

Desenvolvimento de pó à base de gesso e *binder* para prototipagem rápida

(*Development of gypsum powder and binder for 3D print rapid prototyping*)

C. R. Meira, J. de Carvalho, B. M. Purquerio, C. A. Fortulan

Escola de Engenharia de S. Carlos, Universidade de S. Paulo, Avenida Trabalhador São-carlense 400,
S. Carlos, SP 13566-590
camilameira@sc.usp.br, cfortula@sc.usp.br

Resumo

Foram desenvolvidas formulações de pó à base de gesso e *binder* para aplicação em equipamento de prototipagem do tipo *3D Print*. Na técnica de impressão tridimensional, impressoras denominadas *3D Print* são baseadas em cabeçotes de impressão de impressoras comerciais a jato de tinta, que depositam um *binder* sobre camadas sucessivas de pó e, em cada fatia, o *binder* reage com o pó e consolida o formato bidimensional da seção, que somadas às fatias subsequentes, consolidam um modelo tridimensional. Embora este modelo de impressora tridimensional esteja se popularizando pelo baixo custo, ainda tem em seus insumos o pó e o *binder* o seu maior empecilho devido ao custo elevado. Neste projeto foram desenvolvidas formulações de pós, obtidos pela moagem do gesso em meio alcoólico com ligantes e aditivos, seguido de aglomeração das finas partículas de gesso, e formulações de *binder* baseadas na reação com o gesso. Foram avaliadas as condições do pó aglomerado para a uniformidade da deposição das camadas e os requisitos mínimos do *binder* para a operação do cabeçote de impressão. Corpos de prova no formato de barras foram produzidos em equipamento comercial e analisados com relação à resistência a flexão, densidade e metrologia. Foram obtidos corpos a partir de pó com adição de 5 vol.% de PVB e *binder* com 90 vol.% de água destilada e resistência de 290 k Ω , que apresentaram resistência média à flexão de 0,33 MPa, suficiente para o manuseio inicial dos prototipados, com manufatura simplificada e a um custo muito econômico.

Palavras-chave: impressão tridimensional, prototipagem rápida, *binder*, pó à base de gesso.

Abstract

Formulation of gypsum powder and binder for use in 3D print prototype was developed. The 3D printing technique consists of the three-dimensional deposition of binders on successive layers of powder slices; the binder reacts with the powder and consolidates the two-dimensional format of each printed section, which added to subsequent slices consolidates the three-dimensional model. Although this model of three-dimensional printer is becoming popular mainly for its low cost, powder and binder are the greater obstacles due to their high cost. In this project formulations of powders, obtained by grinding the gypsum in alcoholic medium with binders and additives followed by agglomeration of fine particles of gypsum were developed. Formulations of binders based on the reaction of gypsum, considering the binding affinity and the operation of the print head were proposed and tested. The conditions of the agglomerated powder to the uniformity of the deposition layers and the minimum requirement of the binder for the operation of the print head were evaluated. Bar shaped specimens were produced on commercial 3D printing equipment and analyzed with respect to flexural strength, density and dimensional shape. Specimens from the powder were obtained with addition of 5 vol.% PVB and binder with 90 vol.% of distilled water and resistivity of 290 k Ω that showed an average flexural strength of 0.33 MPa, which was enough for initial handling, with simplified manufacture and a very economical cost.

Keywords: tridimensional printing, rapid prototype, binder, gypsum powder.

INTRODUÇÃO

O processo de produção de protótipos por prototipagem rápida consiste em projetar e manufaturar o modelo de um produto ou peça a ser construído. A impressão tridimensional (3DP) é uma das técnicas de prototipagem rápida e é caracterizada por elevada flexibilidade de material e geometria, merece destaque por ser um processo de prototipagem rápida que diminuiu consideravelmente o tempo de manufatura das partes de um protótipo e da fabricação de componentes [1]. Outras técnicas de prototipagem após o fatiamento digital do modelo em

camadas envolvem muitas horas de máquinas na fabricação [2], onde o tempo gasto é excessivo em cada camada com passos lentos subdivididos em estreitas linhas e com alto custo que, impressoras tridimensionais (3DP) realizam em poucos passos e em tempo muito reduzido. A redução de tempo e de custo proporcionada pela impressão tridimensional revolucionou a prototipagem e a manufatura [3]. A tecnologia de impressão tridimensional (3DP) é baseada em sistemas de impressoras de jato de tinta, que utilizam um cabeçote de impressão com centenas de orifícios que podem despejar milhares de gotículas de *binder* por segundo, e tem seus equipamentos de baixo custo com tecnologia adaptada

das impressoras de tintas comerciais. A construção da peça é feita a partir de um modelo digital em CAD tridimensional, o qual é convertido em formato *stl* e posteriormente dividido em camadas por um algoritmo de fatiamento, onde cada fatia possui aproximadamente $100 \mu\text{m}$ de espessura, criando assim informações detalhadas sobre cada corte transversal. A máquina de impressão tridimensional inicia o processo de construção da peça depositando uma camada de pó, sobre a qual o *binder* será depositado na geometria da seção da peça, representando a fatia inicial do modelo, muito parecido com uma impressora de jato de tinta quando imprime em uma folha de papel. A camada de pó é então abaixada, e uma nova camada de pó é depositada sobre a primeira camada e novamente o *binder* é depositado, compondo a fatia seguinte do modelo que se consolida com a anterior através do ligante. Esse processo é repetido para todas as camadas da peça até que ela seja impressa por completo. A impressão da camada emprega o *binder* sobre pós reativos (gessos e cimentos) e é então iniciada uma reação química (pega) que fornece uma resistência inicial ao manuseio da peça. Uma vez que a peça foi impressa totalmente, o pó que não recebeu o *binder* é removido, a peça é então limpa e o protótipo está consolidado. Posteriormente as superfícies desta peça podem receber uma pintura com adesivo que penetra na peça prototipada e confere resistência mecânica para acabamento superficial, pintura, furações e manipulação [4]. Neste método podem ser usados pós de materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos.

A Fig. 1 ilustra o processo de impressão tridimensional, que tem como vantagem adicional sobre a maioria dos processos de prototipagem a não necessidade de imprimir o material suporte, pois o próprio pó que não recebeu ligante tem a função temporária de suporte (estrutura) da peça em

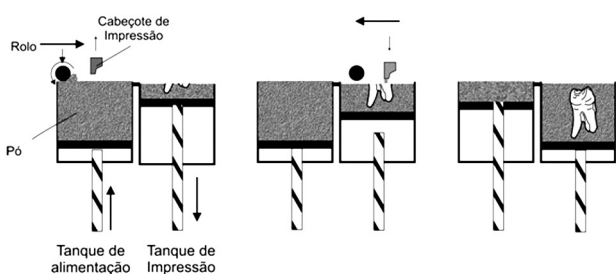


Figura 1: Processo de impressão tridimensional.
[Figure 1: Three-dimensional printing process.]

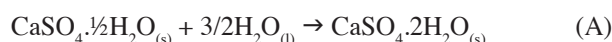
impressão. O pó (suporte) é removido, peneirado e seco, e pode então ser reutilizado.

A impressão tridimensional é de grande interesse na área de biomateriais onde a presença de poros é desejável, bem como a morfologia, distribuição e interconexão dos macroporos. Nesta área os produtos em destaque são a alumina, a hidroxiapatita, a zircônia, e os cimentos baseados em apatitas [5-7]. A prototipagem rápida de materiais cerâmicos tem sido investigada intensivamente nos últimos anos por diversos autores [1, 8-14], que aplicaram diferentes métodos para obtenção de *scaffolds* para implante. A baixa

resistência mecânica e a baixa densificação são os obstáculos a serem superados, no momento, relativos à impressão tridimensional de cerâmicas. Quando a cerâmica é um gesso ou cimento, o *binder* é à base de água, e após a impressão da camada é iniciada uma reação química (pega) que fornece uma resistência inicial ao manuseio da peça. Butscher *et al.* (2012) [13] relatam que as informações sobre os pós e os dados de saída da impressão são pouco conhecidos e dominados, os autores consideram que informações como tamanho de partícula, fluidez, rugosidade, molhabilidade e precisão de impressão são fatores chave para o resultado final na impressão tridimensional.

Gesso

O gesso mais comum é um sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) de pouca dureza e de cor branca (quando puro) ou amarelado, é obtido da calcinação do mineral gipsita, que é um sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), onde perde $3/2$ de sua água de cristalização. O sulfato de cálcio hemi-hidratado quando adicionado de água apresenta um tempo de “pega” (tempo para manuseio e conformação) e se estabiliza na forma reidratada quando se torna um material mecanicamente estável (endurecido), segundo a equação A [15].



O Brasil possui a maior reserva mundial de gipsita e representa 1,4% da produção mundial. O estado de Pernambuco é responsável por 95% da produção nacional. É um produto relativamente de muito baixo custo e tem sido uma proposta valiosa como material matricial para prototipagem rápida.

Este estudo tem como objetivo o desenvolvimento de pó à base de gesso e *binder* para utilização em equipamentos comerciais de impressão tridimensional com vistas à prototipagem de cerâmicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

A aplicação da prototipagem rápida de cerâmicas avançadas, tais como as biocerâmicas, é de fundamental importância ter o controle e conhecimento de todos os materiais empregados em conjunto. Para isso dois grupos de materiais são estudados: o pó e o *binder*. Para sistema de pós à base de gesso e cimento o *binder* deve ser aquoso para promover reação química inicial; para sistema de pós a base de cerâmicos, poliméricos ou metálicos não reativos com a água, uma alternativa é o emprego de um *binder* que ative o componente ligante misturado a estes pós para aglutinação [11]. Foi elaborado processamento de pós à base de gesso e respectivo *binder* aquoso reativo. É desejado que o pó para prototipagem rápida possua fluidez para distribuição homogênea, alto empacotamento para densificação máxima do prototipado, que não seja higroscópico, que as dimensões dos aglomerados sejam menores que a espessura da

camada depositada (valor este dependente do equipamento utilizado) e que apresente bom acabamento superficial da camada depositada. Aglomerados em formato esférico são idealizados. Este trabalho foi baseado no sistema gesso, os constituintes propostos foram o gesso em pó, material matricial e reativo com água; carboximetilcelulose (CMC) como absorvente do excesso de água evitando sua propagação (*binds*); o polivinil butiral (PVB), como ligante para aglomeração das partículas e o álcool isopropílico, como solvente do ligante PVB. O gesso tem reatividade desprezível para este trabalho com o álcool isopropílico o que permitiu a preparação de uma barbotina do gesso em meio alcoólico, por outro lado este álcool é solvente do PVB, ligante que tem papel fundamental na aglomeração do fino pó de gesso. Uma pequena quantidade de PVB não garante a estabilidade dos aglomerados e uma alta quantidade de PVB pode “filmear” as partículas de gesso impedindo sua reação com a água, além de dificultar seu processamento, a quantidade adequada foi investigada. Os seguintes materiais foram utilizados: Novo Gesso Mangueira, densidade real da gipsita 2 g/cm³; carboximetilcelulose (C₂₈H₃₀Na₈O₂₇, Sigma-Aldrich – C 5678) com densidade 1,59 g/cm³; PVB, Polivinil Butiral (Butvar B98), com densidade 1,1 g/cm³; álcool isopropílico de densidade 0,786 g/cm³. A formulação do pó inicial A foi proposta baseada em gesso puro. Adições de PVB foram introduzidas na busca pela aglomeração e fluidez do pó. A Tabela I apresenta as formulações idealizadas, onde D_{th} é a densidade teórica do pó formulado, calculada pela média ponderada da densidade de cada componente, conforme equação B.

$$D_{th} = (\%_{\text{gesso}} \times d_{\text{gesso}} + \%_{\text{CMC}} \times d_{\text{CMC}} + \%_{\text{PVB}} \times d_{\text{PVB}}) / 100 \quad (\text{B})$$

Os pós foram misturados em moinho de bolas, o jarro foi carregado com esferas de alumina, e colocado no equipamento numa concentração de 30 vol.% de sólidos formando uma barbotina. O carregamento do jarro seguiu a sequência: álcool isopropílico e PVB misturados por 30 min, em seguida foi adicionado gesso e CMC, que foi misturado e homogeneizado por 2 h. Após esse período, houve o descarregamento do jarro e secagem com soprador de ar quente a aproximadamente 80 °C. O aglomerado foi granulado durante o sopro de ar quente e classificado em malhas (peneiras) de aço inoxidável. Para a caracterização dos aglomerados, amostras de pós foram analisadas quanto

Tabela I - Formulações do pó para prototipagem.
[Table I - Powder formulations for prototyping.]

Composição	Gesso (vol %)	CMC (vol %)	PVB (vol %)	D _{th} (g/cm ³)
A	100,00	0,00	0,00	2,00
B	97,50	1,00	1,50	1,98
C	96,00	1,00	3,00	1,97
D	94,00	1,00	5,00	1,95
E	93,00	1,00	6,00	1,94

à densidade de empacotamento e fluidez. O ensaio para medidas da densidade de empacotamento empregado é regido pela norma ASTM B527-06, e foi realizado pelo carregamento do pó em uma proveta de 100 mL que foi submetida a vinte quedas de uma altura de 30 mm sobre uma mesa de madeira. As análises de fluidez foram realizadas em um viscosímetro copo Ford n° 8.

Para o *binder* foi proposta uma composição que reaja com o gesso, que garanta vida útil ao cabeçote de impressão, e que seja emoliente do PVB para favorecimento do contato da água com o gesso e diminuição da rigidez do ligante, pois neste estágio sua função estrutural (como aglomerado) já não é mais requerida, uma vez que a camada de pó já foi distribuída e empacotada no tanque de impressão do equipamento. Foram empregados os seguintes componentes: água para ligação química do gesso (água destilada, densidade 1,00 g/cm³); fluido refrigerante e lubrificante (glicerina, densidade 1,26 g/cm³); emoliente do PVB (álcool isopropílico, densidade 0,786 g/cm³), fluido e detergente para limpeza do sistema e conservação da solução (Extran®).

A impressora utiliza como cabeçote de impressão o cartucho recarregável de tinta preta HP 10 (C4800A), sendo que o manual do equipamento prevê a aquisição destes cartuchos no mercado, e que instalado no equipamento é inicialmente eliminado da tinta original e lavado (*purge*) com o próprio *binder* de impressão. Foi proposta uma análise da tinta original contida no cartucho e o desenvolvimento de *binders*. A análise constou de medidas de pH e resistividade do *binder*. Com o não cumprimento dos requisitos (sigilo industrial) do *binder*, o equipamento interrompe o serviço e acusa código de erro ou se tem a *queima* do cartucho. A Tabela II apresenta as medidas das matérias primas, realizadas com os equipamentos Megôhmetro digital MD-2520 e multímetro Minipa ET-2055.

As composições dos *binders* elaborados estão ilustradas na Tabela III e representam a seqüência experimental adotada.

O equipamento utilizado para a prototipagem foi o ZPrinter® 310, produzido pela Z.Corporation. Para preenchimento mínimo do reservatório foram planejados

Tabela II - Medidas de resistência ôhmica e pH.
[Table II - Measurements of ohmic resistance and pH.]

Componentes	Megohmetro		Multímetro Minipa (380 mV)	pH
	500 V	2500 V		
Tinta HP	0 KΩ	0 KΩ	1,1 MΩ	---
Água destilada	100,0 kΩ	92,0 KΩ	930,0 KΩ	6,5
Alcool isopropílico	16,6 MΩ	16,8 MΩ	8,0 MΩ	5,9
Etilenoglicol	---	---	88,0 KΩ	4,4
Glicerina	---	---	1,2 MΩ	5,2
Extran®	---	---	10,0 KΩ	5,6

Tabela III - Composição química em peso dos *binders*.
 [Table III - Chemical composition by weight of the binders.]

	Água (%)	Álcool isopropílico (%)	Etilenoglicol (%)	Glicerina (%)	Extran (%)
<i>Binder 1</i>	100,00	----	----	----	----
<i>Binder 2</i>	74,96	20,00	5,00	----	0,04
<i>Binder 3</i>	64,96	30,00	5,00	----	0,04
<i>Binder 4</i>	95,00	----	----	4,50	0,50
<i>Binder 5</i>	95,00	----	----	5,00	----
<i>Binder 6</i>	70,00	----	----	30,00	----
<i>Binder 7</i>	70,00	----	----	29,50	0,50
<i>Binder 8</i>	63,00	26,55	10,00	----	0,45
<i>Binder 9</i>	69,50	5,00	----	25,00	0,50
<i>Binder 10</i>	74,50	20,00	----	5,00	0,50
<i>Binder 11</i>	90,00	5,00	----	4,50	0,50

lotos de 800 cm³, estimados em 700 g de aglomerado. A espessura da camada depositada deste equipamento é de 0,1 mm. Para realização dos ensaios mecânicos, físicos (densidade e porosidade) e metrológicos corpos de prova no formato de barras (6 mm x 4 mm x 40 mm) foram prototipados. Os corpos de prova prototipados e secos em atmosfera ambiente (25 °C-UR 60 %) por 48 h foram analisados quanto à resistência mecânica à flexão 3 pontos (ASTM C1161-90) em máquina universal de ensaios Emic com célula de carga de 5 kg e velocidade de 0,2 mm/min, metrológicos e físicos com micrômetro digital de resolução 0,01 mm, e balança analítica Shimadzu AUW 220D com precisão de 0,1 mg.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os aglomerados foram classificados em diferentes malhas para verificar qual granulometria apresenta melhor fluidez e deposição do pó nas camadas. As variações granulométricas das composições estão apresentadas na Tabela IV. As amostras classificadas entre malha #200 e #400 mesh apresentaram a melhor fluidez, sendo que a amostra D foi a única que obteve fluidez para escoar pelo orifício do viscosímetro Copo Ford 8 e as melhores densidades de empacotamento relativa a classificação mais fina.

A Fig. 2 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura do aglomerado com a composição D classificado entre malha 200 ≤ x ≤ 400. São observados aglomerados relativamente arredondados pela agregação de partículas ultrafinas pelo PVB. O formato arredondado foi o responsável pela fluidez e bom desempenho quanto à distribuição e empacotamento no equipamento.

As amostras com concentração, em peso, de PVB abaixo de 5% apresentaram escamações no tanque de alimentação de pó e a deposição das camadas não foi homoganeamente preenchida, formando descontinuidade entre as partículas de pó, fazendo uma superfície texturizada. As Figs. 3a

Tabela IV - Amostras por classificação granulométrica e caracterização.

[Table IV - Samples for particle size classification and characterization.]

Amostra	Malha	Densidade Empacotamento (g/cm ³)	D/Dth (%)	IF (s)
A1	80 ≤ x ≤ 200	0,85	42,5	-
A2	200 ≤ x ≤ 400	0,77	38,5	-
B1	x ≤ 200	0,74	37,4	-
C1	x ≤ 400	0,71	36,0	-
C2	x ≤ 200	0,83	42,1	-
C3	200 ≤ x ≤ 400	0,91	42,2	-
C4	80 ≤ x ≤ 400	1,01	51,3	-
C5	80 ≤ x ≤ 200	0,98	49,7	-
D1	80 ≤ x ≤ 200	1,03	52,8	-
D2	200 ≤ x ≤ 400	0,95	48,7	6,81
E	200 ≤ x ≤ 400	0,97	50,2	-

e 3b mostram a amostra A1 e B1 depositada no tanque reservatório, ilustrando a citada textura e a escamação. As Figs. 3c e 3d ilustram a impressão dos corpos de prova para as amostras C1 e D2, respectivamente. São observados vazios na camada depositada sobre o tanque de impressão e o aumento da concentração de PVB diminui este efeito.

As amostras classificadas entre as malhas #200 e #400 mesh não mostraram as melhores densidades relativas e sua fluidez somente pode ser observada visualmente pela distribuição e empacotamento nos tanques da impressora e para a mostra D2 apresentou índice de fluidez de 6,81 s.

Com o aumento da concentração de PVB na composição do aglomerado nota-se progresso na distribuição das camadas e consequente diminuição da texturização. O PVB também provocou o aumento da densidade de empacotamento para

a mesma faixa granulométrica conforme ilustra a Tabela IV. Este progresso também pode ser observado pela imagem da superfície superior dos corpos prototipados mostrados nas Figs. 4a, 4b e 4c, correspondentes às amostras A1, C3 e D2. É observado que a amostra A1, com gesso puro na granulometria #80 e #200 mesh, teve suas camadas

pouco preenchidas e conseqüentemente muita porosidade e deformação da superfície. A amostra C3 (Figs. 3c e 4b) apresentou evolução na qualidade superficial, mas ainda com preenchimento ineficiente das camadas devido à baixa fluidez e baixa densificação (42,2 % da densidade teórica) o que resultou em acabamento superficial ainda irregular. A

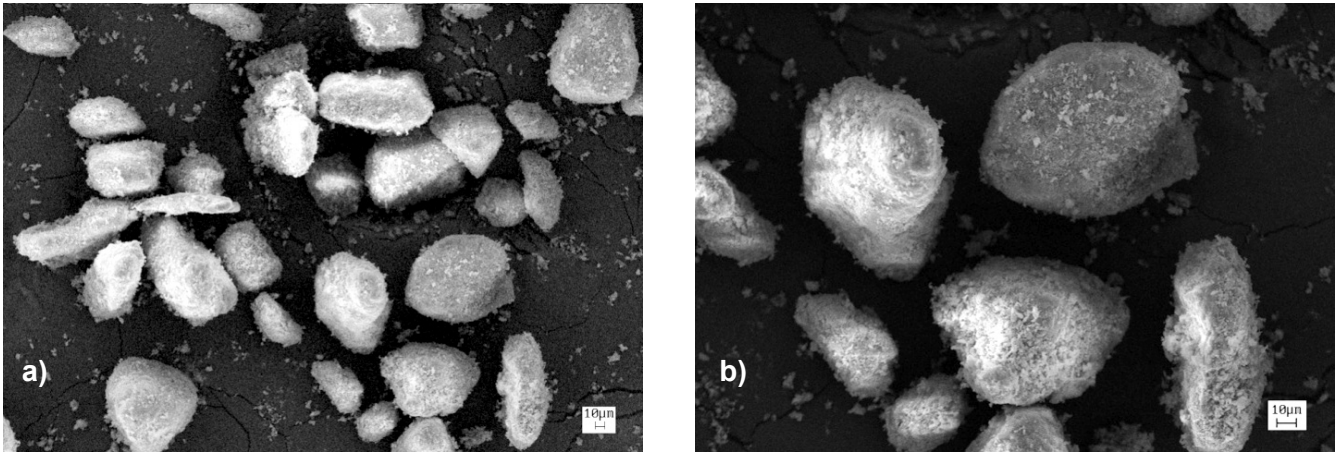


Figura 2: Imagens em MEV da amostra D, em (a) menor magnificação e (b) maior magnificação.
[Figure 2: SEM images of sample D in (a) lower magnification and (b) higher magnification.]

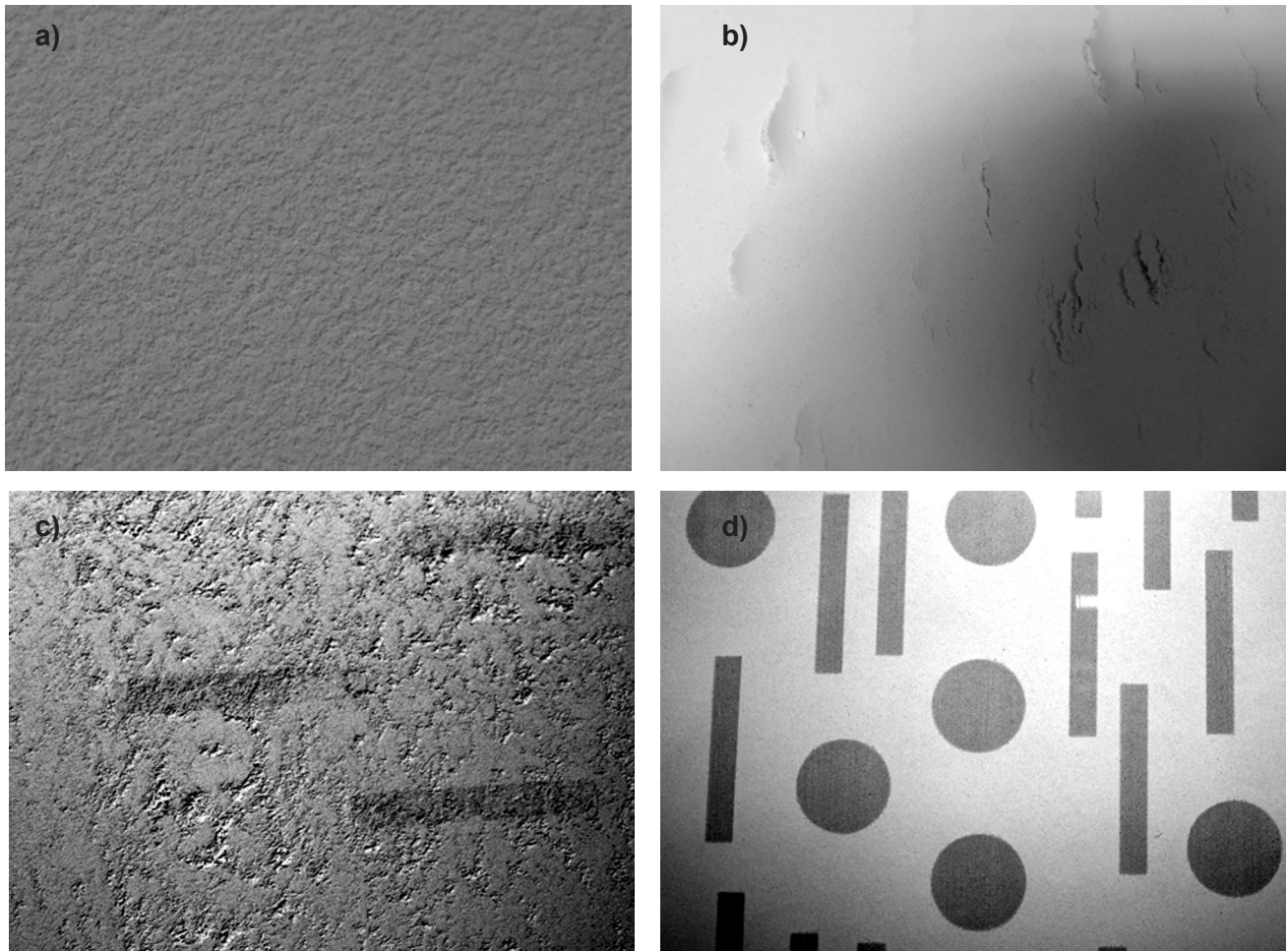


Figura 3: Deposição das camadas: a) amostra A1, b) amostra B1, c) amostra C3 e d) amostra D2.
[Figure 3: Deposition of layers: a) sample A1, b) sample B1, c) sample C3 d) sample D2.]

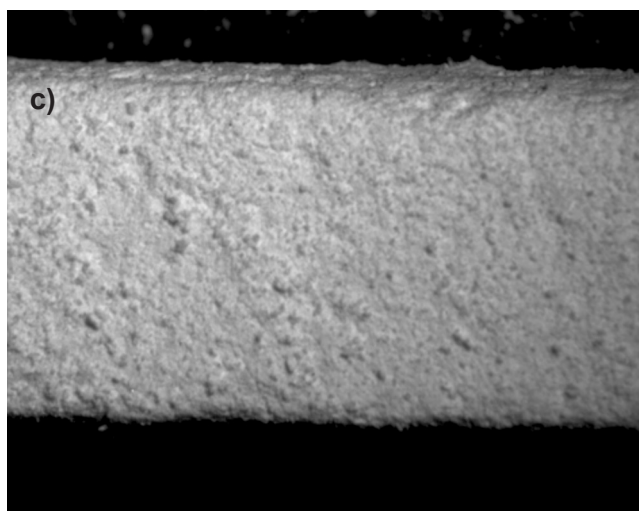
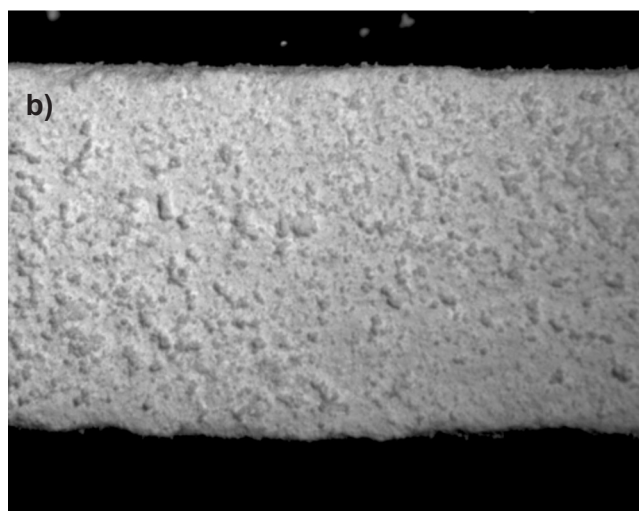
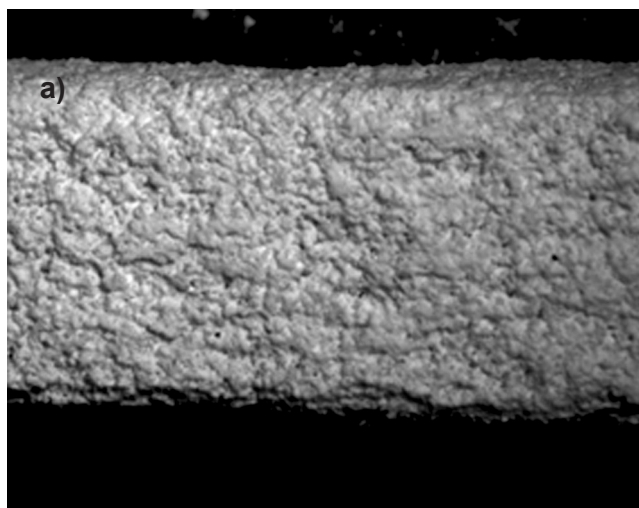


Figura 4: Ilustração das superfícies dos corpos prototipados: a) amostra A1, b) amostra C3 e c) amostra D2.

[Figure 4: Illustration of the surfaces of prototyped bodies: a) sample A1, b) sample C3 c) sample D2.]

amostra D2 (Figs. 3d e 4c) apresentou bom desempenho e devido à sua boa distribuição e empacotamento na camada depositada mostrou melhor acabamento superficial, teve

densidade de empacotamento igual a 48,7% da densidade teórica.

Análise dimensional

A variação dimensional é uma característica importante para a montagem de peças. O CMC associado com o

Tabela V - Variação dimensional e densidade relativa dos prototipados.

[Table V - Dimensional variation and relative density of prototyped.]

Composição	Largura (mm)	Densidade Relativa D/Dth (%)
A1	6,71 ± 0,18	35
C3	6,94 ± 0,06	32
D2	6,94 ± 0,07	35
E	6,35 ± 0,07	35

Tabela VI - Resistência à flexão dos corpos prototipados com diferentes composições de pó.

[Table VI - Flexural strength prototyped bodies with different compositions of powder.]

Composição	Resistência à flexão (MPa)
A1	0,551 ± 0,161
C3	0,240 ± 0,080
D2	0,453 ± 0,043
E	0,297 ± 0,033

Tabela VII - Medidas de resistência ôhmica dos *binders*.

[Table VII - Measurements of the ohmic resistance of the solutions.]

	Resistência (kΩ)	Desvantagens para prototipagem
<i>Binder 1</i>	930	
<i>Binder 2</i>	120	Super aquecimento do cabeçote de impressão do equipamento.
<i>Binder 3</i>	53	Queima do cabeçote de impressão do equipamento.
<i>Binder 4</i>	100	
<i>Binder 5</i>	140	
<i>Binder 6</i>	320	
<i>Binder 7</i>	330	
<i>Binder 8</i>	30	
<i>Binder 9</i>	530	Inibição da reação química.
<i>Binder 10</i>	60	
<i>Binder 11</i>	290	

empacotamento dos aglomerados fornece a função de retenção da água nos limites da impressão corpo de prova e seu desempenho é ilustrada na Tabela V onde são apresentadas medidas da largura (no modelo virtual (CAD) de 6 mm) e densidade relativa com a teórica. É desejável encontrar a melhor densificação com a reprodução fiel da impressão. Nos corpos de prova da amostra D foi encontrada a melhor densificação com 35% do volume e a maior variação dimensional (+0,94 mm), porém com baixa dispersão (+/- 0,07 mm). No quesito variação dimensional os equipamentos fornecem um ajuste e pode ser compensado, quanto à dispersão esta deve ser minimizada.

A resistência à flexão 3 pontos dos corpos prototipados está apresentada na Tabela VI. Como observado, a amostra D apresentou melhor resistência à flexão, o que indica que na amostra E o PVB dificulta a reação química do gesso com a água.

Os testes com os *binders* propostos foram realizados com o aglomerado de composição D, que além de possuir melhor resistência à flexão, apresentou melhor distribuição e empacotamento da camada depositada e consequentemente melhor acabamento superficial [4]. A Tabela VII apresenta os resultados das análises efetuadas nos *binders* propostos. São destacados o *binder* 2 (120 k Ω) onde houve o aviso de superaquecimento do cabeçote e com o *binder* 3 (53 k Ω) a perda do cabeçote. Procurou-se estabelecer limite acima de 290 k Ω para segurança na impressão.

Por meio da análise da tinta, cuja resistência ôhmica era ~ 1 M Ω , e considerando que este seja o de correto funcionamento do equipamento e com maior vida útil do cartucho de impressão, a tinta foi tomada como padrão de proposta. O primeiro *binder* que apresentou maior resistência foi à água destilada por conter uma pequena quantidade de íons dissolvidos. No entanto é sabido que a água não apresenta estabilidade ao longo tempo com formação pronunciada de bactérias e algas, mas é uma opção sempre muito disponível e econômica.

Resistência mecânica

A Tabela VIII apresenta valores de resistência à flexão 3 pontos. O corpo prototipado com o *binder* 1 obteve uma resistência (0,331±0,057 MPa) superior aos dos *binders* 2 e 11, o que indica que ocorreu uma melhor reação química

Tabela VIII - Resistência a flexão dos corpos prototipados. [Table VIII - Flexural strength of prototyped bodies.]

<i>Binder</i>	Resistência à flexão (MPa)
1	0,331 ± 0,057
2	0,156 ± 0,018
11	0,205 ± 0,045

do pó com água, quando se adiciona outras substâncias ao *binder*, estas inibem a ação reativa da água com o gesso.

Experimentos de flexão de barras de gesso puro a 70% em peso e solução de água e glicerina a 30% em peso foram realizados. A Fig. 5 apresenta a influência da glicerina sobre a reação química entre a água e o gesso puro. Observa-se que o aumento da porcentagem de glicerina em solução aquosa em até 20% dificulta a reação química diminuindo a resistência à flexão. Com 25% ocorre um aumento da resistência da peça.

O *binder* 9 foi experimentado na máquina de prototipagem e não apresentou resistência mecânica das peças nem para manuseio, embora no teste correspondente a Fig. 5 apresentou melhoria relativa na propriedade mecânica, o excesso de glicerina inibiu majoritariamente

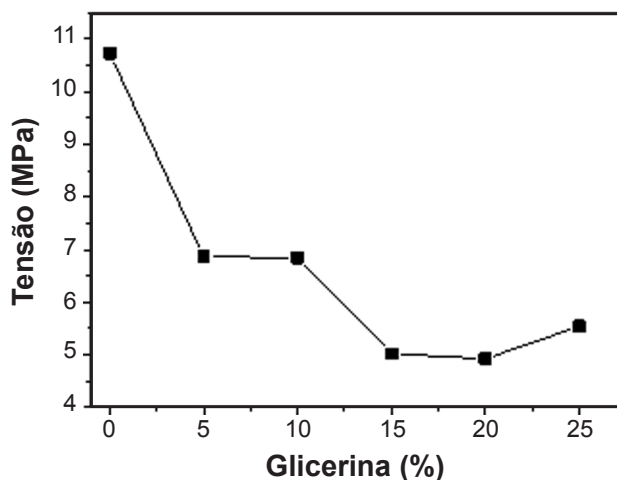


Figura 5: Influência da glicerina na resistência mecânica à flexão de corpos de prova a base de gesso.

[Figure 5: Influence of glycerin in the flexural strength of test specimens the gypsum.]

Tabela IX - Variação dimensional e densidade dos prototipados. [Table IX - Dimensional variation and density of prototyped.]

<i>Binder</i>	Largura (mm)	Comprimento (mm)	Espessura (mm)	Densidade (g/cm ³)
1	6,71 ± 0,17	40,84 ± 0,32	4,58 ± 0,14	0,670
2	6,59 ± 0,14	40,56 ± 0,37	4,16 ± 0,06	0,642
11	6,95 ± 0,12	40,36 ± 0,26	4,38 ± 0,16	0,644

a reação da água com o gesso. Entretanto, este *binder* foi capaz de recuperar cabeçotes de impressão que apresentaram em uso normal falhas de impressão.

Influência do binder na análise dimensional

Na Tabela IX observa-se que o *binder* 2, com maior porcentagem de álcool isopropílico, apresentou uma menor variação das medidas de projeto (6x4x40 mm), provavelmente em função da ação emoliente do álcool sobre o PVB e que não dificulta a reação do gesso com a água. O *binder* 1 (água destilada) apresentou melhor densidade do corpo prototipado indicando que houve um maior empacotamento para a reação do pó com este *binder*.

CONCLUSÕES

A obtenção de pó baseado em gesso moído adicionado de ligante PVB seguido de aglomeração/granulação e prototipado com binder majoritariamente aquoso promoveu com sucesso a manufatura de peças. No desenvolvimento de pós, a densidade de empacotamento igual ou superior a 48% mostrou ser um número decisivo para o desempenho mínimo dos produtos prototipados. A composição de pó com 5% em peso de PVB atendeu ao compromisso de aglomeração dos finos particulados de gesso e ao acesso à água para reação química. No desenvolvimento do *binder*, tendo como referência a tinta original do cabeçote de impressão foi possível estabelecer parâmetros de projeto do fluido de impressão. As formulações de *binders* com resistência acima de 290 kΩ garantiram operação sem código de erro pelo equipamento, e o *binder* proposto com componentes reativos, emolientes, lubrificantes e estabilizantes (90 vol.% de água destilada, 5 vol.% de álcool isopropílico, 4,5 vol.% de glicerina e 0,5 vol.% de extran, respectivamente) apresentou resultados satisfatórios. O gasto em matéria prima para a composição D foi de aproximadamente R\$15 o kg, o preço de produtos equivalentes no mercado chegam a custar até 40 vezes este valor, o que mostra uma grande atratividade comercial, uma vez que a mão de obra dispensada foi artesanal e requer pouca qualificação, destacando que a aplicação de métodos industriais de granulação (atomização) por misturadores ou *spray dryer* deve acrescentar expressivos ganhos na produtividade. Os resultados obtidos com o conceito desse trabalho oferecem diretrizes iniciais para a prototipagem de sistemas baseados em cerâmicas.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela concessão do projeto Pró-Engenharias PE 0652008 481500/2007-3 e ao Instituto de Biofabricação (INCT-BIOFABRIS).

REFERÊNCIAS

- [1] A. Butscher, M. Bohner, S. Hofmann, L. Gauckler, R. Müller, *Structural and material approaches to bone tissue engineering in powder-based three-dimensional printing*, Acta Biomater. **7** (2011) 907.
- [2] A. A. Gorni, *Introdução à Prototipagem Rápida e seus Processos*, Rev. Plástico Ind., S. Paulo, SP (2001) 230.
- [3] J. Heinzl, C. H. Hertz, "Advances in Electronics and Electron Physics", Acad. Press **65**, Orlando, EUA (1985) 91.
- [4] C. R. Meira, L. H. T. Garcia, B. M. Purquerio, C. A. Fortulan, *Desenvolvimento de pó a base de gesso para prototipagem rápida tipo: 3D print*, Anais 54º Cong. Bras. Ceram., Foz do Iguaçu, PR (2010) 1035.
- [5] M. W. Barsoum, "Fundamentals of Ceramics", McGraw-Hill, New York, EUA (1997).
- [6] T. Laoui, S. Shaik, R. F. Hall, A. Schneider, *Microfabrication of dental root implants with a porous surface layer by microstereolithography*, Proc. 2nd Int. Conf. Adv. Res. Rapid Prototyping, Leiria, Portugal (2005) 47.
- [7] E. D. Eanes, *Crystal growth of mineral phases in skeletal tissues*, Prog. Crystal Growth Charact. **3** (1980) 3.
- [8] C. R. Meira, D. T. Gomes, F. J. C. Braga, B. M. Purquerio, C. A. Fortulan, *Manufatura direta de scaffolds de hidroxiapatita por laser azul*, Anais 7º Cong. Lat. Am. Órgãos Artif. Biomater., Natal, RN (2012).
- [9] C. E. Wilson, J. D. Bruijn, C. A. Van Blitterswijk, A. J. Verbout, W. J. A. Dhert, *Design and fabrication of standardized hydroxyapatite scaffolds with a defined macro-architecture by rapid prototyping for bone-tissue-engineering research*, J. Biomed. Mater. Res. **68A** (2004) 123.
- [10] L. Gibson, *Current status of calcium phosphate-based biomedical implant material in the USA*, Medical Devices Techn. Watch **4** (2003) 1.
- [11] F. C. Zavaglia, "Síntese, caracterização e processamento de beta fosfato tricálcico para manufatura de implantes personalizados", Diss. Mestrado, UNICAMP (2011).
- [12] P. H. Warnke, H. Seitz, F. Warnke, S. T. Becker, S. Sivananthan, E. Sherry, Q. Liu, J. Wiltfang, T. Douglas, *Ceramic scaffolds produced by computer-assisted 3D printing and sintering: characterization and biocompatibility investigations*, J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. **93B** (2010).
- [13] A. Butscher, M. Bohmer, C. Roth, A. Ernstberger, R. Heugger, N. Doebelin, P. R. Vonrohr, R. Müller, *Printability of calcium phosphate powders for three-dimensional printing of tissue engineering scaffolds*, Acta Biomater. **8** (2012) 373.
- [14] H. Seitz, W. Rieder, S. Irsen, B. Leukers, C. Tille, *Three-Dimensional Printing of Porous Ceramic Scaffolds for Bone Tissue Engineering*, J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. **74B** (2005) 782.
- [15] C. A. M. Baltar, F. F. Bastos, A. B. Luz, "Rocha e Minerais Industriais: Usos e Especificações", Comun. Técn. Elaborada/CETEM, Rio de Janeiro, RJ (2005) 449. (Rec. 02/10/2012, Rev. 01/01/2013, Ac. 03/02/2013)