

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA

POLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA

**PATRICK DE LIMA GOMES**

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE  
CERÂMICAS 3Y-TZP, 4Y-PSZ E 5Y-PSZ OBTIDAS  
POR *ROBOCASTING*

Área de Concentração:

Processamento e Caracterização de Materiais

Orientadores:

Prof. Claudinei dos Santos, UFF/UERJ  
Prof.<sup>a</sup> Juliana Kelmy Macário Barboza  
Daguano, CTI.

**VOLTA REDONDA – RJ**  
**2023**



## **PATRICK DE LIMA GOMES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica, da Universidade Federal Fluminense, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e caracterização de materiais.

**“DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ OBTIDAS POR  
ROBOCASTING”**

Orientadores: Prof. Claudinei dos Santos, D.Sc. - UERJ  
Prof.<sup>a</sup> Juliana Kelmy Macário Barboza Daguano, D.Sc. - CTI

Área de concentração: **Processamento e caracterização de materiais**

**VOLTA REDONDA – RJ  
2023**

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM  
Gerada com informações fornecidas pelo autor

G633d Gomes, Patrick de Lima  
DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS 3Y-TZP, 4Y-PSZ  
E 5Y-PSZ OBTIDAS POR ROBOCASTING / Patrick de Lima Gomes. -  
2023.  
91 f.: il.

Orientador: Claudinei dos Santos.  
Coorientador: Juliana Kelmy Macário Barboza Daguano.  
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,  
Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta  
Redonda, Volta Redonda, 2023.

1. Material cerâmico. 2. Manufatura aditiva. 3.  
Caracterização de materiais. 4. Material biocompatível. 5.  
Produção intelectual. I. Santos, Claudinei dos, orientador.  
II. Daguano, Juliana Kelmy Macário Barboza, coorientadora.  
III. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia  
Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título.

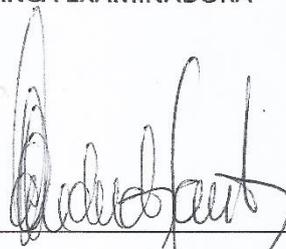
CDD - XXX

**PATRICK DE LIMA GOMES**

**“DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ OBTIDAS POR  
ROBOCASTING”**

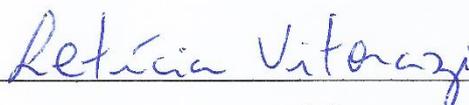
Aprovado em 07 de Julho de 2023.

**BANCA EXAMINADORA**



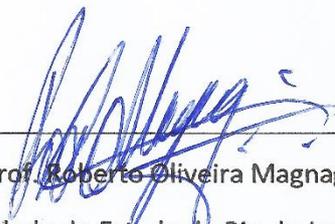
Prof. Claudinei dos Santos, D.Sc. – Orientador

Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ-FAT



Prof.ª Letícia Vitorazi- D.Sc.

Universidade Federal Fluminense - UFF-EEIMVR



Prof. Roberto Oliveira Magnago, D.Sc.

Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ-FAT

**VOLTA REDONDA – RJ**

**2023**

## AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, por todo apoio e incentivo que me ofereceram nesta jornada, além dos inúmeros momentos de descontração, amor e lazer que dividimos. Além da compreensão da minha ausência quando ela se fez necessária para o desenvolvimento deste projeto. Em especial para minha esposa, Thaís de Lima Gomes, por toda a força e amor dado nesses anos de luta. Vejo em você minha parceira, uma guerreira, que mesmo nas dificuldades, dores e infortúnios do destino, se esforça e continua seguindo em frente ao meu lado.

Ao meu orientador e amigo, prof. Dr. Claudinei dos Santos, que desde o nosso primeiro contato, foi muito solícito, paciente, empático e didático. Ensinando-me muito não só o conteúdo curricular, mas também sobre a vida. Tornando-se em pouco tempo uma inspiração do que é ser um ótimo professor e pesquisador, além de ser uma inspiração de resiliência e compaixão no âmbito pessoal. Muito obrigado por todos os conselhos e puxões de orelha, acredito que cresci muito ao seu lado e ainda tenho muito a crescer, espero que nossa parceria e amizade sejam duradouras.

A minha coorientadora, prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Juliana Kelmy Macário Barboza Daguano, e a toda equipe técnica e Professores do CTI de Campinas, que sempre se disponibilizaram para ajudar, abrindo as portas e me concedendo acesso aos laboratórios do CTI, onde pude treinar a produção de tintas cerâmicas e operação da impressora 3D de *robocasting*. E que, mesmo depois do meu retorno, permaneceram me ajudando, instruindo e incentivando na pesquisa e em minha formação acadêmica.

A toda equipe técnica e professores da UERJ-FAT de Resende, pelo livre acesso aos laboratórios e pelo auxílio em inúmeros ensaios, além da disponibilização dos materiais e equipamentos como a própria impressora de *robocasting*. Além do acolhimento por toda a equipe. Em especial ao prof. Dr. Roberto Oliveira Magnago, que sempre se prontificou a me ajudar, dentro e fora da instituição.

A toda equipe técnica, professores e colegas da UFF de Volta Redonda, além da própria instituição, pelo acesso aos laboratórios e pelo auxílio durante as aulas e ensaios realizados. Assim como aos órgãos de fomento Capes/FAPERJ pela bolsa.

Aos meus colegas, prof. Dr. Bruno Xavier de Freitas – USP-EEL/UniFEI e prof. Me. Manuel Fellipe Rodrigues Paes Alves – Universidade de Aveiro, pelos ensinamentos e toda ajuda.

*“A alegria está na luta, na  
tentativa, no sofrimento  
envolvido e não na vitória  
propriamente dita.”*

*(Mahatma Gandhi)*



## RESUMO

Nesse trabalho objetivou-se o desenvolvimento e caracterização de protótipos de zircônia por impressão 3D, utilizando o método de *robocasting*, técnica da família *direct ink writing* (DIW), consistindo em impressão por extrusão de uma tinta cerâmica. Foram desenvolvidas tintas coloidais que consistem em uma formulação contendo 31% v/v (equivalente a 68,3% em peso) de carga sólida composta por três tipos de cerâmicas de zircônias dopadas com 3, 4 e 5 mol% de ítria (denominadas respectivamente 3Y-TZP, 4Y-PSZ ou 5Y-PSZ). Essas cerâmicas foram combinadas com 69% v/v (ou 31,7% em peso) de um gel, o qual é formulado com base em uma solução aquosa de polietilenoglicol (44% v/v) contendo 7,5% em peso de nanosilicato de laponita® e adicionado 2% v/v de dibutilftalato, atuando como modificador reológico e dispersante. Corpos de prova prismáticos e em forma de discos foram impressos com camadas em cruzadas a 90° numa velocidade impressão de 10 mm/s, com bicos de impressão Ø 0,41mm usando as tintas previamente citadas. Os protótipos impressos foram secos a 40 °C-48h, sendo em seguida pré-sinterizados 1100 °C-2h. Posteriormente as amostras impressas foram sinterizadas a 1550 °C-2h e caracterizadas por difração de raios-x, microscopia óptica, confocal e eletrônica de varredura. As densidades relativas foram obtidas utilizando o princípio de Arquimedes. As durezas e módulos de elasticidade foram caracterizados, utilizando nano indentação dinâmica Vickers nas cargas entre 250 e 1960 mN. Os resultados da caracterização reológica indicaram, para todas as formulações, comportamento pseudoplástico e tixotrópico necessários para uma boa qualidade de impressão. As amostras sinterizadas apresentaram densidade relativa de aproximadamente 90% para todos os grupos, com variadas proporções dos 3 polítipos de ZrO<sub>2</sub> (monoclínica, tetragonal e cúbica) como fases cristalinas em sua composição, fenômeno resultante da segregação de Y<sup>+3</sup> entre os grãos de zircônia estimulada pela presença da fase líquida proveniente da laponita® formada durante a sinterização. Dessa forma, a microestrutura da 3Y-TZP exibiu uma distribuição bimodal de tamanhos de grão de ZrO<sub>2</sub>, com tamanhos médios de 1µm (referente às fases monoclínica e tetragonal) e maiores que 5 µm (cúbica). Já a microestrutura das composições 4Y-PSZ e 5Y-PSZ apresentou uma distribuição também bimodal com tamanhos médios maiores. Além disso, as amostras de 3Y-TZP alcançaram módulo de elasticidade em torno de 200,5 ± 26 GPa, nanodureza média (250 mN a 1960 mN) de 1496 ± 121 HV e tenacidade à fratura de 7,4 ± 0,7 MPa.m<sup>1/2</sup>. Já as amostras de 4Y-PSZ obtiveram módulo de elasticidade médio de 146,3 ± 30GPa, nanodureza média de 1086,3 ± 123 HV e tenacidade à fratura de 4,39 ± 1 MPa.m<sup>1/2</sup>, enquanto as amostras de 5Y-PSZ obtiveram módulo de elasticidade em torno de 77,21 ± 21,12 GPa e nano dureza média de 954,62 ± 175 HV, tenacidade à fratura de 3,99 ± 0,6 MPa.m<sup>1/2</sup>.

**Palavras-chave:** Cerâmicas 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ. Manufatura aditiva.

*Robocasting*. Nanosilicato de laponita®. Polietilenoglicol. Dibutilftalato.

## ABSTRACT

In this work, the objective was the development and characterization of zirconia prototypes by 3D printing, using the robocasting method, a technique of the direct ink writing (DIW) family, consisting of extrusion printing of a ceramic ink. Colloidal inks were developed consisting of a formulation containing 31% v/v (equivalent to 68.3% by weight) of solid filler composed of three types of zirconia ceramics doped with 3, 4 and 5 mol% of yttria (named respectively 3Y-TZP, 4Y-PSZ or 5Y-PSZ). These ceramics were combined with 69% v/v (or 31.7% by weight) of a gel, which is formulated based on an aqueous solution of polyethylene glycol (44% v/v) containing 7.5% by weight of Laponite<sup>®</sup> nanosilicate and added 2% v/v of dibutyl phthalate, acting as a rheological modifier and dispersant. Prismatic and disk-shaped specimens were printed with cross layers at 90° at a printing speed of 10 mm/s, with Ø 0.41 mm printing nozzles using the previously mentioned inks. The printed prototypes were dried at 40 °C-48h and then pre-sintered at 1100 °C-2h. Subsequently the printed samples were sintered at 1550 °C-2h and characterized by X-ray diffraction, optical, confocal and scanning electron microscopy. Relative densities were obtained using the Archimedes principle. Hardness and modulus of elasticity were characterized using Vickers dynamic nano indentation at loads between 250 and 1960 mN. The results of the rheological characterization indicated, for all formulations, pseudoplastic and thixotropic behavior necessary for a good printing quality. The sintered samples showed a relative density of approximately 90% for all groups, with varying proportions of the three ZrO<sub>2</sub> polytypes (monoclinic, tetragonal and cubic) as crystalline phases in their composition, a phenomenon resulting from the segregation of Y<sup>+3</sup> between the zirconia grains stimulated by the presence of the liquid phase from Laponite<sup>®</sup> formed during sintering. Thus, the microstructure of 3Y-TZP exhibited a bimodal distribution of ZrO<sub>2</sub> grain sizes, with average sizes of 1µm (referring to monoclinic and tetragonal phases) and greater than 5 µm (cubic). The microstructure of the 4Y-PSZ and 5Y-PSZ compositions presented a bimodal distribution with larger average sizes. In addition, the 3Y-TZP samples achieved a modulus of elasticity of around 200.5 ± 26 GPa, an average nanohardness (250 mN to 1960 mN) of 1496 ± 121 HV and a fracture toughness of 7.4 ± 0.7 MPa.m<sup>1/2</sup>. On the other hand, the 4Y-PSZ samples obtained an average modulus of elasticity of 146.3 ± 30GPa, an average nanohardness of 1086.3 ± 123 HV and a fracture toughness of 4.39 ± 1 MPa.m<sup>1/2</sup>, while the 5Y-PSZ samples obtained a modulus of elasticity of around 77.21 ± 21.12 GPa and an average nanohardness of 954.62 ± 175 HV, a fracture toughness of 3.99 ± 0.6 MPa.m<sup>1/2</sup>.

**Keywords:** 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ ceramics. Additive manufacturing.

Robocasting. Laponite<sup>®</sup> nanosilicate. Polyethylene glycol. Dibutyl phthalate.

## SUMÁRIO

<b>1. OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>16</b>
1.1. Objetivos específicos.....	16
<b>2. JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>17</b>
<b>3. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
4.1. Materiais cerâmicos .....	22
4.1.1. Cerâmicas baseadas em zircônia.....	23
4.2. Manufatura aditiva em materiais cerâmicos.....	28
4.3. <i>Robocasting/direct ink writing</i> .....	29
4.4. Ligantes e aditivos para processamento de cerâmicas.....	32
4.5. Viabilidade de <i>robocasting</i> para processamento de cerâmicas densas ....	34
4.6. Reologia, pseudoplasticidade, tixotropia e módulos de perda e armazenamento.....	38
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>40</b>
5.1. Materiais .....	40
5.2. Métodos .....	42
5.2.1. Formulação das tintas .....	43
5.2.2. Impressão 3D via <i>robocasting</i> .....	44
5.2.3. Caracterizações .....	49
5.2.4. Propriedades mecânicas.....	51
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>53</b>
6.1. Caracterização dos pós de partida.....	53
6.2. Caracterização reológica.....	56
6.3. Caracterização de protótipos 3D impressos por DIW .....	64
6.3.1. Topografia de amostra.....	64
6.3.2. Caracterização das amostras sinterizadas.....	66
6.4. Propriedades mecânicas.....	74
<b>7. CONCLUSÕES</b> .....	<b>79</b>
<b>8. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>80</b>
<b>9. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>81</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos principais trabalhos recentes acerca de impressão 3D de $ZrO_2$ por robocasting (DIW), com os diversos materiais e parâmetros de impressão, debinding e sinterização utilizados e densificação alcançada.....	36
Tabela 2 – Resumo das características da matéria-prima em pó utilizadas nesse estudo (dados dos fabricantes). Fonte: TOSOH Corp. Japan e BYK.....	41
Tabela 3 – Parâmetros de impressão 3D via robocasting.....	45
Tabela 4 – Parâmetros do modelo de Lei de Potência.....	58
Tabela 5 – Parâmetros cristalográficos das amostras sinterizadas a 1550 °C-2h.....	68

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formação das fases da zircônia e comparativo de suas características.....	24
Figura 2 – Exemplo de translucides de zircônias com diferentes teores de ítria e comparação de suas propriedades (adaptado de Liu et al., 2022). .....	27
Figura 3 – Exemplo de etapas do desenvolvimento de peças de zircônia por robocasting (Daguano et al., 2019). .....	30
Figura 4 – Formulas estrutural do PEG e do DBP. ....	32
Figura 5 – Estrutura e comportamento do nanosilicato de Laponita em meio aquoso e suas reações a aplicação e cessar de tensões (adaptado de Haraguchi et al., 2011 e Buk, 2018). .....	33
Figura 6 – Curvas de viscosidade de materiais com comportamentos variados. ....	39
Figura 7 – Fluxograma de desenvolvimento das tintas cerâmica 3Y-TZP/PL, 4Y-PSZ/PL e 5Y-TZP/PL, além de posteriores etapas e caracterizações. ....	42
Figura 8 – a) Ciclo de calcinação próprio para retirada de ligantes da matéria-prima. b) Pós de partida dos 3 tipos de $ZrO_2$ separados para calcinação. ....	43
Figura 9 – a) Impressora 3D por <i>robocasting</i> (DIW) iCan-X em uso. b) Seringa preenchida de 10mL com bico cônico (22G) de 410 $\mu$ m de diâmetro interno. ....	44
Figura 10 – Layout da disposição de camadas adotada para impressão de peças 3Y-TZP/PL por <i>robocasting</i> .....	45
Figura 11 – Amostras impressas em 3D por <i>robocasting</i> : a) amostra verde; b) após a pré-sinterização; c) sinterizado a 1550°C-2h. ....	46
Figura 12 – Imagem sequencial do processo de impressão 3D das amostras de cerâmica em formato de disco via <i>robocasting</i> (DIW). ....	47
Figure 13 – Amostras em disco a verde dos 3 tipos de tintas desenvolvidas. ....	47
Figura 14 – Gráfico temperatura x tempo da etapa de sinterização.....	48
Figura 15 – Padrão DRX de pós iniciais laponita, 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ. ....	53
Figura 16 – Microscopias do pó de nanossilicato de laponita nas ampliações de: a)500X. b)1kX. c)10kX e d)50kX.....	54
Figura 17 – Microscopias dos pós de nas ampliações 300X e 1,2kX: a) 3Y-TZP. b) 4Y-PSZ. E nas ampliações de 300X e 1,5kX: c) 5Y-PSZ.....	55
Figura 18 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as tintas de zircônia com diferentes teores de ítria (3, 4 e 5%). ....	56
Figura 19 – Ensaio de varredura por amplitude: módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ) em função da deformação percentual a frequência de 10 Rad/s.....	60

Figura 20 – Ensaio de varredura de frequência: Módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ) em função da frequência angular.....	61
Figura 21 – Teste de recuperação de viscosidade das tintas 3Y-TZP/PL, 4Y-PSZ/PL e 5Y-PSZ/PL.....	63
Figura 22 – a) Amostra prismática em representação lateral (perpendicular). b) Perfil 3D da região lateral da amostra prismática. ....	64
Figura 23 – Microscopias confocal: a) Topografia de contorno 3Y-TZP. b) Perfil 3D da região 3Y-TZP. c) Topografia de contorno 4Y-PSZ. d) Perfil 3D da região 4Y-PSZ. e) Topografia de contorno 5Y-PSZ. f) Perfil 3D da região 5Y-PSZ.....	65
Figure 24 – Padrões DRX de amostras sinterizadas a 1550 °C-2h das 3 tintas.....	67
Figure 25 – Região de enfoque para diferenciação de fases do padrão de DRX das amostras sinterizadas a 1550 °C-2h das 3 tintas. ....	67
Figura 26 – Microscopias das amostras sinterizada a 1550 °C-2h nas ampliações 10kX e 20kX, respectivamente, com tintas de: a) 3Y-TZP. b) 4Y-PSZ. c) 5Y-PSZ.....	69
Figura 27 – Distribuição do tamanho de grãos das amostras sinterizadas a 1550°C-2h para as tintas com cerâmicas 3Y-TZP, 4Y-PSZ, 5Y-PSZ.....	70
Figura 28 – EDS da amostra de 3Y-TZP/PL sinterizada a 1550°C: a) Visão de campo. b) Mapeamento de Ítrio. c) Composição região A. d) Composição ponto B. ....	72
Figura 29 – EDS da amostra de 4Y-PSZ/PL sinterizada a 1550°C: a) Visão de campo. b) Mapeamento de Ítrio. c) Composição região A. d) Composição ponto B. ....	73
Figura 30 – EDS da amostra de 5Y-PSZ/PL sinterizada a 1550°C: a) Visão de campo. b) Mapeamento de Ítrio. c) Composição região A. d) Composição região B. ....	73
Figura 31 – Médias de Microdureza Vickers e tenacidade a fratura por indentação Vickers ( $K_{IC}$ ) das amostras 3Y-TZP/PL, 4Y-PSZ/PL e 5Y-PSZ/PL sinterizadas.....	74
Figura 32 – Médias de nanodureza Vickers das amostras 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ sinterizadas, separadas por carga aplicada e geral. ....	76
Figura 33 – Médias de módulo de elasticidade por indentação Vickers das amostras 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ sinterizadas, separadas por carga aplicada e geral. ....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D	<i>Three-Dimensional</i> (em português: “Tridimensional”)
3Y-TZP	<i>3 mol% Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal</i> (em português: “Policristal de Zircônia Tetragonal Estabilizada com 3 mol% de Ítria”)
4Y-PSZ	<i>4 mol% Yttria-Partially Stabilized Zirconia</i> (em português: “Zircônia Estabilizada Parcialmente com 4 mol% de Ítria”)
5Y-PSZ	<i>5 mol% Yttria-Partially Stabilized Zirconia</i> (em português: “Zircônia Estabilizada Parcialmente com 5 mol% de Ítria”)
CAD	<i>Computer-aided Design</i> (em português: "Projeto Auxiliado por Computador" ou "Desenho Assistido por Computador")
CAM	<i>Computer-aided Manufacturing</i> (em português: "Manufatura Auxiliada por Computador")
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq	Conselho Nacional de Pesquisa
CTI	Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer
DBP	<i>Dibutyl Phthalate</i> (em português: “Dibutilftalato”)
DIW	<i>Direct ink writing</i> (em português: “Escrita direta de tinta”)
DRX	Difração de raios-X
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> , também chamado de <i>EDX analysis</i> (em português: “Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva”)
FAPERJ	Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i> (Em português: "Modelagem por Deposição Fundida" ou "Manufatura por Deposição de Material")
FEG	Field Emission Gun (Em português: “Canhão de emissão por campo”)
GPa	Giga Pascal

HV	Hardness Vickers (em português: “Dureza Vickers”)
MA	Manufatura aditiva
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura, que em inglês é conhecida como " <i>Scanning Electron Microscopy</i> " (SEM)
MPa	Mega Pascal
PEG	<i>Polyethylene Glycol</i> (em português: “polietilenoglicol”)
PL	PEG-laponita
PR	Prototipagem rápida
SI	Sistema Internacional de Unidades
SLA	<i>Stereolithography Apparatus</i> (em português: “Aparelho de Estereolitografia”)
SLS	<i>Selective laser sintering</i> (em português: “Sinterização Seletiva a Laser”)
Stl	<i>Standard tessellation language</i> (em português: “Linguagem de Tesselação Padrão”)
UA	Universidade de Aveiro
UERJ	Universidade do estado do Rio de Janeiro
FAT	Faculdade de tecnologia
UFF	Universidade federal Fluminense
EEIMVR	Escola de engenharia industrial metalúrgica de Volta Redonda
UniFEI	Universidade federal de Itajubá
USP	Universidade de São Paulo
EEL	Escola de engenharia de Lorena

## 1. OBJETIVO GERAL

Desenvolvimento e caracterizações microestruturais e mecânicas de peças cerâmicas à base de zircônia ( $ZrO_2$ ) com diferentes teores de ítria ( $Y_2O_3$ ) a partir da manufatura aditiva por *robocasting*, utilizando nanosilicato de laponita<sup>®</sup>, polietilenoglicol (PEG) e dibutilftalato (DBP) como aditivos. Avaliando a sinterabilidade, fases cristalinas e propriedades mecânicas dessas cerâmicas.

### 1.1. Objetivos específicos

- I. Analisar a reologia das tintas cerâmicas com os 3 tipos de  $ZrO_2$ :
  - **3Y-TZP** (*3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal*, em português: Policristal de zircônia tetragonal estabilizada com 3 mol% de Ítria);
  - **4Y-PSZ** (*4 mol% yttria-partially stabilized zirconia*, em português: Zircônia estabilizada parcialmente com 4 mol% de Ítria);
  - **5Y-PSZ** (*5 mol% yttria-partially stabilized zirconia*, em português: Zircônia estabilizada parcialmente com 5 mol% de Ítria).
- II. Produzir amostras impressas em 3D via *robocasting* (DIW) com camadas cruzadas a 90° usando tintas com os 3 tipos de  $ZrO_2$ .
- III. Avaliar a microestrutura, porosidade e densidade das amostras.
- IV. Caracterizar as propriedades mecânicas das amostras impressas.

## 2. JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento de materiais cerâmicos avançados para aplicações odontológicas e biomédicas é uma área em constante evolução, com destaque para as cerâmicas 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ, que apresentam boa resistência mecânica e biocompatibilidade. A técnica de impressão 3D por *robocasting*, da família DIW, surge como uma alternativa promissora para a fabricação de próteses dentárias e implantes biomédicos, permitindo a produção de estruturas complexas com alta precisão e controle de carga sólida na tinta impressa, sem necessidade de aplicação de calor durante o processo de produção.

Em comparação com métodos de manufatura subtrativa, como a usinagem CAD/CAM (*Computer-aided design/computer-aided manufacturing*), a impressão 3D pela técnica DIW apresenta diversas vantagens, como a redução de resíduos, menor tempo de fabricação e maior controle geométrico e estrutural. No entanto, ainda são necessárias pesquisas para avaliar e otimizar as propriedades das peças impressas, como a densificação e resistência mecânica.

Assim, a presente dissertação visa investigar a utilização das cerâmicas 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ como cargas sólidas misturadas em um gel baseado em PEG, DBP e nanosilicato de laponita<sup>®</sup> para produção de tintas cerâmicas com potencial de serem usadas na fabricação de próteses dentárias e implantes biomédicos por meio da técnica *robocasting*. Serão avaliados parâmetros de impressão, reologias das tintas, condições de sinterização para a obtenção de estruturas cerâmicas densas, bem como caracterizar e comparar as propriedades mecânicas obtidas. A pesquisa contribuirá para o avanço da tecnologia de impressão 3D para aplicações biomédicas e odontológicas e para o desenvolvimento de materiais cerâmicos mais avançados e eficiente.

### 3. INTRODUÇÃO

Devido ao avanço das tecnologias de fabricação e pesquisas científicas, os materiais cerâmicos estão sendo amplamente utilizados no campo da biomedicina. Uma cerâmica que tem despertado grande interesse no mercado odontológico é a zircônia dopadas com ítria, devido às suas propriedades, como alta dureza (aproximadamente 1250 HV), módulo de elasticidade na faixa de 190 a 210 GPa, resistência à flexão maior do que 800 MPa e tenacidade à fratura entre 6 a 8 MPa.m<sup>1/2</sup> (Wang *et al.*, 2008).

Além disso, a Y-TZP apresenta mecanismos de aumento de tensões internas e mudança de fases (tetragonal para monoclinica) quando submetida a cargas consideráveis, mitigando a propagação de trincas. Sendo que dentre os 3 tipos, a 3Y-TZP possui a maior resistência mecânica devido a maior quantidade de fase tetragonal e a 5Y-PSZ possui melhores propriedades ópticas devido a maior quantidade de fase cúbica, menos resistente, mas de maior translucidez. Tais características tornam essas cerâmicas uma opção viável para a fabricação de próteses dentárias ou componentes de sistemas de implantes (Aboushelib *et al.*, 2006; Kosmac *et al.*, 1999).

Os processos de prototipagem rápida (PR), fundamentados na manufatura aditiva (MA), baseiam-se na deposição de material em camadas planas, definidos pela norma ASTM F2792-12<sup>a</sup> (2012) como "Processo de união de materiais para construção de objetos a partir de um modelo 3D, geralmente camada a camada". A principal aplicação da PR é a fabricação rápida de peças, visando à concretização de ideias em protótipos. Dentre os diversos sistemas de prototipagem rápida que utilizam a Manufatura Aditiva, podemos citar a Sinterização Seletiva a Laser (SLS),

Modelagem por Fusão e Deposição (FDM), Impressão 3D por *robocasting*, entre outros (Gokberk *et al.*, 2018).

Os processos de manufatura aditiva começam com a criação de um modelo tridimensional usando software CAD. O modelo 3D é comumente convertido em um arquivo ".stl" (*Standard Tessellation Language*), que é então processado em um software de planejamento específico para o equipamento utilizado, onde é fatiado em camadas individuais. As informações geradas são então transferidas para o equipamento de manufatura aditiva, que construirá os objetos 3D adicionando camadas sucessivas (Cotteleer *et al.*, 2014; Gibson *et al.*, 2010). O modelo CAD descreve as geometrias externas da peça. Para criar o modelo, podem ser utilizados equipamentos como *scanner 3D* ou *softwares 3D* como *SolidWorks*, *Autodesk Inventor*, dentre outros, que são adequados para modelagem 3D.

As técnicas de manufatura aditiva apresentam-se como um dos principais pontos de mudança no desenvolvimento industrial convencional, permitindo estratégias de negócios completamente inovadoras. Embora a evolução dessas técnicas tenha priorizado a fabricação de protótipos ou modelos compostos principalmente por materiais poliméricos ou metálicos, a manufatura aditiva de materiais cerâmicos tem sido uma área pouco explorada. Durante muitos anos, o desenvolvimento da manufatura aditiva de materiais cerâmicos foi desafiador devido às dificuldades tecnológicas relacionadas às matérias-primas, aos processos de sinterização e acabamento das peças cerâmicas, e muitas vezes não era viável financeiramente (Gibson *et al.*, 2015; Deckers *et al.*, 2014).

O mercado de manufatura aditiva de cerâmicas tem experimentado um crescimento exponencial em todo o mundo, impulsionado pela oferta cada vez maior de equipamentos e matérias-primas mais modernos. Como resultado, há um

crescente interesse em pesquisas nesta área, uma vez que a fabricação de materiais cerâmicos "ideais" para aplicações especiais apresenta vários desafios. Os pesquisadores buscam aprimorar as propriedades mecânicas, a confiabilidade a longo prazo, a estabilidade estrutural, biológica, térmica, entre outras propriedades, ao mesmo tempo em que mantêm custos competitivos com outros materiais disponíveis (Lakhdar *et al.*, 2021).

Embora alguns sistemas comerciais de manufatura aditiva sejam biocompatíveis, pesquisas recentes têm se concentrado na sua aplicabilidade na área odontológica, com destaque para as propriedades antibacterianas e osteo integrativas que podem ajudar a evitar o acúmulo de patógenos periodontais e o desenvolvimento de doenças infecciosas, como periodontite e peri-implantite (Saeed *et al.*, 2020; Daguano *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2019; Avila *et al.*, 2019).

As tecnologias de manufatura aditiva, como o *robocasting*, apresentam vantagens significativas em relação às técnicas de fresagem CAD/CAM, como a redução do desperdício de material e a capacidade de produzir produtos personalizados com geometrias intrincadas e ângulos arbitrários (Tofail *et al.*, 2018; Destino *et al.*, 2016). Essas tecnologias são particularmente úteis em aplicações de ponta e com geometrias complexas, que em alguns casos, não seriam viáveis por meio de outros processos de fabricação.

Na literatura, é amplamente reconhecido que a formulação de tintas de alta qualidade para o processo de *robocasting* depende de vários parâmetros relevantes (Destino *et al.*, 2016; Feilden *et al.*, 2016; M'Barki *et al.*, 2017; Tang *et al.*, 2019; Eqtesadi *et al.*, 2013). Para obter um bom desempenho, é necessário utilizar pós de partida altamente refinados, suspensões com alto teor de partículas sólidas e uma ampla distribuição de tamanho de partícula, bem como um aditivo polimérico que

forneça propriedades reológicas ideais (Feilden *et al.*, 2016; M'Barki *et al.*, 2017). Além disso, vários parâmetros de processamento e sinterização são igualmente importantes para melhorar a qualidade do produto final, incluindo o perfil e diâmetro interno dos bicos, velocidade ótima de extrusão, processo de secagem controlado, processo de depuração e condições de sinterização (Tang *et al.*, 2019; Eqtesadi *et al.*, 2013).

Nesse estudo foram desenvolvidas e caracterizadas mecanicamente, cerâmicas a base de  $ZrO_2$  com 3, 4 ou 5 mol% de  $Y_2O_3$  (3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ) produzidas via *robocasting*, com subsequente liberação de orgânicos e tratamentos térmicos de cristalização/densificação.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1. Materiais cerâmicos

Materiais cerâmicos são amplamente utilizados em diversas áreas devido às suas propriedades únicas, tais como alta dureza, resistência ao desgaste, estabilidade térmica e química, além de bons isolantes e, em alguns casos, até dielétricos. A maioria dos materiais cerâmicos consiste em óxidos metálicos, mas outros tipos de cerâmicas incluem carbetos, nitretos e boratos (Wang *et al.*, 2013; Otitoju *et al.*, 2020).

As propriedades dos materiais cerâmicos são influenciadas por sua microestrutura e porosidade, que podem ser controladas por meio de diferentes processos de fabricação, tais como prensagem, sinterização, extrusão e fundição. O controle da microestrutura e porosidade pode melhorar a resistência mecânica e a tenacidade dos materiais cerâmicos, permitindo sua aplicação em uma variedade de áreas, incluindo eletrônicos, engenharia mecânica e biomédica (Gu *et al.*, 2018; Singh *et al.*, 2022).

Na área de eletrônicos, os materiais cerâmicos são utilizados para a fabricação de capacitores, indutores, resistores e dispositivos de filtro. Na engenharia mecânica, são utilizados em aplicações de alta temperatura, como em turbinas de avião, bem como em rolamentos e peças de desgaste. Na área biomédica, materiais cerâmicos são utilizados em aplicações dentárias, como em coroas, próteses e implantes dentários (Chevalier *et al.*, 2007). Apesar do emprego de cerâmicas em odontologia seja um fenômeno mais recente, a demanda por um material estético e durável é antigo (Kelly *et al.* 1996). Sendo a introdução da técnica de difundir porcelana, aproximadamente a 200 anos atrás, pode ser vista como um dos desenvolvimentos históricos mais relevantes na ciência dos materiais dentários (Jones *et al.* 1996).

Apesar de suas propriedades únicas, os materiais cerâmicos ainda apresentam desafios em relação à sua resistência à fratura e tenacidade. Para superar esses desafios, os pesquisadores têm explorado diferentes abordagens, incluindo a modificação da microestrutura por meio da adição de fases secundárias, bem como a utilização de processos de fabricação avançados, como a impressão 3D (Deckers *et al.*, 2014).

#### **4.1.1. Cerâmicas baseadas em zircônia**

As cerâmicas baseadas em zircônia são conhecidas pelas suas boas propriedades mecânicas, estética próxima a dos dentes e ossos, biocompatibilidade e em alguns casos exibir um fenômeno de tenacificação através de transformação de fases quando submetido a determinadas tensões (Piconi *et al.*, 1999). Suas fases, normalmente, são estabilizadas com adição do ítrio (Y), do cálcio (Ca), do magnésio (Mg) e/ou do cério (Ce) em suas formas oxidas. Gerando, normalmente, compostos TZP (Zircônia Tetragonal Policristalina) ou PSZ (Zircônia Parcialmente Estabilizada). As 3 fases cristalinas mais comuns da zircônia são as fases cúbica, a tetragonal e a monoclinica, sendo formadas, respectivamente, nas faixas de temperatura entre 2680°C~2370°C, 2370°C~1170°C, 1170°C ou menor e dotadas de densidades da ordem de  $6,09 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$  para as fases cúbica e tetragonal, enquanto a fase monoclinica exibe uma densidade menor da ordem de  $5,83 \text{ g/cm}^3$  (Chevalier *et al.*, 2007 e 2011). A Figura 1 resume as principais características dessas três fases da zircônia.

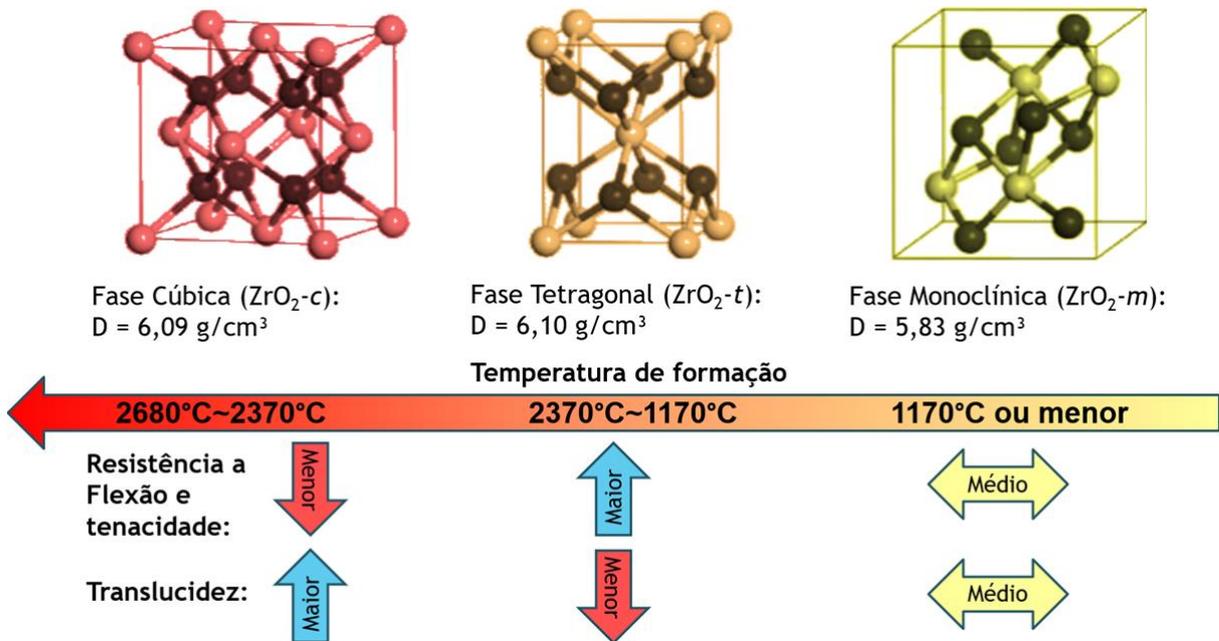


Figura 1 – Formação das fases da zircônia e comparativo de suas características.

Estudos mostram que próteses e implantes fabricados em zircônia estabilizada com 3% em mol de ítria possuem maior resistência mecânica e de desgaste em comparação às ligas de titânio (Manicone et al., 2007). Além disso, a alta resistência à fratura e resistência à propagação de trincas sob tensão tornam a zircônia mais tolerante aos danos do que outros materiais cerâmicos (Piconi *et al.*, 1999; Al-Amleh *et al.*, 2010). No entanto, a zircônia apresenta uma desvantagem em relação a um alto número de falhas de adesão, o que pode gerar problemas no revestimento estético quando comparada com próteses de restauração metalocerâmicas. Isso levou ao desenvolvimento de próteses monolíticas de zircônia, mas a baixa translucidez desse material limita sua aplicação. Portanto, novas categorias de zircônias com maior translucidez têm sido desenvolvidas (Manziuc *et al.*, 2019).

De acordo com Kniha *et al.* (2018), os implantes dentários fabricados com zircônia apresentam uma coloração branca superior aos implantes de titânio. Essa característica estética faz com que a cerâmica 3Y-TZP seja responsável por cerca de

30% do mercado mundial de próteses dentárias, com tendência de crescimento. No entanto, Heffernan *et al.* (2002) alertam que a translucidez da zircônia é reduzida com o aumento da cristalinidade, tornando sua opacidade comparável à de metais.

Durante a transformação da zircônia sob tensão, ocorre a passagem da fase tetragonal para a fase monoclínica, conhecida como transformação  $t \rightarrow m$ , resultando em um aumento de volume de 3-5%. Esse processo fortalece o material devido à formação de campos de tensões compressivas locais, que tendem a proteger a trinca das cargas externas e impedir sua propagação (Piconi *et al.*, 1999).

Segundo estudos como o de Chevalier *et al.* (2007 e 2011), a degradação hidrotérmica é um processo que ocorre em zircônias tetragonal estabilizadas com ítria (Y-TZP) em condições específicas de processamento, umidade, estresse e temperaturas entre 150-400 °C. Esse processo é caracterizado pela transformação espontânea e progressiva da fase tetragonal em monoclínica, o que leva a uma diminuição das propriedades mecânicas da Y-TZP, principalmente em relação à sua resistência. Esse fenômeno surge inicialmente em grãos superficiais, onde a água é incorporada aos grãos de zircônia preenchendo os espaços de oxigênio, propagando-se para a superfície onde ocorre a transformação de fase (Chevalier *et al.*, 2007 e 2011). Esse aumento de volume na transformação de tetragonal para monoclínica provoca micro trincas, aumentando ainda mais a quantidade de água dentro dos grãos internos, gerando um aumento na rugosidade da superfície e uma redução na resistência e na tenacidade a fratura (Cattani-Lorente *et al.*, 2011).

Por sua vez, a zircônia cúbica, obtida por meio do aumento do conteúdo de ítria associado a tratamentos térmicos específicos, é uma estratégia para obter uma zircônia monolítica translúcida, como apontado por Manziuc *et al.* (2019). Os grãos cúbicos são isotrópicos e melhoram a transmitância da luz, tornando a zircônia

monolítica translúcida. No entanto, a zircônia cúbica apresenta uma redução no fenômeno de transformação de tetragonal para monoclinico, o que pode limitar sua aplicação clínica por resultar numa menor tenacidade e resistência mecânica do que a 3Y-TZP (Manziuc *et al.*, 2019).

Enquanto a 3Y-TZP fez parte da 2ª geração de zircônias para aplicações odontológicas, na terceira geração, a fim de melhorar a resistência a degradação hidrotérmica e a translucidez, foi introduzido na odontologia as zircônias parcialmente estabilizadas com cerca de 4 e 5% mol de ítria que contém uma quantidade maior de ítrio, resultando em tamanho de grão reduzido e maior quantidade de fase cúbica ( $ZrO_2-c$ ) (Arcila *et al.*, 2021; Too *et al.*, 2021). Embora seja metaestável na fase tetragonal, a proporção de fase cúbica é de até 53% na 5Y-PSZ, resultando em baixas propriedades mecânicas, especialmente em relação à resistência à propagação de trincas, e uma menor tenacidade a fratura do material, apesar de apresentar a maior translucidez (Too *et al.*, 2021).

No entanto, mesmo com valores menores de resistência à fratura, esses materiais ainda são capazes de suportar as forças oclusais fisiológicas (em torno de 900 N). É importante ter cautela ao usar zircônias com alto teor de óxido de ítrio em áreas ou situações com altas tensões. Os cristais cúbicos apresentam maior translucidez em comparação aos tetragonais, tornando-os mais adequados para restaurações anteriores (Arcila *et al.*, 2021; Too *et al.*, 2021). Por sua vez, a 4Y-PSZ buscou proporções intermediárias entre as fases, se comparado as zircônias com 3 e 5% mol de ítria, para melhorar a translucidez da zircônia 3Y-TZP, introduziu-se a fase cúbica opticamente isotrópica na zircônia tetragonal. No entanto, a fase cúbica apresenta menor resistência e tenacidade, como já mencionado anteriormente.

Na 4Y-PSZ, a fase tetragonal ainda é predominante em relação à fase cúbica, portanto, ainda acontecem os fenômenos de transformação de fase em quantidade suficiente para serem responsáveis por uma maior resistência à tenacidade dependendo do local onde a fissura começa, seja na fase tetragonal ou cúbica. Esse fato explica a obtenção de valores intermediários de resistência à fratura e translucidez, quando comparadas com a 3Y-TZP e a 5Y-TZP. Sendo válido ressaltar que tanto a 4Y-PSZ e 5Y-PSZ são resistentes a degradação hidrotérmica e são considerados como zircônias de 3ª geração (Ban *et al.*, 2020; Elsayed *et al.*, 2019).

A Figura 2 resume e compara as características principais das cerâmicas 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ, como a translucidez, resistência a flexão e tenacidade.

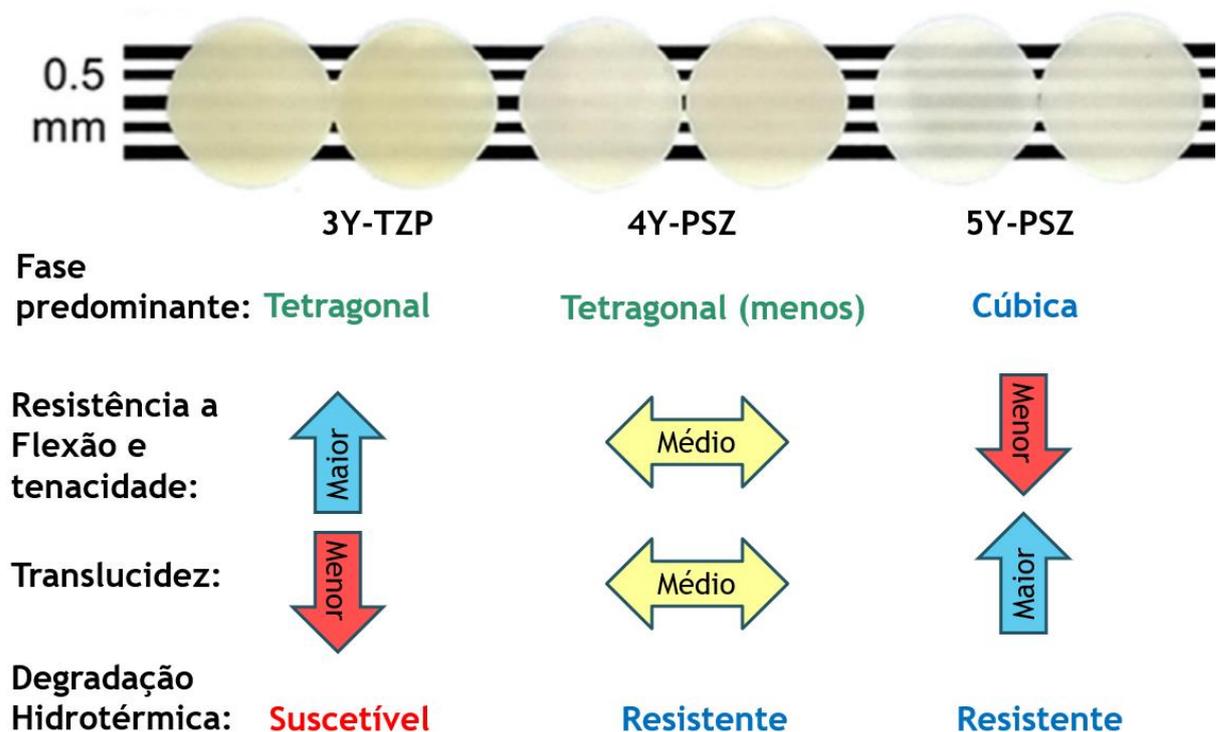


Figura 2 – Exemplo de translucides de zircônias com diferentes teores de ítria e comparação de suas propriedades (adaptado de Liu *et al.*, 2022).

## 4.2. Manufatura aditiva em materiais cerâmicos

De acordo com McGuffin-Vawley *et al.* (2011), os processos de manufatura aditiva em cerâmicas utilizam matérias-primas em forma de pós, tintas ou suspensões para fabricar objetos com características físicas e mecânicas adequadas para garantir a sua transferência para as próximas etapas de processamento.

Zocca *et al.* (2015) sugerem uma classificação dos produtos cerâmicos produzidos por manufatura aditiva, que leva em consideração as propriedades físicas e arquitetura macroscópicas das peças cerâmicas fabricadas, dividindo-as em componentes porosos e componentes monolíticos densos. Além disso, propõe-se a diferenciação em três classes de tecnologias de manufatura aditiva, que variam em sua capacidade de produzir estruturas porosas, corpos cerâmicos totalmente densos com restrição de dimensão e corpos cerâmicos monolíticos totalmente densos sem restrição de dimensão.

Algumas técnicas utilizadas na impressão 3D de cerâmicas incluem a estereolitografia, a sinterização seletiva a laser e a escrita de tinta direta, do inglês, *direct ink writing* (Kumar *et al.*, 2021; Zhu *et al.*, 2019; Gibson *et al.*, 2021; Della Bona *et al.*, 2021).

A técnica SLA (Stereolithography Apparatus), desenvolvida em meados dos anos 80 por Chuck Hull, co-fundador da empresa *3D Systems*, é um processo de impressão 3D que utiliza a foto polimerização para criar objetos a partir de resinas líquidas, por meio de um feixe de luz ultravioleta que endurece a resina em camadas sucessivas (Zhu *et al.*, 2019; Della Bona *et al.*, 2021). Essa técnica permite a criação de objetos com alta precisão e detalhamento, além de possibilitar a utilização de

diversos materiais, como resinas de poliuretano, acrílico e epóxi, além de introdução de cargas cerâmicas misturadas na resina (Della Bona *et al.*, 2021).

A técnica SLS é um processo de fabricação aditiva que envolve a utilização de um laser para fundir e solidificar camadas de material em pó, formando peças tridimensionais. Esse processo permite a utilização de uma ampla variedade de materiais, incluindo polímeros, metais e cerâmicas (Kumar *et al.*, 2021). Durante a impressão, o laser é direcionado para as áreas em que as camadas de material devem ser fundidas, criando assim a geometria desejada da peça (Kumar *et al.*, 2021).

O processo SLS é especialmente útil para produzir peças de geometrias complexas, com alta precisão e detalhes finos. Além disso, o método é capaz de produzir peças com propriedades mecânicas e térmicas altamente personalizadas, graças à sua capacidade de controlar o tamanho e a distribuição das partículas no material em pó utilizado (Kumar *et al.*, 2021).

#### **4.3. Robocasting/direct ink writing**

Existem métodos convencionais de moldagem como a moldagem por injeção, *slip casting* ou *gelcasting*, utilizados para fabricação de cerâmicas de formas simples até complexas. No entanto, esses métodos têm limitações quanto ao controle de distribuição espacial da porosidade e tamanho dos poros, especialmente em biomateriais. As técnicas de fabricação aditivas, também conhecidas como impressão 3D, são capazes de controlar a forma e arquitetura interna de peças cerâmicas de maneira sem precedentes (Quackenbush *et al.*, 1982; Mill *et al.*, 2000; Albano *et al.*, 1998; Li *et al.*, 2004; Wan *et al.*, 2014).

O *robocasting*, também chamado de *direct ink writing*, é uma dessas técnicas de manufatura aditiva, que consiste na deposição controlada por extrusão de uma suspensão altamente concentrada através de um bocal, de diâmetro variando de  $\varnothing 1$  mm a 0,1 mm, utilizando um sistema coloidal (Cesarano *et al.*, 1998; Lewis *et al.*, 2006). A Figura 3 apresenta um modelo esquemático detalhando as etapas do processo, com destaque para desenvolvimento de peças de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  (Y-TZP).

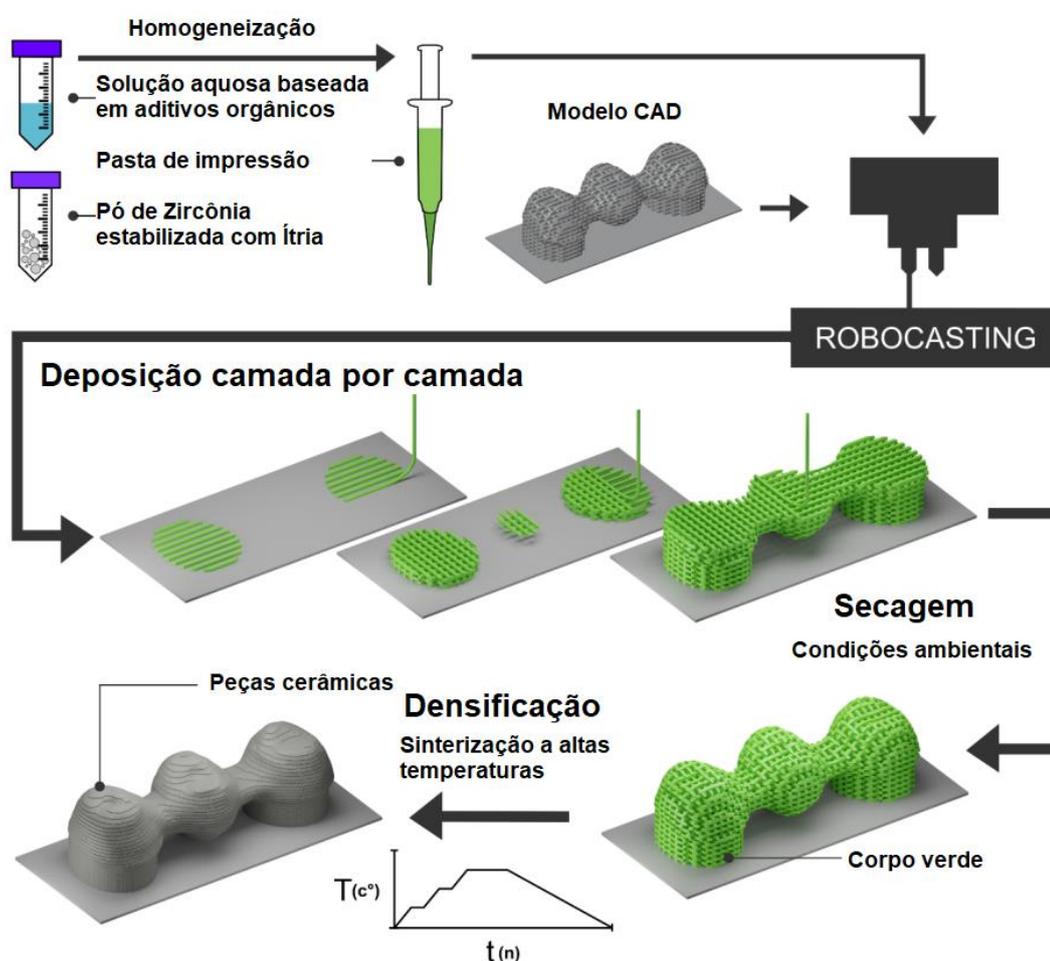


Figura 3 – Exemplo de etapas do desenvolvimento de peças de zircônia por *robocasting* (Daguano *et al.*, 2019).

Para a fabricação de produtos cerâmicos porosos, a tecnologia de deposição direta de tinta cerâmica, é amplamente utilizada. No entanto, a fabricação de produtos cerâmicos densos ainda requer avanços significativos nesta técnica. O controle das

propriedades reológicas é fundamental para evitar a deformação da peça após a extrusão e flacidez dos filamentos, especialmente em geometrias complexas que incluem recursos de abrangência. A técnica DIW foi originalmente patenteada por Cesarano no *Sandia National Laboratories* (EUA) sob o nome de "*robocasting*" em 2000 (Cesarano *et al.*, 2000).

A técnica *robocasting* permite a impressão de cerâmicas através da transformação do comportamento reológico da suspensão cerâmica. Essa suspensão possui alto teor sólido e passa por uma transformação de comportamento reológico de um pseudoplástico para um comportamento dilatante quando extrudado ao ar, desencadeado pela secagem mínima da tinta. No entanto, o diâmetro mínimo do bocal de impressão é limitado a cerca de 410 micrômetros, para evitar entupimentos (Cesarano *et al.*, 2000).

Para superar esses problemas, diferentes composições de suspensões foram desenvolvidas para diferentes aplicações e sistemas cerâmicos. Elas atuam como um gel viscoso quando carregado na cabeça de impressão e, quando extrudadas, a tensão cisalhante quebra a estrutura do gel, diminuindo a viscosidade. Após a extrusão, o fluido sofre uma rápida gelificação, aumentando novamente a viscosidade para um nível antes do cisalhamento, impedindo ou mitigando a deformação do filamento. Esse comportamento pode ser alcançado por flocculação controlada de uma suspensão cerâmica (por exemplo, mudança no pH, força iônica do solvente, adição de polieletrólitos) ou usando aditivos gelificantes, como um gel inverso termo reversível (Lewis *et al.*, 2006).

#### 4.4. Ligantes e aditivos para processamento de cerâmicas

Dentre os ligantes e aditivos de interesse neste trabalho, podemos destacar o polietilenoglicol, o dibutilftalato e o nanosilicato de laponita<sup>®</sup>. O polietilenoglicol é um homopolímero hidrofílico sintético, de fórmula molecular  $H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ , sendo 'n' a média número de possíveis grupos de óxido de etileno. Esse material é amplamente utilizado na forma de hidrogel para uso em MA graças à sua falta de imunogenicidade, facilidade de modular propriedades físico-químicas e baixa toxicidade. Além disso, tem sido muito empregado na área farmacêutica e cosmética (Li *et al.*, 2019; Wang, C. *et al.*, 2019; D'Souza *et al.*, 2016; Wang, J. *et al.*, 2019).

O dibutilftalato, de fórmula molecular  $C_{16}H_{22}O_4$ , É um éster do ácido ftálico e butanol. É um líquido viscoso, incolor, inodoro e inflamável, amplamente utilizado como plastificante em resinas poliméricas, em tintas, vernizes, adesivos e cosméticos. No contexto das tintas cerâmicas, o DBP atua como agente dispersante, impedindo a aglomeração de partículas. Isso é importante para garantir que a suspensão cerâmica tenha uma distribuição homogênea de partículas, o que resulta em uma impressão mais precisa e uniforme. O uso de DBP em tintas cerâmicas tem sido amplamente estudado, e há muitas pesquisas que mostram sua eficácia como agente dispersante (Daguano *et al.*, 2022; Nie *et al.*, 2021). A Figura 4 apresenta as formulas estruturais do PEG e do DBP.

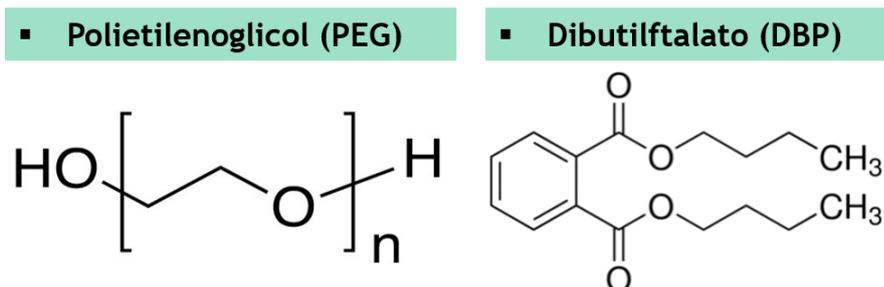


Figura 4 – Formulas estrutural do PEG e do DBP.

Estudos têm demonstrado que a laponita<sup>®</sup>, um nanosilicato de sódio, lítio e magnésio, de formulação  $H_{12}Li_2Mg_{16}Na_2O_{72}Si_{24}$ , quando atua como agente modificador na composição de hidrogéis, apresenta bons resultados para DIW, principalmente na área biomédica (Cristidis *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2015; Tomás *et al.*, 2018). A laponita<sup>®</sup> XLG possui boa estabilidade térmica e é atóxica (Tomás *et al.*, 2018; Oliveira *et al.*, 2019; Wang, D. *et al.*, 2019). A Figura 5 apresenta a organização e estrutura do nanosilicato de laponita<sup>®</sup> e seu comportamento em meio aquoso.

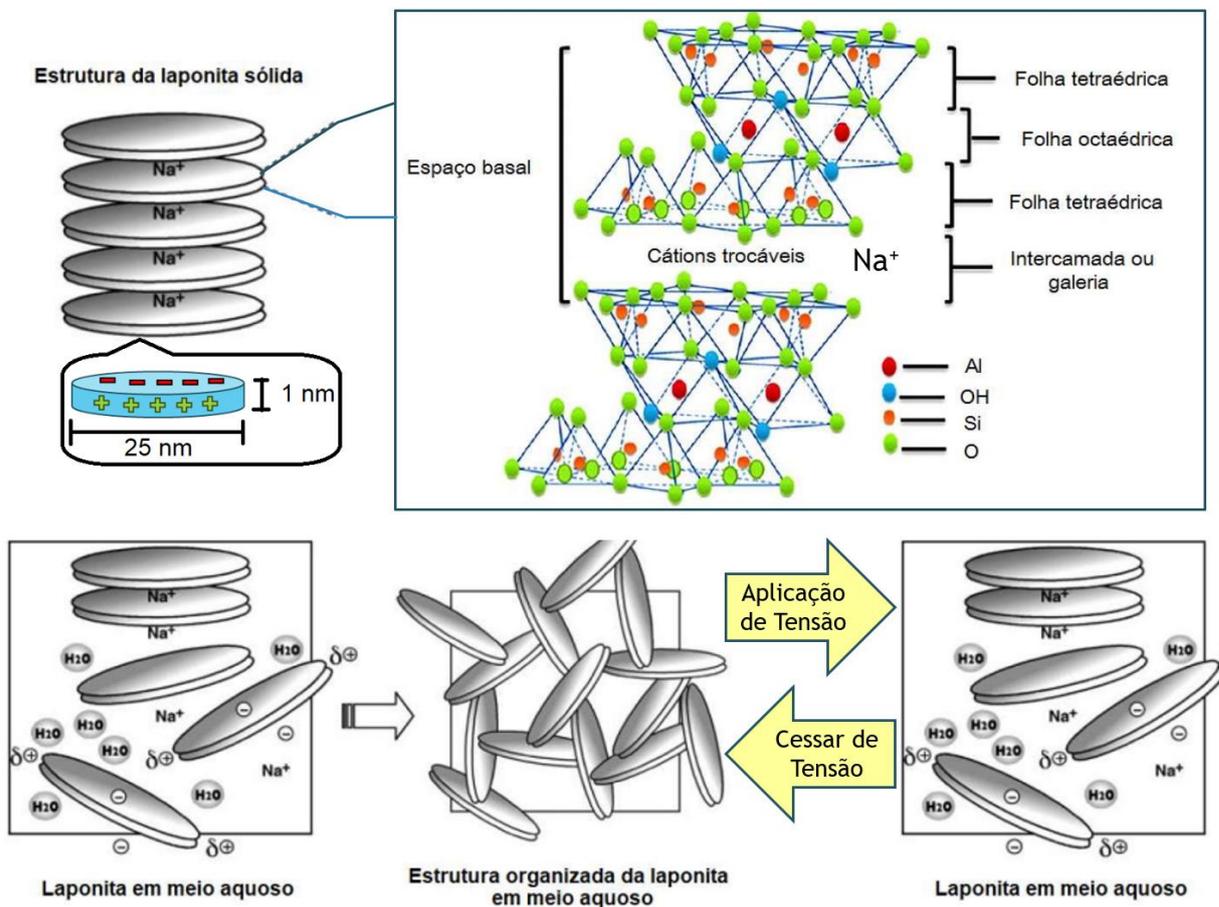


Figura 5 – Estrutura e comportamento do nanosilicato de Laponita em meio aquoso e suas reações a aplicação e cessar de tensões (adaptado de Haraguchi *et al.*, 2011 e Buk, 2018).

A característica reológica da laponita<sup>®</sup> advém do formato de suas partículas em nano discos, com cargas de suas bordas diferentes de suas faces, que se empilham,

gerando uma estrutura conhecida como castelo de cartas, do inglês *house of cards*. Sob pressão, essa estrutura é desmanchada, facilitando o escoamento, e recuperada quando cessa a pressão, apresentando um comportamento pseudoplástico e tixotrópico, promovendo assim boa estabilidade estrutural e extrudabilidade para a impressão (Tomás *et al.*, 2018; Oliveira *et al.*, 2019; Wang, D. *et al.*, 2019; Kustrowski *et al.*, 2018; Suman *et al.*, 2018).

#### **4.5. Viabilidade de *robocasting* para processamento de cerâmicas densas**

Em tecnologias que utilizam uma quantidade significativa de aglutinante polimérico, como é o caso do *robocasting*, a etapa de "*debinding*" (liberação dos orgânicos) pode representar um problema para a obtenção de componentes cerâmicos monolíticos e densos. Mesmo quando são usadas matérias-primas com baixa quantidade de compostos orgânicos, o empilhamento de camadas resulta em uma estrutura texturizada que difere das cerâmicas homogêneas produzidas por técnicas tradicionais, como a prensagem, impactando a qualidade superficial e as propriedades mecânicas das peças produzidas (Mohammadi *et al.*, 2022). A obtenção de cerâmicas monolíticas densas continua a ser um grande desafio na MA de cerâmicas, e este desafio pode ser reduzido a alguns dos principais problemas:

1) A microestrutura de cerâmicas avançadas é crucial para as suas propriedades físico-químicas, e está diretamente relacionada ao empacotamento de partículas e ao processo de sinterização aplicado, assim como à sua composição. Obter uma microestrutura desejada em uma técnica de manufatura aditiva, como o *robocasting*, é um grande desafio.

2) Pós cerâmicos finos, que são utilizados para produzir cerâmicas avançadas, possuem baixa fluidez e tendem a aglomerar e se carregar eletricamente,

dificultando o empacotamento. A densidade a verde, que é caracterizada pela densidade dos pós antes da sinterização, geralmente é inferior a 50% da densidade teórica para partículas com tamanhos entre 20 e 100 micrômetros, e depende da distribuição de tamanhos e da morfologia das partículas, além da técnica de deposição utilizada. O uso de suspensões ou tintas cerâmicas pode permitir a deposição de camadas mais finas, até 10  $\mu\text{m}$  de espessura, e a utilização de partículas menores, o que pode melhorar o empacotamento de um sistema cerâmico. (Zocca *et al.*, 2014).

Após a remoção dos agentes ligantes orgânicos ou plastificantes, é possível obter densidades relativas elevadas, dependendo principalmente da sinterabilidade do material cerâmico em questão. Entretanto, a maioria das suspensões cerâmicas ou tintas usadas como matéria-prima para a manufatura aditiva contém uma quantidade significativa de ligantes orgânicos, geralmente entre 40% e 70% em volume (Griffith *et al.*, 1996; Homa *et al.*, 2014). A eliminação dos componentes orgânicos remanescentes (ou resíduos no corpo à verde produzido) é um processo bem conhecido, mas ainda apresenta limitações quando se trata de estruturas monolíticas com determinada espessura de parede ou volume. No entanto, os agentes plastificantes são preferidos, uma vez que sua taxa de evaporação pode ser ajustada de acordo com as necessidades específicas do processo de MA.

Nos últimos anos, a técnica de manufatura aditiva tem sido aplicada na formação de corpos à verde de diferentes estruturas cerâmicas, tais como alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Cesarano *et al.*, 1998; Lewis *et al.*, 2006), carbetto de silício (SiC) (Feilden *et al.*, 2016; Cai *et al.*, 2012), nitreto de silício (Zhao *et al.*, 2016; He *et al.*, 2000), zircônia estabilizada com ítrio (Y-TZP) (Peng *et al.*, 2018), biocerâmicas como hidroxiapatita e beta-fosfato tricálcio (Miranda *et al.*, 2006 e 2008), além de alguns vidros bioativos (Fu *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2013). Muitos desses estudos incluem investigações reológicas,

buscando alcançar determinada porosidade e desempenho mecânico das peças sinterizadas. Com respeito ao estado da arte em impressão 3D por *robocasting* em cerâmicas a base de zircônia, a Tabela 1 apresenta as principais referências no tema.

Tabela 1 – Resumo dos principais trabalhos recentes acerca de impressão 3D de ZrO<sub>2</sub> por *robocasting* (DIW), com os diversos materiais e parâmetros de impressão, debinding e sinterização utilizados e densificação alcançada.

Ref.	Tipo de ZrO <sub>2</sub> e %	Carregador e aditivos utilizados	Parâmetros de impressão	Parâmetros de debinding	Parâmetros de sinterização	Densidade sinterizado
Li <i>et al.</i> , 2023	3Y-TZP, Guangdong Huawang Zirconium Materials Co. Ltd, Jiangmen, China. <b>35~50% V/V</b>	-Água deionizada; -Dolapix CE64; -Poly (Acrylate Ammonium), NH <sub>4</sub> PAA; -poli (etileno glicol) (PEG-400); -glicerina; -álcool polivinílico (PVA, MW 30000).	velocidade de impressão 8 mm/s através de um bocal de 21 G (0,51mm). A altura da camada de impressão é definida para 0,5 mm.	500°C por 2h com taxa de aquecimento de 5°C/min.	pré-sinterizados dentro da faixa de temperatura de 1275 °C por 2 h com taxa de aquec. de 5 °C/min. Posteriormente, foram submetidas a HIP (prensagem isostática a quente) por 4 h a 1250 °C sob pressão de argônio de 200 MPa. Então recozidas a 1000 °C por 10 h ao ar.	Densidade relativa de 99,85%.
Lévaro <i>et al.</i> , 2023	TZ-3YS, TOSOH, Japão. + CT3000-SG, Almatiss, Alemanha (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20% p/p solido). <b>35 e 40% V/V</b>	<b>Via Coloidal:</b> -Água de deionizada; -Dolapix CE64; -Duramax D3005; - Carboxi metilcelulose (CMC); - Polietilenoimina (PEI). <b>Via hidrogel:</b> -Água de deionizada; -Pluronic F-127; -Duramax D3005.	velocidade de impressão 10 mm/s, bico cônico 0,41mm (22G).	1100 °C com taxa de aquecimento de 1 °C/min.	seguido de uma rampa de 10 °C/min até 1600 °C com patamar de 2h. A taxa de resfriamento utilizada foi de 5 °C/min até a temperatura ambiente.	<b>Via Coloidal:</b> Densidade relativa de 98,1% ± 0,5%. <b>Via hidrogel:</b> Densidade relativa de 97,3% ± 0,7%.
Santos <i>et al.</i> , 2022	5Y-PSZ, (Zpex Smile, TOSOH, Japão). <b>42% V/V</b>	-Água deionizada; -Dolapix CE64; -Carboxi metilcelulose (CMC, 250k Mw); -Polietilenoimina (PEI, Mw ~2000).	velocidade de impressão 10 mm/s, bico cônico 0,25mm (25G).	Aquecimento (0,25 °C/min) até 700 °C-2h.	aquecimento subsequente (1 °C/min) até 1150 °C-4 h e aquecimento final (1 °C/min) a 1600 °C-2h. resfriamento de 5 °C/min até ambiente.	Densidade relativa de 93,5%.
Baltazar <i>et al.</i> , 2022	TZ-3YS, TOSOH, Japão. <b>45% V/V</b>	-Água deionizada; -Dolapix CE64; -Carboxi metilcelulose (CMC, 250k Mw); -Polietilenoimina (PEI, Mw ~2000).	velocidade de impressão 10mm/s, bicos (0,25mm, 0,35mm e 0,41mm).	600°C por 2h com taxa de aquecimento de 2°C/min.	1550°C por 2h usando uma taxa de aquecimento de 5°C/min e resfr. De 10°C/min até a temperatura ambiente.	Densidade relativa de 79,8%.

Continua.

Continuação da Tabela 1.

Ref.	Tipo de ZrO <sub>2</sub> e %	Carregador e aditivos utilizados	Parâmetros de impressão	Parâmetros de debinding	Parâmetros de sinterização	Densidade sinterizado
Mohammadi <i>et al.</i> , 2021	TZ-3YSB-E, TOSOH, Japão. <b>81,2% P/P OU 42% V/V</b>	-Methocel; -Darvan 821A; -Glicerol; -Agitan299; -Polietilenoimina (PEI, MW 25000).	Extrusão por ar comprimido, bico 0,41mm (22G), altura das camadas 0,32mm, air gap 0mm.	450°C com taxa de aquecimento de 1°C/min.	1450°C por 2h usando uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min até a temperatura ambiente.	5,87 g/cm <sup>3</sup> (97% relativa)
Gaddam <i>et al.</i> , 2021	TZ-3YS, TOSOH, Japão. <b>48% V/V</b>	-Polieletrólito aniônico (Dolapix CE 64); -Hidroxiopropil metilcelulose (HPMC); -Polietilenoimina (PEI, 50% P/V em água).	velocidade de impressão 5mm/s, bico 0,41mm (22G), air gap 0,4mm.	600°C por 1h com taxa de aquecimento de 1°C/min.	1450°C por 1h usando uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min até a temperatura ambiente.	6,04 g/cm <sup>3</sup> (99,8% relativa), mas com macroporos indo a 69,84% relativa.
Xia & Duan, 2021	(3Y-TZP, Guangdong Orient., China). <b>52, 54, 56 e 58% V/V</b>	-Poliacrilato de sódio (PAAS, 50% em água, Mw = 5100); -Resina epóxi (MHR 070); -Glicerol.	Extrusão por ar comprimido, veloc, impressão de 10mm/s, bico e altura das camas 0,5mm, air gap 0mm.	600°C por 1h com taxa de aquecimento de 3°C/min.	1550°C por 2h usando uma taxa de aquecimento de 3°C/min.	para 54, 56 e 58%vol temos, 96,1%, 97,8% e 98,8% dens. Relativa
Branco <i>et al.</i> , 2020	3Y-TZP Zpex, TOSOH, Japão. <b>78,51% P/P</b>	-xarope de milho orgânico, (d(-)-frutose EPR Ph. Eur.); -Zusoplast C92; -Dolapix CE 64.	velocidade de impressão 60mm/s, bico 0,4mm, altura das camadas 0,2mm, air gap 0mm.	400°C por 1h com taxa de aquecimento de 0,6°C/min.	1500°C por 2h usando uma taxa de aquecimento de 0,9°C/min e resfr. De 5°C/min	Densidade relativa de 97,5%.
Rodrigues <i>et al.</i> , 2020	SF YSZ-1011, Zircomet. <b>80% P/P ou 44,5% V/V</b>	-Água deionizada; -Dolapix CE64.	1ª camada com 0,7mm de altura, demais com 0,25mm, velocidade de impressão de 10 mm/s, bico 0,45mm.	-	1500°C por 2h usando uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min até a temperatura ambiente.	Densidade relativa de 97,1%.
Yu <i>et al.</i> , 2019	(TZ-3YB-E, Tosoh Corp., EUA). <b>60% V/V</b>	-Polimetacrilato de amônio (DARVAN C-N); -Metilcelulose (Methocel J5M S); -Água deionizada.	Extrusão por parafuso, veloc, impressão de 60mm/s, bico e altura 0,6mm, 65% preenchimento.	300°C-3h, taxa de aquec de 1°C/min. 600°C-4H, taxa de aquec. 0,5°C/min.	1700°C, taxa de 1°C/min, então a 1550°C-5h, taxa de resf. 10°C/min. Resf. Ambiente taxa 2°C/min.	Densidade relativa de 94,6 ~98,1%.
Peng <i>et al.</i> , 2018	Pós YSZ de alta pureza: CY6Z-NA, CY3Z-NA e CY3Z-P (saint gobain). <b>38% V/V</b>	-Álcool poli vinílico (PVA; MW 31000); -Poli (etileno glicol) (PEG-400); -Ácido L-ascórbico (AA); -Ácido cítrico (CA); -Água deionizada.	velocidade de impressão 5 a 400mm/s, bico 0,41mm, altura das camadas 0,4~0,6mm, air gap 0mm.	600°C por 1~2h com taxa de aquecimento de 1°C/min.	1400°C por 5, 10 e 20h, taxa de aquec. de 1°C/min e resf. a temperatura ambiente.	Densidade relativa de 97,8%, 96,8% e 95,8% respec. A 1600°C-20h
Li, Y., Li, L., & Li, B., 2015	Nano partículas de ZrO <sub>2</sub> (fabricante e tipo ocultados) <b>70% P/P</b>	-Água deionizada; -Citrato de amônio; -Álcool poli vinílico (PVA).	Extrusão por bomba de nitrogênio, bico de 0,25mm. Demais parâmetros não revelados.	-	sinterizado em temperaturas variadas (1100 °C, 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C) por 4 h com taxa de aquec. de 2,5 °C/min.	Densidade relativa de 37% ~ 45%.

#### **4.6. Reologia, pseudoplasticidade, tixotropia e módulos de perda e armazenamento.**

A reologia é uma área da ciência que estuda o comportamento e a resposta de materiais quando submetidos a forças ou deformações. Ela desempenha um papel crucial em várias indústrias, desde formulação de materiais até o projeto de processos industriais. Nesse campo, são estudados os aspectos viscoelásticos e fluidos de materiais, analisando como eles respondem a diferentes condições de fluxo ou deformação. A reologia é particularmente importante em fluidos não newtonianos, cuja viscosidade varia com a taxa de cisalhamento (Daguano *et al.*, 2022; Nie *et al.*, 2021).

Os 3 tipos principais de comportamento de viscosidade em função da taxa de cisalhamento são os comportamentos dilatantes, onde o fluido aumenta a viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, o comportamento newtoniano, onde não há variações significativas de viscosidade independente da taxa de cisalhamento, e o comportamento pseudoplástico, onde a uma redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Ela é essencial para otimizar formulações industriais, garantir a qualidade dos produtos finais e melhorar processos de fabricação. Na engenharia, a reologia é aplicada para o desenvolvimento de lubrificantes, tintas, cosméticos, adesivos e alimentos, além de ser fundamental na concepção de sistemas de transporte e extrusão de fluidos, como em tubulações e dutos (Daguano *et al.*, 2022; Nie *et al.*, 2021). A Figura 6 apresenta os 3 tipos principais de comportamento reológicos em um gráfico de curvas de viscosidade.

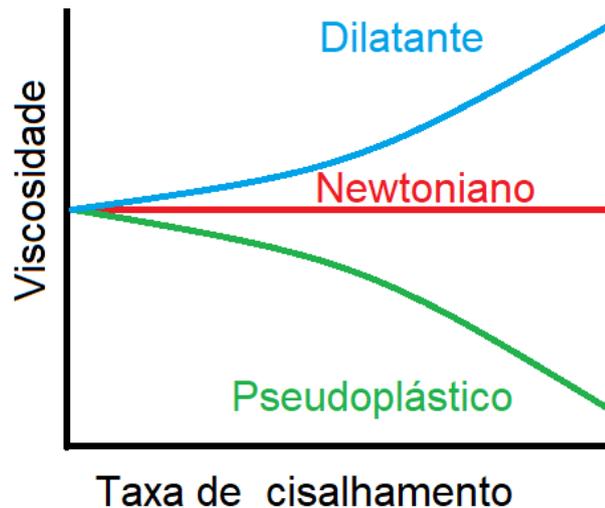


Figura 6 – Curvas de viscosidade de materiais com comportamentos variados.

A pseudoplasticidade e a tixotropia são fenômenos reológicos encontrados em certos materiais não newtonianos, que apresentam comportamentos distintos sob forças de cisalhamento ou deformação. A pseudoplasticidade refere-se ao comportamento de materiais que exibem uma redução de viscosidade à medida que a taxa de cisalhamento aumenta. Ou seja, esses materiais se tornam mais fluidos e menos viscosos quando submetidos a uma força de cisalhamento (ou tensão) maior (Tomás *et al.*, 2018; Oliveira *et al.*, 2019; Wang, D. *et al.*, 2019).

A tixotropia é um fenômeno relacionado em que um material apresenta uma recuperação gradual de sua viscosidade original, quando cessa a aplicação de um esforço sobre ele. Ambos os fenômenos são comuns em materiais como tintas, géis, polímeros, alguns alimentos e produtos farmacêuticos. A pseudoplasticidade é útil em aplicações como tintas de impressão 3D, onde a fluidez é necessária durante a aplicação e, em seguida, a viscosidade recuperada, devido a tixotropia, evita escorrimentos e faz com que os filamentos e estruturas permaneçam estáveis quando em repouso (Daguano *et al.*, 2022; Kustrowski *et al.*, 2018; Suman *et al.*, 2018).

Os materiais pseudoplásticos tendem a ter um comportamento inicial (ou em repouso) similar a um gel ou sólido, devido a predominância do módulo de armazenamento que promove a rigidez, em detrimento de módulo de perda que promove a fluidez (ou escoamento) do material. Contudo esses materiais quando submetidos as tensões, começam a gradativamente a reduzir sua viscosidade e a diferença entre os módulos de perda e armazenamento diminuem, até que eventualmente a predominância é trocada no ponto de cruzamento dos módulos. A partir desse momento o material terá um comportamento predominantemente sólido, logo tenderá a escoar. Com isso é possível estimar a resistência ao empilhamento de outras camadas e a tensão necessária para o escoamento do fluido ocorrer e se a mesma é compatível com as capacidades do equipamento extrusor, como impressoras 3D por *robocasting* (Daguano *et al.*, 2022; Kustrowski *et al.*, 2018; Suman *et al.*, 2018).

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. Materiais

Os pós cerâmicos utilizados neste estudo foram as zircônias com diferentes teores de ítria, identificadas como 3Y-TZP (TZ-3YSB-E, TOSOH-Japão), 4Y-PSZ (TZ-PX-630, TOSOH-Japão) e 5Y-PSZ (ZPEX Smile, TOSOH-Japão). Além dos pós cerâmicos também utilizamos: Água deionizada; Polietilenoglicol (380-420 g.mol<sup>-1</sup>, Dinâmica Ltd. Brasil), referido como PEG-400; Nanosilicato de Iaponita<sup>®</sup> XLG (BYK/Colormix Ltd. Brasil) e Dibutilftalato (278,35 g.mol<sup>-1</sup>, Synth, Brasil).

Na Tabela 2 são apresentadas as principais características dos pós utilizados, tais como porcentagem de peso da composição química, densidade, tamanho de

partícula e área superficial específica. Além das matérias primas foram utilizados os insumos, de seringas descartáveis de 10 mL com conexão Luer lock (Descarpack, Brasil), acopladas com pontas de bico cônicas de 410  $\mu\text{m}$  de diâmetro interno (22G) (Nordson EFD, EUA). Além da impressora 3D da técnica *robocasting* de código aberto baseada em RepRap foi usada com o cabeçote de extrusão de seringa iCan-X (iCan, Campinas-SP, Brasil).

Tabela 2 – Resumo das características da matéria-prima em pó utilizadas nesse estudo (dados dos fabricantes). Fonte: TOSOH Corp. Japan e BYK.

Pós	Laponita® (BYK, Laponita XLG)	3Y-TZP (TOSOH, TZ-3YSB-E Yellow)	4Y-PSZ (TOSOH, TZ-PX-630)	5Y-PSZ (TOSOH, Zpex Smile)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol. %)	-	3	4	5
Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Ø 0,025 ~0,05	0,09	0,04	0,04
<b>Características dos pós (% peso)</b>				
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	5,2	7,3	9,3
HfO <sub>2</sub>	-	< 5,0	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,1 ~ 0,4	0,05	0,05
SiO <sub>2</sub>	59,5	≅ 0,2	≅ 0,02	≅ 0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,1	≅ 0,01	≅ 0,01
Na <sub>2</sub> O	2,8	≅ 0,4	-	-
Li <sub>2</sub> O	0,8	-	-	-
MgO	27,5	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	-	Balanço	Balanço	Balanço
Área específica da superfície (m <sup>2</sup> /g)	370	7 ± 2	16 ± 3	16 ± 3
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,53	6,05	6,05	6,04
Ponto de fusão (°C)	900	2715	2715	2715

## 5.2. Métodos

A Figura 7 apresenta de forma detalhada as etapas metodológicas que foram utilizadas, seguindo desde a fase de desenvolvimento da tinta cerâmica até a análise dos resultados obtidos na caracterização dos materiais. As zircônias com diferentes teores de ítria (3, 4 ou 5 mol% de  $Y_2O_3$ ) da TOSOH Corp Japan<sup>®</sup> que foram adquiridas no formato de aglomerados micrométricos, sendo que uma porção de cada tipo de pó como recebido foi separada para caracterização por MEV, DRX, DTP e posterior análise em comparação aos pós já calcinados.

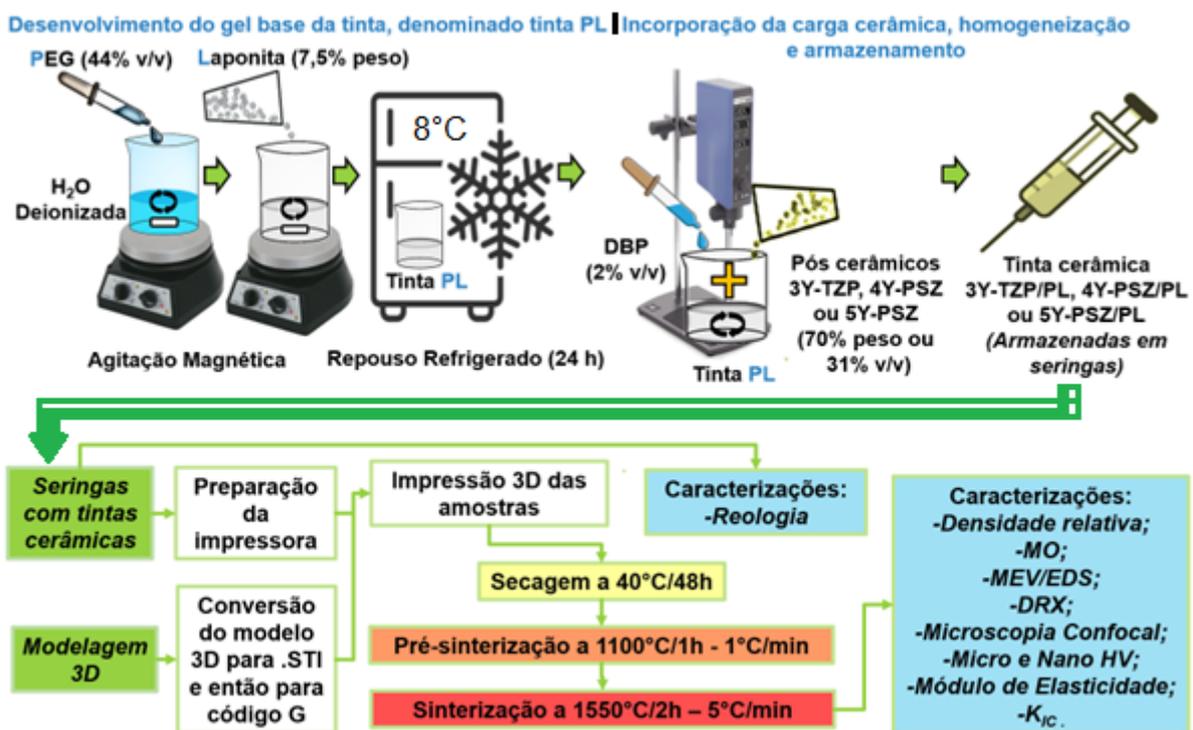


Figura 7 – Fluxograma de desenvolvimento das tintas cerâmica 3Y-TZP/PL, 4Y-PSZ/PL e 5Y-TZP/PL, além de posteriores etapas e caracterizações.

Outra porção de cada pó foi calcinado, para posterior caracterização de MEV, DRX e DTP (distribuição do tamanho de partículas). A calcinação ocorreu no forno com resistência de  $MoSi_2$  (modelo ME-1800, marca FORTELAB), da temperatura

ambiente até 300°C em uma taxa de aquecimento de 3°C/min com um patamar de 60 min, então até 850°C com taxa de aquecimento de 5 °C/min com um patamar de 60 min então resfriado até temperatura ambiente numa taxa de 10 °C/min, conforme ciclo detalhado na Figura 8.

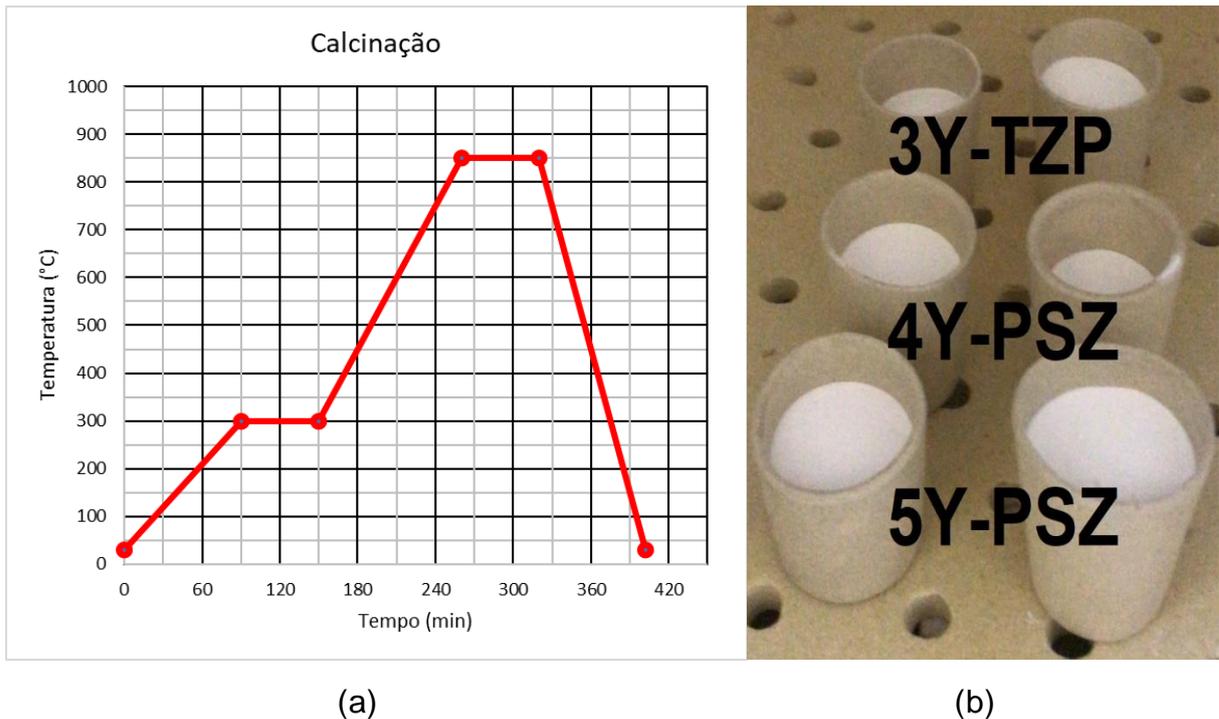


Figura 8 — a) Ciclo de calcinação próprio para retirada de ligantes da matéria-prima. b) Pós de partida dos 3 tipos de  $ZrO_2$  separados para calcinação.

### 5.2.1. Formulação das tintas

Os pós já calcinados de 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ foram utilizados como carga cerâmica. PEG-400, 44% v/v em solução em água deionizada foi usado como carregador para garantir a boa printabilidade da tinta. A laponita<sup>®</sup> XLG foi utilizado como modificador reológico. O DBP foi utilizado como agente dispersante na tinta cerâmica. As tintas PEG-laponita<sup>®</sup> (designadas como PL) foram preparadas, para cada uma das 3 composições, dispersando 7,5 g de laponita<sup>®</sup> XLG em 100 mL de solução de PEG-400 (44% v/v em água deionizada) sob agitação magnética, realizada por aproximadamente 20 min, em seguida, a tinta foi desgaseificada por centrifugação

a 2000 rpm por 20 min (HANIL-Scientific Inc., supra 22K, Korea) e então mantida sobre repouso refrigerado ( $8\pm 5^{\circ}\text{C}$ ) por 24h. Posteriormente, as tintas PEG-laponita que se encontravam em forma de gel translúcido, incorporaram os respectivos pós cerâmicos de 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ (31% v/v ou 68,3% em peso) na tinta PL, que atua como carregador. As suspensões coloidais dos pós, junto com a adição 2% v/v do agente dispersante DBP foram homogeneizadas em um ultraturrax (IKA, modelo T25 digital, China) por 20 min.

### 5.2.2. Impressão 3D via *robocasting*

Para a fabricação de camadas cruzadas, uma impressora 3D da técnica *robocasting* de código aberto baseada em RepRap foi usada com o cabeçote de extrusão de seringa iCan-X, representada na Figura 9a. A tinta foi carregada em seringas descartáveis de 10 mL com conexão Luer lock. Foram utilizadas pontas de bico cônicas de 410  $\mu\text{m}$  de diâmetro (22G), Conforme ilustrado na Figura 9b.

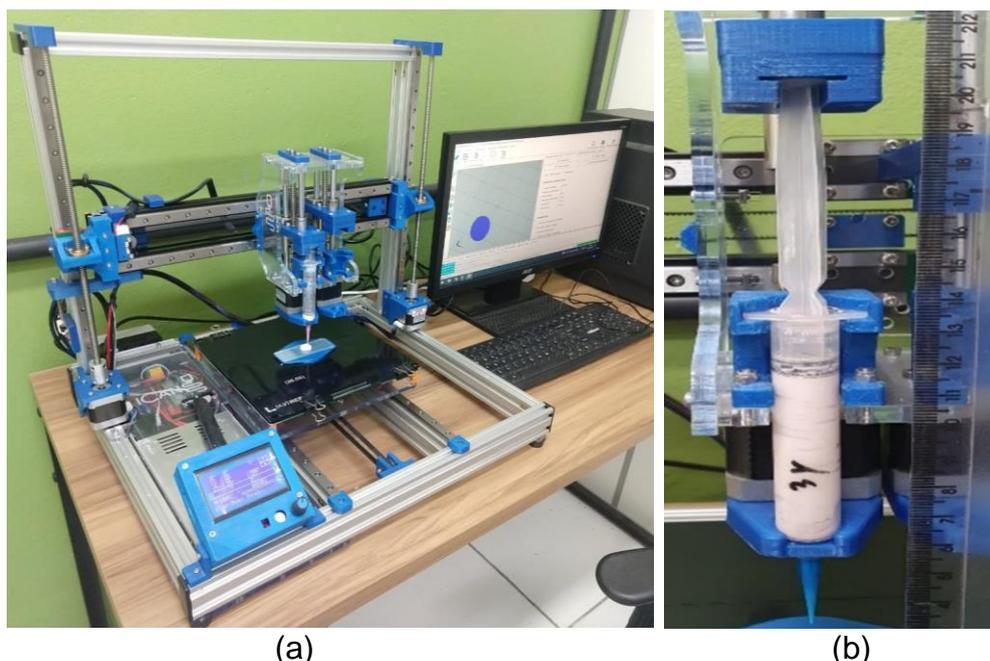


Figura 9 – a) Impressora 3D por *robocasting* (DIW) iCan-X em uso. b) Seringa preenchida de 10mL com bico cônico (22G) de 410  $\mu\text{m}$  de diâmetro interno.

Nesse sistema de *robocasting* foram impressas estruturas prismáticas de zircônia, cujo dimensional a verde foi igual a 11,6 x 6,6 x 6,6 mm, com estratégia de deposição de camadas cruzadas a 90°. As amostras foram impressas em temperatura ambiente de 25°C, com 60~65% de umidade relativa do ar. Ao final da impressão das amostras (n=6/Tinta), as mesmas foram secas em estufa a 40°C por 48h. Os detalhes da geometria e da estratégia de impressão são fornecidos na Figura 10 e Tabela 3, respectivamente.

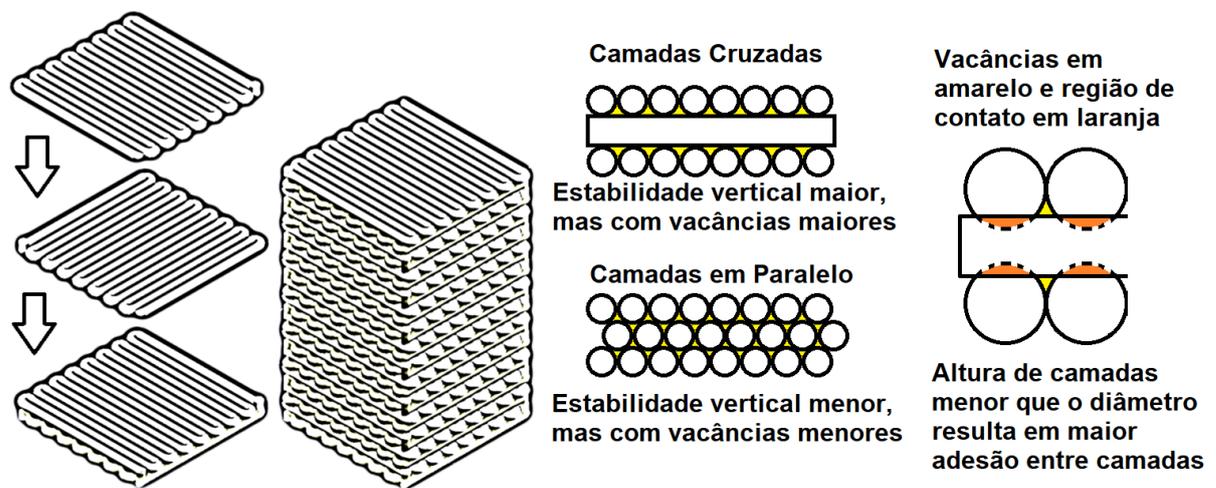


Figura 10 – Layout da disposição de camadas adotada para impressão de peças 3Y-TZP/PL por *robocasting*.

Tabela 3 – Parâmetros de impressão 3D via *robocasting*.

Diâmetro do bico (mm)	0.41	Velocidade de impressão (mm/s)	10
Altura da camada (mm)	0.35	Ângulo entre Camadas (graus)	90°
Centro a centro (mm)	0.41	Lacunas de ar (mm)	0.00

A lacuna de ar em 0 mm indica que os filamentos estão posicionados de forma a estarem se tocando longitudinalmente na mesma camada devido ao seu centro a centro ser igual ao diâmetro do filamento. Logo não há vacância ou distância entre um filamento e outro, contudo o formato esférico do filamento ainda resultará em vacâncias entre as camadas. As camadas depositadas de maneira cruzada a 90° melhora a estabilidade vertical, evitando possíveis tombamento ou inclinação progressiva no protótipo, todavia gera vacâncias geométricas maiores e de maior

dificuldade de serem eliminadas ao longo do processo de sinterização, podendo resultar numa menor densificação final.

Ao definir a altura das camadas em um valor ligeiramente menor que o diâmetro do filamento, promove-se uma maior região de contato entre as camadas e, conseqüentemente, maior adesão, além desse ligeiro esmagamento auxiliar no preenchimento das vacâncias, visto que a tendência natural é de que esse material que seria comprimido, escoar para se ajustar na posição. O diâmetro do bico de impressão está diretamente ligado a qualidade do acabamento superficial e ao tamanho das vacâncias, já que seu diâmetro está ligado a área das mesmas, sendo assim quanto menor o diâmetro melhor vai ser o acabamento superficial e maior vai ser a densificação final. Entretanto, a bicos pequenos possuem maior probabilidade de entupirem ou gerarem outro tipo de falha de impressão, além de aumentarem a força necessária para escoar o material.

A Figura 11 mostra imagens obtidas por camera digital, de amostra representativa de zircônia impressa na etapa de corpo verde, aquecidas a 1100°C e a 1550°C, respectivamente. Onde é visível uma retração de aproximadamente 25%.

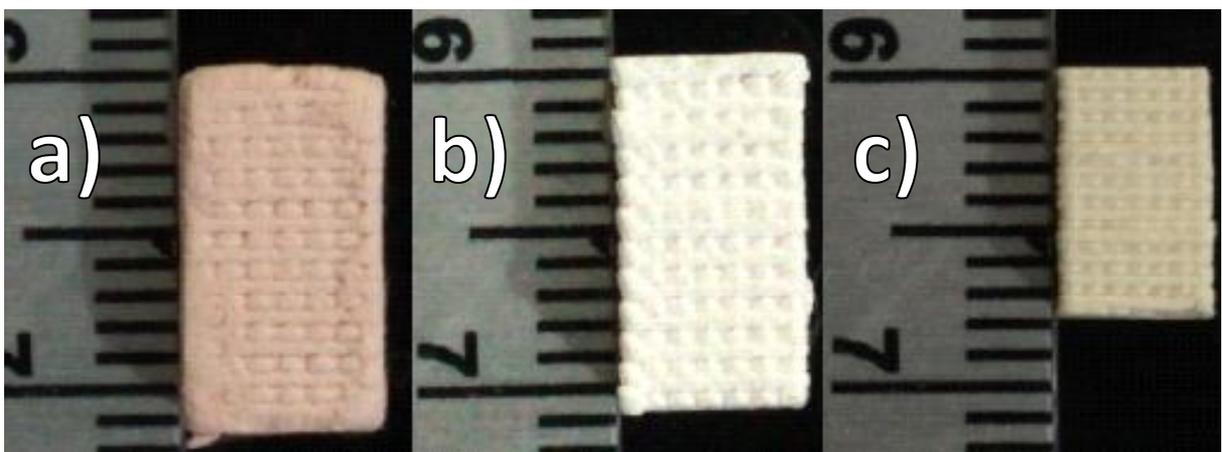


Figura 11 — Amostras impressas em 3D por *robocasting*. a) amostra verde; b) após a pré-sinterização; c) sinterizado a 1550°C-2h.

Amostras também foram impressas no formato de discos usando os 3 tipos de tintas cerâmicas, cujo dimensional a verde foi igual a  $\varnothing 14$  mm x 3,3 mm, com estratégia de impressão correspondente a Tabela 3. As amostras foram impressas em temperatura ambiente de 25°C, com 60~65% de umidade relativa do ar. Ao final da impressão das amostras, elas foram secas em estufa a 40°C por 48h. Os detalhes da geometria, nessa estratégia de impressão são fornecidos nas Figuras 12 e 13, respectivamente.

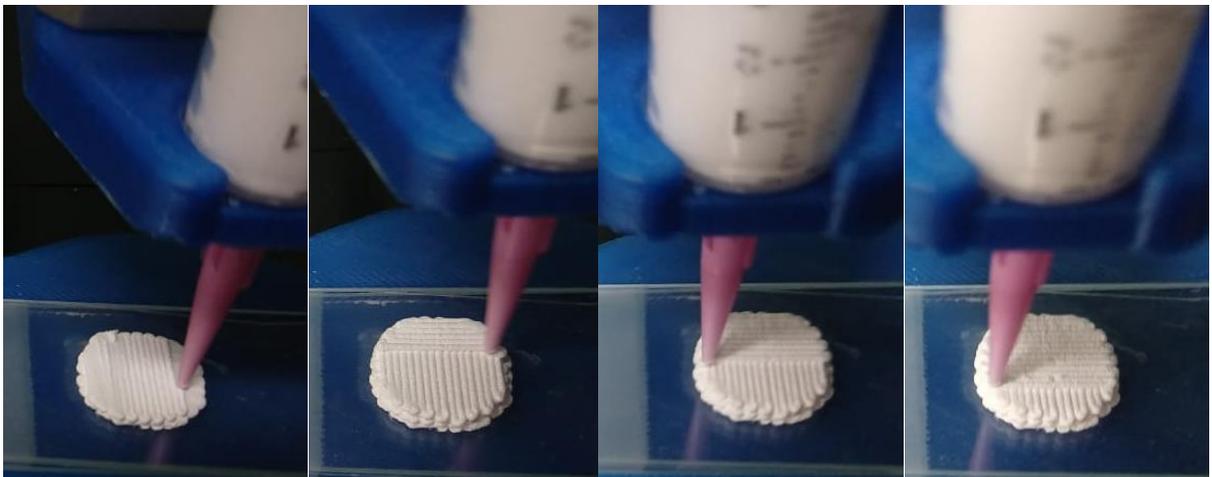


Figura 12 – Imagem sequencial do processo de impressão 3D das amostras de cerâmica em formato de disco via *robocasting* (DIW).

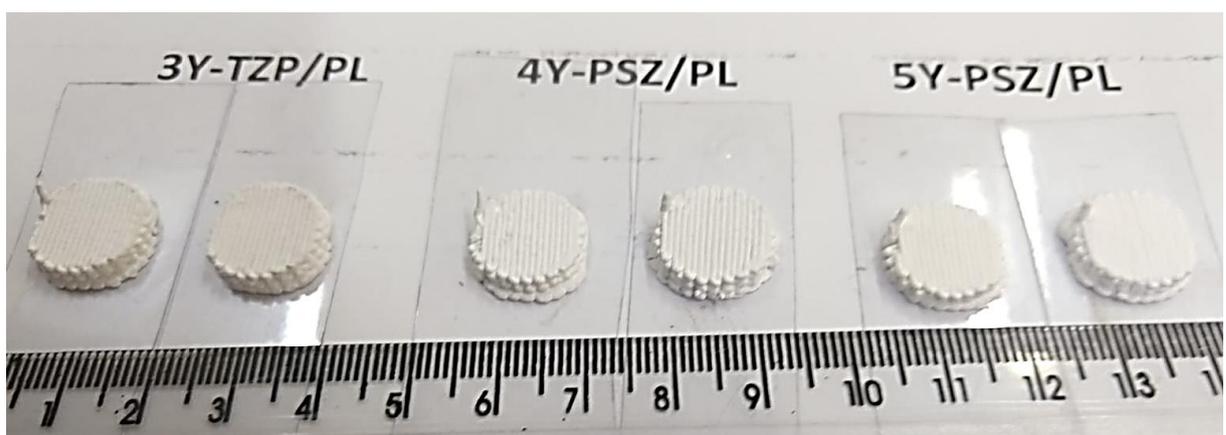


Figure 13 – Amostras em disco a verde dos 3 tipos de tintas desenvolvidas.

As estruturas impressas a verde foram removidas manualmente da plataforma de impressão após a secagem, embora ainda frágeis, sendo evitado o manuseio

desnecessário e impactos. Em seguida as amostras passaram pela etapa de remoção de ligantes (*debinding*), onde a tinta PL e os aditivos orgânicos foram removidos durante um estágio de desvinculação gradual para evitar trincamentos nas amostras ao aquecermos a mesma numa baixa taxa de aquecimento até temperaturas acima da evaporação desses compostos. As amostras tiveram seu *debinding* realizado a 1100°C por 2h, usando uma taxa de aquecimento de 1°C/min, e então resfriadas dentro do forno a uma taxa de 10°C/min, passando a serem referidas como amostras pré sinterizadas, visto que após esse aquecimento a temperaturas próximas de sinterização já ocorre um ligeiro ganho de resistência mecânica para as amostras.

Amostras pré sinterizadas foram efetivamente sinterizadas no forno com resistência de MoSi<sub>2</sub> (modelo ME-1800, marca FORTELAB), indo da temperatura ambiente até 600°C em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, então até 1550 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min com um patamar de 120 min. Então resfriado até temperatura ambiente numa taxa de 5 °C/min. O gráfico que representa o comportamento térmico e tempo do ciclo de aquecimento e resfriamento podem ser observados da Figura 14.

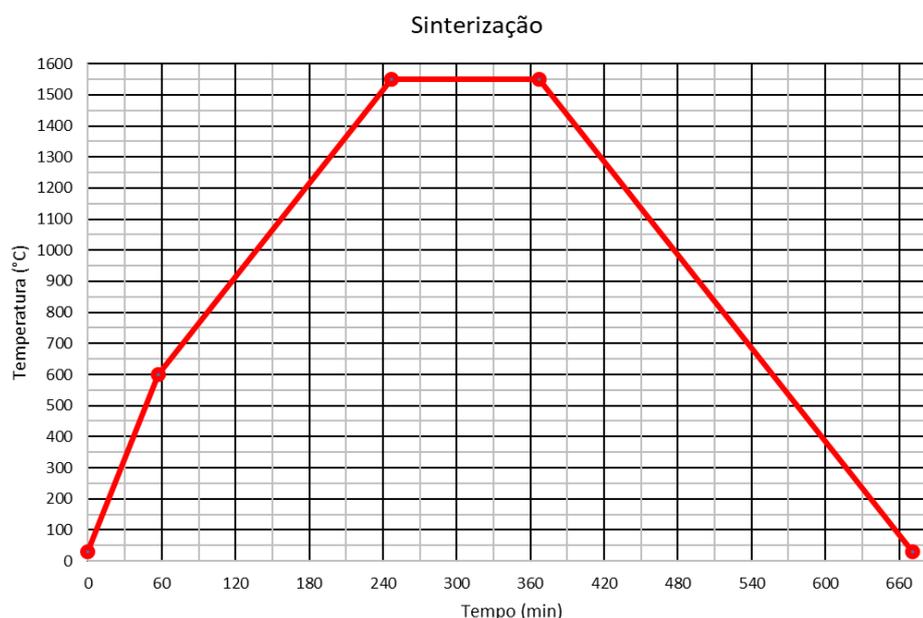


Figura 14 – Gráfico temperatura x tempo da etapa de sinterização.

### 5.2.3. Caracterizações

Para avaliar a extrudabilidade das composições à base de zircônia neste estudo, as caracterizações reológicas foram realizadas seguindo o procedimento descrito por Dávila e D'avila (2019). Utilizou-se o Reômetro Anton Paar (MCR-502) para realizar todos os testes a temperatura ambiente de 25°C, com geometria placa-placa de 25 mm e gap de 0,6mm.

Para o ensaio de viscosidade, foram utilizados a faixa de viscosidade 0,01 a 100 s<sup>-1</sup> como parâmetros. Enquanto para os ensaios de amplitude, utilizou-se uma frequência angular constante de 10 rad/s para determinar a região viscoelástica do material (LVE) ( $\gamma_0 = 0,2\%$ ). Com base nisso, o ensaio de frequência de varredura foi conduzido de 0,1 a 100 rad/s. Além disso, para observar a capacidade de recuperação das tintas, foram submetidas em três intervalos: (i) em baixa taxa de cisalhamento de 1s<sup>-1</sup> no primeiro intervalo por 25s; (ii) alta taxa de cisalhamento de 100s<sup>-1</sup> por 25s no segundo intervalo; e (iii) baixa taxa de cisalhamento de 1s<sup>-1</sup> por 250s no terceiro intervalo. Todos os ensaios de caracterização reológica foram realizados na Universidade Federal do ABC (UFABC) no Laboratório de Caracterização e Reologia de Polímeros e contaram com auxílio dos colaboradores Matheus Mendes para operação do reômetro. O tratamento dos dados e elaboração dos gráficos reológicos foi realizado com auxílio do Dr. Claudio Morassuti do Centro de Tecnologia e da Informação Renato Archer (CTI).

A análise das características superficiais das peças impressas em todas as etapas (a verde, pré-sinterizada e sinterizada) foi realizada neste estudo. Para tanto, utilizou-se microscópio óptico (BX51M, Olympus, Tokyo, Japão) com lente de aumento de 50x e câmera digital. Além disso, a micromorfologia superficial das

amostras foi avaliada por meio de microscopia confocal de luz branca (Leica Scan DCM 3D, Leica Microsystem, Suíça) com objetiva de 20X, abertura de 0,9; resolução óptica (X/Y) 0,16; Dimensões de escaneamento de 1250 X 950 X 320  $\mu\text{m}$  (largura x comprimento x altura).

Para determinar a densidade relativa das amostras sinterizadas, utilizou-se o princípio de Arquimedes, empregando uma balança de precisão (modelo Ohaus Discovery, com precisão de 0,0001 g). A densidade aparente foi medida e posteriormente correlacionada com a densidade teórica dos scaffolds. Os valores teóricos de densidade foram obtidos por meio da regra da mistura, considerando uma composição de 98% de  $\text{ZrO}_2$  (densidade teórica de 6,05  $\text{g/cm}^3$ ) e 2% de Laponita (densidade teórica de 2,53  $\text{g/cm}^3$ ).

Para identificar as fases cristalinas presentes nos pós e nas amostras sinterizadas, foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX) utilizando um difratômetro de raios-X (Empyrean, Malvern PANalytical, Reino Unido) com radiação Cu-K $\alpha$ . A varredura total ocorreu no intervalo de 10° a 90°, com passo angular de 0,01° e taxa de varredura de 100 s. As amostras foram quantificadas por refinamento de Rietveld utilizando *software FullProf Suite*.

Uma das superfícies de cada amostra sinterizada foi preparada para análise por microscopia eletrônica de varredura. Para isso, a superfície foi lixada com lixa diamantada de 45→15→6  $\mu\text{m}$  e polida com suspensão de diamante de 3→1  $\mu\text{m}$  utilizando politriz automática ECOMET (Buehler, Alemanha). Após a preparação, as amostras foram atacadas termicamente a 1400°C por 15 min para revelação microestrutural. As superfícies foram recobertas com uma fina camada de ouro e as micrografias foram analisadas usando o *software IMAGEJ*. As análises foram

realizadas em um microscópio eletrônico de varredura FEG-SEM TESCAN MIRA3 (República Checa) operando em 20kV.

#### 5.2.4. Propriedades mecânicas

Um durômetro (Modelo TIME F100, China) com indentador Vickers foi usado com uma carga de 9,8 N por 30s para determinar a microdureza Vickers (HV) pelo método de indentação (ASTM C1327-15), realizando 25 indentações em cada amostra, conforme Equação (1):

$$HV = 1.8544 \frac{F}{L^2} \quad (1)$$

Onde  $F$  é a carga de indentação aplicada (N) com indentador Vickers, então medindo a média de suas diagonais,  $L$ , em mm.

A tenacidade à fratura por indentação (*Indentation Fracture Toughness* ou IFT) foi obtida conforme a Equação (2) e suas respectivas trincas, observadas em microscópio óptico (BX51M, Olympus, Tokyo, Japan) e mensurados com o auxílio do software *ImageJ*:

$$K_{IC} = 0.0752 \frac{F}{c^{1,5}} \quad (2)$$

onde:  $K_{IC}$  é o IFT (MPa.m<sup>1/2</sup>);  $F$  é a carga aplicada (N);  $c$  é a medida da trinca do centro da indentação até a ponta da trinca (µm).

Para realizar as nano indentações na superfície de amostras polidas, com cargas máximas variando de 250 a 1960 mN e com profundidade máxima de penetração configurada para 10 µm, foi utilizado o ultra micro durômetro (Shimadzu, modelo DUH – 211S, Japão), dotado de um penetrador de diamante Berkovich, tipo piramidal triangular de 115° (SHIMADZU *Instruction Manual*, 2009). Para evitar maiores variações e erros associados a porosidade, foi tomado um cuidado adicional

para realizar as indentações em regiões do material livre de poros. O módulo de Young foi calculado usando o modelo de Oliver e Pharr (1992 e 2004). O valor dado é a média de cinco nanoindentações por carga escolhida e o erro é o desvio padrão.

A nanodureza Vickers HV pode ser estimada à medida que é correlacionada a dureza de indentação ( $H_{it}$ ) com penetrador Berkovich, por meio da Equação (3):

$$HV^* = 0.0925 H_{it} \quad (3)$$

A resistência à deformação permanente,  $H_{it}$  (mN/ $\mu\text{m}^2$ ), pode ser obtida na Equação (4).

$$H_{it} = \frac{F_{max}}{A_p} \quad (4)$$

Onde a carga máxima é  $F_{max}$  e a área de contato projetada é  $A_p$  pode ser calculada com o uso da Equação (5).

$$A_p = 24.5 \times [h_{m\acute{a}x} - 0.75 (h_{m\acute{a}x} - h_r)]^2 \quad (5)$$

Onde a profundidade máxima de indentação é  $h_{m\acute{a}x}$  ( $\mu\text{m}$ ), e  $h_r$  é a intersecção entre a curva de carregamento e uma linha tangente da força máxima com o eixo horizontal em relação à profundidade de penetração ( $\mu\text{m}$ ).

O modulo de indentação ( $E_{it}$ ) é análogo ao modulo de Young's podendo ser calculado a partir da Equação (6):

$$E_{it} = \frac{1 - (v_s)^2}{\left(\frac{S\sqrt{\pi}}{2A_p}\right) - \left(\frac{1 - (v_i)^2}{E_i}\right)} \quad (6)$$

Onde " $v_i$ " e " $E_i$ " são, respectivamente, a razão de Poisson e o modulo de Young do indentador, e " $v$ ", " $E$ " são referentes a propriedades das amostras de Zircônia. Sendo " $S$ " a rigidez de contato entre a amostra e o indentador, podendo ser calculado pela derivada ( $dF/dh$ ) da curva de descarregamento.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. Caracterização dos pós de partida.

Na Figura 15 é apresentado os difratogramas de raios-X obtidos nos pós de 3Y-TZP, 4Y-PSZ, 5Y-PSZ e Laponita. O pó de 3Y-TZP apresentou, majoritariamente, dois polimorfos distintos, 89% de zircônia tetragonal ( $ZrO_2-t$ ) e 11% de zircônia monoclinica ( $ZrO_2-m$ ). O pó de 4Y-PSZ apresentou, primordialmente, dois polimorfos distintos, 77% de  $ZrO_2-t$  e 23% de  $ZrO_2-m$ . Já no pó de 5Y-PSZ observou-se, dois polimorfos distintos, 95% de  $ZrO_2-t$  e 5% de  $ZrO_2-m$ . O pó de laponita exibiu um perfil meio amorfo e com picos cristalinos, indexados como um silicato de lítio, magnésio e sódio ( $H_{12}Li_2Mg_{16}Na_2O_{72}Si_{24}$ ).

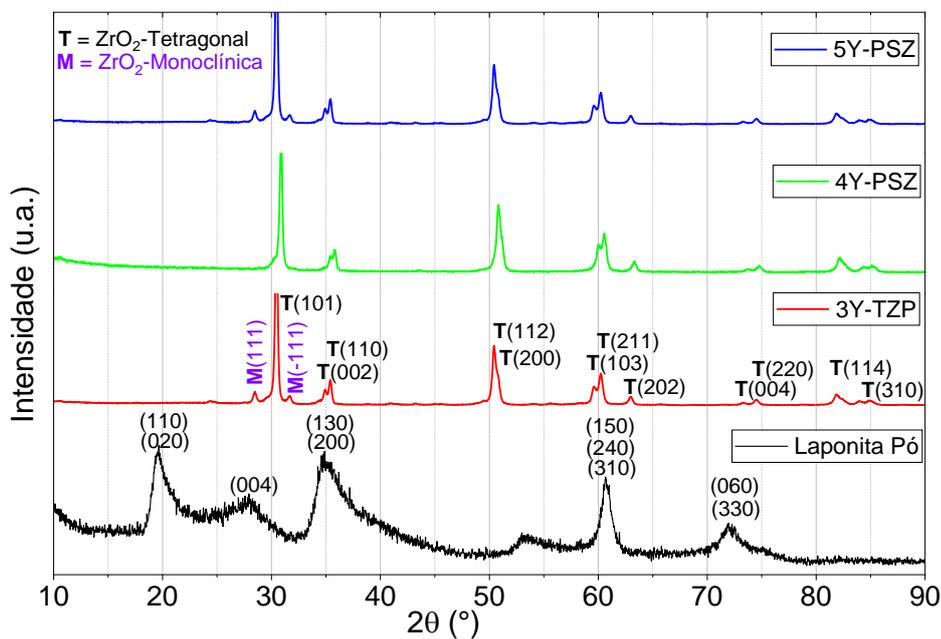


Figura 15 – Padrão DRX de pós iniciais laponita, 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ.

No que concerne as características morfológicas dos pós, o pó de Laponita que apresenta morfologia em lascas irregulares e heterogênea com grande variação no tamanho de partícula, de 20 a 250  $\mu m$ , conforme representado nas Figuras 16.

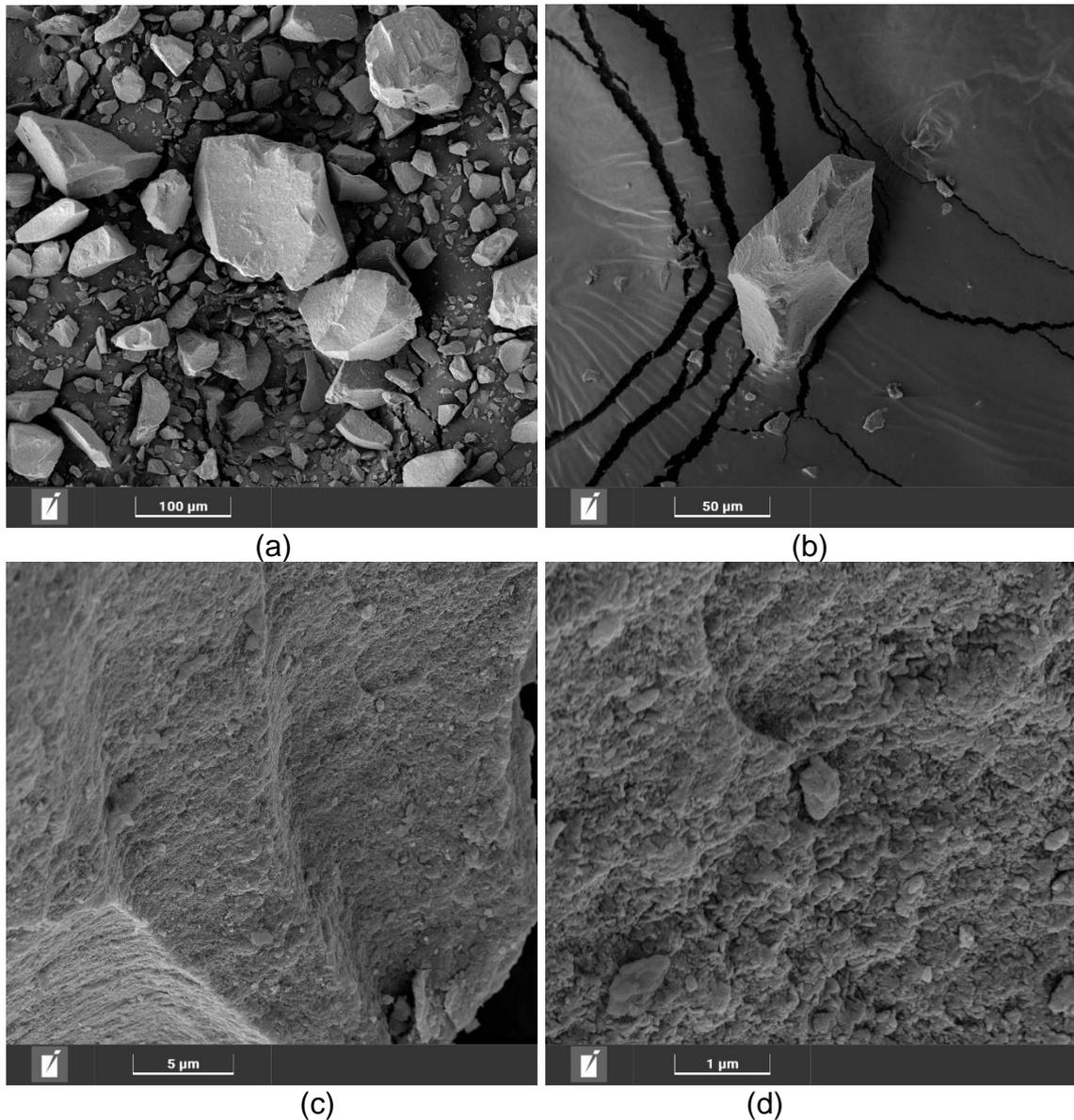
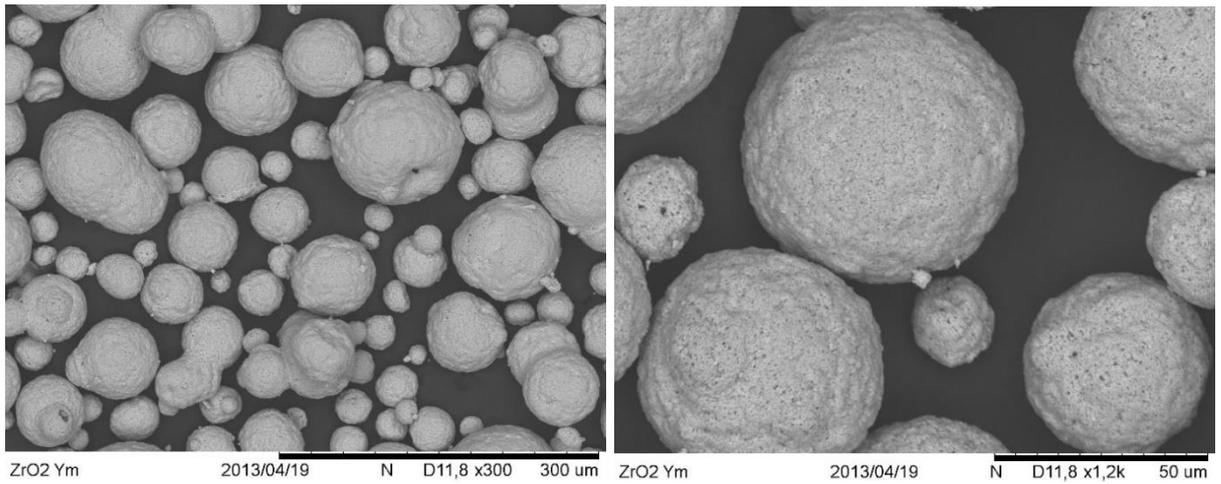
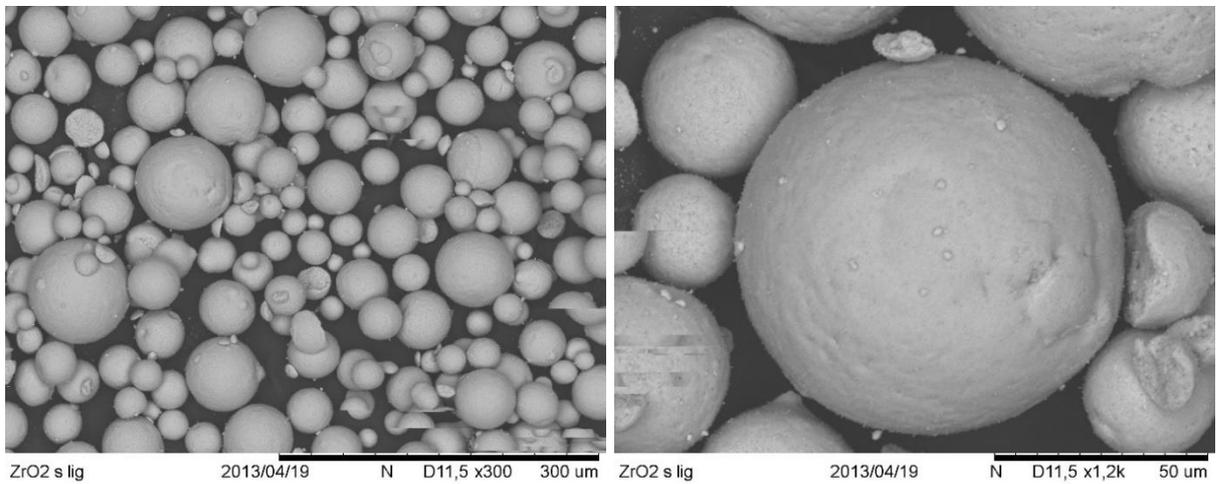


Figura 16 – Microscopias do pó de nanossilicato de laponita nas ampliações de: a)500X. b)1kX. c)10kX e d)50kX.

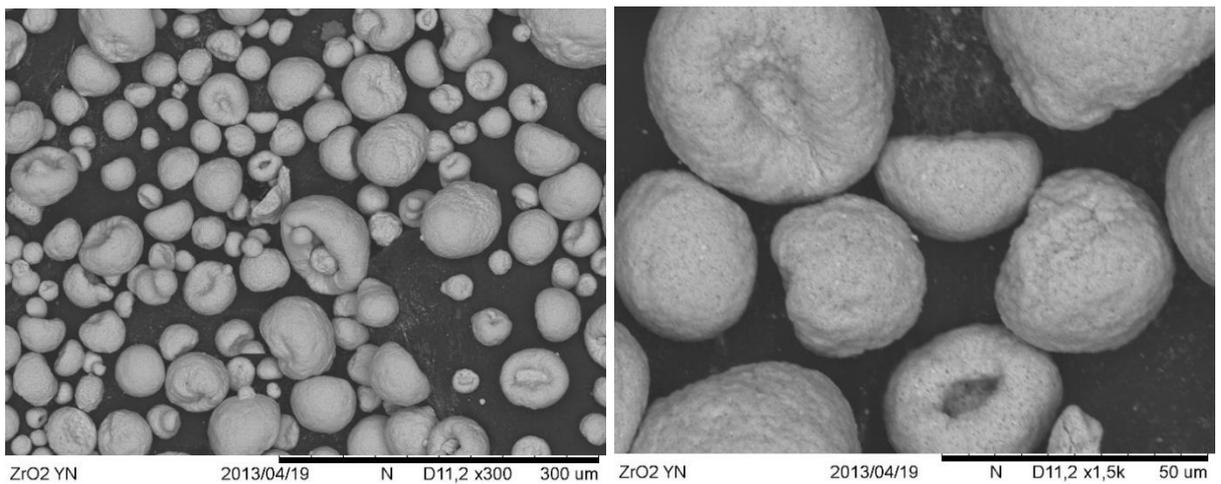
A Figuras 17 exibem as micrografias dos pós de 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ que possuem visual padrão com tamanho médio próximo a 0,5  $\mu\text{m}$  e de formato predominantemente esférico, sendo o pó de 5Y-PSZ apresentando leves deformações.



(a)



(b)



(c)

Figura 17 – Microscopias dos pós de nas ampliações 300X e 1,2kX: a) 3Y-TZP. b) 4Y-PSZ. E nas ampliações de 300X e 1,5kX: c) 5Y-PSZ.

## 6.2. Caracterização reológica

Na Figura 18 são mostradas as curvas obtidas para a tinta cerâmica contendo a concentração fixa de 31% v/v (ou 70% em peso) de zircônia dopada com diferentes teores de ítria em sua composição, com objetivo de avaliar se a concentração da ítria interfere nas capacidades de impressão 3D para técnica de extrusão. As curvas 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ apresentam em sua composição a concentração de 3, 4 e 5% de ítria respectivamente.

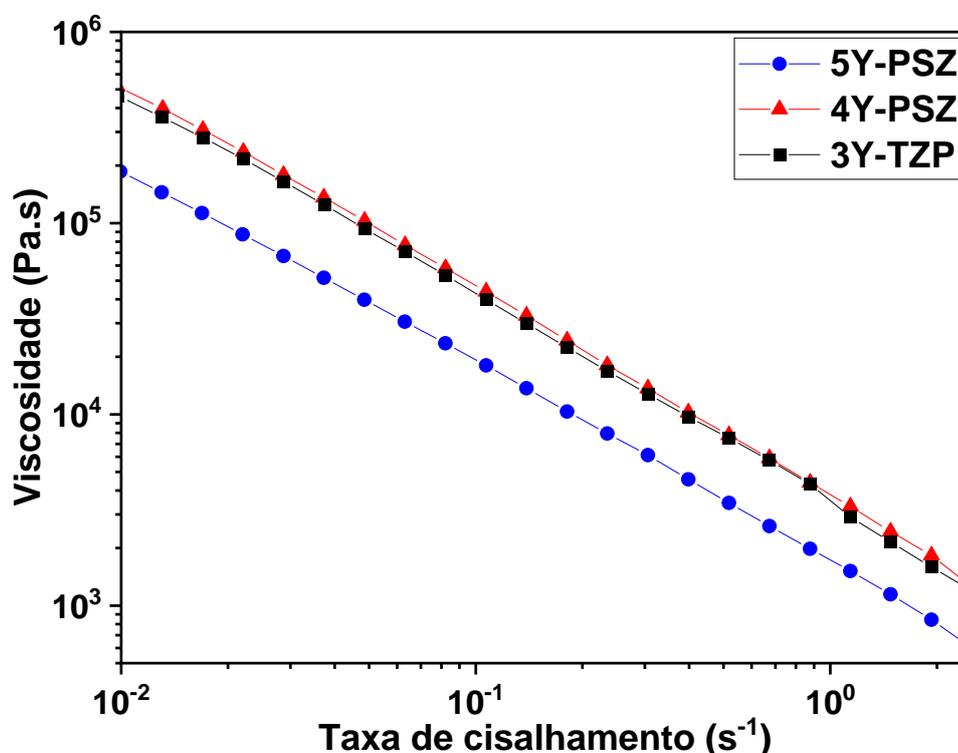


Figura 18 — Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as tintas de zircônia com diferentes teores de ítria (3, 4 e 5%).

Inicialmente, é possível observar a variação de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para todas as tintas de zircônia, como apresentado na Figura 18. As tintas, independente do teor de ítria, demonstraram comportamento pseudoplástico devido a sua redução de viscosidade mediante ao aumento da taxa de cisalhamento. Sendo que a tinta de 5Y-PSZ, apresentou uma viscosidade menor que as demais ao

longo de todo o ensaio, isso pode não estar relacionado a concentração de ítria, mas provavelmente está relacionado a homogeneização e distribuição das partículas. Uma menor viscosidade resulta em uma maior facilidade de impressão por exigir um menor esforço de extrusão, contudo pode também resultar em peças menos estáveis após a impressão, logo é necessário buscar um equilíbrio nessa propriedade. Apesar das diferenças sutis de viscosidade entre as 3 tintas, todas exibiram um comportamento adequado para técnica de extrusão que requer que uma tinta, geralmente de alta viscosidade, escoe por um orifício quando for aplicado uma determinada tensão. Essa pseudoplasticidade pode ser creditada à tinta de PEG-laponita (Daguano et al., 2022) pois esses aditivos possuem justamente o propósito, entre outras coisas, de conferir essa característica a tinta.

A combinação da tinta PEG-laponita (7,5% peso), ainda em forma de gel, com as cargas sólidas de zircônia contendo (3, 4 e 5% mol de Ítria) resultou em tintas altamente viscosas. Além disso, salienta-se que o nanosilicato laponita quando misturada em soluções à base de água tem a capacidade de conferir viscosidade, desta forma funcionando como modificador reológico em teores acima 2% (m/v) (Dávila & d'Ávila, 2019). Isso se deve a capacidade de certos nanosilicatos em meios aquosos possuírem a capacidade de formar espontaneamente microestruturas conhecidas como castelo-de-cartas que por interações físicas mediante ao pH ( $\sim$  pH < 10) induzem ao aumento de viscosidade formando um gel e por vezes geram tixotropia no fluído (Dávila & D'Ávila, 2017; Liu & Bhatia, 2015). Como consequência, essa combinação gerar tintas altamente viscosas que são capazes de imprimir por extrusão (DIW) protótipos com alta fidelidade e estabilidade geométrica.

Nesse contexto, como as tintas cerâmicas são extrudadas por bicos de pequeno diâmetro, normalmente menores que 1 mm, gera-se uma tensão de

cisalhamento elevada no material armazenado e comprimido na seringa, criando assim as condições necessárias para que a tinta reduza sua viscosidade ao ponto de escoar pelo bico e seja ejetado na plataforma de impressão. Os bicos de pequeno diâmetro melhoram o acabamento superficial e permitem diminuir a porosidade a verde, contudo valores altos de carga cerâmica e tamanho de partículas grande podem ocasionar o sobrecarregamento e/ou entupimento dos bicos durante o processo de impressão, havendo assim limitações sobre a quantidade máxima de carga cerâmica incluída na mistura (Zhang *et al.*, 2020).

A pseudoplasticidade dessas tintas foi calculada de acordo com a equação constitutiva da Lei de Potência onde é relacionado a viscosidade, a taxa de cisalhamento, os índices de consistência e de pseudoplasticidade das tintas (Dávila & d'Ávila, 2019). A Tabela 4 é apresentada de acordo com a Equação Lei das Potências (Equação 7).

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (7)$$

Onde:  $\eta$ : Viscosidade ( $Pa\ s$ ),  $k$ : índice de consistência ( $Pa\ s^n$ ),  $\dot{\gamma}$ : Taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ),  $n$ : índice de lei de potência (*u. a*),  $R^2$ : coeficiente de correlação.

Tabela 4 – Parâmetros do modelo de Lei de Potência

<b>Tinta</b>	<b>n</b>	<b>k</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>3Y-TZP/PL</b>	0,02± 0,01	1819 ± 60	0,99
<b>4Y-PSZ/PL</b>	0,010± 0,002	4828 ± 12	0,99
<b>5Y-PSZ/PL</b>	0,015± 0,002	3626 ± 35	0,99

Correlacionando as curvas de viscosidade da Figura 18 com a Tabela 4, nota-se que todas as amostras exibem um comportamento pseudoplástico, pois possuem

valores de  $n$  menores do que 1, como determinado pela lei das potências. Onde para valores de  $n = 1$ , o fluido é considerado newtoniano; para  $n < 1$  pseudoplástico; e  $n > 1$  dilatante (Santos *et al.*, 2022). Embora todas as amostras apresentaram valores próximo de  $(n)$ , os resultados mostraram que a combinação de 4Y-TZP apresentou melhor índice de pseudoplasticidade e de consistência ( $k$ ), isso pode refletir em uma melhor impressão. Sendo que o valor de  $k$ , estima a consistência, logo a rigidez do material em repouso tendo a ser maior com maiores valores de  $k$ .

Vale ressaltar que o tamanho de partícula deve ser levado em consideração (Sun *et al.*, 2017). Neste estudo o pó de zircônia comercial apresentou tamanho de aglomerado em torno de  $0,09 \mu\text{m}$ . O aumento ou redução de pseudoplasticidade pode ser atribuída a concentração de carga sólida no gel. Quando em altas concentrações, pode existir uma maior dificuldade das cadeias poliméricas de se organizarem devido à alta dispersão de sólido presentes (Chen, 2000; Sun *et al.*, 2017).

Para melhorar a homogeneidade e dispersão das partículas foi adicionado o aditivo plastificante/dispersante dibutilftalato nas tintas numa concentração de 2% v/v. Esse aditivo quando introduzido na tinta pode influenciar na extrudabilidade do material, pois ele tem a capacidade de reduzir as forças de van der Waals e o atrito entre as partículas que causam seu emaranhamento, assim influenciando na redução de viscosidade no momento do cisalhamento (Ceylan Ali *et al.*, 2011; Nie *et al.*, 2021). O próprio PEG-400 embora seja aplicado na obtenção do hidrogel, ele também sido utilizado como plastificante em tintas cerâmicas como reportado na literatura (Nie *et al.*, 2021). Em trabalhos futuros, salienta-se a importância em compreender a influência isolada do DPB e do PEG em variadas proporções na extrudabilidade.

Com intuito de avaliar a estabilidade mecânica das tintas por meio dos seus módulos elástico ou de armazenamento ( $G'$ ) e módulo viscoso ou de perda ( $G''$ ). A

região viscoelástica linear (RVL) de cada tinta foi obtida pelo ensaio de varredura de amplitude à uma frequência constante de  $10 \text{ rad. s}^{-1}$  como mostrada na Figura 19.

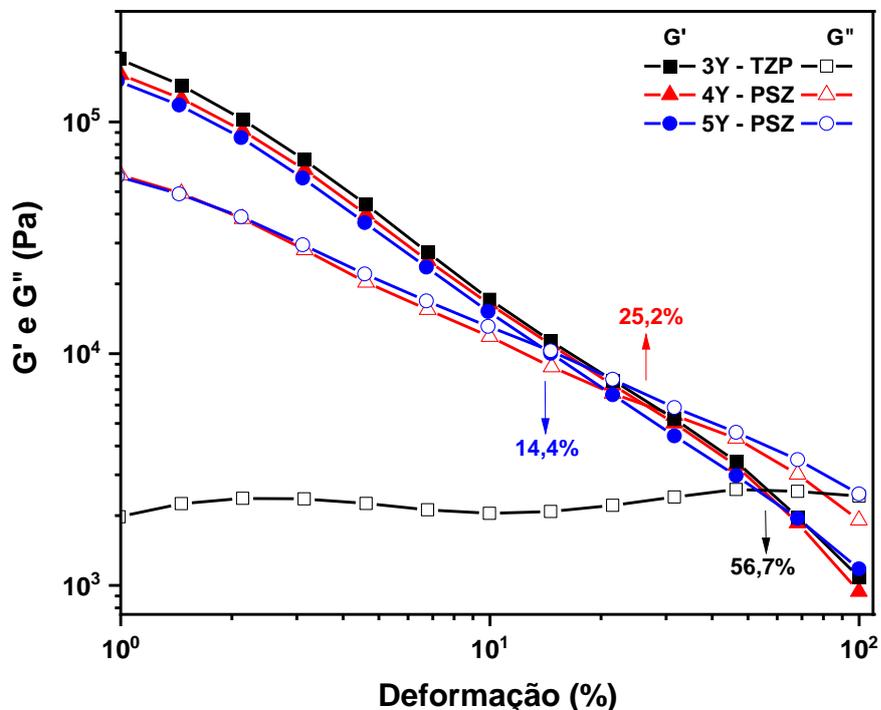


Figura 19 — Ensaio de varredura por amplitude: módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ) em função da deformação percentual a frequência de  $10 \text{ Rad/s}$ .

Na Figura 19 é evidenciado que todas as tintas de zircônia apresentaram comportamento inicial predominantemente como viscoelástico (rígido), onde os módulos de armazenamento estão acima dos seus respectivos módulos de perda ( $G' > G''$ ). Logo as tintas cerâmicas na presença de pequenas deformações tendem a manter a sua estrutura. No entanto, com o aumento da deformação, observa-se um ponto de transição denominado ponto de fluxo, onde ocorre o cruzamento entre as curvas, e o comportamento viscoso (fluido) passa a ser predominante ( $G'' > G'$ ), ou seja, passa a ter um comportamento característico de líquido, tendendo a escoar. Dessa forma, o material escoará de fato pelo bico da seringa. Em relação a concentração de ítria observamos que houve maior resistência a deformação nas

composições com menores teores de Ítria. Os valores do ponto de transição sólido/Líquido encontrados para cada caso foram 56,7% para 3Y-TZP; 25,2% para a 4Y-PSZ e 14,4% para 5Y-PSZ. Possivelmente a 5Y-PSZ seria adequada a bicos ainda menores que o utilizado 0,41mm, pois se torna fluída com um menor esforço.

Após o ensaio de varredura de amplitude foi realizado os ensaios de varredura de frequência das tintas na faixa de 0,1 a 100 rad. s<sup>-1</sup>. A Figura 20 indica que o material se comporta como um sólido na presença de pequenas frequências.

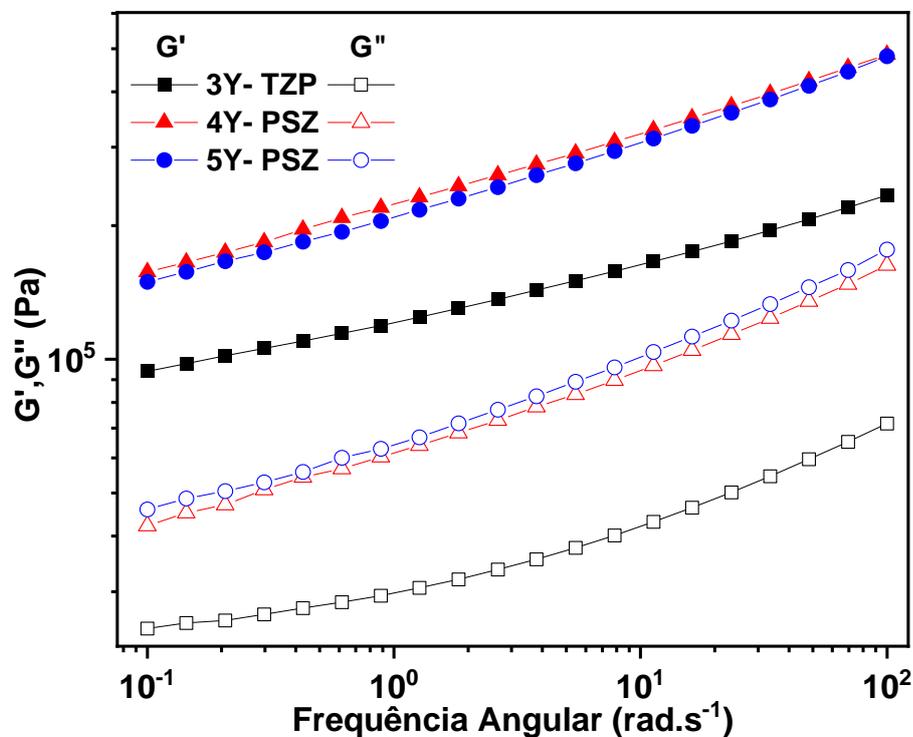


Figura 20 – Ensaio de varredura de frequência: Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência angular.

Na ausência de perturbações as 3 tintas tenderão a manter a sua forma, sendo que as tintas com 4Y-PSZ e 5Y-PSZ indicaram maior resistência. Indicando que após a extrusão os filamentos manterão a sua fidelidade de forma, sem que haja a interpenetração (derretimento ou escorrimento) das camadas sobrepostas,

corroborando com os resultados obtidos ensaio de varredura de amplitude. Neste contexto, observa-se que os diferentes teores de ítria não tiveram influência significativa nas propriedades viscoelásticas das tintas e todas estão adequadas para impressão. Se houvesse tido algum cruzamento de ( $G'' > G'$ ) neste gráfico, seria um indicativo de que determinado material provavelmente se deformaria e escorreria espontaneamente com pequenas cargas como a do próprio peso de suas camadas superiores.

Para avaliar a capacidade de recuperação de viscosidade (tixotropia) das tintas de zircônia, foi realizado o teste de recuperação de viscosidade que avalia o processo de impressão e estabilidade pós impressão do material por três estágios: (i) no primeiro estágio é aplicada uma taxa de cisalhamento dentro do regime RVL, pois este simula a tinta quando em estado de repouso dentro do reservatório; (ii) no segundo estágio é aplicado uma taxa de cisalhamento acima do ponto de fluxo, dessa forma induzindo a redução progressiva da viscosidade, logo simulando a saída da tinta pelo orifício da seringa para a deposição; e (iii) no último estágio ocorre a redução da taxa de cisalhamento simulando o estado de repouso da estrutura impressa sobre a plataforma de deposição (Amorim *et al.*, 2021; Daguano *et al.*, 2022; Gao *et al.*, 2019; Peak *et al.*, 2018). Dessa forma, se a viscosidade for restaurada, indicará que a amostra manterá sua forma ao ser impressa.

Na Figura 21 é apresentado os dados de recuperação da viscosidade em função do tempo de tintas à base de zircônia. Nela é possível observar a recuperação parcial de viscosidade das tintas cerâmicas após aplicação e cessar da alta taxa de cisalhamento para todas as tintas. As recuperações ocorreram quase integralmente em milésimos de segundo, de forma quase instantânea, com o cessar da alta taxa de cisalhamento para todas as composições. A recuperação da viscosidade das tintas

contendo os teores de 3 e 4% de ítria atingiram inicialmente uma recuperação próxima de 70%, enquanto a amostra contendo 5% de ítria (5Y-PSZ) foi desenvolvendo uma recuperação gradativa começando com 30% no tempo 80s (início do estágio iii), indo para 50% no tempo 130s e finalizando em torno de 60% no tempo 325s.

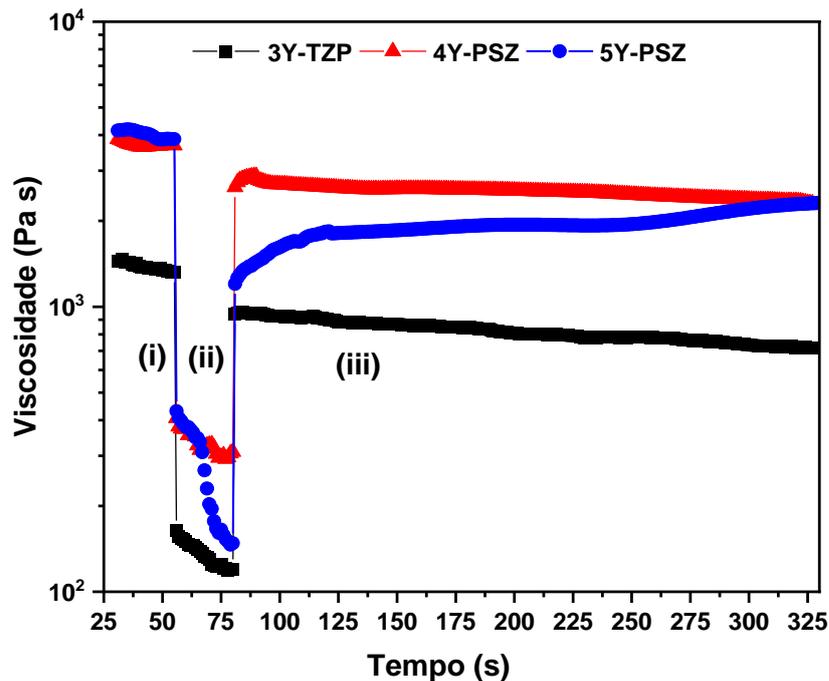


Figura 21 — Teste de recuperação de viscosidade das tintas 3Y-TZP/PL, 4Y-PSZ/PL e 5Y-PSZ/PL.

Embora a tinta 5Y-PSZ/PL esteja abaixo das demais amostras, todas as composições se mostraram compatíveis para técnica de impressão baseada em extrusão (DIW). Isso indica que as tintas, ao serem depositadas, tenderão a manter a sua forma e serão capazes de suportarem um considerável empilhamento de camadas, sem deformar significativamente as camadas inferiores. Essa tixotropia pode ser atribuída a reestruturação das cadeias polimérica do gel de PL que mediante a retirada taxa de cisalhamento tem as suas cadeias reorganizadas por interações físico-químicas e, como consequência, a sua viscosidade gradualmente vai sendo recuperada (Peak *et al.*, 2018; Santos *et al.*, 2022). Destaca-se que embora o teor de

sólido tenha sido fixado e igual em todas as composições, materiais particulados podem apresentar maior dificuldade na reorganização estrutural das cadeias poliméricas, logo interferindo na capacidade de recuperação da viscosidade. No entanto após 330s percebe-se que em todos os casos as amostras tiveram praticamente uma horizontalização da recuperação de sua viscosidade, indicando que com o tempo há uma estabilização da viscosidade.

### 6.3. Caracterização de protótipos 3D impressos por DIW

#### 6.3.1. Topografia de amostra

A morfologia superficial de protótipos 3D sinterizados baseados nas tintas 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ foi avaliada através da microscopia confocal com ampliação de 20x para todas as amostras. As amostras exibiram uma boa estabilidade de forma, ao manter sua circularidade dos filamentos, típico de peças impressas a partir de tintas com alta carga sólida, e uma boa resistência mecânica a verde, mantendo as camadas sobrepostas sem deformações consideráveis por esmagamento, observado na região lateral das amostras prismáticas e seu perfil 3D, conforme apresentado na Figura 22.

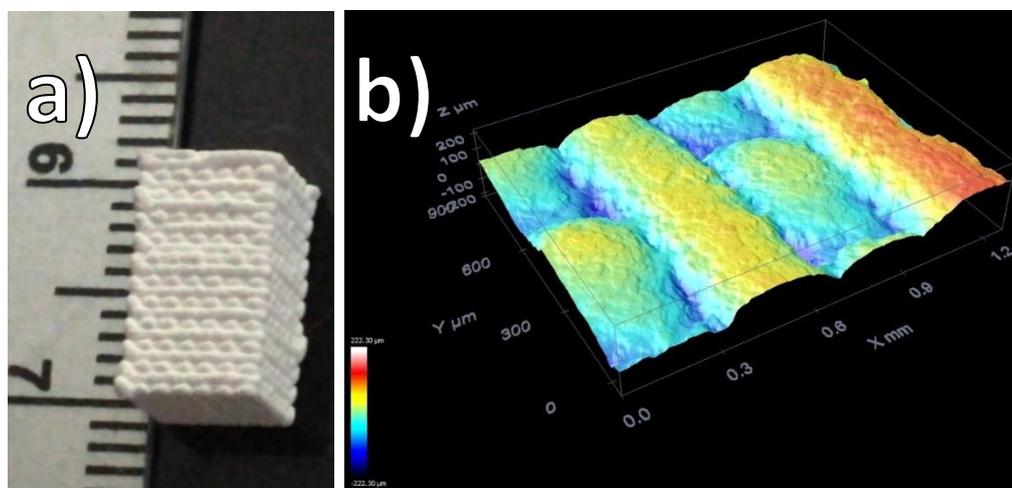


Figura 22 – a) Amostra prismática em representação lateral (perpendicular). b) Perfil 3D da região lateral da amostra prismática.

Na Figura 23 é apresentado a topografia de contorno e perfil 3D obtidos por confocal, representam a diferença de alturas na superfície, em uma variação de cores proporcional a uma faixa numérica, permitindo avaliar a linearidade e estabilidade dos filamentos paralelos, além de seus perceptíveis vazios geométricos.

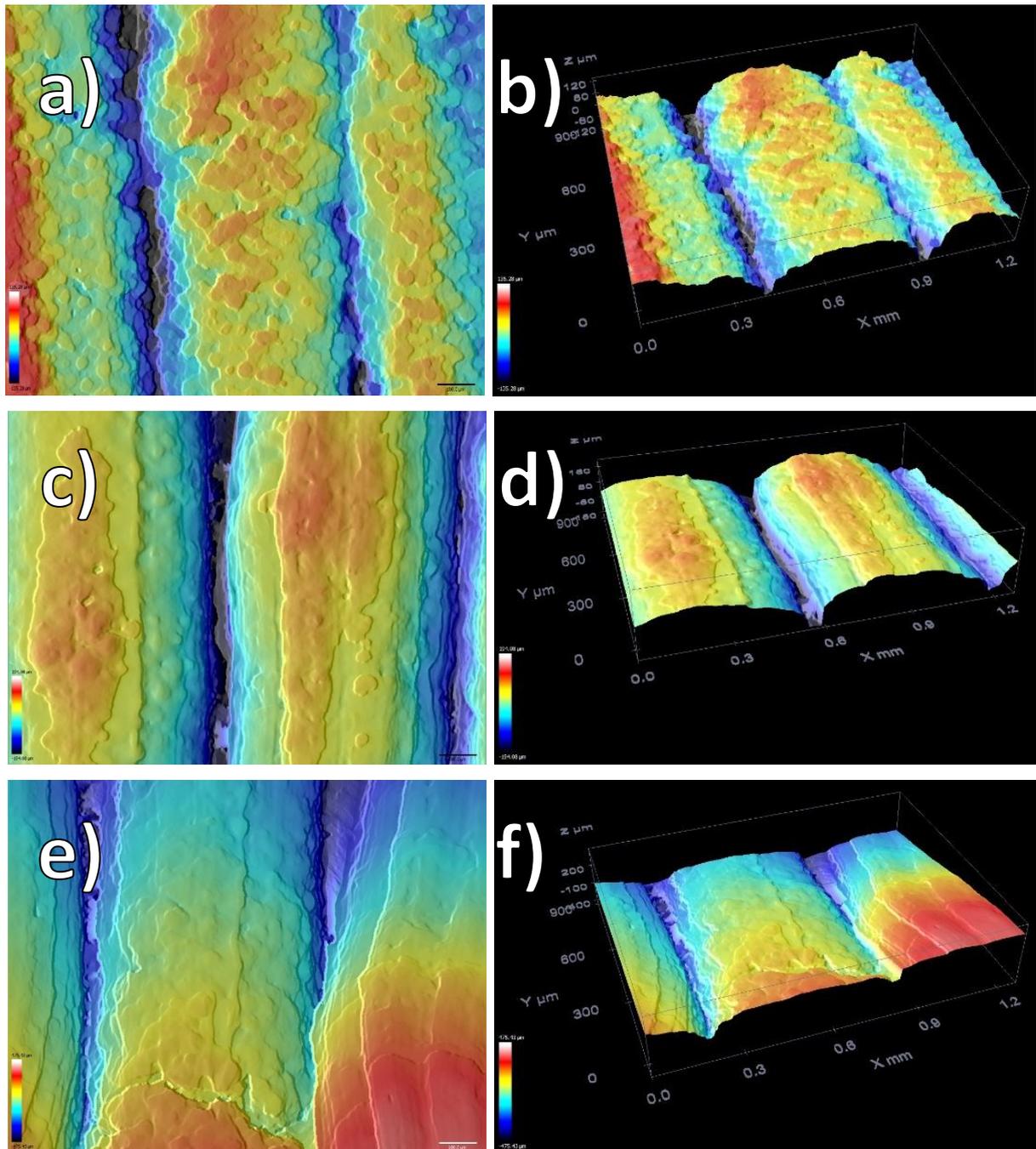


Figura 23 – Microscopias confocal: a) Topografia de contorno 3Y-TZP. b) Perfil 3D da região 3Y-TZP. c) Topografia de contorno 4Y-PSZ. d) Perfil 3D da região 4Y-PSZ. e) Topografia de contorno 5Y-PSZ. f) Perfil 3D da região 5Y-PSZ.

É perceptível que os filamentos das imagens do topo da amostra da tinta com 3Y-TZP/PL apresentou uma maior circularidade e uma textura mais rugosa, logo manteve sua forma original do seu filamento. Enquanto a 4Y-PSZ/PL é um pouco menos circular, logo teve ligeiras deformações no filamento, e apresentou menos rugosa. Já a 5Y-PSZ/PL é ainda menos circular e menos rugosa do que a 4Y-PSZ/PL. Isso indica uma menor estabilidade de forma para a tinta 5Y-PSZ/PL o que é coerente com a menor viscosidade da 5Y-PSZ e menor/mais demorada recuperação de viscosidade, observados nos gráficos de curvas de viscosidade e recuperação de viscosidade.

### 6.3.2. Caracterização das amostras sinterizadas

A densidade teórica da mistura de  $ZrO_2$  com 2% vol. em laponita residual é da ordem de  $5,98 \text{ g/cm}^3$ . As amostras sinterizadas de 3Y-TZP alcançaram uma densidade aparente média de  $5,42 \text{ g/cm}^3$ , equivalente a  $90,6 \pm 0,5\%$  da densidade relativa do 3Y-TZP/PL. As amostras sinterizadas de 4Y-PSZ demonstraram uma densidade aparente média de  $5,36 \text{ g/cm}^3$ , correspondendo a  $89,6 \pm 0,7\%$  da densidade relativa do 4Y-PSZ/PL. Já as amostras sinterizadas de 5Y-PSZ apresentaram uma densidade aparente média de  $5,32 \text{ g/cm}^3$ , o que representa  $89,1 \pm 0,8\%$  da densidade relativa do 5Y-PSZ/PL. Devido à proximidade de densidade encontrado entre eles, foi considerado que todos atingiram aproximadamente 90% de densificação final.

É apresentado na Figura 24 e 25, os difratogramas de raios-X cuja quantificação de Rietveld encontra-se resumida na Tabela 5. Válido observar que a fase cúbica (c) e a pseudocúbica ( $t'$ ) são consideradas similares em comportamento e intensidade de picos, visto que a fase pseudocúbica tem um formato bem próximo

a cúbica, embora deformada em uma dimensão, fazendo com que tecnicamente suas medidas sejam tetragonais, mas de tetragonalidade muito baixa.

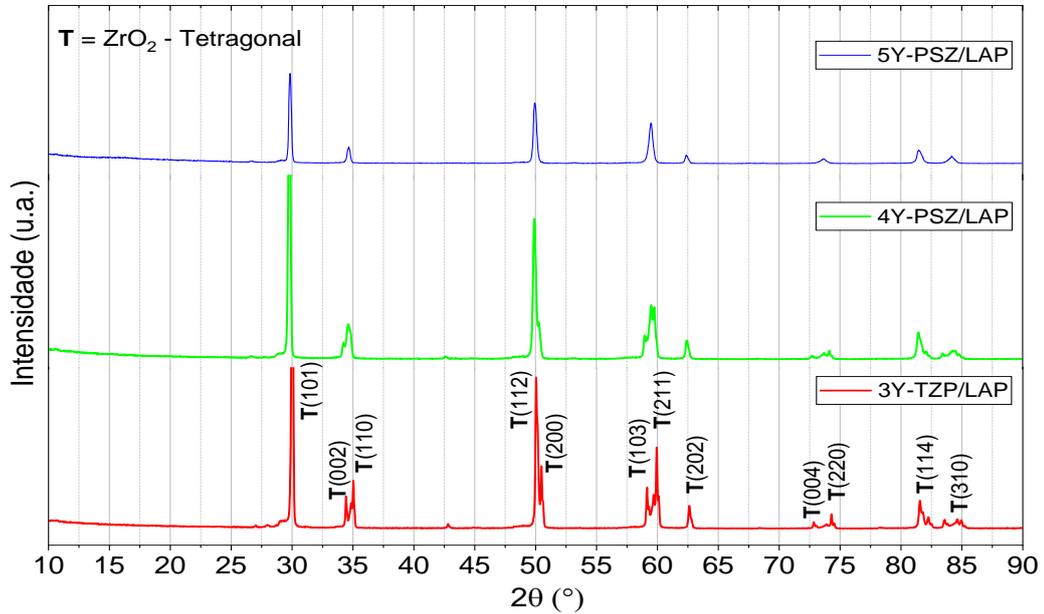


Figure 24 – Padrões DRX de amostras sinterizadas a 1550 °C-2h das 3 tintas.

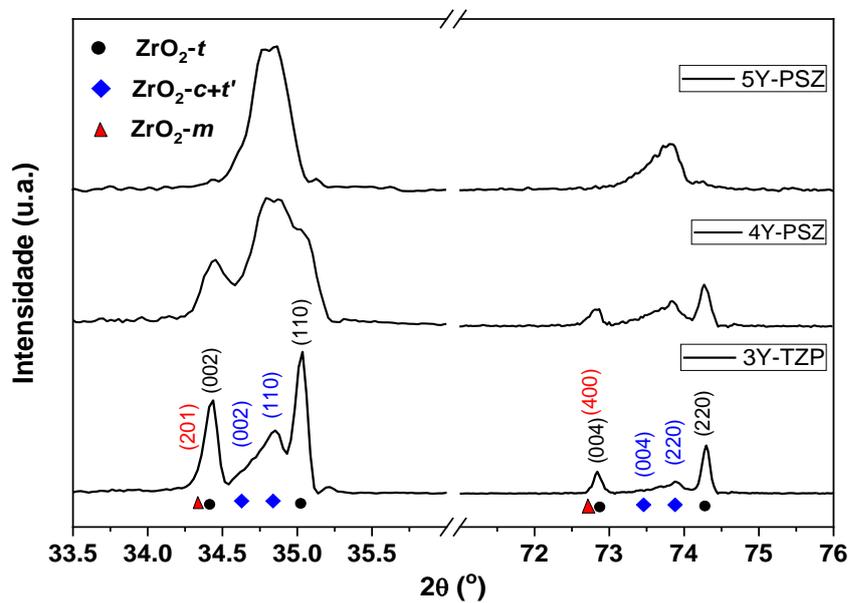


Figure 25 – Região de enfoque para diferenciação de fases do padrão de DRX das amostras sinterizadas a 1550 °C-2h das 3 tintas.

As amostras sinterizadas a 1550°C-2h de 3Y-TZP são compostas por 3 polimorfos principais, nas seguintes proporções, 12% ZrO<sub>2</sub>-m, 63% ZrO<sub>2</sub>-t e 25% ZrO<sub>2</sub>-c+t'. Já as amostras sinterizadas a 1550°C-2h de 4Y-TZP são formadas também

por 3 polimorfos nos seguintes teores, 6%  $ZrO_2-m$ , 62%  $ZrO_2-t$  e 32%  $ZrO_2-c+t'$ , apresentando assim valores mais equilibrados entre a fase cúbica e as demais. Contudo nas amostras sinterizadas a 1550°C-2h de 5Y-TZP são constituídas por 2 polimorfos principais, nas proporções de 43%  $ZrO_2-t$  e 57%  $ZrO_2-c+t'$ , exibindo assim os maiores valores de fase cúbica menos quantidade das outras fases.

A Figura 25 representar a ampliação de trechos específicos dos DRX e evidencia o aumento e redução da intensidade de determinados picos que indicam o progressivo aumento da fase cúbica nos 3 materiais e a respectiva redução da fase monoclinica e tetragonal.

Tabela 5 – Parâmetros cristalográficos das amostras sinterizadas a 1550 °C-2h.

	3Y-TZP	4Y-PSZ	5Y-PSZ
<b>ZrO<sub>2</sub>–Tetragonal (ZrO<sub>2</sub> - t)</b> Grupo espacial P42/nmc	a = 3,5988 Å c = 5,1756 Å V = 67,03 Å <sup>3</sup>	a = 3,5985 Å c = 5,1697 Å V = 66,82 Å <sup>3</sup>	a = 3,596 Å c = 5,175 Å V = 67,05 Å <sup>3</sup>
<b>Tetragonalidade (c/a√2)</b>	1,0169	1,0168	1,0171
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contida em ZrO<sub>2</sub> - t (mol%)</b>	1,92	1,96	1,90
<b>ZrO<sub>2</sub>–Tetragonal' (ZrO<sub>2</sub> - t')</b> <b>(rico em ítria/pseudocúbica)</b> Grupo espacial P42/nmc	a = 3,6182 Å c = 5,1437 Å V = 67,33 Å <sup>3</sup>	a = 3,6141 Å c = 5,1395 Å V = 67,09 Å <sup>3</sup>	a = 3,6215 Å c = 5,1414 Å V = 67,43 Å <sup>3</sup>
<b>Tetragonalidade (c/a√2)</b>	1,0052	1,0046	1,0048
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contida em ZrO<sub>2</sub> - t'</b> (mol %)	5,67	5,53	5,40
<b>ZrO<sub>2</sub>–Monoclinica (ZrO<sub>2</sub> - m)</b> Grupo espacial P1 21/c 1	a = 5,1209 Å b = 5,2718 Å c = 5,3041 Å V = 141,49 Å <sup>3</sup>	a = 5,1248 Å b = 5,2798 Å c = 5,2870 Å V = 141,50 Å <sup>3</sup>	-
<b>ZrO<sub>2</sub>–Cubica (ZrO<sub>2</sub> - c)</b> Grupo espacial Fm -3m	-	-	a = 5,1285 Å V = 134,89 Å <sup>3</sup>
<b>Composição de fase (% peso)</b>	63% ZrO <sub>2</sub> - t 25% ZrO <sub>2</sub> - c+t' 12% ZrO <sub>2</sub> - m	62% ZrO <sub>2</sub> - t 32% ZrO <sub>2</sub> - c+t' 6% ZrO <sub>2</sub> - m	43% ZrO <sub>2</sub> - t 57% ZrO <sub>2</sub> - c+t'
<b>χ<sup>2</sup></b>	2,81	2,87	2,03

A Figura 26 exibe os MEV das amostras sinterizadas a 1550 °C-2h produzidas com as 3 tintas desenvolvidas.

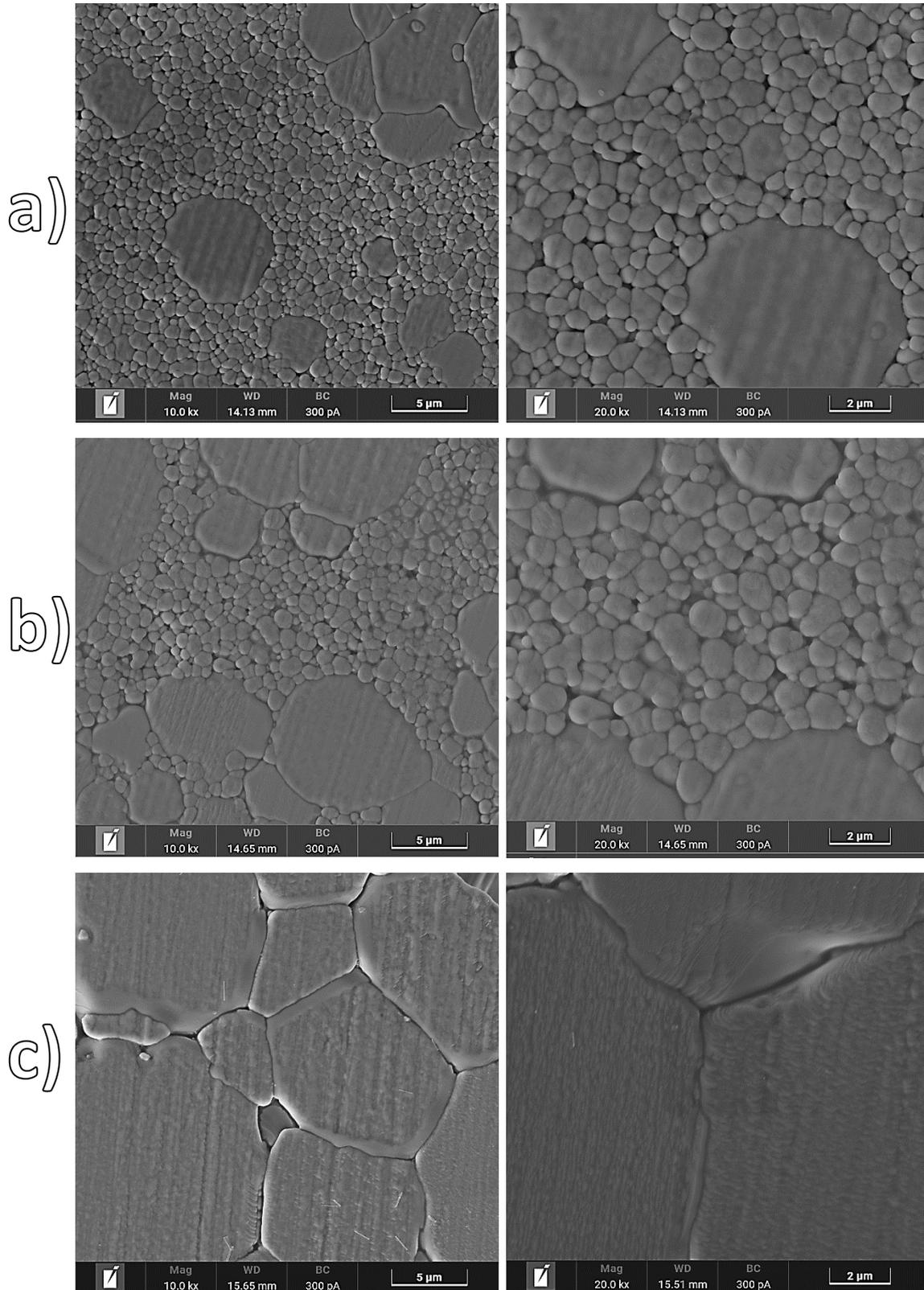


Figura 26 – Microscopias das amostras sinterizada a 1550 °C-2h nas ampliações 10kX e 20kX, respectivamente, com tintas de: a) 3Y-TZP. b) 4Y-PSZ. c) 5Y-PSZ.

Já a figura 27 representa a distribuição de tamanho de grãos para cada tipo de tinta cerâmica utilizada.

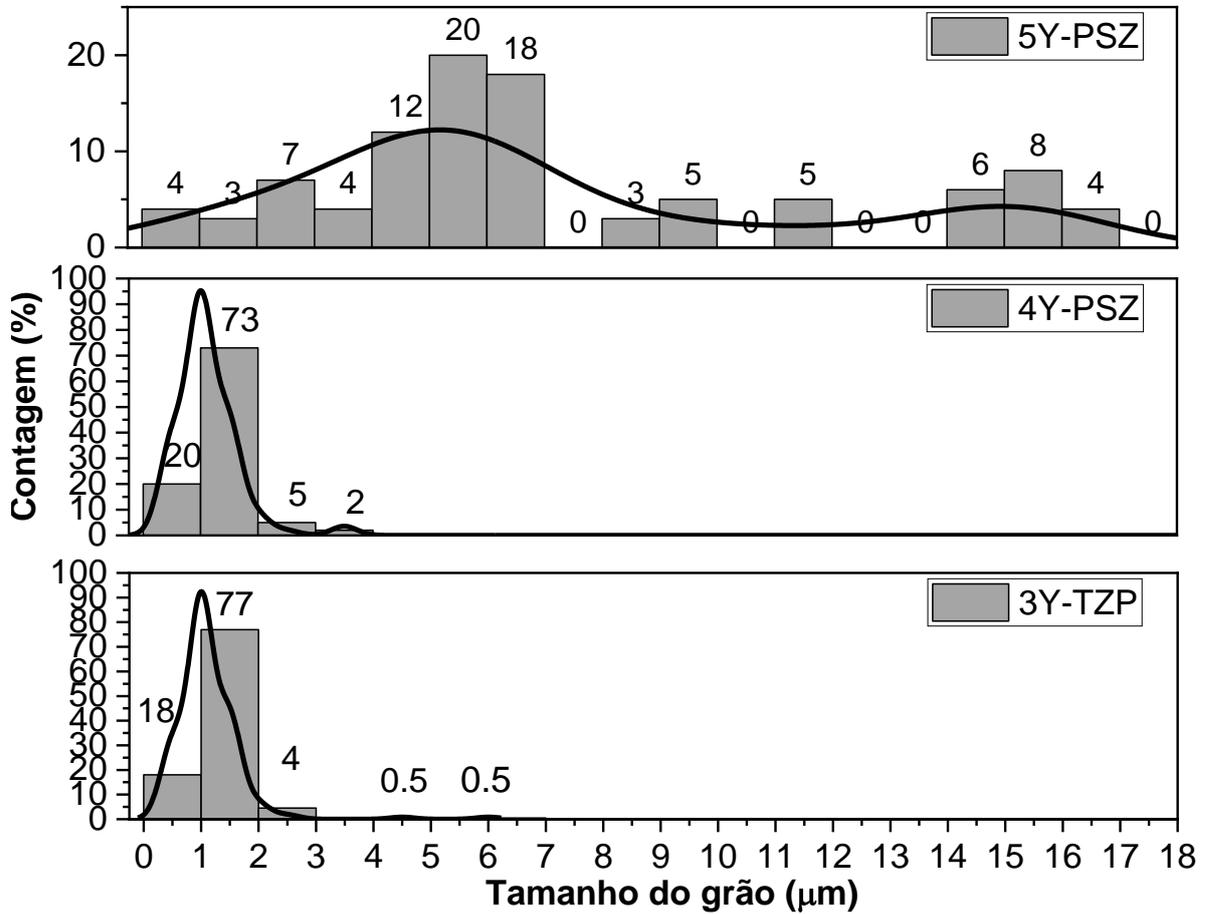


Figura 27 – Distribuição do tamanho de grãos das amostras sinterizadas a 1550°C-2h para as tintas com cerâmicas 3Y-TZP, 4Y-PSZ, 5Y-PSZ.

Sendo que o grupo da 3Y-TZP e da 4Y-PSZ exibiram uma distribuição granulométrica heterogênea amorfa, indicando um crescimento acima do esperado para alguns grãos de zircônia circundados por uma matriz de grãos de  $ZrO_2$  menores que 1 µm. Esses grãos aumentados podem ser maiores que 5 µm. Ao comparando os resultados obtidos pelo processo de compactação e sinterização convencional da 3Y-TZP de outro estudo anterior (Alves *et al.*, 2021), observou-se que a microestrutura esperada era composta por 80,54%  $ZrO_2-t$  e 19,46%  $ZrO_2-t'$  (pseudocúbica), tendo o tamanho de grão na faixa  $0,80 \pm 0,21$  µm, para amostras nesta mesma condição de sinterização. A 4Y-TZP apresentou uma proporção ligeiramente maior de grãos

maiores, do que a 3Y-TZP. Já a 5Y-PSZ apresentou uma distribuição granulométrica mais homogênea, com tamanho de grãos visivelmente maiores, indo de 1 a 18  $\mu\text{m}$  e com média de 6  $\mu\text{m}$ .

Uma provável causa para o crescimento acima do esperado dos grãos de  $\text{ZrO}_2$  durante a densificação a  $1550^\circ\text{C}$ -2h são as alterações cristalográficas que podem estar associadas a laponita<sup>®</sup>, existente na tinta para DIW. Pois a laponita<sup>®</sup> detém, segundo seu fabricante, a composição de 59,5% em peso de  $\text{SiO}_2$ , 27,5% em peso de  $\text{MgO}$ , 2,8% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  e 0,8% em peso de  $\text{Li}_2\text{O}$ , e uma temperatura de fusão de  $900^\circ\text{C}$  (*Safety data sheet*, byk, 2015).

Durante o aquecimento na sinterização da amostra, estes ingredientes se fundem e formam uma fase vítrea intergranular dotada de teores de Si, Mg, Na, Li e O. A  $1100^\circ\text{C}$  (etapa de pré-sinterização), esses constituintes mantêm-se amorfos, não interferindo na estabilidade da zircônia. Todavia, quando em temperaturas maiores que  $1450^\circ\text{C}$ , onde mecanismos de difusão normalmente resultam na sinterização da zircônia, e a viscosidade do vidro proveniente da fusão da laponita<sup>®</sup> é diminuída, as relações químicas entre os componentes do vidro intergranular e da matriz da zircônia amplificam-se. Logo, a  $1550^\circ\text{C}$ , uma parte dos componentes dessa fase líquida residual atua no sentido de promover uma desestabilização ou migração da  $\text{Y}_2\text{O}_3$  presente nos grãos de  $\text{ZrO}_2$ . Isso pode decorrer do aumento da difusividade nesses grãos, facilitando a migração para os grãos preferenciais e alterando a proporção de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nos grãos. Resultando na transformação de grãos pequenos e tetragonais para grãos de fase cúbica, e conseqüente crescimento desses grãos. Este fenômeno foi recentemente identificado e discutido em vidros de silicato aplicados na infiltração de cerâmicas 3Y-TZP (Campos *et al.*, 2021) e corroboram esta hipótese.

Nas Figuras 28 a 30 são exibidos os dados da análise EDS das amostras dos 3 tipos de tinta cerâmica utilizadas no estudo.

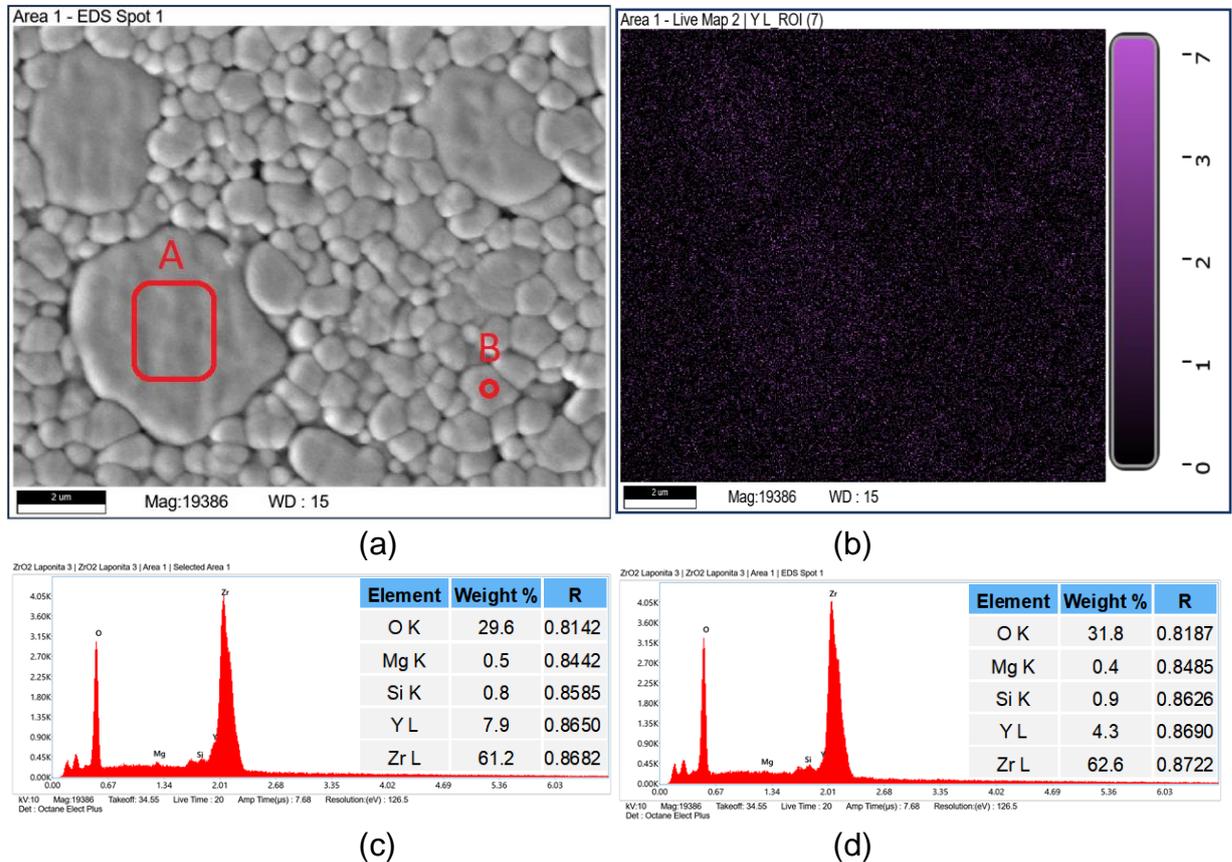


Figura 28 – EDS da amostra de 3Y-TZP/PL sinterizada a 1550°C: a) Visão de campo. b) Mapeamento de Ítrio. c) Composição região A. d) Composição ponto B.

As Figuras 28 e 29 indicam uma diferença considerável no teor de Y entre os grãos maiores e menores, onde maiores teores de ítria são encontrados nos grãos maiores, catalisando o desenvolvimento da fase cúbica. Devido a interações atômicas e à capacidade de estabilização das fases tetragonal e cúbica da  $ZrO_2$ , pode ter ocorrido uma migração dos íons Mg e Si para dentro dos grãos de  $ZrO_2$  através da fase de solução sólida, diminuindo a proporção de conteúdo vítreo residual nas amostras sinterizadas a 1550°C-2h.

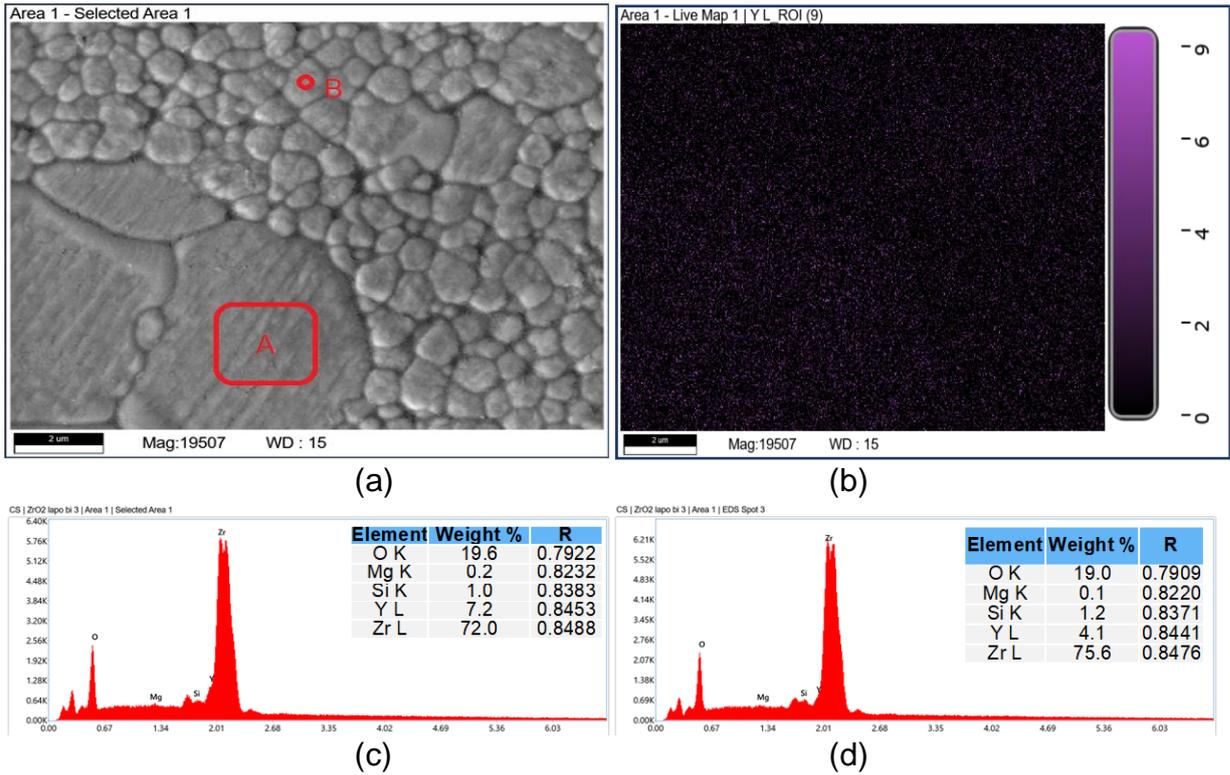


Figura 29 – EDS da amostra de 4Y-PSZ/PL sinterizada a 1550°C: a) Visão de campo. b) Mapeamento de Ítrio. c) Composição região A. d) Composição ponto B.

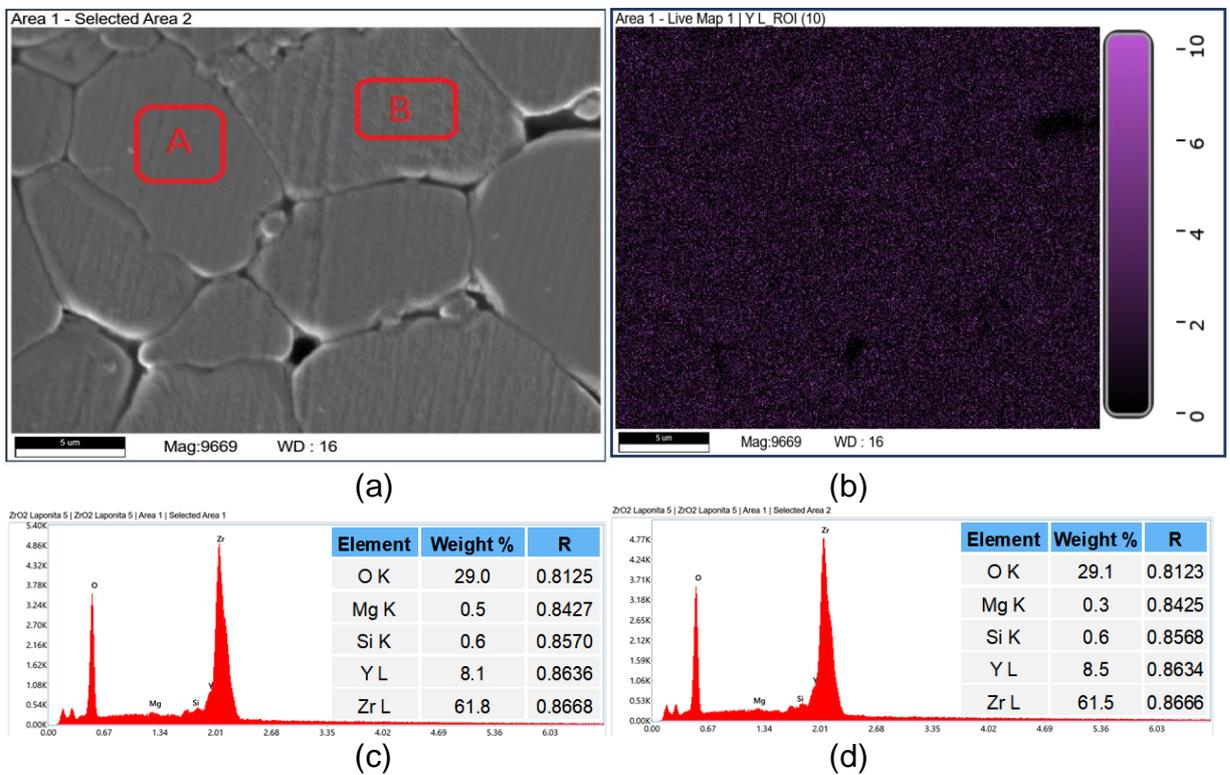


Figura 30 – EDS da amostra de 5Y-PSZ/PL sinterizada a 1550°C: a) Visão de campo. b) Mapeamento de Ítrio. c) Composição região A. d) Composição região B.

Enquanto na Figura 30 a microestrutura é composta praticamente de grãos grandes, com mais de 8% peso de Y, além da presença de Si e Mg distribuídos de maneira quase similar entre os grãos. Ressalta-se que grãos maiores e cúbicos resultam em propriedades mecânicas inferiores do que a de tetragonais pequenos.

#### 6.4. Propriedades mecânicas

Os resultados da indentação da dureza Vickers e tenacidade à fratura para as amostras de 3Y-TZP sinterizadas (1550 °C-2h) indicaram  $HV_{1000gF} = 1023,88 \pm 100,25$  HV e  $K_{IC} = 7,36 \pm 0,76$  MPa.m<sup>1/2</sup>. Para as amostras de 4Y-PSZ os valores obtidos são da ordem de  $HV_{1000gF} = 556,09 \pm 132,60$  HV e  $K_{IC} = 4,39 \pm 1,07$  MPa.m<sup>1/2</sup>. E as amostras de 5Y-PSZ atingiram os seguintes resultados,  $HV_{1000gF} = 443,18 \pm 96,88$  HV e  $K_{IC} = 3,99 \pm 0,65$  MPa.m<sup>1/2</sup>. Esses resultados de microdureza Vickers e tenacidade a fratura por indentação Vickers são apresentados na Figura 31.

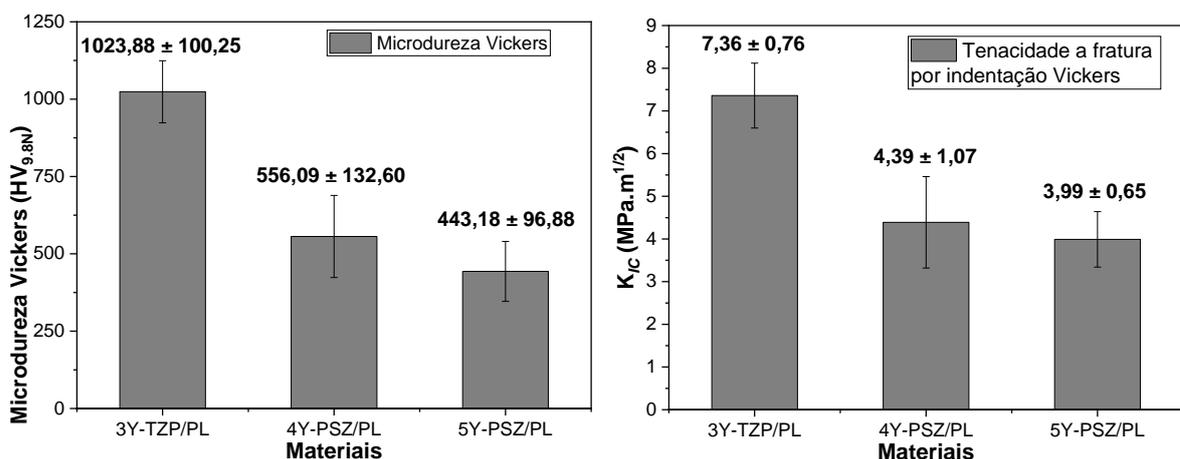


Figura 31 — Médias de Microdureza Vickers e tenacidade a fratura por indentação Vickers ( $K_{IC}$ ) das amostras 3Y-TZP/PL, 4Y-PSZ/PL e 5Y-PSZ/PL sinterizadas.

Esses resultados são coerentes com aproximadamente 90% das densificações máximas, logo a porosidade prejudicou um pouco dureza e a tenacidade, se comparada a amostras monolíticas 99% densas. Os resultados da microdureza

Vickers encontrados na literatura para as amostras 99% densas são da ordem de 1250HV para todos os 3 tipos, já os valores de tenacidade à fratura obtidos foram inferiores ao apresentado na literatura para amostras monolíticas de 3Y-TZP, 8-10 MPa.m<sup>1/2</sup>, e demais composições são da ordem de 4-6 MPa.m<sup>1/2</sup> (Miyazaki *et al.*, 2021; Picone *et al.*, 1999).

A mistura 3Y-TZP/PL foi a que apresentou menor perda nessas propriedades enquanto a que teve maior perda foi a 5Y-PSZ/PL. Evidentemente também sendo afetadas pela redução na quantidade de grãos tetragonais e pela menor densificação. Dessa forma, haverá menos fenômenos de transformação  $t \rightarrow m$  e, portanto, menor tenacificação. É válido ressaltar que já era esperado que a 4Y-PSZ tivesse resultados intermediários e que a 5Y-PSZ fosse a de pior tenacidade a fratura e propriedades mecânicas, visto que a presença de uma quantidade de fase cubica maior na sua microestrutura resulta em sua translucidez elevada, mas também é responsável por degradar sua tenacidade.

Entendendo os efeitos negativos da porosidade obtida, as regiões livres de porosidades foram investigadas pela técnica de nano indentação permitindo a caracterização da nanodureza e módulo de elasticidade por indentação dinâmica das cerâmicas à base de ZrO<sub>2</sub> impressas em 3D com as 3 tintas de diferentes teores de Ítria. Os resultados estão organizados na Figura 32 que exhibe as nanodureza Vickers em várias cargas para todos os materiais, além de representar os valores médios gerais alcançados por cada material.

Foi observado nos resultados uma redução acentuada da nanodureza Vickers a medida em que aumentamos a carga de indentação. Na amostra impressa com 3Y-TZP nas cargas de 250 mN resultaram numa nanodureza Vickers de 1603,15 ± 113,25 HV, contudo nas cargas de 1960 mN resultaram em 1347,38 ± 130,34 HV. O mesmo

fenômeno se repetiu para as misturas 4Y-PSZ e 5Y-PSZ, com seus respectivos valores para 250 mN ( $1099,00 \pm 42,63$  HV e  $1485,89 \pm 198,36$  HV) e para 1960 mN ( $923,64 \pm 297,85$  HV e  $625,17 \pm 113,30$  HV).

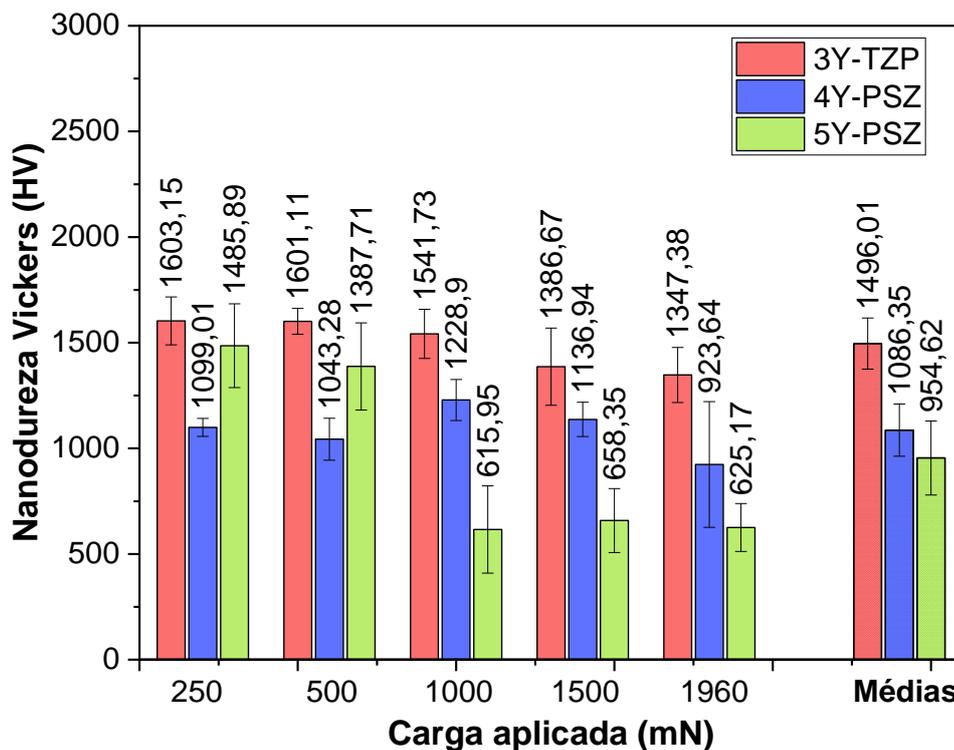


Figura 32 – Médias de nanodureza Vickers das amostras 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ sinterizadas, separadas por carga aplicada e geral.

Além disso, as médias gerais de cada material são apresentadas na Figura 32, correspondendo a  $1496,01 \pm 120,77$  HV para a 3Y-TZP,  $1086 \pm 123,65$  HV para a 4Y-PSZ e  $954,62 \pm 175,18$  HV para a 5Y-PSZ. Novamente a amostra de 3Y-TZP teve os melhores resultados e menores alterações nos valores, enquanto a 5Y-PSZ apresentou a pior média e a maior alteração de valor em função da carga máxima e mínima aplicado durante o ensaio, 250 ~ 1960 mN. Já a 4Y-PSZ apresentou maior estabilidade, embora com valores menores do que a 3Y-TZP.

A nanodureza de amostra de 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ monolíticas (99% densas) também foram testadas e apresentaram valores similares entre si ( $1586 \pm 40$

HV) e sem variações significativas de dureza em função das cargas. O que sugere que a cerâmica à base de  $ZrO_2$  impressa em 3D com adição da Laponita possuem uma redução na dureza se comparada a cerâmica monolíticas obtidas por métodos convencionais de prensagem, sendo que esta diferença é amplificada com o aumento da carga aplicada, devido as indentações ficaram maiores e mais profundas, logo sendo mais afetadas pela porosidade presente. Em contrapartida, em valores de carga mais baixos como 250 mN, é ínfima a diferença de dureza devido aos poros.

Já nas Figura 33 é apresentado o Módulo de Young (elasticidade) dos 3 tipos de tintas de zircônia em diferentes cargas de indentação obtidas pela nano indentação Vickers e o valor das médias gerais por material.

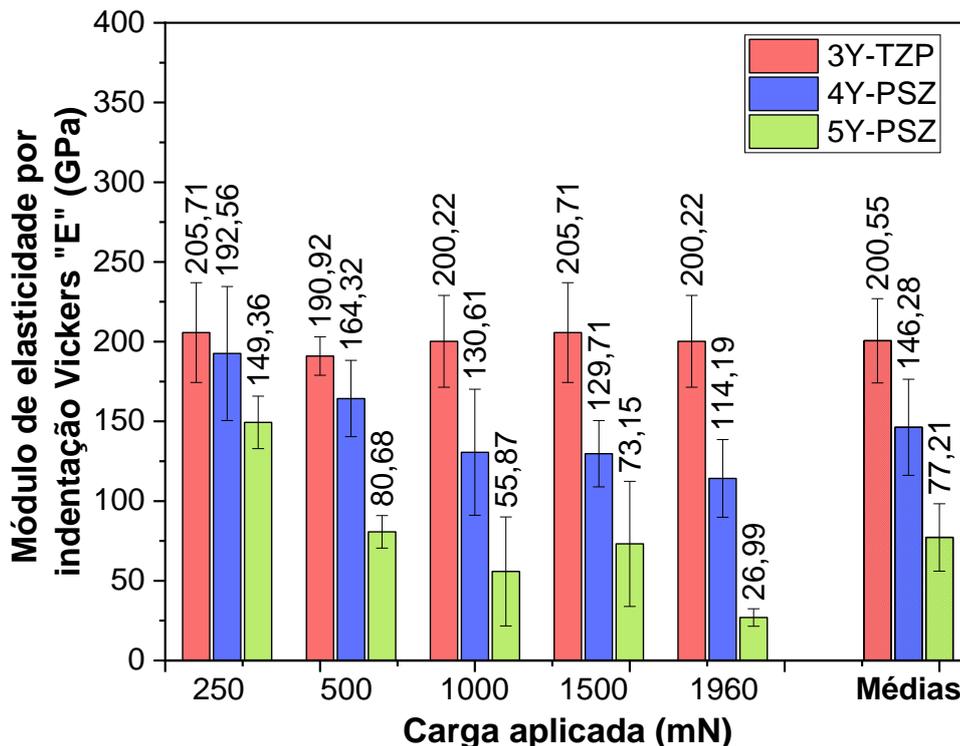


Figura 33 – Médias de módulo de elasticidade por indentação Vickers das amostras 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ sinterizadas, separadas por carga aplicada e geral.

No que concerne ao módulo de Young, não se observou alterações significantes estatisticamente com a variação da carga utilizada para a mistura de 3Y-

TZP, conforme Figura 33, ao menos nas faixas de carga estudadas neste trabalho. Já nas amostras de 4Y-PSZ e 5Y-PSZ houve uma clara tendência de diminuição dos valores com o acréscimo das cargas. Indicando que com o aumento das cargas, há um aumento da influência dos poros, logo uma redução também no módulo de Young.

Os resultados da 3Y-TZP ficaram entre  $200,55 \pm 26,44$  GPa, valores próximos aos encontrados para a cerâmica 3Y-TZP monolíticas na literatura (200 GPa). O desempenho da 4Y-PSZ variaram entre  $192,56 \pm 42,02$  GPa para 250 mN e  $114,19 \pm 24,33$  GPa para 1960 mN ( $E_{\text{média}} = 146,28 \pm 30,12$  GPa), valores que se afastam dos 200 GPa estabelecido de na literatura para a 4Y-PSZ e 5Y-PSZ obtidos com as rotas convencionais de fabricação. As amostras da 5Y-PSZ resultaram em valores entre  $149,36 \pm 16,45$  GPa para 250 mN e  $26,99 \pm 5,48$  GPa para 1960 mN ( $E_{\text{média}} = 77,21 \pm 21,12$  GPa), ainda mais afastado dos valores esperados de 200 GPa. Logo a 5Y-PSZ apresentou os piores resultados.

Apesar das reduções apresentadas nas amostras, os 3 materiais ainda atingem valores que os tornam aptos a aplicações de solicitação mecânica, como aplicações odontológicas, contudo melhorar a densificação e, conseqüente mitigação da porosidade, é fundamental para melhorar as diversas propriedades mecânicas e aumentar a confiabilidade dos protótipos.

## 7. CONCLUSÕES

Após análise dos resultados e comportamentos observados nos experimentos, foi constatado que a mistura aquosa de PEG-400 com laponita<sup>®</sup> e DBP como aditivos apresenta um potencial positivo para a formulação de tintas com alta carga de sólidos cerâmicos (31% v/v ou 68,3% p/p) de zircônias 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ. Resultando em tintas de alta viscosidade, pseudoplásticas e tixotrópicas com fidelidade de forma e resistência ao empilhamento.

Utilizando os parâmetros DIW selecionados, a estratégia de deposição de camadas e os ciclos térmicos adotados, foram obtidos protótipos 3D com densificações próximas a 90% para as três tintas cerâmicas sinterizadas a 1550°C-2h. Observou-se que a interação da laponita<sup>®</sup> com a ítria dos materiais resulta em um maior crescimento de fase cúbica, o que contribui para as reduções nas propriedades mecânicas, juntamente com a presença de porosidade nos materiais. Apesar disso, as amostras de 3Y-TZP e 4Y-PSZ continuaram a exibir uma matriz microestrutural predominantemente tetragonal com grãos pequenos, com ilhas de grãos maiores de fase cúbica. Enquanto as amostras de 5Y-PSZ exibiram uma matriz já de grãos grandes da fase cúbica que é a fase predominante nessa composição.

Embora tenha sido possível obter protótipos com propriedades mecânicas próximas aos presentes na literatura, foi constatada uma redução na tenacidade à fratura e na dureza para as três misturas, além de uma perda de módulo de elasticidade nas misturas 4Y-PSZ/PL e 5Y-PSZ/PL, quando comparadas aos tipos de zircônia na forma monolítica obtidos por métodos convencionais e 99% densas. Entre as três tintas desenvolvidas, a 3Y-TZP/PL apresentou os melhores resultados, com perdas pequenas em suas propriedades mecânicas, seguida pela 4Y-PSZ/PL e, por último, a 5Y-PSZ/PL. Sendo então a 3Y-TZP mais recomendada para uso futuro.

Considerando os resultados obtidos neste trabalho, constata-se a viabilidade de gerar tintas com cargas de sólidos cerâmicos para impressão 3D no método DIW, bem como a aptidão de fabricar protótipos 3D de cerâmicas potencialmente aplicáveis na odontologia, utilizando cerâmicas à base de 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ. Contudo, sugere-se maiores desenvolvimentos nos compostos e estratégias de impressão no intuito de aumentar a densificação final e conseqüentemente melhorar as propriedades mecânicas e confiabilidade dos protótipos.

## 8. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- I. Investigar os efeitos de diferentes parâmetros de sinterização (taxas de aquecimento, tempos de patamar de isoterma), na densificação final e com isso, melhores propriedades mecânicas.
- II. Investigar os efeitos do aumento do volume de sólido nas tintas cerâmicas, tanto no âmbito reológico quanto na densificação final, no intuito de melhorar as propriedades mecânicas finais.
- III. Estudar a translucidez e variação de cor de protótipos impressos com as tintas cerâmicas deste trabalho sinterizadas em temperaturas e tempos variados.
- IV. Analisar os efeitos do pó de Laponita diretamente misturada no pó de zircônia através do método de prensagem convencional e realizar a caracterização desses corpos de prova a fim de comparar suas microestruturas, composição de fases e propriedades mecânicas finais.
- V. Investigar o comparativo de um mesmo volume de carga cerâmica aplicada a diferentes géis/tintas sacrificiais, avaliando a reologia, a densificação final e as propriedades mecânicas dos protótipos gerados.
- VI. Investigar a resistência a compressão e a flexão de protótipos impressos com a tinta e parâmetros utilizados neste estudo, ajustando os dimensionais conforme requisitos normativos.
- VII. Investigar os efeitos da degradação em meio que simule o comportamento biológico (saliva), assim como em meios agressivos e potencialmente alteradores de coloração, como imersão em café e vinhos.

## 9. REFERÊNCIAS

- Aboushelib, M., Kleverlaan, C., & Feilzer, A. (2006). Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations Part II: Zirconia veneering ceramics. *Dental Materials*, 22(9), 857–863.
- Al-Amleh, B., Lyons, K., Swain, M. (2010). Clinical trials in zirconia: a systematic review. *J Oral Rehabil*;37:641–152.
- Albano, M. P., Garrido, L.B. (1998). Processing of concentrated aqueous silicon nitride slips by slip casting. *J Am Ceram Soc.*;81:837–844.
- Alves, M. F. R., Ribeiro, S., Suzuki, P. A., Strecker, K., & Santos, C. D. (2021). Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition and sintering temperature on mechanical properties and translucence of zirconia dental ceramics with different Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. *Materials Research*, 24.
- Amorim, P. A., d'Ávila, M. A., Anand, R., Moldenaers, P., Van Puyvelde, P., & Bloemen, V. (2021). Insights on shear rheology of inks for extrusion-based 3D bioprinting. *Bioprinting*, 22, e00129. <https://doi.org/10.1016/J.BPRINT.2021.E00129>
- Arcila, L. V. C., de Carvalho Ramos, N., Campos, T. M. B., Dapieve, K. S., Valandro, L. F., de Melo, R. M., & Bottino, M. A. (2021). Mechanical behavior and microstructural characterization of different zirconia polycrystals in different thicknesses. *The Journal of Advanced Prosthodontics*, 13(6), 385.
- ASTM F2792-12a. (2012). Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, (Withdrawn 2015), ASTM International, West Conshohocken, PA, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- Avila, E., Van Oirschot, B. A., & Van Den Beucken, J. J. J. P. (2019). Additive manufacturing techniques in prosthodontics: where do we currently stand? *Journal of Periodontal Research*, 54(2), 101-112.
- Baltazar, J., Alves, M. F. R. P., Martins, M. A., Torres, P. M., Santos, C., & Olhero, S. (2022). Flexural strength of 3Y-TZP bioceramics obtained by direct write assembly as function of residual connected-porosity. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 126, 105035.

Ban, S. (2020). Chemical durability of high translucent dental zirconia. *Dental materials journal*, 39(1), 12-23.

Branco, A. C., Silva, R., Santos, T., Jorge, H., Rodrigues, A. R., Fernandes, R., ... & Figueiredo-Pina, C. G. (2020). Suitability of 3D printed pieces of nanocrystalline zirconia for dental applications. *Dental Materials*, 36(3), 442-455.

Buk, M. V. (2018). Estudo fotofísico da adsorção de moléculas orgânicas em argilas (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).

Cai, K., Rom\_an-Manso, B., Smay, J. E., et al. (2012). Geometrically complex silicon carbide structures fabricated by *robocasting*. *J Am Ceram Soc.* 2012;95:2660–2666.

Campos, T. M. B., de Melo Marinho, R. M., Ribeiro, A. D. O. P., do Amaral Montanheiro, T. L., da Silva, A. C., & Thim, G. P. (2021). Microstructure and mechanical properties of fully sintered zirconia glazed with an experimental glass. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 113, 104093.

Cattani-Lorente, M., Scherrer, S. S., Ammann, P., Jobin, M., & Wiskott, H. A. (2011). Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic. *Acta biomaterialia*, 7(2), 858-865.

Cesarano, J., Calvert, P. D., Inventor: Sandia Corporation, Assignee. (2000). Freeforming Objects with Low-Binder Slurry. US Patent 6027326 A; February 22; US6027326 A.

Cesarano, J., Segalman, R., Calvert, P. (1998). Robocasting provides moldless fabrication from slurry deposition. *Ceram Ind.* ;148:94–102.

Ceylan Ali, A., Suvaci, E., & Mandal, H. (2011). Role of organic additives on non-aqueous tape casting of SiAlON ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(1–2), 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.034>

Chen, Z. C. (2000). Effect of particle packing on extrusion behavior of pastes. 5, 5301–5307. <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1004834526344>

Chevalier, J., Gremillard, L., & Deville, S. (2007). Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annual Review of Materials Research*, 49, 113-141.

- Chevalier, J., Loh, J., Gremillard, L., Meille, S., & Adolfson, E. (2011). Low-temperature degradation in zirconia with a porous surface. *Acta biomaterialia*, 7(7), 2986-2993.
- Christidis, G. E., Aldana, C., Chryssikos, G. D., Gionis, V., Kalo, H., Stöter, M., Breu, J., & Robert, J. L. (2018). The nature of laponite: pure hectorite or a mixture of different trioctahedral phases?. *Minerals*, 8(8), 314.
- Cotteleer, M., et al. (2014). *The basics of additive manufacturing*, Deloitte University.
- D'souza, A. A., Shegokar, R. (2016). Polyethylene glycol (PEG): a versatile polymer for pharmaceutical applications. *Expert opinion on drug delivery*, 13(9), 1257-1275.
- Daguano, J. K. M. B., Giora, F. C., Santos, K. F., Pereira, A. B. G. C., Souza, M. T., Dávila, J. L., Rodas, A. C. D., Santos, C., & Silva, J. V. L. (2022). Shear-thinning sacrificial ink for fabrication of Biosilicate® osteoconductive scaffolds by material extrusion 3D printing. *Materials Chemistry and Physics*, 287. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126286>
- Daguano, J. K. M. B., Santos, C., Alves, M. F. R. P., da Silva, J. V. L., Souza, M. T., & Fernandes, M. H. F. V. (2019). State of the art in the use of bioceramics to elaborate 3D structures using robocasting. *International Journal of Advances in Medical Biotechnology-IJAMB*, 2(1), 55-70.
- Daguano, J., Milesi, M., Rodas, A., et al. (2019). Advances in the synthesis of nanoceramics via additive manufacturing. *Materials Science and Engineering: C*, 94, 117-125.
- Dávila, J. L., & D'Ávila, M. A. (2017). Laponite as a rheology modifier of alginate solutions: Physical gelation and aging evolution. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.057>
- Dávila, J. L., & d'Ávila, M. A. (2019). Rheological evaluation of Laponite/alginate inks for 3D extrusion-based printing. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 101(1–4), 675–686. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2876-y>
- Deckers, J., Vleugels, J., & Kruth, J. P. (2014). Additive manufacturing of ceramics: A review. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 5(4), 245-260.

Della Bona, A., Cantelli, V., Britto, V. T., Collares, K. F., & Stansbury, J. W. (2021). 3D printing restorative materials using a stereolithographic technique: A systematic review. *Dental Materials*, 37(2), 336-350.

Destino, J. F., Dudukovic, N. A., Johnson, M. S., et al. (2016). 3D printing of ceramics: a review. *Advanced Materials Technologies*, 1(10), 1600012.

Dynamic Ultra-micro–Hardness Tester DUH-211/ DUH-211S Instruction Manual, SHIMADZU Corp. Analytical & Measuring Instruments Div., 131 p., 2009.

Elsayed, A., Meyer, G., Wille, S., & Kern, M. (2019). Influence of the yttrium content on the fracture strength of monolithic zirconia crowns after artificial aging. *Quintessence International*, 50(5).

Eqtesadi, S., Motealleh, A., Miranda, P., et al. (2013). Fabrication of dense alumina parts by fused deposition of ceramics. *Materials Letters*, 21, 68-71.

Feilden, E., Blanca, E. A., Giuliani, F., et al. (2016). Inkjet printing of ceramic tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(12), 2525-2533.

Feilden, E., Blanca, E. G. T., Giuliani, F., Vandeperre, L. (2016). Robocasting of structural ceramic parts with hydrogel inks. *J Eur Ceram Soc.* 2016;36:2525–2533.

Fu, Q., Saiz, E., Tomsia, A. P. (2011). Direct ink writing of highly porous and strong glass scaffolds for load-bearing bone defects repair and regeneration. *Acta Biomater.* 7:3547–3554.

Gaddam, A., Brazete, D. S., Neto, A. S., Nan, B., Fernandes, H. R., & Ferreira, J. M. (2022). Robocasting and surface functionalization with highly bioactive glass of ZrO<sub>2</sub> scaffolds for load bearing applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 105(3), 1753-1764.

Gao, T., Gillispie, G. J., Copus, J. S., Kumar, A., Rajan, P., Seol, Y., Atala, A., Yoo, J. J., & Lee, S. J. (2019). Optimization of gelatin-alginate composite bioink printability using rheological parameters: a systematic approach. 10(3), 1–17. <https://doi.org/10.1088/1758-5090/aacdc7>. Optimization

Gibson, I., Rosen, D. W., & Stucker, B. (2010). *Additive Manufacturing Technologies*. Springer, New York, NY.

- Gibson, I., Rosen, D., & Stucker, B. (2015). Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing. Springer.
- Gibson, I., Rosen, D., Stucker, B., Khorasani, M. (2021). Materials for additive manufacturing. Additive manufacturing technologies, 379-428.
- Gokberk S., Kahya M., Unver H. O., Durlu N., ul R., Gulec Y. (2018). A Review of additive manufacturing technologies, The 17th International Conference on Machine Design and Production, Turkey.
- Griffith, M. L., Halloran, J. W. (1996). Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography," J. Am. Ceram. Soc., 79 [10] 2601–8.
- Gu, B. K., Choi, D. J., Park, S. J., Kim, Y. J., & Kim, C. H. (2018). 3D bioprinting technologies for tissue engineering applications. Cutting-Edge Enabling Technologies for Regenerative Medicine, 15-28.
- Haraguchi, K., Uyama, K., & Tanimoto, H. (2011). Self-healing in nanocomposite hydrogels. Macromolecular rapid communications, 32(16), 1253-1258.
- He, G. P., Hirschfeld, D. A., Cesarano, J., Stuecker, J. N. (2000). Robocasting and mechanical testing of aqueous silicon nitride slurries, Technical Report, Sandia National Laboratory, SAND2000-1493C.
- Heffernan, M. J., Aquilino, S. A., Diaz-Arnold, A. M., Haselton, D. R., Stanford, C. M., Vargas, M. A. (2002). Relative translucency of six all- ceramic systems. Part II: core and veneer materials. J Prosthet Dent.
- Homa, J., Schwentenwein, M. (2014) A Novel Additive Manufacturing Technology for High-Performance Ceramics. pp 33–40 in Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Nanostructured and Multifunctional Materials. Ceramic Engineering and Science Proceedings 35 [6]. Edited by T. Ohji, M. Singh and S. Mathur. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.
- Jones, D.W. (1988). Desenvolvimento da Cerâmica Odontológica – Uma Perspectiva Histórica. Clin Odontol Am Norte – Simpósio sobre Cerâmicas, pp. 1-26.
- Kelly, J.R., Nishimura, I., Campbell, S.D. (1996). Ceramics in Dentistry: Historical Roots and Current Prospectives. J Prosthet Dent, v.75, n.1, pp. 18-32.

- Kniha, K., Kniha, H., Grunert, I., et al. (2018). Esthetic evaluation of maxillary single-tooth zirconia implants in the esthetic zone. *Int J Periodontics Restorative Dent*. E pub a head of print.
- Kosmac, T., Oblak, C., Jevnikar, P., Funduk, N., & Marion, L. (1999). The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dental Materials*, 15(6), 426–433.
- Kumar, S. A., & Prasad, R. V. S. (2021). Basic principles of additive manufacturing: different additive manufacturing technologies. In *Additive manufacturing* (pp. 17-35). Woodhead Publishing.
- Kuśtrowski, P., Natkański, P., Rokicińska, A., & Witek, E. (2018). Polymer hydrogel-clay (Nano) composites. In *Polymer Gels* (pp. 1-62). Springer, Singapore.
- Kwon, S. J., Lawson, N. C., McLaren, E. E., Nejat, A. H., & Burgess, J. O. (2018). Comparison of the mechanical properties of translucent zirconia and lithium disilicate. *The Journal of prosthetic dentistry*, 120(1), 132-137.
- Lakhdar, Y., Tuck, C., Binner, J., Terry, A., & Goodridge, R. (2021). Additive manufacturing of advanced ceramic materials. *Progress in Materials Science*, 116, 100736.
- Lévaro, N. R., Alves, M. F., Santos, C., Sencadas, V., & Olhero, S. (2023). Direct ink writing of ATZ composites based on inks prepared by colloidal or hydrogel route: Linking inks rheology with mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 668, 131426.
- Lewis, J. A., Smay, J. E., Stuecker, J., Cesarano, J. (2006). Direct ink writing of threedimensional ceramic structures. *J Am Ceram Soc.*;89:3599–3609.
- Li, B., Xue, Z., Jiang, B., Feng, T., Zhang, L., Wang, X., & He, J. (2023). 3D printing of infrared transparent ceramics via material extrusion. *Additive Manufacturing*, 61, 103364.
- Li, S., Jiang, K., Wang, J., Zuo, C., Jo, Y. H., He, D., Xie, X. & Xue, Z. (2019). Molecular brush with dense PEG side chains: design of a well-defined polymer electrolyte for lithium-ion batteries. *Macromolecules*, 52 (19), 7234-7243.

- Li, S., Sassa, K., Asai, S. (2004). Preferred orientation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics by slip casting in a high magnetic field. *J Am Ceram Soc.* ;87:1384–1387.
- Li, X., Qi, M., Li, C., et al. (2019). A review of additive manufacturing of ceramic matrix composites by direct ink writing. *Journal of Materials Chemistry B*, 7, 6955-6971.
- Li, Y., Li, L., & Li, B. (2015). Direct write printing of three-dimensional ZrO<sub>2</sub> biological scaffolds. *Materials & Design*, 72, 16–20. doi:10.1016/j.matdes.2015.02.018
- Liu, X., & Bhatia, S. R. (2015). Laponite® and Laponite®-PEO hydrogels with enhanced elasticity in phosphate-buffered saline. *Polymers for Advanced Technologies*, 26(7), 874–879. <https://doi.org/10.1002/pat.3514>
- Liu, X., Rahaman, M. N., Hilmas, G. E., Bal, B.S. (2013). Mechanical properties of bioactive glass (13-93) scaffolds fabricated by robotic deposition for structural bone repair. *Acta Biomater.* 9:7025–7034.
- Liu, Y. C., Lin, T. H., Lin, Y. Y., Hu, S. W., Liu, J. F., Yang, C. C., & Yan, M. (2022). Optical properties evaluation of rapid sintered translucent zirconia with two dental colorimeters. *Journal of Dental Sciences*, 17(1), 155-161.
- M'Barki, A., Bocquet, L., & Stevenson, A. W. (2017). Three-dimensional printing of porous ceramics for bone tissue engineering. *Scientific Reports*, 7, 6017.
- Manicone, P. F., Iommetti, P. R., Raffaelli L. (2007). An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *J Dent*; 35(11): 819–26.
- Manziuc, M. M., Gasparik, C., Negucioiu, M., Constantiniuc, M., Burde, A., Vlas, I., & Dudea, D. (2019). Optical properties of translucent zirconia: A review of the literature. *EuroBiotech J*, 3(1), 45.
- McGuffin-Cawley, J. D. (2011). *Manufacturing Technology: Rapid Prototyping*. pp 415–37 in *Ceramic Science Technology*. Edited by R. Riedel and I.-W. Chen. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Methani, M. M., Revilla-León, M., & Zandinejad, A. (2019). Additive manufacturing in restorative dentistry: a review. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 32(3), 182-192.

Mill, A.J., Nieto, M.I., Moreno, R. (2000). Aqueous injection moulding of silicon nitride. *J Eur Ceram Soc.* ;20:2661–2666.

Miranda, P., Pajares, A., Saiz, E., Tomsia, A. P., Guiberteau, F. (2008). Mechanical properties of calcium phosphate scaffolds fabricated by robocasting. *J Biomed Mater Res A.* 85:218–227.

Miranda, P., Saiz, E., Gryn, K., Tomsia, A. P. (2006). Sintering and robocasting of b-tricalcium phosphate scaffolds for orthopaedic applications. *Acta Biomater.* 2:457–466.

Miyazaki, T., Nakamura, T., Matsumura, H., Ban, S., & Kobayashi, T. (2013). Current status of zirconia restoration. *Journal of prosthodontic research*, 57(4), 236-261.

Mohammadi, M., Becker, G., Diener, S., Tulliani, J. M., Katsikis, N., & Palmero, P. (2022). Robocasting of dense zirconia parts using commercial yttria-stabilized zirconia granules and ultrafine particles. Paste preparation, printing, mechanical properties. *Ceramics International*, 48(2), 1936-1946.

Nie, J., Li, M., Liu, W., Li, W., & Xing, Z. (2021). The role of plasticizer in optimizing the rheological behavior of ceramic pastes intended for stereolithography-based additive manufacturing. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(1), 646–654. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.013>

Oliver WC, Pharr GM. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res* ;7:1564–83. 21.

Oliver WC, Pharr GM. (2004). Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. *J Mater Res*;19:3–20.

Olivera, N., Rouf, T. B., Bonilla, J. C., Carriazo, J. G., Dianda, N., & Kokini, J. L. (2019). Effect of Laponite® addition on the mechanical, barrier and surface properties of novel biodegradable kafirin nanocomposite films. *Journal of Food Engineering*, 245, 24-32.

Otitoju, T. A., Okoye, P. U., Chen, G., Li, Y., Okoye, M. O., & Li, S. (2020). Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 85, 34-65.

- Peak, C. W., Stein, J., Gold, K. A., & Gaharwar, A. K. (2018). Nanoengineered Colloidal Inks for 3D Bioprinting. *Langmuir*, 34(3), 917–925. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02540>
- Peng, E., Wei, X., Garbe, U., Yu, D., Edouard, B., Liu, A., Ding, J. (2018). Robocasting of dense yttria-stabilized zirconia structures, *J Mater Sci* 53:247–273.
- Piconi, C., Maccauro, G. (1999). Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials*. p. 20.
- Quackenbush, C. L., French, K., Neil, J. T. (1982). Fabrication of sinterable silicon nitride by injection molding, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 3(1-2), Chapter 3.
- Rodrigues, I., Guedes, M., Olhero, S., Cheddor, A., Branco, A. C., Leite, M., ... & Figueiredo-Pina, C. G. (2020). Development of free binder zirconia-based pastes for the production of dental pieces by robocasting. *Journal of Manufacturing Processes*, 57, 1-9.
- Saeed, F., Muhammad, N., Khan, A. S., et al. (2020). Improved mechanical and tribological properties of alumina via the addition of graphene oxide. *Materials Science and Engineering: C*, 106, 110167.
- Safety data sheet, BYK, (2015). <https://www.univarsolutions.com/laponite-xlg-16128730?v=16128730>
- Santos, C., Baltazar, J., F.R.P. Alves, M., & Olhero, S. (2022). Development of translucent zirconia by robocasting. *Materials Letters*, 325, 132785.
- Santos, K. F., Dávila, J. L., D'ávila, M. A., Rodas, A. C. D., da Silva, J. V. L., & Daguano, J. K. M. B. (2022). Rheological study of PEG-Laponite-alginate composite hydrogels aiming 3D extrusion-based printing. *Revista Materia*, 27(2). <https://doi.org/10.1590/S1517-707620220002.1374>
- Singh, P., Yu, X., Kumar, A., & Dubey, A. K. (2022). Recent advances in silicate-based crystalline bioceramics for orthopedic applications: a review. *Journal of Materials Science*, 57(28), 13109-13151.
- Suman, K., Joshi, Y. M. (2018). Microstructure and soft glassy dynamics of an aqueous laponite dispersion. *Langmuir*, 34(44), 13079-13103.

- Sun, C., Tian, X., Wang, L., Liu, Y., Wirth, C. M., Günster, J., Li, D., & Jin, Z. (2017). Effect of particle size gradation on the performance of glass-ceramic 3D printing process. *Ceramics International*, 43(1), 578–584. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.197>
- Tang, S., Yan, L., Li, G., et al. (2019). Additive manufacturing of zirconia ceramic parts by fused deposition modeling: process optimization and characterization. *Additive Manufacturing*, 28, 546-553.
- Tofail, S. A. M., Koumoulos, E. P., Bandyopadhyay, A., et al. (2018). Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. *Materials Today*, 21, 22-37.
- Tomás, H., Alves, C. S., Rodrigues, J. (2018). Laponite®: A key nanoplatform for biomedical applications?. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 14(7), 2407-2420.
- Too, T. D. C., Inokoshi, M., Nozaki, K., Shimizubata, M., Nakai, H., Liu, H., & Minakuchi, S. (2021). Influence of sintering conditions on translucency, biaxial flexural strength, microstructure, and low-temperature degradation of highly translucent dental zirconia. *Dental Materials Journal*, 40(6), 1320-1328.
- Wan, T., Yao, T., Hu, H., Xia, Y., Zuo, K., Zheng, Y. (2014). Fabrication of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics through a novel gelcasting method. *Mater Lett.*;133:190–192.
- Wang, C., Gong, Z., Huang, X., Wang, J., Xia, K., Ying, L., Shu, J., Yu, C., Zhou, X., Li, F., Liang, C., & Chen, Q. (2019). An injectable heparin-Laponite hydrogel bridge FGF4 for spinal cord injury by stabilizing microtubule and improving mitochondrial function. *Theranostics*, 9(23), 7016.
- Wang, D., Tan, Y., Yu, L., Xiao, Z., Du, J., Ling, J., Li, N., & Huang, J. (2019). Tuning morphology and mechanical property of polyacrylamide/Laponite/titania dual nanocomposite hydrogels by titania. *Polymer Composites*, 40(S1), E466-E475.
- Wang, H., Aboushelib, M. N., & Feilzer, A. J. (2008). Strength influencing variables on CAD/CAM zirconia frameworks. *Dental Materials*, 24(5), 633–638.

- Wang, J. Z., You, M. L., Ding, Z. Q., & Ye, W. B. (2019). A review of emerging bone tissue engineering via PEG conjugated biodegradable amphiphilic copolymers. *Materials Science and Engineering: C*, 97, 1021-1035.
- Wang, S. F., Zhang, J., Luo, D. W., Gu, F., Tang, D. Y., Dong, Z. L., ... & Kong, L. B. (2013). Transparent ceramics: Processing, materials and applications. *Progress in solid state chemistry*, 41(1-2), 20-54.
- Xia, X., & Duan, G. (2021). Effect of solid loading on properties of zirconia ceramic by direct ink writing. *Materials Research Express*, 8(1), 015403.
- Yu, T., Zhang, Z., Liu, Q., Kuliiev, R., Orlovskaya, N., & Wu, D. (2020). Extrusion-based additive manufacturing of yttria-partially-stabilized zirconia ceramics. *Ceramics International*, 46(4), 5020-5027.
- Zhang, X., Wu, X., & Shi, J. (2020). Additive manufacturing of zirconia ceramics: a state-of-the-art review. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(4), 9029–9048. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.131>
- Zhao, S., Xiao, W., Rahaman, M., O'Brien, D., Seitz-Sampson, J., Bal, B. S. (2016). Robocasting of silicon nitride with controllable shape and architecture for biomedical applications. *Int J Appl Ceram Technol*.
- Zhu, W., Huang, J., & Yan, Y. (2019). Photopolymer-based 3D printing for additive manufacturing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(6), 661-681.
- Zhu, J. (2010). Bioactive modification of poly (ethylene glycol) hydrogels for tissue engineering. *Biomaterials*, v. 31, n. 17, pp. 4639-4656, Jun.
- Zocca, A., Colombo, P., Gomes, C. M., Gunster, J. (2015). Additive manufacturing of ceramics: issues, potentialities, and opportunities. *J Am Ceram Soc*, 98(7):1983–2001
- Zocca, A., Gomes, C. M., Muhler, T., Gunster, J. (2014). Powder-Bed Stabilization for Powder-Based Additive Manufacturing. *Adv. Mech. Eng.*, 6.