

## OBTENÇÃO DE PEÇAS DE ALUMINA COM LIGANTE ATRAVÉS DE PROTOTIPAGEM RÁPIDA

N. O. Muniz; L. A. dos Santos

Laboratório de Biomateriais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Av. Bento Gonçalves, 9500 – Setor 4 – Prédio 74 – Sala 125

### RESUMO

*Com a crescente utilização de biomateriais faz-se necessário um maior aprofundamento da obtenção de modelos para fins médicos, de forma que esta obtenção se aproxime do modelo esperado, reduzindo as etapas de manufatura. A prototipagem rápida é um método que colabora com esta demanda, na medida em que é possível obter protótipos já com a forma desejada. Estudos aliando a prototipagem rápida utilizando como matéria prima biomateriais teve um aumento significativo nos últimos anos. A pesquisa envolvendo biocerâmicos acompanha este processo. Este trabalho tem por objetivo estudar a obtenção de peças de alumina através de uma impressora 3D, modelo jato de tinta, com variações das concentrações do dispersante e do solvente. As peças obtidas foram avaliadas quanto ao seu acabamento final, porosidade, densidade aparente e massa final. Foi concluído que um valor médio de dispersante aliado a um maior valor de solvente produziu peças com melhor acabamento e maior resistência ao impacto.*

Palavras-chave: prototipagem rápida, alumina, dispersante, impressora jato de tinta 3D.

### INTRODUÇÃO

Biomateriais são materiais sintéticos ou naturais utilizados para substituir ou tratar tecidos e órgãos com interação biológica. Em termos de estatística, “o mercado mundial global de biomateriais espera alcançar \$64.7 bilhões em 2015, dos \$25.6 bilhões em 2008 com crescimento de 15% de 2010 a 2015. Em 2010, o mercado de biomaterial ortopédico teve a receita contabilizada em \$12 bilhões ou 37, 5% do total do mercado global de biomateriais. Isto se deve principalmente a demanda gerada pelo crescente envelhecimento da população mundial” <sup>(1)</sup>.

Entre os biocerâmicos, a alumina, ou óxido de alumínio, é um dos principais materiais utilizados no processamento de materiais biomédicos. A prototipagem rápida surge como aliada nas pesquisas ao tornar a manufatura

destes materiais mais rápida, além de facilitar e até mesmo permitir a construção de determinadas formas adquiridas com grande dificuldade por outros métodos.

Comparando outros métodos de fabricação de cerâmica tradicionais, como compactação, usinagem verde, fundição e moldagem por injeção, a prototipagem dispensa ferramentas específicas ou moldes <sup>(2)</sup>. Uma das técnicas de prototipagem em desenvolvimento é a impressão por jato de tinta. Essa técnica constitui a construção da peça através de um software CAD de uma peça em 3D, para em seguida seccionar essa imagem em camadas 2D, que serão repassadas para a impressora a qual irá realizar a fabricação real do componente camada por camada. Como matéria-prima utiliza-se um pó cerâmico com ligante e, um fluido (solvente) é liberado sobre a amostra através de um cabeçote de impressão. Para este fluido, podem ser definidos valores de quantidade liberado tanto para a região externa quanto para a região interna da peça.

Existem muitos estudos analisando o efeito do dispersante nas técnicas convencionais de fabricação de peças de alumina. Porém, na técnica de prototipagem rápida, poucos trabalhos tratam sobre esta questão.

Quando suspensões altamente concentradas de alumina são preparadas, em ordem de adquirir um alto grau de estabilização de partícula, isto implica em critérios na sua formulação <sup>(3)</sup>. Para tal estabilidade contendo dispersantes, é necessário encontrar a quantidade crítica que determinará o limite de saturação da absorção deste dispersante na alumina. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um estudo sobre a fabricação de peças de alumina prototipadas através da impressora 3D, modelo jato de tinta, variando as concentrações de dispersante e solvente.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A alumina utilizada para este trabalho é da fabricante ALCOA, com granulometria de diâmetro médio de 3,68 $\mu$ m. Ainda, foi adicionada a alumina, 3% em peso de PVA, poli(álcool vinílico), atuando como ligante e, diferentes concentrações em peso de dispersante (poliacrilato de amônia). Inicialmente foram dissolvidos o dispersante e o ligante em água destilada aquecida a 60°C. Essa mistura foi agitada e de forma lenta e contínua acrescentada a alumina.

Foi mantida durante 30 minutos, sob agitação, para tornar a mistura homogênea. Em seguida, foi congelada e liofilizada por 24h. Após, moída e peneirada em malha 100#. Este procedimento foi utilizado para as concentrações de 1,5%, 1,0% e 0,5% em peso de dispersante.

Os pós produzidos foram inseridos na impressora a jato de tinta, modelo ZPrinter® 310 Plus, marca Z Corporation, pertencente ao Laboratório de Biomateriais (Labiomat) da UFRGS, e para cada impressão foi variada a quantidade de fluido liberado, sendo estes variando em 75%, 100%, 150% e 200%, considerando que estes valores se aplicam tanto para a região externa quanto interna da peça prototipada.

Para cada impressão, foram produzidas 4 amostras, resultando teoricamente em 48 amostras. Duas amostras em forma de cubo e outras duas no formato cilíndrico. Porém, como pode ser visto na seção de Resultados e Discussões, algumas impressões não obtiveram êxito.

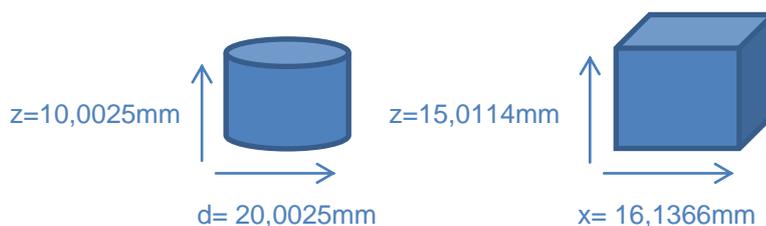


Figura 1. Representação do formato das peças prototipadas.

A sinterização foi realizada em um forno de marca INTI Maitec, pertencente ao Labiomat. As amostras foram mantidas durante 1h em 400°C, após com taxas de 10°C/min até 1200°C e de 5°C/min de 1200 a 1600°C. Para o resfriamento, o forno foi desligado e as amostras mantidas dentro.

Com as amostras sinterizadas, foi ainda obtido valor de densidade relativa, porosidade aparente através do método de Arquimedes, seguindo a norma ASTM B962-13. Além de serem medidas a massa final e suas dimensões.

## RESULTADO E DISCUSSÕES

As amostras foram divididas quanto a quantidade de dispersante.

### Amostra com 0,5% de dispersante

Foram realizadas as quatro impressões variando a taxa de fluido e nenhuma obteve um resultado satisfatório. Nenhuma amostra teve resistência mecânica suficiente para formar uma estrutura sólida. Este resultado foi devido ao baixo teor de dispersante na solução.

O papel da dispersão é possibilitar que ocorra uma distribuição de partículas homogênea, aumentando assim a densidade de empacotamento da solução. Esta distribuição se dá graças aos mecanismos de estabilização das soluções, entre eles, o mecanismo eletroestérico. Tal mecanismo 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 <sup>(4)</sup>.

Desta forma, quando a concentração de dispersante está abaixo do limite de saturação de sua absorção, as partículas tendem a aglomerar <sup>(3)</sup>. Além de que, com estas aglomerações, as partículas sedimentam devido à ação da gravidade <sup>(5)</sup>. Logo, com essa sedimentação, o ligante não foi bem distribuído entre as partículas e ao passar pelo processo de prototipagem, a amostra não obteve o formato desejado.

#### Amostra com 1,0% de dispersante

Foram obtidas as seguintes amostras:

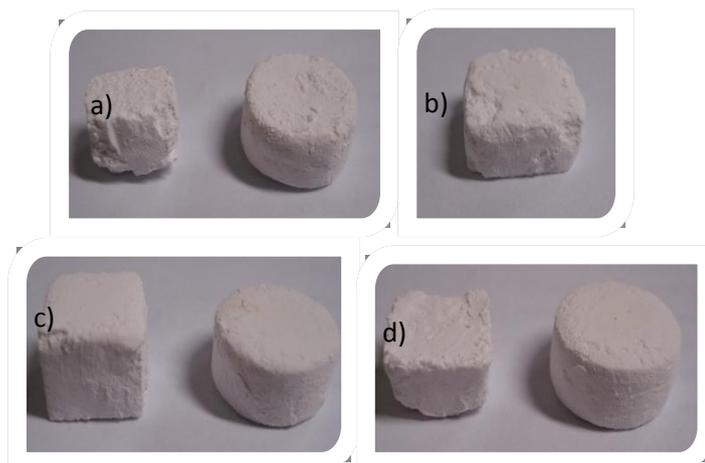


Figura 2. Amostras com 1,0% de dispersante com taxas de fluido: a) 75%; b) 100%; c) 150% e d) 200%.

Conforme pode ser visto na figura 2, as melhores peças prototipadas foram as com taxas de fluido de 150 e 200%. Resultou em amostras com uma melhor estrutura sólida, com uma resistência mecânica boa o suficiente para

que não se desfizessem com o manuseio. As com 75 e 100% de fluido liberado chegaram a formar um sólido, porém somente com o manuseio começaram a degradar-se. Isto demonstra, que a taxas menores que 150% de fluido, o ligante não consegue reagir suficientemente para ligar as partículas de alumina.

As peças prototipadas foram também pesadas, conforme tabela 1 abaixo, contribuindo com o que foi dito anteriormente, que as amostras com 150 e 200% de fluido mantiveram maior parte da estrutura sem perder material com o manuseio e, suas dimensões ficaram próximas ao valor ideal (tabela 2). Já as amostras cilíndricas com 100% de fluido degradaram-se totalmente com o manuseio.

Tabela 1. A média do peso das amostras tiveram valores próximos com 150 e 200% de fluido.

<b>Fluido (%)</b>	<b>Média peso (g)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>75</b>	1,9624	0,7860
	1,8941	0,7220
<b>100</b>	1,2795	0,2237
<b>150</b>	3,1762	0,3126
	3,0632	0,5682
<b>200</b>	2,8166	0,9651
	2,9627	1,0064

Tabela 2. Dimensões das amostras, valores médios próximos do valor ideal.

Amostras (%)		d(mm)	z(mm)		x(mm)	y(mm)	z(mm)
75	1	16,62	8,34	2	9,24	10,28	12,39
	3	17,23	8,73	4	12,38	13,45	5,92
100	x			1	12,91	13,01	5,21
	x			2	11,27	13,39	9,08
150	1	17,42	8,83	2	13,83	13,33	11,26
	3	17,8	9,53	4	14,33	13,76	11,8
200	1	17,55	9,03	2	13,61	13,1	8,11
	3	18,1	8,94	4	14,78	13,63	8,71
	Média	17,4533	8,9000	Média	12,7938	12,9938	9,0600
	D. Padrão	0,5086	0,3906	D. Padrão	1,8198	1,1242	2,6496

Mesmo estas amostras apresentando estrutura superior, os valores de porosidade aparente e densidade relativa (tabela 3) não indicaram uma diferença significativa.

Tabela 3. Valores obtidos pelo método de Arquimedes não apresentam nenhuma diferença significativa.

Fluido (%)	Média porosidade (%)	Desvio padrão	Média densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Desvio Padrão
75	61,3073	4,9571	1,3299	0,1259
100	61,6071	1,7167	1,3516	0,0944
150	59,8548	2,5424	1,4781	0,1464
200	56,8379	1,1434	1,5896	0,1166

#### Amostra com 1,5% de dispersante

As amostras adquiridas com este teor de dispersante apresentaram estrutura sólida, porém suas dimensões sofreram redução, como pode ser analisado na figura 3 e tabela 4.

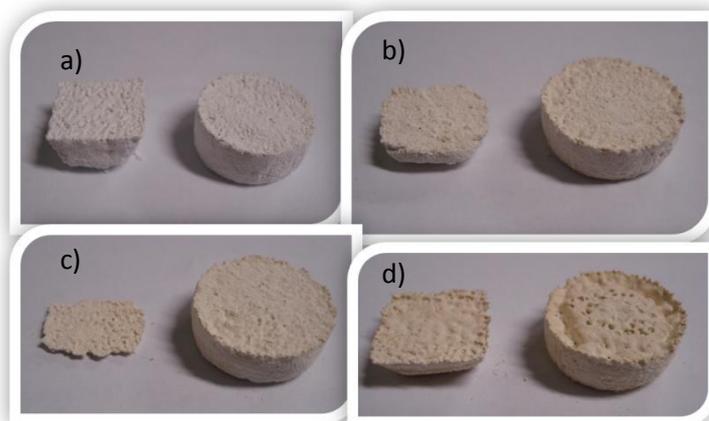


Figura 3. Amostras com 1,5% de dispersante com taxas de fluido: a) 75%; b) 100%; c) 150% e d) 200%.

Tabela 4. Dimensões das amostras, valores médios de altura sofreram redução de tamanho.

Amostras (%)		d(mm)	z(mm)		x(mm)	y(mm)	z(mm)
75	1	17,62	7,9	2	13,39	13,71	5,49
	3	17,65	7,05	4	13,49	13,39	6,03
100	1	17,24	5,67	2	10,9	12,9	3,72
	3	17,84	5,65	4	9,34	13,02	0,59
150	1	17,65	5,48	2	13,11	12,85	3,78
	3	18,02	5,71	4	13,42	13,24	3,37
200	1	18,13	5,95	2	13,04	13,84	3,41
	3	17,93	5,91	4	13,2	13,64	3,82
	Média	17,7600	6,1650	Média	12,4863	13,3238	3,7763
	D. Padrão	0,2813	0,8528	D. Padrão	1,5267	0,3824	1,6245

Esta redução de tamanho é creditada ao excesso de dispersante. De maneira que, mesmo o dispersante agindo como defloculante em determinadas quantidades, ao ser excedido, está passa a se comportar como aglutinante <sup>(6)</sup>. O principal fator responsável por este comportamento aglutinante é o aumento da força iônica na suspensão, devido a taxa de dispersante em excesso, a qual comprime a espessura da dupla camada elétrica resultando em uma diminuição da carga de superfície na interface das partículas e, automaticamente na redução da estabilidade <sup>(6) (7)</sup>.

A diminuição das dimensões da peça prototipada pode ser explicada por um dos mecanismos básicos de coagulação química: a compressão da dupla camada elétrica. Quando existe uma grande concentração de íons positivos e

negativos na água, ocorre um acréscimo do número de íons na camada difusa, que, para se manter eletricamente neutra, necessita reduzir o seu volume (diminuição da espessura), de forma que as forças de Van der Waals se tornam dominantes, ou seja, as forças de atração eletrostática superam as de repulsão, conseqüentemente aumentando o empacotamento e contraindo a amostra <sup>(8)</sup>.

Pode ser notado também, de acordo com a tabela 4, que teores de 200, 150 e 100% de fluido, a amostra compactou mais do que a 75%. Considera-se que, como o teor de dispersante já está acima do ideal e com a diminuição de fluido, a ação do dispersante como aglutinante é diminuída, evitando que a amostra reduza tanto suas dimensões.

As amostras quanto a seu peso médio, porosidade aparente e densidade relativa apresentaram valores próximos umas das outras, como pode ser visualizado nas tabelas 5 e 6. Pela compactação da amostra, esta perdeu volume e peso, mas seu valor referente a porosidade e densidade ficaram semelhantes aos valores obtidos para as amostras com 1,0% de dispersante.

Tabela 5. Valores referentes ao peso médio das amostras.

<b>Fluido (%)</b>	<b>Média peso (g)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>75</b>	2,2530	0,0221
	1,1559	0,0409
<b>100</b>	1,5877	0,0388
	0,2770	0,2316
<b>150</b>	1,7856	0,0496
	1,0324	0,0282
<b>200</b>	1,8199	0,0433
	0,7181	0,0003

Tabela 6. Valores obtidos pelo método de Arquimedes não apresentam nenhuma diferença significativa.

Fluido (%)	Média porosidade (%)	Desvio padrão	Média densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Desvio Padrão
75	60,4317	0,93241	1,3432	0,0259
100	62,5078	2,9020	1,2669	0,0662
150	64,2356	2,875	1,3512	0,0252
200	64,6770	3,8374	1,3615	0,2440

## CONCLUSÃO

A impressão em 3D a partir de matéria prima cerâmica é uma técnica consideravelmente recente que requer estudos dos seus parâmetros para obtenção de peças desejadas. De tal forma, para a construção de peças utilizando alumina, valores de dispersante e fluido modificam significadamente a estrutura da peça.

- Para valores de dispersante, o valor ideal encontrado é o de 1,0%. Com 0,5% não há formação de estrutura sólida e para 1,5% o dispersante se comporta como aglutinante e a estrutura sólida perde altura.

- Para valores de fluido, solvente, os valores ideais encontram-se entre 150 e 200%. Valores abaixo destes, não foram suficientes reagir na solução, tornando a estrutura mais resistente mecanicamente.

- Valores como porosidade aparente e densidade relativa foram próximas para todas as amostras.

## REFERÊNCIAS

1 - <http://www.reportlinker.com/p0148007-summary/Global-Biomaterial-Market.html>

2 - SONG, J.H.; EDIRISINGHE, M.J.; EVANS, J.R.G. Formulation and multilayer jet printing of ceramic inks, J. Am. Ceram. Soc., v. 82, n. 12, p. 3374–3380, 1999.

3 - ZUPANCZCL, A.; LAPASZP, R.; KRISTOFFERSSON, A. Rheological Properties of Aqueous a AZ<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Suspensions: Influence of Dispersant

Concentration, The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 77, n. 4, p. 627-636, 1999.

4 - DE OLIVEIRA, I.R.; STUDART, A.R.; INNOCENTINI, M.; NASCIMENTO, L.A.; PANDOLFELLI, V. C. Influence of dispersants in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO refractory castables, Cerâmica, v. 50, n. 313, p. 01-06, 2004.

5 - 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.

6 - MORI, T.; HORI, Y.; FEI, H.; INAMINE, I.; ASAI, K.; KIGUCHI, T.; TSUBAKI, J. Experimental study about the agglomeration behavior in slurry prepared by adding excess polyelectrolyte dispersant, Advanced Powder Technology, v. 23, n. 5, p. 661-666, 2012.

7 - SINGH, B. P.; BHATTACHARJEE, S.; BESRA, L.; SENGUPTA, D. K. Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspension in presence of Darvan C, Ceramics International, v. 30, n. 6, p. 939–946, 2004.

8 - DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. São Carlos: Rima, 2005.

9 - KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D.R. Introduction to ceramics. New York: John Wiley & Sons, 1976.

10 - SACHS, E.; CIMA, M.; WILLIAMS, P.; BRANCAZIO, D.; CORNIE, J. Three dimensional printing: rapid tooling and prototypes directly from a CAD model, J. Eng. Ind., v. 114, p. 481–488, 1992.

11- CATAFESTA, J.; ANDREOLA, R.; PEROTTONI, C. A.; ZORZI, J. E. Slip casting of commercial aluminas with fine powder. Cerâmica, v. 53, n. 325, p. 29-34, 2007.

12- ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F. de. Review Article: Aspects of Rheology and Stability of Ceramic Suspensions. Part III: Electrosteric Stabilization Mechanism of Alumina Suspensions, *Cerâmica*, v. 43, n.281-282, p. 113-119, 1997.

13 - MELCHER, R.; MARTINS, S.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. Fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based composites by indirect 3D-printing, *Materials Letters*, v. 60, p. 572–575, 2006.

14 - ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SEPULVEDA, P. A. Defloculação e Propriedades Reológicas de Suspensões de Alumina Estabilizadas com Dispersantes Poliacrílicos, *Cerâmica Industrial*, v. 2, n. 56, p. 34-37, 1997.

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

16 - Hanemann, T. Influence of dispersants on the flow behavior of unsaturated polyester–alumina composites, *Composites: Part A*, v. 37, n. 5, p. 735–741, 2006.

17 - PRASAD, P. S. R. K.; REDDY, A. V.; RAJESH, P. K.; PONNAMBALAM, P.; PRAKASAN, K. Studies on rheology of ceramic inks and spread of ink droplets for direct ceramic ink jet printing, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 176, n. 1-3, p. 222–229, 2006.

18 - PRABHAKARAN, K.; SOORAJ, R.; MELKERI, A.; GOKHALE, N. M.; SHARMA, S. C. A new direct coagulation casting process for alumina slurries prepared using poly(acrylate) dispersant, *Ceramics International*, v. 35, n. 3, p. 979–985, 2009.

## ABSTRACT

*The use of biomaterials is increasing and it is necessary to develop further ways of obtaining models for medical purposes, to obtain models close to the expected model, reducing manufacturing steps . Rapid prototyping is a method that collaborated with this demand, as it is already possible to obtain prototypes with the desired shape. Studies combining rapid prototyping using biomaterials as raw material increased significantly in recent years. Research involving Bioceramic accompanies this process. This paper aims to study to obtain parts of alumina via a 3D printer, inkjet model, with varying concentrations of the dispersant and solvent. The parts were evaluated for final appearance, porosity, density and final mass. It was concluded that an average value of dispersant combined with a larger amount of solvent produced parts with better appearance and greater resistance to impact.*

Keywords : rapid prototyping , alumina , dispersant , 3D ink jet printer .