

O USO DE DISPERSANTES NATURAIS EM FORMULAÇÕES CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA PARA MANUFATURA ADITIVA.

Giovanna Rubo de Rezende

Carlos Alberto Fortulan

Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP). Avenida Trabalhador são-carlense, 400 - Parque Arnold Schmidt. CEP 13566-590 - São Carlos - SP.

giovana.rezende@usp.br, fortulan@usp.br

Resumo: A zircônia é um dos principais materiais cerâmicos com propriedades mecânicas e eletrônicas atrativas que vem sendo aplicados na fabricação de corpos por manufatura aditiva (AM) onde se destaca a fotopolimerização em cuba (VP). Suspensões com alta carga sólida e dispersão homogênea são recomendadas para alcançar a minimização de defeitos, baixa retração e boas propriedades mecânicas. No entanto, aumentar o teor de sólidos de um material com fração nanométrica aumenta a viscosidade em escala exponencial, o que é desfavorável para a manutenção da homogeneidade e distribuição em camadas finas. Para manter as propriedades reológicas da suspensão, são adicionados agentes dispersantes e tensoativos para evitar a aglomeração de partículas e proporcionar afinidade com a resina fotopolimerizável, reduzindo a viscosidade da suspensão. A utilização de óleos vegetais como dispersantes representa um forte apelo relacionado à “química verde”, pois são materiais orgânicos renováveis e não tóxicos que podem conter naturalmente tensoativos, lubrificantes, plastificantes e solventes. O óleo de mamona já é um produto consolidado em cosméticos, engenharia plástica, lubrificantes de motores, entre outros, e como surfactante em microbiologia. Por sua vez, o óleo de casca de castanha de caju (LCC), por sua propriedade tensoativa, tem sido indicado como substituto ecológico de detergentes e como aditivo na lubrificação de motores. Nesta pesquisa, foi analisado o efeito desses dois agentes dispersantes naturais sobre os parâmetros fotossensíveis e reológicos de suspensões cerâmicas. Formulações contendo pó de zircônia (3Y-TZP) a 15% em volume, resina fotossensível (PEGDA 250 + óxido de fenilbis-fosfina), solvente (n-metil-2-pirrolidona) a 10% em volume foram desenvolvidas utilizando DISPERBYK-111(dispersante controle), óleo de mamona e LCC como dispersantes a 3% em peso para testes de viscosidade e teste de sedimentação. As suspensões foram submetidas a diferentes tempos de exposição à luz. A viscosidade dos dispersantes naturais apresentou valores muito maiores aos do controle, sem apelo ecológico. A viscosidade da suspensão com óleo de mamona foi 300% maior que a da suspensão contendo DISPERBYK-111. A sedimentação do óleo de mamona (90% de fração retida) e a do LCC (88%) foram maiores que a do controle (98%). Além disso, houve fotopolimerização incompleta das camadas geradas pelas suspensões nas quais esses óleos foram empregados. Dessa forma, os dispersantes estudados não apresentam características reológicas que os façam ser sugeridos como uma alternativa acessível, economicamente viável e cientificamente confiável para a produção de corpos cerâmicos por AM.

Palavras-chave: Manufatura Aditiva; Dispersantes; Óleo de mamona; Óleo de casca de castanha de caju.

1. INTRODUÇÃO

Manufatura aditiva (AM) é o termo que define um método computadorizado de produção de objetos sólidos, também designado como “fabricação de sólidos de forma livre”, “prototipagem rápida”, ou “impressão 3D”, de forma tal que o objeto resultante possua suas propriedades físicas finais, ou resistência mecânica suficientes para resistir a processamentos posteriores para sua finalização (Zocca *et al*, 2015), encontrando aplicação em ampla variedade de campos da indústria, incluindo construção civil, produção de elementos mecânicos, Biomedicina, Odontologia, prototipagem, customização de produtos, entre outras (Ngo *et al*, 2018; Zhang, Wu e Shi, 2020).

A dispersão de partículas de pós cerâmicos em um monômero fotopolimerizável é usada para produzir peças cerâmicas por AM empregando fotopolimerização em cuba (VP) (Travitzky *et al*, 2014). Porém, ainda que já esteja desenvolvida e amplamente aplicada para vários tipos de materiais, a AM por VP para corpos cerâmicos é considerada como uma técnica nova e em fase de desenvolvimento. Assim, algumas vantagens da AM de cerâmicas em relação a métodos tradicionais têm sido atribuídas, em parte, à significativa redução da necessidade de instrumentos e maquinários, mantendo fidelidade de dimensões e de detalhes até mesmo quando se trata da produção de peças geometricamente complexas, de tamanho muito reduzido e impossíveis de serem obtidas pelos métodos convencionais (Levy, Schindel e Kruth, 2003).

No mundo todo, percebe-se considerável e constante empenho de pesquisadores no estudo do efeito da composição da suspensão cerâmica em suas propriedades reológicas e no comportamento mecânico da peça final (Li, *et al*, 2019; Camargo *et al*, 2021b), no sentido de contornar os problemas relacionados à qualidade final de peças de zircônia

produzidas por AM, adotando medidas como: emprego de zircônia densa como o 3Y-TZP em pastas aquosas de alto carregamento sólido (Camargo *et al*, 2021a); ajustes na potência ideal da fonte de luz fotopolimerizadora e do fluxo de energia (Amaral *et al*, 2020); combinação das técnicas de AM com a técnica tradicional para melhorar o desempenho mecânico (Xing *et al*, 2017) e diminuição da quantidade de solventes para melhorar as propriedades reológicas (Amaral *et al*, 2020; Camargo, Erbereli e Fortulan, 2021). Em suma, a busca por uma suspensão de cerâmica de zircônia estável com reologia controlada, fluidez e bom comportamento viscoelástico têm ocupado um espaço importante no aperfeiçoamento da AM de cerâmicas de zircônia. A otimização do processo parece, portanto, depender da descoberta da melhor combinação de parâmetros para que propriedades mecânicas ótimas possam ser alcançadas.

Óleos vegetais representam hoje em dia um forte apelo relacionado à “química verde”, por constituírem-se materiais orgânicos renováveis e não tóxicos com aplicação nas áreas biomédica e em diferentes setores industriais. Para citar alguns exemplos dentro das áreas de engenharia mecânica, de materiais e manufaturas, o óleo de oliva foi utilizado na produção de cristais de seleneto de cádmio (Sapra *et al*, 2006); o óleo vegetal hidrogenado (HVO) extraído de algas roxas, foi usado como emulsificante em suspensões de cerâmica de alumina (Vijayan *et al*, 2015); o óleo de semente de girassol foi usado como agente espessante para ajustar as propriedades reológicas de uma cerâmica de sílica (Huang *et al*, 2021) e o óleo de semente de mamona tem sido usado em aplicações diversas (Morais *et al*, 2013; Naik *et al* 2018; Nezihe e Elif, 2008), incluindo a função de dispersante e solvente em suspensões cerâmicas (Yu. *et al*, 2015).

Diante das características aparentemente promissoras dos óleos vegetais e, frente à escassez de estudos que visam a explorar essas qualidades como potenciais avanços na AM de cerâmicas, procurou-se investigar o efeito da introdução do LCC e do óleo de mamona em formulações de cerâmica de zircônia para estudar seu potencial efeito como dispersante, em comparação ao padrão frequentemente empregado na literatura, ou seja, o DISPERBYK 111 (Camargo *et al*, 2021b).

A planta da qual se extrai o óleo de mamona (*Ricinus communis*) é originária da região etíope da África, mas cresce em praticamente todos os países tropicais e subtropicais, como Índia e Brasil (Nayak, 2000). O óleo de mamona é um glicerol com três grupos hidroxila cada um dos quais se esterifica com uma longa cadeia de ácidos graxos, sendo o maior deles conhecido como ácido ricinoleico, cuja fórmula é $C_{18}H_{34}O_3$ (Naik *et al* 2018). Sua aplicação em cosméticos, engenharia de plásticos, lubrificantes de motores, polímeros para produtos eletrônicos e telecomunicações, e produção de biodiesel já é consolidada (Naik *et al* 2018). Foi empregado como solvente e agente estabilizante na geração de nanopartículas metálicas (Morais *et al*, 2013) e também foi comprovada sua ação surfactante em microbiologia (Nezihe e Elif, 2008). Como dispersante em suspensão de cerâmica de alumina na proporção de 2,22% (em peso), demonstrou alta afinidade com as partículas de alumina e viscosidade abaixo de 1 Pa.s (Yu. *et al*, 2015). Algumas das propriedades físico-químicas do óleo de mamona incluem: peso molecular = 298,46; viscosidade de 20 cSt a 100° C e 400 cSt a 25° C; ponto de ebulição 246° C e índice de refração a 25° C de 1,4764–1,4778 e densidade de 0,940kg/mm³ (Naik *et al* 2018).

Por sua vez, o óleo da casca de castanha de caju (*Anacardium occidentale*) é um composto fenólico escuro, cáustico e inflamável, chamado de LCC conhecido internacionalmente por seu uso industrial (resinas e freios) e medicinal (antissépticos e vermífugos) (Mazzetto e Lomonaco, 2009). O LCC representa aproximadamente 25% do peso da castanha e é considerado um subproduto de baixíssimo valor agregado. O LCC contém ácido anacárdico (70%), cardol (18%), cardanol (5%) e traços de metil cardol (Kumar *et al*, 2009). A composição do LCC pode variar dependendo principalmente do processo de extração que, em geral, envolve o aquecimento a temperaturas entre 180° C e 190° C. Como o processamento térmico para a produção comercial do LCC converte o ácido anacárdico em cardanol, resulta, portanto, que o cardanol é seu principal componente (Rodrigues *et al*, 2006). O cardanol é um composto fenólico de baixa volatilização e ponto de ebulição mais alto que os demais compostos fenólicos derivados do petróleo, com a vantagem de ser renovável e não apresentar toxicidade (Mazzetto e Lomonaco, 2009). Por possuir propriedade surfactante, vem sendo indicado como substituto ecológico para detergentes (Tyman e Bruce, 2004) e, por sua alta temperatura de degradação (225° C a 315° C), vem sendo indicado como aditivo na lubrificação de motores (Mazzetto e Lomonaco, 2009). Poucas informações foram encontradas sobre suas propriedades físico-químicas, entre elas: viscosidade de 104,6 MPa.s à temperatura de 24° C; índice de refração de 1,52 a 20° C e densidade específica de 0.9561g/cm³ (Nyirenda *et al*, 2021).

A potencial conveniência levantada no emprego do LCC como dispersante no presente estudo surgiu da observação de evidências pouco exploradas desta planta que é nativa do Brasil, mas que se encontra disseminada em diversos países como Índia, Moçambique, Tanzânia, Quênia e mais recentemente Vietnã, Indonésia e Tailândia (Mazzetto e Lomonaco, 2009). No Brasil, segundo o IBGE, o Estado do Ceará é o maior produtor e exportador nacional, seguido por Piauí e Rio Grande do Norte (Mazzetto e Lomonaco, 2009), constituindo-se em uma matéria prima barata, abundante e renovável. Seu uso envolve matéria prima para revestimentos de fricção, pinturas, vernizes, resinas epóxi, fundições, plásticos e antioxidante de biodiesel. Como a casca da castanha de caju não é comestível e é considerada um resíduo, seu uso na produção do óleo não exerce influência na cadeia de abastecimento alimentar (Nyirenda *et al*, 2021). Não foram encontradas publicações sobre o emprego do LCC como ingrediente de formulações de suspensões cerâmicas para AM.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os seguintes materiais fizeram parte da preparação da formulação das suspensões cerâmicas empregadas neste estudo: Pó de Zircônia com área de superfície específica de $16 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$ – (TZ-3Y-E, Tosoh Corporation, Japão); Resinas fotossensíveis - Molécula de poli (etilenoglicol) diacrilato (PEGDA 250, Sigma Aldrich, EUA); Fotoiniciador - Óxido de fenilbis (2,4,6-trimetilbenzoi) fosfina (PPO, Sigma Aldrich, EUA).; Dispersantes - DISPERBYK - 111 (BYK-Chemie, Alemanha), LCC (extraído pelos autores), óleo de mamona (MV Química, São Paulo); Solvente: n-metil-2-pirrolidona (Synth, Labsynth, São Paulo).

Para a verificação do efeito dos dispersantes naturais no comportamento reológico da suspensão cerâmica, foram produzidas em recipiente sobre uma balança analítica (AUW220D, Shimadzu) as seguintes suspensões: 1) resina PEGDA 250 + DISPERBYK-111 em 3% em peso da resina + pó de zircônia em 15% do volume total + n-metil-2-pirrolidona a 10% em volume; 2) resina PEGDA 250 + óleo de mamona em 3% em peso da resina + pó de zircônia em 15% do volume total + n-metil-2-pirrolidona a 10% em volume; 3) resina PEGDA 250 + LCC 3% em peso da resina + pó de zircônia em 15% do volume total + n-metil-2-pirrolidona a 10% em volume. O recipiente foi levado a um moinho misturador de bolas por 24 horas.

Embora as suspensões cerâmicas para fabricação de peças por impressão 3D exijam uma concentração mínima de 40 vol% (Camargo *et al*, 2021a) de pó cerâmico, a viscosidade dessas suspensões é excessivamente alta para ser detectada pelo viscosímetro, razão pela qual foi necessário diminuir a porcentagem do carregamento sólido para 15% em todas as suspensões para fins comparativos de viscosidade.

O LCC foi extraído no laboratório de Tribologia e Compósitos do Departamento de Engenharia Mecânica da EESC-USP. Para a extração do LCC, as castanhas foram adquiridas de um produtor autônomo e trituradas em um triturador elétrico (moedor de carne elétrico Lenox) para soltarem as cascas. A massa triturada foi batida em um liquidificador doméstico com solvente hexano P.A (ponto de ebulição de 69°C - Êxodo Científica Química Fina Indústria e Comércio LTDA, Sumaré - SP) na proporção de 100g de massa para 60g de solvente. A solução foi submetida a ultrassom (Viking 350) por 5 minutos e, em seguida, foi colocada em repouso para decantação por 24 horas em um Becker vedado com filme de PVC.

Após a decantação, o óleo que se concentrou na camada superior do Becker foi filtrado com peneira 400 (trama de $38 \mu\text{m}$). O conteúdo foi levado ao banho-maria para que o hexano fosse evaporado, restando somente o LCC, que foi armazenado em frascos âmbar.

As três formulações descritas tiveram seu comportamento reológico avaliado pelo teste de viscosidade realizado à temperatura ambiente através do viscosímetro rotacional. Os parâmetros reológicos para a formação das curvas de fluxo seguiram o modelo de Herschel-Bulkley, conforme Camargo *et al*. (2021a).

A investigação sobre a estabilidade da suspensão foi feita por teste de sedimentação, que consistiu da deposição de 10 ml de cada suspensão em tubos plásticos graduados para centrífuga de 20 ml tipo Falcon em polipropileno (Cralplast, Cotia, SP), nos quais foram mantidas em repouso por 30 dias para a verificação da fração volumétrica retida em função do tempo, conforme metodologia de estudos correlatos. (Camargo *et al*, 2022; Zhang *et al*, 2019a; Chen *et al*, 2019; Zhang *et al*, 2019b);

Para o teste de capacidade de fotopolimerização das suspensões em diferentes tempos de exposição à luz, às três suspensões foi adicionado o fotoiniciador óxido de fenilbis.

Essas suspensões foram empregadas na produção de amostras produzidas em uma máquina de AM por VP do tipo *top down* (montada pelos pesquisadores do Laboratório de Tribologia e Compósitos do Departamento de Engenharia Mecânica da EESC-USP) usando os seguintes tempos de exposição à luz: 15s, 25s, 35s e 45s. A espessura de cada camada foi medida com paquímetro.

3. RESULTADOS

Os resultados de viscosidade das formulações contendo os dispersantes DISPERBYK- 111 e óleo de mamona estão apresentados na Fig. 1.

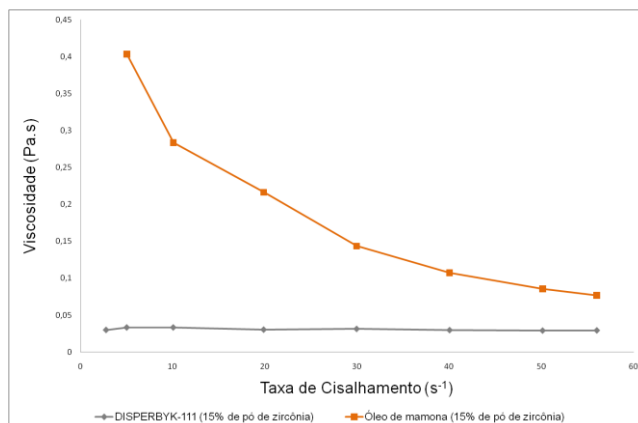


Figura 1. Efeito dos dispersantes naturais na viscosidade e sedimentação das suspensões cerâmicas (Fonte: elaborado pela autora).

A viscosidade da formulação contendo óleo de mamona apresentou valores muito elevados em todos os pontos de cisalhamento em comparação com a formulação contendo DISPERBYK-111, havendo um aumento de mais de 300% na taxa de cisalhamento de 30s⁻¹. Não foi possível medir a viscosidade da formulação contendo LCC como dispersante, porque, mesmo com carregamento sólido baixo, a viscosidade foi superior à detectável pelo viscosímetro. Dessa forma, o uso desses dispersantes naturais, em termos de viscosidade, foi considerado inviável.

Foram feitas formulações com DISPERBYK-111 aumentando o carregamento sólido para 20% e 30% para verificar como a viscosidade apresentada por essas formulações se relacionava com a apresentada pelo óleo de mamona com 15% de carregamento sólido. Verificou-se que a suspensão contendo óleo de mamona era mais viscosa até mesmo do que a suspensão contendo DISPERBYK-111 com 20% de carregamento sólido Fig. 2.

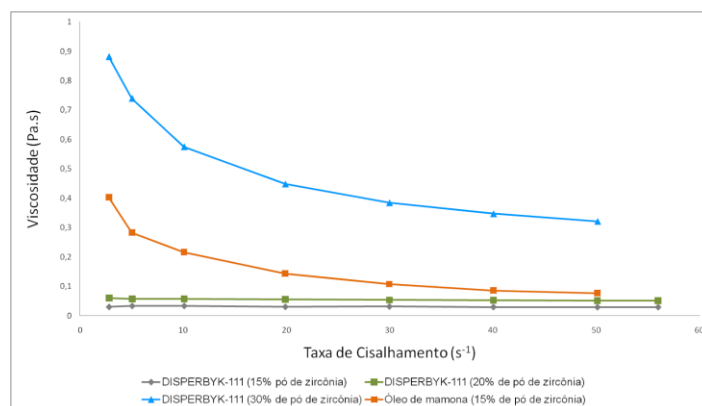


Figura 2. Comportamento comparativo entre os dispersantes DISPERBYK – 111 e óleo de mamona quanto à viscosidade (Fonte: elaborado pela autora).

Visto que as formulações usadas para fabricação de peças cerâmicas por AM precisam de carregamento sólido mínimo de 40% em volume e viscosidade baixa o suficiente para permitir o espalhamento uniforme de camadas finas, o fato de essas formulações apresentarem alta viscosidade em carregamento muito mais baixo as tornam inviáveis para produção de peças cerâmicas. O fato de a viscosidade da suspensão contendo LCC não ter sido detectado pelo viscosímetro permite sugerir que sua viscosidade, contendo 15% de carregamento sólido, é superior que a da suspensão contendo DISPERBYK-111 com 30% de carregamento sólido. Dessa forma, as formulações contendo óleos naturais como dispersantes apresentaram viscosidade inapropriadamente elevada para produção de peças cerâmicas por AM. O aumento da viscosidade dificulta a obtenção de camadas homogêneas, o que inviabiliza a produção de suspensões a 40% em volume de carregamento sólido utilizando os óleos naturais como dispersantes.

Os resultados referentes à influência dos dispersantes na sedimentação da suspensão cerâmica podem ser observados na Fig. 3.

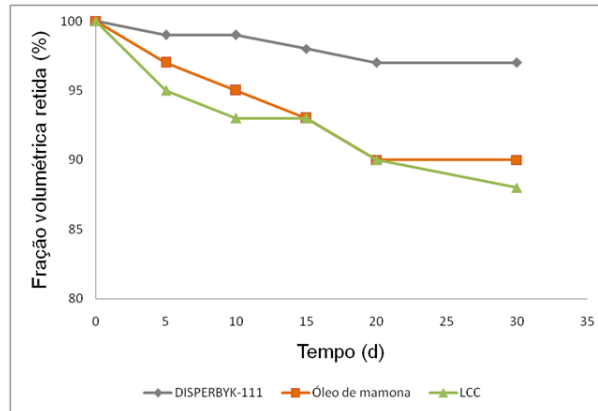


Figura 3. - Influência dos dispersantes na sedimentação da suspensão cerâmica (Fonte: elaborado pela autora).

A suspensão contendo DISPERBYK-111 apresentou os melhores resultados de sedimentação ao final de 30 dias (98% de fração volumétrica retida) em comparação ao óleo de mamona (90%) e LCC (88%). Formulações com carregamento sólido de 40% empregando esses dispersantes não apresentaram sedimentação aparente.

A Figura 4 apresenta os valores de espessura de camadas geradas nos diferentes tempos.

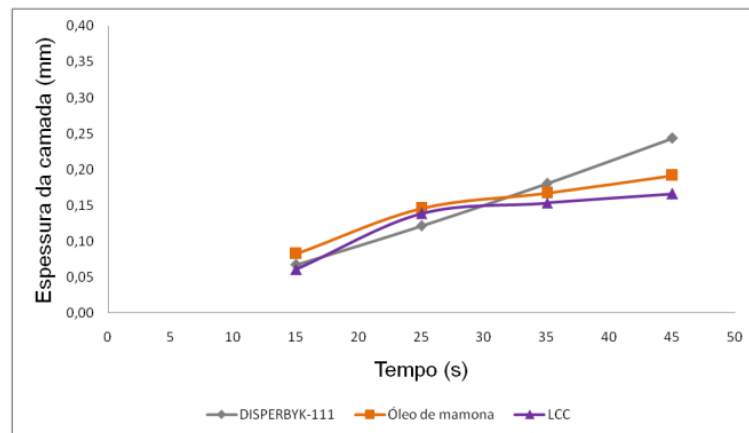


Figura 4. Espessura das camadas fotopolimerizadas das suspensões cerâmicas contendo diferentes dispersantes, em função do tempo de exposição à luz (Fonte: elaborado pela autora).

A curva referente à formulação contendo DISPERBYK-111 apresentou o melhor comportamento, com crescimento linear de espessura de camada com o aumento do tempo de exposição quando comparado com os dos óleos naturais. As camadas formadas pela formulação contendo DISPERBYK-111 apresentaram aspecto homogêneo em comparação com as camadas formadas pelas formulações contendo óleo de mamona e LCC, que apresentaram fotopolimerização incompleta em todos os tempos de exposição à luz, o que pode indicar que os dispersantes naturais atrapalham a homogeneidade da mistura. A Figura 5 apresenta a diferença do aspecto de uma camada homogênea e de uma com pontos não fotopolimerizados.

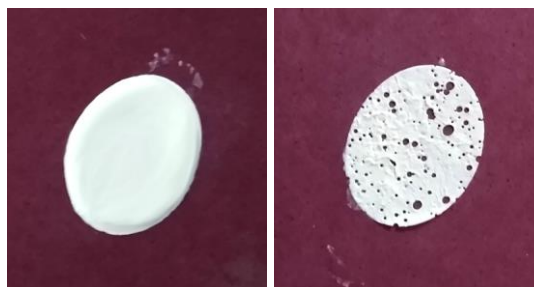


Figura 5. Aspectos de camadas de suspensões cerâmicas. A) uniformemente polimerizada; B) parcialmente fotopolimerizada (Fonte: elaborado pela autora).

3. CONCLUSÕES

Os altos valores de viscosidade das formulações contendo óleos naturais como dispersantes com carregamento sólido baixo indicam a possível inviabilidade de seu uso com alto carregamento sólido, visto que se procura viscosidade baixa o suficiente para que se obtenham camadas homogêneas das peças cerâmicas.

Os resultados de sedimentação dessas suspensões, apesar de apresentarem desempenho inferior ao da formulação contendo dispersante sintético comercial, podem ser facilmente resolvidos com agitação da mistura. Desta forma, em questão de sedimentação, o uso de óleos naturais não é descartável.

Em relação à verificação da capacidade de fotopolimerização ao longo do tempo de exposição à luz das três formulações estudadas, embora todas apresentem comportamento linear de espessura de camada à medida que se aumenta o tempo de exposição, a qualidade das camadas geradas pelas formulações contendo óleos naturais foi insatisfatória. A fotopolimerização incompleta das camadas demonstra a incapacidade das suspensões de produzirem uma mistura igualmente dispersa, com pontos onde há maior concentração de agente fotopolimerizador e, por consequência, a incapacidade de produzir camadas homogêneas, fator fundamental para produção de peças cerâmicas.

Assim, conclui-se que apesar do interesse pela substituição de dispersantes convencionais por produtos naturais, renováveis, de baixo custo e não tóxicos ao meio ambiente, os óleos naturais estudados não apresentaram resultados vantajosos quanto ao comportamento reológico, de sedimentação e capacidade de fotopolimerização, de forma que seu uso em suspensões para AM de cerâmicas foi considerado inviável.

3. AGRADECIMENTOS

Este estudo foi financiado pela Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) projeto número 2021/12612-7

4. REFERÊNCIAS

- Amaral, L. B. et al., 2020. Preliminary studies on additive manufacturing of over 95% dense 3Y zirconia parts via digital imaginf projection. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, Vol. 42, p.75.
- Camargo, I. L., Erbereli, R. e Fortulan, C. A., 2021. Additive manufacturing of electrofused mullite slurry by digital light processing. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 41, p. 7182–7188.
- Camargo, I. L. et al., 2021a. 3Y-TZP DLP Additive Manufacturing: Solvent-free Slurry Development and Characterization. *Materials Research*, Vol. 24, p. e20200457.
- Camargo, I. L. et al., 2021b. A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization. *Ceramics International*, Vol. 47, p. 11906–11921.
- Camargo, I. L. et al., 2022. Digital light processing additive manufacturing of in situ mullite-zirconia composites. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol.42, p.6025–6032.
- Chen, Z et al., 2019. Preparation of high solid loading and low viscosity ceramic slurries for photopolymerization-based 3D printing. *Ceramics Intenational*, Vol. 45, p. 11549–11557.
- Huang, K. et al., 2021. Embedded direct ink writing of freeform ceramic components. *Applied Materials Today*, Vol. 23, p. 101005.
- Kumar, S. et al., 2009. Experimentation on solvent extraction of polyphenols from natural waste. *Journal of Materials Science*, Vol. 44, p. 5894–5899.
- Levy, G., Schindel, R. e Kruth, J., 2003. Rapid Manufacturing and Rapid Tooling with Layer Manufacturing (LM) Technologies, State of the Art and Future Perspectives. *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, Vol. 52, p. 589–609.
- LI, X. et al., 2019. Dispersion and properties of zirconia suspensions for stereolithography. *International Journal for Applied Ceramic Technology*, Vol. 17, p. 239–247.
- Mazzetto S. E. e Lomonaco, D., 2009. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. *Quimica Nova*, Vol. 32, p. 732-741.
- Morais, S. F. A. et al., 2013. Síntese e estabilização de nanopartículas de ouro em óleo de mamona. *Revista Virtual de Quimica*, Vol. 5, p. 95-105.
- Naik, S. N. et al., 2018. Potential and perspective of castor biorefinery. < <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/castor-oil>> acesso em 14/09/2021.
- Nayak, P., 2000. Natural oil-based polymers: opportunities and challenges. *Reviews in Macromolecular Chemistry&Physics*, Vol. 40, p.1–21.
- Nezihe, A. e Elif, D., 2008. Obtaining 2-octanol, 2-octanone, and sebacic acid from castor oil by microwave induced alkali fusion. *Industrial &Engeneering Chemistry Research*, Vol. 47, p. 1774–1778.
- Ngo, T.D. et al., 2018. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B*, Vol. 143, p. 172–196.
- Nyirenda, J. et al., 2021. Exhaustive valorization of cashew nut shell waste as a potential bioresource material. *Scientific Reports*, Vol. 11, p. 11986.

- Rodrigues, F. H. et al., 2006. Antioxidant activity of cashew nut shell liquid (Cnsl) derivatives on the thermal oxidation of synthetic cis-1, 4-polyisoprene. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 17, p. 265–271.
- Sapra, S., Rogach, A. e Feldmann, J., 2006. Phosphine-free synthesis of monodisperse CdSe nanocrystals in olive oil. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 16, p. 3391–3395.
- Travitzky, N. et al., 2014. Additive manufacturing of ceramic-based materials. *Advanced Engineering Materials*, Vol.16, p. 729–754.
- Tyamn, J. e Bruce, I. E., 2004. Surfactant Properties and Biodegradation of Polyethoxylates from Phenolic Lipids. *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 7, p.169-173.
- Vijayan, S., Narasimman, R. e Prabhakaran, K., 2015. Effect of emulsion composition on gel strength and porosity in the preparation of macroporous alumina ceramics by freeze gelcasting. *Journal of Asian Ceramic Societies*, Vol. 3, p. 279–286.
- Xing, H. et al., 2017. Study on surface quality, precision and mechanical properties of 3D printed ZrO₂ ceramic components by laser scanning stereolithography. *Ceramics International*, Vol. 43, p. 16340–16347.
- Yu, M. et al., 2015. Optimization of the tape casting process for development of highperformance alumina ceramics. *Ceramics International*, Vol. 41, p. 14845–14853.
- Zhang, K. et al., 2019a. Photosensitive ZrO₂ suspensions for stereolithography, *Ceramics International*, Vol. 45, p. 12189–12195.
- Zhang, K. et al., 2019b. High solid loading, low viscosity photosensitive Al₂O₃ slurry for stereolithography based additive manufacturing, *Ceramics International*, Vol. 45, p. 203–208.
- Zhang, X., Wu, X. e Shi, J., 2020. Additive manufacturing of zirconia ceramics: a state-of-the-art review. *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 9, p. 9029–9048.
- Zocca, A. et al., 2015. Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 98, p. 193–2001.

5. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

NATURAL DISPERSANTS USED IN FORMULATIONS FOR ZIRCONIA SUSPENSIONS IN ADDITIVE MANUFACTURING

Giovanna Rubo de Rezende

Carlos Alberto Fortulan

School of Engineering of São Carlos (EESC) of the University of São Paulo (USP). Avenue Trabalhador são-carlense, 400 - Parque Arnold Schmidt. Zip code 13566-590 - São Carlos - SP.

giovana.rezende@usp.br, fortulan@usp.br

Abstract. Zirconia is one of the main ceramic materials with attractive mechanical and electronic properties that have been applied in the manufacture of bodies by additive manufacturing (AM), where vat photopolymerization (VP) stands out. Suspensions with high solid load and homogeneous dispersion are recommended to achieve minimized defects, low shrinkage and good mechanical properties. However, increasing the solids content of a material with a nanometer fraction increases the viscosity on an exponential scale, which is unfavorable for maintaining homogeneity and distribution in thin layers. To maintain the rheological properties of the suspension, dispersing agents and surface-active agents are added to prevent particle agglomeration and provide affinity with the photopolymerizable resin, reducing the viscosity of the suspension. The use of vegetable oils as dispersants represents a strong appeal related to “green chemistry”, as they are renewable and non-toxic organic materials that can naturally contain surfactants, lubricants, plasticizers and solvents. Castor oil is already a consolidated product in cosmetics, plastic engineering, engine lubricants, among others, and as a surfactant in microbiology. In turn, cashew nut shell oil (LCC), due to its surfactant property, has been indicated as an ecological substitute for detergents and as an additive in engine lubrication. In this research, the effect of these two natural dispersing agents on the photosensitive and rheological parameters of ceramic suspensions was analyzed. Formulations containing zirconia powder (TZ-3Y-E) at 15% by volume, photosensitive resin (PEGDA 250 + phenylbisphosphine oxide), solvent (n-methyl-2-pyrrolidone) at 10% by volume were developed using oil of castor beans and LCC as dispersants at 3% by weight for viscosity tests and sedimentation test. The suspensions were subjected to different times of exposure to light. The viscosity of the natural dispersants showed much higher values than the control, without ecological appeal. The viscosity of the castor oil suspension was 300% higher than that of the suspension containing DISPERBYK-111. Castor oil sedimentation (90% of retained fraction) and LCC (88%) were higher than the control (98%). Furthermore, there was incomplete photopolymerization of the layers generated by the suspensions in which these oils were used. Thus, the studied dispersants do not present rheological characteristics that make them be suggested as an accessible, economically viable and scientifically reliable alternative for the production of ceramic bodies by AM.

Keywords: keyword Additive Manufacturing; Dispersants; Castor oil; Cashew nut shell oil.

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.