LAURA GRASSI MARAGNO

# Otimização do sistema de manufatura aditiva via deposição direta de pasta para obtenção de miniaturas de produtos sanitários

São Paulo 2022

## LAURA GRASSI MARAGNO

# Otimização do sistema de manufatura aditiva via deposição direta

## de pasta para obtenção de miniaturas de produtos sanitários

## Versão corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

Coorientador: Dr. Roberto Cesar Oliveira Romano

São Paulo 2022 Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.
São Paulo, 28 de Agosto de 2022
Assinatura do autor:
Assinatura do orientador:

Catalogação-na-publicação

Maragno, Laura Grassi

Otimização do sistema de manufatura aditiva via deposição direta de pasta para obtenção de miniaturas de produtos sanitários/L. Grassi Maragno – versão corr. -- São Paulo, 2022.

109 p.

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Porcelana 2. Extrudabilidade 3. Deposição direta de pasta I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Nome: MARAGNO, Laura Grassi

Título: Otimização do sistema de manufatura aditiva via deposição direta de pasta para obtenção de miniaturas de produtos sanitários.

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Aprovado em: 08.07.2022

## Banca Examinadora

Prof. Dr.: Douglas Gouvêa

Instituição: Universidade de São Paulo - PMT Poli

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr.: Dachamir Hotza

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr.: Jorge Roberto Lopes dos Santos Instituição: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro Julgamento: Aprovada

"Seja a diferença que você deseja ver no mundo"

— Mahatma Gandhi.

## AGRADECIMENTOS

Aos membros do Laboratório de Processamentos Cerâmicos, em especial ao Prof. Douglas Gouvêa, pela orientação durante este trabalho e ao entusiasmo em estudar uma nova tecnologia aplicada à cerâmica tradicional. Também agradeço aos colegas Lorena Caliman e Andre Luiz da Silva, por me instruírem nas técnicas de caracterização e discussão dos resultados.

Aos colegas do Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência do Departamento de Engenharia Civil, Heitor Montefusco, Cesar Romano e Prof. Rafael Pileggi pela coorientação e apoio nos ensaios de extrusão e no auxílio dos estudos das técnicas de manufatura aditiva.

À empresa onde trabalhei por ter me dado autonomia para conciliar o trabalho de engenheira com o Mestrado na USP. Agradecimento especial ao meu antigo gestor, Eduardo Carobeli, por ter me impulsionado nesse estudo, que agregará conhecimentos específicos importantes para o meu progresso profissional.

Aos colegas da empresa, Felipe Castro, Bruna Ornelas, Severino Inácio Neto, Caio Lopes e Bryan Ramos pelo empenho e apoio durante o planejamento do projeto na empresa para execução na universidade.

Por fim, a toda a equipe da Coordenação da Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, por ter me recebido tão bem e me instruído em relação aos trâmites burocráticos do Mestrado.

## RESUMO

MARAGNO, Laura Grassi. Otimização do sistema de manufatura aditiva via deposição direta de pasta para obtenção de miniaturas de produtos sanitários. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

A fabricação da cerâmica sanitária geralmente é realizada pela tradicional colagem de barbotina, em que a barbotina é inserida em um molde de gesso, seguida da drenagem do seu excesso, com posterior esmaltação e sinterização. Esse processo é amplamente utilizado devido a sua praticidade e baixo custo, porém não permite a fabricação de peças com geometrias complexas e design inovador. Uma técnica que vem sendo estudada para obtenção de produtos com formato diferenciado é a manufatura aditiva via extrusão, conhecida como deposição direta de pasta (Direct Writing). Nesse processo, a pasta cerâmica é extrudada utilizando um cabeçote com movimentação em 3 eixos diretamente em uma superfície plana, sem a necessidade de molde. Um dos principais desafios da técnica é a definição da extrudabilidade da pasta cerâmica, de modo que o seu fluxo seja constante durante toda a impressão 3D e que a estrutura da peça seja estável durante e após esse processo. Neste trabalho, foi utilizada uma pasta de porcelana comercial, otimizada com bentonita sódica para obter menores pressões de extrusão, tornando viável a sua extrusão em uma impressora 3D de cerâmica comercial. Após a definição do comportamento ideal da pasta, com 24% de umidade e 0,5% em peso de bentonita, os parâmetros de impressão 3D no software de fatiamento foram aperfeiçoados, garantindo um melhor acabamento superficial à peça impressa. A miniatura foi esmaltada e sinterizada em forno industrial para comparar com a mesma miniatura obtida pelo processo tradicional de colagem de barbotina e ambas apresentaram qualidade superficial similar, sendo um indício que DW pode ser utilizada na indústria de louças sanitárias, mesmo que ainda em escala reduzida.

Palavras-chave: Porcelana. Extrudabilidade. Deposição direta de pasta.

## ABSTRACT

MARAGNO, Laura Grassi. Optimization of the additive manufacturing system via direct writing to obtain sanitaryware miniatures. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

The manufacturing of ceramic sanitaryware is usually performed by the traditional slip casting, in which the slurry is poured inside a plaster mold, followed by the drainage of the remaining slurry, with subsequent glazing and sintering. This process is widely used due to its convenience and low cost; however, it does not allow the manufacturing of products with complex geometries and innovative design. A technique that has been studied to obtain products with special formats is additive manufacturing with extrusion, called Direct Writing. In this process, the ceramic paste is molded using an extruder with three axes motion directly on a flat surface, without the need for a mold. One of the main challenges of this technique is the extrudability of the ceramic paste, in a way that its flow is constant during printing and that the product structure is stable during and after this process. In this work, it was used a commercial porcelain paste, optimized with sodium bentonite to obtain lower extrusion pressures, making the extrusion possible on a commercial ceramic 3D printer. With the definition of the optimal behavior of the paste, with 24% humidity and 0.5 wt.% bentonite, the 3D printing parameters were upgraded on the slicing software, ensuring a better surface finish to the printed piece. The printed miniature was glazed and sintered on an industrial furnace and compared to a similar miniature produced by slip casting and both presented similar surface finish, showing that DW can be used in the sanitaryware industry, even though it is still in a reduced scale.

Keywords: Porcelain. Extrudability. Direct Writing.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Banheiro com produtos da cerâmica tradicional
Figura 2 - Implantes de cerâmicas avançadas a) Alumina para o quadril b) Coroa dentária
de zircônia24
Figura 3 – Triaxial cerâmico com alguns exemplos de cerâmica branca
Figura 4 - Estrutura da caulinita (esquerda) e da montmorilonita (direita)
Figura 5 – Moldes de gesso para a colagem de barbotina de uma bacia sanitária: B -
Bacia Sanitária; 1 e 2 - Laterais; 3 - Parte inferior; 4 - Parte Superior; 5 a 7 – Argola; 8 a
11 - Tacelos
Figura 6 - Produtos sanitários com design diferenciado a) Chuveiro polimérico 3D b)
Misturador metálico 3D c) Cuba cerâmica com textura em alto relevo
Figura 7 - Cuba Korall produzida via Manufatura Aditiva
Figura 8 – Etapas do fatiamento de uma xícara a) Desenho CAD b) Arquivo .stl c)
Intersecção de um plano horizontal no arquivo .stl d) Secção transversal após o
fatiamento
Figura 9 - 8 passos básicos para a confecção de uma peça via manufatura aditiva 35
Figura 10 – Exemplos de objetos cerâmicos produzidos por manufatura aditiva
Figura 11 - Representação esquemática da deposição direta de pasta
Figura 12 - Impressoras 3D via deposição direta de pasta de diferentes fabricantes a)
WASP b)DuraPrinter
Figura 13 - Estados de consistência de um sistema viscoelástico
Figura 14 - Diferentes modelos de preenchimento a) Concêntrico b) Linear c) Ondas d)
Randômico46
Figura 15 - Tipos de adesão da peça a mesa a) <i>Skirt</i> b) <i>Brim</i> c) <i>Raft</i> 47
Figura 16 - Pasta a) Embalagem vista frontal b) Embalagem vista inferior - detalhe para
o êmbolo

Figura 18 – Preparação da pasta para ensaio de Benbow & Bridgwater a) Reservatório
de pasta com bico extrusor b) Adição da pasta no reservatório c) Reservatório preenchido
de pasta
Figura 19 - Cuba redonda de apoio L.146.1756
Figura 20 – a) Software de modelamento 3D CATIA b) Desenho 3D da miniatura de cuba.
Figura 21 - Software Notepad++ a) Início (Start) do G-Code b) Final (End) do G-Code.
Figura 22 - Configurações da nova impressora 3D WASP 2040 no software Cura a)
Impressora (printer) com Start e End G-code b) Cabeçote (extruder)
Figura 23 – Configurações do material Pasta 1 no software Cura a) Informações gerais
(information) b) Parâmetros de impressão (print settings)60
Figura 24 - Software de fatiamento Ultimaker Cura 4.9 otimizado para deposição direta
de pasta61
Figura 25 – Fatiamento da miniatura de cuba no software Cura com perfil
"WASP_padrão". a) Imagem tridimensional b) Vista superior
Figura 26 - Cabeçote da impressora 3D WASP 2040 a) Visão geral b) Detalhe da rosca
e do bico extrusor62
Figura 27 - Estrutura para impressão 3D via extrusão com máquina WASP Delta 2040
Clay
Figura 28 - Dificuldades em imprimir as peças por completo a) Parada de empurre de
pasta b) Fuga de ar comprimido c) Pressão de ar comprimido abaixo da sugerida 64
Figura 29 - Reservatório B a) Completo b) Vazio - detalhe para o êmbolo interno c)
Preenchimento manual de pasta65
Figura 30 - Cilindro pneumático a) Desenho técnico b) Equipamento instalado 66
Figura 31 - Mangueiras para conduzir a pasta do reservatório até o cabeçote a)
Diferentes tipos de mangueiras testadas b) Definição da mangueira SPT250 e
abraçadeira67
Figura 32 – Sistema de impressão 3D otimizado68
Figura 33 - Potencial de inchamento da bentonita a) Preparação b) Início c) Final 70
Figura 34 - Difratograma de raio-X para a pasta e a bentonita

Figura 38 - Indícios de separação de fase no ensaio B&B a) Gotas de água ao redor do reservatório de pasta b) Gotas de água no bico extrusor c) Pasta seca ao redor do bico Figura 39 - Curva da pressão (bar) em função do deslocamento (mm) do ensaio Benbow Figura 40 - Preparação da pasta com bentonita a) Pesagem da bentonita b) Adição da água no recipiente de bentonita c) Agitação mecânica d) Pasta de bentonita e água e) Figura 41 – Curva da pressão (bar) em função do deslocamento (mm) do ensaio Benbow & Bridgwater com pastas de diferentes teores de umidade com 0,5 p% de bentonita. 80 Figura 42 - Curva da pressão (bar) em função do deslocamento (mm) do ensaio Benbow & Bridgwater com pastas com mesmo teor de umidade e bentonita, mas misturadas de Figura 43 - Tentativa de impressão das pastas com 22% de umidade a) E.6 e b) E.9. 83 Figura 44 - Etapas da impressão da miniatura da cuba a) Primeira camada b) Preenchimento do tipo cúbico c) Círculo central do bojo da cuba d) Círculo ao redor do Figura 45 – Dificuldades na impressão das pastas com 27% de umidade a) Acúmulo de pasta no bico extrusor b) Vazios durante o preenchimento c) Deformação da peça. ... 85 Figura 46 - Regiões possíveis de impressão 3D na curva pressão (bar) em função do deslocamento (mm) do ensaio Benbow & Bridgwater......87 Figura 47 - Opções de adesão das primeiras camadas da cuba a mesa de impressão a) 

Figura 48 - Alteração da mesa de impressão para garantir qualidade da miniatura a) Mangueira de pasta deslocando a mesa de impressão 3D b) Peça com eixo z deslocado e sem os filamentos corretos c) Detalhe do defeito no eixo z e na lateral da miniatura.89 Figura 49 – Ajuste do desenho da cuba a) Nivelamento do fundo da cuba no CATIA b) Figura 50 - Miniatura de cuba impressa - detalhe para placa de vidro menor sobre a mesa de alumínio, a saia já seca ao redor da peça e a linha de junção aparente na parte de Figura 51 - Testes com diferentes preenchimentos a) Preenchimento concêntrico do fundo b) Preenchimento concêntrico do preenchimento interno c) Falha no Figura 53 - Peça impressa em 3D com as melhores configurações a) Vista tridimensional Figura 54 - Miniaturas das cubas sinterizadas a) Vista tridimensional b) Vista superior. Figura 55 – Miniatura com tamanho reduzido para análise no microtomógrafo a) Miniatura Figura 56 - Comparação do perfil de fatiamento com a imagem da peça impressa em 3D obtido pela Microscopia de raios X 3D......97 Figura 57 - Comparação das miniaturas via impressão 3D e colagem de barbotina Figura 58 – Comparação das tecnologias da miniatura impressa em 3D sinterizada com Figura 59 - 8 passos básicos para obter uma miniatura de peça sanitária via deposição direta de pasta, com detalhe para a otimização do sistema de impressão 3D e da 

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação das técnicas de Manufatura Aditiva para Cerâmica	39
Tabela 2 - Parâmetros de impressão do perfil "WASP_padrão" inseridos no software c	le
fatiamento.	30
Tabela 3 - Composição química (%) em massa e perda ao fogo da pasta e da bentonit	a.
	71
Tabela 4 – Valores do tamanho de partícula (μm) da pasta e da bentonita7	'2
Tabela 5 - Valores da área de superfície específica (m²/g) para a pasta e a bentonita.7	74
Tabela 6 - Resumo dos ensaios de Benbow & Bridgwater 8	32
Tabela 7 - Resumo das tentativas de impressão 3D	35
Tabela 8 - Vista superior e tridimensional das primeiras peças impressas	36
Tabela 9 - Parâmetros de impressão do perfil "WASP_adaptado" inseridos no softwa	re
de fatiamento.	<del>)</del> 0
Tabela 10 - Parâmetros de impressão 3D do perfil "WASP_adaptado #13"	<b>)</b> 3

## LISTA DE SIGLAS

- 3DP 3D Printing (Impressão 3D)
- AMF Additive Manufacturing Format (Formato de arquivo para manufatura aditiva)
- ASE Área de Superfície Específica
- BET Método Brunauer, Emmett, Teller para análise de ASE por Adsorção de Nitrogênio
- CAD Computer-Aided Design (Projeto auxiliado por computador)
- CNC Computer Numerical Control (Controle numérico computadorizado)
- DW *Direct Writing* (Deposição direta de pasta)
- DRX Difração de Raios X
- FDC Fused Deposition of Ceramics (Deposição fundida de cerâmica)
- FDM Fused Deposition Modeling (Modelagem de deposição fundida)
- FRX Fluorescência de Raios X
- ICDD International Centre for Diffraction Data (Centro internacional de dados de difração)
- LSD Layer-wise Slurry Deposition (Deposição de barbotina em camadas)
- MA Manufatura Aditiva
- PF Perda ao Fogo
- SLA Stereolithography (Estereolitografia)
- SLM Selective Laser Melting (Fusão seletiva a laser)
- SLS Selective Laser Sintering (Sinterização seletiva a laser)
- STL STereoLithography (Linguagem de superfície triangularizada)
- USP Universidade de São Paulo
- WASP *World's Advanced Saving Project* (Projeto de economia avançada do mundo)

## SUMÁRIO

1 INTR	ODUÇÃO	19
2 REVI	SÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 M	ateriais cerâmicos	22
2.1.1	Cerâmica branca	24
2.1.2	Bentonita	27
2.1.3	Produtos sanitários	28
2.2 M	anufatura aditiva	32
2.2.1	Manufatura aditiva em cerâmicas	36
2.2.2	Deposição direta de pasta	40
2.2.3	Extrudabilidade da pasta	43
2.2.4	Parâmetros de impressão	45
3 OBJE	ETIVOS	49
4 MATE	ERIAIS E MÉTODOS	50
4.1 Ca	aracterização básica dos materiais	50
4.1.1	Potencial de inchamento da bentonita	51
4.1.2	Fluorescência de raios X	51
4.1.3	Difração de raios X	52
4.1.4	Granulometria a laser	53
4.1.5	Área de superfície específica por adsorção de nitrogênio	53
4.2 Ex	xtrudabilidade da pasta	54
4.3 Si	stema de impressão 3D	56
4.3.1	Projeto da cuba	56
4.3.2	Software de modelamento CAD 3D	57

4.3.3 Software de fatiamento e visualização do G-Code
4.3.4 Impressora 3D62
4.4 Esmaltação68
4.5 Sinterização68
4.6 Análise de imagem69
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO70
5.1 Otimização da pasta cerâmica70
5.2 Primeiras peças impressas em 3D82
5.3 Aperfeiçoamento dos parâmetros de impressão 3D
5.4 Produto final94
6 CONCLUSÕES100
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS
REFERÊNCIAS102

## 1 INTRODUÇÃO

A história da cerâmica está conectada à história da humanidade. Desde o primeiro uso da pedra e da obsidiana durante a Idade da Pedra, a formação de tigelas de argila, o uso de refratários na indústria do ferro e do aço, até a fabricação de fibras ópticas, as cerâmicas têm impactado na sociedade por muitos anos [1]. Uma classe das cerâmicas são as tradicionais cerâmicas brancas devido à cor de queima clara e por apresentar uma camada brilhante e vítrea de esmalte sobre o corpo cerâmico. As suas principais matérias-primas formam o triaxial com argilomineral, quartzo e feldspato. A argila proporciona plasticidade à massa cerâmica, atuando na trabalhabilidade do produto a verde. Enquanto isso, o caulim fornece alumínio e silício para a formação do vidro e mulita primária que juntamente ao feldspato diminui a temperatura em que o líquido viscoso é formado durante a sinterização. O quartzo reduz a tendência da peça deformar na sinterização em temperaturas elevadas quando dissolvido na fase vítrea, fornecendo óxido de silício para a formação do vidro viscoso [2].

Um exemplo de cerâmica branca é a louça sanitária produzida por colagem de barbotina em molde de gesso. A produção de uma cuba ou bacia sanitária envolve desde o desenho e modelagem de um protótipo, normalmente feito de gesso, até as etapas de colagem, esmaltação e sinterização [3]. Desde a concepção do produto até a sua liberação industrial costuma levar entre 8 a 12 meses, podendo ser até maior que 1 ano de acordo com a complexidade da peça. Isso ocorre devido às frequentes mudanças nos protótipos até que seja definido o *design* ideal, além das dificuldades encontradas durante a replicação no ambiente industrial da geometria projetada. Ainda, nas etapas produtivas há o emprego de mão de obra intensiva, o que torna o processo dependente da habilidade do operador [4].

Uma nova tecnologia que proporciona a fabricação de produtos inovadores, aliada ao aprimoramento do *design* e repetibilidade de forma é a Manufatura Aditiva (MA). Esta representa uma gama de tecnologias disruptivas capazes de transformar um modelo de sólido virtual projetado em um software CAD em geometrias 3D físicas por adição sucessiva de material. Durante a impressão, cada camada representa uma fina secção transversal 2D do modelo 3D da peça [5]. O emprego de MA na confecção de um produto final envolve desde a seleção do material e da máquina, além da análise e otimização dos parâmetros de impressão no software de fatiamento, para obter a peça final de acordo com os requisitos do usuário [6].

Dessa forma, o universo da MA abre uma nova oportunidade para confecção de produtos com *design* diferenciado, os quais não eram possíveis de serem fabricados pelos métodos de conformação tradicional. A MA tem produção sob demanda, sem necessidade de produção de diversos itens quando o cliente quer apenas um em específico, que seja personalizado. A tecnologia de MA reúne estética, forma, função e fabricação, o que potencializa o desenvolvimento de novos produtos [6]. A mão de obra é especializada e o processo de desenvolvimento da tecnologia emprega novos materiais, processos e softwares.

Após a maturidade tecnológica da manufatura aditiva para materiais poliméricos e metálicos, o estudo da MA para as cerâmicas tem sido a nova tendência a ser analisada [7]. Um dos exemplos é na medicina, em que implantes biocerâmicos podem ser produzidos de acordo com as características de cada paciente [8]. De acordo com o relatório divulgado pela *SmarTech Analysis*, o mercado de manufatura aditiva para cerâmicas alcançará 4,8 bilhões de dólares de receita em 2030 [9]. Isso mostra que mesmo que o desenvolvimento da MA para materiais cerâmicos ainda seja menor do que em relação aos polímeros e metais, há um grande potencial e esse tópico será estudado com profundidade ao longo dos próximos anos [10].

Pelo fato de a cerâmica ser um material tradicional, um dos primeiros utilizados pela humanidade, pode parecer muito distante a sua relação com esse método de processamento tão novo e tecnológico, mas é justamente a composição técnica do material cerâmico, aliado a criatividade de forma da manufatura aditiva que geram produtos inovadores com um *design* diferenciado. Mesmo com o uso de máquina, o produto final impresso em 3D pode apresentar um caráter rústico, similar a uma peça feita por um artesão, o que traz essa visão da cerâmica tradicional atrelada as novas tecnologias.

Já existem diversas técnicas de manufatura aditiva para cerâmicas e cada uma possui vantagens e limitações e, portanto, a escolha desta depende do sistema, custo, qualidade superficial e tamanho do produto desejado. Também é importante levar em consideração dois aspectos principais na escolha da técnica: como será a construção da peça a verde e se esta resistirá durante o processo de impressão. Também é importante avaliar as características após a sinterização, já que algumas técnicas podem induzir a uma maior retração de queima que outras.

Um exemplo de manufatura aditiva para materiais cerâmicos são os processos baseados em extrusão, em que o material é armazenado em um reservatório e é forçado através de um bico extrusor quando a pressão é aplicada para formar a peça, camada sobre camada. Uma das técnicas de extrusão é o *Direct Writing*, também chamada de deposição direta de pasta, em que a partir de pastas cerâmicas é possível imprimir até peças decorativas como vasos ornamentais e canecas [11].

Um fator chave nessa técnica de MA é a extrudabilidade da pasta [12]. Pastas extrudáveis consistem em uma mistura de partículas sólidas em um meio líquido que são submetidas a diferentes condições de fluidez de acordo com as variáveis do processo de extrusão [13]. Definir parâmetros como empacotamento das partículas e pressão de extrusão são essenciais para garantir a fluidez correta da pasta para construir a peça cerâmica camada sobre camada [14].

Dessa forma, este trabalho analisa a relação entre as propriedades dos materiais cerâmicos tradicionais e o seu comportamento de extrusão, além do ajuste dos parâmetros de impressão 3D durante o fatiamento para tornar viável a deposição direta de pasta de uma miniatura de cuba sanitária.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O embasamento técnico necessário para o desenvolvimento desta dissertação está descrito nos tópicos abaixo, por meio da definição dos materiais, das suas características e do seu processamento.

#### 2.1 Materiais cerâmicos

O termo cerâmica vem do grego *keramos*, que se referia originalmente a "artefatos de argila queimada". De uma forma geral, esse termo está relacionado desde uma matéria-prima, como argila e quartzo, até uma indústria que produz pisos ou porcelanatos [15]. No contexto da ciência e engenharia de materiais, os materiais cerâmicos são compostos sólidos inorgânicos constituídos por pelo menos um elemento metálico e um não-metálico, ou dois não-metálicos, normalmente produzidos pela aplicação de calor ou pressão [16].

A história da tecnologia cerâmica se confunde com a própria história da humanidade. No passado, o homem constatou que a argila molhada podia ser moldada, depois de seca ficava rígida e quando era colocada no fogo, sinterizava e se tornava mais resistente. Os primeiros objetos como tigelas e cestas eram produzidos manualmente, sem o uso de moldes ou tornos. Até que entre 4000 e 3000 a.C. na Mesopotâmia o primeiro instrumento de conformação, o torno, foi desenvolvido para fabricação de vasos de argila, o que representou o início da mecanização da fabricação da cerâmica [17]. Até hoje, arqueólogos utilizam os tipos de cerâmicas para distinguir culturas e estabelecer uma ordem cronológica do desenvolvimento das sociedades, já que com o passar dos tempos os povos foram aperfeiçoando a produção e sinterização dessas peças [2].

De acordo com a composição, a sequência de processamento e as características dos produtos obtidos, os materiais cerâmicos podem ser agrupados em três classes:

 Materiais cerâmicos "usuais" produzidos por uma sucessão de operações de moagem/mistura de pós, conformação e sinterização (pó → forma → calor);

 Vidros, obtidos a partir de uma mistura de pós, que sofrem fusão sob a ação do calor, e posteriormente são moldados em sua forma final (pó → calor → forma);

 Materiais cimentícios como cimento, gesso e cal, obtidos via processo térmico, seguido da moagem das partículas até o tamanho desejado, passam por um processo de hidratação e adquirem assim sua forma final (calor → pó → forma) [18].

Uma outra forma de classificar os materiais cerâmicos é entre tradicional e avançado. As cerâmicas tradicionais possuem estruturas porosas e multifásicas, incluindo produtos de grandes volumes, como porcelanatos, tijolos e produtos sanitários, comumente representado pelo setor da construção civil e vivenciado no dia a dia no ambiente doméstico, conforme ilustrado na Figura 1. Esses materiais são tipicamente formados pela mistura de argilas e feldspatos, processados por prensagem, extrusão ou colagem de barbotina e posteriormente sinterizados. Há uma tendência de associá-los a baixa tecnologia, porém, a intensa busca por produtividade e a consequente automação das máquinas tem tornado o seu processamento mais eficiente.



Figura 1 - Banheiro com produtos da cerâmica tradicional.

Fonte: [19]

Por outro lado, a cerâmica avançada inclui materiais considerados técnicos ou de engenharia que são produzidos em menor quantidade e têm alto valor agregado, podendo ser sintéticos ou naturais, com elevado teor de pureza. Muitas cerâmicas avançadas são utilizadas em próteses ósseas ou dentais, como a alumina, zircônia e hidroxiapatita, representadas na Figura 2. Outros campos da cerâmica avançada também incluem os semicondutores e as nanocerâmicas, as quais costumam apresentar específicas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas [16].

Figura 2 - Implantes de cerâmicas avançadas a) Alumina para o quadril b) Coroa dentária de zircônia.





Fonte: [1], [20]

Portanto, mesmo que a cerâmica tradicional baseada em argila tenha sido utilizada desde a antiguidade e a cerâmica avançada tenha sido desenvolvida ao longo das últimas décadas, ambas têm papel relevante na sociedade atual e continuam sendo aprimoradas pela indústria.

#### 2.1.1 Cerâmica branca

As cerâmicas tradicionais são divididas em vermelhas e brancas. As vermelhas recebem esse nome devido ao elevado teor de óxido de ferro que confere fusibilidade e cor de queima em tons avermelhados para os produtos, como os tijolos e as telhas. Enquanto isso, as cerâmicas brancas representam uma classe de artigos cerâmicos de

cor de queima clara (branca, creme e até acinzentada), com caráter translúcido, brilhoso ou opaco devido ao esmalte [21].

Sua composição típica consiste em uma mistura de matérias-primas naturais, exemplificada no diagrama triaxial argilomineral-quartzo-feldspato da Figura 3. Dentro desse diagrama é possível localizar diversos tipos de cerâmicas brancas que se diferenciam em composição e propriedades, como por exemplo, as porcelanas dentárias (PD) e o piso (P), além da porcelana elétrica (PE) e da cerâmica semivítrea (S). Dessa forma, para cada tipo de produto uma proporção diferente entre argilomineral, quartzo e feldspato é testada até se obter as propriedades do produto desejado [22].





Fonte: Adaptado de [22]

Os argilominerais têm como principais propriedades a plasticidade e a trabalhabilidade quando misturados com água durante o processo de conformação plástica, além de proporcionar a adequada resistência mecânica da peça crua e contribuir para a vitrificação do corpo cerâmico durante a sinterização [23]. Possuem também quantidades significativas de mica, quartzo, feldspato, substâncias orgânicas e impurezas, além de uma granulometria fina, da ordem de 2 µm. Um exemplo de argilomineral é a caulinita (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), sendo um aluminosilicato hidratado com estruturas lamelares.

Por sua vez, o quartzo tem como principal propriedade o ajuste do coeficiente de expansão térmica, trazendo estabilidade térmica e dimensional ao produto, já que o

ponto de fusão da sílica pura é de 1723 °C. O quartzo é uma fase cristalina da sílica (SiO<sub>2</sub>), encontrada principalmente na areia. A sílica ainda pode apresentar diferentes formas cristalinas como quartzo  $\alpha \in \beta$ , tridimita e cristobalita, além da sílica amorfa. Uma importante reação ocorre no resfriamento da peça sinterizada, sendo esta a transformação reversível de quartzo  $\alpha$  para  $\beta$  a 573 °C, a qual vem acompanhada de uma variação brusca de volume, o que pode levar à fratura da peça cerâmica se o resfriamento não for feito de forma lenta e gradual.

O terceiro grupo apresentado no diagrama triaxial cerâmico é o feldspato e seu principal atributo é a capacidade de diminuir a temperatura de vitrificação, devido à formação de eutéticos, sendo comumente denominado de fundente ou formador de fase líquida. Isso acontece porque o feldspato interage com a sílica livre e a argila, estimulando o processo de formação de mulita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O). Com isso, ele auxilia no fechamento dos poros e aumenta a densidade da peça cerâmica. Os principais feldspatos nas cerâmicas brancas são os potássicos (K<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6SiO<sub>2</sub> - ortoclásio) e os sódicos (Na<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6SiO<sub>2</sub> - albita). Os feldspatos encontrados na natureza raramente são puros, já que eles apresentam uma parcela dos dois (ortoclásio e albita), além da anortita (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) e quartzo (SiO<sub>2</sub>) [3].

Além das matérias-primas do corpo cerâmico, existem aquelas relacionadas à camada externa, conhecida como esmalte. As principais funções dos esmaltes são: decoração, impermeabilização e aumento da resistência a manchas. Sua composição básica é de óxidos formadores de vidro, como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>. Entre os formadores citados, a sílica é a mais utilizada, pois apresenta a maior temperatura de fusão, menor coeficiente de expansão térmica e menor fluidez. Outros compostos são os modificadores, que rompem a continuidade da rede e diminuem a temperatura de fusão do esmalte, como Na<sub>2</sub>O e ZnO, e os intermediários, que podem substituir o formador de rede, como a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Outros materiais também podem ser adicionados, como os opacificadores, por exemplo, o silicato de zircônio (ZrSiO<sub>4</sub>) e os pigmentos utilizados para dar cor ao esmalte, como ZnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> para tons claros e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO<sub>2</sub> para tons avermelhados e pretos [1].

Ainda, tanto no corpo cerâmico quanto no esmalte, podem ser utilizados aditivos para aprimorar as suas propriedades durante o processamento. Por exemplo, na preparação da barbotina de colagem é utilizado silicato de sódio como defloculante sintético para ajustar a sua viscosidade. Enquanto isso, algumas matérias-primas naturais como o gesso e a bentonita podem ser utilizados em pequenas quantidades para atuar como modificadores reológicos no comportamento viscoso da barbotina [3].

#### 2.1.2 Bentonita

Uma matéria-prima cerâmica que faz parte da classificação das argilas é a bentonita, cujo principal mineral constituinte é a montmorilonita, do grupo das esmectitas. Essa matéria-prima possui estrutura lamelar, em que cátions maiores como sódio ou cálcio aparecem entre as camadas dos tetraedros de sílica e octaedros de magnésio ou ferro. Isso faz com que o espaçamento entre as lamelas seja maior e a água consiga permear entre essas camadas e afastá-las, o que confere a sua capacidade de inchamento [23]. Uma ilustração dos tetraedros de sílica e octaedros de alumínio da estrutura da caulinita, comparada a estrutura de maior espaçamento da montmorilonita com os átomos de sódio ou cálcio entre as lamelas está representada na Figura 4.



Figura 4 - Estrutura da caulinita (esquerda) e da montmorilonita (direita).

Fonte: Adaptado de [1], [23].

Dessa forma, a bentonita é capaz de formar uma espécie de pasta, mesmo quando usada em concentrações baixas, com aplicações industriais de 0,5% a 4% em peso [24]. Devido a essas propriedades de aumento de viscosidade, plasticidade, capacidade de inchamento e de troca catiônica, a bentonita pode ser utilizada desde a reciclagem de papel até para estanqueidade de poços de perfuração de petróleo. Entretanto, este material deve ser usado como aditivo, em pouca quantidade e não como matéria-prima constituinte, pois irá retrair após a saída da água, podendo causar trincas e poros, se não for bem dispersa na matriz cerâmica.

A magnitude do inchamento da bentonita depende da natureza dos cátions trocáveis, por exemplo, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup> ou Mg<sup>+2</sup> e da natureza da solução em que a bentonita é adicionada, normalmente água e demais compostos cerâmicos [25]. Ainda, depende da temperatura em que foi adicionada na matriz cerâmica e também do tempo de hidratação [26]. A bentonita mais comum é a cálcica, mas a sódica também tem ocorrências, principalmente nos Estados Unidos. A sódica apresenta maior capacidade de inchamento, da ordem de 35 ml/2g de acordo com o ensaio da norma ASTM D5890, enquanto a cálcica apresenta valores próximos a 10 ml/2g [27].

#### 2.1.3 Produtos sanitários

Uma indústria que produz cerâmica branca e por vezes utiliza bentonita como aditivo na formulação do corpo cerâmico e até no esmalte, é a indústria dos sanitários. Os produtos sanitários abrangem os objetos que fazem parte do banheiro e/ou da cozinha de uma habitação tradicional, as chamadas louças sanitárias, como cubas e bacias.

A indústria da cerâmica sanitária no Brasil se fortaleceu no final da década de 1960, com uma produção de ~2 milhões de peças que foi intensificada para ~21 milhões em 2008, correspondendo a um faturamento anual na ordem de R\$ 1,8 bilhões. Em 2010, existiam 17 fábricas em operação, distribuídas em 8 estados, concentradas em 2 grupos que representam 65% da produção, o nacional com a marca Deca pela empresa Duratex S.A., hoje denominada Dexco S.A, e o Grupo espanhol Roca, com as marcas Roca, Celite, Incepa e Logasa [28]. Em 2019, o Brasil estava entre os cinco maiores produtores mundiais de louças para banheiros, com 26 unidades fabris de médio a grande porte, distribuídas em 8 estados, com produção anual de ~22 milhões de peças [29].

O processo produtivo tradicional para a fabricação de louças sanitárias é a colagem de barbotina, em que a barbotina cerâmica, composta majoritariamente por argila, caulim, quartzo e feldspato, é vazada em um molde de gesso poroso capaz de filtrar a água por capilaridade e formar a parede da peça em contato direto com o molde. Quando a parede atinge a espessura desejada, o restante da barbotina é drenado por gravidade e o molde é pressurizado para garantir a compactação da parede da peça [3].

Dentro do molde, uma quantidade de água da peça evapora, o que é suficiente para retraí-la e descolar as suas paredes da superfície do molde. O produto é então retirado do molde, ainda com um elevado percentual de umidade, baixa resistência mecânica e pode sofrer deformação plástica devido ao próprio peso. A etapa seguinte é descrita como secagem, em que a peça tem sua umidade diminuída para próximo a zero de forma lenta e gradual para que não ocorra formação e propagação de trincas de secagem. Com a umidade baixa, a peça poderá ser esmaltada e então, entrará no forno túnel para passar pelo processo de sinterização [30].

O corpo principal de um produto sanitário é normalmente composto por 4 moldes: as laterais direita e esquerda, uma parte inferior e outra superior. Porém, de acordo com a complexidade da peça, pode ser necessário um maior número de moldes. Por exemplo, para a bacia sanitária ilustrada na Figura 5 é necessário a produção de 11 moldes, considerando os 4 principais, além dos moldes da argola, parte responsável pela lavagem dos dejetos e os tacelos, moldes postiços para a sifonagem dos dejetos, mas que não são produzidas com o corpo devido às dificuldades de drenagem e destacamento. Cada parte da peça é feita no seu respectivo molde e depois colada ainda no estado verde [2]. Figura 5 – Moldes de gesso para a colagem de barbotina de uma bacia sanitária: B - Bacia Sanitária; 1 e 2 - Laterais; 3 - Parte inferior; 4 - Parte Superior; 5 a 7 – Argola; 8 a 11 - Tacelos.



Fonte: do Autor.

Um dos fatores limitantes da colagem de barbotina para a produção de louças sanitárias é o uso de mão de obra intensiva, já que os processos de abertura e fechamento do molde, acabamento da peça e transporte ao longo das fases do processo é feito pelo esforço físico do operador. Isso faz com o que o processo seja lento e não garanta a total reprodutibilidade da peça, visto que cada operador pode manuseá-la de uma forma diferente. Ainda, há uma mão de obra específica para as etapas iniciais do processo, como a confecção dos protótipos físicos das peças, que dispendem muito tempo e são pautadas na habilidade do modelador, normalmente adquirida após anos de experiência na indústria [4].

Além disso, é necessário um grande espaço físico, para posicionar todas as matrizes que darão origem aos moldes, o estoque dos moldes de gesso durante a secagem, as bancas de colagem e também um local para a secagem das peças antes de serem esmaltadas. Também, não é possível produzir peças com *design* arrojado e estruturas vazadas, pois a peça a verde não é capaz de suportar o próprio peso e a confecção do molde com detalhes e nervuras é pouco assertiva.

Nesse contexto de formatos inovadores de produtos sanitários no Brasil, já existem algumas peças que apresentam um *design* diferenciado. Por exemplo, já foram lançados na maior feira de Construção Civil do país, a Expo Revestir, um chuveiro em polímero e um misturador de mesa em metal produzidos em impressão 3D com um *design* único. Inclusive, o chuveiro feito em 3D ganhou o prêmio *IF Design Award* 2018, na categoria produto de banheiro, como o primeiro chuveiro desenvolvido em impressão 3D no mundo [31]. Já o misturador de mesa apresenta um *design* com redes e tem como diferencial um jato de água que sai no formato das tramas do próprio misturador [32]. Enquanto isso, na produção tradicional de colagem de barbotina de louças sanitárias ainda não é possível produzir peças com as mesmas estruturas abertas dos polímeros e metais, alcançando apenas diferentes texturas, que exigem muito cuidado na produção do molde de gesso e no acabamento da peça a verde. Por exemplo, uma cuba com textura em alto relevo nas laterais foi lançada em 2020 com um valor comercial acima de R\$ 1.000,00 [33]. Os produtos citados estão ilustrados na Figura 6.

Figura 6 - Produtos sanitários com *design* diferenciado a) Chuveiro polimérico 3D b) Misturador metálico 3D c) Cuba cerâmica com textura em alto relevo.



Fontes: [31], [33], [34]

Em outros países, como por exemplo na Alemanha, já é possível produzir cubas de banheiro com um *design* diferenciado por meio da técnica de manufatura aditiva com uma cama de pó e um ligante, chamada *binder jetting*, utilizando a areia como a principal matéria-prima. Estas cubas já possuem diferentes dimensões e formatos, desde as

circulares com até 43 cm de diâmetro, ilustrada na Figura 7, até as cubas ovais com 60 cm, com um valor para o consumidor final de aproximadamente 1.345€, uma estimativa superior a R\$ 8 mil [35]. Esses exemplos demonstram que ainda há um grande nicho de mercado a ser explorado na manufatura aditiva de produtos cerâmicos para banheiro.



Figura 7 - Cuba Korall produzida via Manufatura Aditiva.

Fonte: [35]

### 2.2 Manufatura aditiva

O termo manufatura aditiva (MA) refere-se ao processo de união de materiais para obtenção de peças a partir de dados de modelos 3D, geralmente camada por camada, diferentemente das técnicas de manufatura subtrativa e formativa. Popularmente, o termo MA também é conhecido como impressão 3D (*3D Printing*) [36]. Quando surgiu, a manufatura aditiva era utilizada apenas para produção de protótipos, chamada de prototipagem rápida, com o objetivo de promover a visualização física de algo que estava sendo desenvolvido e, portanto, ainda apresentava pouca precisão dimensional e funcional. Entretanto, com o avanço da tecnologia, foi possível aprimorar as tolerâncias dimensionais, a fidelização da forma e garantir que a peça se tornasse funcional, podendo ser aplicada no produto final e não apenas como protótipo. Isso fez a manufatura aditiva crescer em diversas áreas tecnológicas, desde a confecção de peças

poliméricas robustas para fuselagem de aviões, a materialização de pequenos fetos para auxiliar no diagnóstico de gravidez de risco na medicina, até a reprodução de artefatos históricos no campo da arqueologia [37].

As principais vantagens da manufatura aditiva são a sua capacidade de produzir peças com *design* complexo e acabamento superficial uniforme, aliada a alta precisão dimensional, na ordem de micrometros, o que não seria possível com técnicas tradicionais, como a conformação plástica. A agilidade no processo de MA é outro diferencial, pois com o controle das variáveis do processo na própria impressora 3D e no software de fatiamento, é possível alterar a rota de impressão em tempo real, enquanto nas técnicas de conformação tradicional, essas variáveis não são facilmente intercambiáveis durante o processamento. Além disso, os produtos podem ser customizados de acordo com o cliente, como é o caso de implantes ósseos que apresentam compatibilidade com um único indivíduo.

O sistema de manufatura aditiva inclui não apenas a máquina em si, mas também o software de controle desta máquina e o software de fatiamento responsável pela interface entre o modelo 3D digital e a peça impressa. O desenho da peça pode ser digitalizado a partir de uma peça já existente, como na engenharia reversa ou originado do conceito de uma ideia de produto e projetado em um software CAD (*Computer-Aided Design* - projeto auxiliado por computador). Independente da origem da criação do desenho, o arquivo gerado é no formato .stl (*STereoLithography*), traduzido como linguagem de superfície triangularizada, visto que uma malha de triângulos representa o modelo 3D da peça. Também existem outros formatos como o .amf (*additive manufacturing format*) que podem ser usados para equipamentos específicos, porém o .stl é o mais comum.

Após a geração do arquivo .stl no software CAD, este é inserido no software de fatiamento (*slicing*). O fatiador é um conjunto de algoritmos de geometria computacional que é capaz de converter uma geometria 3D do arquivo .stl em uma série de comandos de movimento (*toolpath*) que a máquina de impressão deverá percorrer. O fatiamento ocorre pela intersecção de um plano horizontal do arquivo .stl e o contínuo movimento

do plano vertical ao longo da altura da camada até que toda a peça tenha sido fatiada [38]. A Figura 8 ilustra essas etapas.

Figura 8 – Etapas do fatiamento de uma xícara a) Desenho CAD b) Arquivo .stl c) Intersecção de um plano horizontal no arquivo .stl d) Secção transversal após o fatiamento.



Fonte: [39].

Em algumas máquinas esse software já está embutido na sua configuração e pode ser acessado diretamente na tela inicial, enquanto em outras é necessário trabalhar com o software em um computador separado e inserir os dados na máquina de impressão 3D via cabo, dispositivo USB ou cartão de memória SD [40].

No software de fatiamento é necessário definir os parâmetros de impressão, além das configurações da impressora 3D, como tamanho de mesa e máxima altura alcançada. Além de informar qual o *firmware*, também chamado de G-Code *flavour*, que representa o tipo de configuração que controla todas as atividades da máquina. O *firmware* é responsável por converter movimentos lineares em pulsos eletrônicos precisos que serão seguidos pelo motor do cabeçote da impressora 3D para formação da peça. Os *firmwares* mais comuns são o Marlin, Repetier e Ultimaker, e são definidos pelo fabricante da impressora 3D no momento da sua concepção [41].

Com o arquivo fatiado, normalmente no formato G-Code, inserido na máquina, os primeiros movimentos para reconhecimento da mesa de impressão, a origem e os eixos x, y e z são efetuados, garantindo o correto posicionamento do cabeçote de impressão. Com todos os parâmetros definidos, o processo de impressão é então iniciado e a peça começa a ser construída. Com o término do processo, é preciso retirar a peça da mesa de impressão 3D. Dependendo da complexidade geométrica da peça e da técnica de

impressão utilizada, pode ser necessário o uso de suportes para apoiar algumas partes da peça. Estes precisam ser projetados no software de fatiamento para serem produzidos durante a impressão. A retirada dos suportes é tratada como uma etapa de pós-processamento e pode ser simples, desde o descolamento da mesa de impressão, até a diluição de filamentos solúveis, ou mais complexo, como o jateamento com ar comprimido ou ainda a usinagem em máquina CNC (*Computer Numerical Control* - Controle numérico computadorizado).

Com a peça limpa, esta já pode ser usada diretamente ou dependendo da aplicação, pode passar por um processo de pintura e tratamento térmico ou ser montada a uma outra peça para compor o produto final. De uma forma geral, o passo a passo da manufatura aditiva mencionado acima, representado na Figura 9, é aplicado para todas as técnicas de MA, mesmo que cada uma tenha sua particularidade em certas etapas do processo [5].



Figura 9 - 8 passos básicos para a confecção de uma peça via manufatura aditiva.

Fonte: Adaptado de [5].

#### 2.2.1 Manufatura aditiva em cerâmicas

O estudo de MA para o campo das cerâmicas ainda está no início da sua maturidade tecnológica quando comparada aos metais e polímeros, porém, já existe uma grande quantidade de técnicas sendo desenvolvidas ao redor do mundo. Cada técnica se diferencia principalmente pelo princípio de formação e união das camadas até a densificação da peça final, como fusão, cura ou sinterização [42]. O material cerâmico original pode estar em diferentes formas, como em pó seco, pasta ou suspensão, ou até líquido, como as resinas fotocuráveis com finas partículas cerâmicas. As matérias-primas consistem em compostos com alta pureza, como zircônia, alumina, hidroxiapatita,  $\beta$ -tricalcio fosfato ( $\beta$ -TCP) para aplicações biomédicas, ou carbeto de silício (SiC) e nitreto de silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) para engrenagens, e também titanato zirconato de chumbo (PZT) em transdutores [7].

O tipo de técnica e a respectiva matéria-prima irá influenciar diretamente na porosidade e resistência mecânica da peça final. Cada configuração de máquina e seu cabeçote também apresentam resolução e precisão conforme cada tipo de peça. Além disso, existem os custos atrelados a estas matérias-primas, a máquina e as licenças dos softwares de desenho e fatiamento, de acordo com cada técnica [28].

Um exemplo de manufatura aditiva para cerâmicas é o jato aglutinante (*binder jetting*) em que uma camada de pó cerâmico é depositada seguida de uma camada de *binder* (ligante) polimérico líquido, os quais são específicos para cada tipo de pó cerâmico [44]. O *binder jetting* é utilizado para produzir estruturas porosas, desde pequenos *scaffolds* para aplicações biomédicas até cubas para banheiro da ordem de centímetros, como ilustrado anteriormente na Figura 7 [45]. Um fator importante nessa técnica é a remoção da peça na impressora 3D, já que esta fica submersa no pó remanescente e precisa ser limpa por meio de jateamento com ar comprimido ou manualmente com um pincel para peças mais delicadas [7].

Ainda nesse segmento, há a sinterização seletiva a laser (SLS - Selective Laser Sintering) e a fusão seletiva a laser (SLM – Selective Laser Melting). Nos dois processos

o pó cerâmico é seletivamente sinterizado através de laser, porém na segunda é empregada uma maior quantidade de calor, ao ponto de fundir o pó cerâmico e, portanto, promove uma densificação mais rápida da peça. Como ambas as técnicas envolvem o uso de laser, o custo atrelado a máquina é alto, quando comparado as demais técnicas [46].

Além disso, existem as técnicas que utilizam líquidos viscosos ao invés do pó. Por exemplo, a estereolitografia (SLA - *Stereolithography*) utiliza resinas líquidas de epóxi com partículas cerâmicas e é curada via luz ultravioleta [47]. Ao contrário das técnicas que utilizam pó, na SLA o material ao redor da peça é líquido e, portanto, o material de suporte é construído junto com a peça e precisa ser removido após a impressão 3D. Por outro lado, esta apresenta maior densificação após a sinterização do que as peças produzidas com pós cerâmicos [48].

Outra técnica que envolve uma suspensão cerâmica com ligantes poliméricos ao invés do pó seco é a deposição de barbotina em camadas (LSD – *Layer-wise slurry deposition*). Nesta técnica uma camada de barbotina é depositada na mesa de impressão por uma *doctor blade* e em seguida uma fonte de calor, como o laser, é utilizado para secar e unir as partículas, garantindo uma maior resistência mecânica a verde. Após a impressão completa da peça, esta é removida da mesa de impressão pela dissolução do pó remanescente em água e inserida em um forno para inicialmente remover os ligantes poliméricos a 800°C e posterior sinterização da peça cerâmica a 1600°C [49]. Essa técnica é utilizada para a manufatura de objetos de cerâmica branca, principalmente porcelanas, como pequenas engrenagens e torres de xadrez [50].

Uma das categorias de MA mais conhecida é a baseada em extrusão, pois devido a sua simplicidade no processamento, é muito utilizada. Esta consiste na deposição camada por camada de material por meio de um bico extrusor, com baixo custo de maquinário e dos materiais de alimentação [36]. A chamada *Fused Deposition Modeling* (FDM) ou modelagem de deposição fundida, originalmente empregada para materiais poliméricos, vem se expandindo para outros materiais, desde que sua patente foi liberada em 2010. No contexto dos materiais cerâmicos, existe a Deposição fundida de cerâmica (FDC – *Fused Deposition of Ceramics*) com a mistura de um polímero ao material cerâmico para obtenção do filamento. O processo de FDC envolve a análise da composição do polímero termoplástico, como o álcool polivinílico (PVA) ou poliácido láctico (PLA), a fabricação do filamento com o material cerâmico, normalmente biocerâmicas como a hidroxiapatita, seguida da impressão da peça pelo aquecimento do filamento no bico extrusor [51]. Após a confecção completa da peça, ainda é necessário remover o polímero e sinterizar o corpo cerâmico, o que acarreta uma porosidade residual da peça, similar ao que acontece nas técnicas de *Binder Jetting* e *LSD* [43].

Outra técnica de MA para cerâmicas via extrusão é o *Direct Ink Writing* ou apenas *Direct Writing* (DW), também chamada de deposição direta de pasta. Entretanto, no DW não há a fusão propriamente dita como no FDC, já que o material cerâmico viscoso não precisa ser moldado como filamento, pois já está em forma de pasta e consegue ser extrudado sem aquecimento [46]. Portanto, diferentemente do FDC, não há gradientes térmicos envolvidos no DW, o que faz da extrudabilidade da pasta cerâmica a principal característica a ser analisada, além de tornar o custo da máquina e da preparação do material muito menor [52].

Existe outra técnica muito similar ao DW, chamada de *Robocasting*, em que a pasta também é extrudada pelo bico, mas normalmente essa técnica envolve peças com maiores dimensões e o uso de materiais cimentícios, como cimentos e argamassas [53]. No universo da construção civil, o conceito de construção 3D envolve desde a crescente produção de fachadas de prédios [54] até projetos visando o futuro, como a construção de uma casa completa ou moradias em ambientes extraterrestes como na Lua ou em Marte [55].

A comparação das principais características das técnicas de MA para cerâmicas citadas acima está descrita na Tabela 1 e alguns dos seus respectivos produtos, considerando o atual tamanho obtido, estão ilustrados na Figura 10.
Técnica de	Forma do	Precisão	Custo do	Tamanho dos		
MA para	material	dimensional	sistema	produtos obtidos		
cerâmica	cerâmico		completo			
Binder jetting	Pó	Média	Alto	Médio		
SLS/SLM	Pó	Alta	Alto	Pequeno		
SLA	Resina	Alta	Alto	Pequeno		
LSD	Barbotina	Média	Médio	Pequeno		
FDM/FDC	Filamento	Média	Baixo	Pequeno		
DW	Pasta	Baixa	Baixo	Médio		
Robocasting	Pasta	Baixa	Médio	Grande		

Tabela 1 - Comparação das técnicas de Manufatura Aditiva para Cerâmica.

Fonte: Adaptado de [7], [56]





Fonte: [45]-[47], [50], [51], [54], [55], [57], [58]

#### 2.2.2 Deposição direta de pasta

Como descrito na Tabela 1, a técnica de deposição direta de pasta ou DW, é capaz de produzir objetos com médio porte, atrelado ao baixo custo de maquinário, já que a peça é criada sem a necessidade de fontes de laser ou ligantes poliméricos específicos. Outra vantagem dessa técnica é que ela proporciona a confecção de peças com *design* orgânico em que não há uma forma definida, com paredes curvas e linhas entrelaçadas, trazendo o atributo de personalização do produto de acordo com o desejo do usuário. Portanto, essa foi a técnica selecionada como foco deste trabalho e uma análise mais detalhada está descrita a seguir.

Da mesma forma que o processo genérico de MA, as primeiras etapas da deposição direta de pasta consistem no desenho da peça e o posterior fatiamento, nos respectivos softwares, para que o arquivo seja adicionado à máquina e possa ser impresso em 3D. Entretanto, a forma de impressão é diferente, já que o processo começa pela inserção da pasta cerâmica dentro do reservatório, para garantir um abastecimento constante de pasta durante a impressão. Na sequência, é aplicado pressão na pasta, a qual é empurrada através do bico extrusor, fazendo com que a camada seja depositada sobre a mesa de impressão.

A máquina possui um eixo de coordenadas tridimensionais x, y e z com origem no ponto (0,0,0) para posicionar o cabeçote de impressão no centro da mesa de impressão e movimentá-lo durante a deposição de cada ponto de material ao longo do processo de impressão. A menos que especificado de outra forma pelo fabricante da máquina, o eixo x representa a parte horizontal da superfície da máquina e a direção positiva é executada da esquerda para direita. De forma análoga, o eixo y na direção positiva descreve os movimentos de frente para trás da máquina, vista pela frente. Já o eixo z é perpendicular ao plano das camadas e representa o movimento de subida do cabeçote da máquina na direção positiva, provocando o empilhamento das camadas durante a impressão [5]. Uma representação do processo de deposição direta de pasta está ilustrada na Figura 11.



Figura 11 - Representação esquemática da deposição direta de pasta.

Fonte: Adaptado de [1].

Existem algumas opções comerciais de extrusoras 3D para cerâmicas, tanto internacionais como nacionais, ilustradas na Figura 12. Por exemplo, na Itália há o fabricante WASP que comercializa máquinas delta, como a WASP 2040 *Clay* com fabricação de peças de até 40 cm de altura, no valor de ~3.000 €, aproximadamente R\$ 18 mil [59]. Inclusive, já existem projetos com fabricação de moradias eco-sustentáveis a base de materiais argilosos com extrusoras Crane WASP capazes de imprimir mais de 50 m², com valor a partir de 132.000 €, ~R\$ 792 mil [60]. No Brasil também há um exemplo de sistema de deposição direta de pasta produzido pela empresa DuraPrinter, com as extrusoras da série E, com capacidade de criação de peças de até 60 cm de altura [61]. Por exemplo, a extrusora com até 36 cm de altura possui um custo aproximado de R\$ 18 mil e conta com um bico extrusor de 4 mm. Vale ressaltar que os dados de custo informados acima são referentes ao ano de 2018.

Figura 12 - Impressoras 3D via deposição direta de pasta de diferentes fabricantes a) WASP b)DuraPrinter.



Fonte: [59], [61]

Independente do fabricante, o sistema completo das impressoras 3D de deposição direta de pasta deve apresentar um empurre contínuo da pasta cerâmica, por meio da pressão de um pistão ou da rotação contínua de uma rosca até o bico extrusor para garantir o mesmo fluxo de material durante a impressão. O bico extrusor determina o diâmetro do filamento e o formato da camada depositada. Por exemplo, se o diâmetro do bico for grande, mais material será depositado e a impressão será feita em menor tempo. Entretanto, a precisão dimensional e o acabamento superficial da peça serão menores, já que o controle da deposição do material é prejudicado e, assim, as camadas da peça serão mais aparentes. Além do diâmetro, o formato do bico também é relevante, pois por exemplo, bicos cônicos requerem menores pressões de extrusão do que os cilíndricos. Portanto, a escolha do bico é um fator importante para garantir a fidelidade da peça impressa em relação ao desenho projetado no software CAD [5].

Uma variável essencial para a impressão correta da peça é a pasta cerâmica e mais especificamente a sua plasticidade, a qual também pode ser denominada de consistência ou extrudabilidade [62], representando a facilidade de saída da pasta através do bico extrusor para a formação de camadas [53].

#### 2.2.3 Extrudabilidade da pasta

A plasticidade em corpos cerâmicos a base de argila é definida quando esse corpo cerâmico mantém a sua forma, mesmo após a retirada da pressão exercida. Dessa forma, quanto maior a plasticidade de um material cerâmico, maior será a sua capacidade de se deformar sem romper [63].

Os sistemas com características de sólidos elásticos e de líquidos viscosos são chamados de viscoelásticos ou viscoplásticos. Os estados de consistência de um sistema viscoplástico em função do teor de líquido, usualmente a água, estão ilustrados na Figura 13. A menor concentração de água contempla os materiais na forma de pó, representando um sólido ideal, enquanto o maior teor de líquido é identificado pela barbotina, uma suspensão de pequenas partículas cerâmicas na água. Os estados intermediários de grânulos, corpo plástico e pasta evidenciam a variação na resistência aparente ao cisalhamento, diretamente relacionada à viscosidade, em função do teor de água, com o maior valor para o corpo plástico [13].



Figura 13 - Estados de consistência de um sistema viscoplástico.

Concentração de líquido no corpo

Fonte: Adaptado de [62].

No início da curva a água funciona como um aglomerante para transformar os pós em grânulos, até que ela passa a atuar como um lubrificante, facilitando o movimento relativo entre as partículas. Essas variações no teor de água são definidas como o limite plástico, em que há o mínimo de água necessário para moldar o corpo cerâmico sem fraturar, e o limite líquido com o máximo de teor de água que o corpo consegue manter a sua forma sem escoar. Ainda, a diferença no teor de água entre esses dois limites, relacionada a massa seca do corpo cerâmico, é definida como o índice de plasticidade [62].

Dessa forma, é possível correlacionar o estado de consistência com o processamento da cerâmica para garantir a geometria final e a funcionalidade da peça. Por exemplo, a conformação a seco representa os materiais cerâmicos na forma de pós e grânulos com 3 – 7% de água, já a conformação plástica com o corpo plástico e a pasta entre 14 – 30% de água, e por último a conformação semi-líquida com a barbotina com valores superiores a 40%. Por exemplo, a pasta cerâmica tem um menor teor de água e uma maior viscosidade do que a barbotina, o que a torna aplicável para o processo de extrusão, enquanto a barbotina requer mais água para ser absorvida pelo molde de gesso na colagem [64].

É importante lembrar que a água facilita o processamento, porém, a sua retirada é necessária para garantir a densificação completa do corpo cerâmico durante a sinterização, o que pode causar trincas e fraturas. Dessa forma, é interessante utilizar outros meios para adequar a trabalhabilidade da pasta cerâmica, como os aditivos poliméricos ou outras matérias-primas cerâmicas em menor escala, como a bentonita.

Assim, no processo de deposição direta de pasta, a pasta cerâmica deve ter sua viscosidade controlada de acordo com o sistema de impressão 3D, já que por exemplo, uma baixa viscosidade da pasta faz com que o material escoe logo após a impressão, enquanto uma viscosidade alta torna necessária uma alta pressão de extrusão, além de tornar o entupimento do bico extrusor mais susceptível, o que pode impactar na precisão dimensional da peça. Geralmente uma pressão de extrusão da ordem de 4 a 12 bar é capaz de extrudar pastas cerâmicas com 10 a 27% de umidade [64]. Ainda, a pasta deve ser homogênea para sair do pequeno bico extrusor e formar um filamento liso e sem

irregularidades, pois no caso de rugosidades, bolhas de ar podem ficar presas e impedir a adesão da camada subsequente [65].

Além disso, é necessário manter a umidade da peça constante durante toda a impressão, pois cada nova camada de material extrudado deve se unir a camada anterior para que a peça seja coesa e sem falhas. À medida que a peça vai sendo impressa, as primeiras camadas começam a secar e a peça vai adquirindo resistência. Se houver um gradiente de secagem na peça, pode ocorrer a delaminação das camadas, o que consequentemente, reduz a resistência mecânica da peça final [66]. Dessa forma, controlar não apenas as características da pasta, mas também a velocidade de impressão e outros parâmetros de fatiamento, podem fazer com que a peça se mantenha robusta até o final da impressão.

#### 2.2.4 Parâmetros de impressão

Com o desenho da peça em formato .stl inserido no software de fatiamento é possível definir os parâmetros de impressão, para que o cabeçote extrusor construa a peça conforme o especificado pelo usuário. A primeira etapa do fatiamento é reconhecer o perímetro da peça, como o limite máximo, além do desenho interno, caracterizando o limite mínimo. O espaço entre os limites máximo e mínimo é denominado preenchimento (*infill*). Existem diferentes modelos de preenchimento, exemplificados na Figura 14, como o concêntrico e o linear, que são os mais comuns, até o de ondas e o randômico, que podem ser customizados por meio da alteração do algoritmo de fatiamento [38].



Fonte: [38].

A densidade de preenchimento também é relevante, já que representa o espaçamento entre cada filamento depositado. Por exemplo, um preenchimento de 100% significa que a peça será maciça, enquanto um de 50% terá metade do peso previsto. Dessa forma, esses parâmetros estão diretamente relacionados a retração da peça após a sinterização, visto que quanto menor for a densidade de preenchimento, menor a quantidade de material depositado e maior a quantidade e tamanho de poros, o que resultará em maior retração. Consequentemente, as peças com maior densidade de preenchimento também apresentam maior resistência mecânica devido a menor porosidade [67].

Além do tipo e densidade do preenchimento, existem outros parâmetros importantes na deposição direta de pasta, como o fluxo de material (*flow*), a velocidade de impressão, espessura e altura de camada [68]. O *flow* representa o fluxo de pasta que sai pelo bico para formar o filamento e tem influência da configuração do cabeçote e do empurre de pasta. Em relação a velocidade de impressão, quanto maior for o seu valor, mais rápido será o processo de impressão, porém menor será a precisão dimensional da peça [53]. Ainda há diferentes tipos da velocidade, como a velocidade de viagem (*travel speed*), que representa o movimento do cabeçote enquanto não está imprimindo e também a velocidade de retração, relacionado a retração do filamento antes de iniciar o movimento de viagem para evitar que saia filamento onde não há preenchimento.

Quando o fluxo de material e a velocidade de movimentação do cabeçote se mantêm constante durante o processo, o material extrudado apresenta o mesmo diâmetro de saída e forma camadas homogêneas [6]. Se a pasta cerâmica não estiver com a plasticidade adequada, poderá sair do bico com a espessura desejada, porém, a camada subsequente pode comprimi-la, o que irá reduzir sua altura e aumentar a largura.

Outro ponto importante na deposição direta de pasta é a adesão superficial das primeiras camadas, o que está diretamente ligada ao tipo de mesa de impressão, pois se esta for áspera ou tiver algum tipo de imperfeição, a camada de pasta não irá aderir corretamente [52]. Para facilitar essa adesão também é possível ajustar as configurações do fatiamento para imprimir algumas camadas de sacrifício, as quais serão descartadas no final da impressão. Há 3 tipos principais de adesão, representados na Figura 15, em que a *skirt* (saia) representa uma camada afastada da peça, o *brim* são camadas aderidas a peça de forma concêntrica e ainda o *raft*, as quais também são conectadas a peça, mas de forma aleatória. Ainda existe a possibilidade de criar mais camadas de fundo, que são as interfaces entre a mesa de impressão e primeira camada para melhorar a adesão inicial, além das camadas do topo e da superfície externa final da peça, para evitar qualquer tipo de falha de filamento na borda da peça [69].



Figura 15 - Tipos de adesão da peça a mesa a) Skirt b) Brim c) Raft.

Fonte: [69]

Ainda no começo da impressão a máquina considera o ponto inicial como o local onde o bico está e o ponto final onde o bico para quando termina a volta completa da camada. Quando o ponto inicial e final tem a mesma coordenada e esse movimento é repetido até o final da peça, forma-se uma costura ou linha de junção, caracterizando um defeito aparente na peça [70]. Esse defeito pode ser minimizado através da configuração aleatória, ou definida em um local específico para depois ser removido na etapa de pós processamento.

Durante a impressão também é importante controlar parâmetros externos, como a umidade relativa e a temperatura ambiente, pois a peça pode sofrer influência direta dessas condições ambientais. Além disso, vale ressaltar que ao final da impressão a peça deve ser compacta e resistente o suficiente para ser manuseada, porém, ainda não está completamente densificada. Nessa fase, o produto é chamado de verde ou cru e representa a etapa de transição entre a pasta crua e o produto final completamente densificado após a sinterização [2].

# **3 OBJETIVOS**

Este trabalho tem como objetivos:

- Otimizar a extrudabilidade de uma pasta cerâmica comercial para o processo de manufatura aditiva via extrusão;
- Adequar o sistema de impressão de uma impressora 3D comercial em um ambiente semi-industrial;
- Aperfeiçoar o fatiamento de uma miniatura de cuba sanitária para a deposição direta de pasta;

# 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados neste trabalho foram avaliados por meio da caracterização básica, comportamento de extrusão aplicado na impressão 3D com posterior sinterização e análise visual, conforme está descrito nos tópicos a seguir.

## 4.1 Caracterização básica dos materiais

O material foco deste trabalho foi uma pasta cerâmica comercial denominada Print EZ, Imerys, França, desenvolvida para esse sistema de impressão 3D, denominada de Pasta. Esta pasta foi comercializada dentro de uma embalagem de plástico para manter a umidade, a qual também conta com um êmbolo na parte traseira para acoplar no reservatório de pasta da impressora 3D, conforme ilustração da Figura 16. Foram recebidos 4 cartuchos com 4 kg de pasta com uma umidade de 23%.

Figura 16 - Pasta a) Embalagem vista frontal b) Embalagem vista inferior - detalhe para o êmbolo.



Fonte: do Autor.

Para garantir a mesma condição para as caracterizações iniciais, uma amostra da pasta foi retirada do recipiente plástico e seca em uma estufa da marca Ethik a 100°C por no mínimo 6 h. Após a secagem, foi desaglomerada com pistilo e almofariz para adquirir a consistência de pó e peneirada em malha #60 (250 µm).

Com o objetivo de otimizar a extrudabilidade da pasta cerâmica, foi utilizada uma bentonita, com nome comercial Cloisite Na<sup>+</sup> com origem nos Estados Unidos [71], a qual também foi seca e peneirada. Dessa forma, foram realizadas as caracterizações a seguir, tanto para a pasta, quanto para a bentonita, para que posteriormente fosse correlacionado os resultados com as propriedades e comportamentos de cada material.

## 4.1.1 Potencial de inchamento da bentonita

Para avaliar o potencial de inchamento da bentonita foi realizado o procedimento de acordo com a ASTM D5890 [72]. Esta norma indica que 2 g de bentonita seca a 105°C devem ser adicionadas em uma proveta com 100 ml de água. Essa adição deve ser de forma lenta e gradual, com incrementos de 0,1 g para que a bentonita consiga reagir com a água e depositar no fundo da proveta. Após a adição completa da bentonita, deve ser aguardado pelo menos 16 horas para medir o volume total da bentonita. O material que apresentar maior valor na escala volumétrica, representará o maior potencial de inchamento. A unidade de medida é estabelecida como ml/2g.

#### 4.1.2 Fluorescência de raios X

Para determinar a diferença na composição química da pasta cerâmica e da bentonita foram realizadas análises químicas por fluorescência de raios X (FRX). Essa análise se baseia em bombardear a amostra com raios X, causando ejeção de elétrons de camadas internas dos átomos. Isso faz com que os elétrons das camadas externas mais próximas decaiam para esses níveis vagos, emitindo energia na forma de raios X. Estes possuem energias características dos elementos que os emitem e intensidades que podem ser relacionadas às suas concentrações na amostra [73].

Os teores foram determinados em amostra prensada do pó, na calibração STD-1, relativa à análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em espectrômetro de fluorescência de raios X, marca Malvern Panalytical, modelo Zetium. O limite de quantificação deste aparelho é de 0,01%.

Durante a preparação da amostra para o ensaio de FRX, também foi feita a análise de perda ao fogo, em que é mensurada a quantidade de massa que a amostra perde durante a queima a 1020 °C por 2 horas. A amostra é pesada em uma balança, antes e após a queima, e, posteriormente, calcula-se a porcentagem de massa perdida [74].

#### 4.1.3 Difração de raios X

Para determinar as fases cristalinas presentes nos pós cerâmicos foram realizadas análises por difração de raios X (DRX). A técnica consiste em irradiar a amostra com um feixe de raios X monocromático e medir as intensidades dos feixes difratados e seus respectivos ângulos de saída. Com esses dados, é utilizada a lei de Bragg para calcular as distâncias interplanares, com as quais se obtém a estrutura cristalina do material [75].

O equipamento é basicamente composto por uma fonte de raio X e um detector. Os ensaios foram realizados em um difratômetro Philips X'Pert - MPD, com radiação K<sub> $\alpha$ </sub> Cobre ( $\lambda$ =1,54 Å), operado em 45 kV e 40 mA, com passo de angular de 0,02°, tempo por passo de 200 s, no intervalo de 2,5° a 70°.

Para a identificação das fases cristalinas foi utilizado o software X'Pert Highscore Plus da PANalytical e a base de dados dos padrões de difração cadastrada no International Centre for Diffraction Data (ICDD).

#### 4.1.4 Granulometria a laser

Quando um feixe de luz atinge uma partícula, ele pode ser transmitido, absorvido ou dispersado. A intensidade desse feixe dispersado é proporcional ao comprimento e ao ângulo de dispersão. Dessa forma, as partículas pequenas dispersam uma pequena quantidade de luz através de um grande ângulo, enquanto partículas grandes dispersam uma maior quantidade de luz através de um ângulo menor [1]. Assim, é possível detectar todos os diferentes tamanhos de partículas para obter a curva de distribuição granulométrica. Essa curva retrata o empacotamento e uniformidade das partículas para que durante a sinterização seja possível atingir uma retração e porosidade mínima [76].

A faixa de trabalho da técnica de granulometria através de raio laser é entre 0,1 e 2500 µm, dependendo da configuração de cada equipamento. A quantidade de amostra geralmente é pequena, na faixa de até 10 g e o ensaio é destrutivo. O granulômetro a laser utilizado foi o *Malvern Series 2600 Droplet and Particle Size Analyzer*, e o meio de dispersão da pasta cerâmica foi água deionizada e Calgon (hexametafosfato de sódio Na<sub>2</sub>PO<sub>6</sub>), padrão para amostras cerâmicas. Enquanto isso, para a bentonita foi utilizado álcool isopropílico ao invés de água, para evitar o intumescimento, devia a sua capacidade de enchimento. Em ambas as amostras foi necessário o uso de ultrassom para evitar a aglomeração das partículas.

# 4.1.5 Área de superfície específica por adsorção de nitrogênio

Técnicas de medição da área de superfície específica se baseiam na adsorção de gases na superfície da partícula a baixas temperaturas. A massa do gás adsorvido é medida em função da pressão do gás em uma temperatura constante. O método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) para estimar a área de superfície específica leva em consideração a adsorção e dessorção de um gás inerte na superfície da amostra [1]. O equipamento faz a injeção de He no porta-amostra, em seguida evacua esse gás e faz uma nova injeção, com N<sub>2</sub>. Quando a pressão necessária para a expansão do N<sub>2</sub> para o porta-amostra difere da utilizada para a expansão do He, sabe-se que houve adsorção do gás na superfície da amostra. Com esses dados é possível calcular, com a equação de BET, a área de superfície específica da amostra.

Para isso, é necessário que não haja nenhuma espécie adsorvida na superfície das amostras antes do ensaio, o que foi garantido por um pré-tratamento a 100 °C para a pasta 1 e a 150 °C para a bentonita [77], a qual foi mantida sob vácuo por 18 h, em uma unidade VacPrep 061, Micrometrics. Após esse tratamento, as medidas foram realizadas no equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser, Micrometrics.

## 4.2 Extrudabilidade da pasta

Para avaliar o potencial de extrusão da pasta cerâmica foi utilizado o ensaio em reômetro capilar em que a pasta sofre uma força compressiva, desenvolvido por Benbow e Bridgwater (B&B) [14]. Este ensaio simula de forma muito fiel o processo de extrusão, em que a pasta cerâmica é inserida dentro de um reservatório e empurrada através de um bico extrusor de diâmetro constante. Este ensaio também permite utilizar bicos com diferentes diâmetros e determinar a respectiva pressão de extrusão para diversas velocidades de empurre do pistão [78], [79].

Para tanto, utilizou-se uma máquina universal de ensaios Instron, modelo 5569 com uma célula de carga de 50 kN, ilustrada na Figura 17. A extremidade do reservatório cilíndrico de pasta possui o bico extrusor, o qual deve ser inserido abaixo do pistão para que este aplique a força durante o ensaio e faça com que a pasta seja extrudada a uma velocidade constante. O controle das variáveis e geração dos gráficos foi realizado pelo software Blue Hill.



Figura 17 - Ensaio de Benbow & Bridgwater com máquina Instron.

Fonte: do Autor.

A pasta foi adicionada no reservatório de forma manual com o auxílio de um soquete metálico. Essa adição foi feita de forma lenta e gradual para que não houvesse aprisionamento de ar, o que poderia causar problemas de bolhas de ar durante o ensaio. Após o preenchimento completo do reservatório, a superfície da pasta era rasada com uma espátula para torná-la plana e homogênea. As etapas mencionadas acima estão ilustradas na Figura 18.

Figura 18 – Preparação da pasta para ensaio de Benbow & Bridgwater a) Reservatório de pasta com bico extrusor b) Adição da pasta no reservatório c) Reservatório preenchido de pasta.







Fonte: do Autor.

## 4.3 Sistema de impressão 3D

Para obter a peça impressa, é necessário projetar o modelo, fatiá-lo e configurálo na impressora 3D, como está descrito a seguir.

# 4.3.1 Projeto da peça

O desenho utilizado foi de uma cuba de apoio redonda comercial denominada L.146.17, com dimensões de produto final (após sinterização) de 360 mm de diâmetro e 150 mm de altura, com peso de aproximadamente 11,5 kg, no valor de R\$ 840,00, ilustrada na Figura 19. Como o sistema de impressão disponível não é compatível com essas dimensões, foi utilizada a miniatura deste produto, com dimensões no estado a verde de 82,3 mm de diâmetro e 34,3 mm de altura, apresentando uma escala de aproximadamente 1:4.



Figura 19 - Cuba redonda de apoio L.146.17.

Fonte: [80]

# 4.3.2 Software de modelamento CAD 3D

O software CAD utilizado para desenho e modelamento das peças a serem impressas foi o CATIA versão V5 R24 da fabricante francesa *Dassault Systemes*, ilustrado na Figura 20. Com o software foi possível fazer o modelamento 3D da miniatura, calibrar as superfícies e espessuras com cortes e renderizações para obter a geometria e textura da peça final. Após o desenho completo, o modelo 3D digital da peça foi salvo em formato .stl com tamanho de arquivo entre 0,5 MB à 2 MB e estava pronto para ser importado no software de fatiamento.





Fonte: do Autor.

## 4.3.3 Software de fatiamento e visualização do G-Code

O software utilizado para realizar o fatiamento do modelo 3D a partir do desenho .stl e gerar o arquivo G-Code foi o Ultimaker Cura versão 4.9.0. Como o software Cura foi concebido para fatiar peças poliméricas em impressoras 3D Ultimaker, foi necessário criar uma impressora 3D, um material e o perfil de impressão 3D. Para a impressora 3D foi selecionado o tipo *custom* (personalizado), já que todos os parâmetros precisaram ser definidos. Por exemplo, definiu-se o tipo de mesa como elíptico, o tamanho de mesa

e do cabeçote baseado no desenho técnico de ambos, com origem da impressão 3D no centro da mesa, além do tipo de firmware como Marlin, indicado para máquinas delta como a WASP [41].

Também foi necessário escrever o *Start* e *End* G-Code (início e final do código g) para que o software adaptasse os comandos de movimento de uma tradicional impressora de FDM com apenas movimentos em x e y para uma delta com movimento nos 3 eixos. Para tanto, foi utilizado como modelo um arquivo G-Code de um vaso ornamental chamado "*Julie Vase*" proveniente do cartão de memória da impressora 3D WASP 2040 *Clay*.

Para facilitar a visualização desses comandos do G-Code foi utilizado o software Notepad ++ versão 7.9.5 com a linguagem G-code N. Através deste software, é possível destacar através de cores quais códigos estão relacionados ao movimento do cabeçote extrusor, tipicamente representados pela letra "G" e a cor azul, enquanto os códigos com a letra "M" e a cor verde indicam parâmetros de impressão 3D, como resfriamento ou posição absoluta, conforme ilustra a Figura 21.



Figura 21 - Software Notepad++ a) Início (Start) do G-Code b) Final (End) do G-Code.

Fonte: do Autor.

Assim, os movimentos iniciais e finais da impressora foram adicionados na configuração do G-Code no software Cura. Além disso, os parâmetros relacionados a temperatura de impressão não foram selecionados, já que diferente da FDM, a deposição direta de pasta não envolve aquecimento do bico e da mesa. As

configurações da impressora 3D WASP 2040 no software de fatiamento estão ilustradas na Figura 22.

WASP 2D40						WASP 2040			
Policies			Table	95. 					Canadian 1
Printer Settings			Printhead Settings			Nugzie Settings			
ROMORTS.	206.0	10.00	8.000	10	1.1	Nami din kiyo	12		
(Cropid)	282	-	W-later	10	10.	Compatible material lat character	1.6		
21Pergint/	495.8		Frank.	19		Nutrie officer X	3.0		
Solid plans theye	Gipte		10000	10		Nexa December of Trans V.	21.0	-072	
finger at review	4		Garage Height	181		Conting Tax Number			
Heading the d			Notice all Anyders	U.		Entruder Start G-code			Tetruder End G-code
Heater to did willingly			Apply Data and officers in \$12.00	*		Constraint and the			
to-code-basis	Matter.								
Start 6-code			End-0-code						
411 Institut value HMI passalar point HMI press and raise in HMI press and raise in HMI press and raise in HMI AD press press the HMI AD press press the HMI AD press press the HMI AD press press of HMI AD press press press HMI AD press press press press press press press HMI AD press pres	e nara decision and fat. stil is ender upo ender upo ender upo a latters dos runnet Jacqui 100 access	- 11=	Safawi Hang, Safawi Hili, Safati Jea, Latang, M. 1913 gainatikang wasalawa (MI gainatikang wasalawa (MI wit teacher) (Safati (Safati )), Safati (Safati (Safati )), Safati (Safati ), Safati ), Safati (Safati ), Safati (Safati ), Safati ), Safati (Safati ), Safati ), Safati (Safati ), Safati ), Safati	off. e NET ILE y Ellamet a NULLARE T a estatupi, a	va have a bin mafter up a hin so the h				
					Class	b)			

Figura 22 – Configurações da nova impressora 3D WASP 2040 no software Cura a) Impressora (*printer*) com *Start* e *End* G-code b) Cabeçote (*extruder*)

Fonte: do Autor.

Como todos os materiais cadastrados no software Cura são poliméricos, também foi necessário criar uma classe de materiais cerâmicos e denominá-lo como Pasta 1. Para isso, foi informado a densidade da pasta como aproximadamente 1,8 g/cm<sup>3</sup> e mesmo que o material seja em pasta e não em filamento propriamente dito, foi definido o diâmetro do filamento como 1,8 mm. Ainda, foram zerados os parâmetros relacionados a temperatura de impressão, e configurada a velocidade de retração e a velocidade de resfriamento do cabeçote (*fan speed*), conforme ilustrado na Figura 23.

Materials	e farme import Export		General Settings Proteins	Materials	farme inpot Sout	
hts/des Printer: WaliiP 2040	Pasta 1		Profiles	Printer: MASP 2046	Pasta 1	
FABblum Rojsket Hiskingy HD Histo DisADEDD Invotei Lieighing DockFlair Roto 1 Conference Roto 1 Conference Roto 1 Roto 1 Conference Roto 1 Roto 1 Conference Roto 1 Conference	C bitemation Press a C Display tame C Display tame D D Display tame D D D D D D D D D D D D D D D D D D D	Conferina Conferina Conferina Conferina Conferina Conferina Conferina Conferina Sol gram		PABlotum Foreint History HD Pieto DHADED DHADED DHADED DHADED DHADED DHADED DHADED DHADED DHADED Pieto Autor J Partice	C bifurnation Primatings C bifurnation Primatings C bifurt finite Factoritum C bifurt finite Factoritum Standy, Tensentum Ratestim Speed C fin Speed C C C C C C C C C C	8 °C 8 °C 8 °C 8 00 mm 90 mm/9 200 %

Figura 23 – Configurações do material Pasta 1 no software Cura a) Informações gerais (*information*) b) Parâmetros de impressão (*print settings*).

Fonte: do Autor.

Além da impressora 3D e do material, também foi necessário configurar o perfil de impressão, pois ele define como a impressão 3D será feita. Para os testes iniciais de validação do comportamento de extrusão ideal da pasta foi utilizado um perfil denominado "WASP\_padrão", com as configurações básicas de impressão, representadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de impressão do perfil "WASP\_padrão" inseridos no software de fatiamento.

Parâmetro	Valor
Altura de camada	0,4 mm
Contornos por camada	2
Camadas topo/fundo	0
Velocidade de impressão	14 mm/s
Densidade de preenchimento	30%
Modelo de preenchimento	Cúbico

Fonte: do Autor.

A representação do software de fatiamento Cura com o desenho .stl "Miniatura da cuba", os parâmetros da impressora 3D "WASP 2040", o material "Pasta 1" e o perfil "WASP\_padrão" configurados estão ilustrados na Figura 24.



Figura 24 - Software de fatiamento Ultimaker Cura 4.9 adaptado para deposição direta de pasta.

Fonte: do Autor.

Com as configurações definidas, foi realizado o fatiamento e geração do arquivo G-Code, o que resultou na estimativa da quantidade total de camadas, tempo de impressão, peso da peça e comprimento do filamento a ser utilizado. Por exemplo, para esse perfil a peça deveria ser impressa em 01h25min, com um peso final de 80 g. Entretanto, esses valores não são exatos, já que algumas adaptações foram feitas para imprimir a pasta cerâmica, mas é uma estimativa aceitável. Com a peça fatiada é possível visualizar camada por camada sendo impressa através da configuração *preview*, ilustrada na Figura 25. Para finalizar, o arquivo G-Code era salvo no cartão SD e inserido na impressora 3D para que a impressão fosse iniciada.

Figura 25 – Fatiamento da miniatura de cuba no software Cura com perfil "WASP\_padrão". a) Imagem tridimensional b) Vista superior.





Fonte: do Autor.

### 4.3.4 Impressora 3D

A impressora 3D utilizada foi do tipo extrusora, devido ao baixo custo e facilidade de operação. O equipamento é da fabricante italiana WASP, modelo Delta 2040 Clay ano 2019, com capacidade de impressão de 20 x 20 cm de mesa e 40 cm de altura. Ao contrário das máquinas usuais de extrusão, a impressora 3D WASP mantém a mesa de impressão estacionária, enquanto o cabeçote se desloca para cima durante a deposição de cada camada.

O cabeçote é formado por uma estrutura de nylon e um servo motor que movimento uma rosca a uma determinada taxa definida no software de fatiamento para manter um fluxo constante de pasta até o bico extrusor, conforme ilustrado na Figura 26. A rosca vai até a extremidade final do cabeçote e encontra o bico extrusor. Este bico possui diâmetro de 1,2 mm e comprimento de 22,8 mm com um formato cônico. A impressão foi feita camada sob camada de forma contínua, com um ângulo de 90° entre o bico e a mesa de impressão de alumínio. A impressora 3D é aberta e, portanto, há influência direta da umidade relativa e temperatura ambiente durante a impressão.

Figura 26 - Cabeçote da impressora 3D WASP 2040 a) Visão geral b) Detalhe da rosca e do bico extrusor.





Fonte: do Autor.

Além da impressora 3D, é necessário um reservatório de armazenamento da pasta a ser extrudada. Este reservatório possuía 10,8 cm de diâmetro e 37,5 cm de

comprimento, o qual foi produzido para acoplar diretamente a embalagem plástica original da pasta com um êmbolo interno, ilustrado na Figura 16. O reservatório conta com uma face traseira para a entrada de ar comprimido que empurra o êmbolo. Para garantir a pureza desse ar comprimido, foi instalado um purificador e um secador de ar no local.

Antes de iniciar a impressão, o cartão de memória SD com o arquivo g.code era inserido no painel de operação LCD da impressora 3D, localizado na parte superior. Este painel permite um ajuste fino de alguns parâmetros de impressão. Por exemplo, é possível alterar a velocidade de impressão (*speed*), pois pode ser necessário ir mais devagar do que o definido no G-Code para imprimir regiões delicadas da peça. Também é possível alterar o fluxo de material (*flow*) durante a impressão, para aumentar ou diminuir a vazão de material do bico e evitar falhas de impressão. Além desses parâmetros, também era possível visualizar no painel LCD o tempo decorrido, a altura da peça e a porcentagem de impressão em tempo real. A configuração de todos esses itens necessários para realizar a impressão está ilustrada na Figura 27.



Figura 27 - Estrutura para impressão 3D via extrusão com máquina WASP Delta 2040 Clay.

Fonte: do Autor.

Para garantir que não houvesse pasta seca no sistema de impressão, era realizada uma limpeza após cada série de impressões. O reservatório de pasta era limpo manualmente com água, enquanto os componentes mais sensíveis como o bico extrusor e o cabeçote permaneciam em um banho de ultrassom por 1 h.

Para iniciar a operação do sistema de impressão 3D, foi utilizado o reservatório padrão (A) com a pasta dentro da embalagem plástica, porém foi observado que a partir de um certo momento parava de sair pasta do bico extrusor e a impressão era interrompida. Algumas hipóteses foram levantadas, conforme é mostrado na Figura 28. A primeira delas foi a fuga de ar comprimido para dentro da embalagem plástica da pasta, já que era visível um espaço vazio entre a extremidade da pasta e o êmbolo. A segunda hipótese foi baseada na instabilidade da pressão de ar comprimido no local, pois nem sempre foi possível alcançar a pressão mínima de 7 bar indicada pelo fabricante, com momentos em que a rede da fábrica caia até 2 bar.

Figura 28 - Dificuldades em imprimir as peças por completo a) Parada de empurre de pasta b) Fuga de ar comprimido c) Pressão de ar comprimido abaixo da sugerida.



Fonte: do Autor.

Dessa forma, optou-se por dar continuidade ao trabalho com um novo tipo de reservatório (B), o qual apresenta 10,5 cm de diâmetro e 42,5 cm de comprimento e possui um êmbolo interno. Nesse sistema, a pasta deve ser previamente preparada e inserida manualmente no reservatório, sem embalagem. Mesmo que a pasta fique em contato direto com o êmbolo não há vazamento, pois o êmbolo interno de borracha possui 2 O-rings com o mesmo diâmetro do reservatório que garante a estanqueidade do sistema. Ainda que o preenchimento seja manual e, portanto, não seja o ideal quanto

a compactação, não foi verificado o aparecimento de bolhas de ar durante a impressão. O reservatório B completo e os detalhes do êmbolo interno e do preenchimento manual estão ilustrados Figura 29.

Figura 29 - Reservatório B a) Completo b) Vazio - detalhe para o êmbolo interno c) Preenchimento manual de pasta.



Fonte: do Autor.

Além disso, para evitar essa dependência com a rede de ar comprimido e garantir o empurre constante de pasta, foi necessário desenvolver um cilindro pneumático de dupla ação em aço inoxidável com uma base de fixação e utilizar o reservatório B com o êmbolo interno, ilustrados na Figura 30. Assim, o ar comprimido não entra em contato direto com a pasta e evita qualquer problema de saída de ar junto com a pasta no bico da impressora 3D. Para controlar o empurre, há uma válvula reguladora, que quando acionada para esquerda empurra o pistão, para a direita retorna o pistão a posição inicial e no meio mantem em modo neutro, estacionário. Durante a impressão a válvula fica acionada para esquerda, garantindo o empurre constante à medida que a pasta vai sendo consumida pelo bico extrusor e construindo a peça.



Figura 30 - Cilindro pneumático a) Desenho técnico b) Equipamento instalado.

Fonte: do Autor.

Outra vantagem do cilindro pneumático é o aumento e estabilidade da pressão exercida na pasta, já que a rede de ar comprimido variava ao longo do dia devido a utilização de outros equipamentos e alcançava um máximo esporádico de 6,2 bar. Dessa forma, no novo cilindro pneumático, o ar comprimido empurra o pistão interno que tem diâmetro de 12,5 cm e representa uma força de 773 kgf. Esta força do pistão empurra o êmbolo, o qual tem um diâmetro menor, de 10 cm e, portanto, sofre uma pressão de 9,6 bar. Assim, mesmo que haja alguma variação de pressão na linha de ar comprimido, garante-se que a pasta seja empurrada com uma pressão entre 7 e 9 bar.

Para levar a pasta do reservatório até o cabeçote há uma mangueira que deve resistir à pressão do fluxo de pasta. A mangueira fornecida pelo fabricante da impressora 3D é de PTFE (politetrafluoretileno) transparente com 9,7 mm de diâmetro interno e engate rápido nas extremidades, o que favorece o fluxo de pasta, porém é muito rígida, e ao dobrar, acaba obstruindo a passagem da pasta. Logo, foram testadas outras mangueiras, como a transparente de 12,4 mm de diâmetro interno que é mais flexível, mas não suportava pressões maiores que 6 bar. Também foi adquirida outra mangueira com diâmetro maior, porém esta não pôde ser testada, pois não era transparente, impossibilitando a observação do movimento da pasta. A mangueira ideal foi a Spiraflex SPT250 reforçada com trança de fio de poliéster de 13,4 mm de diâmetro interno e 66 cm de comprimento, capaz de suportar até 17 bar de pressão [81]. Para conectar as extremidades da mangueira entre o cabeçote e o reservatório, foram utilizados

abraçadeiras e espigões em cada ponta. As mangueiras mencionadas estão ilustradas na Figura 31.



Figura 31 - Mangueiras para conduzir a pasta do reservatório até o cabeçote a) Diferentes tipos de mangueiras testadas b) Definição da mangueira SPT250 e abraçadeira.

Fonte: do Autor.

Antes de iniciar a impressão 3D, também foi necessário nivelar a mesa de impressão através de 3 parafusos localizados nas extremidades da placa de alumínio. Com o nivelamento correto, configurou-se a altura máxima de movimentação no eixo z para evitar que o cabeçote colidisse com a mesa e garantisse uma distância de apenas 0,1 mm entre o bico e a mesa para melhorar a adesão da primeira camada. Para intensificar essa aderência e garantir o completo nivelamento da mesa, foi utilizada uma placa de vidro retangular sob a mesa de alumínio e o valor ideal da altura inserida na impressora 3D foi de 425,9 mm.

Para garantir a condição ambiental, o novo sistema de impressão foi colocado em uma sala grande e arejada que contava com um termo-higrômetro para avaliar a temperatura ambiente média de 25 °C e umidade relativa de 55 %. O sistema de impressão otimizado, desde a rede de ar comprimido, cilindro pneumático, impressora 3D e notebook com o software de fatiamento, está ilustrado na Figura 32.



Figura 32 - Sistema de impressão 3D otimizado.

Fonte: do Autor.

### 4.4 Esmaltação

Para comparação final da miniatura impressa versus a miniatura original via colagem de barbotina, foi utilizado o mesmo esmalte típico de louça sanitária. Esse esmalte é constituído basicamente por quartzo, feldspato, calcário e zircônio, de cor branca e aplicado via pistola de ar comprimido de forma manual.

# 4.5 Sinterização

Para obter a densificação completa da miniatura impressa em 3D, esta foi sinterizada em um forno túnel industrial de louças sanitárias, o qual é contínuo, a gás e possui sistema de vagonetas para movimentação das peças. Esse forno tem

comprimento de 100 m, atmosfera oxidante (ar) e curva de queima entre 13 e 15 h com temperatura máxima de 1220 °C.

## 4.6 Análise de imagem

Uma forma de avaliar a fidelidade da peça impressa em relação ao seu modelo feito no software de fatiamento é através do microtomógrafo de raios X 3D. O equipamento utilizado foi um microtomógrafo Zeiss Xradia Versa XRM-510 com fonte de raios X de 160kV com foco micrométrico [82]. Esse equipamento é capaz de realizar um scanner completo da peça e gerar uma imagem 3D da sua estrutura interna de forma não destrutiva.

# 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção aborda os resultados alcançados ao longo deste projeto.

## 5.1 Otimização da pasta cerâmica

Para entender o quanto a bentonita poderia atuar na otimização do comportamento de extrusão da pasta cerâmica durante a impressão 3D, foi realizado o teste de inchamento conforme ASTM D5890 [72]. A cada incremento de 0,1 g de bentonita era controlado o aumento de volume na proveta e as condições ambientais com o termo-higrômetro. A representação da preparação, início com a adição da primeira quantidade de bentonita e o final do ensaio após a adição de 2g, está ilustrada na Figura 33.



Figura 33 - Potencial de inchamento da bentonita a) Preparação b) Início c) Final.

Fonte: do Autor.

É possível perceber que a bentonita apresentou valor de inchamento de aproximadamente 25 ml/2g, um tanto baixo, mas ainda dentro da faixa para bentonitas sódicas [27], [83]. Outro fato importante é que esta bentonita apresentou visualmente a

formação de uma espécie de pasta, sendo um indicativo para a melhora no comportamento de extrusão da pasta.

Para obter a pasta com melhor comportamento de extrusão na impressora 3D, foram avaliadas as características do pó da pasta e da bentonita individualmente pelas técnicas de FRX, DRX, granulometria a laser e área de superfície específica. Após a análise individual, a pasta e a bentonita foram homogeneizadas e mensuradas no ensaio de Benbow & Bridgwater para avaliar o potencial de extrusão.

A Tabela 3 apresenta os valores percentuais em massa e a perda ao fogo (PF) dos componentes da pasta e da bentonita realizados via FRX. Ambos os materiais são compostos basicamente por sílica (SiO<sub>2</sub>) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), entretanto diferem na quantidade de óxidos de potássio (K<sub>2</sub>0) e sódio (Na<sub>2</sub>O). A pasta apresenta uma composição típica de porcelana branca, com pequenos teores de contaminantes como óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). A bentonita apresenta elevado teor de Na<sub>2</sub>O comparado ao CaO, característico de uma bentonita sódica [84], [85]. O maior valor de perda ao fogo da pasta indica que esta deve apresentar maior quantidade de materiais orgânicos, os quais foram perdidos durante a sinterização. O valor de perda ao fogo da bentonita sódica está de acordo com o apresentado para bentonitas na literatura, variando de 6 até 12% [86].

Amostra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> 0	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Demais	PF
Pasta	23,10	60,70	0,81	4,29	0,54	0,54	0,77	0,16	0,36	8,81
Bentonita	21,40	59,00	3,09	0,07	0,50	1,95	5,84	0,14	0,80	7,26
Fonto: do Auto	\r									

Fonte: do Autor.

Complementar ao FRX, a análise de DRX apresentada na Figura 34 mostra os picos característicos dos materiais cerâmicos crus. Para a pasta, o pico inicial representa a caulinita, seguido dos demais picos de quartzo e dos 2 tipos de feldspato: o ortoclásio (potássico) e albita (sódico). Já para a bentonita, os principais picos são referentes ao grupo das esmectitas, como os de montmorilonita, e ainda alguns picos de quartzo, esperados para bentonitas sódicas [86]–[88].



Figura 34 - Difratograma de raio-X para a pasta e a bentonita.

Fonte: do Autor.

O tamanho médio de partícula foi avaliado por meio de 3 parâmetros principais: o d<sub>(10)</sub>, que significa que 10% das partículas são menores que o valor indicado, o d<sub>(50)</sub> e o d<sub>(90)</sub> que também seguem a mesma regra, representando as quantidades de 50% e 90%, respectivamente. Os valores dos tamanhos de partículas estão indicados na Tabela 4 e as curvas de distribuição granulométrica estão representadas na Figura 35.

Amostra	Tamar	nho de partí	cula (µm)
	<b>d</b> (10)	<b>d</b> (50)	<b>d</b> (90)
Pasta	2,0	6,8	22,2
Bentonita	6,5	32,0	71,3

Tabela 4 – Valores do tamanho de partícula (µm) da pasta e da bentonita.

Fonte: do Autor.



Figura 35 - Curvas de distribuição granulométrica discreta da pasta e da bentonita.

Fonte: do Autor.

É possível observar que as curvas de distribuição granulométrica das 2 amostras são contínuas em toda a sua extensão. A pasta cerâmica apresenta maior variação de tamanho de partícula, apresentando uma curva mais alongada. Enquanto isso, a bentonita possui a curva mais deslocada para direita, representando maiores tamanhos de partícula. Entretanto, de acordo com a literatura, bentonitas costumam apresentar o tamanho médio de partícula na faixa de 10 µm [26], [85], o que indica uma possível aglomeração de partículas da bentonita durante o ensaio, mesmo que este tenha sido realizado com ultrassom.

A Tabela 5 traz os valores da área de superfície específica (ASE) das amostras determinadas por adsorção de N<sub>2</sub> segundo o método BET, com um valor de 11,1 m<sup>2</sup>/g para a pasta e 15,6 m<sup>2</sup>/g para a bentonita, ambos intermediários entre a ASE de argilas que normalmente apresentam valores próximos a 22 m<sup>2</sup>/g [3] e de materiais rochosos, como o feldspato com valores menores que 2 m<sup>2</sup>/g [89]. O valor menor que 40 m<sup>2</sup>/g para a bentonita está coerente por ser uma bentonita sódica, já que bentonitas com cátions trocáveis de Ca<sup>+2</sup> ou Mg<sup>+2</sup> apresentam maiores valores, de 50 a 130 m<sup>2</sup>/g [77].

Amostra	ASE (m²/g)
Pasta	11,1
Bentonita	15,6

Tabela 5 - Valores da área de superfície específica (m²/g) para a pasta e a bentonita.

Fonte: do Autor.

Após a análise individual da pasta cerâmica e da bentonita, ambas foram homogeneizadas para entender as características da mistura. Especificamente com o ensaio Benbow & Bridgwater foi possível observar o comportamento de extrusão da pasta. Inicialmente, foi adotado um bico extrusor de 10 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro com velocidade constante de deslocamento do pistão de 1 mm/s. Entretanto, percebeu-se que essa configuração não representava as condições da impressora 3D. Como o bico da impressora 3D WASP 2040 possui 1,2 mm de diâmetro e as opções de bico do equipamento são 1, 3 e 5 mm, optou-se por seguir com o de 1 mm para ter maior similaridade com a impressora 3D. Todos os bicos disponíveis possuem 10 mm de comprimento e, portanto, não houve influência do comprimento durante os testes. O impacto da troca dos bicos está ilustrado na Figura 36, a qual indica as etapas do ensaio em que o filamento começa a ser extrudado pelo bico, o acúmulo de camadas e o detalhe do filamento extrudado. As imagens "a, b, c" representam o bico maior, de 3 mm de diâmetro, enquanto as imagens "d, e, f" mostram o filamento menor, referente ao bico de 1 mm de diâmetro.

Bico extrusor de 3 mm



Figura 36 – Etapas do ensaio de Benbow & Bridgwater para os bicos de 3 mm e de 1 mm a/d) Início da extrusão b/e) Acúmulo das camadas c/f) Detalhe do diâmetro do filamento extrudado.


Para definir a velocidade de ensaio, não foi possível utilizar diretamente a velocidade de impressão do software de fatiamento, pois este valor representa a movimentação do servo motor do cabeçote e é da ordem de 20 a 50 mm/s, o que não é comparável ao 1 mm/s estabelecido inicialmente no ensaio B&B. Dessa forma, foi feita uma correlação entre a quantidade de pasta que sai do bico extrusor com o tempo até que o ensaio B&B ou a impressão 3D seja concluída. Para essa análise foi utilizado o conceito de vazão mássica e os valores representados em gramas por segundo (g/s).

Para o ensaio B&B com 1 mm/s, o tempo para empurre completo da pasta foi de apenas 143 s e, portanto, a vazão mássica foi de aprox. 4,13 g/s. Para comparar com a impressora 3D, as primeiras miniaturas foram impressas com o perfil "WASP\_padrão" e com a pasta com 23% de umidade, e após a conclusão, a peça foi pesada. Como o tempo de impressão foi de 1h20min, a vazão mássica apresentou valores muito menores, da ordem de 0,02 g/s. Assim, foram testadas no B&B velocidades de 0,5 mm/s e 0,25 mm/s, até alcançar a de 0,025 mm/s que estava de acordo a vazão mássica de 0,02 g/s da impressora 3D. Ainda, para comparar com a pressão necessária para empurrar a pasta na impressora 3D, foi feito o cálculo da pressão de extrusão em função da força obtida pelo ensaio e considerando o diâmetro de 50,8 mm do pistão do B&B. As diferentes curvas da pressão de extrusão em função do deslocamento para as diferentes configurações de bico extrusor e velocidade do ensaio B&B estão ilustradas na Figura 37.





É possível perceber que para a mesma velocidade, o ensaio com o menor bico apresenta maior pressão de extrusão e à medida que a velocidade diminui, a força também reduz. Entretanto, para o ensaio 5 com a velocidade de 0,025 mm/s, mesmo com uma força menor na maior parte do ensaio, há um aumento considerável no final, a partir de 100 cm de deslocamento. Isso é devido a chamada zona morta dentro do reservatório, no qual a pasta acumula nas laterais e torna mais difícil a sua saída do bico [90]. Junto ao aumento expressivo da força, apareceu o um novo fenômeno, chamado de migração ou separação de fase (SFa). Este comportamento mostra que ao final do ensaio, a água presente na pasta foi expelida para o bico, enquanto o restante de pasta se torna mais seca, o que dificulta o empurre do pistão. É comum a ocorrência de separação de fases para velocidades lentas e bicos de pequeno diâmetro, como é o caso deste ensaio [14], [91]. É possível perceber a separação de fase na própria pasta ao final do ensaio, pois esta sai visivelmente seca e apresenta menores teores de umidade. Além do que, o bico extrusor e o reservatório de pasta ficam molhados, com gotas de água ao seu redor, conforme ilustrado na Figura 38. Figura 38 - Indícios de separação de fase no ensaio B&B a) Gotas de água ao redor do reservatório de pasta b) Gotas de água no bico extrusor c) Pasta seca ao redor do bico extrusor no reservatório de pasta d) Pasta seca retirada do bico extrusor.



Fonte: do Autor.

Além disso, com a menor velocidade, o tempo para conclusão do ensaio aumentou para 1h35min. Isso faz com que o filamento inicial extrudado e depositado no fundo do béquer fique seco até que o ensaio seja finalizado, o que é comparável a secagem da peça durante a impressão 3D, já que as primeiras camadas também secam antes da peça ficar pronta. Portanto, também é necessário garantir que a água se mantenha na pasta durante toda a extrusão, para evitar um gradiente de secagem e por consequência, trincas na peça impressa.

Dessa forma, o ideal seria trabalhar com o ensaio 1, pois exige a menor força e não apresenta separação de fase, porém o único ensaio que expressa a realidade da impressora 3D é o ensaio 5. Portanto, foi necessário trabalhar com a separação de fase e o objetivo ao longo do trabalho foi minimizar a sua influência ao máximo. Assim, para a definição do comportamento de extrusão ideal da pasta, foi padronizada no ensaio B&B a velocidade de 0,025 mm/s e o bico extrusor de 1 mm de diâmetro.

Com o intuito de reduzir a pressão necessária para empurrar a pasta e evitar a separação de fase, foram definidos 3 percentuais diferentes de água: 22%, 24% e 27%. Para isso, uma pequena amostra da pasta proveniente do recipiente de plástico foi seca em estufa a 110°C para obter a umidade inicial e então calculou-se a quantidade de água necessária para atingir o percentual desejado. Como o adicional de água era pequeno, de até 32 g, a mistura foi feita de forma manual, utilizando luva para evitar a perda de água.

Para avaliar a diferença da separação de fase ao longo dos ensaios, foi quantificada a porcentagem de material seco que ficou retido no equipamento em relação a quantidade de material adicionada no cilindro (% SFa), tanto no bico quanto na superfície do pistão, e ainda foi medido o teor de umidade desse restante de material (% u.). Estes valores estão descritos ao lado das curvas dos ensaios, próximo a respectiva foto do restante de pasta seca no bico/pistão. Para os ensaios que não apresentaram separação de fases, foi utilizado o símbolo "-" para indicar o valor zero.

Após a conclusão dos ensaios, com as curvas ilustradas na Figura 39, foi visto que a pasta com o menor teor de umidade (22% - ensaio 6) apresentou maior quantidade de material retido na separação de fase, o qual estava mais seco que os demais e, portanto, exigiu maior pressão para ser extrudado. Já a pasta com maior umidade (27% - ensaio 8) apresentou uma pressão baixa e zero de separação de fase.





Fonte: do Autor.

Como não foi possível obter o comportamento ideal apenas alterando o percentual de umidade, foi adicionado 0,5% da bentonita em peso seco da pasta. Como a bentonita possui a capacidade de inchamento, esta apresenta uma tensão de escoamento adequada para evitar ou pelo menos minimizar a separação de fase [14].

Porém, para que a bentonita consiga expandir, é necessário que ela seja adicionada a água e, portanto, o pó de bentonita foi adicionado na quantidade de água para alcançar o teor de umidade buscado. O pó e a água foram adicionados em um mesmo béquer e misturados por agitação mecânica a 300 rpm por 1 min. Após a agitação, formou-se uma espécie de pasta e esta foi misturada logo em seguida de forma manual na pasta cerâmica. Essas etapas estão ilustradas na Figura 40.

Figura 40 - Preparação da pasta com bentonita a) Pesagem da bentonita b) Adição da água no recipiente de bentonita c) Agitação mecânica d) Pasta de bentonita e água e) Mistura manual da pasta de bentonita na pasta cerâmica.



Fonte: do Autor.

Com as curvas dos ensaios com bentonita apresentadas na Figura 41 percebese que a relação de menor percentual de água e maior pressão de extrusão se mantem para os 3 teores de umidade, mas que a influência da bentonita não foi a ideal. Além disso, notou-se que as curvas apresentaram degraus, indicando que a bentonita não foi bem homogeneizada na pasta cerâmica.

Figura 41 – Curva da pressão (bar) em função do deslocamento (mm) do ensaio Benbow & Bridgwater com pastas de diferentes teores de umidade com 0,5 p% de bentonita.



Baseado nos resultados apresentados até o momento, foi definida a pasta com 24% de umidade para otimização da adição de bentonita. Esta pasta foi selecionada pois os valores de pressão das demais pastas não estavam de acordo com o sugerido pelo fabricante da impressora 3D WASP 2040, que é de aproximadamente 7 bar. Assim, o pó da bentonita foi novamente pesado e misturado com água no agitador mecânico, porém a homogeneização da pasta final foi feita no próprio equipamento de Benbow & Bridgwater. Como o objetivo era misturar a pasta e evitar a separação de fase, foi utilizada a configuração inicial do B&B, com o bico maior de 3 mm e a velocidade de 1 mm/s e esse processo foi repetido 4 vezes. Com a pasta já homogeneizada, esta foi armazenada em um saco plástico por 12h para que a bentonita pudesse hidratar na pasta. Os resultados do ensaio B&B estão ilustrados junto ao ensaio 10 na Figura 42 abaixo.

Figura 42 - Curva da pressão (bar) em função do deslocamento (mm) do ensaio Benbow & Bridgwater com pastas com mesmo teor de umidade e bentonita, mas misturadas de formas diferentes.



É possível perceber que ambos os testes apresentaram separação de fase muito similar, começando a partir de 100 mm de deslocamento. Porém, quando é analisado até momentos antes da separação de fases, o ensaio 12 apresentou menores valores de força, o que comprova o efeito da melhor homogeneização da bentonita na pasta. Embora esse resultado não seja tão expressivo, já que para a bentonita atingir todo o seu potencial de inchamento, deveria ser adicionada junto ao pó com as demais matérias-primas no momento da preparação da pasta, a análise do comportamento de extrusão do ensaio de B&B mostrou que o ensaio 12 foi o que apresentou resultados mais promissores. Mesmo que ainda haja separação de fase, a pressão necessária para empurrar a pasta é menor que 6 bar e é possível utilizar nas condições semi-industriais da impressora 3D.

A Tabela 6 resume os detalhes dos ensaios de Benbow & Bridgwater.

Número	Umidade	Adição de	e Forma de	Diâmetro do	Velocidade
do	da past	a 0,5%p de	e mistura da	bico extrusor	de ensaio
ensaio	(%)	bentonita	bentonita	(mm)	(mm/s)
E1	23%	Não	Manual	3	1
E2	23%	Não	Manual	1	1
E3	23%	Não	Manual	1	0,5
E4	23%	Não	Manual	1	0,25
E5	23%	Não	Manual	1	0,025
E6	22%	Não	Manual	1	0,025
E7	24%	Não	Manual	1	0,025
E8	27%	Não	Manual	1	0,025
E9	22%	Sim	Manual	1	0,025
E10	24%	Sim	Manual	1	0,025
E11	27%	Sim	Manual	1	0,025
E12	24%	Sim	Mecânica	1	0,025

Tabela 6 - Resumo dos ensaios de Benbow & Bridgwater.

#### 5.2 Primeiras peças impressas em 3D

Com todo o sistema de impressão 3D configurado, as pastas testadas no ensaio de Benbow & Bridgwater foram inseridas na impressora 3D para obter a miniatura da cuba. Todas as impressões foram realizadas com o mesmo arquivo G-Code perfil "WASP\_padrão", mesa de impressão com tábua de vidro retangular, pressão de ar comprimido constante de 9,6 bar, volume de pasta no reservatório de aprox. 400 cm<sup>3</sup>, vazão mássica de 0,02 g/s compatível a velocidade do ensaio de B&B e sem nenhuma alteração de velocidade e fluxo no painel LCD durante a impressão. Para comparação entre os testes foram controladas as condições ambientais, em que a temperatura ambiente variou entre 24 e 27°C e a umidade relativa entre 52 e 61%.

As impressões 3D foram iniciadas pelas pastas com menor teor de umidade (22%), ensaios 6 e 9, sem e com bentonita, respectivamente. Mesmo deixando o cilindro pneumático empurrando por 300 s não foi possível preencher toda a extensão de 66 cm da mangueira com a pasta, pois a 50 cm e 20 cm do reservatório, respectivamente, a pasta parava de fluir, conforme aparece na Figura 43. A baixa fluidez da pasta não era suficiente para vencer o atrito das paredes da mangueira, o que está de acordo com os resultados de B&B que indicavam a necessidade de uma pressão superior a 25 bar, o que não é viável para o equipamento. Portanto, não foi possível realizar nenhuma impressão com estas pastas.



Figura 43 - Tentativa de impressão das pastas com 22% de umidade a) E.6 e b) E.9.



Fonte: do Autor.

Na sequência, foram testadas as pastas com umidades intermediárias de 24%, ensaios 7 e 10, com e sem bentonita, respectivamente. Ambas as pastas fluíram ao longo da mangueira por pouco tempo, foram empurradas pela rosca para formar o filamento e imprimiram a peça completa. O acabamento superficial das peças 7 e 10 ficaram similares, com pouco preenchimento no fundo e imperfeições do preenchimento nas laterais. Com essas impressões foi possível avaliar as etapas do processo, desde a impressão da primeira camada e o preenchimento do fundo e das laterais, conforme ilustrado na Figura 44.

Figura 44 - Etapas da impressão da miniatura da cuba a) Primeira camada b) Preenchimento do tipo cúbico c) Círculo central do bojo da cuba d) Círculo ao redor do bojo da cuba e) Preenchimento das paredes f) Impressão completa.



Para as impressões 3D com maiores teores de umidade (27%), ensaios 8 e 11, com e sem bentonita, respectivamente, o enchimento da mangueira foi muito rápido, próximo de 10 s. Entretanto, a pasta estava tão fluida que não formava o filamento corretamente e ainda aglomerava filamento na saída do bico extrusor, o que era arrastado ao longo da impressão e formava buracos em alguns locais e excesso de pasta em outros. Ainda, as camadas inferiores estavam úmidas e sem resistência, e com a adição de uma nova camada, a peça acabava deformando e perdia a precisão dimensional. Essas dificuldades ao imprimir as pastas com 27% estão ilustradas na Figura 45. Assim, mesmo que essas pastas exijam menor pressão para serem extrudadas, conforme visto nos ensaios B&B, e que a peça E.11 tenha apresentado menos vazios que a E.8, ambas não possuem um bom acabamento superficial.

Figura 45 – Dificuldades na impressão das pastas com 27% de umidade a) Acúmulo de pasta no bico extrusor b) Vazios durante o preenchimento c) Deformação da peça.



Fonte: do Autor.

É possível observar que o teor de umidade mais adequado foi de 24%, porém ainda não foi perceptível a diferença entre as pastas com e sem bentonita. Isso se deve ao fato de a bentonita não ter sido completamente homogeneizada, conforme verificado nos degraus da curva do ensaio de B&B. Logo, a pasta do ensaio 12, proveniente da homogeneização mecânica e maior tempo de hidratação da bentonita na pasta, também foi inserida na impressora 3D e as mesmas configurações foram utilizadas. O resultado ilustrado na Tabela 8 no ensaio E12 indica que o preenchimento da região interna ainda não foi o ideal, mas as imperfeições nas paredes laterais da peça ficaram mais suaves. Além disso, as camadas inferiores demoraram mais tempo para secar, garantindo que a camada subsequente pudesse aderir e continuar formando a peça.

Um resumo dos resultados de impressão 3D correlacionando o tipo de pasta com a miniatura impressa é apresentado na Tabela 7 e as imagens das miniaturas impressas estão na Tabela 8.

Número	Umidade	Adição de	Forma	de	Pasta	foi	Qualidade
do	da pasta	0,5%p de	mistura	da	impres	sa	superficial da peça
ensaio	(%)	bentonita	bentonita				impressa
E6	22%	Não	Manual		Não		NA
E7	24%	Não	Manual		Sim		Defeitos, mas ainda
							imprime

Tahala	7 -	Resumo	ach	tontativae	d۵	imn	reccan	ЗD
Iapela	1 -	Resumo	uas	lenialivas	ue	unp	1622900	SD.

E8	27%	Não	Manual	Sim	Acúmulo de pasta	
E9	22%	Sim	Manual	Não	NA	
E10	24%	Sim	Manual	Sim	Defeitos, mas ainda	
					imprime	
E11	27%	Sim	Manual	Sim	Acúmulo de pasta	
E12	24%	Sim	Mecânica	Sim	Melhor acabamento	
					superficial	

Tabela 8 - Vista superior e tridimensional das primeiras peças impressas.

Código do ensaio	Vista superior	Vista tridimensional
E7		
E8		
E10		

86



Portanto, ao correlacionar os resultados de pressão obtidos nos ensaios de Benbow & Bridgwater com o comportamento de extrusão da pasta na impressora 3D e o respectivo resultado da peça final, foi possível definir que a pressão de ideal de extrusão é entre ~1 e 4 bar, conforme ilustra a Figura 46.

Figura 46 - Regiões possíveis de impressão 3D na curva pressão (bar) em função do deslocamento (mm) do ensaio Benbow & Bridgwater.



Fonte: do Autor.

### 5.3 Aperfeiçoamento dos parâmetros de impressão 3D

Após a definição da pasta do ensaio 12 como a ideal, a análise dos parâmetros de impressão 3D no software de fatiamento Cura foi aprofundada. A primeira dificuldade encontrada durante as impressões citadas acima foi a precária adesão das primeiras camadas, o que se deve tanto ao fatiamento no software, quanto ao nivelamento da mesa.

Como fica uma pequena quantidade de material mais seco no bico extrusor proveniente da impressão 3D anterior, o ideal é que esse início de impressão 3D seja descartado. Para fazer isso sem afetar o desenho da peça, foi selecionado no software de fatiamento a opção de "Adesão a mesa de impressão" com os 3 tipos de configuração: *Skirt, Brim* e *Raft*, conforme ilustrado na Figura 47. Após a análise das imagens, optouse pelo S*kirt* com 4 contornos, já que este fica afastado a 15 mm das bordas da peça, facilitando a sua remoção após impressão completa da peça.

Figura 47 - Opções de adesão das primeiras camadas da cuba a mesa de impressão a) *Skirt* b) *Brim* c) *Raft* 



Fonte: do Autor.

Para o ajuste físico na impressora 3D, a placa de vidro foi substituída por uma nova com dimensões menores para que a própria placa não fique em cima dos parafusos de nivelamento da mesa de alumínio e também evite que um pedaço da placa fique para fora de mesa, o qual eventualmente encostava na mangueira, deslocava a mesa e

alterava o trajeto da impressão, conforme ilustrado na Figura 48. Como a mesa foi alterada, foi necessário atualizar a altura na impressora 3D (Z max) e nivelar a mesa através do ajuste dos 3 parafusos, obtendo um novo Z de 426,1 mm. Em paralelo, os parâmetros relacionados ao Topo/Fundo no software Cura foram alterados para criar 4 camadas na superfície da peça e evitar que qualquer vazio de preenchimento ficasse aparente na miniatura.

Figura 48 - Alteração da mesa de impressão para garantir qualidade da miniatura a) Mangueira de pasta deslocando a mesa de impressão 3D b) Peça com eixo z deslocado e sem os filamentos corretos c) Detalhe do defeito no eixo z e na lateral da miniatura.



Fonte: do Autor.

Em relação ao desenho da cuba, percebeu-se que havia 3 divisões na parte interna da cuba e que o fatiador criava 3 superfícies diferentes, aparecendo distorções na peça, justamente onde o preenchimento ficava com vazios. Portanto, o arquivo .stl foi alterado no software CATIA e a peça ficou com um único plano, conforme ilustrado na Figura 49. Para essa análise o perfil de impressão foi mantido o mesmo para não ter influência do fatiamento.

Figura 49 – Ajuste do desenho da cuba a) Nivelamento do fundo da cuba no CATIA b) Fundo antigo no Cura c) Fundo revisado no Cura.



Fonte: do Autor.





C)

No Cura é possível definir mais de 150 parâmetros de impressão 3D distribuídos em 14 classificações, mas para este trabalho foram priorizados 21 parâmetros que fazem parte de 9 classificações, descritos na Tabela 9. Ao longo das impressões 3D alguns parâmetros foram mantidos constantes, como quantidade de camadas de topo/fundo mencionada acima e outros foram alterados, como padrão e densidade de preenchimento, até alcançar o melhor comportamento na impressão 3D. Foram configurados mais de 10 perfis, mas nem todos foram efetivamente impressos, pois no próprio software de fatiamento era possível identificar falhas e corrigi-las.

Classificação	Parâmetro	Valor
Qualidada	Altura de camada (mm)	0,5
Qualitate	Espessura de camada (mm)	1,2
Parada	Contornos por camada	2
Faleue	Alinhamento Z	Aleatório, definido pelo usuário
	Camadas topo/fundo	4
Topo/Fundo	Espessura topo/fundo	2
	Tipo preenchimento topo/fundo	Linha, concêntrico
Proonchimonto	Densidade de preenchimento (%)	30, 50, 80, 100
Preenchimento	Tipo de preenchimento	Cúbico, concêntrico
Material	Temperatura de impressão (°C)	25 °C
Material	Fluxo de material (%)	90, 100
	Velocidade de impressão (mm/s)	20, 35, 50
Velocidade	Velocidade de viagem (mm/s)	100, 50
	Velocidade de saia (mm/s)	50
Viagom	Velocidade de retração (mm/s)	50, 100
viageni	Distância de retração (mm)	1,0, 1,5
Resfriamento	Velocidade de resfriamento (mm/s)	100
do cabeçote		

Tabela 9 - Parâmetros de impressão do perfil "WASP\_adaptado" inseridos no software de fatiamento.

impressãoDistancia da linna de adesao (mm)15Mínimo comprimento de adesão (mm)250EstimativaTempo de impressão00h56 min - 02h03minapósPeso peca (g)89 - 300	Adesão a mesa de	Tipo de adesão Contornos de linha de adesão	Saia 4
anós Peso peca (g) 89 - 300	impressão	Distancia da linha de adesao (mm) Mínimo comprimento de adesão (mm)	15 250
fatiamento Quantidade total de camadas 68 - 69	Estimativa após fatiamento	Peso peça (g) Quantidade total de camadas	00n56 min - 02n03min 89 - 300 68 - 69

Um exemplo de parâmetro que foi ajustado ao longo das impressões 3D foi a chamada linha de junção, que representa o ponto onde o cabeçote inicia e termina o filamento da camada. No Cura é possível que o usuário defina se essa linha deve ficar aparente em algum local específico da peça, como na frente ou atrás, ou talvez selecionar aleatório para que o próprio software avalie o melhor lugar para começar e concluir, porém pode levar mais tempo para imprimir a peça. Como a opção de definir um único local é muito utilizada para materiais poliméricos, já que após a impressão a peça pode passar por algum tipo de pós processamento, como um lixamento para remover essa linha de junção, essa configuração também foi testada para a pasta cerâmica. Entretanto, ao definir um único local, o começo e o fim acabaram não coincidindo e a linha ficou aparente, como mostra a Figura 50.

Figura 50 - Miniatura de cuba impressa - detalhe para placa de vidro menor sobre a mesa de alumínio, a saia já seca ao redor da peça e a linha de junção aparente na parte de trás da peça.



Fonte: do Autor.

Outro fator importante foi o tipo e a porcentagem de preenchimento, tanto do topo e do fundo quanto do preenchimento interno. Inicialmente foi utilizado o tipo cúbico, mas

como foi visto nos testes do perfil "WASP\_padrão" são formados triângulos para unir as linhas e há pouca sustentação para depositar as camadas do fundo da cuba. Dessa forma, optou-se por seguir com o tipo concêntrico, já que este segue o próprio perfil circular da cuba e evita vazios muito grandes entre as linhas. O percentual desse preenchimento também é muito importante, pois ele controla o tamanho do vazio entre as linhas. Houve uma tentativa de realizar 100% de preenchimento para que a peça ficasse maciça, evitando qualquer tipo de vazio. Entretanto, houve o acúmulo de pasta no bico extrusor e a peça ficou muito pesada e não suportou o próprio peso, causando deformações no eixo z. Os exemplos mencionados estão ilustrados na Figura 51.

Figura 51 - Testes com diferentes preenchimentos a) Preenchimento concêntrico do fundo b) Preenchimento concêntrico do preenchimento interno c) Falha no preenchimento 100%



Fonte: do Autor.

Outro parâmetro relevante é a velocidade de impressão, pois esta governa a rapidez do movimento do cabeçote e por consequência, a quantidade de pasta que é extrudada pelo bico. Uma tentativa foi aumentar a velocidade para 50 mm/s para reduzir o tempo de impressão. Para até 80% da impressão, a velocidade definida foi adequada, mas no final, ao preencher o topo, a velocidade foi muito rápida para o pequeno espaço de preenchimento, causando falhas na deposição de material e problemas na superfície da peça. Dessa forma, tentou-se reduzir a velocidade para 20 mm/s e evitar o problema no final da impressão, porém a velocidade ficou tão lenta que a camada inferior já secava e a camada seguinte não aderia corretamente, inviabilizando a impressão. Uma nova tentativa com a velocidade intermediária de 35 mm/s apresentou melhores resultados, pois as camadas estavam bem aderidas e não houve dificuldade ao preencher as últimas camadas. As 3 variações de velocidade estão representadas na Figura 52.

```
Figura 52 - Testes de velocidade a) 50 mm/s b) 20 mm/s c) 35 mm/s.
```



Portanto, ao imprimir a miniatura da cuba com o desenho corrigido, a pasta otimizada com bentonita proveniente do ensaio 12, utilizando os parâmetros de impressão com o perfil "WASP\_adaptado #13" descritos na Tabela 10, foi possível obter a peça com melhor acabamento superficial, ilustrada na Figura 53.

Tabela 10 - Parâmetros de impressão 3D do perfil "WASP\_adaptado #13".

Classificação	Parâmetro	Valor
Qualidado	Altura de camada (mm)	0,5
Qualitate	Espessura de camada (mm)	1,2
Parada	Contornos por camada	2
Faleue	Alinhamento Z	Aleatório
	Camadas topo/fundo	4
Topo/Fundo	Espessura topo/fundo	2
	Tipo preenchimento topo/fundo	Concêntrico
Preenchimento	Densidade de preenchimento (%)	50
	Tipo de preenchimento	Concêntrico
Material	Temperatura de impressão (°C)	25 °C
	Fluxo de material (%)	90
Velocidade	Velocidade de impressão (mm/s)	35
	Velocidade de viagem (mm/s)	50
	Velocidade de saia (mm/s)	50
Viagem	Velocidade de retração (mm/s)	50

	Distância de retração (mm)	1,5
Resfriamento	Velocidade de resfriamento (mm/s)	100
do cabeçote		
Adesão a	Tipo de adesão	Saia
mesa de	Contornos de linha de adesão	4
	Distância da linha de adesão (mm)	15
Impressao	Mínimo comprimento de adesão (mm)	250
Estimativa	Tempo de impressão	00h54 min
após	Peso peça (g)	101
fatiamento	Quantidade total de camadas	69

Figura 53 - Peça impressa em 3D com as melhores configurações a) Vista tridimensional b) Vista superior.





Fonte: do Autor.

### 5.4 Produto final

Após aguardar 24h de secagem a temperatura ambiente, as miniaturas impressas em 3D foram sinterizadas em forno túnel para obter a densificação completa. Todas as miniaturas apresentaram uma média de 24% de retração no eixo Z (altura) e 13% de perda de massa, com valores dimensionais de aproximadamente 26 mm de altura e 70 mm de diâmetro, com peso de 100 g. O maior percentual de perda de massa comparado ao 8,8% encontrado na perda ao fogo com o ensaio de FRX é devido a maior temperatura de sinterização do forno túnel (1220°C), enquanto no FRX foi de 1020°C, proporcionando diferentes transformações de fase.

Em relação a cor após sinterização, é visível que as miniaturas apresentaram cor clara, típica da porcelana. Mesmo as peças provenientes de pasta com bentonita que apresentaram coloração amarelada no estado cru, se tornaram brancas como as outras após a sinterização. A Figura 54 exemplifica a coloração após sinterização das cubas impressas provenientes dos ensaios E.7, E.10, E.8, E.11.

Figura 54 - Miniaturas das cubas sinterizadas a) Vista tridimensional b) Vista superior.



Fonte: do Autor.

Como uma forma de comparar a fidelidade da configuração do fatiamento com a peça impressa e sinterizada, foi feita a análise de microscopia de raios X 3D. Inicialmente foi analisada a peça com preenchimento cúbico de 30% proveniente do perfil "WASP\_padrão", ilustrada anteriormente na Figura 44, mas devido ao seu tamanho, a resolução da imagem não foi a ideal. Portanto, para avaliar a peça final, referente ao perfil "WASP\_adaptado#13", a mesma miniatura da Figura 53 foi impressa com uma redução de 50% no tamanho, resultando após a sinterização em 13 mm de altura e 35 mm de diâmetro, com aproximadamente 15 g, conforme ilustrado na Figura 55.





Mesmo com a diferença dimensional das miniaturas, é possível perceber na Figura 56 que o preenchimento foi mais homogêneo na peça com perfil concêntrico com 50% de preenchimento, já que o percurso de impressão segue o mesmo desenho da peça, garantindo a sua sustentação. Ainda, a adesão das camadas é facilitada, garantindo o melhor acabamento superficial da peça. Vale ressaltar que a fissura no canto inferior esquerdo da miniatura com 50% de preenchimento é decorrente de uma queda da peça ao colocá-la no microtomógrafo, mas que anteriormente estava em com acabamento superficial intacto.

Perfil	Fatiamento	Microtomógrafo
30% preenchimento cúbico - perfil "WASP_padrão"		And
		A mark
50% preenchimento concêntrico – perfil "WASP_ adaptado#13"		

Figura 56 - Comparação do perfil de fatiamento com a imagem da peça impressa em 3D obtido pela Microscopia de raios X 3D.

Fonte: do Autor.

Como forma de comparar a peça final via deposição direta de pasta com uma miniatura de produto sanitário, foi utilizado o mesmo esmalte branco brilhante típico de uma louça sanitária para decorar a miniatura impressa. A miniatura foi sinterizada nas mesmas condições e o resultado é muito similar ao da peça via colagem de barbotina, conforme revela a Figura 57. Como o esmalte é um vidrado, ele cobre todas as imperfeições das camadas impressas e torna as peças quase idênticas. A única diferença visível é o dimensional, já que a pasta otimizada com bentonita apresenta maior retração que a barbotina típica de colagem.



Figura 57 - Comparação das miniaturas via impressão 3D e colagem de barbotina sinterizadas com esmalte em vista tridimensional e superior.

Fonte: do Autor.

Vale ressaltar que o objetivo de empregar a manufatura aditiva para produtos sanitários é propor um *design* inovador que traga valor agregado a peça. Nesse cenário, as linhas das camadas de impressão 3D, ilustrado na comparação da Figura 58, podem ser um diferencial estético e não mais um defeito que precisa ser encoberto.

Figura 58 – Comparação das tecnologias da miniatura impressa em 3D sinterizada com e sem esmalte versus colagem de barbotina sinterizada com esmalte.



Fonte: do Autor.

Para comparar com a Figura 9 apresentada no tópico 2.2 – Manufatura Aditiva, está ilustrado na Figura 59 o fluxograma com as 8 principais etapas para obter uma peça via manufatura aditiva, com o adendo da configuração do sistema de impressão 3D e da otimização da pasta cerâmica, para obter miniatura de uma cuba sanitária via deposição direta de pasta.

Figura 59 - 8 passos básicos para obter uma miniatura de cuba sanitária via deposição direta de pasta, com detalhe para a otimização do sistema de impressão 3D e da extrudabilidade da pasta cerâmica.



Fonte: do Autor.

# 6 CONCLUSÕES

Destes resultados, conclui-se que:

- A pasta cerâmica comercial possui composição e granulometria de uma cerâmica branca - porcelana;
- A bentonita selecionada apresenta um teor de inchamento adequado para o tipo sódico;
- Com uma homogeneização mecânica e um tempo de hidratação correto, a pasta com bentonita apresenta menor pressão de extrusão;
- A pasta e o sistema de impressão 3D adquiridos precisaram ser adaptados à realidade do ambiente semi-industrial para obter a miniatura da cuba;
- Diferentes configurações no software de fatiamento proporcionam uma melhor qualidade superficial da peça impressa;
- A peça impressa possui características muito similares a uma miniatura via colagem de barbotina, entretanto, para obter um produto sanitário ainda seria necessário realizar um teste de conceito em escala real, com uma impressora 3D maior, um software de fatiamento adaptado, além de maior quantidade de pasta.

# 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Adicionar a bentonita com as demais matérias-primas em pó da porcelana com água, homogeneizar mecanicamente e aguardar o tempo de hidratação;
- Explorar diferentes configurações de impressão no software de fatiamento para melhorar a qualidade superficial das peças;
- Projetar miniaturas de produtos sanitários com um *design* diferenciado, utilizando a liberdade de forma da deposição direta de pasta, para entregar produtos customizados ao consumidor final.

## REFERÊNCIAS

- C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic Materials Science and Engineering*, 2.
  ed. Springer, 2007.
- [2] P. Rado, An introduction to the technology of pottery, 2. ed. Pergamon Press, 1988.
- [3] D. Fortuna, *Ceramic Technology Sanitaryware*. Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.P.A, 2000.
- [4] F. Moreira, "O uso de modelos físicos na indústria cerâmica durante o processo de desenvolvimento de projeto de produto e as possibilidades da inserção de tecnologias digitais nesse processo - estudos de caso," Universidade de São Paulo, 2014.
- [5] I. Gibson, D. Rosen, and B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies 3D Printing, Rapid Prototyping and Direct Digital Manufacturing, 2. ed. Springer, 2015. doi: 10.1007/978-1-4939-2113-3.
- [6] N. Volpato, Manufatura aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D. Edgard Blücher Ltda., 2017.
- [7] Z. Chen *et al.*, "3D printing of ceramics: A review," *J Eur Ceram Soc*, vol. 39, no. 4, pp. 661–687, 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013.
- [8] S. Singh, S. Ramakrishna, and R. Singh, "Material issues in additive manufacturing: A review," *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 25, pp. 185– 200, 2017, doi: 10.1016/j.jmapro.2016.11.006.
- M. Molitch-hou, "Ceramics 3D Printing to hit \$4.8B by 2030, says SmarTech," 3DPrint.com, 2020. https://3dprint.com/266407/ceramics-3d-printing-to-hit-4-8bby-2030-says-smartech/ (accessed May 04, 2020).

- [10] A. Zocca, P. Colombo, C. M. Gomes, and J. Günster, "Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, no. 7, pp. 1983–2001, 2015, doi: 10.1111/jace.13700.
- [11] S. S. L. Chan, R. M. Pennings, L. Edwards, and G. v. Franks, "3D printing of clay for decorative architectural applications: Effect of solids volume fraction on rheology and printability," *Additive Manufacturing*, vol. 35, no. April, p. 101335, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101335.
- [12] B. Finke *et al.*, "Influence of formulation parameters on the freeform extrusion process of ceramic pastes and resulting product properties," *Additive Manufacturing*, vol. 32, no. September 2019, p. 101005, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2019.101005.
- [13] G. W. Phelps, S. G. Maguire, W. J. Kelly, and R. K. Wood, *Rheology and Rheometry of Clay Water Systems*. Cyprus, 1986.
- [14] J. Benbow and J. Bridgwater, *Paste flow and extrusion*. New York: Oxford University Press Inc, 1993.
- [15] D. Hotza, "Etimologia e Uso em Diferentes Línguas de Alguns Termos Técnicos Empregados na Fabricação Cerâmica Tradicional," *Cerâmica Industrial*, vol. 12, pp. 17–21, 2007.
- [16] M. W. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*. New York: MacGraw-Hill, 1996.
- [17] V. Venturi, *Tecnologia cerámica: Le piastrelle*, 2. ed. Gruppo Editoriale Faenza Editrice, 1992.
- [18] A. P. N. de Oliveira and D. Hotza, Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. Florianópolis: Editora UFSC, 2011.
- [19] Dexco S.A Deca Louças e Metais Sanitários, "Banheiro CasaCor Minas Gerais 2020."

- [20] Ocean Breeze Prosthodontics, "Types of dental crowns and cost: a complete guide ," Feb. 22, 2021. https://oceanbreezeprosthodontics.com/blog/types-of-dentalcrowns-and-cost-a-complete-guide-2021/ (accessed Apr. 04, 2022).
- [21] S. R. Bragança, A. Zimmer, and J. Pedrassani, "Uma revisão sobre a terminologia e classificação das cerâmicas brancas," *Cerâmica*, vol. 65, no. 375, pp. 485–497, 2019, doi: 10.1590/0366-69132019653752641.
- [22] A. de Noni, D. Hotza, V. C. Soler, and E. S. Vilches, "Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing," *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, no. 7–8, pp. 1730–1735, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.msea.2009.10.057.
- [23] J. F. Schackelford and R. H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials*. Springer, 2008.
- [24] P. Ogata, S. M. Higa, F. G. Melchiades, and A. O. Boschi, "Efeito do Teor de Aditivos e Bentonita sobre a facilidade de Peneiramento e Sedimentação de Esmaltes Cerâmicos," pp. 19–21.
- [25] H. H. Murray, "Applied Clay Mineralogy Bentonite applications Chapter 6," in Developments in Clay Science, 2006, pp. 111–130.
- [26] F. Gridi-Bennadji, G. L. Lecomte-Nana, J. P. Bonnet, and S. Rossignol, "Rheological properties of montmorillonitic clay suspensions: Effect of firing and interlayer cations," *J Eur Ceram Soc*, vol. 32, pp. 2809–2817, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.018.
- [27] N. Muhammad and S. Siddiqua, "Calcium bentonite vs sodium bentonite: The potential of calcium bentonite for soil foundation," Elsevier Ltd, 2021. doi: 10.1016/j.matpr.2021.02.386.
- [28] M. J. Cabral, L. C. Tanno, J. F. M. Motta, M. da S. Ruiz, and J. M. Coelho, "Panorama da Indústria Cerâmica de Sanitários no Brasil," *Cerâmica Industrial*, vol. 15, pp. 12–18, 2010.

- [29] (Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos Louças Sanitárias e Congêneres) ANFACER, "Panorama para 2020 - Cerâmica Sanitária," 2019.
- [30] S. De Miranda, L. Patruno, M. Ricci, R. Saponelli, and F. Ubertini, "Ceramic sanitary wares: Prediction of the deformed shape after the production process," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 215, no. 1, pp. 309–319, 2015, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2014.07.025.
- [31] D. Duratex SA, "Chuveiro 3D da Deca recebe maior prêmio de design da Europa,"
  2018. https://www.duratex.com.br/pt/noticias/chuveiro-3d-da-deca-recebe-maior-premio-de-design-da-europa (accessed Jul. 14, 2021).
- [32] D. Duratex SA, "Deca Design: Soluções que surpreendem no visual e no uso," 2018. https://www.deca.com.br/noticia/deca-design-solucoes-que-surpreendemno-visual-e-no-uso/ (accessed Jul. 14, 2021).
- [33] DEXCO, "Cuba texturizada Loja Deca." https://www.loja.deca.com.br/produto/cuba-de-sobrepor-redonda-com-texturadeca-diamante-I.1050.ls?color=Marfim (accessed May 08, 2022).
- [34] P. 41 | A. E. DESIGN, "Misturador de mesa 3D (Deca)," 2018. https://br.pinterest.com/pin/591730838514175954/ (accessed Jul. 14, 2021).
- [35] Sandhelden, "Korall washbasin." https://en.sandhelden.de/product-page/korall (accessed Jul. 14, 2021).
- [36] Associação Brasileira de Normas Técnicas, "ABNT NBR ISO/ASTM 52900
  Manufatura Aditiva Princípios Gerais Terminologia," p. 25, 2018, [Online].
  Available: www.abnt.org.br
- [37] J. Lopes, S. A. Azevedo, H. Jr. Werner, and A. Jr. Bracaglion, Seen unseen 3D visualization. Rio de Janeiro: Rio Books, 2019.
- [38] J. C. Steuben, A. P. Iliopoulos, and J. G. Michopoulos, "Implicit slicing for functionally tailored additive manufacturing," *CAD Computer Aided Design*, vol. 77, pp. 107–119, 2016, doi: 10.1016/j.cad.2016.04.003.

- [39] A. Roschli *et al.*, "Designing for Big Area Additive Manufacturing," Additive Manufacturing, vol. 25, no. October 2018, pp. 275–285, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2018.11.006.
- [40] Associação Brasileira de Normas Técnicas, "ABNT NBR ISO 17296-4 Manufatura Aditiva - Princípios gerais Parte 4: Visão geral de processamento de dados," p. 8, 2019.
- [41] Marlinfw,"WhatisMarlin?,"2021.https://marlinfw.org/docs/basics/introduction.html (accessed May 16, 2021).
- [42] N. Travitzky et al., "Additive Manufacturing of Ceramic-Based materials," in Advanced Engineering Materials, 2014, vol. 16, no. 6, pp. 729–754. doi: 10.1002/adem.201400097.
- [43] L. C. Hwa, S. Rajoo, A. M. Noor, N. Ahmad, and M. B. Uday, "Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 21, no. 6, pp. 323–347, 2017, doi: 10.1016/j.cossms.2017.08.002.
- [44] Associação Brasileira de Normas Técnicas, "ABNT NBR ISO 17296-2 Manufatura Aditiva - Princípios gerais Parte 2: Visão geral de categorias de processo e de matéria-prima," *Norma Brasileira*, p. 9, 2019, [Online]. Available: www.abnt.org.br
- [45] Sandhelden, "Your bathroom made of sand," 2020. http://www.sandhelden.de/bathroom?lang=en (accessed Jul. 31, 2020).
- [46] J. Deckers, J. Vleugels, and J. Kruth, "Additive Manufacturing of Ceramics: A Review," vol. 05, pp. 245–260, 2014, doi: 10.4416/JCST2014-00032.
- [47] Tethon3D, "Free Porcelite Sample 3D Printed Part Ceramic 3D Printing," 2020. https://tethon3d.com/product/free-porcelite-sample-3d-printed-part/ (accessed Jul. 31, 2020).
- [48] L. Jyothish Kumar, P. M. Pandey, and D. I. Wimpenny, 3D printing and additive manufacturing technologies. Springer, 2019. doi: 10.1007/978-981-13-0305-0.

- [49] A. Zocca, P. Lima, and J. Günster, "LSD-based 3D printing of alumina ceramics," *Journal of Ceramic Science and Technology*, vol. 148, pp. 141–148, 2017, doi: 10.4416/JCST2016-00103.
- [50] P. Lima, A. Zocca, W. Acchar, and J. Günster, "3D printing of porcelain by layerwise slurry deposition," *J Eur Ceram Soc*, vol. 38, no. 9, pp. 3395–3400, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.014.
- [51] M. Janek *et al.*, "Mechanical testing of hydroxyapatite filaments for tissue scaffolds preparation by fused deposition of ceramics," *J Eur Ceram Soc*, vol. 40, no. 14, pp. 4932–4938, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.061.
- [52] E. Feilden, E. García-tu, F. Giuliani, E. Saiz, and L. Vandeperre, "Robocasting of structural ceramic parts with hydrogel inks," *J Eur Ceram Soc*, vol. 36, pp. 2525– 2533, 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.001.
- [53] N. Labonnote, A. Rønnquist, B. Manum, and P. Rüther, "Additive construction: State-of-the-art, challenges and opportunities," *Automation in Construction*, vol. 72, pp. 347–366, 2016, doi: 10.1016/j.autcon.2016.08.026.
- [54] XtreeE, "Krypton, a column in Aix-en-Provence," 2016. https://xtreee.com/en/project/krypton/ (accessed Jul. 11, 2020).
- [55] AlSpaceFactory, "Marsha Al Spacefactory's Mars Habitat," 2018. https://www.aispacefactory.com/marsha (accessed Jul. 11, 2020).
- [56] J. S. Pelz, N. Ku, M. A. Meyers, and L. R. Vargas-Gonzalez, "Additive manufacturing of structural ceramics: a historical perspective," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 15. Elsevier Editora Ltda, pp. 670–695, Nov. 01, 2021. doi: 10.1016/j.jmrt.2021.07.155.
- [57] TataieStudio, "Tataie studio The Process." https://www.tataiestudio.com/theprocess (accessed Jul. 11, 2020).
- [58] 3DPotter, "3D Potter Gallery." https://3dpotter.com/gallery (accessed Jul. 11, 2020).

- [59] WASP, "Delta WASP 2040 Clay." https://www.3dwasp.com/en/clay-3d-printerdelta-wasp-2040-clay/#more (accessed Apr. 10, 2022).
- [60] WASP, "Crane WASP." https://www.3dwasp.com/stampante-3d-per-case-cranewasp/ (accessed Apr. 10, 2022).
- [61] "Impressoras 3D DuraPrinter." https://duraprinter3d.com/pt/impressoras/ (accessed Apr. 10, 2022).
- [62] F. A. Andrade, H. A. Al-qureshi, and D. Hotza, "Measuring the plasticity of clays: A review," *Applied Clay Science*, vol. 51, pp. 1–7, 2011, doi: 10.1016/j.clay.2010.10.028.
- [63] J. Reed, *Principles of Ceramics Processing*, 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- [64] F. Händle, *Extrusion in Ceramics*. Mühlacker: Springer, 2007.
- [65] P. Colombo, J. Schmidt, G. Franchin, A. Zocca, and J. Günster, "Additive manufacturing techniques for fabricating complex ceramic components from preceramic polymers," *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 96, no. 3, pp. 16– 23, 2017.
- [66] T. Marchment, J. Sanjayan, and M. Xia, "Method of enhancing interlayer bond strength in construction scale 3D printing with mortar by effective bond area amplification," *Materials and Design*, vol. 169, p. 107684, 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2019.107684.
- [67] U. K. Roopavath, S. Malferrari, A. van Haver, F. Verstreken, S. N. Rath, and D. M. Kalaskar, "Optimization of extrusion based ceramic 3D printing process for complex bony designs," *Materials and Design*, vol. 162, pp. 263–270, 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2018.11.054.
- [68] Z. Li, Z. Zhang, J. Shi, and D. Wu, "Prediction of surface roughness in extrusionbased additive manufacturing with machine learning," *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, vol. 57, no. January, pp. 488–495, 2019, doi: 10.1016/j.rcim.2019.01.004.

- [69] Ultimaker Support, "Build plate adhesion settings." https://support.ultimaker.com/hc/en-us/articles/360012613519-Build-plateadhesion-settings (accessed Apr. 10, 2022).
- [70] D. Bourell et al., "Materials for additive manufacturing," CIRP Annals -Manufacturing Technology, vol. 66, no. 2, pp. 659–681, 2017, doi: 10.1016/j.cirp.2017.05.009.
- [71] B. A. & Instruments, "Cloisite® Na+ Technical Data Sheet," Germany, 2013.
- [72] ASTM American Society for Testing and Materials, "ASTM D 5890 Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners," 2002.
- [73] E. S. Santos, E. M. Gama, E. S. França, A. S. Souza, and R. P. Matos, "Espectometria de fluorescência de raios-X na determinação de espécies químicas," *Enciclopédia Biosfera*. Centro Científico Conhecer, pp. 3413–3432, 2013.
- [74] G. M. de B. Almeida *et al.*, "Glossário de revestimento cerâmico," *Cadernos de Terminologia*, vol. 4, pp. 3–56, 2011.
- [75] W. D. Callister, Jr., Ciência e engenharia de materiais: uma introdução, 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- [76] D. W. Richerson, Moderson Ceramic Engineering Properties, Processing and Use in Design, 2. ed. Marcel Dekker, 1992.
- S. Kaufhold, R. Dohrmann, M. Klinkenberg, S. Siegesmund, and K. Ufer, "N2-BET specific surface area of bentonites," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 349, no. 1, pp. 275–282, 2010, doi: 10.1016/j.jcis.2010.05.018.
- [78] C. M. R. Dias, "Fibrocimentos com gradação funcional," Universidade de São Paulo, 2011.

- [79] X. Zhou and Z. Li, "Characterization of rheology of fresh fiber reinforced cementitious composites through ram extrusion," *Materials and Structures*, vol. 38, pp. 17–24, 2005, doi: 10.1617/14064.
- [80] Dexco SA Deca Louças, "Cuba L.146.17."
- [81] Continental, "Catálogo de Mangueiras de Borracha e PVC," Brasil, 2015.
- [82] LCT Laboratório de Caracterização Tecnológica, "Microscopia de raios X 3D microtomografia de alta resolução," 2022. http://www.lct.poli.usp.br/infraestrutura/microtomografia (accessed Mar. 31, 2022).
- [83] A. C. Global Synthetics, "Techinal Note Bentofix Sodium Bentonite swell index (ASTM D5890)," Australia, 2016.
- [84] T. de Mattos Amadio, D. Hotza, J. Batista Rodrigues Neto, M. Blosi, A. L. Costa, and M. Dondi, "Bentonites functionalized by impregnation with TiO2, Ag, Pd and Au nanoparticles," *Applied Clay Science*, vol. 146, pp. 1–6, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.clay.2017.05.028.
- [85] S. Tunç, O. Duman, and B. Kanci, "Rheological measurements of Na-bentonite and sepiolite particles in the presence of tetradecyltrimethylammonium bromide, sodium tetradecyl sulfonate and Brij 30 surfactants," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 398, pp. 37–47, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.02.006.
- [86] F. Andreola, C. Siligardi, T. Manfredini, and C. Carbonchi, "Rheological behaviour and mechanical properties of porcelain stoneware bodies containing Italian clay added with bentonites," *Ceramics International*, vol. 35, pp. 1159–1164, 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2008.05.017.
- [87] I. F. Leite, C. M. O. Raposo, and S. M. L. Silva, "Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas," *Cerâmica*, vol. 54, no. 331, pp. 303–308, 2008, doi: 10.1590/s0366-69132008000300006.
- [88] W. U. Zhansheng *et al.*, "Characterization, Acid Activation and Bleaching Performance of Bentonite from Xinjiang," *Chinese Journaul Chemical Engineering*, vol. 14, no. 2, pp. 253–258, 2006.
- [89] A. C. Morelli and J. B. Baldo, "Barbotinas Cerâmicas Contendo Rejeito de Vidro Soda Cal Para Maturação em Baixa Temperatura," *Cerâmica Industrial*, vol. 8, no. 3, pp. 42–46, 2003.
- [90] S. A. O. Nair, S. Panda, M. Santhanam, G. Sant, and N. Neithalath, "A critical examination of the influence of material characteristics and extruder geometry on 3D printing of cementitious binders," *Cement and Concrete Composites*, vol. 112, no. January, 2020.
- [91] P. J. Martin, "Mechanics of Paste Flow in Radial Screen Extruders," University of Cambridge, 2002.