

ESTUDO COMPARATIVO DA PRODUÇÃO DE PEÇAS CERÂMICAS POR IMPRESSÃO 3D UTILIZANDO RESÍDUO DE VIDRO EM PÓ

DOI: <http://dx.doi.org/10.55449/conresol.8.25.IV-016>

Henrique Martins, Carlos Fernando Revelo, Carlos M.F. Vieira, Geovana C. G. Delaqua

* Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV/UENF, Av. Alberto Lamego 405, Parque Califórnia, CEP: 28013-602, Campos dos Goytacazes, RJ.

RESUMO

A manufatura aditiva é uma tecnologia simples e barata, adequada para adaptação à produção em larga escala. Foram utilizados como matéria-prima para a fabricação aditiva de corpos de prova uma argila caulínica da cidade de Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, e resíduo de vidro na forma de pó. Diferentes amostras foram fabricadas a partir de argila à base de caulinita amarela e pó de vidro e misturados com água em uma razão de água para argila (W/C) de 0,65. Foram impressos corpos de prova cilíndricos, os quais foram secos em estufa a 110°C por 24 horas, para secagem completa, posteriormente foram avaliadas 2 temperaturas de queima de 950°C e 1050°C. Por fim, os corpos de prova queimados foram submetidos a ensaios de absorção de água, retração linear e compressão. A adição do resíduo diminuiu a absorção de água, e inversamente, ocorreu um aumento na resistência mecânica da peça. Desta forma, estudo mostra que a fabricação aditiva de argila caulínica é uma técnica versátil e simples que abre novas possibilidades em pequenos e grandes projetos, de forma a inovar, transformar

PALAVRAS-CHAVE: Manufatura-aditiva; Cerâmica; Argila; Vidro

ABSTRACT

Additive manufacturing is a simple and inexpensive technology, suitable for adaptation to large-scale production. Kaolinite clay from Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil, and glass waste in powder form were used as raw materials for additive manufacturing of test specimens. Different samples were manufactured from yellow kaolinite-based clay and glass powder and mixed with water at a water to clay ratio (W/C) of 0.65. Cylindrical test specimens were printed and dried in an oven at 110°C for 24 hours to ensure complete drying. Two firing temperatures of 950°C and 1050°C were then evaluated. Finally, the fired specimens were subjected to water absorption, linear shrinkage, and compression tests. The addition of the waste decreased water absorption, and conversely, there was an increase in the mechanical strength of the part. In this way, the study shows that additive manufacturing of kaolinitic clay is a versatile and simple technique that opens up new possibilities in small and large projects, in order to innovate, transform.

KEY WORDS: Additive manufacturing; Ceramic; Clay; Glass

INTRODUÇÃO

A indústria cerâmica experienciou uma grande evolução após a implementação da tecnologia de impressão 3D. Esse tipo de Manufatura Aditiva (MA) consiste na impressão de um modelo 3D feito no programa de design (CAD), esse processo ocorre através da deposição camada por camada de material [1]. A mistura preparada deve ser adequada para o processo de extrusão e possuir boa reologia para o suporte do peso das camadas subsequentes de material [2]. Comparado com os métodos de fabricação subtrativa e de conformação, a tecnologia da Manufatura Aditiva (MA) requer apenas a quantidade necessária de material, ocasionando uma diminuição de geração de resíduos e diminuição de trabalhos que requerem alta intensidade de mão de obra [3].

Atualmente, cada vez mais estão sendo desenvolvidas novas tecnologias de Impressão 3d para materiais cerâmicos dos mais diversos tipos [4], dentre elas: escrita direta com tinta (DIW) ou fundição robótica [5][6], fabricação sólida de forma livre (SFF)[7], impressão 3D (3DP)[8], sinterização seletiva a laser (SLS)[9], extrusão de forma livre (EFF)[10], estereolitografia (SLA)[11] e fabricação de objetos laminados (LOM)[12].

A argila é um dos materiais mais antigos utilizados pelo ser humano para construção civil e infraestrutura, sendo fundamental para esse setor até os dias atuais [13], são tipicamente uma mistura de aluminossilicatos hidratados com razões de SiO₂/ Al₂O₃ na faixa de 2,0/ 1,0 até (4,0–5,0)/1,0 [14]. Um dos tipos de argila mais abundante e amplamente

usado é a argila caulinitica[15], que possui como principal argilomineral a Caulinita e fórmula molecular $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A Caulinita é um dos argilominerais mais abundantes da crosta terrestre, esse é um dos principais fatores para sua ampla utilização na manufatura de cerâmicas tradicionais [16], pinturas [17] e cosméticos [18].

A tecnologia da manufatura aditiva permite encontrar a composição e condições promissoras para produção de peças com diversos tipos de argila, através da adição de materiais e modificações que podem ser combinados para encontrar as melhores condições para a utilização de cada tipo de argila, assim como proporcionar a fabricação de peças com propriedades superiores para o ramo da cerâmica. Nesse sentido, a adição de resíduo de vidro é de interesse para a melhoria de propriedades relevantes das peças cerâmicas produzidas em diversas aplicações.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi de produzir peças cerâmicas com adição de vidro pelo método de impressão 3D.

MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta pesquisa foram utilizadas como matérias-primas:

- Argila caulinitica amarela coletada em uma indústria cerâmica localizada na cidade de Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.
- Resíduo de vidro transparente, proveniente de garrafas, coletadas pelo autor, na forma de produtos como licores e garrafas de sucos, na cidade de Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

Através da técnica de fluorescência de raio X - FRX, foi realizada a análise química semi-quantitativa, tanto na argila como no resíduo de vidro. Para isso, foi utilizado um espectrofotômetro de fluorescência de raios-X da marca UNICAM, modelo Solar 969, do SENAI - Unidade de Criciúma/SC - Centro de Tecnologia em Materiais - Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. A análise de DRX foi feita utilizando eletrodo de cobre e varredura com início em 5° até 70° , essa faixa foi escolhida de modo a evidenciar os principais componentes de cada matéria-prima. Para análise por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), as matérias-primas foram fixadas através de fita carbono, em moedas, que passaram posteriormente por um processo de metalização antes de serem levadas ao microscópio para análise.

Para a produção das peças, foi utilizada a impressora 3D DuraPrinter E02 proveniente da empresa DURACER. A impressora opera com bicos de extrusão com diâmetros na faixa de 0.26mm a 10mm. Para esta pesquisa foi utilizado o bico de extrusão metálico com diâmetro de 2mm.

Inicialmente a argila foi seca em estufa por 24h para a perda de umidade. Após, a argila e o vidro passaram por um processo de cominuição em um triturador e posteriormente foram colocados em um moinho de bolas por 7 horas, com o objetivo de trituração e desgastar através de choques mecânicos as partículas. O tamanho dos grãos das matérias-primas utilizadas (vidro e argila) foram o passante em uma peneira de 100 mesh para que fosse possível a impressão em 3D. A proporção água/argila (W/C 0.55) foi de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Formulações

Relação água/argila	0.55			
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	950		1050	
Vidro (%)	0	30	0	30

Subsequentemente, foram preparadas duas massas com argila amarela, que foram misturadas com água na proporção (W/C 0.55) para a preparação da massa para impressão, sendo uma massa contendo apenas argila e água e outra com adição de vidro em 30%. Após a obtenção de uma massa consistente, a extrusora foi preenchida de forma a deixar a massa bem compacta em seu interior, para evitar o surgimento de bolhas de ar durante o processo de impressão.

Os componentes da impressora foram montados e instalados, o compressor de ar utilizado para realizar a extrusão da massa foi calibrado em uma pressão equivalente a 6 bar e o processo de impressão foi iniciado. Cada corpo de prova levou cerca de 2 minutos para ser impresso através da deposição de camadas subsequentes de material. Foram impressos um total de 20 corpos de prova cilíndricos, denominados “corpos verdes”, com dimensões de 20x20mm, sendo impressos 10 para cada formulação utilizada. Após cada impressão, o peso e as dimensões de cada corpo de prova foram medidos utilizando paquímetro. Depois, os corpos de prova foram secos em estufa na temperatura de 110°C até peso constante, após a secagem o peso e as dimensões de cada amostra foram medidos. Os 20 corpos de

prova foram divididos em 4 lotes contendo 5 espécimes secos de cada formulação que foram queimados a temperaturas de 950°C e 1050°C, utilizando um forno de laboratório tipo mufla, com uma taxa de aquecimento constante de 2°C/min. Os corpos de prova foram mantidos nas temperaturas máximas por 1h e foram resfriados por convecção natural. Após o resfriamento, o peso e as dimensões de cada amostra foram medidos.

Os corpos de prova foram submetidos a ensaios de absorção de água, porosidade e compressão. O teste de resistência mecânica foi realizado de acordo ao procedimento da ASTM C674-77, utilizando um aparelho de teste universal Instron 5582, com barra transversal movendo-se a 0,1 mm/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta a composição química das matérias-primas utilizadas. Observando os valores, percebemos que a argila tem como óxidos principais a SiO_2 e Al_2O_3 . Percebemos também a presença dos óxidos de metais alcalino-terrosos como o CaO e MgO , presentes sobretudo, na estrutura da mica muscovita. Os óxidos de metais alcalinos, K_2O e Na_2O , tem muita importância na etapa de queima da cerâmica, pois atuam como fundentes auxiliando na sinterização e formação de fase líquida. O alto percentual de Fe_2O_3 (9%) conferirá à cerâmica uma coloração avermelhada após o processo de queima. A argila apresenta ainda valor elevado de perda ao fogo, acima de 8%, que pode estar relacionado à perda de água de constituição dos argilominerais e a combustão da matéria orgânica. Sobre a composição química do resíduo vidro, verifica-se principalmente a presença de SiO_2 (70,60%), seguido de Na_2O (14,26%) e CaO (9,79%). Esta composição mostra que são tipicamente um vidro sodo-cálcico, ou seja, compostas majoritariamente por sílica, sódio e cálcio, com presença ainda de óxido de magnésio e alumina. Destaca-se também que, o resíduo apresenta uma perda ao fogo menor do que a massa argilosa estudada, o que é importante para não ocorrência de patologias quando os materiais produzidos se encontram em serviço.

Tabela 2. Fluorescência de raios-X (FRX) das matérias-primas (%)

Elementos	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	TiO_2	P.F.
Teor (%)	23,76	0,33	9,00	1,92	0,99	<0,05	0,50	0,14	53,58	1,14	8,60
Vidro	0,89	9,79	0,55	0,30	3,07	-	14,26	-	70,60	0,02	0,50

A Figura 1 apresenta os gráficos de DRX do vidro e da argila. Na Fig. 1a, é possível observar no DRX do vidro uma composição amorfa. Nota-se a ausência de outros picos bem definidos, que seriam característicos de uma amostra cristalina, e sim bandas entre 20° a 40°, características de materiais predominantemente amorfos.

É possível observar pelo gráfico 1b, que a argila utilizada possui como maioria de sua composição a Caulinita, principal argilo-mineral encontrado nas argilas cauliniticas amarelas e que conferem um alto nível de plasticidade nas argilas da cidade de Campos dos Goytacazes. Também apresenta grande teor de quartzo, fator que pode gerar trincas nas peças cerâmicas durante a etapa de queima devido à transformação alotrópica do Quartzo.

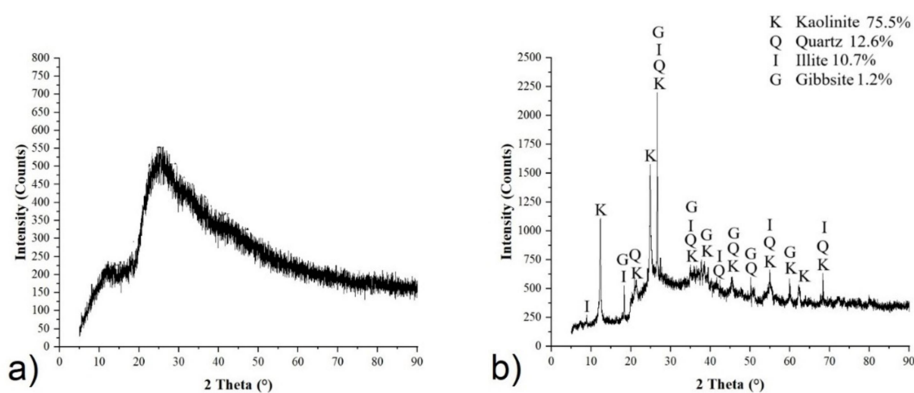


Figura 1. Gráficos de DRX: a) Vidro e b) Argila

A Figura 2 apresenta imagens obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), utilizando ampliação de 1000x e escala de 10um, das matérias-primas (argila e vidro). Pela segunda imagem, é possível observar que em geral, as partículas de vidro presentes na imagem apresentam uma geometria irregular com maior superfície de contato, o que contribui para aumentar a resistência dos materiais cerâmicos após a queima.

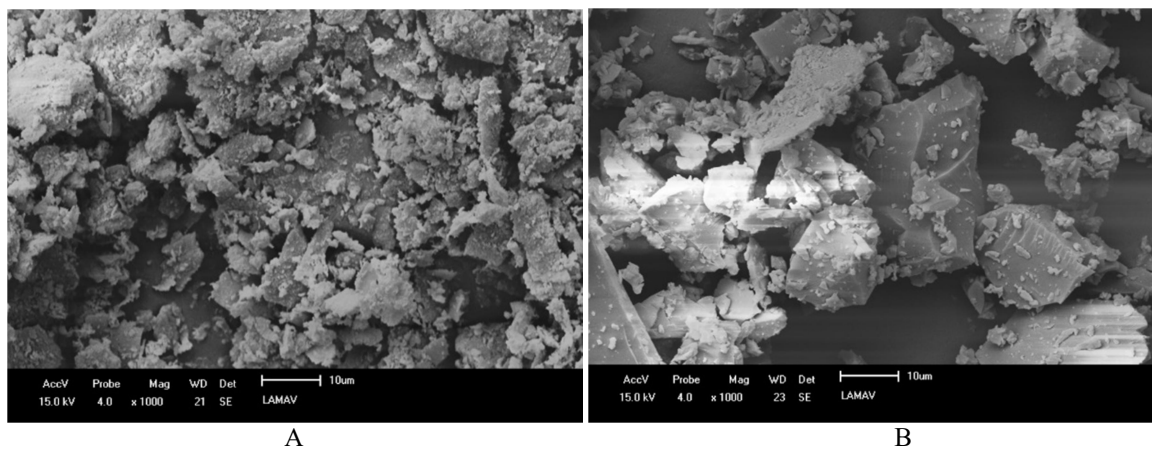


Figura 2. Imagem da argila (A) e do resíduo de vidro (B) obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura.

Figura 3 apresenta gráficos de porosidade aparente e absorção de água. É possível observar pelos gráficos que para as amostras, a porosidade aparente e a absorção de água diminuem na faixa de temperatura entre 950°C e 1050°C. Isto acontece pois durante a sinterização nessa faixa de temperatura, a presença de óxidos ocasiona uma formação de fase líquida, com isto ocorre um preenchimento dos poros, diminuindo a porosidade e consequentemente proporcionando uma menor absorção de água. Este fenômeno ocorre com maior intensidade nas amostras sem adição de vidro. A adição do vidro corrobora para a formação de fase líquida durante a queima, fator que justifica os menores valores de porosidade e absorção de água obtidos em comparação a massa sem adição de vidro.

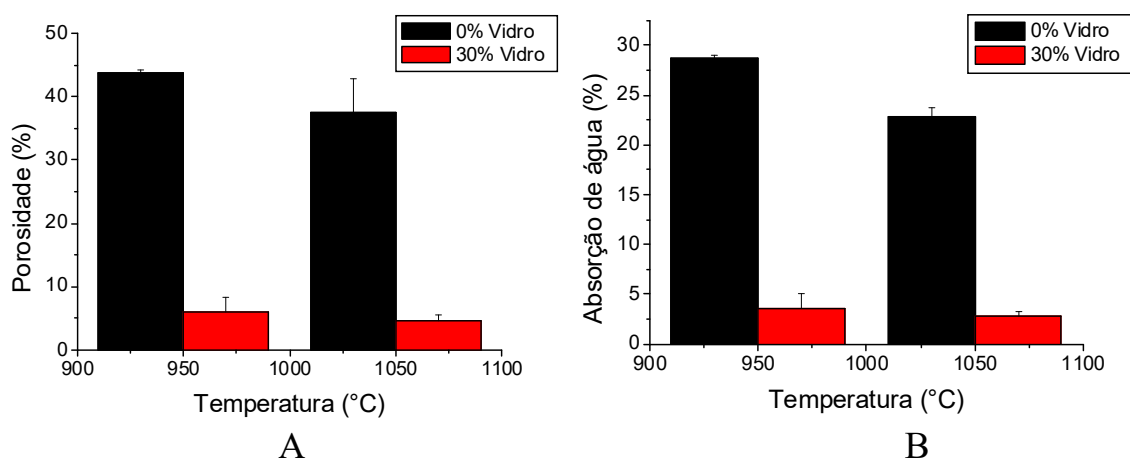


Figura 3. Porosidade aparente (A) e Absorção de água (B).

A Figura 4 mostra que a melhor temperatura de trabalho onde as peças sofrem maior deformação é a de 1050°C. De acordo com as informações apresentadas na Figura 4, em temperaturas superiores a 1000°C, a resistência à compressão aumenta, isso pode ser explicado devido a maior consolidação das partículas cerâmicas durante a queima nessa temperatura. Como foi utilizado uma relação água/argila de 0,55, espera-se que a quantidade de água presente seja relevante e que a quantidade de sólidos nas formulações seja reduzida, o que pode ser uma causa da baixa resistência dos cilindros, pois durante o processo de queima tendem a gerar trincas, o que provoca a deterioração da resistência.

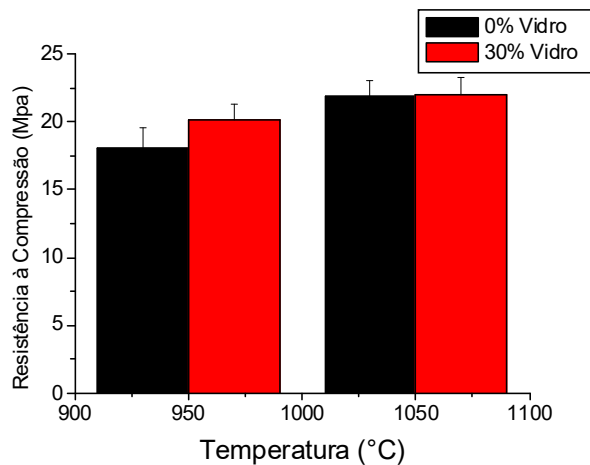


Figura 4. Resistência à compressão das peças.

CONCLUSÕES

A argila caulinitica amarela apresenta como óxidos principais a SiO_2 e Al_2O_3 . Também apresenta óxidos de metais alcalino-terrosos como o CaO e MgO . O alto percentual de Fe_2O_3 (9%) conferirá à cerâmica uma coloração avermelhada após o processo de queima. A argila apresenta ainda valor elevado de perda ao fogo, acima de 8%, que pode estar relacionado à perda de água de constituição dos argilominerais e a combustão da matéria orgânica.

O vidro apresenta composição tipicamente de um vidro sodo-cálcico, ou seja, compostas majoritariamente por sílica, sódio e cálcio, com presença ainda de óxido de magnésio e alumina.

Ocorre uma diminuição da porosidade na faixa de temperatura de 950°C para 1050°C, bem como a diminuição da absorção de água das amostras. Na queima a 1050°C, ocorre a formação de fase líquida devido aos óxidos presentes, ocasionando uma diminuição da porosidade e absorção de água do material nos corpos de prova. A adição de vidro corrobora para a formação de fase líquida durante a queima, fator que justifica os menores valores de porosidade e absorção de água obtidos em comparação a massa sem adição de vidro.

Para 1050°C, a resistência à compressão aumenta, isso pode ser explicado devido a maior consolidação das partículas cerâmicas na queima. A adição de vidro contribui para a quantidade de fase vítrea presente na peça, aumentando ainda mais a resistência mecânica.

Este estudo mostra que a fabricação aditiva de argila caulinitica é uma técnica versátil e simples que abre novas possibilidades em pequenos e grandes projetos, de forma a inovar, transformar e criar aplicações complexas e valiosas que justifiquem estes processos aplicados à indústria cerâmica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ghaffar, S. and Mullett, P. Proc. Inst. Civ. Eng. Struct. Build, 2018, pp. 737–738.
2. Al-Noaimat Y.A. et al., Engineering, vol. 18, p. 101115, 2023.
3. Balani, S.B. Ghaffar, S.H., Chougan, M., Pei, E., Şahin, E. Engineering, vol. 11, p. 100257, 2021.
4. Travitzky, N., Bonet, A., Dermeik, B., Fey, T., Filbert-Demut, I., Schlier, L., et al. Additive manufacturing of ceramic-based materials. Adv Eng Mater. 2014;16(6):729–54.
5. Lewis, J.A., Smay, J.E., Stuecker, J., Cesarano, J. Direct ink writing of three-dimensional ceramic structures. J Am Ceram Soc. 2006;89(12):3599–609.
6. Lewis, J.A. Direct ink writing of 3D functional materials. Adv Funct Mater. 2006;16(17):2193–204.
7. Gibson, I., Rosen, D., Stucker, B., Khorasani, M., Rosen, D., Stucker, B., et al. Additive manufacturing technologies. Vol. 17. Springer; 2021.
8. Song, J.H., Edirisinghe, M.J., Evans, J.R.G. Formulation and multilayer jet printing of ceramic inks. J Am Ceram Soc [Internet]. 1999;82(12):3374–80. Available from: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0->

033332517&doi=10.1111%2Fj.1151-

2916.1999.tb02253.x&partnerID=40&md5=ac0fe1f350028bc594148a5f0b94441

9. Song, S., Gao, Z., Lu, B., Bao, C., Zheng, B., Wang, L. Performance optimization of complicated structural SiC/Si composite ceramics prepared by selective laser sintering. *Ceram Int* [Internet]. 2020;46(1):568–75. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288421932509X>
10. Duoss, E.B., Twardowski, M., Lewis, J.A. Sol-gel inks for direct-write assembly of functional oxides. *Adv Mater*. 2007;19(21):3485–9.
11. Bian, W., Li, D., Lian, Q., Li, X., Zhang, W., Wang, K., et al. Fabrication of a bio-inspired beta-Tricalcium phosphate/collagen scaffold based on ceramic stereolithography and gel casting for osteochondral tissue engineering. *Rapid Prototyp J*. 2012;18(1):68–80.
12. Cawley, J.D., Heuer, A.H., Newman, W.S., Mathewson, B.B. Computer-aided manufacturing of laminated engineering materials. *Am Ceram Soc Bull* [Internet]. 1996;75(5):75–9. Available from: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0030151882&partnerID=40&md5=1b133ee6d6716359a114fd61bff64b44>
13. Moropoulou, A., Bakolas, A., Anagnostopoulou, S. *Cement and Concrete Composites*, vol. 27, no. 2, pp. 295–300, 2005.
14. Ríos, C.A., Williams, C.D., Fullen, M.A. *Applied Clay Science*, vol. 43, no. 2, pp. 228–237, 2009.
15. Saikia, B.J., Parthasarathy, J. *Mod. Phys*, vol. 1, no. 4, pp. 206–210, 2010.,
16. Alves, H.P.A., Silva, J.B., Campos, L.F.A, Torres, S.M., Dutra, R.P.S., Macedo, D.A. *Ceramics International*, vol. 42, no. 16, pp. 19086–19090, 2016
17. Hradil, D., Bezdička, P., Hradilová, J., Vašutová, V. *Microchemical Journal*, vol. 125, pp. 10–20, 2016
18. Benazzouz B.K., Zaoui, A. *Physica B: Condensed Matter*, vol. 407, no. 13, pp. 2462–2470, 2012.