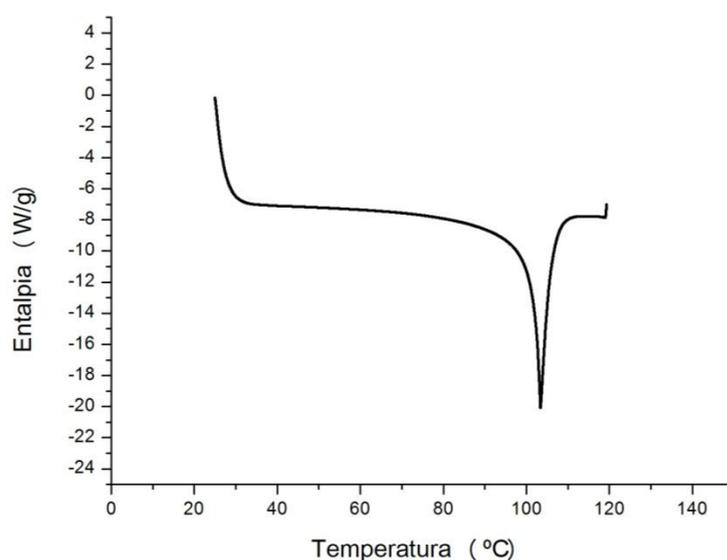


Figura 5.8 - Curva DSC do ligante PVAc

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) forneceu as temperaturas de transição física do PVAc (Figura 5.8). Em torno de 30°C, onde ocorre uma primeira variação do valor da entalpia, encontra-se a T_g do material, enquanto que um pico endotérmico de primeira ordem, representando o ponto de fusão pode ser visto na temperatura de 103, 75°C.

5.1.1.4.3 Goma Arábica

As curvas obtidas pelas análises termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTG) estão apresentadas na Figura 5.9.

A partir da análise da figura 5.9 (a e b), é possível notar que a perda de massa começa em torno dos 80°C, e se acentua a partir de ~250°C. Concomitante, ocorre um pico de reação exotérmica na curva de DTG (Figura 5.9 – b).

Após 400°C a curva de TGA não registrou de perda significativa de massa até 800°C. A curva termodiferencial também não registrou picos de reações após 800°C.

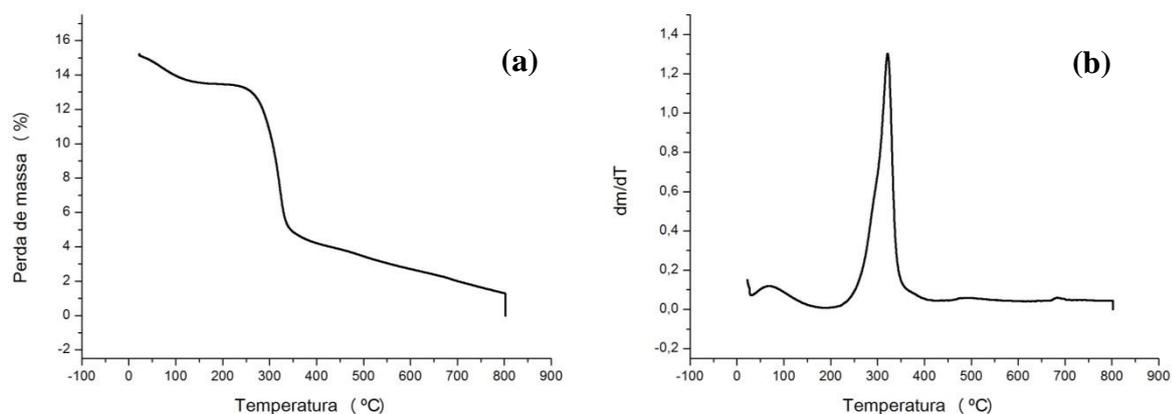


Figura 5.9 - Curvas TGA do ligante Goma Arábica: (a) Perda de massa; (b) Derivada

Uma característica importante apresentado por todos os ligantes foi que a perda de massa ocorreu em uma ampla faixa de temperatura, mostrando que o material orgânico é liberado lentamente. Desta forma, espera-se que os produtos gasosos gerados não causem, de forma abrupta, uma pressão interna no interior da peça, o que poderia ocasionar trincas e fraturas, conforme descrito na literatura (WOODTHORPE et al., 1989).

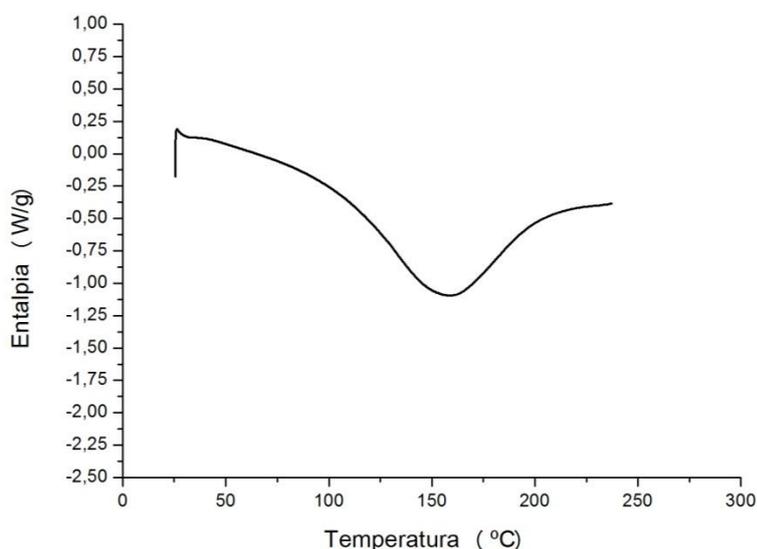


Figura 5.10 - Curva DSC do ligante Goma Arábica

A goma arábica, conforme curva apresentada na figura 5.10, apresentou transição endotérmica na temperatura de 158,79°C.

5.1.2 Caracterização das composições

Após realizar a suspensão com 3% de ligante e 1% de dispersante, as amostras foram secas, moídas e peneiradas para passarem pelas análises de MEV e Índice de Hausner.

5.1.2.1 Composição APVA (Alumina e PVA)

Nas imagens de microscopia eletrônica na figura 5.11, o particulado se apresenta com formatos irregulares.

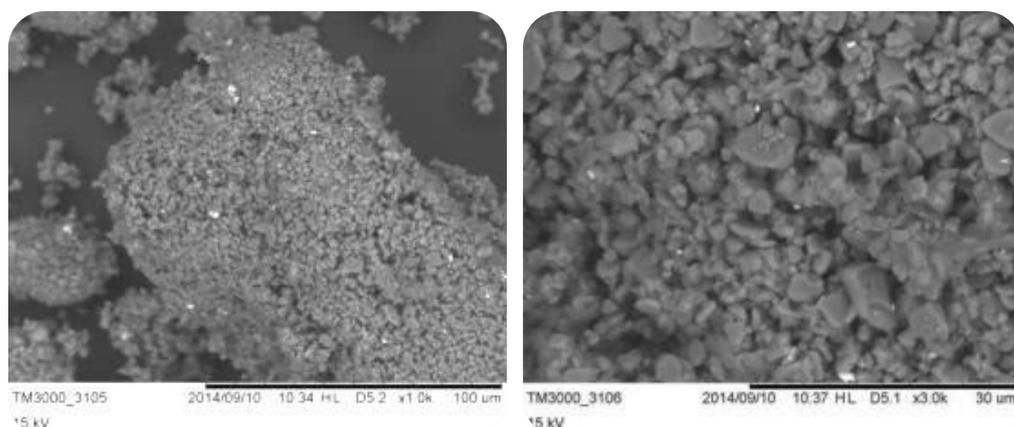


Figura 5.11 - Micrografias da composição APVA

O Índice de Hausner, calculado através das densidades solta e batida, apresentou valor de 1,42, demonstrando que possui baixa fluidez, já que o valor ideal de uma boa fluidez se encontra na faixa de 1,25 a 1,4.

5.1.2.2 Composição APVAc (Alumina e PVAc)

Na figura 5.12 é possível notar que o tamanho dos grânulos aparenta ser maior que os grânulos da composição APVA. Grânulos maiores tendem a apresentar uma melhor fluidez que os menores.

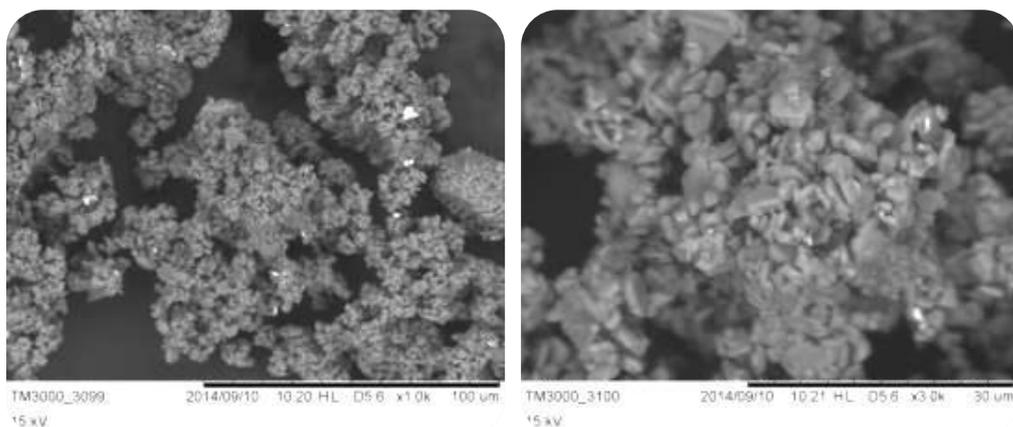


Figura 5.12 - Micrografias da composição APVAc

O Índice de Hausner, calculado através das densidades solta e batida, apresentou valor de 1,25, demonstrando que possui boa fluidez como esperado.

5.1.2.3 Composição AGu (Alumina e Goma Arábica (via úmida))

Nas micrografias da figura 5.13 observa-se que a maior parte dos grânulos apresenta um tamanho próximo de 5 μm.

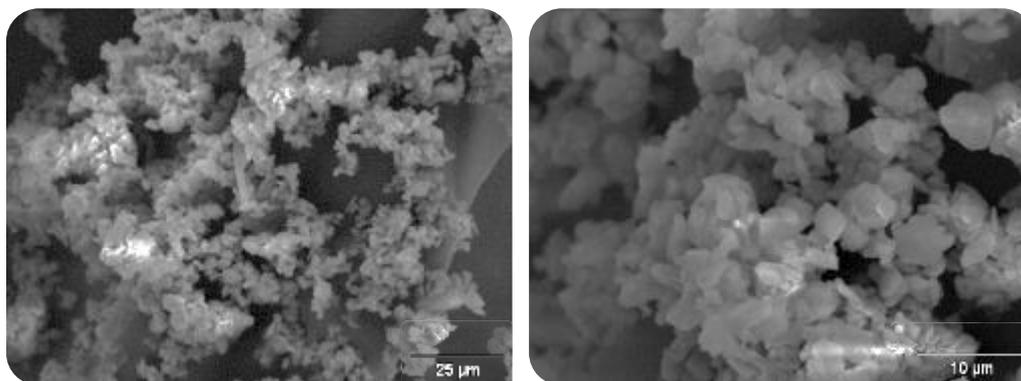


Figura 5.13 - Micrografias da composição AGu

O Índice de Hausner, calculado através das densidades solta e batida, apresentou valor de 1,41, demonstrando que possui uma fluidez não tão desejável.

5.1.2.4 Composição AGs (Alumina e Goma Arábica (via seca))

Nas imagens de microscopia eletrônica na figura 5.14, o particulado se apresenta com formatos irregulares.

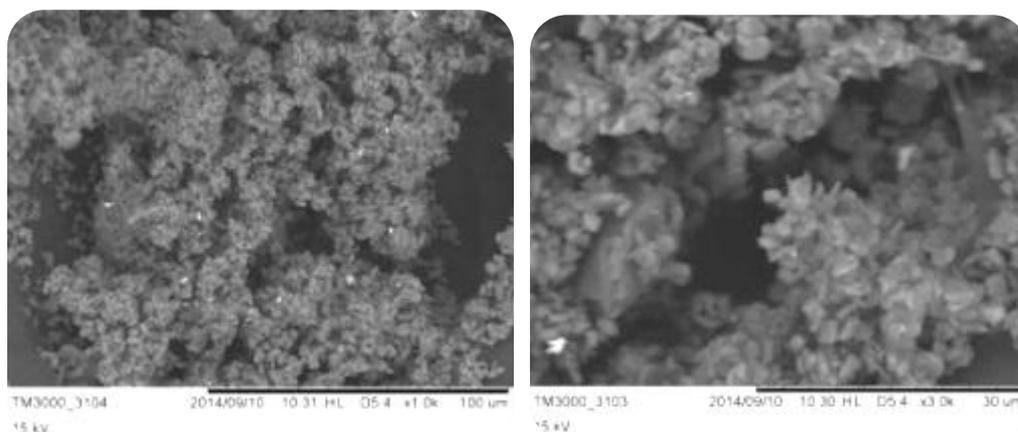


Figura 5.14 - Micrografias da composição AGs

O Índice de Hausner, calculado através das densidades solta e batida, apresentou valor de 1,33, demonstrando que possui boa fluidez, já que o valor ideal de uma boa fluidez se encontra na faixa de 1,25 a 1,4.

5.1.2.5 Composição APVA5 (PVA 5% em massa)

Analisando as micrografias da figura 5.15 nota-se que os aglomerados possuem formato irregular.

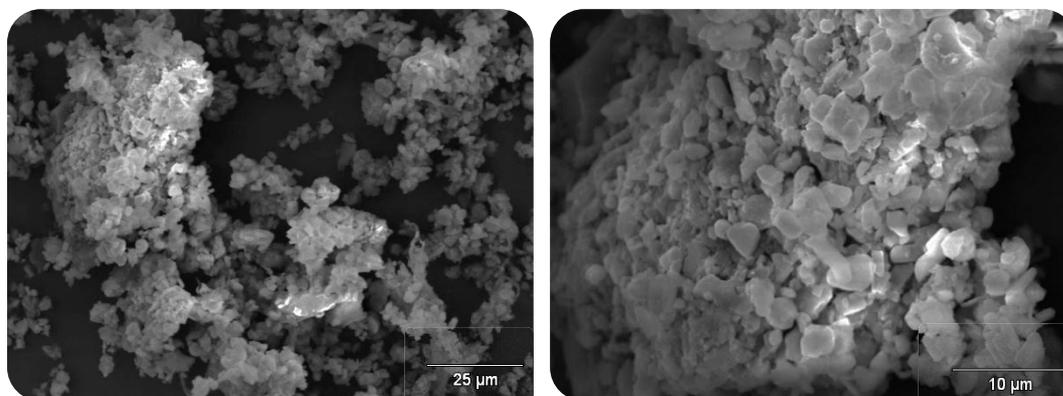


Figura 5.15 - Micrografias da composição APVA5

O Índice de Hausner, calculado através das densidades solta e batida, apresentou valor de 1,33, demonstrando que possui boa fluidez, já que o valor ideal de uma boa fluidez se encontra na faixa de 1,25 a 1,4.

5.1.2.6 Composição AGu5 (Goma Arábica 5% em massa)

Da mesma forma que as micrografias da composição APVA5, na figura 5.16 os aglomerados da alumina com goma arábica (5%) mostram-se com formatos disformes.

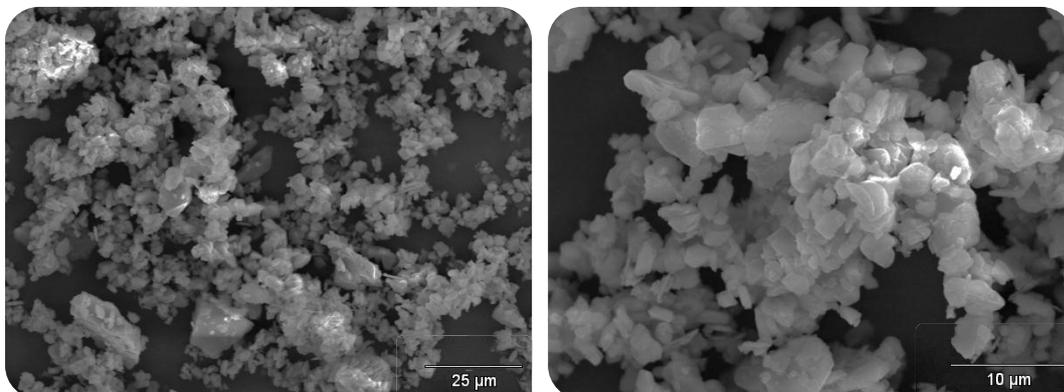


Figura 5.16 - Micrografias da composição AGu5

O Índice de Hausner, calculado através das densidades solta e batida, apresentou valor de 1,43, demonstrando que não possui boa fluidez, já que o valor ideal de uma boa fluidez se encontra na faixa de 1,25 a 1,4.

5.1.2.7 Composição APVA-200 (PVA 3% em massa, malha #200)

Nas imagens de microscopia eletrônica na figura 5.17, o granulado se apresenta com formatos irregulares e tamanhos condizentes com os encontrados na análise de granulometria.

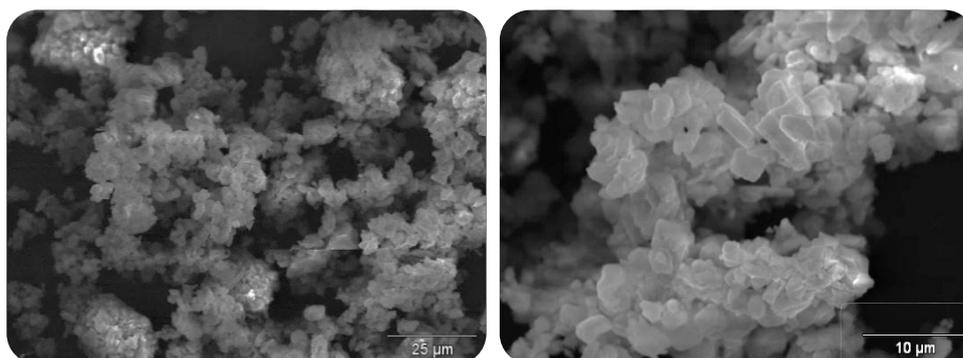


Figura 5.17 – Micrografia da composição APVA-200

O Índice de Hausner, calculado através das densidades solta e batida, apresentou valor de 1,42, demonstrando que não possui boa fluidez, já que o valor ideal de uma boa fluidez se encontra na faixa de 1,25 a 1,4.

5.1.2.8 Composição APVA-325 (PVA 3% em massa, malha #325)

Conforme esperado, o valor médio do tamanho de grão é menor do que o obtido quando passado em peneira 200 ABNT. Na figura 5.18 nota-se que o aglomerado possui formatos irregulares.

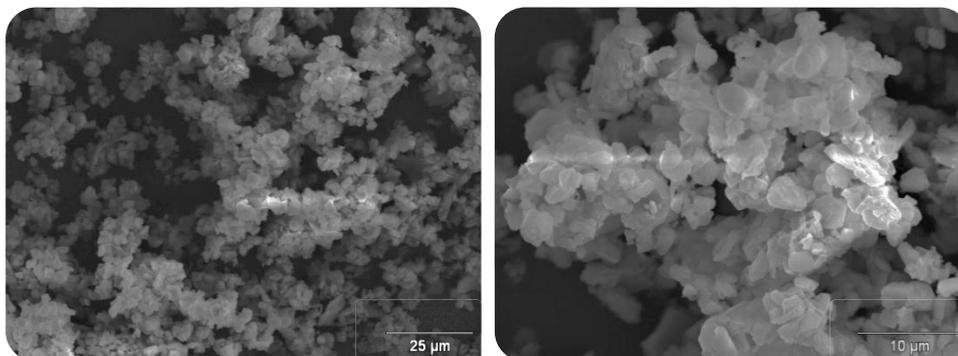


Figura 5.18 – Micrografia da composição APVA-325

O Índice de Hausner, calculado através das densidades solta e batida, apresentou valor de 1,37, demonstrando que possui fluidez relativamente melhor que o do passante em peneira 200 ABNT (1,42).

5.1.2.9 Composição APVA5-200 (PVA 5% em massa, malha #200)

Avaliando as micrografias da figura 5.19, o aglomerado possui formato irregular, como ocorreu quando o teor de ligante era de 3%.

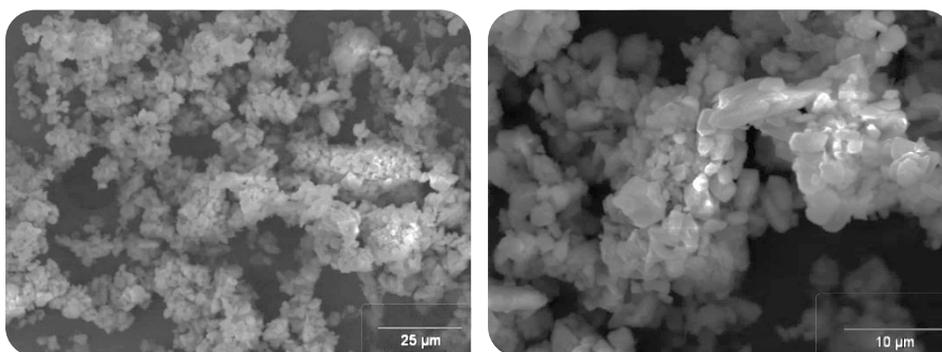


Figura 5.19 – Micrografia da composição APVA5-200

O Índice de Hausner, calculado através das densidades solta e batida, apresentou valor de 1,45, demonstrando que não possui boa fluidez, já que o valor ideal de uma boa fluidez se encontra na faixa de 1,25 a 1,4.

5.1.2.10 Composição APVA5-325 (PVA 5% em massa, malha #325)

Na figura 5.20 pode-se dizer os grânulos possuem formatos irregulares. O Índice de Hausner, calculado através das densidades solta e batida, apresentou valor de 1,38, demonstrando que possui boa fluidez.

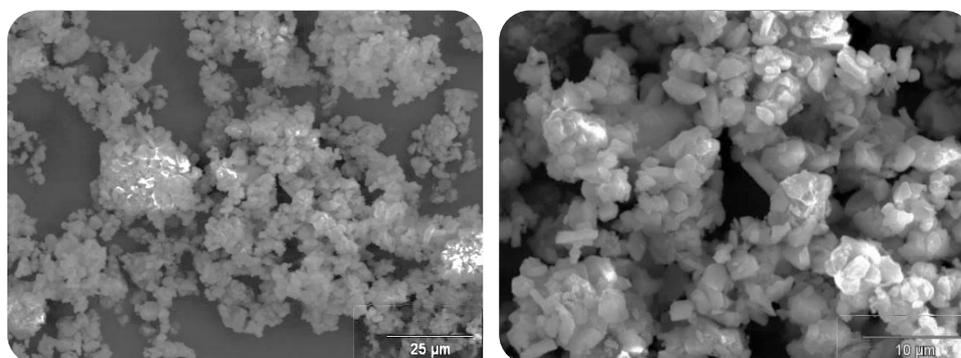


Figura 5.20 – Micrografia da composição APVA5-325

Tanto para o PVA com 3% e 5% de concentração, as melhores taxas de fluidez foram encontradas com um valor de granulometria menor, ou seja, os materiais passantes na peneira 325.

5.1.3 Determinação da Temperatura de Sinterização

As amostras prensadas da composição de alumina com fundentes (alumina composição) foram sinterizadas nas diferentes temperaturas citadas no item 4.1.2. Para tais temperaturas obtiveram-se os seguintes valores médios de densidade aparente (Dap), porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA) (Tabela 5.5):

Tabela 5.5 - Valores obtidos através do método de Arquimedes

Temperatura (°C)	Dap Média (g/cm ³)	Desvio Padrão Dap	PA Média (%)	Desvio Padrão PA	AA Média (%)	Desvio Padrão AA
1400	3,006	0,100	15,326	0,800	4,851	0,200
1450	3,184	0,030	3,618	0,900	1,124	0,300
1500	3,415	0,100	0,603	0,200	0,176	0,800
1550	3,405	0,100	2,042	0,300	0,597	0,100
1600	3,346	0,070	1,970	2,000	0,592	0,600

Partindo da análise dos valores obtidos, pode-se concluir que a temperatura que fornece as melhores características à peça sinterizada se encontra na faixa de 1500°C, por

possuir um valor de densidade maior e menor valor tanto na porosidade quanto na absorção de água.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA OBTIDOS VIA IMPRESSÃO 3D

5.2.1 Corpos de prova à verde

Todos os corpos de prova das primeiras composições foram medidos e pesados a fim de obter suas densidades geométricas (Tabela 5.6):

Tabela 5.6 - Densidades Geométricas das Barras e Cilindros

Barras		
Composição	Densidade Geométrica Média (g/cm³)	Desvio Padrão
APVA	0,956	0,010
APVAc	0,711	0,040
AGu	1,036	0,060
AGs	0,784	0,040
Cilindros		
Composição	Densidade Geométrica Média (g/cm³)	Desvio Padrão
APVA	0,913	0,100
APVAc	0,723	0,050
AGu	0,692	0,070
AGs	0,842	0,100

Avaliando os resultados constata-se que as densidades das amostras impressas apresentaram valores muito aquém em relação às amostras prensadas inicialmente (densidade de 3,415g/cm³). Pode-se atribuir este resultado ao fato que o processo de impressão é um método de aproximação das partículas unicamente pela interação das forças existentes nestas partículas e são coladas em conjunto por um fluido aglutinante (SEITZ et al., 2005), diferentemente do método de prensagem uniaxial que utiliza forças externas para compactá-las. Assim, sabendo-se que estes valores de densidade geométrica dificilmente atingirão os valores dos de uma prensagem, pode-se dizer que tanto a composição APVA quanto a AGu demonstraram compactar mais as partículas.

5.2.1.1 Reprodutibilidade

As figuras 5.21 a 5.25 e as tabelas 5.7 a 5.11 analisam a reprodutibilidade das peças a partir dos seus valores de projeto, considerando que o ideal sempre na prototipagem rápida é a possibilidade de se obter peças iguais umas às outras. Os valores ideais neste caso são os valores definidos pelo *software* ZPrint 7.12: barras (40mm x 7mm x 6mm) e cilindros (12mm x 6mm), sem desconsiderar o fato de que no processo de prototipagem as peças sofrem uma pequena retração. Foram avaliadas 8 barras e 12 cilindros de cada ligante.

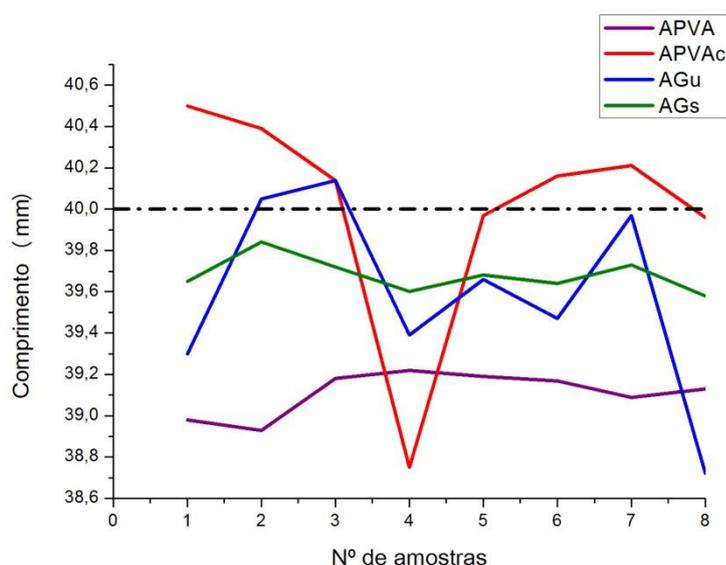


Figura 5.21 - Comparativo dos valores de comprimento das barras

Tabela 5.7 – Variação entre os valores máximos e mínimos dos comprimentos

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Varição (mm)
APVA	39,2	38,9	0,3
APVAc	40,5	38,7	1,8
AGu	40,1	38,7	1,4
AGs	39,8	39,5	0,3

Na tabela 5.7 acima, os valores de comprimento sofrem algumas alterações entre eles. No caso do APVA, o valor mínimo chega a 38,9mm e o máximo a 39,2mm, ou seja, uma variação média de 0,3mm entre as amostras. O APVAc se mostra o mais crítico com comprimentos entre 38,7mm a 40,5mm, ou seja, 1,8mm de variação. Para AGs está variação média encontra-se na faixa de 0,3mm e para AGu de 1,4. Para as outras dimensões estas variações não são tão altas (tabelas 5.8 e 5.9), chegando ao máximo de 0,8mm para a largura da AGu.

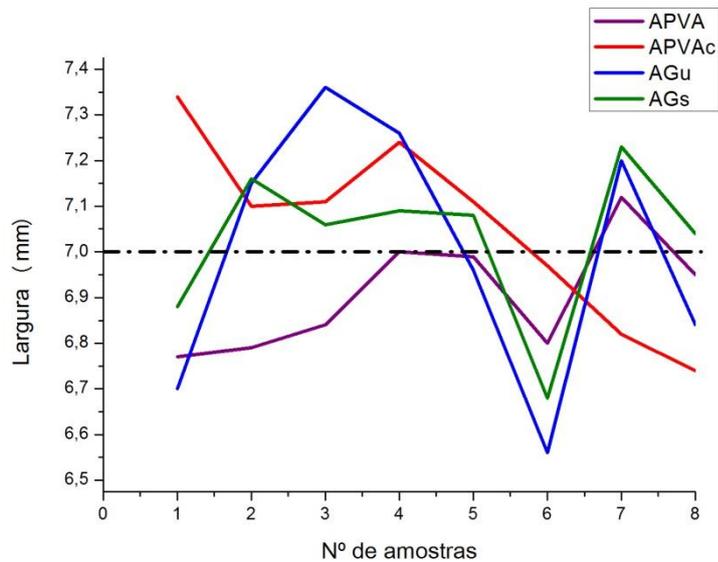


Figura 5.22 - Comparativo dos valores de largura das barras

Tabela 5.8 – Variação entre os valores máximos e mínimos das larguras

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Varição (mm)
APVA	7,1	6,7	0,4
APVAc	7,3	6,7	0,6
AGu	7,3	6,5	0,8
AGs	7,2	6,6	0,6

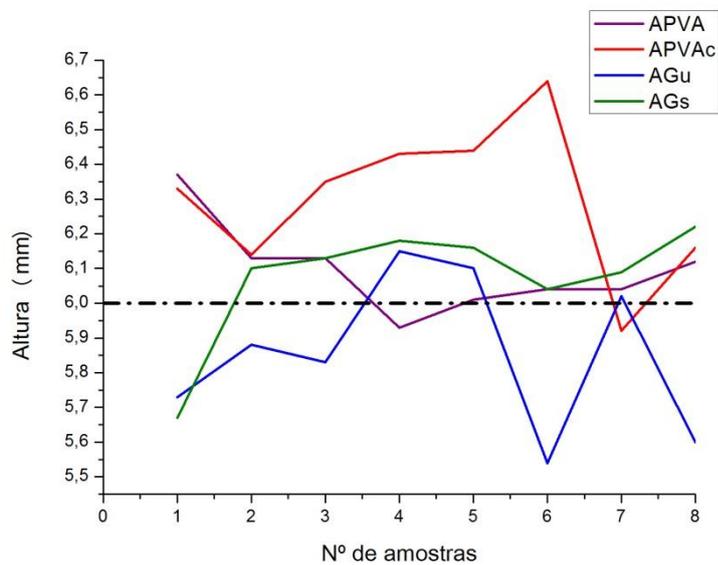


Figura 5.23 - Comparativo dos valores de altura das barras

Tabela 5.9 – Variação entre os valores máximos e mínimos das alturas

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Varição (mm)
APVA	6,3	5,9	0,4
APVAc	6,6	5,9	0,7
AGu	6,1	5,5	0,6
AGs	6,2	5,6	0,6

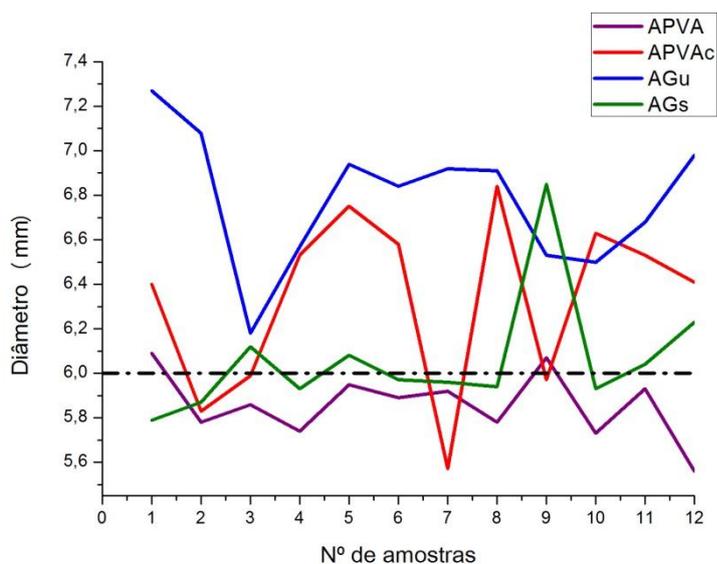


Figura 5.24 - Comparativo dos valores de diâmetro dos cilindros

Tabela 5.10 – Variação entre os valores máximos e mínimos dos diâmetros

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Varição (mm)
APVA	6,1	5,5	0,6
APVAc	6,8	5,5	1,3
AGu	7,2	6,1	1,1
AGs	6,8	5,7	1,1

Para os cilindros, as composições que apresentaram menores variações tanto de diâmetro quando de altura foram o APVA e a AGs, como pode ser visto nas figuras 5.24 e 5.25. É válido ressaltar também que as amostras que apresentaram uma maior fragilidade quanto ao manuseio foram a APVAc e a AGs.

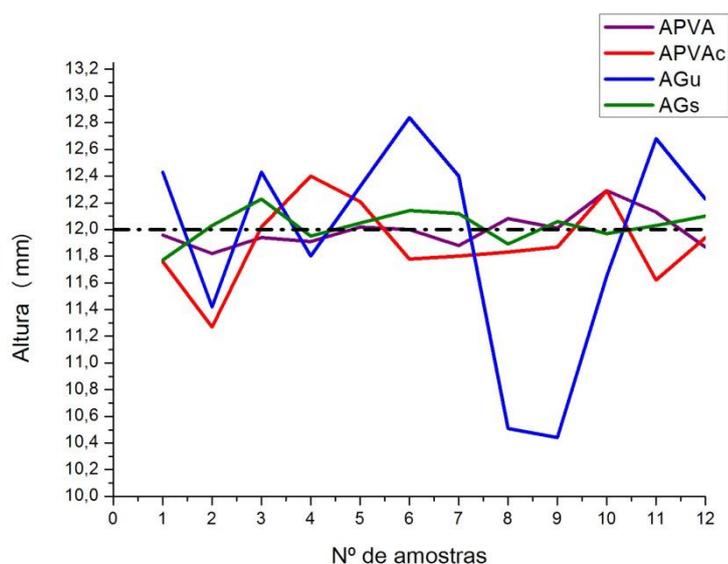


Figura 5.25 - Comparativo dos valores de altura dos cilindros

Tabela 5.11 – Variação entre os valores máximos e mínimos das alturas

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Variação (mm)
APVA	12,3	11,8	0,5
APVAc	12,4	11,2	1,2
AGu	12,8	10,4	2,4
AGs	12,2	11,7	0,5

No processo de retirada dos corpos de prova da impressora 3D até a sua limpeza, é importante salientar que todos acabam por sofrer um mínimo desgaste e desprendimento do material, além da pequena contração que sofrem quando a amostra esta no processo de secagem pós processamento. Desta forma, valores iguais aos planejados dificilmente são obtidos, porém com estudos prévios, é possível avaliar todos estes fatores e assim atingir o valor desejado.

5.2.2 Corpos de prova sinterizados

Avaliando as peças pela sua aparência estrutural através de inspeção visual (Figuras 5.26 e 5.27), pode-se dizer que os ligantes que obtiveram melhores resultados foram o PVA (composição APVA) e a goma arábica - via úmida (composição AGu), tanto para as barras quanto para os cilindros. Suas amostras obtiveram um melhor acabamento superficial e no caso da APVA, esta manteve melhor acabamento em se tratando de perdas de material. A composição APVAc obteve bons resultados com as barras apesar das dimensões variarem bastante (ver seção 5.2.1.1), porém quando foi exigido formatos mais complexos como um cilindro, as peças ficaram praticamente todas disformes, apresentando deformações e perda de material. As barras tanto da goma arábica via seca quanto úmida apresentaram resultados similares, mas o mesmo problema ocorre quando se imprime o cilindro no caso da via seca.

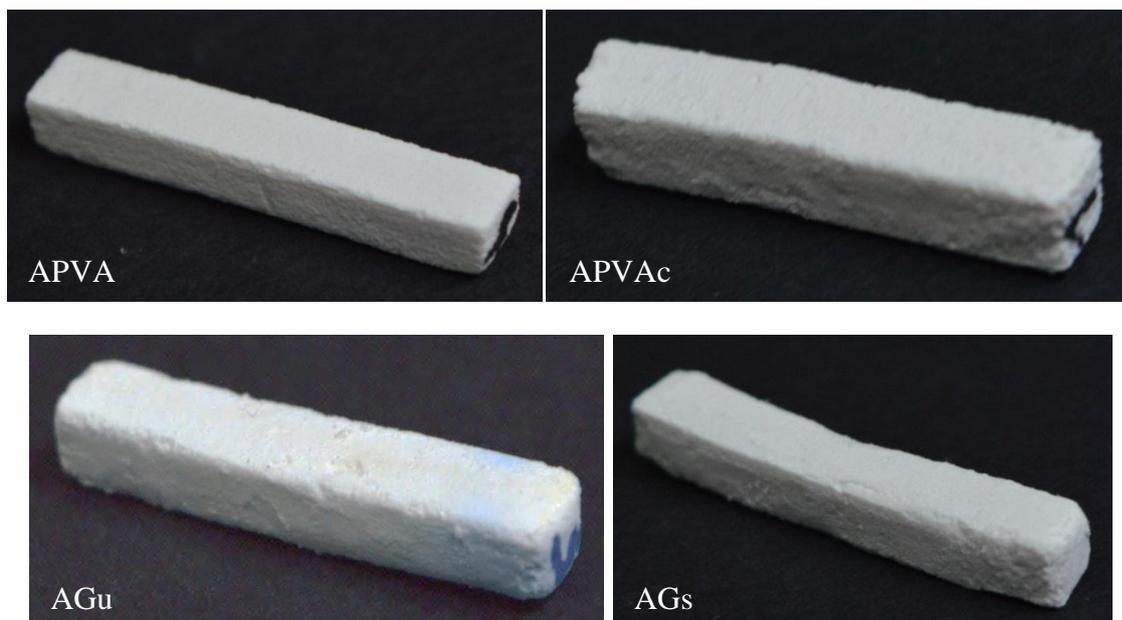


Figura 5.26 - Barras após sinterização

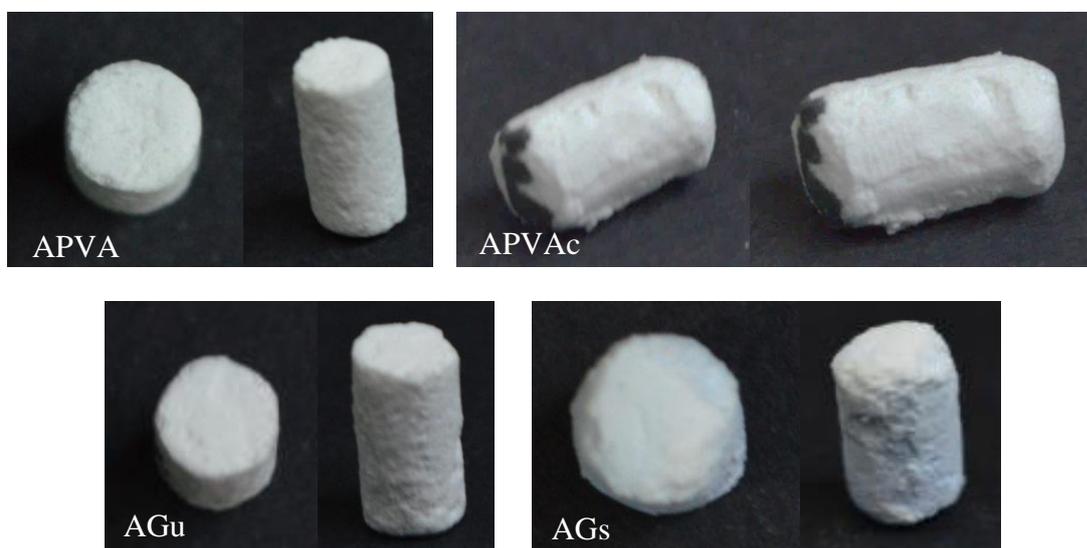


Figura 5.27 - Cilindros após sinterização

Reavaliando os resultados das análises dos pós, é interessante demonstrar que a técnica de impressão por jato de tinta não segue a mesma lógica das técnicas convencionais de processamento de cerâmicos, como a prensagem uniaxial, por exemplo, onde uma boa fluidez é exigida para obtenção de corpos de prova satisfatórios. Valores de boa fluidez foram encontrados nos pós da composição APVAc (índice de Hausner: 1,25) e a AGs (índice de Hausner: 1,33) e no entanto as peças prototipadas com o resultado menos satisfatório de todos foi exatamente o APVAc. Suas amostras antes de sinterizadas apresentavam grande fragilidade ao serem manuseadas, além de dimensões não desejadas e formatos diferentes dos planejados.

5.2.2.1 Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Absorção de Água

A dificuldade em obter densidade igual à teórica por parte dos materiais cerâmicos é atribuída às não uniformidades existentes nos corpos à verde. Grande parte destas não uniformidades tem origem na distribuição do tamanho de partícula e no grau de aglomeração do pó (SHAW, 1989).

Como já haviam sido mencionadas, as não uniformidades existentes nos corpos à verde estão diretamente relacionadas ao tipo de processamento do cerâmico, no caso do presente trabalho, a impressão 3D, e a forma como as partículas são unidas umas as outras. De tal forma, que os resultados obtidos pelo método de Arquimedes (Tabelas 5.12, 5.13 e 5.14) não se mostraram diferente do esperado.

Por todas as prototipagens utilizarem os mesmos parâmetros de impressão e todas as misturas terem sido igualmente peneiradas, poderia se relacionar o aglomeramento dos grãos com os valores de densidade aparente e porosidade aparente. É provável que nas composições APVA e a AGu seus ligantes tenham tido maior facilidade de molhar e cobrir as partículas, assim apresentando valores maiores altos de densidade aparente.

Além disto, existe a possibilidade de como uma das composições da goma arábica ter sido preparada via seca e assim não ter se utilizado o dispersante (que se encontrava na forma líquida), os particulados podem ter se aglomerado e o ligante decantado durante a impressão.

No caso da APVAc, pode ser que o valor de densidade tenha se mostrado baixo devido não ter se levado em conta a presença de água existente no ligante (cola branca) durante a preparação da suspensão.

Tabela 5.12 - Comparativo das densidades aparentes das barras e dos cilindros

Barras		
Composição	Densidade Média (g/cm³)	Desvio Padrão
APVA	1,924	0,070
APVAc	1,798	0,090
AGu	1,883	0,040
AGs	1,755	0,040
Cilindros		
Composição	Densidade Média (g/cm³)	Desvio Padrão
APVA	2,082	0,100
APVAc	1,848	0,100
AGu	1,930	0,060
AGs	1,879	0,040

Tabela 5.13 - Comparativo das porosidades aparentes das barras e dos cilindros

Barras		
Composição	Porosidade Média (%)	Desvio Padrão
APVA	43,091	1,000
APVAc	48,744	2,000
AGu	42,267	1,000
AGs	45,110	1,000
Cilindros		
Composição	Porosidade Média (%)	Desvio Padrão
APVA	38,102	2,000
APVAc	46,915	3,000
AGu	41,570	2,000
AGs	42,554	1,000

Tabela 5.14 - Comparativo das absorções de água das barras e dos cilindros

Barras		
Composição	Absorção Média (%)	Desvio Padrão
APVA	18,313	0,900
APVAc	21,367	1,000
AGu	18,334	0,800
AGs	20,456	0,800
Cilindros		
Composição	Absorção Média (%)	Desvio Padrão
APVA	15,507	1,000
APVAc	20,319	2,000
AGu	17,735	1,000
AGs	18,470	0,700

Corroborando com as pesquisas envolvendo porosidade, a impressão 3D por jato de tinta se mostra um método de processamento útil para obtenção de peças altamente porosas, como pode ser visto na tabela 5.13.

5.2.2.2 Tamanho médio dos poros

O tamanho dos poros das barras impressas foram avaliados através de MEV e medidos via *software ImageJ*. Foram selecionadas cinco regiões (conforme figura 5.28) ao longo de cada barra a fim de mensurar o tamanho médio destes poros. Ainda foram feitas imagens nestas mesmas regiões com uma menor magnificação para dar um panorama geral da superfície da amostra (Figura 5.29).

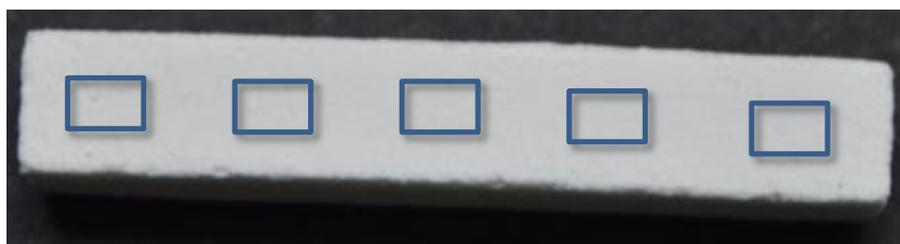


Figura 5.28 – Regiões selecionadas para fazer micrografias

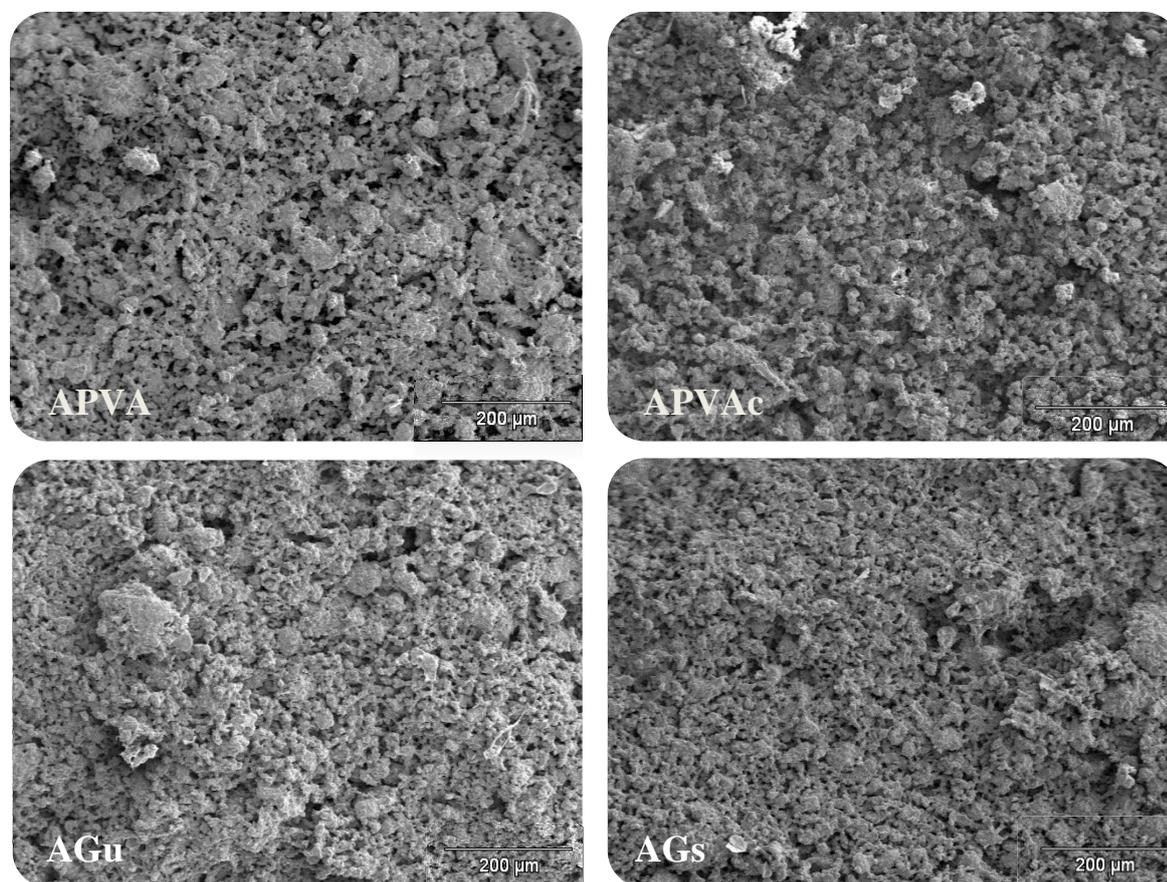


Figura 5.29 – Micrografias das superfícies das barras

Em geral, analisando sob uma perspectiva de uma magnificação pequena, é possível dizer que todas as amostras apresentaram superfícies porosas similares entre si, com os tamanhos de poros, a priori, semelhantes.

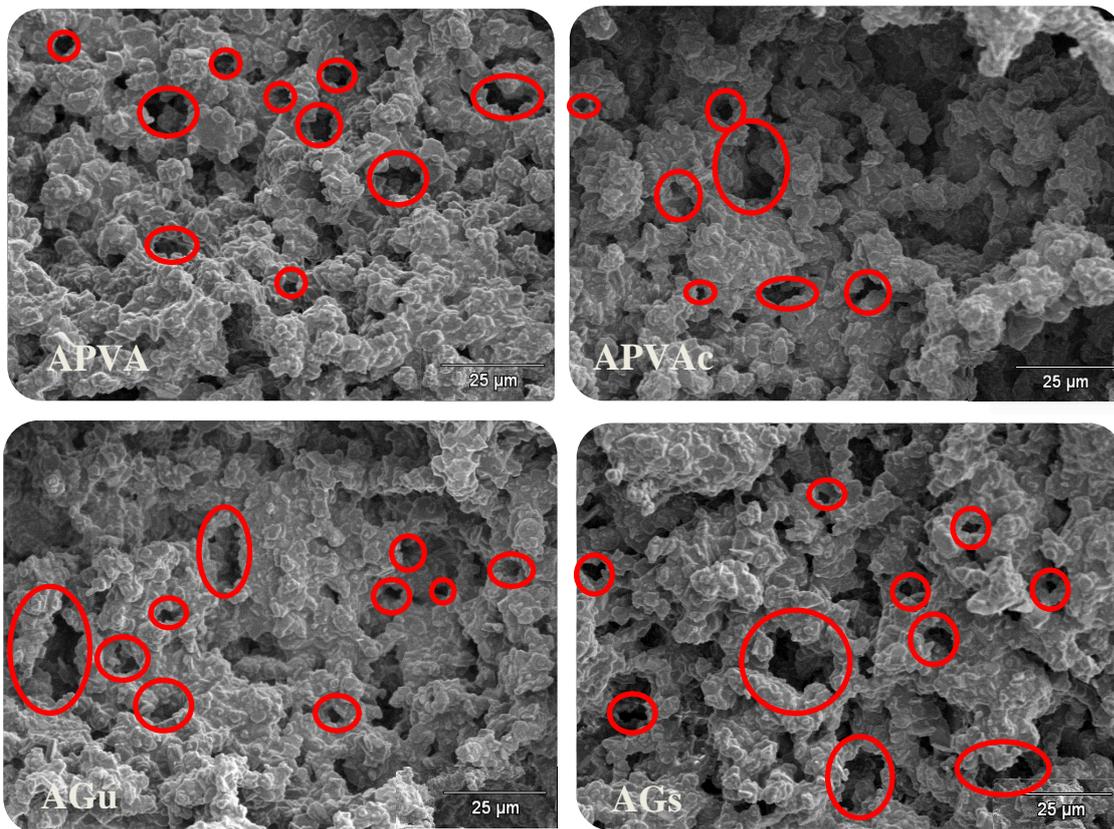


Figura 5.30 – Poros destacados nas micrografias

Tabela 5.15 – Valores dos tamanhos médios dos poros

Composição	Tamanho médio dos poros (µm)	Desvio Padrão
APVA	11,132	4,000
APVAc	12,723	7,000
AGu	12,832	5,000
AGs	13,436	7,000

Ainda que a taxa de integração e o volume final do osso regenerado sejam reconhecidamente dependentes principalmente da macroporosidade do material, ainda existem controvérsias sobre o que seria o tipo de porosidade “ideal”. A taxa e a qualidade da integração óssea têm sua dependência relacionada ao tamanho dos poros, fração de volume de poros, tamanho e densidade da interconexão, tanto por sua função estrutural de permeabilidade quanto de transdução mecânica (HING, 2005).

Frequentemente citado como sendo 100µm o tamanho mínimo de um poro para que ocorra um crescimento saudável da célula óssea, Klawitter *et al.* (1976), que também já havia reportado um estudo tratando deste mesmo valor, observou um crescimento celular ósseo em poros de tamanhos próximos a 40µm e um aumento da taxa deste crescimento em implantes de polietileno (PE) contendo poros interconectados com tamanhos máximos de 100 a 135µm.

Outro estudo deste mesmo grupo reportou anteriormente que o tamanho da interconexão é crítico para determinar a qualidade do crescimento do tecido em aluminatos de cálcio. Neste estudo, os tamanhos requeridos das interconexões eram de 4100, 440 e 45 μ m para o crescimento do tecido mineralizado, osteóide e tecido fibroso, respectivamente. (KLAWITTER e HULBERT, 1971). Corroborando com este estudo, Lu *et al.* (1999) concluíram que o tamanho crítico da interconexão dos poros para crescimento ósseo era de 50 μ m ao utilizarem hidroxiapatita (HA) ou b-TCP.

Desta forma, pode-se dizer que o tamanho do poro não o é fator primordial para o crescimento ósseo e sim, o tamanho da interconexão dos poros (HING, 2005), o qual é frequentemente relacionado tanto ao tamanho do poro quanto à extensão da porosidade (HING et al., 2004; LI et al., 2003).

Observando a tabela 5.15 e as micrografias acima (Figura 5.30), o tamanho médio dos poros se encontra numa faixa de 12 μ m, um valor aquém dos citados na literatura para crescimento de tecido ósseo. No entanto, do ponto de vista da interconexão dos poros, o fato das amostras impressas apresentarem uma porosidade média entre 40-45% e os poros serem conectados uns aos outros (conforme Figura 5.31), demonstra que existe a possibilidade de ser aplicado em estruturas com fins medicinais.

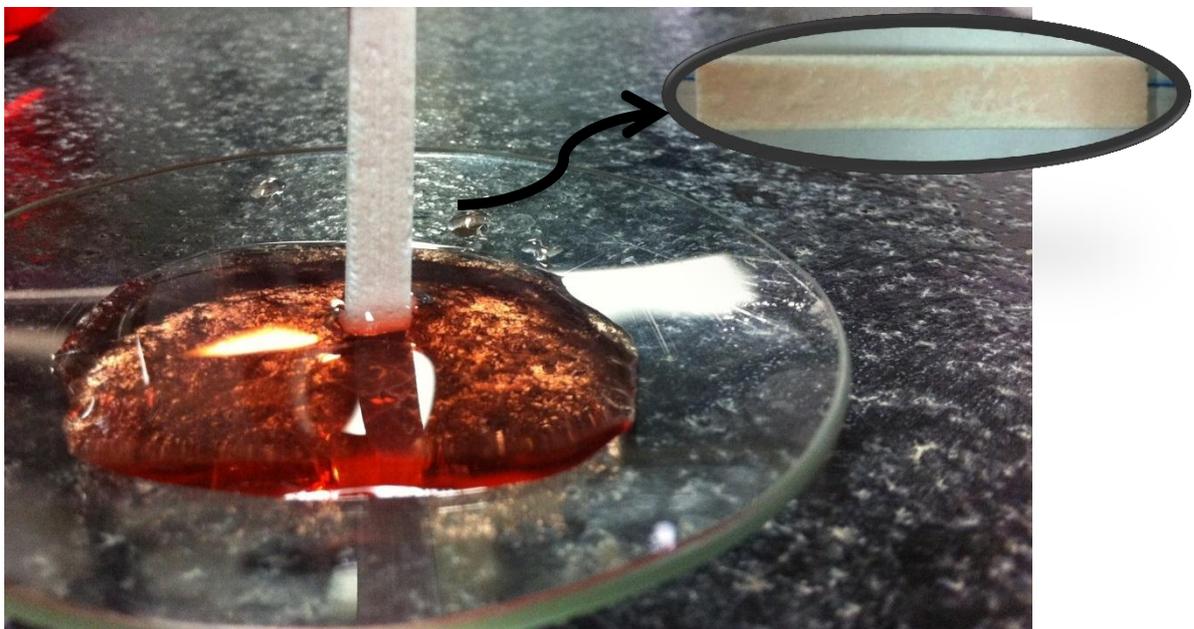


Figura 5.31 – Interconexão dos poros pode ser vista quando um líquido entre em contato com a barra. Detalhe da permeabilidade da barra acima.

Além do mais, é de conhecimento que a estrutura e as características mecânicas e funcionais de cada osso diferem amplamente uns dos outros, podendo ser, por exemplo, do

tipo esponjoso ou cortical (denso) (HING, 2005), o que determina, assim, a solicitação de uma enorme variedade de tamanhos de poros e interconexões.

5.2.2.3 Ensaio de Compressão

Os valores do ensaio de compressão podem ser encontrados na figura 5.32:

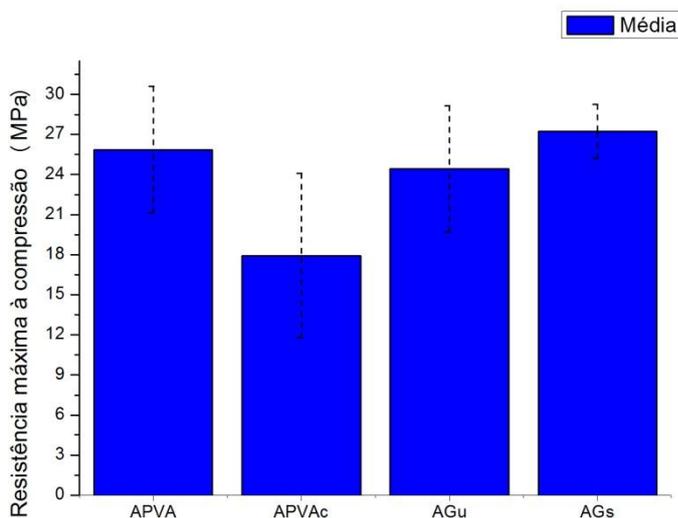


Figura 5.32 – Comparativo dos valores de resistência máxima à compressão

Os estudos que abordam materiais cerâmicos, normalmente apresentam valores bastante altos de resistência à compressão. No entanto, ao se criar poros na sua estrutura, conseqüentemente estes reduzirão de forma significativa as suas propriedades mecânicas (MILOSEVSKI et al., 1999; BAE et al., 2006).

Pesquisa conduzida por Yoon *et al.* (2008) demonstra que com o alinhamento dos poros da alumina e a densificação das paredes do corpo de prova é possível obter maiores valores de resistência a compressão. A técnica para obtenção dos corpos de prova foi a *unidirectional freeze casting*. No trabalho destes autores para 65% de porosidade o valor de máxima compressão foi de 95MPa, enquanto que para 75% de porosidade o valor diminuía para 25MPa.

Comparativamente, as peças impressas contendo em média 45% de porosidade apresentaram um valor máximo de resistência a compressão de 25MPa (Figura 5.32) , um valor menor que a obtida via *freeze casting*. Isto demonstra que se uma microporosidade alinhada for determinada no projeto de impressão, muito provavelmente este valor de resistência à compressão ira aumentar.

5.2.2.4 Retração volumétrica

Todas as composições apresentaram um comportamento de retração volumétrica próximos (Figura 5.33), com as barras e os cilindros reduzindo em torno de 50%. A única composição que diferiu foi a AGu, onde os valores foram em média de 35% para as barras e 60% para os cilindros.

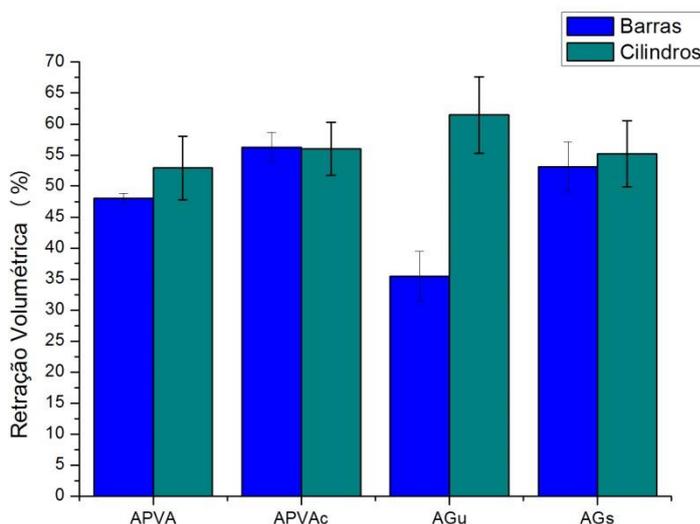


Figura 5.33 - Comparativo das retrações volumétricas das barras e dos cilindros

5.2.3 Corpos de prova das composições APVA5 e AGu5 à verde

Conforme as figuras 5.34 e 5.35 e através de uma inspeção visual, nota-se que os corpos de prova são bastante frágeis, muitas vezes se desintegrando somente com o manuseio. As amostras APVA5 apresentaram um melhor acabamento superficial com suas arestas mais bem definidas e precisas do que as com goma.

Os defeitos recorrentes da perda de material das amostras AGu5 podem ser atribuídos aos defeitos chamados “vazios”, os quais são produzidos pelo impacto de gotículas aspergidas sobre camadas previamente depositadas. Estas camadas podem não ser capazes de resistir aos impactos, e desta forma, formar pequenos orifícios e os resquícios deste “bombeamento” permanecerem após a cura (SONG e NUR, 2004), assim após a secagem o material pode se desprender.

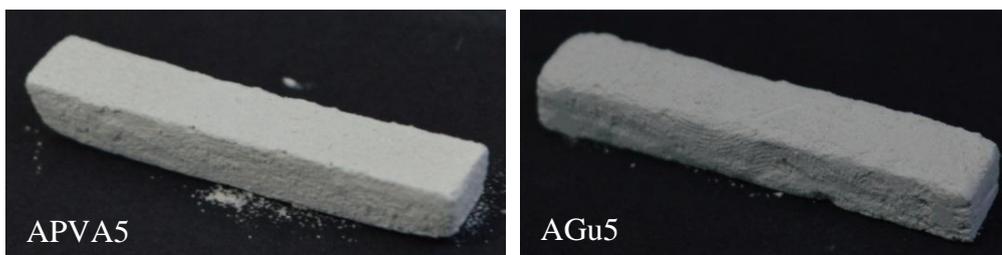


Figura 5.34 - Barras à verde

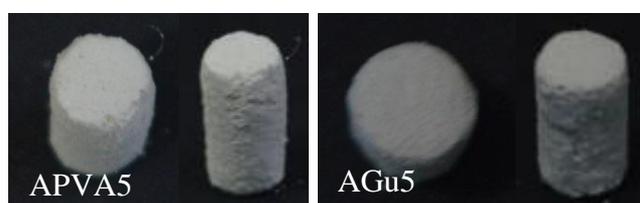
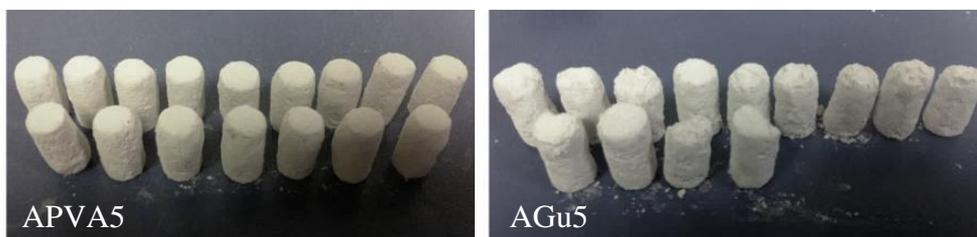


Figura 5.35 – Cilindros à verde

A tabela 5.16 apresenta os resultados referentes às densidades geométricas das amostras. Ambas as composições demonstraram possuir valores similares umas as outras, com um valor médio de $1,0\text{g/cm}^3$ para APVA5 e $0,83\text{g/cm}^3$ para AGu5, valor não muito diferente no obtido quando o teor de ligante era 3%, no qual o valor médio permaneceu próximo de $0,9\text{g/cm}^3$ (APVA) e $0,86$ (AGu).

Tabela 5.16 - Densidades Geométricas das Barras e Cilindros

Barras		
Composição	Densidade Geométrica Média (g/cm^3)	Desvio Padrão
APVA5	1,009	0,050
AGu5	0,834	0,030
Cilindros		
Composição	Densidade Geométrica Média (g/cm^3)	Desvio Padrão
APVA5	0,992	0,040
AGu5	0,845	0,060

5.2.3.1 Reprodutibilidade

As figuras 5.36 a 5.40 e tabelas 5.17 a 5.21 analisam a reprodutibilidade das peças a partir dos seus valores de projeto. Os valores ideais se mantiveram os mesmos: barras medindo 40mm x 7mm x 6mm e cilindros, 12mm x 6mm, sem desconsiderar o fato de que no processo de prototipagem as peças sofrem uma pequena retração. Foram avaliadas 8 barras e 12 cilindros de cada composição.

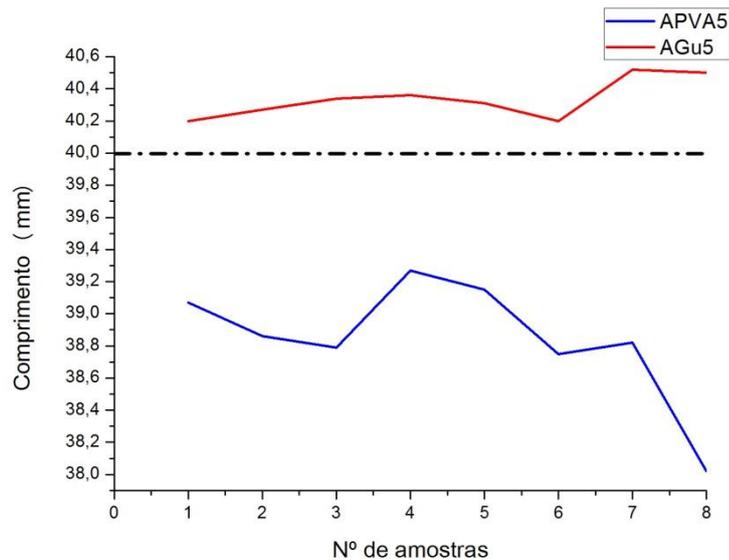


Figura 5.36- Comparativo dos valores de comprimento das barras

Tabela 5.17 – Variação entre os valores máximos e mínimos dos comprimentos

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Varição (mm)
APVA5	39,2	38,0	1,2
AGu5	40,5	40,2	0,3

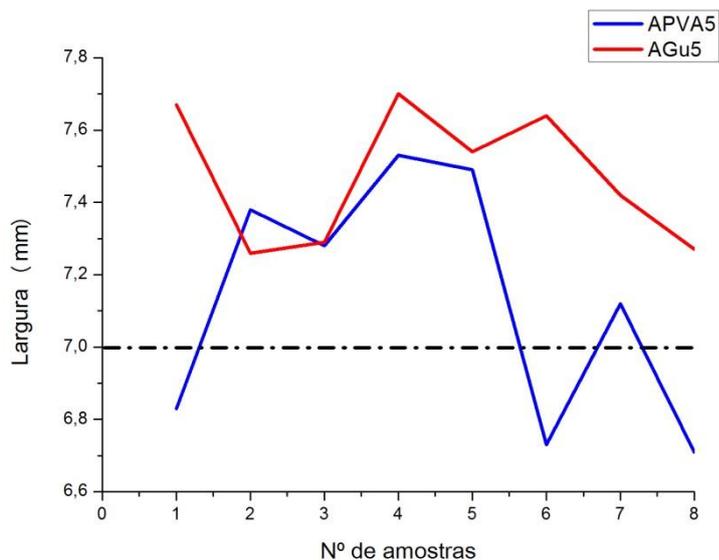


Figura 5.37 - Comparativo dos valores de largura das barras

Tabela 5.18 – Variação entre os valores máximos e mínimos das larguras

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Varição (mm)
APVA5	7,5	6,7	0,8
AGu5	7,7	7,2	0,5

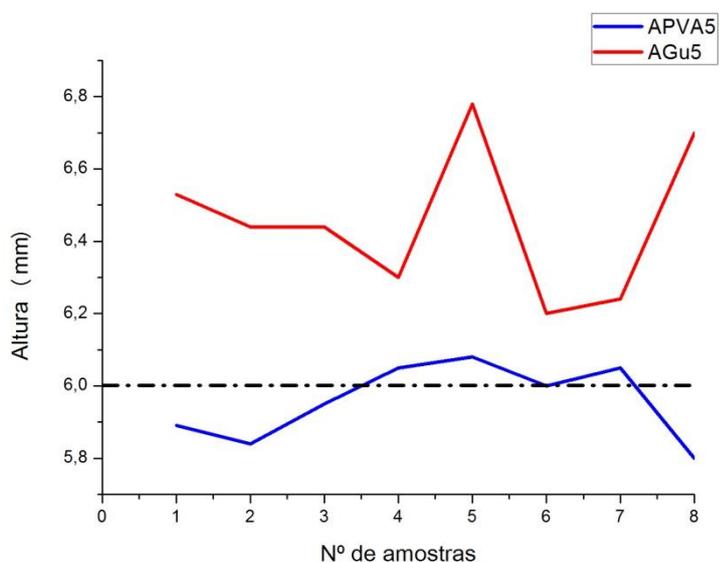


Figura 5.38 - Comparativo dos valores de altura das barras

Tabela 5.19 – Variação entre os valores máximos e mínimos das alturas

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Varição (mm)
APVA5	6,0	5,8	0,2
AGu5	6,8	6,2	0,6

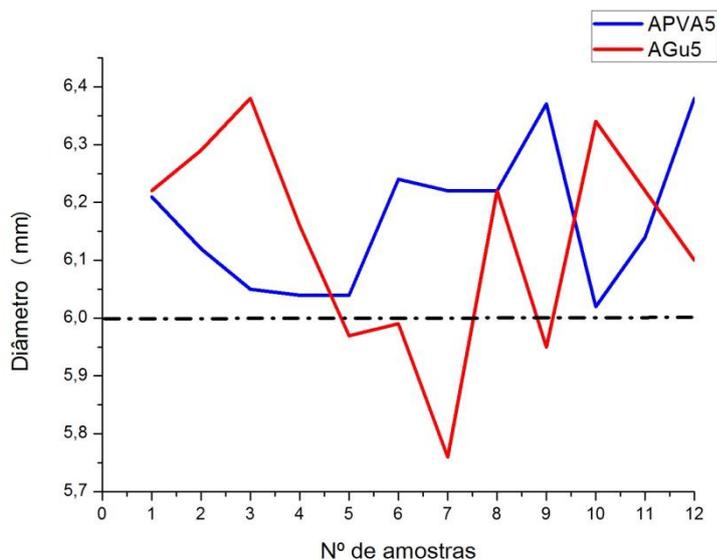


Figura 5.39 - Comparativo dos valores de diâmetro dos cilindros

Tabela 5.20 – Variação entre os valores máximos e mínimos dos diâmetros

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Varição (mm)
APVA5	6,3	6,0	0,3
AGu5	6,3	5,7	0,6

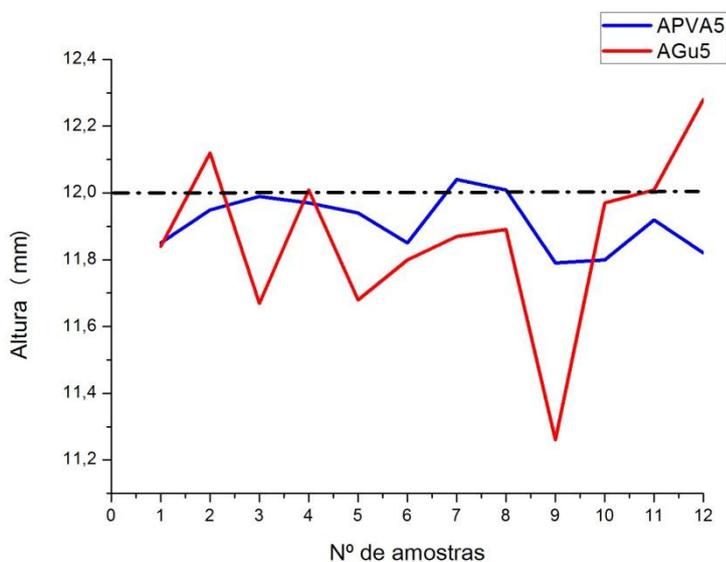


Figura 5.40 - Comparativo dos valores de altura dos cilindros

Tabela 5.21 – Variação entre os valores máximos e mínimos das alturas

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Varição (mm)
APVA5	12,0	11,8	0,2
AGu5	12,2	11,2	1,0

A reprodutibilidade dos corpos de prova com teores maiores de ligante se mostrou bastante similar quando comparados com os de teor de 3%. Se com 3% a maior variação foi

de 1,4mm para o comprimento da barra AGu, com 5% a maior variação foi de 1,2mm (comprimento da barra APVA5) e a menor variação encontrou-se em 0,2mm para as alturas tanto das barras quanto dos cilindros APVA5. As amostras cilíndricas da composição AGu5 foram as mais críticas, exigindo a repetição do processo de impressão, já que na primeira vez inúmeros cilindros foram descartados por apresentarem desprendimento de material que afetaram sua estrutura (como pode ser visto na figura 5.35).

5.2.4 Corpos de prova das composições APVA5 e AGu5 sinterizados

As figuras 5.41 e 5.42 apresentam os corpos de prova após o processo de sinterização. Sua estrutura quanto ao acabamento superficial manteve-se a mesma de quando estavam à verde, ou seja, ambas resultaram nos *designs* desejados, com a diferença que a APVA5 obteve suas arestas mais bem definidas.

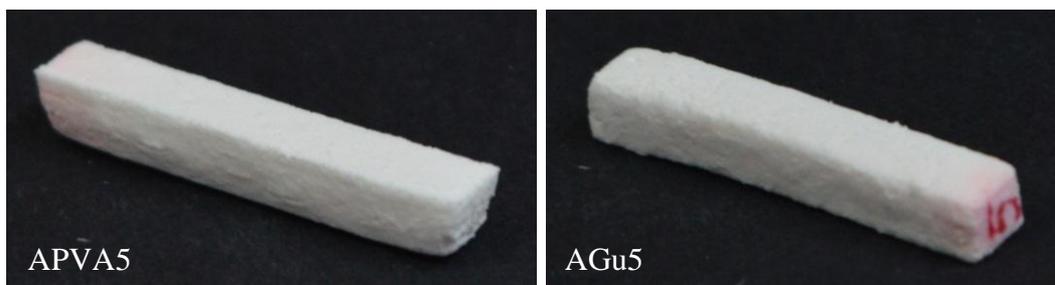


Figura 5.41 - Barras após sinterização

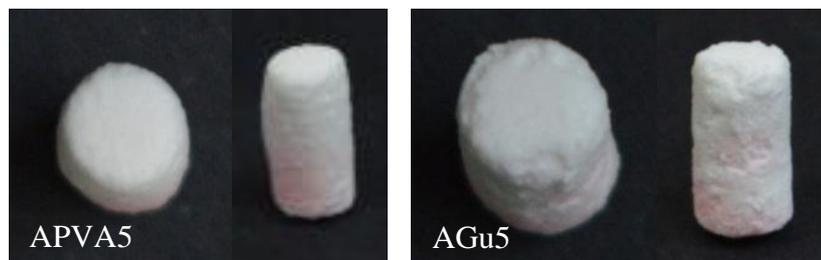


Figura 5.42 - Cilindros após sinterização

5.2.4.1 Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Absorção de Água

Quando as densidades geométricas das amostras foram avaliadas, tanto as composições APVA5 quanto AGu5 apresentaram resultados similares ao obtidos quando os teores de ligante eram de 3%. No entanto, ao realizar a sinterização destas, estes valores mudaram significativamente.

A partir das tabelas 5.22 a 5.24, é possível notar que as densidades aparentes obtiveram um valor muito maior do que as com 3%. Anteriormente, com 3%, o PVA

apresentou uma densidade aparente média de 2,0g/cm³, enquanto que com 5% este valor passou para 2,7g/cm³. No caso da goma (via úmida), uma densidade aparente média de 1,9g/cm³ aumentou para 2,3g/cm³.

Corroborando com aumento dos valores da densidade, tanto a porosidade quanto a absorção de água diminuíram significativamente quando comparadas com as amostras de teor 3%. Em termos percentuais, citando a composição com PVA, com o aumento do teor deste ligante, sua densidade aparente aumentou em torno de 35%, sua porosidade aparente diminuiu 46% e sua absorção reduziu 56,2%. A densidade aparente da composição com goma (via úmida) aumentou 21%, e diminuiu 26,7% e 36,6% a porosidade aparente e absorção de água, respectivamente.

Tabela 5.22 - Comparativo das densidades aparentes das barras e dos cilindros

Barras		
Composição	Densidade Média (g/cm³)	Desvio Padrão
APVA5	2,620	0,100
AGu5	2,339	0,100
Cilindros		
Composição	Densidade Média (g/cm³)	Desvio Padrão
APVA5	2,833	0,100
AGu5	2,407	0,060

Tabela 5.23 - Comparativo das porosidades aparentes das barras e dos cilindros

Barras		
Composição	Porosidade Média (%)	Desvio Padrão
APVA5	23,816	3,000
AGu5	28,713	1,000
Cilindros		
Composição	Porosidade Média (%)	Desvio Padrão
APVA5	19,600	4,000
AGu5	32,779	1,000

Tabela 5.24 - Comparativo das absorções de água das barras e dos cilindros

Barras		
Composição	Absorção Média (%)	Desvio Padrão
APVA5	8,361	1,000
AGu5	10,949	0,600
Cilindros		
Composição	Absorção Média (%)	Desvio Padrão
APVA5	6,528	1,000
AGu5	11,997	0,800

5.2.4.2 Tamanho médio dos poros

O tamanho dos poros das barras impressas foram avaliados através de MEV e medidos via *software ImageJ*. O processo de medição dos tamanhos dos poros foi o mesmo utilizado na seção 5.2.2.2. Ainda foram feitas imagens nestas mesmas regiões com uma magnificação menor para dar um panorama geral da superfície da amostra (Figura 5.43).

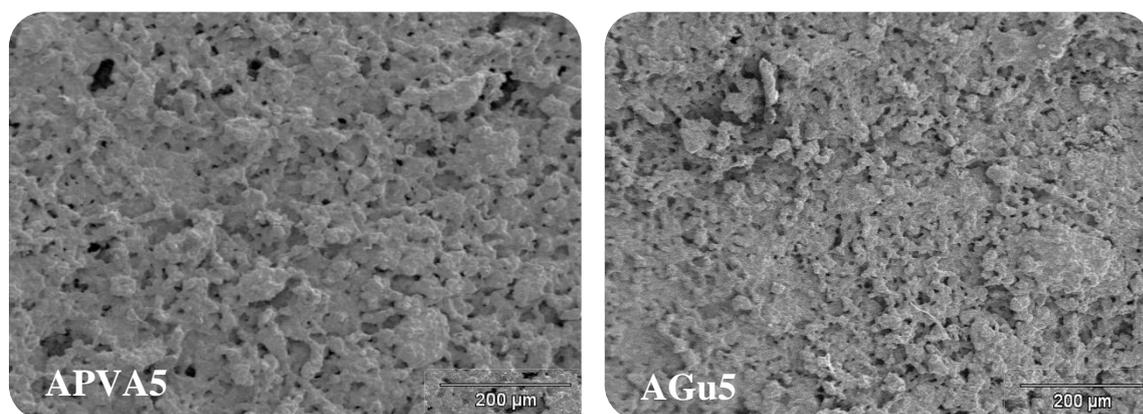


Figura 5.43 – Micrografias das superfícies das barras

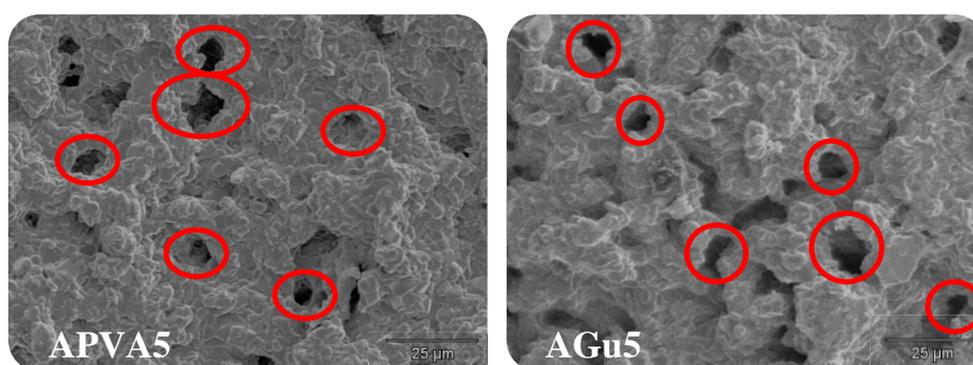


Figura 5.44 – Poros destacados nas micrografias

Tabela 5.25 – Valores dos tamanhos médios dos poros

Composição	Tamanho médio dos poros (µm)	Desvio Padrão
APVA5	10,750	1,000
AGu5	14,825	8,000

Com base nos dados referentes ao percentual de porosidade, ficou constatado que a mesma, tanto para a composição APVA5 quanto para AGu5, teve reduções significativas quando comparada ao primeiro estudo de caso. Também é possível evidenciar que, por mais significativa que tenha sido esta redução, os poros permaneceram praticamente com o mesmo tamanho (Figuras 5.43 e 5.44; Tabela 5.25).

5.2.4.3 Ensaio de Compressão

Conforme esperado, os valores de resistência à compressão também aumentaram significativamente, como pode ser visto na figura 5.45. Enquanto que com o teor de ligante 3% as médias de resistência ficaram em ~27MPa e ~25MPa para o PVA e a goma arábica (via úmida), respectivamente, com teor de 5% esses valores aumentaram para ~43MPa e ~35MPa, o que equivaleria a aumentos próximos de 60% para o PVA e 40% para a goma (via úmida).

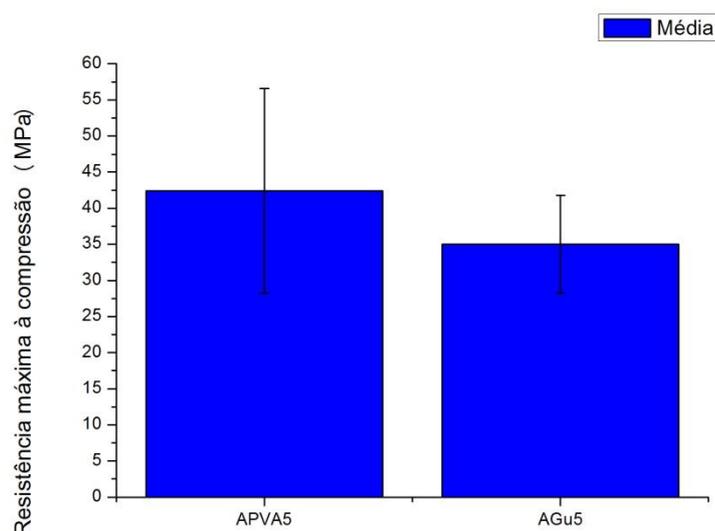


Figura 5.45 - Comparativo dos valores de resistência máxima à compressão

Desta forma, pode-se determinar que uma pequena variação no teor de ligante produz propriedades físicas muito diferentes entre si, o que demonstra que o método de prototipagem rápida é um método que permite que se obtenham uma ampla gama de biofabricados com variadas características de acordo com a solicitação requerida.

5.2.4.4 Retração volumétrica

Valores da retração volumétrica (Figura 5.46) se mantiveram próximos dos com teor de ligante de 3%, o que demonstra que não é o ligante ou a quantidade de ligante que faz com que a retração seja tão alta, mas sim o método de processamento.

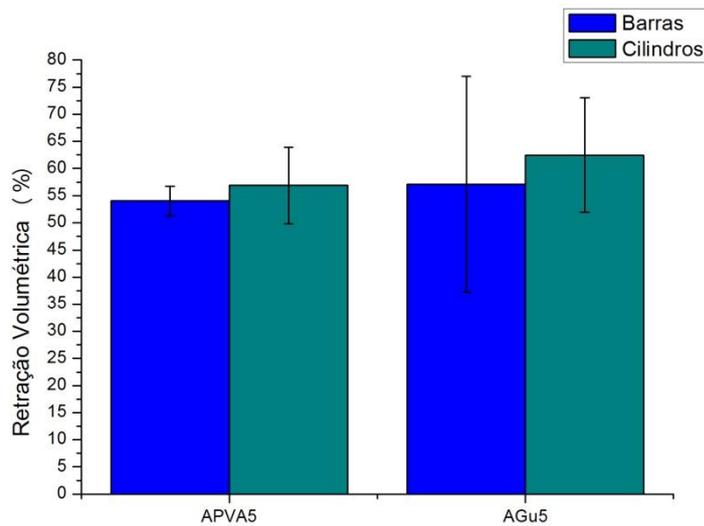


Figura 5.46 - Comparativo das retrações volumétricas das barras e dos cilindros

5.2.5 Corpos de prova das composições com variação do tamanho de grânulo

5.2.5.1 Corpos de prova das composições APVA-200 e APVA-325 à verde

As peças impressas das duas composições podem ser vistas nas figuras 5.47 e 5.48. Em ambos os casos, as amostras mostraram-se bastante resistentes ao manuseio com poucas perdas de material. Ambas obtiveram geometrias bem definidas e, no caso da APVA-325, suas arestas ficaram suficientemente precisas. Os cilindros, que normalmente foram as peças com maior dificuldade de processamento, ficaram bem definidos também.

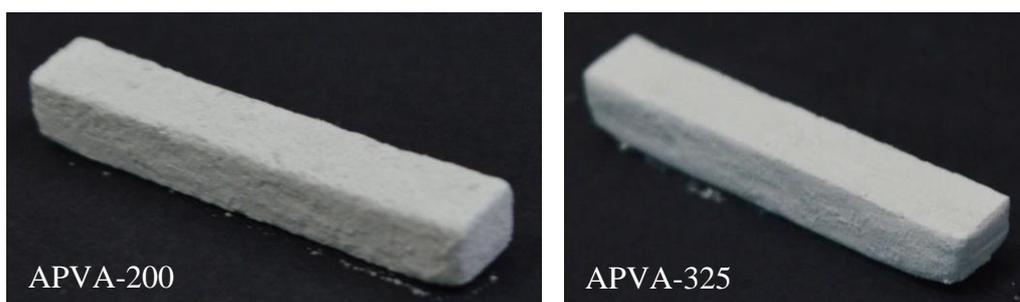


Figura 5.47 – Barras à verde

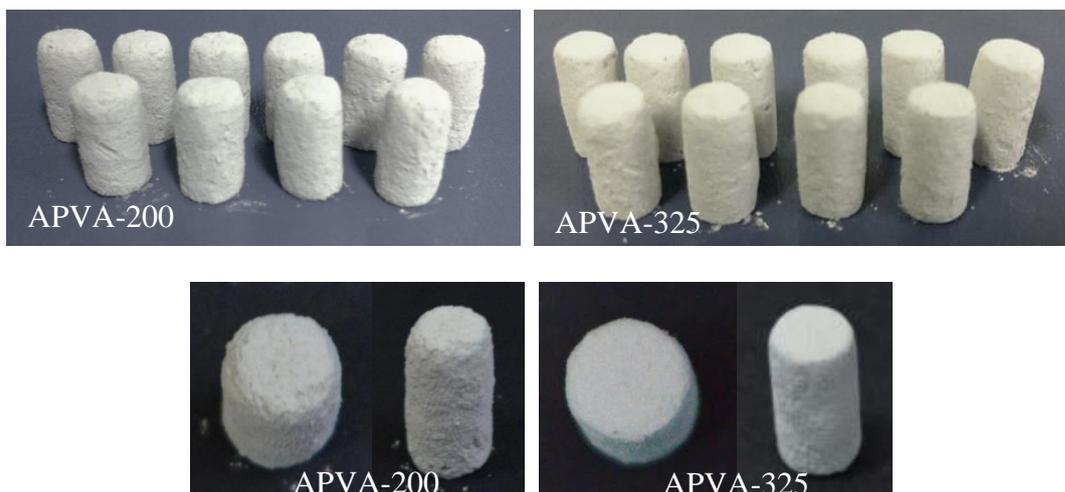


Figura 5.48 - Cilindros à verde

Ainda que as amostras tenham obtido bastante precisão em suas geometrias quando comparadas a todas as outras impressas anteriormente, os valores de suas densidades geométricas mantiveram-se similares (Tabela 5.26) as densidades das amostras APVA e APVA5 (passantes em peneira 120 ABNT), sendo para as barras $0,956\text{g/cm}^3$ (APVA) e $1,009\text{g/cm}^3$ (APVA5); e para os cilindros $0,913\text{g/cm}^3$ (APVA) e $0,992\text{g/cm}^3$ (APVA5). Com esses resultados pode-se afirmar que a densidade geométrica não muda significativamente com o tamanho de grão e/ou variação do teor de ligante, mas sim que é determinada pelo método de conformação. A impressão por jato de tinta está limitada a valores de densidade geométrica abaixo das obtidas por outras técnicas de conformação.

Tabela 5.26 - Densidades Geométricas das Barras e Cilindros

Barras		
Composição	Densidade Geométrica Média (g/cm^3)	Desvio Padrão
APVA-200	0,982	0,090
APVA-325	1,015	0,020
Cilindros		
Composição	Densidade Geométrica Média (g/cm^3)	Desvio Padrão
APVA-200	0,998	0,070
APVA-325	0,980	0,040

5.2.5.1.1 Reprodutibilidade

As figuras 5.49 a 5.53 e as tabelas 5.27 a 5.31 analisam a reprodutibilidade das peças a partir dos seus valores de projeto. Os valores ideais foram os mesmos das etapas anteriores (barras: $40\text{mm} \times 7\text{mm} \times 6\text{mm}$ e cilindros: $12\text{mm} \times 6\text{mm}$).

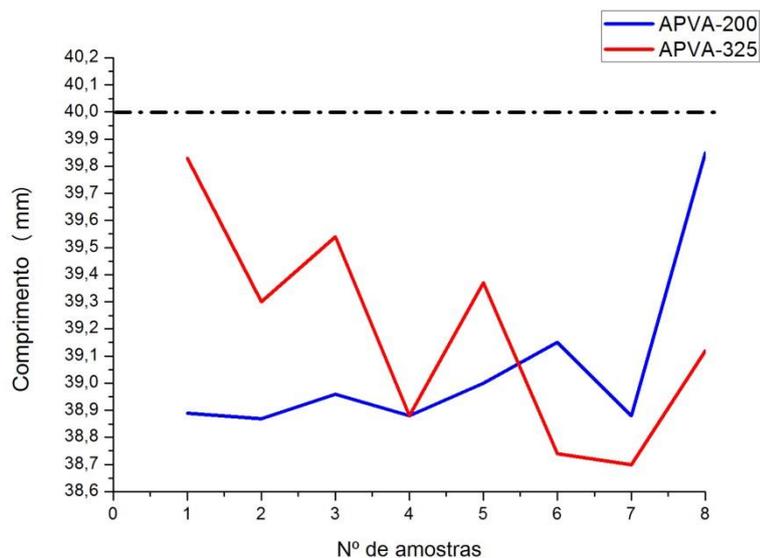


Figura 5.49 - Comparativo dos valores de comprimento das barras

Tabela 5.27 – Variação entre os valores máximos e mínimos dos comprimentos

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Variação (mm)
APVA-200	39,8	38,8	1,0
APVA-325	39,5	38,7	0,8

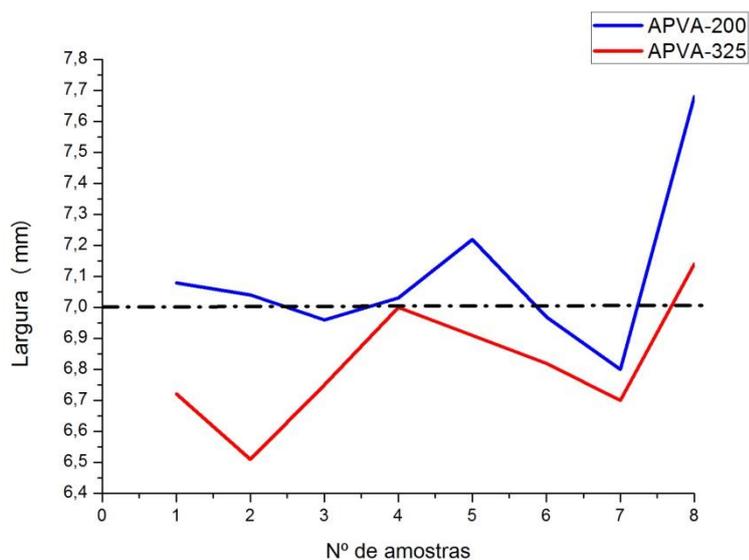


Figura 5.50 - Comparativo dos valores de largura das barras

Tabela 5.28 – Variação entre os valores máximos e mínimos das larguras

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Variação (mm)
APVA-200	7,6	6,8	0,8
APVA-325	7,1	6,5	0,6

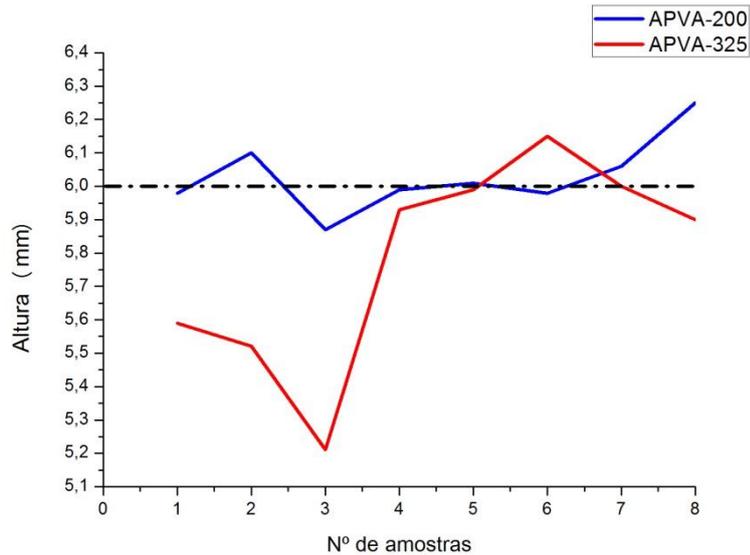


Figura 5.51 - Comparativo dos valores de altura das barras

Tabela 5.29 – Variação entre os valores máximos e mínimos das alturas

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Variação (mm)
APVA-200	6,2	5,8	0,4
APVA-325	6,1	5,2	0,9

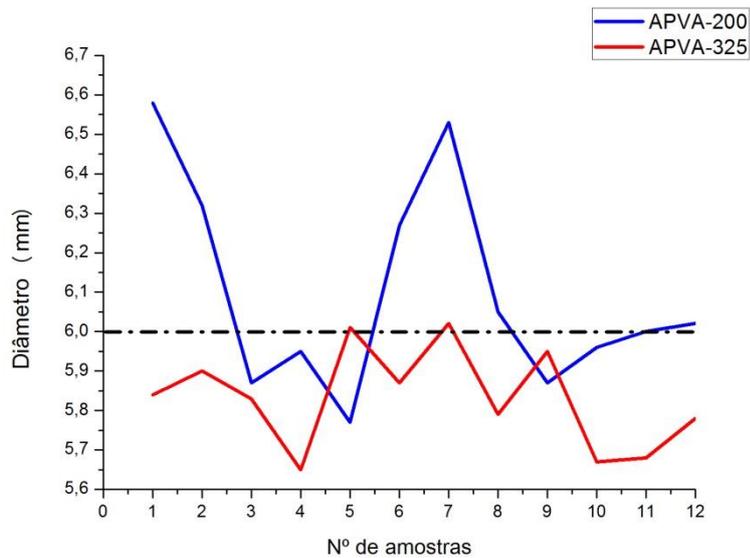


Figura 5.52 - Comparativo dos valores de diâmetro dos cilindros

Tabela 5.30 – Variação entre os valores máximos e mínimos dos diâmetros

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Variação (mm)
APVA-200	6,5	5,7	0,8
APVA-325	6,0	5,6	0,4

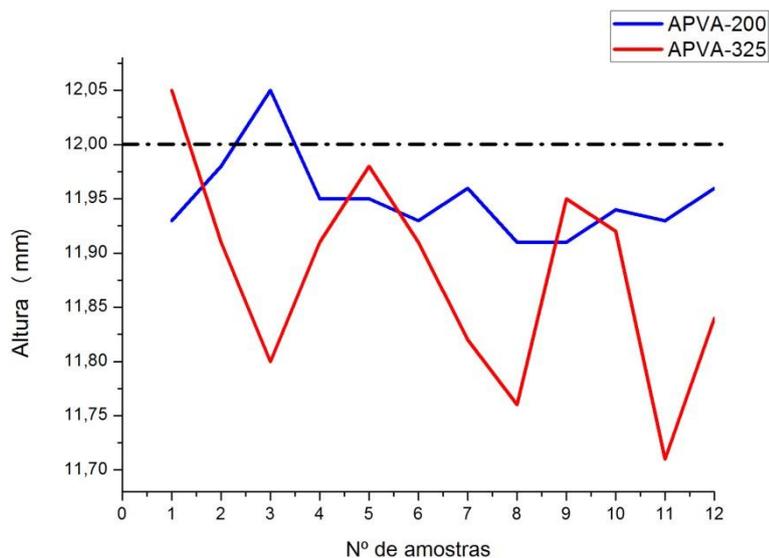


Figura 5.53 - Comparativo dos valores de altura dos cilindros

Tabela 5.31 – Variação entre os valores máximos e mínimos das alturas

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Varição (mm)
APVA-200	12,0	11,9	0,1
APVA-325	12,0	11,7	0,3

A variabilidade das dimensões das amostras mostraram-se bastante baixas, sendo o maior valor de variação de 1mm no caso do comprimento da barra APVA-200 e menor de 0,1mm no caso da altura do cilindro APVA-200. A reprodutibilidade geométrica, em termos de comprimento e largura, foi melhor evidenciada para as amostras APVA-325. Como foi dito, ao retirar as amostras da impressora e remover o excesso de material, mesmo estas estando bastante resistentes ao manuseio, caso se exerça um pouco mais de pressão manual é possível que se gere estas pequenas variações de dimensão.

5.2.5.2 *Corpos de prova das composições APVA5-200 e APVA5-325 à verde*

As barras e cilindros com teor de 5% de PVA e suas variações de tamanho de grânulo apresentaram geometria e resistência ao manuseio similares as com teor de 3%. Todos as peças apresentaram estruturas bem definidas e, como nas impressões anteriores, as arestas das APVA5-325 ficaram mais bem precisas (Figuras 5.54 e 5.55). Ainda também, os mesmos valores foram obtidos ao calcular as densidades geométricas, conforme tabela 5.32.

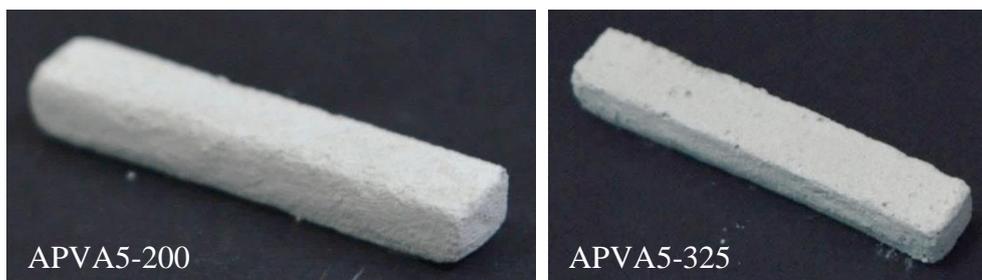


Figura 5.54 – Barras à verde

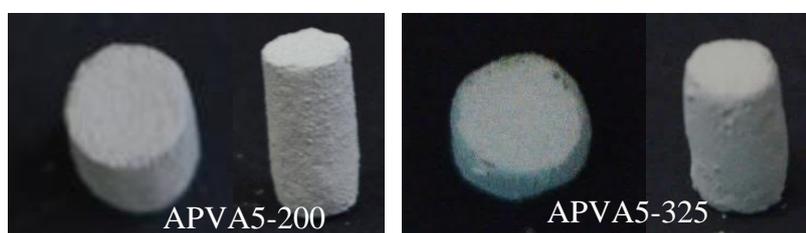
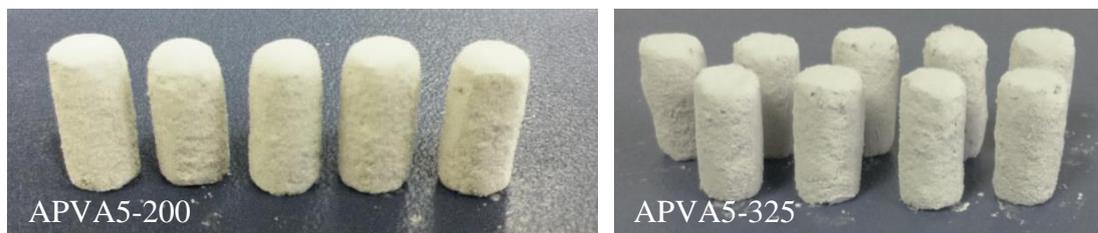


Figura 5.55 – Cilindros à verde

Tabela 5.32 - Densidades Geométricas das Barras e Cilindros

Barras		
Composição	Densidade Geométrica Média (g/cm³)	Desvio Padrão
APVA5-200	0,940	0,070
APVA5-325	0,816	0,040
Cilindros		
Composição	Densidade Geométrica Média (g/cm³)	Desvio Padrão
APVA5-200	0,998	0,040
APVA5-325	0,843	0,060

5.2.5.2.1 Reprodutibilidade

As dimensões das peças impressas mostraram pequenas variações conforme tabelas 5.33 a 5.37, todas novamente similares aos casos anteriores. Um ponto em questão é o fato de que em nenhuma das composições, com 3 ou 5% de PVA, as barras conseguiram atingir o valor desejado de 40mm de comprimento. Diferentemente das outras dimensões que algumas das peças atingiram os valores projetados.

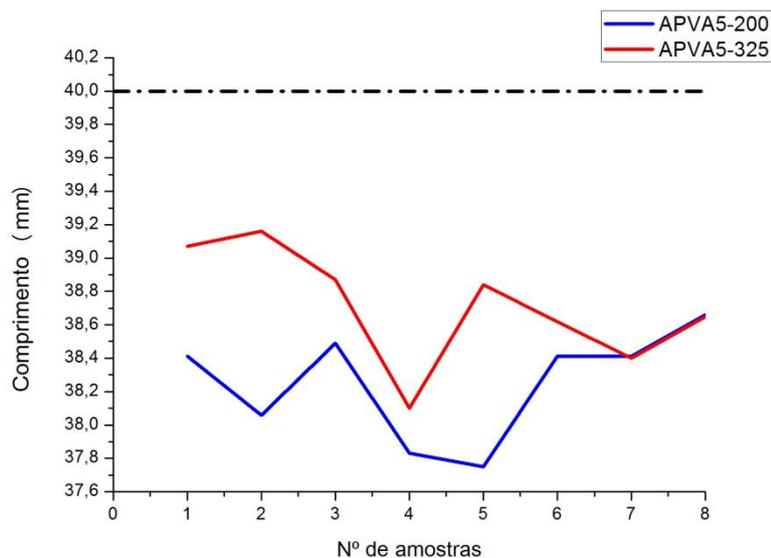


Figura 5.56 - Comparativo dos valores de comprimento das barras

Tabela 5.33 – Variação entre os valores máximos e mínimos dos comprimentos

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Varição (mm)
APVA5-200	38,6	37,7	0,9
APVA5-325	39,1	38,1	1,0

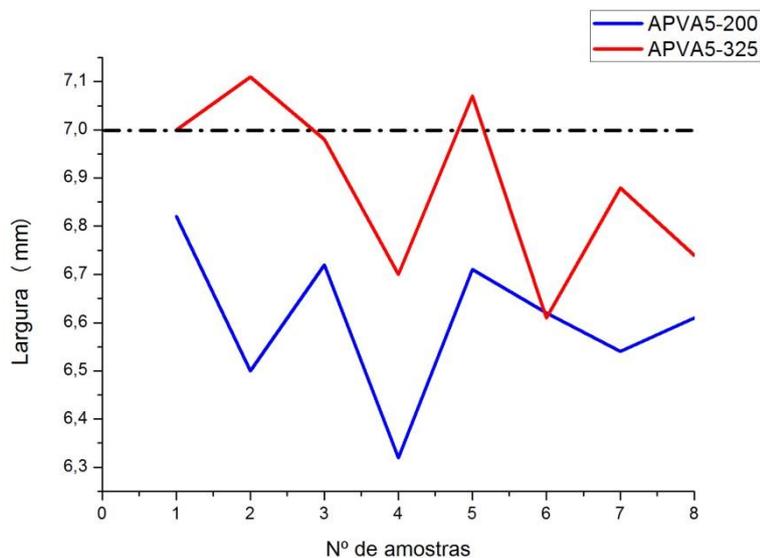


Figura 5.57 - Comparativo dos valores de largura das barras

Tabela 5.34 – Variação entre os valores máximos e mínimos das larguras

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Varição (mm)
APVA5-200	6,8	6,3	0,5
APVA5-325	7,1	6,6	0,5

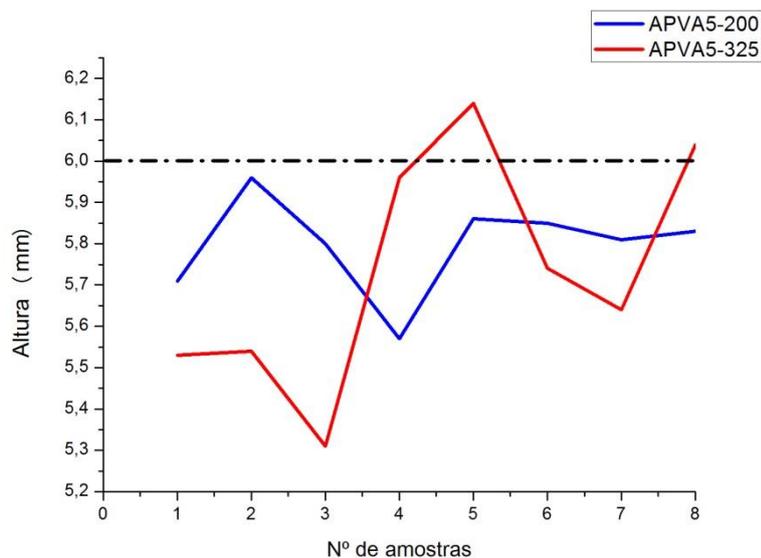


Figura 5.58 - Comparativo dos valores de altura das barras

Tabela 5.35 – Variação entre os valores máximos e mínimos das alturas

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Varição (mm)
APVA5-200	5,9	5,5	0,4
APVA5-325	6,1	5,3	0,8

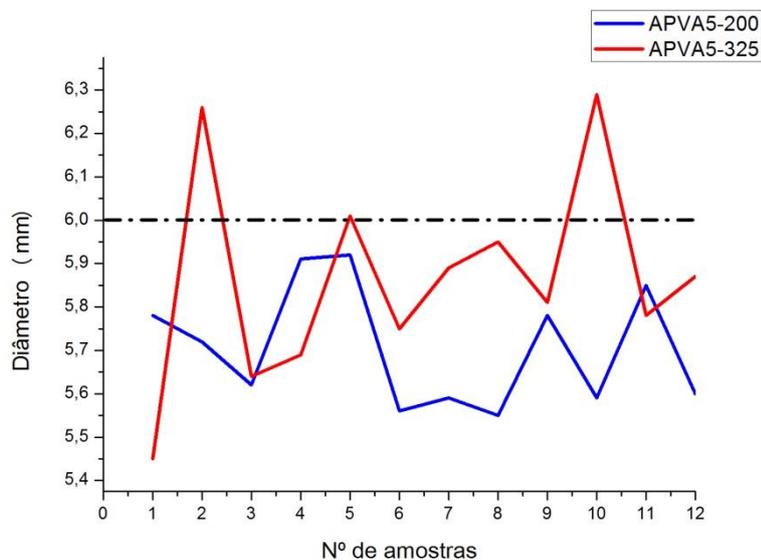


Figura 5.59 - Comparativo dos valores de diâmetro dos cilindros

Tabela 5.36 – Variação entre os valores máximos e mínimos dos diâmetros

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Varição (mm)
APVA5-200	5,9	5,3	0,6
APVA5-325	6,3	5,4	0,9

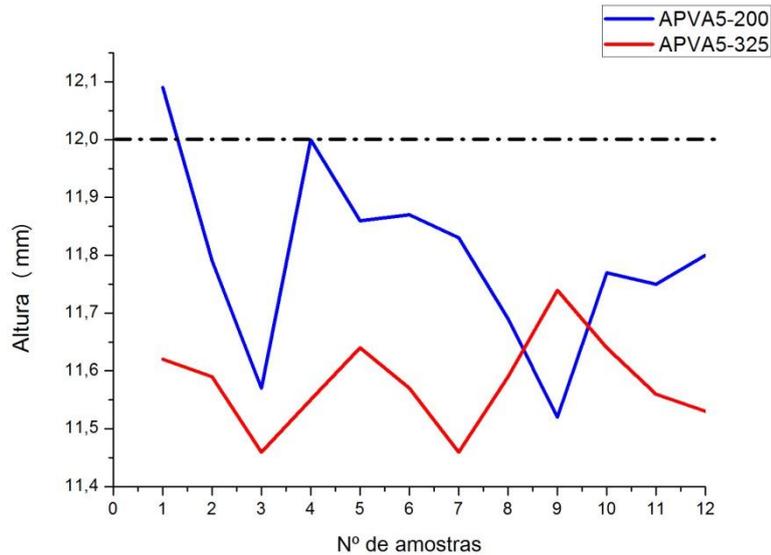


Figura 5.60 - Comparativo dos valores de altura dos cilindros

Tabela 5.37 – Variação entre os valores máximos e mínimos das alturas

Composição	Valor máximo (mm)	Valor mínimo (mm)	Varição (mm)
APVA5-200	12,1	11,5	0,6
APVA5-325	11,7	11,4	0,3

5.2.5.3 Corpos de prova das composições APVA-200 e APVA-325 sinterizados

As figuras 5.61 e 5.62 apresentam as barras e cilindros após o processo de sinterização. Conforme esperado, com base nas peças a verde, as amostras APVA-325 tiveram suas estruturas com as arestas mais bem definidas. No estudo de Utela *et al.* (2010) ficou evidenciado que partículas menores proporcionam uma baixa rugosidade superficial, além de um melhor acabamento dos pequenos detalhes (ver seção 3.5.3). Seguindo este critério, nota-se pelas figuras abaixo, que quando comparadas as amostras passadas em peneira 120, 200 e 325 ABNT, as que melhor possuem acabamento superficial são as com os menores tamanho de grânulos.



Figura 5.61 – Barras após sinterização

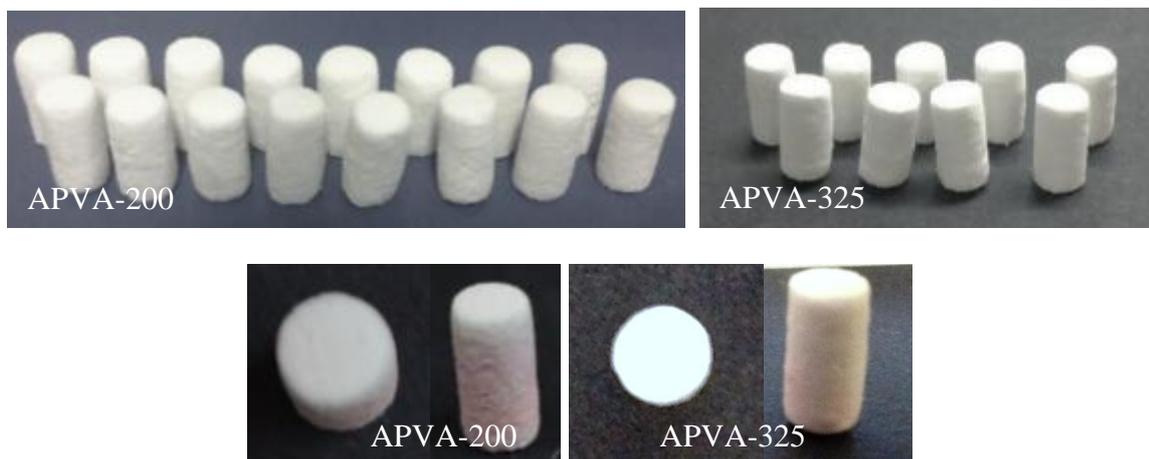


Figura 5.62 – Cilindros após sinterização

5.2.5.3.1 Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Absorção de Água

Nos cálculos de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água ficou demonstrado que o tamanho de grânulo os afeta de forma a melhorar as propriedades quanto este tamanho é menor. A partir das tabelas 5.38, 5.39 e 5.40 pode-se ter acesso aos valores dos resultados destes cálculos.

Partindo do valor da densidade aparente, nota-se que esta vai obtendo um acréscimo de seu valor quando o tamanho de grânulo vai se tornando menor. No caso da amostra passante em 120 ABNT (A) sua densidade aparente apresentou valor de $1,924\text{g/cm}^3$ para as barras por exemplo. Quando passante em peneira 200 ABNT (APVA-200) este valor passou para $2,487\text{g/cm}^3$ e ainda aumentou quando a amostra era passante em peneira 325 ABNT (APVA-325), sendo este $2,649\text{g/cm}^3$. Assim, ficou evidente que o menor valor de tamanho de grânulo empacotou mais através do método de impressão 3D.

Tabela 5.38 - Comparativo das densidades aparentes das barras e dos cilindros

Barras		
Composição	Densidade Média (g/cm^3)	Desvio Padrão
APVA-200	2,487	0,070
APVA-325	2,649	0,060
Cilindros		
Composição	Densidade Média (g/cm^3)	Desvio Padrão
APVA-200	2,427	0,100
APVA-325	2,912	0,100

Da mesma forma, os valores de porosidade aparente diminuíram com esta diminuição de tamanho de grânulo, sendo de $\sim 43\%$ e de $\sim 38\%$ para barras e cilindros respectivamente no caso da composição APVA e diminuindo significativamente em APVA-200 e APVA-325,

como pode ser visto na tabela 5.39. O mesmo se dá para a absorção de água, que era aproximadamente 18% e 15% (barras e cilindros) para a composição APVA (tabela 5.40).

Tabela 5.39 - Comparativo das porosidades aparentes das barras e dos cilindros

Barras		
Composição	Porosidade Média (%)	Desvio Padrão
APVA-200	29,280	2,000
APVA-325	23,043	2,000
Cilindros		
Composição	Porosidade Média (%)	Desvio Padrão
APVA-200	32,185	3,000
APVA-325	15,636	2,000

Tabela 5.40 - Comparativo das absorções de água das barras e dos cilindros

Barras		
Composição	Absorção Média (%)	Desvio Padrão
APVA-200	10,547	1,000
APVA-325	8,013	1,000
Cilindros		
Composição	Absorção Média (%)	Desvio Padrão
APVA-200	11,751	1,000
APVA-325	5,116	1,000

5.2.5.3.2 Tamanho médio dos poros

O tamanho dos poros das barras prototipadas foram avaliados através de MEV e medidos via *software ImageJ*. Foram selecionadas as mesmas cinco regiões das etapas anteriores a fim de mensurar o tamanho médio destes poros. Imagens nestas mesmas regiões com magnificação menor para dar um panorama geral da superfície da amostra (Figura 5.63).

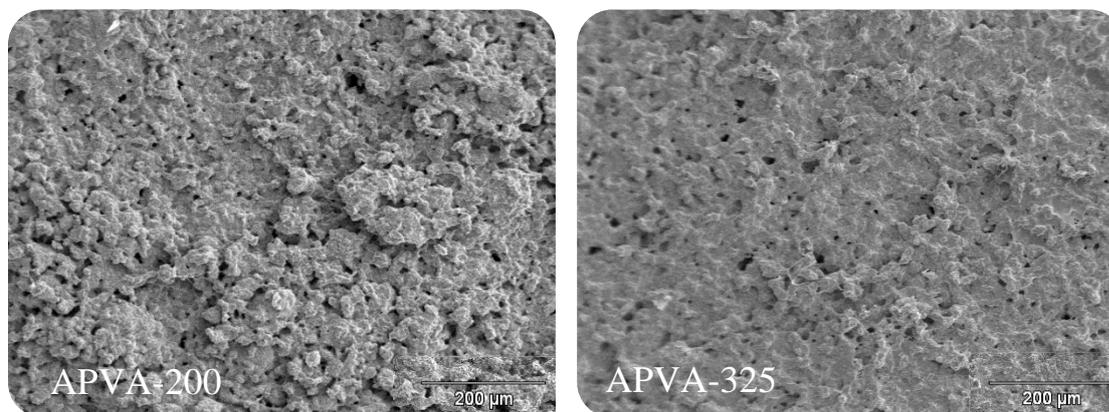


Figura 5.63 – Micrografias das superfícies das barras

Conforme as micrografias da figura 5.63 é possível visualizar a porosidade existente, que em um primeiro momento aparentam possuir o mesmo tamanho de poro encontrado nos resultados anteriores. No entanto, ao aumentar a magnificação das imagens, nota-se que os poros apresentam um tamanho médio significativamente maior, conforme figura 5.64 e tabela 5.41. Nas amostras APVA-200 os poros podem chegar a $\sim 40\mu\text{m}$, um valor já citado na literatura para fins de crescimento celular.

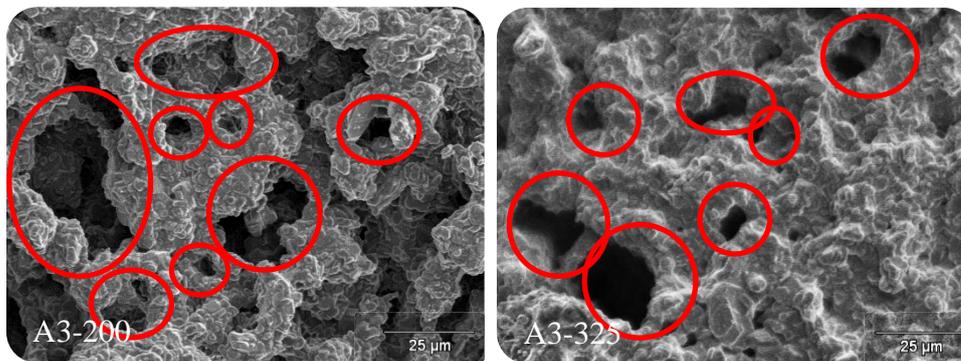


Figura 5.64 - Poros destacados nas micrografias

Tabela 5.41 – Valores dos tamanhos médios dos poros

Composição	Tamanho médio dos poros (μm)	Desvio Padrão
APVA-200	21,548	12,000
APVA-325	16,004	6,000

5.2.5.3.3 Ensaio de Compressão

Conforme De Paula *et al.* (1997), valores como absorção d'água, retração linear e módulo de ruptura à flexão não dependem, a princípio, do teor de umidade do pó nem da pressão de compactação, mas sim da densidade à verde do material (esta última dependente dessas duas variáveis: umidade e pressão).

Podem-se analisar então, partindo dos resultados de máxima resistência à compressão (Figura 5.65), que as peças que obtiveram maior valor de resistência foram, contrariamente, exatamente aquelas com menor densidade à verde. As peças APVA-200 com densidades à verde de $0,982$ e $0,998\text{g/cm}^3$ (barras e cilindros, respectivamente) apresentaram valores de resistência em média de 48MPa , enquanto que as APVA-325 valor próximo de 35MPa , com densidades de $1,015$ e $0,980\text{g/cm}^3$ (barras e cilindros, respectivamente).

Ainda baseando-se nos autores De Paula *et al.* (1997), estes afirmam que ao mesmo tempo que uma densificação alta aumenta o valor de resistência mecânica, uma densificação excessivamente alta pode reduzir a permeabilidade da peça, o que dificulta a saída do material

orgânico durante o aquecimento, formando então o defeito chamado coração negro, onde matéria orgânica fica presa no interior da peça, sem que oxigênio possa entrar e sem que seus gases provenientes do aquecimento possam sair. Assim, este defeito reduz os valores de resistência à fratura do material.

Desta forma, a porosidade aliada a possíveis defeitos estruturais podem ser os responsáveis pelo baixo valor de resistência mecânica mesmo quando seu valor de densidade à verde é maior.

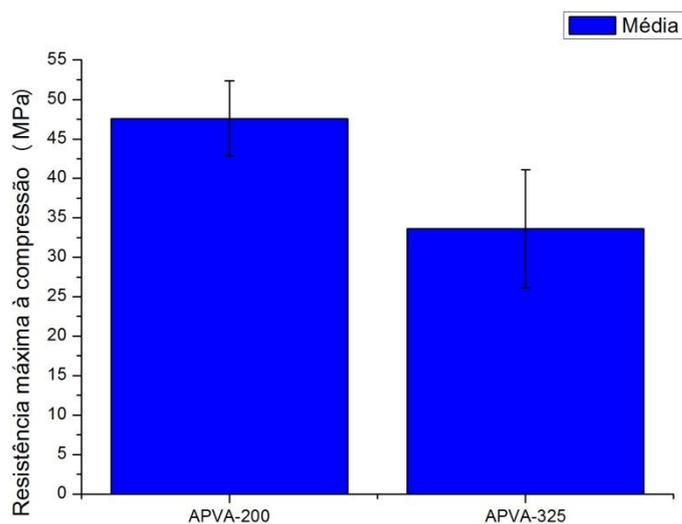


Figura 5.65 - Comparativo dos valores de resistência máxima à compressão

5.2.5.3.4 *Retração volumétrica*

Em termos de retração volumétrica (Figura 5.66), os valores não mudam, ficando em torno de 50% como nos casos anteriores. Isto mais uma vez corrobora com o que havia sido previamente dito, que a retração volumétrica esta diretamente relacionada ao tipo de conformação no qual o material foi submetido: impressão por jato de tinta.

Com fins ilustrativos, duas barras de APVA-200, à verde e sinterizada, respectivamente, foram submetidas a um escaneamento digital para uma melhor visualização desta retração, conforme figura 5.67.

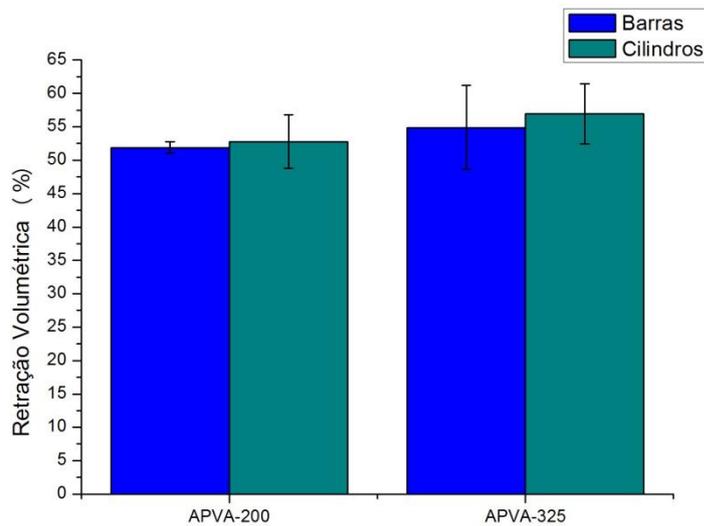


Figura 5.66 - Comparativo das retrações volumétricas das barras e dos cilindros

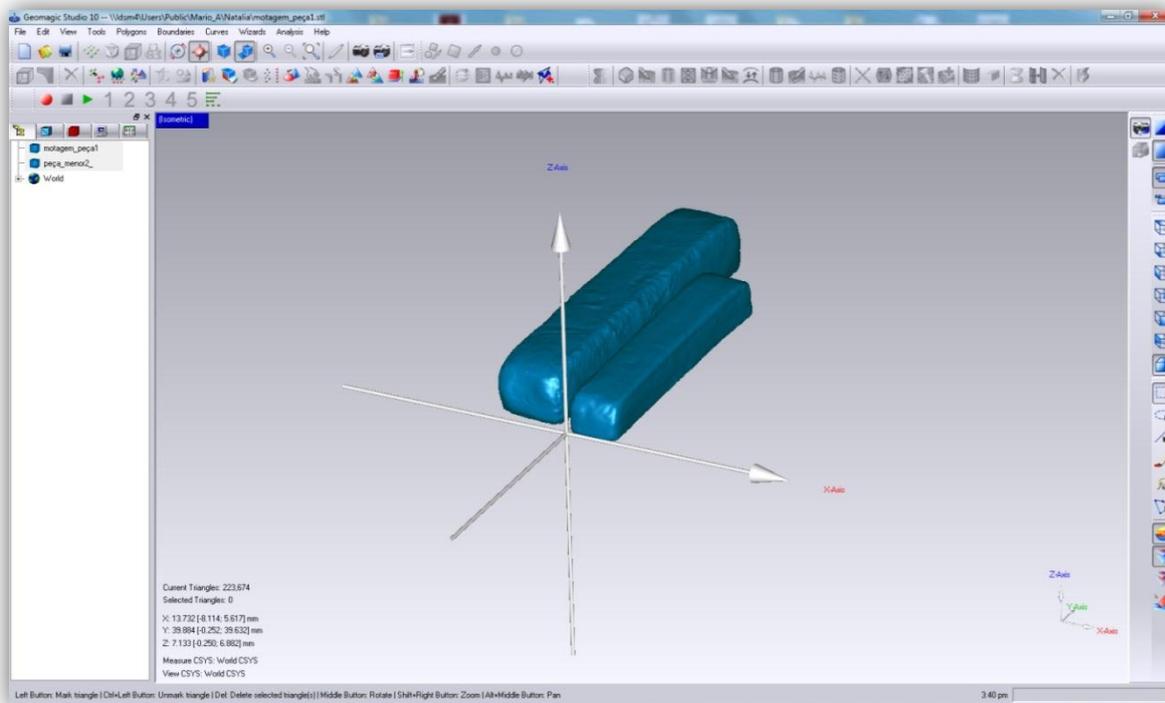


Figura 5.67 - Comparativo da retração volumétrica via Scanner 3D

Através do escaneamento digital é possível não só avaliar a retração volumétrica como a rugosidade superficial e detalhes da amostra. Com a sinterização boa parte das imperfeições superficiais desapareceu, produzindo uma superfície bastante lisa. Em relação à retração, a amostra à verde possuía as seguintes dimensões: 38,87mm x 7,04mm x 6,1mm. Ao ser sinterizada passou para: 30,71mm x 5,45mm x 4,75mm, ou seja, sofreu uma retração de 52,3%.

Infelizmente, pelos escaneamentos se constituírem em um processo bastante lento e complexo, além da alta demanda por parte deste equipamento, não foi possível realizar esta técnica com as outras amostras.

5.2.5.4 *Corpos de prova das composições APVA5-200 e APVA5-325 sinterizados*

Após o processo de sinterização as amostras apresentaram uma superfície bastante regular com sua geometria bem definida, conforme figuras 5.68 e 5.69. Os cilindros APVA5-200 ficaram com as bordas da superfície mais arredondadas que os APVA5-325.



Figura 5.68 - Barras após sinterização



Figura 5.69 – Cilindros após sinterização

5.2.5.4.1 *Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Absorção de Água*

Diferentemente do comportamento obtido pelas amostras com teor de 3% de PVA, as amostras com 5% não seguiram o mesmo padrão. Nota-se aqui, que na composição passante em peneira 120 ABNT (APVA5), a densidade aparente ficou em $2,620\text{g/cm}^3$ para barras, na composição APVA5-200 a densidade ficou em $2,123\text{g/cm}^3$ e na APVA5-325 em $2,829\text{g/cm}^3$

(Tabela 5.42). Ou seja, o empacotamento ocorreu de forma similar com os grãos passantes em 120 ABNT e em 325 ABNT.

Tabela 5.42 - Comparativo das densidades aparentes das barras e dos cilindros

Barras		
Composição	Densidade Média (g/cm³)	Desvio Padrão
APVA5-200	2,123	0,040
APVA5-325	2,829	0,100
Cilindros		
Composição	Densidade Média (g/cm³)	Desvio Padrão
APVA5-200	2,208	0,050
APVA5-325	2,642	0,100

No caso das porosidades, tabela 5.43, ocorreu um aumento desta na APVA5 para a APVA5-200 e depois uma redução na APVA5-325. As absorções de água, tabela 5.44, tiveram todas as composições um aumento quando relacionadas aos valores da amostra APVA5.

Tabela 5.43 - Comparativo das porosidades aparentes das barras e dos cilindros

Barras		
Composição	Porosidade Média (%)	Desvio Padrão
APVA5-200	37,403	2,000
APVA5-325	18,943	5,000
Cilindros		
Composição	Porosidade Média (%)	Desvio Padrão
APVA5-200	33,347	2,000
APVA5-325	24,486	3,000

Tabela 5.44 - Comparativo das absorções de água das barras e dos cilindros

Barras		
Composição	Absorção Média (%)	Desvio Padrão
APVA5-200	14,983	0,900
APVA5-325	6,342	2,000
Cilindros		
Composição	Absorção Média (%)	Desvio Padrão
APVA5-200	13,130	1,000
APVA5-325	8,514	1,000

5.2.5.4.2 *Tamanho médio dos poros*

Poros com um maior tamanho médio puderam ser obtidos com a diminuição do tamanho do grânulo em relação às amostras APVA5 (conforme figuras 5.70 e 5.71 e tabela

5.45). Em ambas as granulometrias, o tamanho médio ficou em $\sim 20\mu\text{m}$, mas alguns poros apresentaram também tamanhos iguais ou maiores a $40\mu\text{m}$, avaliando a escala e os poros da figura 5.71. A diferença do tamanho de grânulo entre APVA5-200 e APVA5-325 não demonstrou variação significativa no tamanho dos poros.

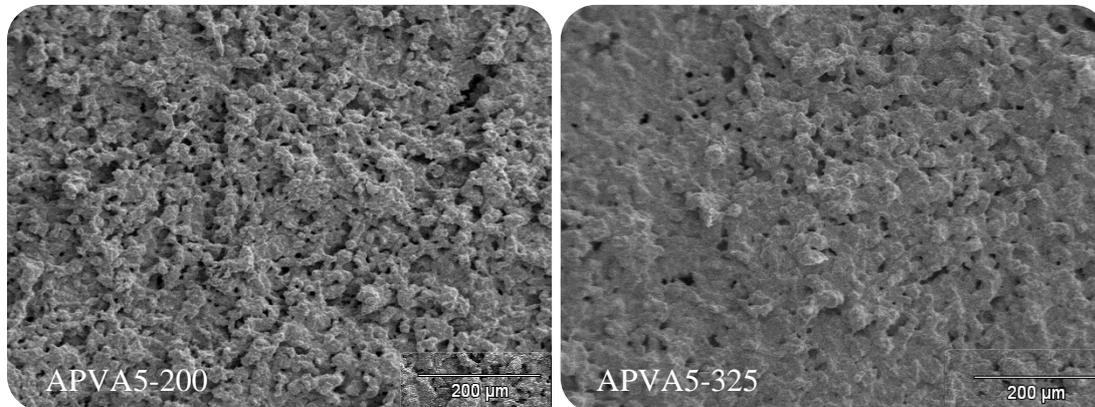


Figura 5.70 – Micrografias das superfícies das barras

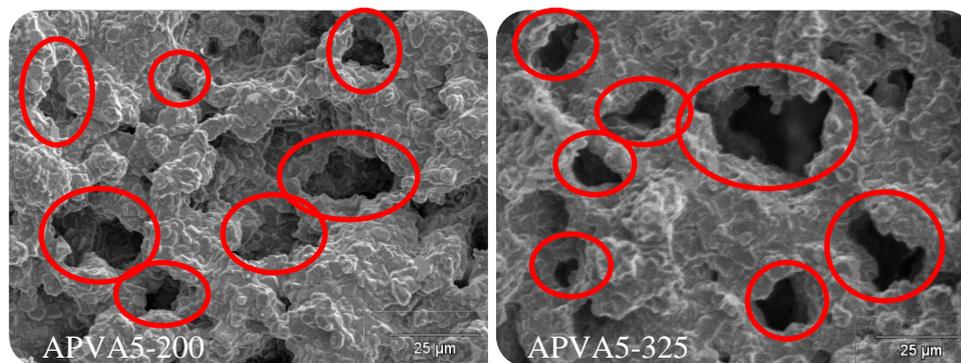


Figura 5.71 - Poros destacados nas micrografias

Tabela 5.45 – Valores dos tamanhos médios dos poros

Composição	Tamanho médio dos poros (μm)	Desvio Padrão
APVA5-200	20,915	7,000
APVA5-325	21,316	9,000

5.2.5.4.3 Ensaio de Compressão

Os valores de resistência mecânica obtidos através do ensaio de compressão podem ser vistos na figura 5.72. As peças da composição APVA5-325 apresentaram valor médio de $\sim 63\text{MPa}$ e as APVA5-200 de $\sim 33\text{MPa}$. Estes valores podem ser atribuídos ao fato da amostra APVA5-325 apresentar um valor de compactação maior que a APVA5-200, sendo estes 2,829 e 2,642g/cm³ (barras e cilindros, respectivamente) e 2,123 e 2,208 g/cm³ (barras e cilindros, respectivamente). Outro fator relevante é a porosidade que as peças apresentaram, sendo

menor o valor encontrado para APVA5-325 quando comparada à APVA5-200: 18,943% comparado a 37,403% (para as barras) e 24,486% comparado a 33,347% (para os cilindros).

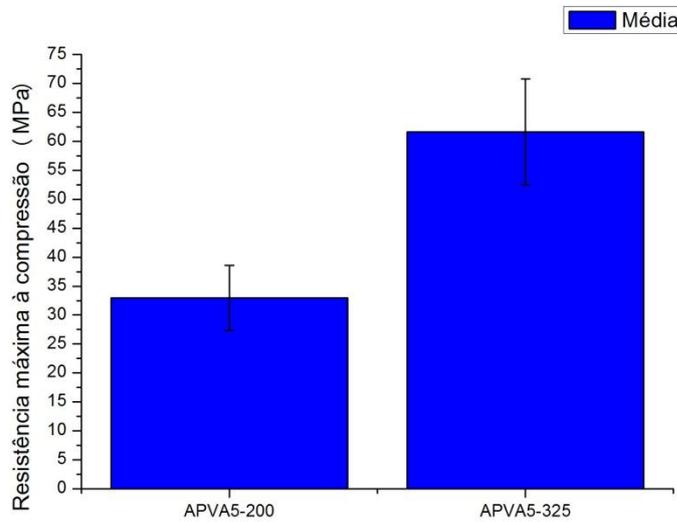


Figura 5.72 - Comparativo dos valores de resistência máxima à compressão

5.2.5.4.4 Retração volumétrica

As retrações volumétricas, como esperado, apresentaram valores altos como nos outros casos, figura 5.73. A amostra APVA5-325 ainda reduziu em média 10% a mais que a APVA5-200.

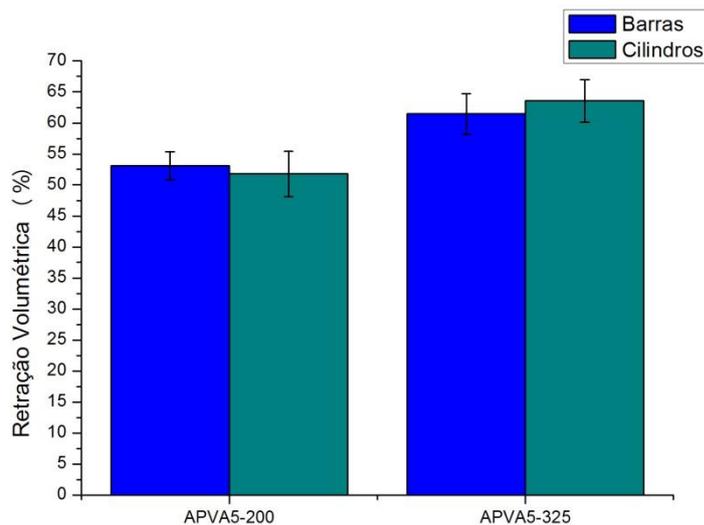


Figura 5.73 - Comparativo das retrações volumétricas das barras e dos cilindros

6. CONCLUSÕES

Obteve-se composição de alumina e a partir da adição de ligantes, obteve-se granulado que foi passível de impressão 3D de corpos de prova. Estes corpos de prova foram fabricados a partir de alumina não implantável.

A partir de diferentes ligantes e de diferentes tamanhos de grânulos do pó, conclui-se que:

- Valores de retração volumétrica não dependeram do tamanho de grânulo nem do ligante utilizado em corpos de prova preparados para impressão 3D.
- As peças impressas que apresentaram os resultados mais satisfatórios foram as peças da composição APVA5-325, pelo fato de possuírem os maiores valores médios de resistência mecânica de todas as composições impressas (63MPa), um dos maiores valores médios de tamanho de poro e de densidade aparente ($21,3\mu\text{m}$ e $2,7\text{g/cm}^3$). Além disto, esta composição proporcionou a obtenção de peças com um acabamento superficial preciso, permitindo a elaboração de projetos de peças mais detalhadas.
- Com o mesmo teor em porcentagem em massa de ligante (3%), as composições que apresentaram melhores resultados de acabamento e de valores estruturais foram a APVA (alumina + PVA) e a AGu (alumina + goma arábica - via úmida). Obtiveram os maiores valores médios de densidade geométrica (APVA: $0,9\text{g/cm}^3$ e AGu: $0,8\text{g/cm}^3$) e aparente (APVA: 2g/cm^3 e AGu: $1,9\text{g/cm}^3$), os menores valores médios de porosidade aparente (APVA: $\sim 41\%$ e AGu: $\sim 42\%$), tamanho médio de poro em torno de $12\mu\text{m}$ para ambas composições e, resistência mecânica média de $\sim 25\text{MPa}$, também em ambos os casos. A APVAc apresentou os piores resultados quanto ao acabamento e sua propriedade estrutural.
- O aumento do teor de ligante para a composição APVA, de 3 para 5% em massa, resultou em um aumento de $\sim 74\%$ e $\sim 58\%$ nos valores médios da densidade aparente e resistência mecânica, respectivamente, e em uma redução de $\sim 50\%$ da porosidade aparente média. Valores médios de tamanho de poro e retração volumétrica se mantiveram praticamente os mesmos. Resultou em peças bem acabadas superficialmente.
- No caso da composição AGu, o mesmo aumento do teor de ligante resultou em uma peça $\sim 79\%$ mais densa (no caso da densidade aparente), em uma redução da porosidade média próxima de 30% , um aumento de $\sim 25\%$ do tamanho médio do poro e de $\sim 45\%$ da resistência mecânica média. Apresentou acabamento superficial precário

quando se tratando de peças cilíndricas. Valores médios de retração volumétrica se mantiveram as mesmas.

- A redução do tamanho de grânulos do pó, quando comparando passante em malha #120, #200 e #325 e para uma concentração de 3% de PVA, possui um comportamento não linear para a resistência mecânica, de um valor médio de 26MPa passando para 47MPa e, em seguida para 35MPa de resistência à compressão. A porosidade aparente média diminui ~30% de APVA para APVA-200 e ~37% de APVA-200 para APVA-325. Valores médios de densidade aparente sofreram um aumento significativo das composições APVA, APVA-200 e APVA-325: 2g/cm³, 2,4g/cm³ e 2,7g/cm³. A redução do tamanho de grânulos do pó não afetou a retração volumétrica média. Peças com acabamento superficial bastante satisfatório.
- A redução do tamanho de grânulos de pó para uma concentração de 5% do ligante PVA demonstrou um comportamento não linear para a densidade aparente média das composições APVA5, APVA5-200 e APVA5-325, de 2,7g/cm³ para 2,2g/cm³ e voltando a ser 2,7g/cm³. A porosidade aparente média sofre o mesmo comportamento, aumentando ~66% de APVA5 para APVA5-200 e reduzindo ~60% de APVA5-200 para APVA5-325. A formulação APVA5-325 resultou em melhores resultados quando comparadas as outras duas formulações no que tange os resultados médios de resistência mecânica e tamanho de poro: 63MPa e 21,3µm. Todas as composições apresentaram resultados bastante adequados quanto ao acabamento superficial.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudos utilizando alumina de alta pureza (implantável);
- Estudos com o intuito de aumentar o tamanho de poro sem diminuir o valor de resistência mecânica devem ser realizados;
- Avaliar a influência da quantidade de fluido liberado pela impressora;
- Avaliar diferentes tamanhos de grânulos em uma mesma composição;
- Avaliar a influência de uma formulação utilizando uma alumina sintetizada pelo método *spray-dryer*.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABNT NBR ISO 6474-1:2013 – Implante para cirurgia — Materiais cerâmicos Parte 1: Materiais cerâmicos à base de alumina de alta pureza

ALI, A.; SHARMA, S.N. Sustained release through coated microparticles of nifedipine. **Indian Drugs**, n. 33, p. 30–35, 1996.

ALVES, H.L.R.; STAINER, D.; BERGMANN, C.P. Método alternativo para fabricação de cabeça femoral cerâmica para próteses de quadril. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 20, n. 2-3, p. 81-88, 2004.

AMORÓS, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte IV. Cerâmica industrial, v. 6, n. 2, 2001.

ASTM B962-14 (American Society for Testing and Materials – Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle)

ASTM C1424-10 (American Society for Testing and Materials – Standard Test Method for Monotonic Compressive Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature)

ASTM C356-10 (American Society for Testing and Materials – Standard Test Method for Linear Shrinkage of Preformed High-Temperature Thermal Insulation Subjected to Soaking Heat)

ASTM D7481 – 09 (American Society for Testing and Materials – Standard Test Methods for Determining Loose and Tapped Bulk Densities of Powders using a Graduated Cylinder)

ASTM F 603-12 (American Society for Testing and Materials – Standard Specification for High Purity Dense Aluminum Oxide for Medical Application)

AYDIN, I.; BRISCOE, B. J.; SANLITÜRK, K. Y. Density distributions during the compaction of alumina powders: a comparison of a computational prediction with experiment. *Computational Mat. Scie.*, v. 3, p. 55-68, 1994.

BAE, C.J.; KIM, H.W.; KOH, Y.H.; KIM, H.E. Hydroxyapatite (HA) bone scaffolds with controlled macrochannel pores. **J. Mater. Sci.: Mater. Med.**, v. 17, p. 517–521, 2006.

BAGARIA, V. *et al.* Use of rapid prototyping and three-dimensional reconstruction modeling in the management of complex fractures. **European Journal of Radiology**, v. 80, n. 3, p. 814-820, 2011.

BALASUBRAMANIAN, S.; SHANEFIELD, D. J.; NIESZ, D. E. Effect of externally applied plasticizer on compaction behavior of spray-dried powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 85, n. 4, p. 749-754, 2002.

BASSNER, S. L.; KLINGENBERG, E. H. Using poly(vinyl alcohol) as a binder. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 77, n. 6, p. 71-75, 1998.

BATYRBEKOV, E. O.; ISKAKOV, R. & ZHUBANOV, B. A. Synthetic and natural polymers as drug carriers for tuberculosis treatment. **Makromol. Symp.**, n. 127, p. 251-256, 1998.

BE MILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. **Carbohydrates**. In: FENNEMA, O.R. Food Chemistry. 3ed. Cap.4, p. 157-224. 1996.

BERNADIN, A. M. **Apostila defeitos de fabricação cerâmica**. Criciúma, 2009.

BERTOL, S.L. **Contribuição ao estudo da prototipagem rápida, digitalização tridimensional e seleção de materiais no design de implantes personalizados**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2008.

BIEHL, S.; DANZEBRINK, R.; OLIVEIRA, P.; AEGERTER, M. A. Refractive microlens fabricated by ink jet process. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 13, p. 177–182, 1998.

BRAUN, L., MORRIS JR, J. R. and CANNON, W. R. Viscosity of tape-casting slips. **Am. Ceram. Soc. Bull**, v. 64, p. 727-729, 1985.

BUSTAMANTE, S. *et al.* Novel Application of Rapid Prototyping for Simulation of Bronchoscopic Anatomy. **Journal of Cardiothoracic and Vascular Anesthesia**, v. 28, n. 4, p. 1122-1125, 2013.

CESARANO III, J.; AKSAY, I. A.; BLEIER, A. Stability of aqueous α -Al₂O₃ suspensions with poly(methacrylic acid) polyelectrolyte. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 71, n. 4, p. 250–255, 1988.

CESARANO III, J.; AKSAY, I.A. Processing of Highly Concentrated α -Alumina Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 71, n. 12, p.1062-67, 1988.

CHATTOPADHYAY, S. & MADRAS, G. Enzymatic degradation of Poly(vinyl acetate). **Journal of Applied Polymer Science**, in press, 2003.

CHEOW, P. S.; TING, E. Z. C.; TAN, M. Q.; TOH, C. S. Transport and separation of proteins across platinum-coated nanoporous alumina membranes. **Electrochim Acta**, v. 58, p. 4669–4673, 2008.

CHRISTEL, P.; MEUNIER, A.; DORLOT, J-M.; CROLET, J-M.; WITVOET, J.; SEDEL, L.; BOUTIN, P. Bioceramics. In: Ducheyne P, Lemons JE, editors. **Material characteristics versus in vivo behavior: biomechanical compatibility and design of ceramic implants for orthopedic surgery**. New York: The New York Academy of Science, 1988. p. 234–256.

CIMA, M.; SACHS, E.; FAN, T.; BREDET, J. F.; MICHAELS, S. P.; KHANUJA, S.; LAUDER, A.; LEE, S. J.; BRANCAZIO, D.; CURODEAU, A.; TUEREK, H. **ThreeDimensional Printing Techniques**. U.S. Patent No. 5,387,380, 1995.

DAVIES, J.; BINNER, J.G.P. The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 10, p. 1539–1553, 2000.

DE OLIVEIRA, I.R.; STUDART, A.R.; INNOCENTINI, M.; NASCIMENTO, L.A.; PANDOLFELLI, V. C. Influence of dispersants in Al₂O₃ and Al₂O₃-MgO refractory castables. **Cerâmica**, v. 50, n. 313, p. 01-06, 2004.

DE PAULA, G. R.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. Efeito do Teor de Umidade e da Pressão de Prensagem sobre as Características de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 3-4, p. 28- 31, 1997.

DE SOUZA, M. **Utilização de Bioprotótipos na Odontologia: Revisão de Literatura**. 2010. Trabalho de Conclusão (Graduação) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Curso de Odontologia, Porto Alegre, 2010.

DHENADHAYALAN, N.; MYTHILY, R.; KUMARAN, R. Fluorescence spectral studies of Gum Arabic: Multi-emission of Gum Arabic in aqueous solution. **Journal of Luminescence**, n. 155, p. 322–329, 2014.

DIMILIA, R. A.; REED, J. S. Dependence of compaction on the glass transition temperature of the binder phase. **Am. Ceram. Soc. Bull**, v. 62, n. 4, p. 484, 1983.

DZIEZAK, J. D. A focus on gums. **Food Technol**, v. 45, p. 116–132, 1991.

EVANS, S.; GREFF, R. J.; WRIGHT, J. I. **Compositions for use in embolizing blood vessels**. US Patent 6342202.

FERDINAND, G. and KRUGER, W. **Vitamin E efferves-cent tablets**. German patent 3, 517, 916, 1986.

FERREIRA, J.M.G.C; ALVES, N.M.F; MATEUS, A.J.S; CUSTÓDIO, P.M.C. Desenvolvimento integrado de produtos e ferramentas por metodologias de engenharia inversa e prototipagem rápida. In.: **Congresso Brasileiro de Gestão de Desenvolvimento de Produto**, 3., Florianópolis/SC, 2001.

FINCH, C. A. **Poly Vinyl Alcohol, Properties and Applications**. New York: John-Wiley, 1973.

FINERMAN, G. A. M.; DOREY, F. J.; GRIGORIS, P.; MCKELLOP, H. A. **Total hip arthroplasty outcomes**. New York: Churchill Livingstone, 1998.

FRAKES, J. T.; BROWN, S. D.; KENNER, G. H. Delayed failure and ageing of porous alumina in water and physiological media. **Am. Ceram. Soc. Bull**, v. 52, n. 2, p. 183–187, 1974.

FREY, R. G.; HALLORAN, J. W. Compaction behavior of spray-dried alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 67, n. 3, p. 199-203, 1984.

- GAHLER, A.; HEINRICH, J. G. Direct Laser Sintering of Al₂O₃-SiO₂ Dental Ceramic Components by Layer-Wise Slurry Deposition. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, n. 10, p. 3076–3080, 2006.
- GELDART, D.; HARNBY, N. and WONG, A.C. Fluidization of cohesive powders. **Powder Technology**, n. 37, p. 25–37, 1984.
- GORNI, A.A. Introdução à prototipagem rápida e seus processos. **Revista Plástico Industrial**, p. 230-239, 2001.
- GREENWOOD, R. and BERGSTRÖM, L. Electroacoustic rheological properties of aqueous Ce-ZrO₂ (Ce-TZP) suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, p. 537-548, 1997.
- GREY, R.O. and BEDDOW, J.K. On the Hausner Ratio and its relationship to some properties of metal powders. **Powder Technology**, n. 2, p. 323–326, 1968.
- GUILHEME, M. R. **Desenvolvimento de hidrogéis superabsorventes para uso eficiente de água**. 2006. 125f. Tese (Doutorado em Ciências) - Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- HAUSNER, H.H. Friction condition in a mass of metal powder. **International Journal of Powder Metallurgy**, n. 3, p. 7–13, 1967.
- HEBNER, T. R.; WU, C. C.; MARCY, D.; LU, M. H.; STURM, J. C. Inkjet printing of doped polymers for organic light emitting devices. **Appl. Phys. Lett.**, v. 72, p. 519–521, 1998.
- HING, K. A.; BEST, S. M.; TANNER, K. E.; BONFIELD, W.; REVELL, P. A. Mediation of Bone Ingrowth in Porous Hydroxyapatite Bone Graft Substitutes. **J. Biomed. Mater. Res. A**, v. 68, n. 1, p. 187–200, 2004.
- HING, K.A. Bioceramic bone graft substitutes: influence of porosity and chemistry. **Int. J. Appl. Ceram. Technol.**, v. 2, p. 184–199, 2005.
- HOSHI, K. Fine structure of bone matrix calcification. **Journal of Oral Biosciences**, v. 54, p. 19–24, 2012.
- HOSHI, T.; SAWAGUCHI, T.; KONNO, T.; TAKAI, M.; ISHIHARA, K. Preparation of molecular dispersed polymer blend composed of polyethylene and poly(vinyl acetate) by in situ polymerization of vinyl acetate using supercritical carbon dioxide. **Polymer**, n. 48, p. 1573–1580, 2007.
- HU, Y.; LI, D.; DAI, W.; WANG, M.; WANG, H.; SUN, K. Fabrication of three-dimensional electromagnetic band-gap structure with alumina based on stereolithography and gelcasting. **Journal of Manufacturing Systems**, v. 31, p. 22–25, 2012.
- HÜBNER, H.; DÖRRE, E. **Alumina**. Berlin: Heidelberg: Springer-Verlag, 1984.

HULBERT, S. F.; YOUNG, F.A.; MATTHEWS, R. S.; KLAWITTER, J. J.; TOLBERT, C. D.; STELLING, G. H. Potential of ceramic materials as permanently implantable skeletal prosthesis. **J. Biomed. Mater. Res.**, v. 4, p. 433–456, 1970.

HULBERT, S. F. **An introduction to bioceramics: the use of alumina and zirconia in surgical implants**. Singapore: World Scientific Publishing, 1993. p. 25–40.

HUR, H. M.; SONG, J. H.; EVANS, J. R. G.; EDIRISINGHE, M. J. Inkjet printing of gold conductive tracks. **J. Mater. Sci.: Mater. Elect.**, v. 13, p. 213–219, 2002.

IPAR, C. E. de A. L. **Desenvolvimento de matéria-prima para impressão tridimensional a partir de rejeitos remolológicos de ágatas**. 2011. 90f. Dissertação (Mestrado em Design) - Programa de Pós- Graduação em Design, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

ISHII, Y.; KOIKE, S.; ARAI, Y.; ANDO, Y. Ink-jet fabrication of polymer microlens for optical-I/O chip packaging. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 39, p. 1490–1493, 2000.

ISLAM, A.M.; PHILLIPSL, G.O.; SLJIVO, A.; SNOWDEN, M.J. and WILLIAMSL, P.A. A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum Arabic. **Food Hydrocolloids**, v. 11, n. 4, p. 493-505, 1997.

JANNESARI, M.; VARSHOSAZ, J.; MORSHED, M.; ZAMANI, M. Composite poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl acetate) electrospun nanofibrous mats as a novel wound dressing matrix for controlled release of drugs. **International Journal of Nanomedicine**, n. 6, p. 993–1003, 2011.

JI, C.; KHADEMHOSEINI, A.; DEHGHANI, F. Enhancing cell penetration and proliferation in chitosan hydrogels for tissue engineering applications. **Biomaterials**, n. 32, p. 9719-9729, 2011.

KARLSSON, M.; PALSGARD, E.; WILSHAW, P. R.; DISILVIO, L. Initial in vitro interaction of osteoblasts with nano-porous alumina. **Biomaterials**, v. 24, n. 18, p. 3039-3046, 2003.

KELLER, J. M.; ULBRICH, R. R.; HABER, R. A. Rheological characterization of slips, **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 76, n. 3, p. 87-88, 1997.

KITAOKA, S.; MATSUSHIMA, Y.; CHEN, C.; AWAJI, H. Thermal cyclic fatigue behavior of porous ceramics for gas cleaning. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 87, p. 906–913, 2004.

KLAWITTER, J. J.; BAGWELL, J. G.; WEINSTEIN, A. M.; SAUER, B. W. An Evaluation of Bone Growth Into Porous High Density Polyethylene. **J. Biomed. Mater. Res.**, v. 10, n. 2, p. 311–323, 1976.

KLAWITTER, J. J.; HULBERT, S. F. Application of Porous Ceramics for the Attachment of Load Bearing Internal Orthopaedic Applications. **J. Biomed. Mater. Res. Symp.**, v. 2, n. 1, p. 161–229, 1971.

KRISTOFFERSSON, A.; RONCARI, E.; GALASSI, C. Comparison of different binders for water-based tape casting of alumina. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 18, n. 14, p. 2123-2131, 1998.

KRZYSZTOF, G. Composition and ceramic properties of ball clays for porcelain stoneware tiles manufacture in Poland. **Clay Science**, v. 51, p. 74-85, 2011.

LANZETTA, M., and SACHS, E. Optimization of the Line Quality With Dry Powders in Three Dimensional Printing, PRIME 2001. In: **INTERNATIONAL SEMINAR ON PROGRESS IN INNOVATIVE MANUFACTURING ENGINEERING**, 1, 2001, Italy. P. M. Lonardo. Italy: Sestri Levante (GE), 2001, p. 197–204.

LEMOS, A. F.; FERREIRA, J. M. F. Porous bioactive calcium carbonate implants processed by starch consolidation. *Materials Science and Engineering: C*, v.11, n. 1, p. 35–40, 2000.

LEWIS, D.; OLIVER, S. M. An experimental Test of Weibull Scaling Theory. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 59, n. 11-12, p. 507-510, 1976.

LI, S.; CROOKS, R. M. Fabrication and Characterization of Single Pores for Modeling Mass Transport across Porous Membranes. **Langmuir**, v. 15, n. 3, p. 738–741, 1999.

LI, S.; DE WIJN, J. R.; LI, J.; LAYROLLE, P.; DE GROOT, K. Macroporous Biphasic Calcium Phosphate Scaffold with High Permeability/Porosity Ratio. **Tissue Eng.**, v. 9, n. 3, p. 535–548, 2003.

LU, J. X.; FLAUTRE, B.; ANSELME, K.; HARDOUIN, P.; GALLUR, A.; DESCAMPS, M.; THIERRY, B. Role of Interconnections in Porous Bioceramics on Bone Recolonization In Vitro and In Vivo. **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, v. 10, n. 2, p. 111–120, 1999.

LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R.; CARVALHO, E. A.; BERTOLINO, L. C. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro: CETEM-CNPQ, 2005 pg.231 a 262

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. Ed. Edgar Blücher. 1999.

MARTEN, F. L. **Vinyl alcohol polymers**. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 17. MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G. and MENGES, G. (eds.), New York: John-Wiley, 1985.

MCALLISTER, M. L. M. Application of stereolithography to subperiosteal implant manufacture. **Journal of Oral Implantology**, v. 24, n. 2, p. 89-92, 1998.

MCCAULEY, R.A. **Rheology. Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics**. Freiburg i. Brg.: Verlag Schmidt GmbH, 1983.

MCNAMEE, B. F.; O'RIORDAN, E. D.; O'SULLIVAN, M. Emulsification and microencapsulation properties of gum Arabic. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 4551-4555, 1998.

- MELCHER, R.; MARTINS, S.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. Fabrication of Al₂O₃-based composites by indirect 3D-printing. **Materials Letters**, v. 60, p. 572–575, 2006.
- MENEZES, D.F.P.; SARMENTO, V.; LAMBERTI, P. Aplicação da prototipagem rápida em implantodontia. **Innovations Implant Jornal**, v.3, n. 6, p. 39-44, 2008.
- MILLARD, R. and BALMERT, C.A. **Effervescent com-positions**. U.S. patent 2, 985, 562, 1961.
- MILOSEVSKI, M.; BOSSERT, J.; MILOSEVSKI, D.; GRUEVSKA, N. Preparation and properties of dense and porous calcium phosphate. **Ceram. Int**, v. 25, p. 693–696, 1999.
- MISTLER, R.E. Tape casting: the basic process for meeting the needs of electronics industry. **Am. Ceram. Soc. Bull**, v. 69, n. 6, p. 1022-1026, 1990.
- MODEEN, T. CAD/CAM. The use of rapid prototyping for the conceptualization and fabrication of architecture. **Automation in Construction**, n. 14, p. 215-224, 2005.
- MOON, J.; CABALLERO, A. C.; HOZER, L.; CHIANG, Y.-M.; CIMA, M. Fabrication of functionally graded reaction infiltrated SiC–Si composite by three-dimensional printing (3DPTTM) process. **J. Mater. Sci. Eng. A298**, p. 110-119, 2001.
- MORT, P. R.; SABIA, R.; NIESZ, D. E.; RIMAN, R. E. Automated generation and analysis of powder compaction diagrams. **Powder Technology**, v. 79, n. 2, p. 111-119, 1994.
- NAIK, B.; PRASAD, V. S.; GHOSH, N. N. Preparation of Ag nanoparticle loaded mesoporous γ -alumina catalyst and its catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol. **Powder Technology**, v, 232, p. 1–6, 2012.
- NEWNHAM, J.; MANTRI, K.; AMIN, M. H.; TARDIO, J.; BHARGAVA, S. K. Highly stable and active Ni-mesoporous alumina catalysts for dry reforming of methane. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 37, p. 1454–1464, 2012.
- NIES, C. W.; MESSING, G. L. Effect of glass transition temperature of polyethylene glycol plasticized polyvinyl alcohol on granule compaction. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 67, n. 4, p. 301-304, 1984.
- NIIHARA, K. New design concept of structural ceramics. Ceramic Nanocomposites. **J. Ceram. Soc. Jpn.**, v. 99, n. 10, p. 974-982, 1991.
- NISHI, K. K.; ANTONY, M.; MOHANAN, P. V.; ANILKUMAR, T. V.; LOISEAU, P. M. and JAYAKRISHNAN, A. Amphotericin B-Gum Arabic Conjugates: Synthesis, Toxicity, Bioavailability, and Activities Against Leishmania and Fungi. **Pharmaceutical Research**, v. 24, n. 5, 2007.
- NISHI, K. K.; ANTONY, M. and JAYAKRISHNAN, A. Synthesis and evaluation of ampicillin-conjugated gum arabic microspheres for sustained release, **JPP**, n. 59, p. 485–493, 2007.

- NIWA, T.; TAKEUCHI, H.; HINO, T.; ITOH, A.; KAWASHIMA, Y.; KIUCHI, K. Preparation of agglomerated crystals for direct tableting and microencapsulation by spherical crystallization technique with a continuous system. **Pharm. Res.**, n. 11, p. 478–484, 1994.
- NOVOA, G. A.G.; HEINÄMÄKI, J.; MIRZA, S.; *et al.* Physical solid-state properties and dissolution of sustained-release matrices of polyvinyl acetate. **Eur J Pharm Biopharm**, n. 59, p. 343–35, 2005.
- OOI, C.Y; HAMDI, M; RAMESH, S. Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone. **Ceramics International**, v. 33, p. 1171–1177, 2007.
- OKAMOTO, T.; SUZUKI, T.; YAMAMOTO, N. Microarray fabrication with covalent attachment of DNA using bubble jet technology. **Natl. Biotechnol**, v. 18, p. 438–441, 2000.
- PAGNOUX, C.; CHARTIER, T.; GRANJA, M.; DOREAU, F.; FERREIRA, J. M. F.; BAUMARD, J. F. Aqueous suspensions for tape-casting based on acrylic binders. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 18, n. 3, p. 241-247, 1998.
- PARK, K. R.; NHO, Y. C. Preparation and Characterization by Radiation of Hydrogels of PVA and PVP Containing *Aloe Vera*. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 1612–1618, 2004.
- PHELPS, G.W. **Slip casting. Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics.** Freiburg i. Brg.: Verlag Schmidt GmbH, 1982.
- RAHMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering.** 2. Ed. Nova York: Marcel Dekker, 2003.
- RATNER, B. D. and BRYANT, S. J. Biomaterials: where we have been and where we are going. **Annu. Rev. Biomed. Eng.**, v. 6, p. 41-75, 2004.
- RAVAGLIONI, A.; KRAJEWSKI, A. **Bioceramics: Materials, Properties and Applications.** Champman & Hall, 1992.
- REED, J.S. **Principles of Ceramics Processing.** 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1995.
- RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos.** 1.ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2004. 184p.
- RITTER, J. E.; GREENSPAN, D. C.; PALMER, R. A.; HENCH, L. L. Use of fracture mechanics theory in lifetime predictions for alumina and bioglass coated alumina. **J. Biomed. Mater. Res.**, v. 13, p. 251–263, 1979.
- RODA, A.; GUARDIGLI, M.; RUSSO, C.; PASINI, P.; BARALDINI, M. Protein microdeposition using a conventional ink-jet printer. **Biotechniques**, v. 28, p. 492–496, 2000.
- SACHS, E. M.; HADJILOUCAS, C.; ALLEN, S. and YOO, H. J. **Metal and Ceramic Containing Parts Produced From Powder Using Binders Derived From Salt.** U.S. Patent No. 6,508,980, 2003.

SADATO, A.; TAKI, W.; IKADA, Y.; *et al.* Experimental study and clinical use of poly(vinyl acetate) emulsion as liquid embolisation material. **Neuroradiol**, n. 36, p. 634–641, 1994.

SALCEDO, M. C.; MOLINER, E. S. Tecnologías de fabricación rápida. Optimización y mejora de la tecnología de mecanizado rápido-Coproinmold. **Revista Facultad de Ingeniería**, v. 36, p. 7-20, 2006.

SARIKA, P.R.; KURIAKOSE, C.; JAYAKRISHNAN, A.; ANILKUMAR, P.R.; NIRMALA, R.J. Modified gum arabic cross-linked gelatin scaffold for biomedical applications. **Materials Science & Engineering C**, 2014.

SAUNDERS, K. J. **Organic Polymer Chemistry**. London: Chapman and Hall, 1973.

SHAHZAD, K.; DECKERS, J.; BOURY, S.; NEIRINCK, B.; KRUTH, J. P.; VLEUGELS, J. Preparation and indirect selective laser sintering of alumina/PA microspheres. **Ceramics International**, v. 38, p. 1241–1247, 2012.

SHAHZAD, K.; DECKERS, J.; KRUTH, J-P. and VLEUGELS, J. Additive manufacturing of alumina parts by indirect selective laser sintering and post processing. **Journal of Materials Processing Technology**, n. 213, p. 1484-1494, 2013.

SHAW, N. J., Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of models. **Powder Metallurgy Int.**, v. 21, p. 16-21, 1989.

SCHMIDT, W.G.; MEHNERT, W.; FROMMING, H. Controlled release from spherical matrices prepared in a laboratory scale rotor-granulator— release mechanism interpretation using individual pellet data. **Eur. J. Pharm. Biopharm**, n. 42, p. 348–350, 1996.

SEITZ, H.; RIEDER, W.; IRSEN, S.; LEUKERS, B. and TILLE, C. Three-dimensional printing of porous ceramic scaffolds for bone tissue engineering. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, n. 74, p. 782-788, 2005.

SEYBOLD, C.A. Polyacrylamide review: soil conditioning and environmental fate. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, n. 25, p. 2171–2185, 1994.

SILVALINGAM, G.; CHATTOPADHYAY, S.; MADRAS, G. Enzymatic degradation of poly(ϵ -caprolactone), poly(vinyl acetate) and their blends by lipases. **Chem Eng Sci.**, n. 58, p. 2911–2919, 2003.

SONG, J. H.; NUR, H. M. Defects and prevention in ceramic components fabricated by inkjet printing. **Journal of Materials Processing Technology**, n. 155–156, p. 1286–1292, 2004.

SONG, Y.; JU, Y.; MORITA, Y.; SONG, G. Effect of the nanostructure of porous alumina on growth behavior of MG63 osteoblast-like cells. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 116, n. 4, p. 509-515, 2013.

SOUZA, P. P.; SILVA, G. G.; AMARAL, L. O. F. O cotidiano é meio amorfo: transição vítrea uma abordagem para o ensino médio. **Revista Química Nova na Escola**.

- STEINHAUSER, U; BRAUE, W; GORING, J; KANKA, B; SCHNEIDER, H. A new concept for thermal protection of all-mullite composites in combustion chambers. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, n. 5, p. 651-658, 2000.
- STERNITZKE, M. Review: Structural ceramic nanocomposites. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.17, p. 1061-1082, 1997.
- TAKAOKA, T.; OKUMURA, M.; OHGUSHI, H.; INOUE, K.; TAKAKURA, Y.; TAMAI, S. Histological and biochemical evaluation of osteogenic response in porous hydroxyapatite coated alumina ceramics. **Biomaterials**, v. 17, n. 15, p.1499-505, 1996.
- TAKTAK, R.; BAKLOUTI, S.; BOUAZIZ, J. Effect of binders on microstructural and mechanical properties of sintered alumina. **Materials Characterization**, v. 62, p. 912-916, 2011.
- TAMAI, N. ; MYOUI, A.; TOMITA, T.; NAKASE, T.; TANAKA, J.; OCHI, T.; YOSHIKAWA, H. Novel hydroxyapatite ceramics with an interconnective porous structure exhibit superior osteoconduction in vivo. **J. Biomed. Mater. Res.**,v. 59, p. 110–117, 2002.
- TAME-SAID, J.I. **Toothpaste and mouthwash in tablets**. W.O. Patent 9, 719, 668, 1997.
- THOMÉ, G. Planejamento virtual para soluções reais. **Implantnews**, v. 4, n. 4, p. 372-375, 2007.
- TSAI, R.Y.; KUO, T.Y.; HUNG, S.C.; LIN, C.M.; HSIEN, T.Y.; WANG, D.M.; HSIEH, H.J. Use of gum arabic to improve the fabrication of chitosan–gelatin-based nanofibers for tissue engineering. **Carbohydrate Polymers**, n. 115, p. 525–532, 2015.
- TSUCHIYA, Y.; SUMI, K. Thermal decomposition products of poly(vinyl Alcohol). **Journal Polymer Science Part: A-1: Polymer Chemical**, v. 7, n.11, p. 3151-3158, 1969.
- TORO, C. *et al.* Feasibility of preoperative planning using anatomical fac-símile models for mandibular reconstruction. **Head & Face Medicine**, v. 3, n. 5, p. 1-11, 2007.
- UTELA, B.; STORTI, D.; ANDERSON, R.; GANTER, M. A review of process development for new material systems in three dimensional printing (3DP). Seattle, USA. **Journal of Manufacturing Processes**. 2009b.
- UTELA, B.; STORTI, D.; ANDERSON, R.; GANTER, M. Development Process for Custom Three Dimensional Printing (3DP) Material Systems. Seattle, USA. **Journal of Manufacturing Science and Engineering**. 2010.
- VARGHA, V.; TRUTER, P. Biodegradable polymers by reactive blending trans-esterification of thermoplastic starch with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate). **European Polymer Journal**, n. 41 p. 715–726, 2005.
- VERBEKEN, D.; DIERCKX, S.; DEWETTINCK, K. Exudate gums: occurrence, production, and applications. **Appl Microbiol Biotechnol**, n. 63, p. 10–21, 2003.
- VOLPATO, N. **Prototipagem Rápida - Tecnologias e Aplicações**. São Paulo: Editora Blucher, 2014.

- ZHANG, F.; MCGINITY, J.W. Properties of hot-melt extruded theophylline tablets containing poly (vinylacetate). **Drug Dev. Ind. Pharm**, v. 26, n. 9, p. 931–942, 2000.
- ZHAO, C.; JAIN, M. K.; BRUHIS, M.; LAWCOCK, R. An integrated study of die powder fill, transfer and compaction process using digital image correlation method. **Powder Technology**, v. 208, n. 1, p. 225-230, 2011.
- ZUPANCZCL, A.; LAPASZP, R.; KRISTOFFERSSON, A. Rheological Properties of Aqueous a AZ,O, Suspensions: Influence of Dispersant Concentration. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 77, n. 4, p. 627-636, 1999.
- YAN, X.; GU, P. A review of rapid prototyping technologies and systems. **Computer-Aided Design**, v. 28, n. 4, p. 307-318, 1996.
- YANG, J., SLIVA, A., BANERJEE, A., DAVE, R.N. and PFEFFER, R. Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders. **Powder Technology**, n. 158, p. 21–33, 2005.
- YOON, B. H.; KOH, Y. H.; PARK, C. S.; KIM, H. E. Generation of large pore channels for bone tissue engineering using camphene-based freeze casting. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 90, p. 1744–1752, 2007.
- YOON, B. H.; CHOI, W. Y.; KIM, H. E.; KIM, J. H.; KOH, Y. H. Aligned porous alumina ceramics with high compressive strengths for bone tissue engineering. **Scripta Mater.**, v.58, p. 537–540, 2008.
- WARAN, V. *et al.* Three-dimensional anatomical accuracy of cranial models created by rapid prototyping techniques validated using a neuronavigation station. **Journal of Clinical Neuroscience**, v. 19, n. 4, p. 574–577, 2012.
- WILKES, C. E.. **PVC Handbook**. Munique: Hanser Verlag, 2005.
- WOODTHORPE, J.; EDIRISINGHE, M. J.; EVANS, J. R. G. Properties of ceramic injection moulding formulations III. **Journal of Material Science**, v. 24, p.1038-1048, 1989.
- WORRALL, W.E. **Clays and ceramic raw materials**. 2nd ed. London Elsevier applied science publisher 1986. 239p.

ANEXOS

Trabalhos desenvolvidos em conjunto:

- Obtenção de peças de HA por impressão por jato de tinta: Realizada a suspensão da mesma forma que da Alumina, utilizando como ligante a Goma Arábica.

Resultados Preliminares:

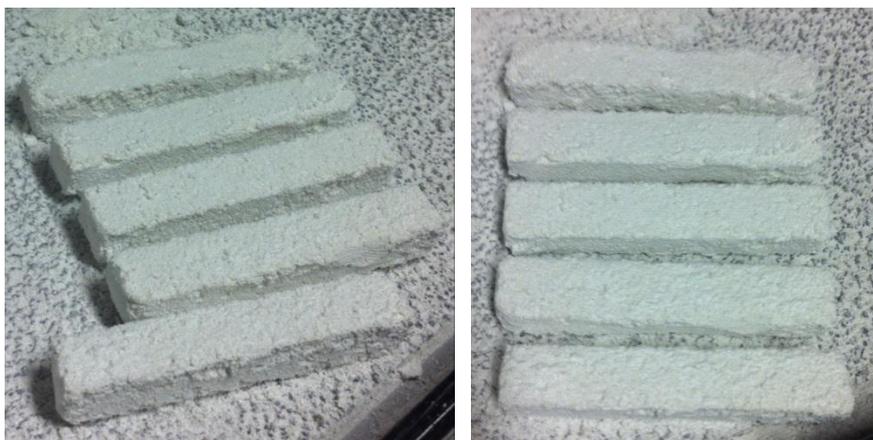


Figura 1. Barras impressas de HA



Figura 2. Cilindros impressos de HA

Tabela 1. Densidades Aparentes das amostras de HA

Amostra	Densidade Aparente Média (g/cm³)	Desvio Padrão
Barras	1,021	0,011
Cilindros	0,973	0,024

Tabela 2. Porosidades Aparentes das amostras de HA

Amostra	Porosidade Aparente Média (%)	Desvio Padrão
Barras	60,199	0,799
Cilindros	60,281	1,105

Tabela 3. Absorção de Água das amostras de HA

Amostra	Absorção de Água Média (%)	Desvio Padrão
Barras	37,086	0,569
Cilindros	38,255	0,951