

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
POLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA

BRUNO MEDEIROS DA SILVA

Processamento e caracterização de tintas cerâmicas injetáveis à base de alumina, com potencial de utilização em Robocasting

Área de Concentração:

Processamento e Caracterização de Materiais

Linha de Pesquisa: Cerâmicos

Orientador:

Prof. Dr. Claudinei dos Santos, UFF-PPGEM/UERJ

Co-orientadora:

Prof^a. Dr^a Ésoly Madeleine Bento dos Santos, UFF-EEIMVR

UNIVERSIDADE
FEDERAL
FLUMINENSE

VOLTA REDONDA – RJ
2022

BRUNO MEDEIROS DA SILVA

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.

“Processamento e caracterização de tintas cerâmicas injetáveis à base de alumina, com potencial de utilização em Robocasting”

Orientador: Prof. Dr. Claudinei dos Santos

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a Ésoly Madeleine Bento dos Santos

Área de concentração: **Processamento e Caracterização de Materiais**

Volta Redonda, RJ

2022

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

S586p Silva, Bruno Medeiros da
Processamento e caracterização de tintas cerâmicas
injetáveis a base de alumina, com potencial de utilização
em Robocasting / Bruno Medeiros da Silva. - 2022.
129 f.: il.

Orientador: Claudinei dos Santos.

Coorientador: Ésoly Madeleine Bento dos Santos.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta
Redonda, Volta Redonda, 2022.

1. Alumina. 2. Robocasting. 3. Tinta cerâmica. 4.
Comportamento de secagem. 5. Produção intelectual. I.
Santos, Claudinei dos, orientador. II. Santos, Ésoly Madeleine
Bento dos, coorientadora. III. Universidade Federal
Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de
Volta Redonda. IV. Título.

CDD - XXX

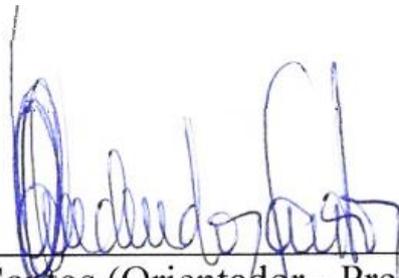
BRUNO MEDEIROS DA SILVA

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.

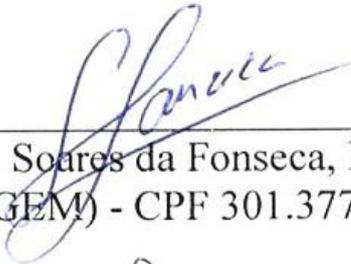
Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

“Processamento e caracterização de tintas cerâmicas injetáveis à base de alumina, com potencial de utilização em Robocasting”

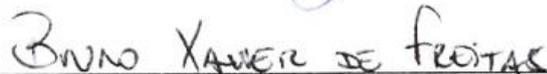
Banca Examinadora



Claudinei dos Santos (Orientador - Presidente da Banca)
(UERJ-FAT / UFF PPGEM) - CPF 025.244.607-03



Gláucio Soares da Fonseca, D.Sc
(UFF – PPGEM) - CPF 301.377.538-61



Bruno Xavier Freitas D.Sc.
(USP-EEL) – CPF 090.451.976-77

Volta Redonda, RJ

2022

Ao meu filho Heitor.

A minha esposa Daniela.

Aos meus pais José e Eni.

Aos meus irmãos Márcio e Max.

A minha tia Enea.

E a todos que direta e indiretamente participam desta minha jornada pela vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela força e saúde nesta épica jornada da vida, principalmente em um momento tão crítico no mundo, onde lutamos para sobreviver a pandemia do Covid-19.

Aos meus queridos pais, José Honório da Silva Filho e Eni Medeiros da Silva, minha tia, Enea Medeiros Calazans e irmãos, Márcio Antônio Medeiros da Silva e Max Medeiros da Silva pelo suporte em todos os momentos da vida.

A minha esposa, Daniela Dutra Pereira dos Anjos, pelo companheirismo e dedicação a nossa família.

Ao meu filho Heitor Dutra dos Anjos Silva, razão pelo qual vale a pena acordar todos os dias em busca de ser uma pessoa melhor.

A Giovana Dutra dos Anjos Fraga, minha enteada, por também estar junto nesta caminhada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Claudinei dos Santos, pela oportunidade e confiança conferida a mim para a realização deste trabalho e por ter me guiado por este incrível mundo da ciência e do conhecimento. Que possamos, em outras oportunidades, trabalhar juntos novamente.

A minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Ésoly Madeleine Bento dos Santos, pelas conversas e direcionamentos para o crescimento deste trabalho.

As pesquisadoras da Universidade de Aveiro, Portugal, Dr^a Susana Olheiro e MSc Joana Baltazar pelas caracterizações reológicas e prototipagem de robocasting.

A Prof^a. Dr^a. Letícia Vitorazi pelo auxílio na análise da reologia do material.

Ao técnico de laboratório Bonifácio de Oliveira Fialho, pela ajuda na análise de dilatométrica e pelas boas conversas.

Ao amigo Vinícius Zancanelli Bôsko de Souza pelo companheirismo no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos Diego e Maisa pela ajuda na utilização dos diversos laboratórios da UFF.

Ao Dr. Bruno Xavier Freitas, pelas análises de difração de raios-X e Refinamento de Rietveld.

Ao Dr. José Eduardo Amarante Vasconcellos, da UFF Friburgo, pela realização de análises microestruturais e difração de Raios X.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM) da UFF de Volta Redonda pela oportunidade de realização do curso de mestrado, infraestrutura e formação acadêmica.

"Muitos dos nossos sonhos parecem impossíveis a princípio. Depois, improváveis. E aí, em um certo momento, eles se tornam inevitáveis" –

Christopher Reeve

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido tinta cerâmica extrudável a base de Al_2O_3 para uso em impressão 3D por *Robocasting* utilizando carboximetilcelulose (CMC) e polietilenoimina (PEI) como aditivos para fabricação de gel extrudável. Pó de Al_2O_3 de alta pureza foi inserida em um gel viscoso de CMC, com proporções de 98% de água e 2% de CMC, misturados por 30 minutos. A tinta originada deste processo de mistura foi caracterizada por sua reologia e peças foram impressas por *Robocasting* utilizando a velocidade de 10 mm/s e bicos de extrusão com diâmetros de 0,25 mm e 0,41 mm, e por extrusão manual, com bico de 1,5 mm de diâmetro. Após fabricação dos corpos de provas, os mesmos foram submetidos em um teste de secagem e empenamento com 180 horas de duração, em temperaturas de 20°C ou 40°C, em moldes abertos e fechados, afim de verificar o comportamento da tinta em seu processo de secagem. Os resultados demonstraram que as tintas dos moldes fechados apresentaram menor taxa de secagem, necessitando de mais tempo para que retração cessasse. Os tempos para que a retração findasse foram, na temperatura de 20°C, 50 h para o molde aberto e 180 h para o molde fechado, e na temperatura de 40°C, 10 h para o molde aberto e, 30 h para o molde fechado. Estes resultados foram modelados por equações matemáticas. O empenamento foi mais acentuado nas primeiras 10 h de secagem, independente da temperatura adotada. A secagem a 40°C apresentou uma taxa de empeno de 9%, e a 20°C, taxa de 4,5%. As amostras foram sinterizadas a 1600°C por 2 h, sendo caracterizadas por sua densidade relativa, microestruturas e fases cristalinas. As propriedades mecânicas de dureza vickers e tenacidade à fratura foram medidas. Após sinterização a 1600°C por 2 h um grupo de amostras foi re-sinterizada a 1610°C por 6 h em patamar isoterma e caracterizada conforme mencionado anteriormente. Para comparação de resultados, amostras de alumina foram compactadas uniaxialmente e sinterizadas a 1600°C por 2 h. Os resultados indicam que em todas as condições de fabricação, Al_2O_3 foi a única fase cristalina observada. Os resultados evidenciaram melhorias nas propriedades mecânicas dos corpos de provas impressos por *Robocasting* com o procedimento de re-sinterização, independente do diâmetro do bico de extrusão, onde a densidade relativa foi de $95,3 \pm 0,4$ % para $97,4 \pm 0,3$ %, dureza vickers de 1322 ± 62 HV para 1526 ± 45 HV e tenacidade à fratura, de $2,3 \pm 0,4$ MPa.m^{1/2} para $3,2 \pm 0,6$ MPa.m^{1/2}. Os corpos de provas extrudados manualmente, com bico de diâmetro de 1,5mm, obtiveram como resultados a densidade relativa de $92,3 \pm 0,5$, dureza vickers de 1253 ± 83 HV e tenacidade à fratura $2,1$ MPa.m^{1/2} $\pm 0,8$, estes resultados sendo inferiores aos impressos por *Robocasting*.

Palavras chave: *Robocasting*, tinta cerâmica Al_2O_3 , comportamento de secagem, caracterizações físicas, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

In this work, extrudable ceramic ink based on Al_2O_3 was developed for use in 3D printing by Robocasting using carboxymethylcellulose (CMC) and polyethyleneimine (PEI) as additives for the manufacture of extrudable gel. High purity Al_2O_3 powder was inserted into a viscous CMC gel, with proportions of 98% water and 2% CMC, mixed for 30 minutes. The ink originated from this mixing process was characterized by its rheology and parts were printed by Robocasting using a speed of 10 mm/s and extrusion nozzles with diameters of 0.25 mm and 0.41 mm, and by manual extrusion, with a 1.5 mm in diameter. After manufacturing the specimens, they were subjected to a drying and warping test lasting 180 hours, at temperatures of 20°C or 40°C, in open and closed molds, in order to verify the behavior of the paint in its drying process. The results showed that the paints from the closed molds had a lower drying rate, requiring more time for the shrinkage to cease. The times for the shrinkage to end were, at a temperature of 20°C, 50 h for the open mold and 180 h for the closed mold, and at a temperature of 40°C, 10 h for the open mold and 30 h for the closed mold. These results were modeled by mathematical equations. Warping was more pronounced in the first 10 h of drying, regardless of the temperature adopted. Drying at 40°C showed a warpage rate of 9%, and at 20°C, a rate of 4.5%. The samples were sintered at 1600°C for 2 h, being characterized by their relative density, microstructures and crystalline phases. The mechanical properties of Vickers hardness and fracture toughness were measured. After sintering at 1600°C for 2 h, a group of samples was re-sintered at 1610°C for 6 h on an isothermal level and characterized as mentioned above. For comparison of results, alumina samples were uniaxially compacted and sintered at 1600°C for 2 h. The results indicate that under all manufacturing conditions, Al_2O_3 was the only crystalline phase observed. The results showed improvements in the mechanical properties of the specimens printed by Robocasting with the re-sintering procedure, regardless of the extrusion nozzle diameter, where the relative density was from 95.3% \pm 0.4 to 97.4% \pm 0.3, Vickers hardness from 1322HV \pm 62 to 1526HV \pm 45 and fracture toughness from 2.3 MPa.m^{1/2} \pm 0.4 to 3.2 MPa.m^{1/2} \pm 0.6. The manually extruded specimens, with a 1.5mm nozzle diameter, resulted in a relative density of 92.3% \pm 0.5, Vickers hardness of 1253HV \pm 83 and fracture toughness of 2.1 MPa.m^{1/2} \pm 0.8, these results being lower than those printed by Robocasting.

Keywords: Robocasting, Al_2O_3 ceramic ink, drying behavior, physical characterizations, mechanical properties.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVEATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS.....	14
LISTA DE TABELAS.....	16
LISTA DE FIGURAS.....	17
1. Introdução e Justificativa.....	23
2. Objetivos.....	25
3. Revisão Bibliográfica.....	26
3.1. Manufatura Aditiva.....	26
3.1.1. Vantagens da Manufatura Aditiva.....	27
3.1.2. Processo de Manufatura Aditiva.....	29
3.2. <i>Robocasting</i>	30
3.3. Estudo da Reologia.....	34
3.3.1. Viscosidade.....	34
3.3.2. Efeito da Taxa de Cisalhamento na Viscosidade: Materiais Newtonianos, Pseudoplásticos e Dilatantes.....	34
3.4. Classificação Reológica.....	36
3.4.1. Fluidos Newtonianos.....	36
3.4.2. Fluidos Não-Newtonianos.....	37
3.4.3. Fluidos Não-Newtonianos Independentes do Tempo.....	37
3.5. Comportamento Viscoelástico.....	39
3.6. Curva de Secagem e Perda de Massa.....	40
3.6.1. Secagem da Cerâmica.....	42
3.6.2. Curvas de Secagem.....	44
3.6.3. Estágios de Secagem.....	46
3.6.4. Tensões Provocadas pelo Processo de Secagem.....	48
3.7. Remoção dos Aditivos.....	48
3.7.1. <i>Debinding</i>	49
3.7.2. Sinterização.....	51
3.7.2.1. Força Motriz para Sinterização no Estado Sólido.....	52
3.7.2.2. Estágios da Sinterização.....	54

3.7.2.3. Transporte de Matéria.....	55
4. Materiais e Métodos.....	58
4.1 Materiais Utilizados.....	59
4.1.1. Al ₂ O ₃	59
4.1.2. Ligantes.....	60
4.2. Preparação das Tintas de Alumina (Al ₂ O ₃).....	61
4.2.1. Tinta Al ₂ O ₃ -CMC.....	61
4.2.2. Tinta Al ₂ O ₃ -CMC-PEI.....	63
4.3. Impressão das Amostras de Al ₂ O ₃	64
4.3.1. Impressão Realizada por Extrusão.....	64
4.3.2. Impressão Realizada em <i>Robocasting</i>	66
4.4. Caracterização Reológica.....	68
4.5. Estudo da Secagem e Empenamento.....	68
4.6. Análise Dilatométrica e Sinterização.....	69
4.7. Caracterizações.....	71
4.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	71
4.7.2. Determinação de Densidade Relativa.....	73
4.7.3. Difração de Raios X e Refinamento de Rietveld.....	74
4.8 Propriedades Mecânicas.....	74
4.8.1. Dureza Vickers.....	74
4.8.2. Tenacidade à Fratura por Indentação Vickers.....	74
5. Resultados e Discussão.....	76
5.1. Caracterização da Matéria-Prima.....	76
5.2. Caracterização das Tintas.....	79

5.2.1. Tinta Al ₂ O ₃ -CMC.....	79
5.2.2. Tinta Al ₂ O ₃ -CMC-PEI.....	81
5.2.3. Extrusão da Tinta Fabricada.....	83
5.2.4. Teste de Secagem.....	85
5.3. Caracterização dos Corpos de Prova Sinterizados.....	91
5.3.1. Dilatometria.....	91
5.3.2. Densificação da Tinta Al ₂ O ₃ -CMC.....	92
5.3.3. Densificação da Tinta Al ₂ O ₃ -CMC-PEI.....	93
5.3.4. Difração de Raios X.....	95
5.3.5. Microscópio Eletrônico de Varredura.....	96
5.3.5.1. Efeito da Re-sinterização na Densificação e no Crescimento de Grão.....	104
5.3.6. Propriedades Mecânicas.....	109
6. Conclusões.....	113
7. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	114
8. Referências.....	115
9. Anexos.....	129
9.1. Exemplo de Determinação de Tamanho Médio de Grãos – <i>IMAGEJ</i>	129

LISTA DE ABREVEATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

\cong - Aproximadamente

$^{\circ}\text{C}$ – Graus Celsius

τ – Tensão de Cisalhamento

γ – Taxa de Cisalhamento

η – Viscosidade

μ_p – Viscosidade Plástica

τ_L – Limite de Escoamento

K – Índice de Consistência

n – Índice de Comportamento

τ_0 – Tensão Residual

W – Teor de Água

m – Massa Final

m_0 – Massa Inicial

m_i – Massa Imersa

m_u – Massa Úmida

m_s – Massa Seca

ρ – Densidade

% - Porcentagem

μl – Microlitro

2D – Duas Dimensões

3D – Três Dimensões

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al_2O_3 – Alumina

ASTM - American Society for Testing and Materials

CAD - Computer-Aided Design

CMC – Carboximetilcelulose

PEI – Polietilenoimina

DIW – Direct Ink Wrinting

DRX – Difração de Raios – X

EUA – Estados Unidos da América

g – gramas

HV – Dureza Vickers

H_2O – Água

kV – Quilovolt

MA – Manufatura Aditiva

mA – Miliampere

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

min. – Minuto

mm – Milímetros

NBR – Norma Técnica Brasileira

PLA - Ácido Poliláctico

STL - Standard Triangulation Language ou STereoLitography Tessellation Language

UFF – Universidade Federal Fluminense

YAG - Yttrium Aluminum Garnet

Y_2O_3 – Ítria

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Relação entre K e n na equação de Ostwald.....	36
Tabela 3.2 - Mecanismos de transporte de matéria na sinterização.....	56
Tabela 4.1 – Características físicas e químicas do pó de alumina (Al_2O_3).....	60
Tabela 4.2 – Ciclo de sinterização utilizado na análise dilatométrica.....	69
Tabela 4.3 – Cronograma de sinterização adotado neste trabalho para amostras de Al_2O_3	71
Tabela 5.1 – Valores de K e n estabelecidos para a tinta de Al_2O_3	80
Tabela 5.2 – Peso dos moldes e tintas nos parâmetros iniciais e finais dos testes de secagem.....	85
Tabela 5.3 – Parâmetros de rede da amostra de Al_2O_3 deste estudo.....	96
Tabela 5.4 – Propriedades mecânicas de cerâmica a base de alumina.....	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Sistematização comparada da manufatura aditiva e manufatura subtrativa. a) processo de fabricação subtrativa e, b) processo de fabricação aditiva.....	29
Figura 3.2 – Equipamento de <i>Robocasting</i>	31
Figura 3.3 – Processo de Impressão 3D para Materiais Cerâmicos.....	31
Figura 3.4 – Deposição de tinta cerâmica para obtenção de peça.....	32
Figura 3.5 – Materiais viscosos: Newtoniano (vermelho), pseudoplástico (azul), dilatante (verde), plástico de Bingham (roxo). a) tensão de cisalhamento versus deformação. b) viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento.....	35
Figura 3.6 – Classificação dos fluidos de acordo com seu comportamento reológico.....	36
Figura 3.7 – Comportamento pseudoplástico da redução da resistência ao escoamento em virtude da força aplicada.....	38
Figura 3.8 – Fenômeno da dilatância.....	38
Figura 3.9 – Representação esquemática do transporte de água para fora do corpo poroso através de calor e transferência de massa.....	43
Figura 3.10 – Curva de secagem padrão de corpo cerâmico a verde plotado a partir da perda de massa em função do tempo.....	45
Figura 3.11 – Representações esquemáticas dos estágios de secagem em um corpo poroso.....	46
Figura 3.12 – Representação esquemática do sistema partícula-água durante a retração.....	47
Figura 3.13 – Esquema do modelo de decomposição térmica, onde a interface ligante-vapor está a uma distância L da superfície do compacto.....	50
Figura 3.14 – Estágios da secagem e remoção do ligante. (a) molhado; (b) parcialmente seco; (c) completamente seco.....	50

Figura 3.15 – (a) Sinterização em fase líquida e (b) Sinterização no estado sólido.....	52
Figura 3.16 – Esquemas de dois caminhos possíveis pelos quais uma coleção de partículas pode reduzir sua energia. (a) Densificação seguida por (b) crescimento do grão. Nesse caso, o compacto encolhe. (c) <i>Coarsening</i> , onde os grãos grandes crescem às custas dos menores.....	53
Figura 3.17 – a) Estágio inicial do modelo de sinterização representado por esferas em contato tangencial. (b) Próximo ao final do estágio inicial; esferas começaram a se aglutinar. (c) Estágio intermediário; partículas se aproximam levando à retração da peça. (d) Estágio final; poros isolados.....	55
Figura 3.18 – Seis mecanismos distintos podem contribuir para a sinterização de uma massa consolidada de partículas cristalinas: (1) difusão superficial, (2) difusão pela rede (a partir da superfície), (3) transporte de vapor, (4) difusão por contorno de grão, (5) difusão pela rede (a partir do contorno de grão) e (6) fluxo de plástico. Apenas os mecanismos 4 e 6 levam à densificação, mas todos fazem com que os pescoços cresçam e, assim, influenciam a taxa de densificação.....	56
Figura 4.1 – (a) Fluxograma das atividades desenvolvidas neste trabalho com a tinta Al ₂ O ₃ -CMC; (b) Fluxograma das atividades desenvolvidas neste trabalho com a tinta Al ₂ O ₃ -CMC-PEI.....	59
Figura 4.2 – a) Balança de precisão utilizada neste trabalho; b) Barra de agitação magnética, com temperatura de 40° C, utilizada para produzir o gel de CMC. No detalhe o gel sendo produzido.....	62
Figura 4.3 – Do lado esquerdo, gel de CMC, e do lado direito, Al ₂ O ₃ momentos antes da mistura para produzir a tinta cerâmica.....	62
Figura 4.4 – Tinta de Al ₂ O ₃ produzida com 50% em peso de gel CMC e 50% em peso de pó.....	62
Figura 4.5 – Fluxograma do processo produtivo da tinta de Al ₂ O ₃ para extrusão.....	63
Figura 4.6 – Seringa comercial utilizada para simular o equipamento de <i>Robocasting</i>	64

Figura 4.7 – a) Projeto dos moldes para impressão em impressora 3D; b) Moldes produzidos na impressora 3D.....	65
Figura 4.8 – Equipamento de <i>Robocasting</i> utilizado nas preparações dos protótipos.....	67
Figura 4.9 – Representação esquemática dos corpos de prova de alumina produzidos por <i>Robocasting</i> ; (a) bico de extrusão de diâmetro de 0,25 mm e (b) bico de extrusão de diâmetro de 0,41 mm.....	67
Figura 4.10 – Dilatômetro Netzsch DIL 402 C da Universidade Federal Fluminense/Volta Redonda.....	70
Figura 4.11 – Detalhe da acomodação da amostra para realização da dilatometria.....	70
Figura 4.12 – Forno de sinterização FE50RPN.....	71
Figura 4.13 – a) MEV modelo EVO MA 10 da Carl ZEISS utilizado para fazer análises dos pós e, b) MEV TESCAN LYRA3 utilizado para analisar os corpos de provas extrudados e sinterizados.....	72
Figura 4.14 – Representação de trincas do tipo Palmqvist e mediana.....	75
Figura 5.1 – Difratoograma de raios X do pó de partida de Al ₂ O ₃	76
Figura 5.2 – Distribuição do Tamanho de Partículas do pó de Al ₂ O ₃ utilizados neste trabalho.....	77
Figura 5.3 – Micrografia do pó de Al ₂ O ₃ como recebido em diferentes ampliações.....	78
Figura 5.4 – Comparativo entre curva de Viscosidade em relação a Taxa de Cisalhamento da tinta de Al ₂ O ₃ contendo gel de CMC.....	79
Figura 5.5 – Varredura de tensão de cisalhamento para a tinta de Al ₂ O ₃ -CMC.....	80
Figura 5.6 – (a) Curvas de fluxo de suspensões de alumina com 50% vol de sólidos na ausência (SA) e presença de 0,5% em peso de CMC (SA + CMC) e tintas correspondentes na presença de diferentes quantidades de PEI (SA + CMC +% PEI); (b) varredura de amplitude de tintas de alumina contendo diferentes quantidades de PEI.....	82

Figura 5.7 – Amostras extrudadas manualmente com seringa; a) tinta sendo extrudada; b) amostra impressa.....	83
Figura 5.8 – Tintas de alumina fabricadas com teores distintos de CMC – (a) 1,5% de CMC; (b) 2% de CMC e (c) 3% de CMC.....	84
Figura 5.9 – Filamentos de Al ₂ O ₃ extrudados. 1) superfícies com trincas; 2) superfície sem trincas.	84
Figura 5.10 – Curvas de perda de umidade em função do tempo: (moldes abertos e fechados; 20 e 40 °C).....	87
Figura 5.11 – Perfil de retração e empenamento após secagem a 20 ou 40 °C: a) vista superior das amostras após 180 h de secagem; b) vista lateral da amostra seca a 20°C; c) vista lateral da amostra seca a 40°C; d) representação esquemática da diferença de empenamento entre as duas temperaturas.....	89
Figura 5.12 – a) Empenamento em função do tempo de secagem; b) Correlação entre perda de umidade e taxa de empenamento (WR) e tempo de secagem nas primeiras 24h a 20°C, e c) 40°C.....	90
Figura 5.13 – Curva de dilatométrica típica do Al ₂ O ₃ -H ₂ O-CMC durante a pré- sinterização das amostras de cerâmica verde.....	92
Figura 5.14 – Densidade relativa das amostras sinterizadas obtidas para tinta de alumina ou amostras compactadas.....	93
Figura 5.15 – Densidade relativa das amostras Al ₂ O ₃ -CMC-PEI sinterizadas e re- sinterizadas em condições distintas. Comparativamente, a densidade relativa de cerâmicas Al ₂ O ₃ sinterizadas a 1600°C-2h, obtidas com extrusão manual (1,00mm) e por compactação são apresentadas.....	94
Figura 5.16 – Padrão XRD da cerâmica Al ₂ O ₃ sinterizada, (a) 1610°C por 2h e, (b) 1610°C por 6h.....	96
Figura 5.17 – Seção transversal de amostra de Al ₂ O ₃ obtidas por Robocasting, sinterizadas a 1600°C - 2h (Bico de extrusão de Ø 0,25mm).....	97

Figura 5.18 – Detalhes das superfícies externas das amostras de Al ₂ O ₃ obtidas por <i>Robocasting</i> , sinterizadas a 1600°C - 2h (Bico de extrusão de Ø 0,25mm).....	98
Figura 5.19 – Seção transversal de amostra de Al ₂ O ₃ obtidas por <i>Robocasting</i> , sinterizadas a 1600°C - 2h (Bico de extrusão de Ø 0,41mm).....	99
Figura 5.20 – Detalhes das superfícies externas das amostras de Al ₂ O ₃ obtidas por <i>Robocasting</i> , sinterizadas a 1600°C - 2h (Bico de extrusão de Ø 0,41mm).....	100
Figura 5.21 – Microestrutura das amostras Al ₂ O ₃ -CMC-PEI sinterizadas a 1600°C - 2h (Ø 0,25mm).....	102
Figura 5.22 – Microestrutura das amostras Al ₂ O ₃ -CMC-PEI sinterizadas a 1600°C - 2h (Ø 0,41mm).....	103
Figura 5.23 – Micrografias de cerâmicas de Al ₂ O ₃ (bico de extrusão Ø0,25mm) obtidas por <i>Robocasting</i> e re-sinterizadas a 1610°C- 0 h.....	104
Figura 5.24 – Micrografias de cerâmicas de Al ₂ O ₃ (bico de extrusão Ø 0,25mm) obtidas por <i>Robocasting</i> e re-sinterizadas a 1610°C- 2 h.....	105
Figura 5.25 – Micrografias de cerâmicas de Al ₂ O ₃ (bico de extrusão Ø0,25mm) obtidas por <i>Robocasting</i> e re-sinterizadas a 1610°C- 6h.....	105
Figura 5.26 – Micrografias de cerâmicas de Al ₂ O ₃ (bico de extrusão Ø 0,41mm) obtidas por <i>Robocasting</i> e re-sinterizadas a 1610°C- 0h.....	106
Figura 5.27 – Micrografias de cerâmicas de Al ₂ O ₃ (bico de extrusão Ø 0,41mm) obtidas por <i>Robocasting</i> e re-sinterizadas a 1610°C- 2h.....	106
Figura 5.28 – Micrografias de cerâmicas de Al ₂ O ₃ (bico de extrusão Ø 0,41mm) obtidas por <i>Robocasting</i> e re-sinterizadas a 1610°C- 6h.....	107
Figura 5.29 – Curvas de distribuição de tamanhos de grãos de Al ₂ O ₃ para os diferentes grupos de amostras re-sinterizadas em diferentes condições.....	107
Figura 5.30 – Tamanho médio de grãos de Al ₂ O ₃ re-sinterizadas a 1610°C em função do tempo de patamar de isoterma.....	108

Figura 5.31 – Dureza Vickers das tintas de Al_2O_3 extrudadas e Al_2O_3 compactada, sinterizadas a 1600°C em tempos distintos.....	110
Figura 5.32 – Tenacidade a Fratura das tintas de Al_2O_3 extrudadas e Al_2O_3 compactada, sinterizadas a 1600°C em tempos distintos.....	110
Figura 9.1 – Micrografia de Al_2O_3 ($1600^\circ\text{C} - 0\text{h}$) utilizada para análise do tamanho de grão no <i>ImageJ</i> ; (a) bico de impressão de 0,25mm; (b) bico de impressão de 0,41mm; (c) Imagem gerada pelo <i>ImageJ</i> com todos os grãos contabilizados (0,25mm); (d) 0,41mm.....	129

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Com o avanço das tecnologias de produção, a indústria de manufatura tem se tornado cada vez mais competitiva, sendo necessário desenvolver técnicas que permitam obter os mesmos resultados, ou ainda melhores, não só a velocidades mais rápidas, mas também com um número menor de recursos (LOPES, 2018). As indústrias da área dos materiais não são exceção, procurando também desenvolver técnicas que se incluam nestas características. Assim, têm sido feitos diversos estudos no âmbito da fabricação aditiva, de forma a obter peças 3D diretamente a partir de modelos virtuais. Estas peças são obtidas através da reprodução dos modelos por deposição de sucessivas camadas de material, cujo estado/morfologia (líquido, pó, pasta) irá determinar as técnicas possíveis de serem aplicadas. Através dos avanços feitos, tem sido possível uma mais rápida prototipagem bem como a obtenção de peças mais precisas (MINATTI *et al.*, 2009).

A manufatura aditiva (MA), ou também denominada de impressão 3D, vem conquistando um espaço crescente no mercado industrial, incluindo o setor de materiais cerâmicos, e surgiu graças à transformação digital a que se tem assistido e é uma técnica extremamente flexível e capaz de imprimir geometrias complexas com diversos tipos de materiais. De fato, a crescente procura por produtos com características inovadoras exige o desenvolvimento de novas tecnologias de conformação e à medida que o ciclo de vida dos produtos diminui, as empresas são obrigadas a apresentar novos produtos para se manterem competitivas. Dentro do amplo conceito de manufatura aditiva, encontram-se diversas categorias de impressão 3D, uma das mais modernas e promissoras é o *Robocasting*, pois é uma tecnologia em crescente desenvolvimento que se apresenta como sendo um potencial método de conformação para peças principalmente em cerâmica (REIS, 2017).

Robocasting em materiais cerâmicos é uma tecnologia de manufatura aditiva direta, também chamada de *Direct Ink Writing* (DIW), baseada no processo de extrusão de material. Em 2000, Cesarano patenteou e desenvolveu a técnica, que consiste na extrusão controlada por computador de uma suspensão de cerâmica viscosa com alto

carregamento de sólidos através de um pequeno orifício criando filamentos que são colocados em um processo de deposição camada a camada (DAGUANO *et al.*, 2019).

O principal componente de uma tinta cerâmica é o pó cerâmico, componente a partir do qual se pretende obter o produto final. A escolha deste cerâmico deve ser feita de acordo com as propriedades finais pretendidas do produto. As cerâmicas a base de alumina apresentam uma série de propriedades favoráveis a diversas aplicações, tais como: alta dureza, boa resistência ao desgaste, excelente estabilidade contra ataque químico e oxidação e boa estabilidade térmica. Estas propriedades permitem a utilização da alumina como material abrasivo, revestimento de fornos, componentes para implantes ortopédicos e odontológicos, pedras preciosas e aplicações nas áreas espaciais e aeroespaciais (SOUZA, 2013).

1. OBJETIVOS

O objetivo central deste trabalho foi o desenvolvimento e caracterização de pasta (tinta) cerâmica injetável à base de alumina, visando o uso como matéria-prima para impressão 3D por *Robocasting*.

Para validação deste material, os seguintes objetivos específicos foram abordados:

- Avaliação do comportamento reológico da pasta cerâmica;
- Estudo da secagem da pasta cerâmica extrudada, em diferentes temperaturas;
- Avaliação de propriedades físicas e mecânicas de peças cerâmicas prototipadas após sinterização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Manufatura Aditiva

Os processos de prototipagem rápida baseados no princípio camada por camada de manufatura aditiva são definidos na norma ASTM F2792-10 (LAKHDAR *et al.*, 2020; BABU *et al.*, 2015) como o “processo de união de materiais para construir objetos a partir de um modelo tridimensional personalizado (3D), geralmente camada por camada” (ASTM: F 2792-10, 2010), processo este, que vem a ser primeiramente projetado em um modelo virtual *Computer-aided design* (CAD) onde será realizado todo dimensionamento e características do produto. Logo após, é iniciado a produção onde ocorrerá a adição da matéria prima para construção do produto (AIRES *et al.*, 2019). A principal vantagem desses processos está relacionada à flexibilidade para fabricar peças com formas complexas, principalmente aquelas com padrões múltiplos em seu volume. Entre os sistemas de prototipagem rápida que utilizam MA, Sinterização Seletiva a Laser (SLS), Estereolitografia (SLA), Modelagem de Deposição Fundida (FDM) e *Robocasting* são os mais usuais (LAKHDAR *et al.*, 2020; BABU *et al.*, 2015).

A indústria de manufatura tem se voltado para a customização em vez da produção em massa de produtos descartáveis por vários motivos: (i) o aumento da competitividade econômica, (ii) a possibilidade de atender melhor às necessidades individuais do cliente e (iii) reduzir desperdícios e custos em direção a uma economia mais sustentável (FORD E DESPEISSE, 2016). E a manufatura aditiva desempenha um papel importante neste caminho, proporcionando flexibilidade para a produção de projetos complexos, geralmente a um custo reduzido (tempo e material) (NGOA *et al.*, 2018; ABDULHAMEED *et al.*, 2019).

O termo manufatura aditiva define métodos inovadores de fabricação que reduzem consideravelmente o tempo de manufatura de modelos e de partes de protótipos e a taxa de erro no processo produtivo (GARCIA, 2016). De acordo com (INÁCIO *et al.*, 2020), a manufatura aditiva é uma importante tecnologia no contexto de indústria 4.0, que possui foco na produção inteligente, pois tem revolucionado a maneira de produzir peças. Destaca-se como a importância da manufatura aditiva para a indústria

4.0 a possibilidade de uma produção flexível com tempo e custo de desenvolvimento reduzidos, utilizando uma quantidade menor de materiais devido à sua produção camada por camada, diminuindo assim, a sua complexidade, com uma prototipagem rápida e processos de produção descentralizados de forma personalizada com grande variedade de peças no formato desejado (INÁCIO *et al.*, 2020).

O termo indústria 4.0 foi mencionado pela primeira vez, na Feira de Hannover, em 2011, na Alemanha, também conhecido como quarta revolução industrial, envolvendo as principais inovações tecnológicas aplicadas aos processos de produção no campo da automação, tecnologias de controle e informação buscando fortalecer a competitividade da indústria manufatureira alemã (HERMANN, PENTEK E OTTO, 2016). Segundo Zhong *et al.* (2017) a indústria 4.0 combina tecnologias integradas de sistemas de produção com processos de produção inteligentes para preparar o caminho para uma nova era tecnológica que transformará fundamentalmente as cadeias de valor da indústria, cadeias de valor de produção e modelos de negócios.

Nas últimas décadas, a impressão 3D/manufatura aditiva progrediu enormemente, revolucionando os campos de prototipagem rápida e a produção de geometrias complexas (BALTAZAR *et al.*, 2021). As crescentes pesquisas na área trazem avanços quanto aos materiais e técnicas existentes e oferecem alternativas e possibilidades para sua aplicação nos mais variados campos. A popularização e a redução de custos das impressoras, aliadas a maior disponibilidade de *softwares* e projetos *open source* também contribuem para a expansão dessas tecnologias (FERRARI, SANTOS E MEDOLA, 2019).

3.1.1. Vantagens da Manufatura Aditiva

A impressão 3D como método de manufatura aditiva possui capacidades ímpares para produção ou fabricação de peças com formas complexas pela transformação de uma geometria 3D em sequência organizada num plano cartesiano 2D, de espessura controlada que, ao serem empilhadas (sobrepostas), formam as camadas ou “fatias” para o processamento individual, simplificando o processo e permitindo a construção do modelo tridimensional, nesse caso, a “peça” (ARANHA, 2019). O que a difere de

processos produtivos tradicionais baseados na remoção de material ou na deposição de materiais em moldes (OLSSON, HELLSING E RENNIE, 2017). A Figura 3.1 ilustra a diferença entre o processo aditivo e o subtrativo.

Outra característica importante é a capacidade de produção de peças complexas, em pequena escala, utilizando essa tecnologia, o que diminui de forma considerável o tempo de produção. Isso se torna bem evidente na produção de peças que requerem montagens de partes. No processo tradicional seriam produzidas parte a parte e no final do processo ocorreria a montagem já na fabricação aditiva o objeto pode ser produzido de uma única vez (SILVA *et al.*, 2018; OLSSON, HELLSING E RENNIE, 2017).

A capacidade de produzir objetos a partir de um modelo numérico é outra vantagem da fabricação aditiva. Essa característica elimina o uso de moldes na produção e ao mesmo tempo promove uma maior precisão dimensional já que os modelos utilizados são modelados a partir de um *software*. A utilização desses modelos também permite um maior nível de customização dos produtos, podendo atender especificações de cada cliente (SILVA *et al.*, 2018).

Para a produção de uma única peça de geometria complexa por meios convencionais, pode ser necessário o emprego de diversas máquinas, ferramentas específicas e diversos processos de usinagem e de acabamento até o produto final, enquanto, que uma máquina de manufatura aditiva pode produzir a peça em uma única etapa ou em um número significativamente menor de etapas (HOPKINSON, HAGUE E DICKENS, 2005). Independente da tecnologia utilizada as características fundamentais da manufatura aditiva são a redução do número de etapas e processos na fabricação de um objeto, a economia de material e a possibilidade de combinação de inéditas geometrias ou materiais (INÁCIO *et al.*, 2020).

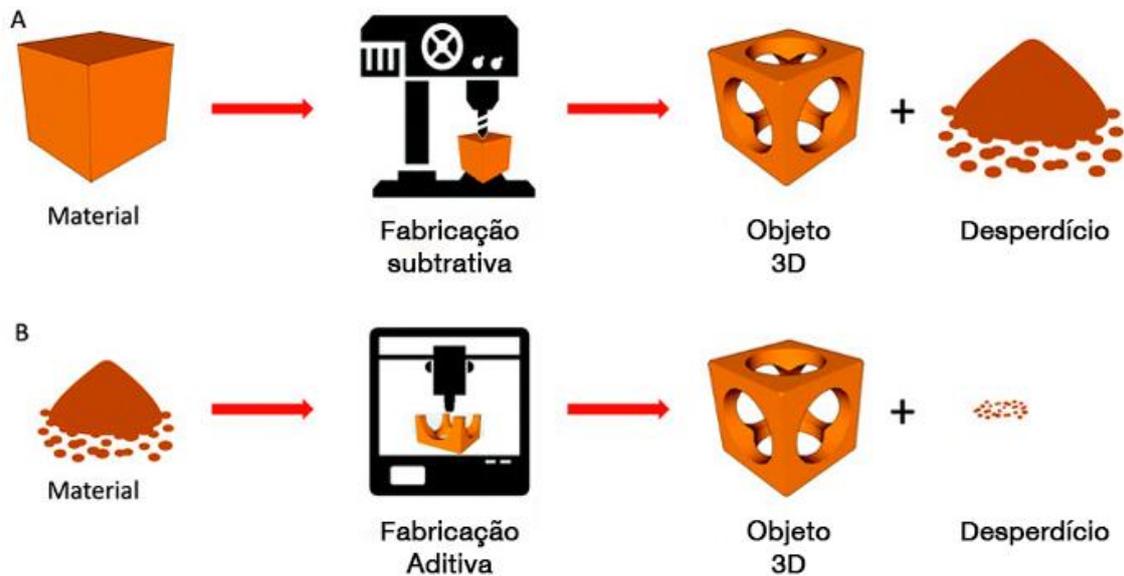


Figura 3.1 - Sistematização comparada da manufatura aditiva e manufatura subtrativa. a) processo de fabricação subtrativa e, b) processo de fabricação aditiva (ENGIPRINTERS, 2022).

3.1.2. Processo de Manufatura Aditiva

De acordo com (VOLPATO *et al.*, 2007), os processos de Manufatura Aditiva seguem basicamente as mesmas etapas para a realização da produção que, de maneira geral, compreendem:

- Modelagem tridimensional da peça em um CAD tridimensional;
- Verificação do arquivo matemático;
- Conversão do modelo CAD 3D (modelo matemático) para o formato STL (este é o tipo de arquivo mais comumente utilizado pela maioria dos sistemas);
- Planejamento do processo para fabricação por camadas, ou Pré-processamento (orientação, definição de suportes, fatiamento, definição da estratégia de preenchimento das fatias);
- Fabricação;
- Pós-processamento ou acabamento (lixamento, limpeza, infiltração, cozimento, pintura, etc.).

Nos processos de manufatura aditiva o formato STL (*Standard Triangulation Language* ou *STereoLitography Tessellation Language*), criado em 1988 pela empresa 3D Systems, se tornou um padrão de fato utilizado em praticamente todos os sistemas de MA atualmente (COSTA, 2011).

3.2. Robocasting

Robocasting, também conhecido como *Direct Ink Writing* (DIW), é uma técnica de manufatura aditiva baseada na extrusão direta de sistemas coloidais consistindo na deposição camada por camada controlada por computador de uma suspensão altamente concentrada (tinta cerâmica) através de um bico no qual a suspensão é extrudada (DAGUANO *et al.*, 2019; CESARANO, BAER E CALVERT, 1997; BALTAZAR *et al.*, 2021; MONFARED *et al.*, 2022; FU Z *et al.*, 2017). Esta técnica tem sido muito explorada na fabricação de estruturas 3D baseadas em biocerâmica porosa para aplicações de engenharia de tecidos (conhecidas como *scaffolds*), onde maiores áreas de superfície específica e porosidade aparente são necessárias para otimizar a resposta biológica entre o material e os tecidos nativos (BRAZETE *et al.*, 2019; DAGUANO *et al.*, 2019; BALTAZAR *et al.*, 2021; BALTAZAR *et al.*, 2022).

A tecnologia *Robocasting* foi desenvolvido por Cesarano *et al.* no Sandia National Laboratories, EUA (CESARANO, KING E DENHAM, 1998), e patenteado em 2000 (CESARANO, 2000). Esta que é uma tecnologia de fabricação cerâmica que não requer moldes. A Figura 3.2 apresenta o desenho de um equipamento de *Robocasting*.

As peças de cerâmica verde são construídas por extrusão de um filamento de pasta/tinta através de um bico controlado por computador instruído por um modelo CAD (FEILDEN *et al.*, 2017). As tintas cerâmicas são extrudadas em camadas sequenciais. Qualquer padrão bidimensional concebível pode ser “escrito” camada por camada em uma forma tridimensional (CESARANO, BAER E CALVERT, 1997; PENG *et al.*, 2018). A Figura 3.3 exemplifica o processo de impressão 3D para materiais cerâmicos.

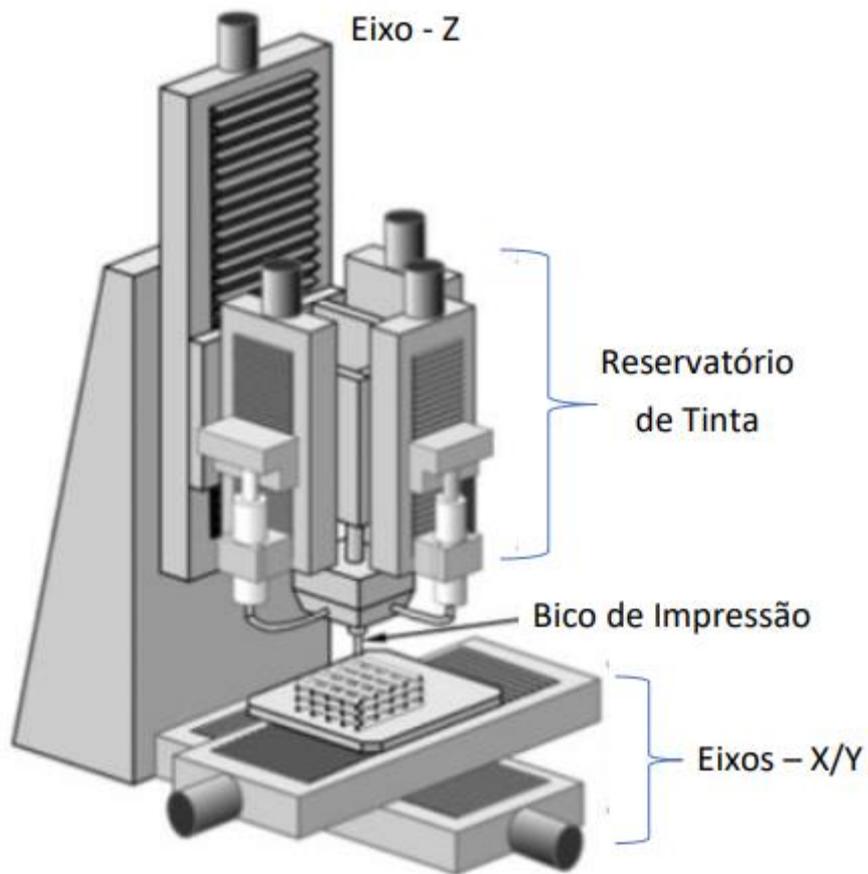


Figura 3.2 – Equipamento de *Robocasting*. Adaptado de LEWIS *et al.*, 2006.

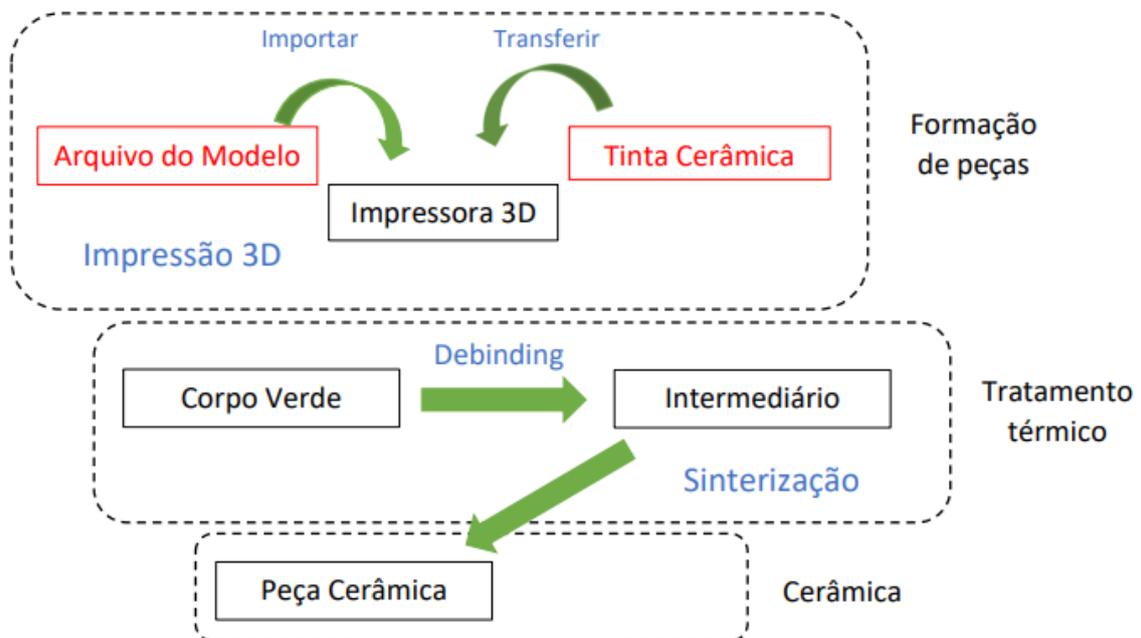


Figura 3.3 – Processo de Impressão 3D para Materiais Cerâmicos. Adaptado de LI, 2020.

Robocasting pode ser usado para construir peças compostas à base de cerâmica com uma variedade de geometrias, possuindo microestruturas inatingíveis por outras tecnologias de produção (FEILDEN *et al.*, 2017; CESARANO, BAER E CALVERT, 1997).

Este processo permite a extrusão de filamentos de suspensões concentradas de cerâmicas, obtendo-se as peças através da deposição de sucessivas camadas, conforme demonstra a Figura 3.4 (LOPES, 2018).

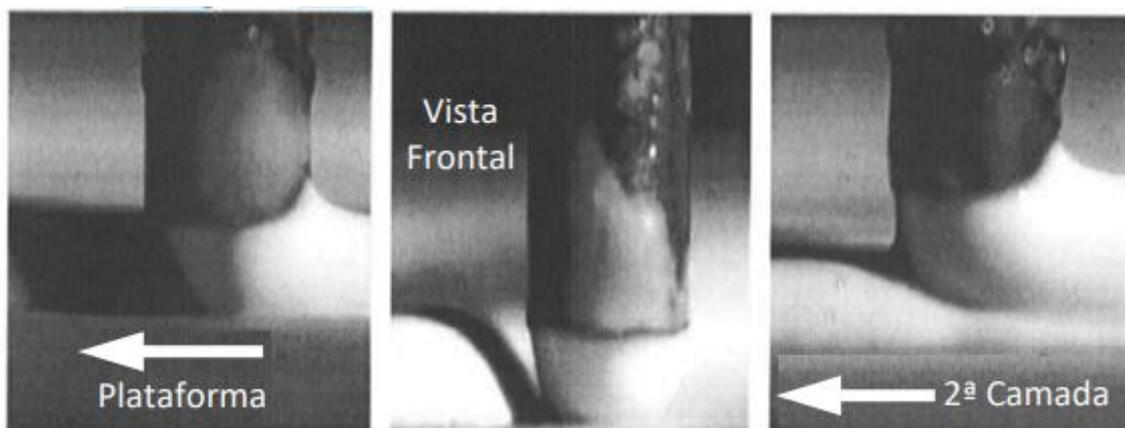


Figura 3.4 – Deposição de tinta cerâmica para obtenção de peça. Adaptado de CESARANO, 1998.

O desafio, entretanto, é desenvolver uma tinta cerâmica que seja adequada para o processo de deposição com uma propriedade de diluição por cisalhamento e capacidade de reter sua forma após a extrusão (LIN *et al.*, 2019). Uma tinta com propriedades reológicas apropriadas para *Robocasting* deve ser capaz de fluir através do bico e ter excelente capacidade de retenção de forma após a deposição (EQTESADI *et al.*, 2013; BALTAZAR *et al.*, 2021). A tinta deve conter, preferencialmente, um teor substancialmente alto de pó cerâmico em comparação com a fase líquida para produzir alta rigidez e, ao mesmo tempo, mostrar uma consistência semelhante a um fluido para fluir através de um pequeno bico (MIRANDA *et al.*, 2005).

O conteúdo sólido da tinta é normalmente entre 50% e 65% em volume. Este alto teor de sólidos evita a formação de trincas nas peças durante a secagem e permite que a tinta retenha sua forma após a deposição (LEWIS, 2004). A literatura reitera que suspensões com alta saturação, superior a 50% em volume, produzem peças com altas taxas de densificação e baixa retração e empenamento (DAGUANO *et al.*, 2019). Baixas quantidades de sólidos cerâmicos, que podem levar a uma alta retração, e secagem

rápida e não uniforme durante o processo de impressão também foram identificadas por reduzir o desempenho estrutural da cerâmica (DECKERS, VLEUGELS E KRUTH, 2014; CHEN Z *et al.*, 2019).

A reologia da tinta é altamente determinada pelas quantidades de partículas de cerâmica e quantidade de aditivos como agentes espessantes. Aumentar ao máximo a carga de sólidos e diminuir os aditivos orgânicos têm sido os principais objetivos, pois reduz a retração e as fissuras nas peças cerâmicas impressas, aumentando a densidade e conseqüentemente o desempenho mecânico (BALTAZAR *et al.*, 2022). A resistência mecânica está diretamente relacionada aos defeitos decorrentes do processo de impressão, bem como à orientação da peça quanto ao sentido de impressão (BALTAZAR *et al.*, 2021).

De acordo com Cesarano (1998), em geral, uma pasta para *Robocasting* deve atender a três critérios:

- 1) deve ser pseudoplástico o suficiente para fluir através de um pequeno orifício a taxas de cisalhamento modestas;
- 2) deve-se configurar em uma massa não fluida após a dispensação; e
- 3) deve ser capaz de "aceitar" camadas múltiplas sem defeitos para formar uma massa uniforme.

Propriedades reológicas das tintas e parâmetros de impressão, como padronização de preenchimento, velocidade de impressão e diâmetros de bocal são exemplos de aspectos potenciais que podem ser ajustados para obter cerâmicas de alta densidade por tecnologias baseadas em extrusão (BALTAZAR *et al.*, 2021; PENG *et al.*, 2018b).

Além disso, as propriedades das tintas, o tamanho do bico usado no processo de extrusão e o diâmetro do filamento inerente podem afetar fortemente a qualidade da superfície das peças impressas, bem como o desempenho estrutural final (BALTAZAR *et al.*, 2022). Quando um equilíbrio adequado dessas variáveis é alcançado, o *Robocasting* pode ser usado para fazer corpos cerâmicos complexos que se sinterizam em peças relativamente resistentes e densas (CESARANO, 1998).

Como a cerâmica para *Robocasting* não é um processo de Manufatura Aditiva de uma etapa, o corpo verde resultante precisa passar por um processo de remoção para

queimar os aditivos orgânicos e um subsequente processo de sinterização para densificar as estruturas (PENG, ZHANG E DING, 2018).

3.3. Estudo da Reologia

Reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria por meio da análise, entre outras, das respostas (na forma de deformações ou tensões) de um material sujeito à aplicação de uma tensão ou de uma deformação. A matéria pode estar no estado líquido, sólido ou gasoso (BRETAS E D'ÁVILA, 2005).

3.3.1. Viscosidade

As moléculas dentro de um fluido não têm posições definidas como os átomos dentro de um sólido. Como consequência, quando submetido a uma tensão de cisalhamento, ele escoar (deformação irreversível), enquanto um material sólido se deforma como uma mola (deformação elástica) devido às ligações interatômicas (PAPANICOLAOU E ZAOUTSOS, 2019). No entanto, um material viscoso oferece alguma resistência ao fluxo, chamada viscosidade, que decorre do atrito interno entre camadas adjacentes de fluido que estão em movimento relativo (DEL-MAZO-BARBARA E GINEBRA, 2021).

Viscosidade é a medida da resistência interna ou fricção interna de uma substância ao fluxo quando submetida a uma tensão. Quanto mais viscosa a massa, mais difícil de escoar e maior o seu coeficiente de viscosidade (APOSTILA DE REOLOGIA-USP, 2021)

3.3.2. Efeito da Taxa de Cisalhamento na Viscosidade: Materiais Newtonianos, Pseudoplásticos e Dilatantes

O fluxo de um fluido é oposto pelo atrito entre camadas adjacentes em movimento relativo e, portanto, é necessária uma força para sustentar o fluxo de fluido (DEL-MAZO-BARBARA E GINEBRA, 2021). Ao examinar determinados fluidos sob escoamento cisalhante, Ostwald verificou que estes exibiam comportamentos

diferentes dos previstos por Newton. Os fluidos observados por Ostwald apresentavam uma relação entre a tensão de cisalhamento (τ) versus taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) não linear (BARRA, 2021).

O comportamento do escoamento de um material viscoso é descrito pela lei de potência de Ostwald-de Waele, para a qual a tensão de cisalhamento (τ) é dada pela taxa de cisalhamento (DEL-MAZO-BARBARA E GINEBRA, 2021):

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, K o parâmetro de consistência do fluxo e n o índice de comportamento do fluxo.

Dependendo do valor do índice de comportamento do escoamento, os materiais viscosos podem ser classificados em: Newtonianos, quando $n = 1$ e a viscosidade é constante e independente da taxa de cisalhamento; pseudoplástico ou afinamento, quando $0 < n < 1$; e dilatante ou espessamento de cisalhamento, quando $n > 1$, conforme representado na Figura 3.5 (DEL-MAZO-BARBARA E GINEBRA, 2021).

A Tabela 3.1 demonstra de forma resumida, a relação entre K e n na equação de Ostwald.

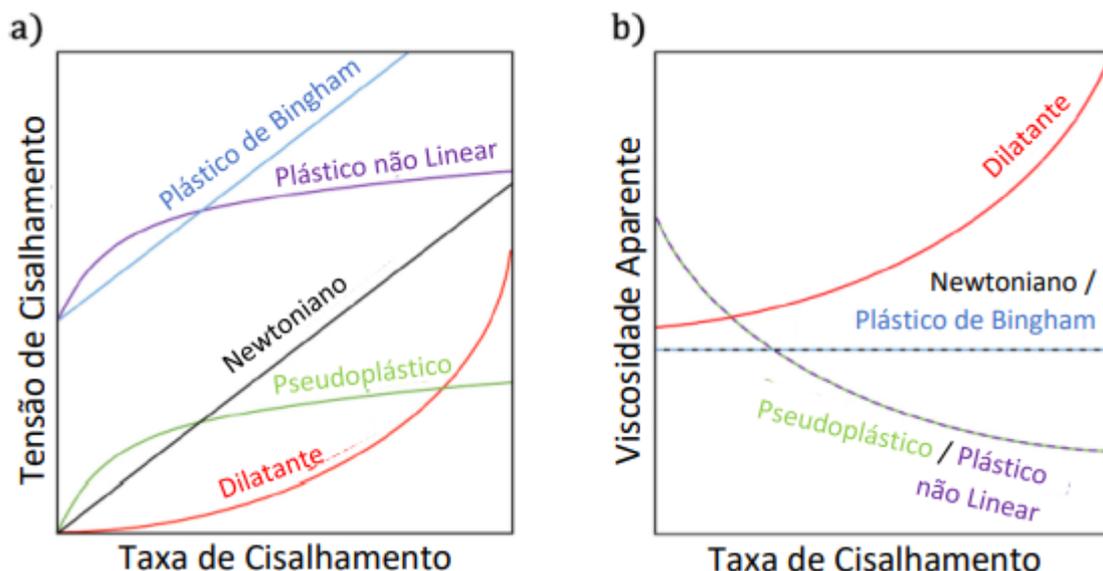


Figura 3.5 - Materiais viscosos: Newtoniano (preto), pseudoplástico (verde), dilatante (vermelho), plástico de Bingham (azul). a) tensão de cisalhamento versus deformação. b) viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento. Adaptado de DEL-MAZO-BARBARA E GINEBRA, 2021.

Tabela 3.1 – Relação entre K e n na equação de Ostwald.

Fluido	K	n
Newtoniano	>0	1
Pseudoplástico	>0	<1
Dilatante	>0	>1

Fonte: Próprio Autor.

3.4. Classificação Reológica

Os fluidos podem ser classificados de acordo com a relação entre a Tensão de Cisalhamento e a Taxa de Deformação. Sendo classificados como newtoniano ou não newtoniano, conforme ilustra a Figura 3.6.

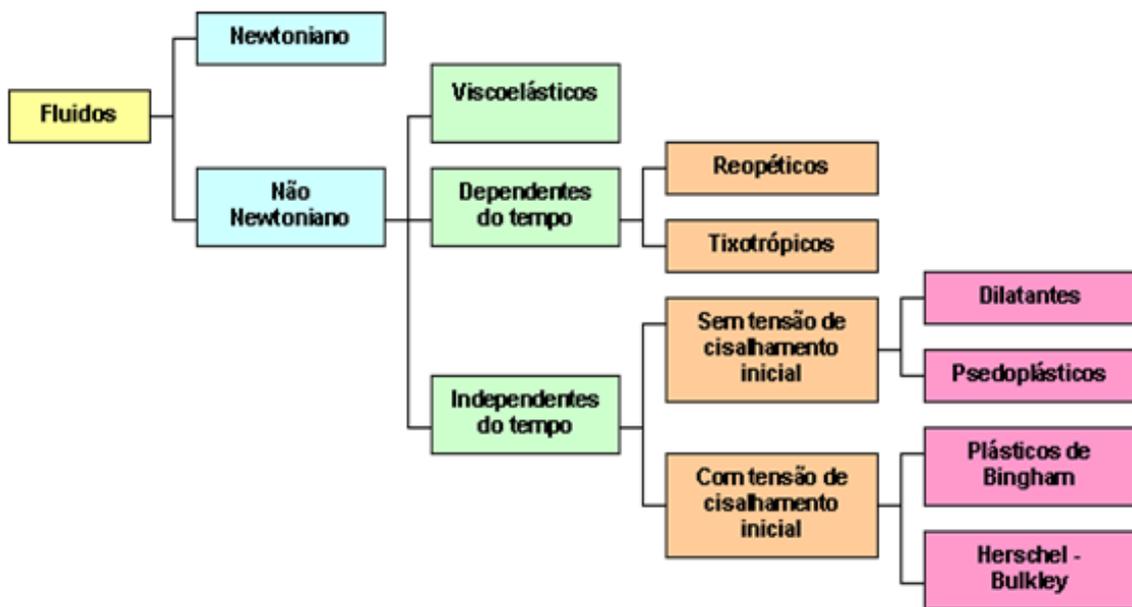


Figura 3.6 – Classificação dos fluidos de acordo com seu comportamento reológico (USP, 2021).

3.4.1. Fluidos Newtonianos

Os fluidos newtonianos são considerados fluidos ideais, pois apresentam propriedades bem definidas e seguem o modelo proposto pela Lei de Newton da viscosidade, equação 3.2. Esses fluidos apresentam uma relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento, ou seja, a viscosidade mantém-se constante com a

variação na taxa de cisalhamento. Como exemplos de fluidos newtonianos, podem-se citar os óleos e soluções de polímeros (FERREIRA *et al.*, 2005).

$$\eta = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde: η é viscosidade, σ tensão de cisalhamento e γ taxa de cisalhamento.

3.4.2. Fluidos Não-Newtonianos

Fluidos que apresentam comportamento diferente dos apresentados pela Lei da Viscosidade de Newton são classificados como fluidos não-Newtonianos (SILVA PH, 2018). Não apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, isto é, os valores da viscosidade mudarão com a variação nos valores da taxa de cisalhamento (FERREIRA *et al.*, 2005). Estes fluidos são classificados conforme o aspecto da curva de fluxo e dependência ou não do tempo (PUCCI, 2018).

A Figura 3.5 ilustra as curvas de escoamento dos fluidos newtonianos e não newtonianos, de acordo com a Tensão de Cisalhamento (τ) e Viscosidade aparente (η).

3.4.3. Fluidos Não-Newtonianos Independentes do Tempo

São fluidos cujas propriedades reológicas independem do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento.

- **Pseudoplásticos**

Em materiais pseudoplásticos a viscosidade diminui à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, Figura 3.5. Isso é frequentemente observado em produtos do cotidiano, como cremes e tintas, cuja viscosidade é muito maior em repouso do que quando aplicados em uma parede ou pele, com alta taxa de cisalhamento. Isso é causado pela interrupção das interações dentro do fluido ou pelo ordenamento das moléculas ou partículas na direção do fluxo a partir de um estado inicial desordenado em repouso (DEL-MAZO-BARBARA E GINEBRA, 2021).

Em repouso apresentam suas moléculas desordenadas, e quando são submetidos a uma tensão, suas moléculas tendem a direcionarem-se na direção da mesma (COSTA, 2017). Esta característica de redução da resistência ao escoamento é representada na Figura 3.7.

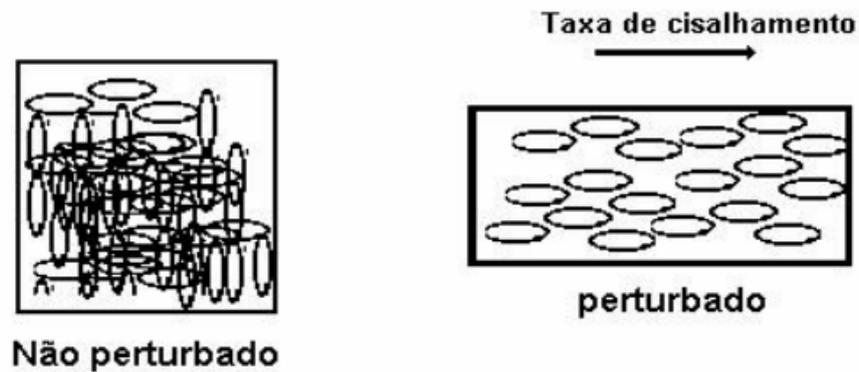


Figura 3.7 – Comportamento pseudoplástico da redução da resistência ao escoamento em virtude da força aplicada (BARRA, 2021).

- **Dilatantes**

Fluidos dilatantes exibem o comportamento oposto, a viscosidade aumenta à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, Figura 3.8. Este efeito raramente é observado em produtos diários, mas pode ser encontrado em suspensões altamente concentradas, por exemplo amido de milho (MURALI, DESHPANDE E KUMAR, 2009; PUCCI, 2018).

Em situação de repouso as partículas estão bem separadas uma das outras, o aumento da taxa de cisalhamento, acarreta na aproximação das partículas, resultando no aumento da resistência ao fluxo (BARRA, 2021).

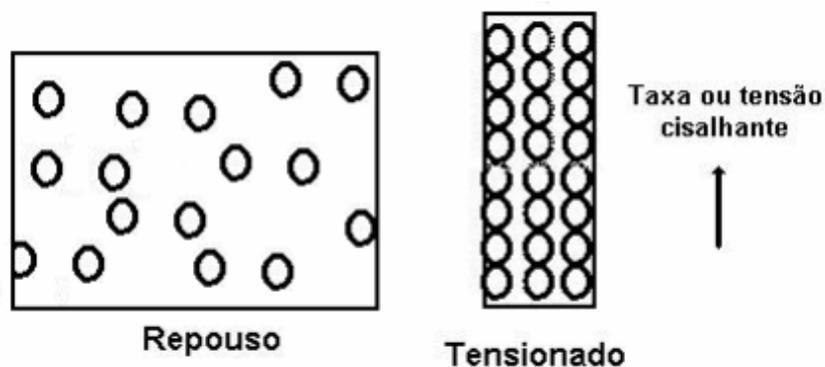


Figura 3.8 – Fenômeno da dilatância (BARRA, 2021).

A Figura 3.5 mostra dois comportamentos adicionais. Alguns fluidos não começam a fluir a menos que a tensão aplicada exceda um certo valor crítico, conhecido como tensão de escoamento (τ_y) (CHEN, 2000). No caso de fluidos plásticos não lineares, o comportamento do escoamento pode ser descrito pelo modelo de Herschel-Buckley, Equação 3.3 (VICENTE, 2012).

$$\tau = \tau_y + k(\dot{\gamma})^n \quad (\text{Equação 3.3})$$

Se eles exibem um comportamento linear newtoniano ($n = 1$) quando a tensão de cisalhamento excede o τ_y , eles são chamados de plásticos de Bingham (DEL-MAZO-BARBARA E GINEBRA, 2021).

3.5. Comportamento Viscoelástico

Muitos fluidos não newtonianos são viscoelásticos, exibindo uma combinação de comportamento elástico (sólido) e viscoso (fluido). Quando uma tensão constante é aplicada, eles sofrem uma deformação instantânea como resultado do estiramento das ligações interatômicas ou intermoleculares, mas também uma deformação dependente do tempo, como resultado do fluxo de átomos ou moléculas. Quando a tensão é removida, apenas a parte elástica da deformação total é recuperada instantaneamente, seguida por uma recuperação progressiva ao longo do tempo do componente viscoso, até um estado de equilíbrio, que pode ser uma recuperação completa ou não (PAPANICOLAOU E ZAOUTSOS, 2019).

A viscoelasticidade é frequentemente estudada aplicando uma pequena tensão oscilatória $\tau(t)$ e medindo a deformação resultante $\gamma(t)$. Em materiais puramente elásticos a tensão e a deformação estão em fase, uma vez que a deformação é instantânea. Em materiais puramente viscosos, há um atraso de deformação de 90 graus (DEL-MAZO-BARBARA E GINEBRA, 2021).

O módulo complexo G^* é calculado dividindo a tensão pela deformação no ensaio oscilatório e representa a resistência do material à deformação. Pode ser decomposto em dois componentes (DEL-MAZO-BARBARA E GINEBRA, 2021):

- o módulo de armazenamento G' que corresponde a $G^* \cdot \cos(\delta)$ e representa o comportamento elástico do material. Está associado ao estiramento elástico das ligações internas, o que resulta em energia de deformação armazenada no material.

- o módulo de perda G'' que corresponde a $G^* \cdot \sin(\delta)$ e representa o comportamento viscoso do material, que surge do atrito interno entre os componentes em um fluido em escoamento e está associado à energia dissipada no processo, que não pode ser recuperado.

Quando G' é maior que G'' o material tem um comportamento tipo sólido, enquanto que quando G'' é maior que G' o material tem um comportamento tipo líquido, o que significa que flui.

3.6. Curva de Secagem e Perda de Massa

Investigar os fenômenos de secagem física em materiais cerâmicos é uma necessidade para otimizar esta etapa e obter amostras de alta qualidade para aplicações industriais enquanto minimizando os custos de secagem. Em outras palavras, uma das chaves no desenvolvimento de processamento cerâmico é melhorar a etapa de secagem (OUMMADI, 2019).

A secagem é a etapa do processo de manufatura de produtos cerâmicos que precede a queima (OUMMADI, 2019) e utiliza uma quantidade apreciável de energia térmica para evaporar a água que foi adicionada durante a fase de moldagem (SILVA LD *et al.*, 2013). Nessa etapa, dependendo da quantidade de água contida nas peças, estas passam por profundas variações dimensionais, o que pode provocar defeitos no produto. Sendo assim, a água contida na peça deve ser removida cuidadosamente e de forma homogênea para minimizar a formação de trincas, deformações e outros tipos de defeitos (BATISTA *et al.*, 2008). A compreensão dos mecanismos envolvidos na secagem permite por exemplo, uma melhor compreensão dos defeitos e da forma de como evitá-los (VIEIRA, FEITOSA E MONTEIRO, 2003). Esta etapa é complicada devido à simultânea e acoplada transferências de calor e massa, frequentemente acompanhadas por variações dimensionais (OUMMADI, 2019; GOMEZ *et al.*, 2020).

É importante que as peças cerâmicas sejam submetidas ao processo de secagem para conferi-las resistência e consistência necessárias durante a etapa de queima (CADÉ *et al.*, 2005). Se a umidade do material não for removida na etapa de secagem, a temperatura extrema no forno irá forçar a saída da água durante o processo de queima, aumentando os riscos de formação de defeitos (ALMEIDA *et al.*, 2014; BARBOSA DA SILVA *et al.*, 2011).

A etapa de secagem requer maior tempo e cuidado quando comparado com outras etapas do processo de produção de produtos cerâmicos (ITAYA *et al.*, 2005). O principal parâmetro para se obter um processo de secagem otimizado é a taxa de secagem (BATISTA *et al.*, 2008). Taxas de secagem mais elevadas encurtam o tempo de processo (ANDRADE *et al.*, 2003), aumentando a produtividade, porém provocam maiores variações de volume nas peças que podem resultar no aparecimento de defeitos. A correta determinação e o controle deste parâmetro em cada instante de tempo do processo podem prevenir rachaduras, fissuras, deformações excessivas e empenamentos (ALMEIDA *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2016). Esta etapa é uma das mais essenciais do processo produtivo, tanto do ponto de vista econômico quanto da qualidade final da peça produzida (SILVA LD *et al.*, 2013).

A temperatura do ar, o conteúdo em água da peça e fluxo de ar são as principais variáveis que influenciam a velocidade de secagem. Durante a secagem existe movimento de água em vapor ou em líquido do interior da peça para a superfície, à medida que a água é extraída da peça. Um dos resultados da secagem é a retração da peça, que em casos extremos pode conduzir a defeitos como fissuras ou distorção da forma (SOARES, 2015).

O objetivo da secagem é o de eliminar a água, utilizada na etapa de conformação, necessária para a obtenção de uma massa plástica (VIEIRA, FEITOSA E MONTEIRO, 2003). Segundo Ali *et al.* (2017), para calcular a perda de massa da amostra (W), utiliza-se a seguinte equação (3.4):

$$W = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Onde, m_0 é massa inicial da amostra, e m , a massa final.

A secagem de materiais cerâmicos é um desafio permanente para a indústria, tendo em vista dois fatores:

- requer um consumo significativo de energia, onde o consumo de energia térmica e elétrica representa, atualmente, uma grande parcela do custo total de produção dessas indústrias (SILVA LD *et al.*, 2013); (DEFRAEYE, 2014). Por exemplo, para fabricação de cerâmica e materiais de construção na França e no Reino Unido, 11% do consumo de energia é devido à operação de secagem (OUMMADI, 2019).
- tensões mecânicas que ocorrem dentro do material durante a secagem podem criar danos no produto final se as condições de secagem não forem cuidadosamente escolhidas e controladas. A maioria dos defeitos de secagem e trincas aparecem devido à remoção de água e retração da peça (OUMMADI, 2019).

3.6.1. Secagem da Cerâmica

Exceto por alguns métodos, a fabricação de produtos cerâmicos, requer a formação da forma básica do corpo com uma pasta ou suspensão sólida/líquida. Portanto, a remoção do excesso de água dentro do corpo é necessária a fim de obter produtos que são suficientemente rígidos para queima em alta temperatura (OUMMADI, 2019; OUMMADI *et al.*, 2020).

Duas formas de água podem ser identificadas durante a secagem: a água ligada, que corresponde às camadas de moléculas de água adsorvidas na superfície do corpo e a água livre, que é a umidade que se move através dos poros sólidos durante a secagem. Essa água não ligada está presente dentro dos poros em dois estados distintos: líquido e/ou vapor (OUMMADI, 2019).

No início do processo de secagem, as partículas de cerâmicas estão separadas umas das outras por uma fina película de água. Com o progresso da secagem e a remoção da água, a separação interpartícula diminui, gerando contrações no material e, conseqüentemente, surgem tensões induzidas pelo processo de secagem (GOMEZ RS *et al.*, 2020). Neste caso, o mecanismo dominante é o fluxo de líquido através dos

poros. Então, à medida que a secagem progride, e particularmente para o caso de um corpo verde quando as partículas param de se aproximar, o líquido que migra para fora do sistema é substituído pelo ar. O mecanismo de difusão de gás agora entra em ação para transportar umidade conforme vapor através dos poros para a superfície da amostra, onde pode ser removido (OUMMADI, 2019).

Durante a secagem, para que haja a evaporação de água da superfície do material ao ambiente, a água deve ser transportada do interior do sólido até a superfície (PARK KJB *et al.*, 2014). Este processo envolve dois tipos de transferência: transferência de calor do ambiente em direção à amostra úmida e transferência de massa da amostra em direção à sua superfície e em seguida, para o ar circundante, Figura 3.9 (OUMMADI, 2019).

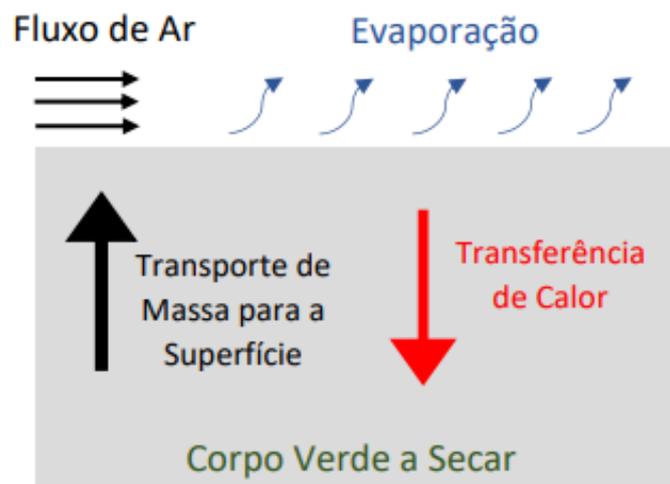


Figura 3.9 – Representação esquemática do transporte de água para fora do corpo poroso através de calor e transferência de massa. Adaptado de OUMMADI, 2019.

O processo de secagem é a principal fonte de defeitos na maioria dos produtos cerâmicos. Se a secagem não for conduzida de forma controlada, diversos tipos de defeitos podem ocorrer durante o processo de secagem, tais como rachaduras, empenamento, descoloração, redução das propriedades mecânicas, entre outros. Em geral, os defeitos oriundos do processo de secagem são devidos a retração do material (GOMEZ RS *et al.*, 2020).

3.6.2. Curvas de Secagem

Dado que o principal objetivo da secagem é a extração de água de um corpo, um dos primeiros meios utilizados para a descrição do processo de secagem é examinar a perda de massa ao longo do tempo (OUMMADI, 2019). Diversos autores relatam que a curva de secagem pode ser dividida em um estágio de taxa constante e um estágio de taxa decrescente (ARAÚJO *et al.*, 2016); (BROSNAN E ROBINSON, 2003; KHALILI *et al.*, 2014).

A Figura 3.10 retrata uma típica curva de secagem plotada a partir da perda de massa em função do tempo. Observa-se que a mesma é dividida em 3 períodos distintos:

- No primeiro período (A - B), o teor de umidade diminui linearmente no início da secagem. Este período é chamado de período de taxa constante (CRP), porque a inclinação da curva de perda de massa é essencialmente constante (OUMMADI, 2019). A taxa de evaporação da água contida no produto a ser secado independe do teor de umidade (GOMEZ RS *et al.*, 2020).
- No segundo período (B), a taxa de secagem diminui, entrando em um regime chamado de período de taxa decrescente (FRP). Além disso, na maioria dos casos, dependendo do tipo de material e das condições de secagem, o período da taxa decrescente pode ser dividido em dois períodos. O primeiro período exibe uma proporcionalidade entre a taxa de secagem e o conteúdo de umidade (B - C), e o segundo período corresponde a extração dos últimos vestígios de teor de umidade do material (C - D) (OUMMADI, 2019).

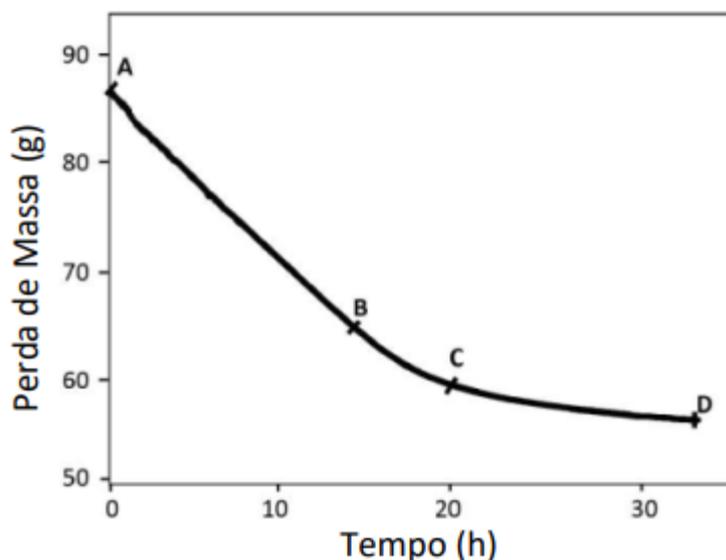


Figura 3.10 – Curva de secagem padrão de corpo cerâmico a verde plotado a partir da perda de massa em função do tempo. Adaptado de OUMMADI, 2019.

Quando a curva da taxa de secagem atinge o ponto D, Figura 3.10, significa que a transferência líquida de umidade do produto para o meio de secagem é nula e, conseqüentemente, o equilíbrio é atingido (GOMEZ RS *et al.*, 2020).

A evolução do processo de secagem geralmente é evidenciada pelas curvas de secagem. O teor de umidade no ponto B na Figura 3.10 é conhecido como o teor crítico de umidade (M_c). Durante a secagem, a retração ocorre continuamente até a umidade crítica (M_c). Abaixo de M_c , a retração é insignificante e o balanço de massa é alcançado durante este período (KHALILI *et al.*, 2014). Além de ser o ponto de transição entre o estágio de taxa constante e o estágio de taxa decrescente, o ponto B é caracterizado pela redução significativa do fenômeno de retração do produto a ser secado. Assim, a água deve ser removida de forma lenta e homogênea para evitar a retração diferencial, que pode levar a tensões internas do material, resultando na formação e posterior propagação de trincas (RAHAMAN, 2003). Por isso, quando o produto cerâmico ultrapassa o ponto B, a secagem pode ser conduzida sem medo de produzir grandes deformações, trincas, empenamentos ou outros tipos de falhas provenientes do processo de secagem (BROSNAN E ROBINSON, 2003; KHALILI *et al.*, 2014).

As representações esquemáticas da distribuição de água em um corpo poroso durante a secagem são mostradas na Figura 3.11. Estas representações estão relacionadas às mudanças na taxa de secagem discutidas neste capítulo.

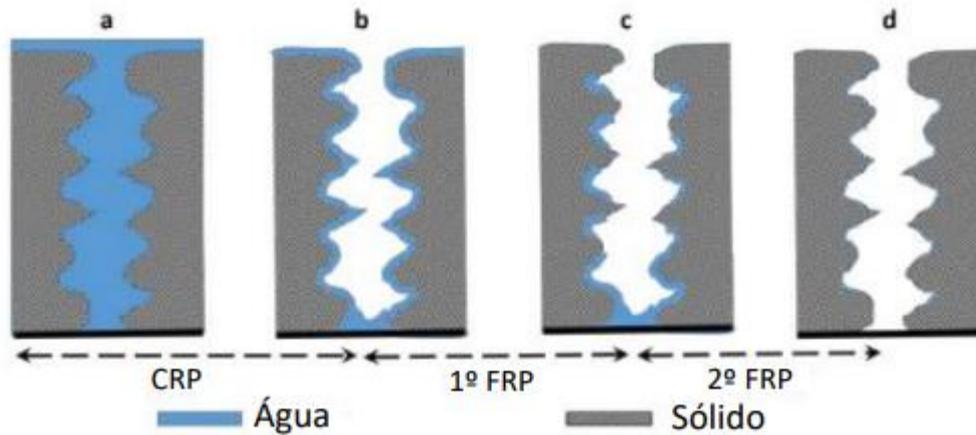


Figura 3.11 – Representações esquemáticas dos estágios de secagem em um corpo poroso.
Adaptado de OUMMADI, 2019.

3.6.3. Estágios de secagem

- Período de taxa constante (CRP)

Durante este primeiro período, a superfície é coberta por uma película contínua de água e a evaporação da água ocorre na superfície do corpo. Quando a água evapora da superfície, as forças capilares garantem o fluxo de água do interior do corpo para a superfície. Portanto, os filmes líquidos em torno das partículas diminuem em espessura e partículas se aproximam umas das outras. Nesta situação, o volume de água evaporado é acompanhado diretamente por uma diminuição significativa do volume aparente do corpo. A Figura 3.12 ilustra um sistema simplificado de água corporal verde durante o primeiro estágio de secagem (OUMMADI, 2019).

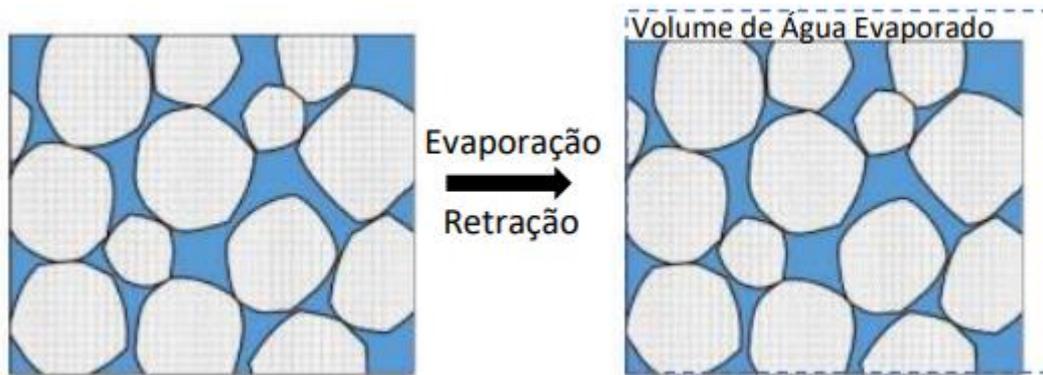


Figura 3.12 – Representação esquemática do sistema partícula-água durante a retração.
Adaptado de OUMMADI, 2019.

A magnitude do primeiro estágio de secagem depende das diferenças de temperatura e de umidade relativa entre o ar de secagem e a superfície úmida do sólido. Além disso, depende da área do material exposta ao ar de secagem, da geometria e dos coeficientes de transferência de calor e massa (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Se a secagem é acelerada de forma demasiada no primeiro estágio de secagem, ocorrerá deformação indesejada, formação de rachadura e outras falhas que reduzem significativamente a qualidade do material pós-secagem (LTAYA E HASATANI, 1996). Dessa forma, no período de taxa constante é comum empregar as mais baixas temperaturas (GOMEZ RS *et al.*, 2020).

- Período de 1ª taxa decrescente (1st FRP)

Este período é caracterizado por uma proporcionalidade entre a taxa de evaporação e o tempo de secagem (B - C na Figura 3.10) A retração cessa, mas uma parte da evaporação ainda ocorre na superfície, mesmo que isso não esteja mais se comportando como uma superfície de água livre. De agora em diante até o final da secagem, a temperatura na superfície do corpo aumenta. A água evaporada é substituída por ar. Conseqüentemente, a água evapora, além da evaporação superficial, dentro poros insaturados e o vapor é transportado por difusão gasosa (OUMMADI, 2019).

- Período de 2ª taxa decrescente (2nd FRP)

No segundo período de taxa decrescente, a água residual nos capilares e a água da superfície é totalmente removida (BROSNAN E ROBINSON, 2003). Desta forma, a evaporação passa a ocorrer dentro do sólido e o vapor atinge a superfície por difusão através dos poros (GOMEZ RS *et al.*, 2020); (OUMMADI, 2019).

3.6.4. Tensões Provocadas pelo Processo de Secagem

No início do processo de secagem, as partículas de cerâmicas estão separadas umas das outras por uma fina película de água. Com o progresso da secagem e a remoção da água, a separação interpartículas diminui, gerando contrações no material e, conseqüentemente, surgem tensões induzidas pelo processo de secagem (OUMMADI, 2019; GOMEZ RS *et al.*, 2020). Quando a distribuição das tensões não é adequada em partes do material, obtém-se deformações e/ou falhas que podem comprometer a utilização do produto (MIHOUBI *et al.*, 2004; SILVA LD *et al.*, 2013).

De acordo com Almeida *et al.* (2014); Araújo *et al.* (2016); Barbosa da Silva *et al.* (2011); Batista *et al.* (2008); Brosnan e Robinson (2003); Cadé *et al.* (2005); Khalili *et al.* (2014); Silva *et al.* (2016), regiões com maiores gradientes de umidade e temperatura estão mais susceptíveis ao fenômeno de retração e, conseqüentemente, a formação de elevadas tensões que levam ao surgimento de falhas. Além disso, foi observado nestes estudos que os maiores gradientes de temperatura e umidade ocorreram nos cantos (vértices) dos produtos cerâmicos, de tal forma que tais regiões estão mais propensas a formação de rachaduras e fissuras (GOMEZ RS *et al.*, 2020).

3.7. Remoção dos Aditivos

Após a impressão da peça, esta encontra-se ainda em verde, bastante frágil e contém ainda um conjunto de aditivos que anteriormente foram adicionados à pasta cerâmica (REIS, 2017). Para transformar o material da peça conformada no material final, é

necessário proceder a um tratamento térmico em duas etapas: (1) remoção dos aditivos – *debinding* – e (2) ligação das partículas do pó por sinterização (LOPES, 2018).

3.7.1. *Debinding*

A impressão 3D pode facilmente formar o corpo verde dos componentes cerâmicos, porém, as cerâmicas requerem tratamento térmico, consistindo em processos de remoção e sinterização, onde o primeiro remove o ligante e a segunda conecta as partículas inorgânicas para aumentar a densidade dos componentes cerâmicos (HINCZEWSKI, CORBEL E CHARTIER, 1998; PARK, YANG E LEE, 2009).

Dentro do processo de produção de cerâmicas, as etapas de processamento em temperaturas elevadas, como o *debinding* e sinterização, são as mais necessárias (BECHTELER, GIRMSCHIED E KUHL, 2021).

Após o processo de extrusão, a etapa seguinte é a de extração dos ligantes. Este processo de remoção é comumente conhecido como *debinding*, onde os aditivos orgânicos devem ser removidos do corpo verde antes da sinterização (RAHAMAN, 2003; LAKHDAR *et al.*, 2020).

A remoção de uma fração volumétrica da peça é muito complicada e pode causar vários problemas como, por exemplo: trincas e empenamento (LI H *et al.*, 2020). A retirada destes ligantes deve ser de uma maneira lenta e gradual, e as peças obtidas são porosas e frágeis antes da sinterização (LIU L *et al.*, 2007; RAHAMAN, 2003).

O processo de *debinding* é muito influenciado pela taxa de aquecimento, temperatura de aquecimento e atmosfera ambiente durante o processo de tratamento térmico (LI H *et al.*, 2020).

O método mais comumente utilizado é a decomposição térmica, onde o ligante é removido na forma de vapor por aquecimento à pressão ambiente em uma atmosfera oxidante ou não ou sob vácuo parcial. O processo é influenciado por fatores químicos e físicos. Quimicamente, a composição do ligante determina a temperatura de decomposição e os produtos de decomposição. Fisicamente, a remoção do aglutinante é controlada pela transferência de calor para o corpo e transporte de massa dos

produtos de decomposição para fora do corpo, conforme ilustra a Figura 3.13 (RAHAMAN, 2003).

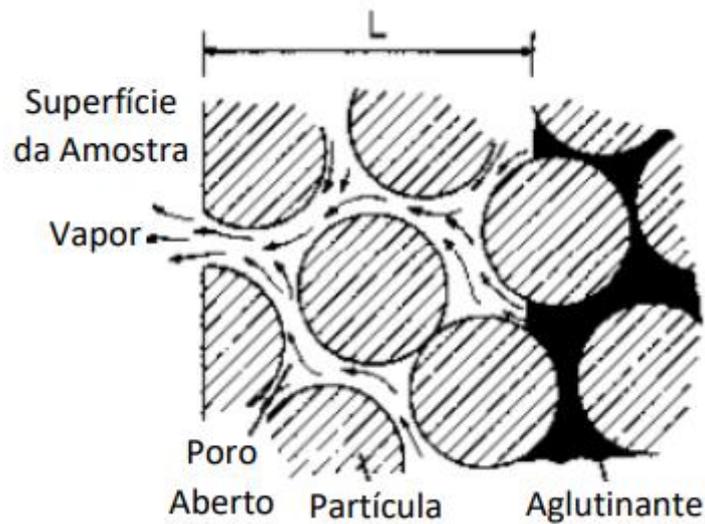


Figura 3.13 – Esquema do modelo de decomposição térmica, onde a interface ligante-vapor está a uma distância L da superfície do compacto. Adaptado de RAHAMAN, 2003.

Em primeiro lugar dá-se a remoção da água, a temperaturas inferiores a 100°C , e a partir de temperaturas entre os $200\text{-}300^{\circ}\text{C}$ já é possível eliminar parte do ligante presente na amostra por evaporação, vide Figura 3.14 (REIS, 2017).

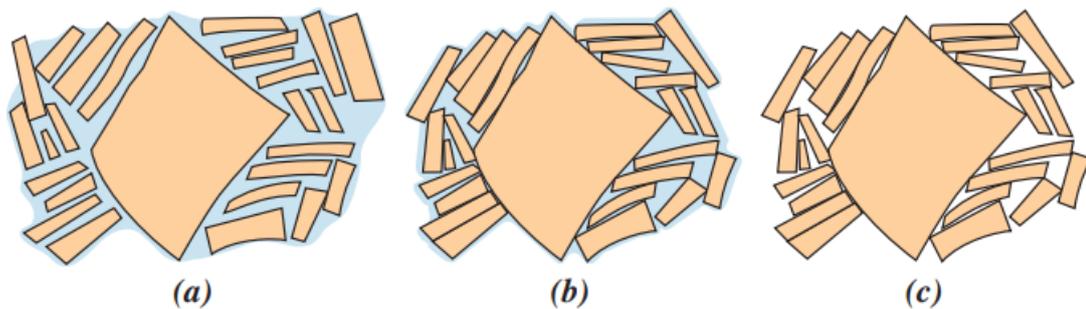


Figura 3.14 – Estágios da secagem e remoção do ligante. (a) molhado; (b) parcialmente seco; (c) completamente seco (CALLISTER E RETHWISCH, 2018).

De acordo com literaturas consultadas (EQTESADI *et al.*, 2014) e (QUÍMICOS, 2018), a temperatura de decomposição do CMC ocorre aproximadamente, na faixa de 250°C a 350°C . Já o PEI, a decomposição ocorre a 250°C (NEDEL'KO *et al.*, 1975).

O processo de *debinding* deve ocorrer de forma controlada. A secagem das regiões internas de um corpo é realizada pela difusão das moléculas de água para a superfície, onde ocorre sua evaporação. Se a taxa de evaporação for maior que a taxa de difusão,

a superfície secará e, conseqüentemente, irá se retrair mais rapidamente que o interior, assim, possibilitando o surgimento de defeitos, tais como trincas ou fissuras (CALLISTER E RETHWISCH, 2018).

3.7.2. Sinterização

A sinterização é o processo pelo qual um pó compacto é transformado em um corpo cerâmico forte e denso após o aquecimento (BARSOUM, 2020). Em uma definição alternativa dada por (HERRING, 1950), sinterização é "entendida como qualquer mudança na forma pela qual uma pequena partícula ou um aglomerado de partículas de composição uniforme sofre quando mantida em alta temperatura." Também podendo ser definida como a remoção dos poros de uma peça cerâmica, previamente conformada, acompanhada por retração da peça, combinada com crescimento e formação de ligações fortes entre partículas adjacentes (LEE, 1994).

O processamento de cerâmicas constitui um desafio devido à sua refratariedade e fragilidade. Poucas cerâmicas são processadas a partir do fundido – as temperaturas de fusão são simplesmente muito altas. Em vez disso, o ponto de início são pós normalmente finos que são moídos, misturados e moldados na forma desejada por uma variedade de processos e, em seguida, tratados termicamente ou queimados para convertê-los em sólidos densos (BARSOUM, 2020).

A sinterização pode ocorrer na presença ou ausência de uma fase líquida. No primeiro caso, é chamada de sinterização em fase líquida, onde as composições e as temperaturas de queima são escolhidas de modo que algum líquido se forme durante o processamento, como mostrado esquematicamente na Figura 3.15a. Na ausência de uma fase líquida, o processo é denominado sinterização no estado sólido, Figura 3.15b (BARSOUM, 2020).

O processo de sinterização no estado sólido ocorre a uma temperatura na faixa de 50% a 75% da temperatura de fusão do material. Por exemplo, a alumina tem temperatura de fusão de 2073°C, conseqüentemente, a temperatura de sinterização é em torno de

1400°C a 1650°C (RAHAMAN, 2003). O processo nesta temperatura favorece a junção das partículas sem atingir sua fusão, não existindo assim, uma fase líquida.

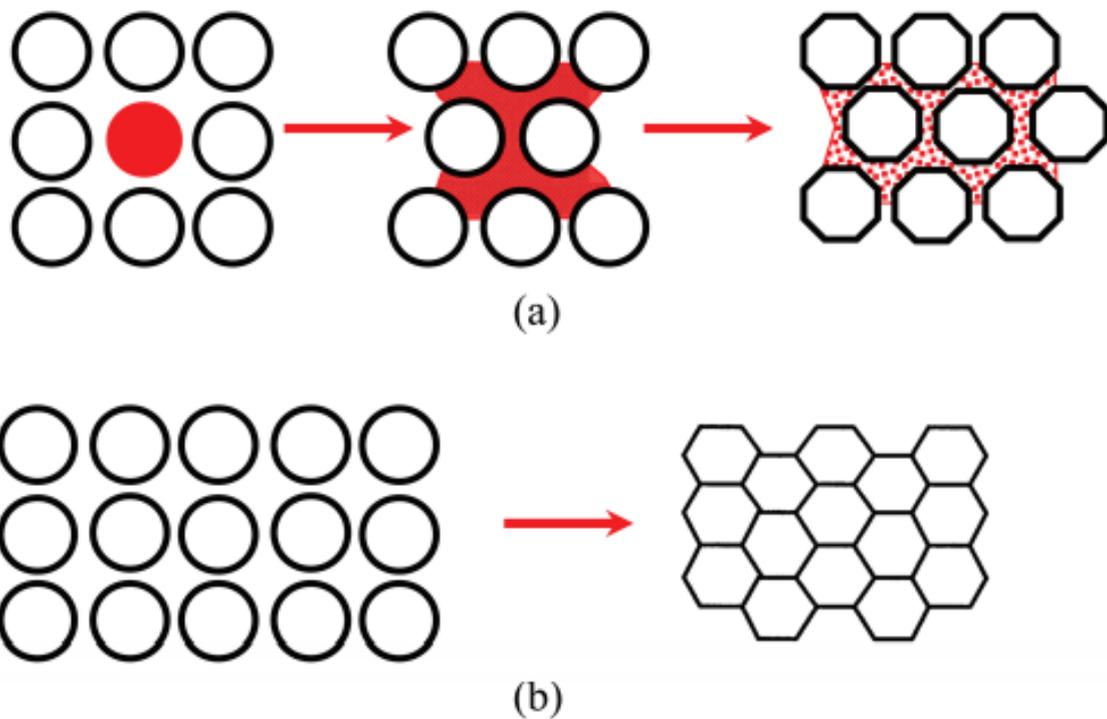


Figura 3.15 – (a) Sinterização em fase líquida e (b) Sinterização no estado sólido (BARSOUM, 2020).

3.7.2.1. Força Motriz para Sinterização no Estado Sólido

De acordo com Ferreira (2021) para a sinterização ocorrer, é necessário a redução da energia de superfície no compacto de partículas. A redução de energia ocorre através de processos que envolvem difusão atômica, que levam a dois fenômenos diferentes:

- Densificação: transporte de materiais para dentro dos poros e consequente diminuição do seu tamanho, podendo ocorrer até a total eliminação desses poros;
- Crescimento de grãos ou poros (*coarsening*): rearranjo de matéria na superfície dos poros, causando arredondamento, sem densificação.

Esses dois mecanismos normalmente são competitivos. A Figura 3.16 ilustra esquematicamente estes fenômenos.

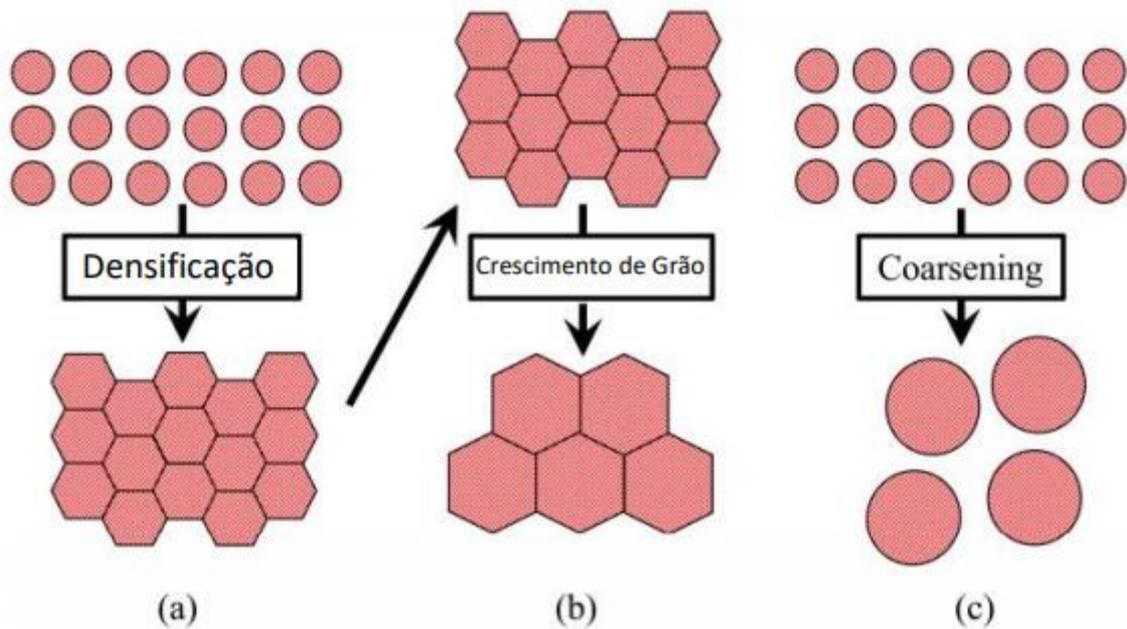


Figura 3.16 - Esquemas de dois caminhos possíveis pelos quais uma coleção de partículas pode reduzir sua energia. (a) Densificação seguida por (b) crescimento do grão. Nesse caso, o compacto encolhe. (c) *Coarsening*, onde os grãos grandes crescem às custas dos menores. Adaptado de BARSOUM, 2020.

Se os processos atômicos que levam à densificação forem dominantes, os poros se tornam cada vez menores e desaparecem com o tempo, levando à retração do compacto. Porém, se os processos atômicos que levam ao *coarsening* das partículas forem mais rápidos, tanto os poros como os grãos aumentam com o tempo (BARSOUM, 2020).

As mudanças que ocorrem durante o processo de sinterização são relacionadas a:

- mudanças no tamanho, número e formato dos grãos;
- mudanças no tamanho, número e formato dos poros, diminuindo a porosidade.

Também podem ocorrer decomposição das matérias-primas, reações químicas, transformações polimórficas, etc (ARANTES, 2021).

3.7.2.2. Estágios da Sinterização

De acordo com Coble (1961), um estágio de sinterização é um “intervalo de mudança geométrica no qual a forma do poro é totalmente definida (como o arredondamento dos pescoços durante o estágio inicial de sinterização) ou um intervalo de tempo durante o qual o poro permanece com forma constante enquanto seu tamanho diminui”. Baseado nisto, são definidos três estágios: um estágio inicial, um intermediário e um final (RAHAMAN, 2003; BARSOUM, 2020).

- Estágio Inicial:

Rearranjo das partículas de pó e formação de uma ligação forte ou pescoço nos pontos de contato entre partículas, Figuras 3.17a e 3.17b; densidade relativa aumenta $\cong 10\%$. Esse crescimento ocorre por difusão, transporte de vapor e fluxo de plástico (RAHAMAN, 2003; LEE, 1994).

- Estágio Intermediário:

Tamanho dos contatos aumenta, porosidade diminui substancialmente e partículas se aproximam levando à retração da peça, Figura 3.17c; contornos de grão (e grãos) são formados e crescem lentamente; densidade relativa pode chegar a $\cong 90\%$; estágio termina quando os poros estão isolados (RAHAMAN, 2003; LEE, 1994).

- Estágio Final:

Os poros que ficaram isolados são eliminados por transporte de massa, do contorno de grão ao poro, lentamente com pouca densificação, Figura 3.17d; tamanho de grão aumenta (RAHAMAN, 2003; LEE, 1994).

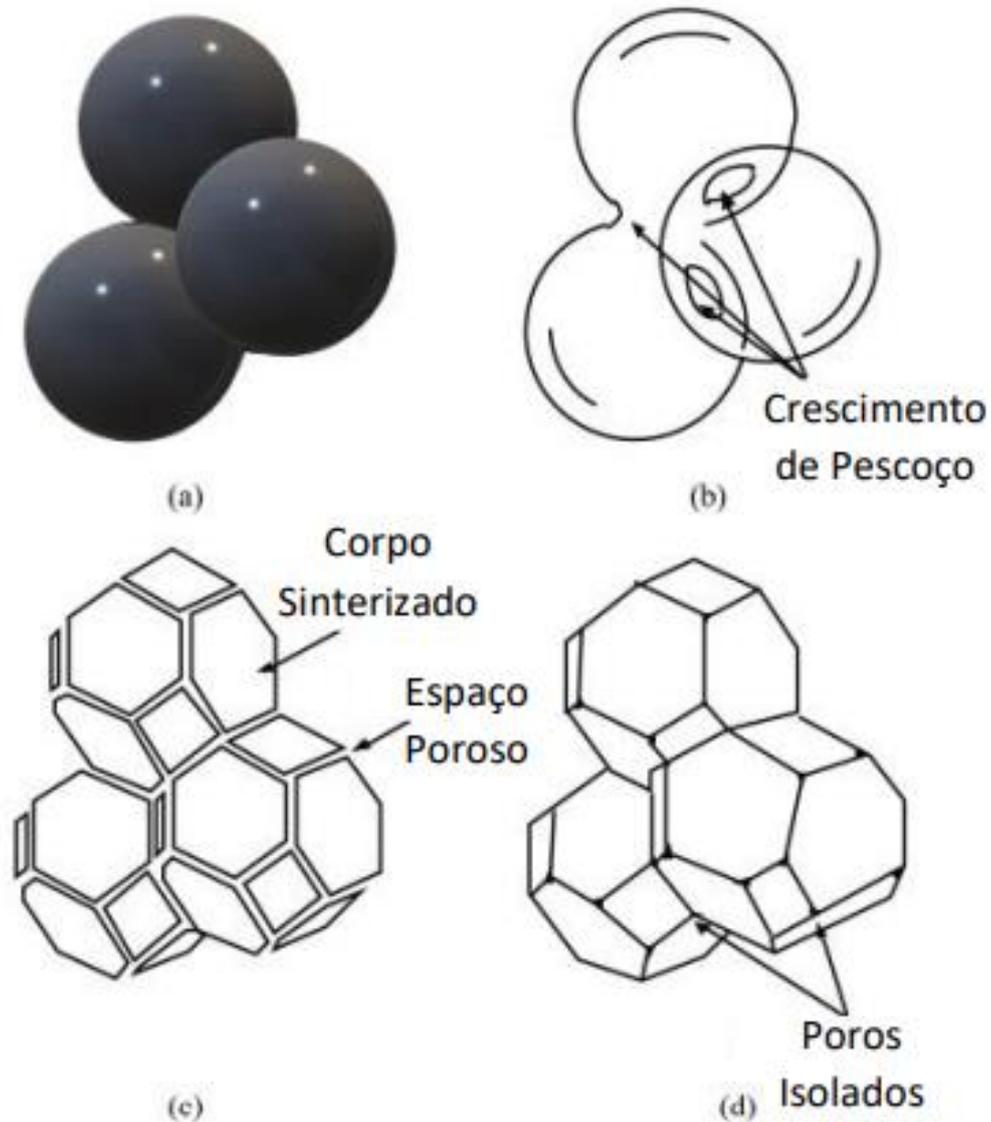


Figura 3.17 - a) Estágio inicial do modelo de sinterização representado por esferas em contato tangencial. (b) Próximo ao final do estágio inicial; esferas começaram a se aglutinar. (c) Estágio intermediário; partículas se aproximam levando à retração da peça. (d) Estágio final; poros isolados. Adaptado de BARSOUM, 2020.

3.7.2.3. Transporte de Matéria

De acordo com (CHIANG, BIRNIE E KINGERY, 1997), os possíveis mecanismos de transporte de matéria durante o processo de sinterização por fase sólida, são demonstrados na Tabela 3.2 e Figura 3.18, segundo (RAHAMAN, 2007).

Tabela 3.2 - Mecanismos de transporte de matéria na sinterização.

Número do Mecanismo	Tipo de Transporte	Fonte de Matéria	Destino da Matéria
1	Difusão Superficial	Superfície	Pescoço
2	Difusão pela Rede	Superfície	Pescoço
3	Transporte de Vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão por Contorno	Contorno de Grão	Pescoço
5	Difusão pela Rede	Contorno de Grão	Pescoço
6	Fluxo de Plástico	Discordâncias	Pescoço

Fonte: (CHIANG, BIRNIE E KINGERY, 1997)

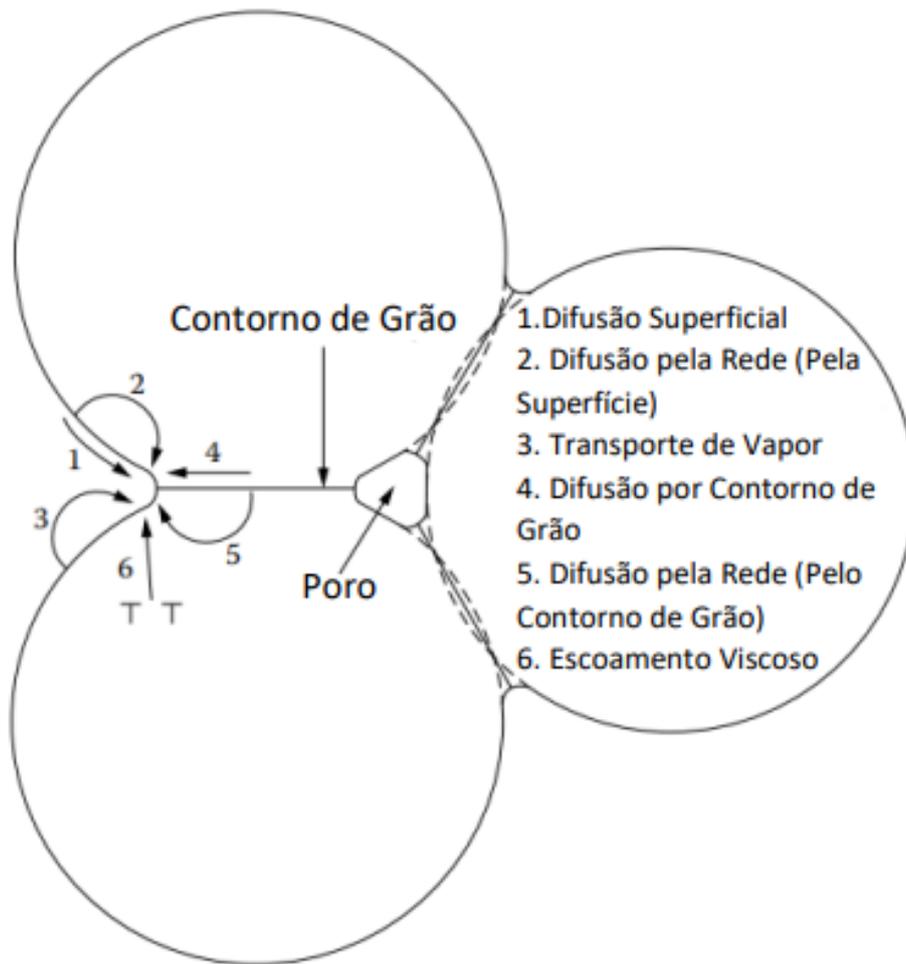


Figura 3.18 - Seis mecanismos distintos podem contribuir para a sinterização de uma massa consolidada de partículas cristalinas: (1) difusão superficial, (2) difusão pela rede (a partir da superfície), (3) transporte de vapor, (4) difusão por contorno de grão, (5) difusão pela rede (a partir do contorno de grão) e (6) escoamento viscoso. Apenas os mecanismos 4 e 6 levam à densificação, mas todos fazem com que os pescoços cresçam e, assim, influenciam a taxa de densificação. Adaptado de RAHAMAN, 2007.

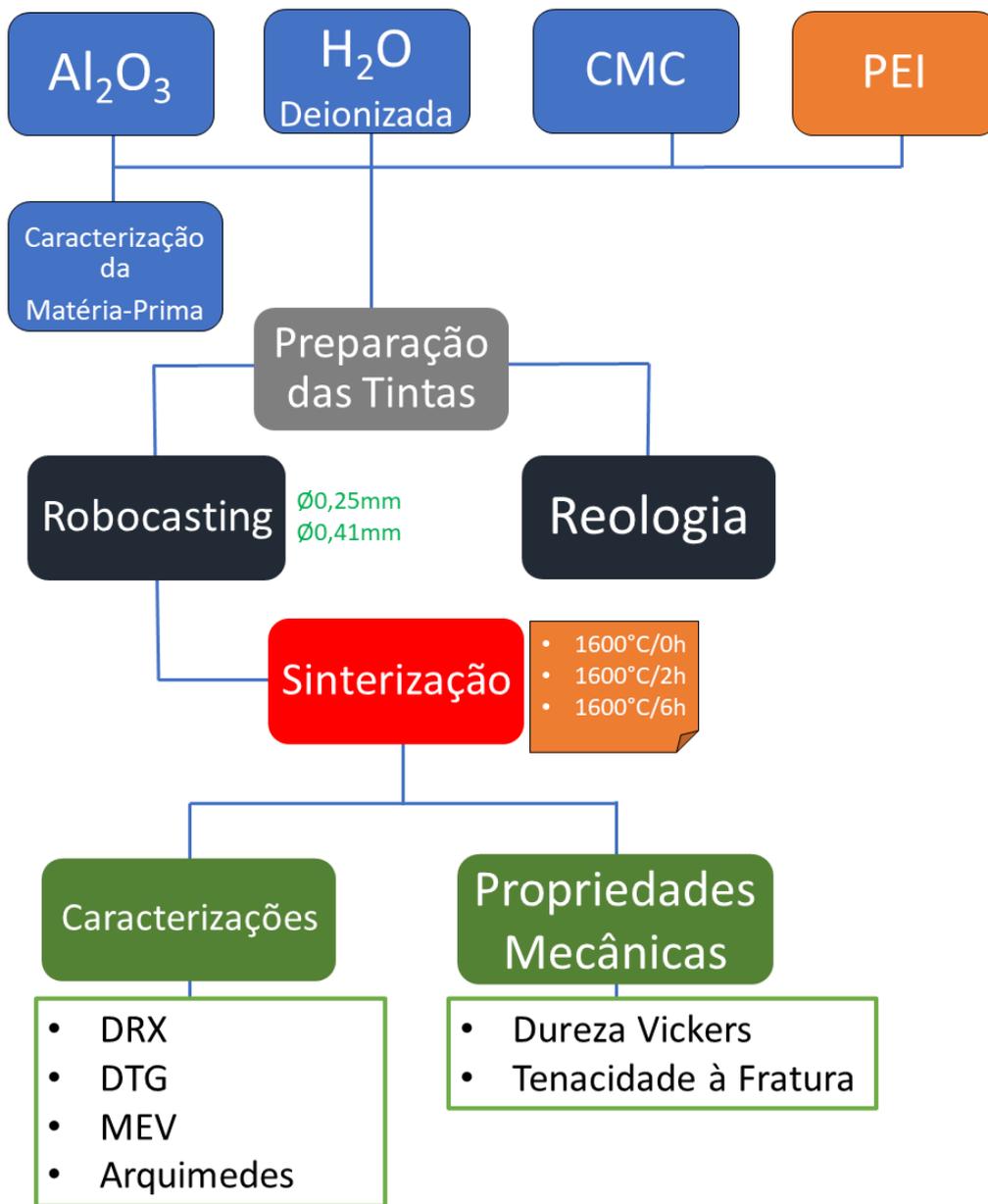
A difusão pela rede ocorre pelo movimento de defeitos pontuais através do interior da rede cristalina. Dependendo do tipo de defeitos, ela pode ocorrer por dois mecanismos principais: mecanismo da vacância ou mecanismo do intersticial. Estas são as mais importantes formas de difusão pela rede. No mecanismo da vacância, um átomo em um ponto normal da rede troca de lugar com um sítio vago. Deve-se notar que, na difusão de vacâncias, o fluxo de vacâncias deve ser compensado por um fluxo igual e oposto de átomos; caso contrário, as vacâncias se acumulariam no cristal, produzindo poros. A formação de poros pode, de fato, ocorrer durante a interdifusão de dois átomos que têm coeficientes de difusão muito diferentes (BARSOUM, 2020); (RAHAMAN, 2003). O mecanismo do intersticial ocorre se os átomos do sistema forem pequenos o suficiente para migrar entre sítios intersticiais da rede cristalina. No caso de difusão por contorno de grão, essas regiões de incoerência cristalográfica e grau de desordem relativamente mais alto (do que no interior das partículas) possuem um potencial que permite uma rapidez maior na difusão atômica do que no caso de difusão pela rede. Para uma largura constante de contorno de grão, a fração de sólido que é ocupada pelo contorno de grão aumenta com a diminuição do tamanho de grão. Desta forma, a taxa de difusão pelo contorno de grão é dependente do tamanho de grão (BARSOUM, 2020).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, encontram-se informações referentes a preparação das tintas produzidas e analisadas neste estudo, incluindo dados sobre matérias-primas, processo de produção das tintas homogêneas e caracterização das mesmas. As Figuras 4.1a e 4.1b sintetizam os estudos realizados neste trabalho.



(a)



(b)

Figura 4.1 – (a) Fluxograma das atividades desenvolvidas neste trabalho com a tinta Al₂O₃-CMC; (b) Fluxograma das atividades desenvolvidas neste trabalho com a tinta Al₂O₃-CMC-PEI.

4.1. Materiais Utilizados

4.1.1. Al₂O₃

Neste trabalho foi utilizado o pó comercial de Alumina (Al₂O₃) CT-3000 LS SG da Almatis (USA), com pureza de 99,8% e tamanho médio de partícula de D₅₀ = 0,35 µm. Na Tabela 4.1 encontram-se informações das características deste pó fornecidas pela fabricante.

Tabela 4.1 – Características físicas e químicas do pó de alumina (Al₂O₃).

Análise Química	Composição química (%)
Al ₂ O ₃	99,8
Na ₂ O	0,03
Fe ₂ O ₃	0,015
SiO ₂	0,015
MgO	0,040
CaO	0,015
Propriedades	Valores
Área de Superfície Específica / BET	7,80 m ² /g
Tamanho da Partícula D ₅₀	0,5 µm
Tamanho da Partícula D ₉₀	2,0 µm
Massa específica	3,95 g/cm ³

Fonte: (ALMATIS, 2021)

A análise da distribuição do tamanho de partículas do pó de partida, foi executada utilizando o equipamento COULTER, modelo *Fraunhofer* PIDS, com velocidade 78 segundos de duração a leitura. Esse pó de alumina, foi complementarmente caracterizado por difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura, cujo detalhamento experimental será apresentado nos capítulos seguintes.

4.1.2. Ligantes

Para o processo de fabricação da tinta, utilizou-se Carboximetilcelulose (CMC, 250 000 Mw, Colorobbia, Portugal), como agente espessante da suspensão. Já para a tinta desenvolvida na Universidade de Aveiro, além do CMC, utilizou-se também Polietilenoimina (PEI, SigmaAldrich, EUA, Mn ~ 1800 e Mw ~ 2000) que tem forte efeito coagulante, que transforma as suspensões viscosas em pastas sólidas (NAN *et al.*, 2018).

A carboximetilcelulose (CMC) vem sendo utilizada no setor cerâmico desde 1947 e no ano de 2008 era o ligante mais consumido no setor (GUGLIELMI, NEVES E BUOSO, 2008; MACIULAITIS *et al.*, 2014), sendo comercializado como um pó branco a

esbranquiçado (BARBA *et al.*, 2002). A presença de CMC em suspensões aquosas de alumina impede a aglomeração das partículas, diminuindo a viscosidade, levando à estabilização da suspensão (CERRUTTI E FROLLINI, 2009), através da criação de uma barreira eletrostática (CERRUTTI *et al.*, 2012; CERRUTTI *et al.*, 2012b; WISNIEWSKA *et al.*, 2013). Os materiais CMC são capazes de estabilizar colóides de alumina aquosa com alto teor de sólidos (CERRUTTI, ZAMBON E FROLLINI, 2017).

Polietilenoimina (PEI) têm sido comumente utilizada para estabilizar partículas cerâmicas (DEL-MAZO-BARBARA E GINEBRA, 2021). Fornece propriedades reológicas adequadas para impressão de filamentos contínuos, com excelente retenção de forma. (SCHLORDT *et al.*, 2013).

4.2. Preparação das Tintas de Alumina (Al_2O_3)

4.2.1. Tinta Al_2O_3 -CMC

A preparação da tinta foi realizada dispersando o pó de Al_2O_3 em solução aquosa de CMC, resultando em um gel com comportamento pseudoplástico.

Inicialmente, o pó homogeneizado de Al_2O_3 foi pesado em balança de precisão (série M,MW, WebLabor, Brasil), Figura 4.2a. Em paralelo, uma solução à base de 2% em peso de CMC e água deionizada foi preparada usando uma barra de agitação magnética até a homogeneização (~30 min), Figura 4.2b. Durante a agitação, a suspensão foi mantida a $40 \pm 1^\circ C$ para facilitar a solubilização do polímero em água. Como resultado deste procedimento, obteve-se um gel espesso. Em seguida, foi formulado uma tinta adicionando gradualmente pó de Al_2O_3 ao gel com o objetivo de evitar a aglomeração do pó, Figura 4.3 e Figura 4.4. A proporção da mistura final foi de 50% em peso de gel e 50% em peso de pó de Al_2O_3 . A Figura 4.5 ilustra os passos adotados para a produção da tinta.

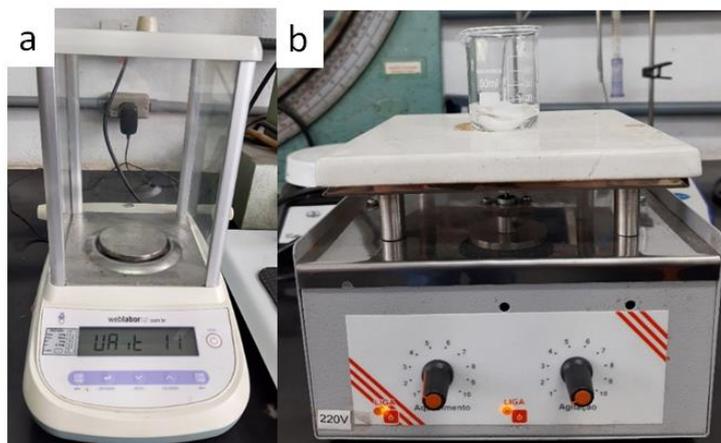


Figura 4.2 – a) Balança de precisão utilizada neste trabalho; b) Barra de agitação magnética, com temperatura de 40° C, utilizada para produzir o gel de CMC. No detalhe o gel sendo produzido.



Figura 4.3 – Do lado esquerdo, gel de CMC, e do lado direito, Al_2O_3 momentos antes da mistura para produzir a tinta cerâmica.



4.4 – Tinta de Al_2O_3 produzida com 50% em peso de gel CMC e 50% em peso de pó.

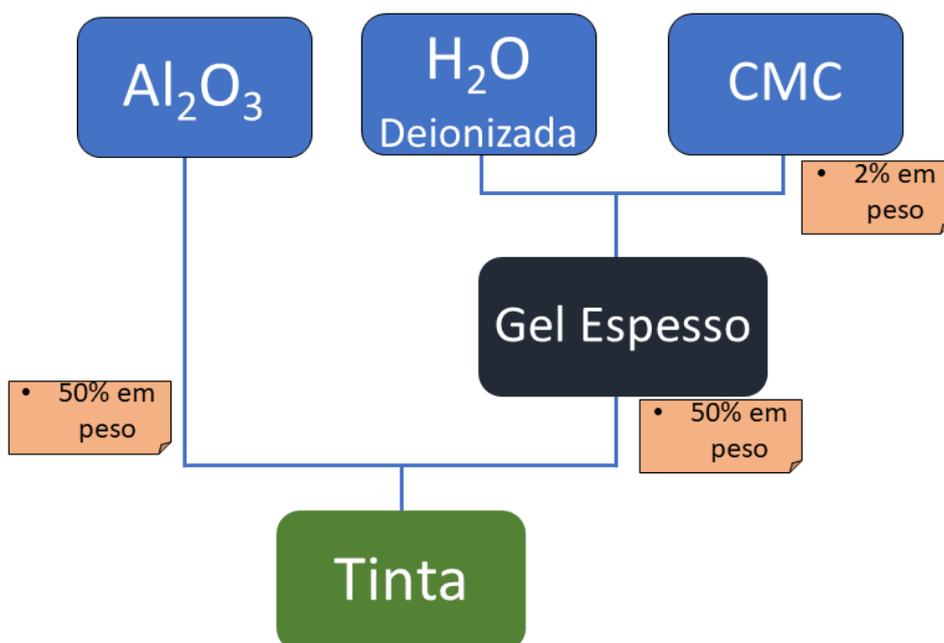


Figura 4.5 – Fluxograma do processo produtivo da tinta de Al_2O_3 para extrusão.

4.2.2. Tinta Al_2O_3 -CMC-PEI

Uma suspensão aquosa de pó de Al_2O_3 com 50% vol. de sólidos, foi preparada dispersando o pó em água deionizada na presença de 1% em peso (com base na quantidade de sólidos de alumina) de Dolapix CE64 (Zimmer e Schwartz, Alemanha). A suspensão foi desaglomerada em moinho de bolas com esferas de alumina (proporção de esferas para pó de 3:1) por 24 h. Para a preparação da tinta, 0,5% em peso (com base na quantidade de sólidos de alumina) de carboximetilcelulose (CMC, 250 000 Mw, Colorobbia, Portugal) foi usado como agente espessante da suspensão. Esta suspensão assistida por aglutinante foi homogeneizada por 5 min a 800 rpm em um misturador centrífugo planetário (ARE-250, Thinky Co., Tóquio, Japão). Finalmente, diferentes quantidades de solução de polietilenoimina (PEI, SigmaAldrich, EUA, Mn \sim 1800 e Mw \sim 2000), a saber 0,1, 0,2 e 0,3% em peso, foram adicionadas para obter tintas extrudáveis com rigidez adequada. A pasta final foi misturada e desgaseificada usando novamente o misturador centrífugo planetário por mais 5 min à velocidade de 1000 rpm para garantir alta homogeneidade.

4.3. Impressão das Amostras de Al₂O₃

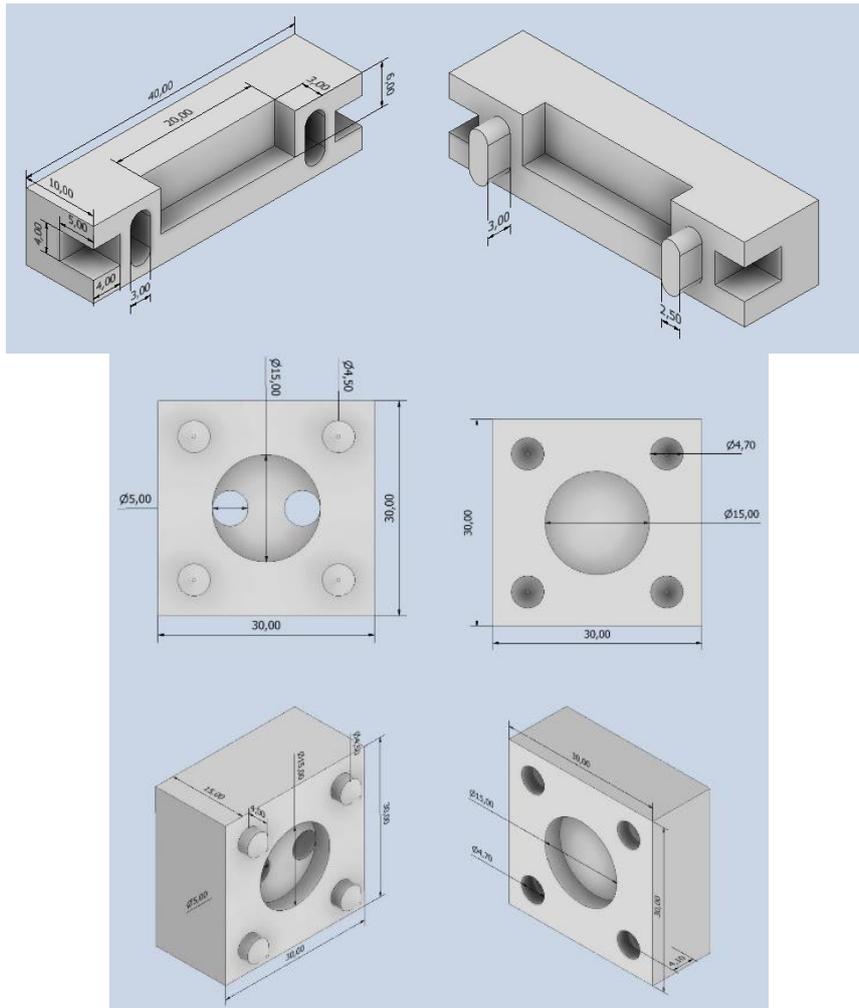
4.3.1. Impressão Realizada por Extrusão

Para simular um equipamento de *Robocasting*, utilizou-se uma seringa médica comercial ($\varnothing 1,5$ mm), Figura 4.6, juntamente com moldes fabricados em impressora 3D FDM (Ender 5 Pro, Creality, China) com filamento ABS. A Figura 4.7 mostra desenhos e fotos dos moldes impressos pela FDM. A tinta foi depositada na seringa e extrudada nos moldes até o preenchimento completo. A impressão foi realizada em temperatura ambiente para garantir uma secagem uniforme durante o procedimento. As peças foram impressas com dimensões de 20 x 3 x 6 mm³ em molde aberto e, \varnothing 15mm e 3 mm altura, em molde fechado.

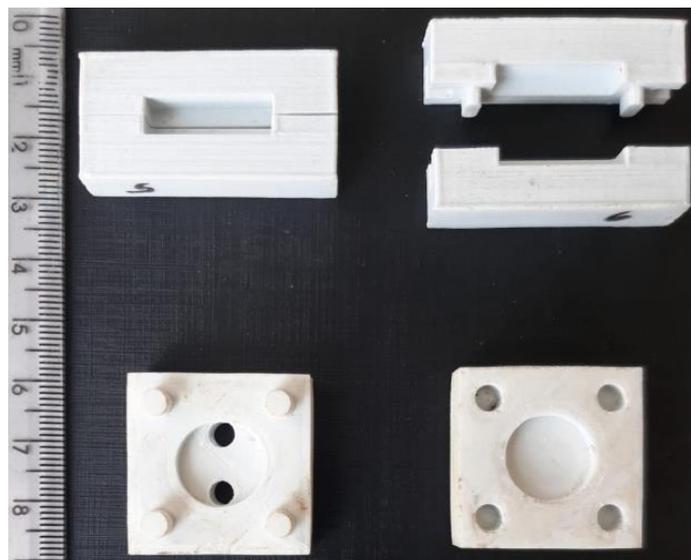
O molde de disco fechado contém dois orifícios circulares na parte superior, por onde em um destes é introduzido a tinta. Ao preencher completamente o molde, a tinta sai pelo outro orifício.



Figura 4.6 – Seringa comercial utilizada para simular o equipamento de *Robocasting*.



(a)

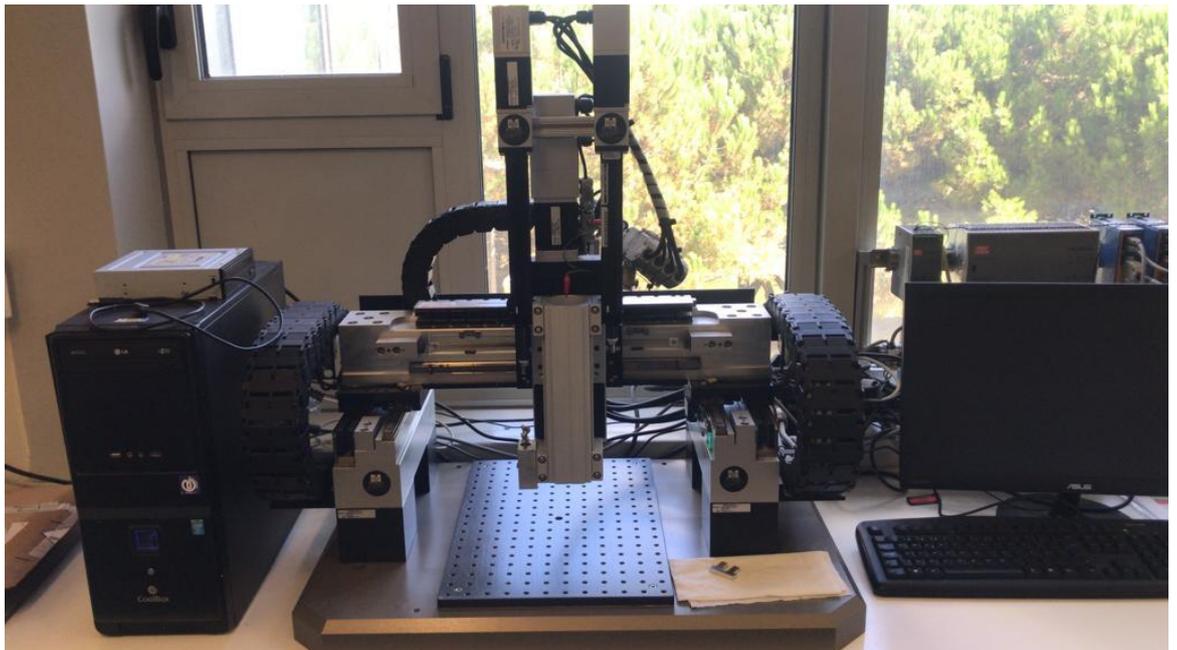


(b)

Figura 4.7 – a) Projeto dos moldes para impressão em impressora 3D; b) Moldes produzidos na impressora 3D.

4.3.2. Impressão Realizada em *Robocasting*

Um sistema *Robocasting* (modelo EBRD-A32, 3D Inks, LLC, EUA), Figura 4.8, foi usado para imprimir barras prismáticas de alumina com a tinta preparada como matéria-prima. A tinta foi carregada em uma seringa de 5 ml (Nordson, EUA) e extrudada através de um bico de diferentes diâmetros interno de 0,41 mm e 0,25 mm com velocidade de impressão de 10 mm/s. A impressão foi realizada à temperatura ambiente, para garantir uma secagem uniforme durante o procedimento. Após a impressão, as estruturas de alumina foram secas em temperatura ambiente com umidade controlada por 24 h, em seguida, a 100°C em estufa por 24 h. As peças foram impressas com dimensões de $45 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$ (comprimento \times altura \times largura). A Figura 4.9 mostra o modelo CAD das duas diferentes configurações de impressão usadas na produção das amostras retangulares.



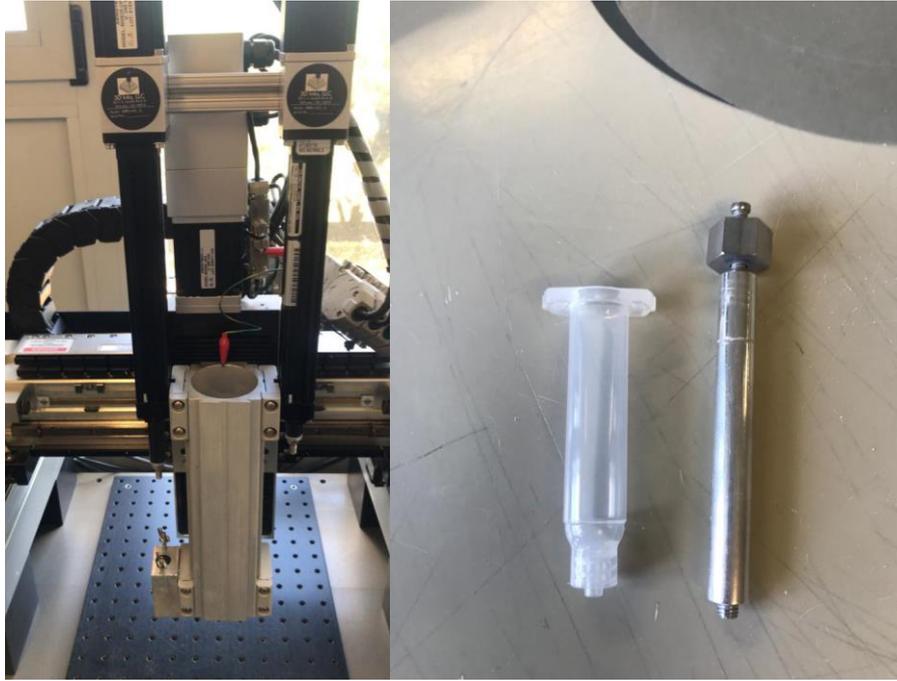


Figura 4.8 – Equipamento de *Robocasting* utilizado nas preparações dos protótipos.

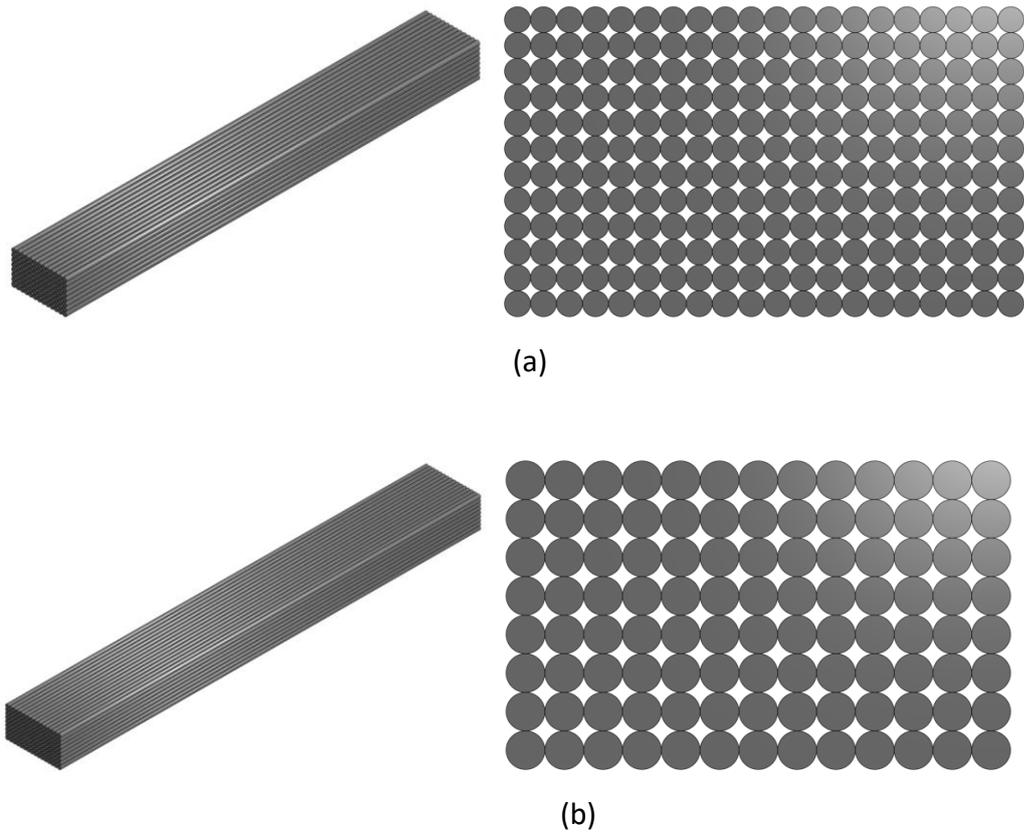


Figura 4.9 - Representação esquemática dos corpos de prova de alumina produzidos por *Robocasting*; (a) bico de extrusão de diâmetro de 0,25 mm e (b) bico de extrusão de diâmetro de 0,41 mm.

4.4. Caracterização Reológica

Foi analisado a viscosidade da tinta de Al₂O₃ por meio do reômetro MARS III (HAAKE MARS III) a 25°C, realizando uma varredura da taxa de cisalhamento rotacional, na faixa de 0,1 a 320 s⁻¹. A tinta fora caracterizada por varredura oscilatória, com gap de 0,206mm.

A suspensão e a tinta Al₂O₃-CMC-PEI foram caracterizadas quanto às propriedades reológicas usando um reômetro rotacional (Kinexus Pro +, Malvern, UK) a 25°C. A viscosidade de cisalhamento foi medida usando um sistema de cone/placa (4°/40mm) com uma lacuna de 150 µm na faixa de taxa de cisalhamento de 0,1 a 600 s⁻¹. As tintas finais à base de alumina foram caracterizadas por medidas de varredura de amplitude na frequência de 1 Hz em modo oscilatório, usando um sensor de placa (Φ = 20 mm), com tamanho de gap de 1 mm.

4.5. Estudo da Secagem e Empenamento

Todos os moldes utilizados nos testes de secagem foram inicialmente pesados em balança de precisão (série M,MW, WebLabor, Brasil) e anotado o peso dos dispositivos experimentais. As tintas cerâmicas otimizadas foram injetadas em cada molde, e os conjuntos (molde mais tinta) foram pesados - este foi considerado como Tempo 0. Os conjuntos de moldes abertos e fechados foram colocados em estufas de secagem e mantidos em temperaturas controladas de 20 e 40°C por 188 horas ou 7,5 dias. Em intervalos mínimos de 15 min, todos os conjuntos de moldes foram pesados e recolocados em suas respectivas estufas. Assim, ao final de 7,5 dias, foram construídas curvas de perda de massa (umidade) em função do tempo de secagem.

Para o cálculo da perda de massa, utilizou-se a equação 4.1:

$$W = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (\text{Equação 4.1})$$

O perfil de empenamento das amostras verdes processadas em molde aberto foi determinado em função do tempo de secagem, a partir da taxa de empenamento (WR) (XING H, ZOU B, LI S, FU X, 2017; YU J, WANG H, ZENG H, ZHANG J, 2009), que foi definida por

$$WR = \frac{h_{max}}{L} \times 100\% \quad (\text{Equação 4.2})$$

onde "hmax " é a altura máxima de empenamento; "L" é o comprimento do corpo verde após a secagem. Em diferentes momentos, as imagens das amostras foram obtidas por meio de uma câmera digital e as imagens digitalizadas foram comparadas com o *software Image J*.

4.6. Análise Dilatométrica e Sinterização

As amostras secas obtidas, barras retangulares, foram medidas com um paquímetro (Absolute Digimatic, Mitutoyo Sulamericana, Brasil). Como todas as amostras secas tinham dimensões máximas de 6 x 3 x 20 mm, amostras representativas foram submetidas à análise dilatométrica (DIL 402, Netsch, Alemanha), Figura 4.10, sob atmosfera de argônio, adotando o ciclo de sinterização mostrado na Tabela 4.2. A retração foi medida em uma variável linear transdutor diferencial (LVDT) com sensibilidade de 0,01 mm. Além disso, os coeficientes de expansão térmica das amostras sinterizadas foram medidos usando um padrão Al₂O₃. Na Figura 4.11, mostra em detalhe a amostra acomodada no dilatômetro momentos antes de iniciar a análise.

Tabela 4.2 – Ciclo de sinterização utilizado na análise dilatométrica.

Temperatura	Taxa de Aquecimento	Patamar
25–300 °C	1 °C/min	60 min
300–600 °C	1 °C/min	60 min
600–1100 °C	2 °C/min	120 min

Fonte: Próprio autor.



Figura 4.10 – Dilatômetro Netzsch DIL 402 C da Universidade Federal Fluminense/Volta Redonda.



Figura 4.11 – Detalhe da acomodação da amostra para realização da dilatométrica.

As amostras a verde prototipadas e secas foram submetidas ao tratamento térmico de sinterização, utilizando forno elétrico (resistência de MoSi_2) modelo FE50RPN, FORTELAB-Brasil, Figura 4.12, de acordo com o ciclo de sinterização apresentado na Tabela 4.3.



Figura 4.12 – Forno de sinterização FE50RPN.

Tabela 4.3 – Cronograma de sinterização adotado neste trabalho para amostras de Al_2O_3 .

Temperatura atingida (°C)	Patamar de Isotherma	Taxa de Aquecimento (°C/min)
300°C	60 min	1°C/min
600°C	60min	1°C/min
1600°C	120min	2°C/min

Fonte: Próprio autor.

Todas as amostras obtidas por *Robocasting* e sinterizadas a 1600°C - 120 min, foram caracterizadas e novamente sinterizadas utilizando temperatura final de 1610°C com patamares de isoterma variando entre 0, 2 e 4 horas (taxa de aquecimento de 2°C/min), visando investigar possíveis incrementos na densificação bem como o crescimento de grãos de alumina.

4.7. Caracterizações

4.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Os pós como recebidos foram analisados por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo EVO MA 10 da Carl ZEISS, Figura 4.13a. Para tal, os mesmos

foram acomodados em fita de carbono e, em seguida, metalizados com ouro, utilizando a metalizadora Emittech K550X Sputer Coater (Quorum Technologies – Kent, UK). Já os corpos de provas produzidos a partir da extrusão e, posteriormente sinterizados, foram analisados no MEV TESCAN LYRA3 do LABNANO/CBPF, Figura 4.13b.

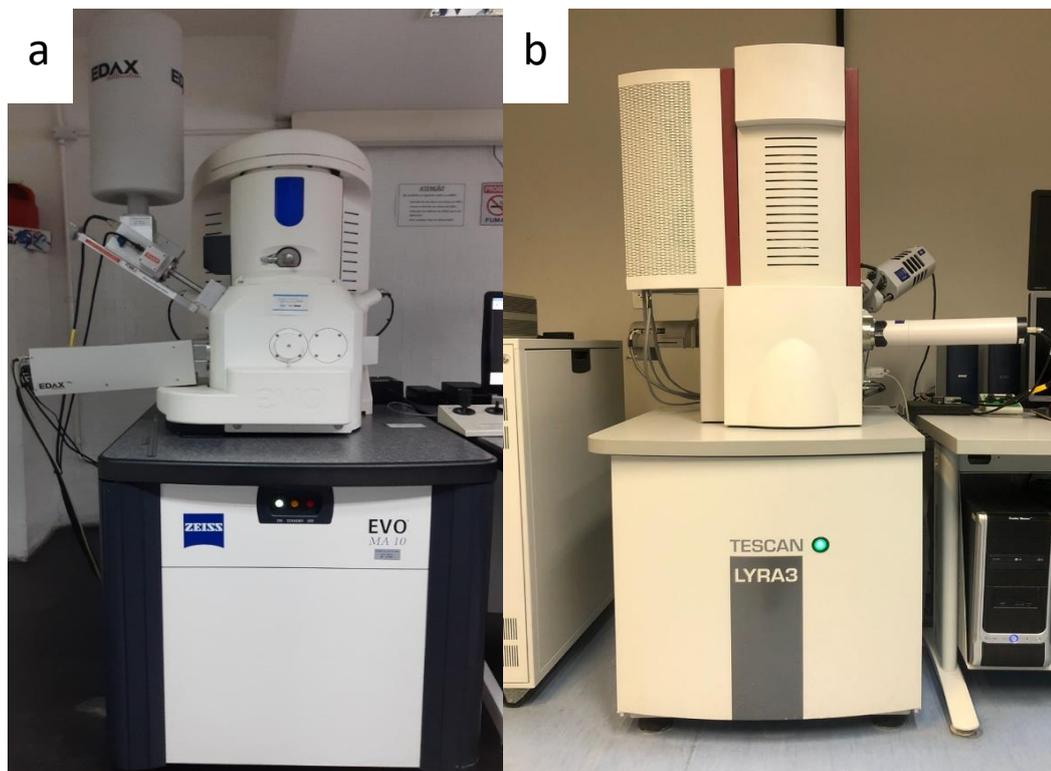


Figura 4.13 – a) MEV modelo EVO MA 10 da Carl ZEISS utilizado para fazer análises dos pós e, b) MEV TESCAN LYRA3 utilizado para analisar os corpos de provas extrudados e sinterizados.

As amostras sinterizadas foram submetidas a preparação metalográfica visando preparar as superfícies para análise microestrutural. Desta forma os corpos sinterizados foram embutidos em resina a frio e em seguida lixados com lixa diamantada de 45 micra utilizando politriz automática BUEHLER modelo *Ecomet*250. As amostras de alumina em todas as condições de sinterização estudadas foram lixadas e em seguidas polidas com suspensões diamantadas de 9 μm , 6 μm , 3 μm e por fim 1 μm .

Após polimento as amostras foram desembutidas e submetidas a ataque térmico para revelação de contorno de grão, em temperatura de 1500°C por 15 minutos utilizando uma taxa de aquecimento de 20°C por minuto

4.7.2. Determinação de Densidade Relativa

A densidade das amostras sinterizadas foi caracterizada de acordo com o princípio de Arquimedes (ASTM: C 20-00, 2019). Os corpos de prova de alumina foram imersos num béquer com 200 ml de água destilada suspenso por um fio de nylon sem tocar o fundo. Após isso, a temperatura sob o béquer foi levada à ebulição durante o período de 3 horas, de tal forma que eventuais bolhas do ar atmosférico presentes no interior das barras pudessem ser eliminadas. Em seguida, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e, novamente, foi adicionada água destilada. Quando um corpo totalmente imerso em um fluido fica suspenso por um fio sem tocar o fundo ele fica submetido à ação de três forças: - tensão no fio (T), - peso (*massa × gravidade*) ; - empuxo (E).

Após este procedimento, foi possível obter os valores de massa imersa (m_i) e, com o auxílio de papel toalha, foi retirado excesso de água das superfícies das amostras, sendo possível de tal forma observar a massa úmida (m_u). A massa seca (m_s), foi obtida em sequência, após a permanência das amostras em estufa por duas horas à 140° C.

A densidade aparente foi calculada com a seguinte fórmula extraída da norma ASTM C20:

$$\rho_{aparente} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \quad (\text{Equação 4.3})$$

As massas estão expressas em gramas/cm³.

Os valores de densidade relativa das amostras foram determinados adotando 3,95 g/cm³ (Almatis, 2021), como densidade teórica para α -alumina.

$$\rho_{relativa} = \frac{\text{densidade aparente}}{\text{densidade teórica}} \times 100 \quad (\text{Equação 4.4})$$

4.7.3. Difração de Raios X e Refinamento de Rietveld

A composição cristalográfica do pó de partida bem como das amostras sinterizadas foi identificada por DRX usando um difratômetro de raios X (X'Pert PRO, Malvern Panalytical, Brasil) equipado com um tubo de raios catódicos CuK α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). Os espectros de difração foram medidos na faixa de 20-80° 2 θ com uma largura de passo angular de 0,01° em um tempo de aquisição de 50 s/ passo. As fases cristalinas detectadas foram identificadas por comparação com dados cristalográficos padrão, obtidos do banco de dados PDF-4-ICSD, utilizando o software Crystal Match 3.12.

4.8 Propriedades Mecânicas

4.8.1. Dureza Vickers

A dureza Vickers das amostras de Al₂O₃ sinterizadas foram medidas utilizando o método de indentação vickers. Pelo menos 10 indentações foram feitas em cada amostra com 2 kgf como carga de indentação usando um testador de microdureza (Wilson VH1102, BUEHLER) e o software de teste de dureza DiaMet Template.

4.8.2. Tenacidade à Fratura por Indentação Vickers

Seguindo a metodologia proposta, o regime de trinca existente foi definido com base na relação entre a metade da distância entre o centro de indentação e a ponta da trinca propagada (c) e a metade do tamanho da diagonal promovida pela indentação (a). Assim, se $0.25 \leq c/a \leq 2.5$ o regime em questão apresenta trincas do tipo Palmqvist e se $c/a \geq 2.5$ o regime de trincas é do tipo mediana. A Figura 4.14 elucida a diferença entre os sistemas.

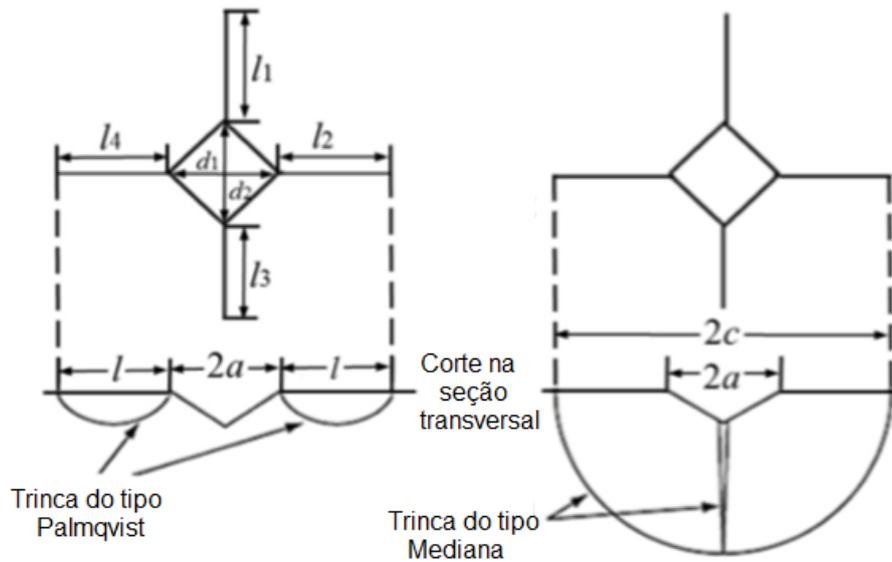


Figura 4.14 - Representação de trincas do tipo Palmqvist e mediana. Adaptado da norma ASTM C1327-15.

Para analisar o tipo de sistema de trincas que atua durante o crescimento das trincas, foi selecionado o modelo proposto na equação (4.5). A equação proposta por Casellas é indicada para o sistema de fissuras Palmqvist e foi utilizada nesse trabalho.

$$K_{IC} = 0,024 \cdot \left(\frac{E}{HV}\right)^{1/2} \cdot \frac{P}{c^{3/2}} \quad (\text{Sistema Palmqvist, } 0,25 \leq c/a \leq 2,5) \quad (\text{Equação 4.5})$$

Onde, K_{IC} é a tenacidade à fratura [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$], E é o módulo de elasticidade [GPa], HV é a dureza Vickers [GPa], P é a carga de indentação [MPa], a é a semi diagonal da impressão Vickers [m], l comprimento da trinca [m]; " c " = " $a + l$ ".

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção começa com a apresentação dos resultados experimentais, incluindo a caracterização das tintas seguida da descrição das propriedades estruturais das barras de alumina.

5.1. Caracterização da Matéria-Prima

A Figura 5.1 apresenta o resultado do difratograma de raios X do pó de partida utilizado nesse trabalho.

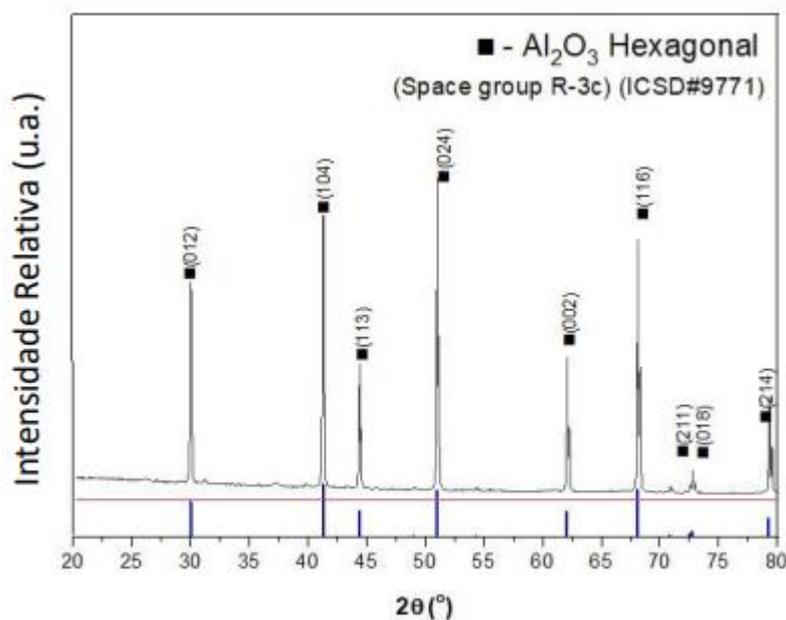


Figura 5.1 – Difratograma de raios X do pó de partida de Al₂O₃.

O resultado apresentado no difratograma indica α -Al₂O₃ (hexagonal) como a única fase cristalina detectável e que o pó possui alta cristalinidade, com picos de alta intensidade. Além disso não foram detectados outros materiais que caracterizassem contaminação da matéria-prima.

A Figura 5.2 apresenta o resultado da análise da distribuição de tamanho de partículas de Al₂O₃ utilizadas neste estudo. Este indica um tamanho médio de $0,58 \pm 0,47\mu\text{m}$ e uma distribuição monomodal e pequenas detecções de partículas inferiores a $0,1\mu\text{m}$ e superiores a $2\mu\text{m}$.

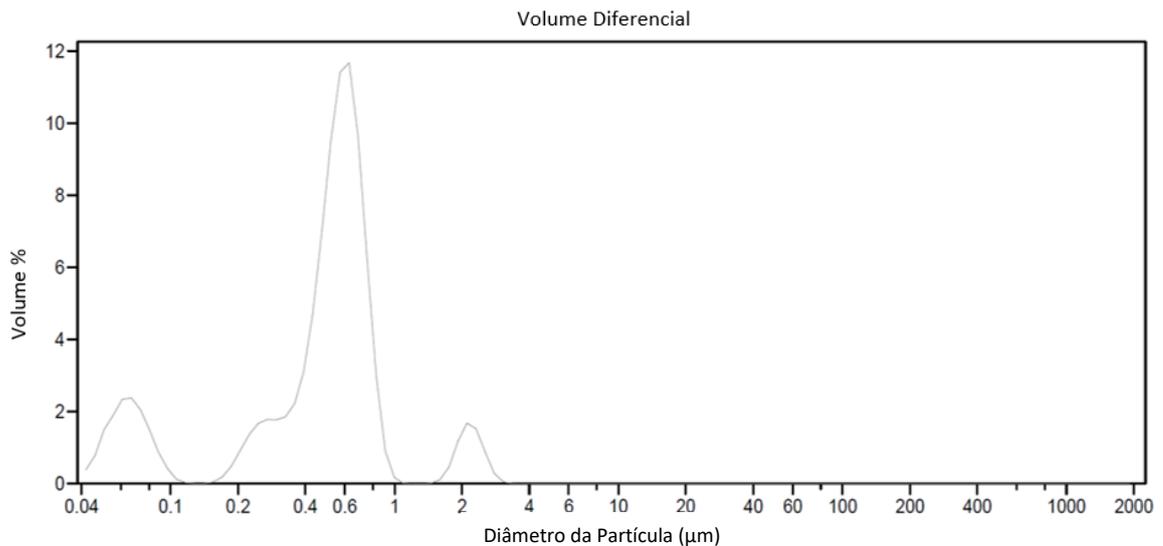
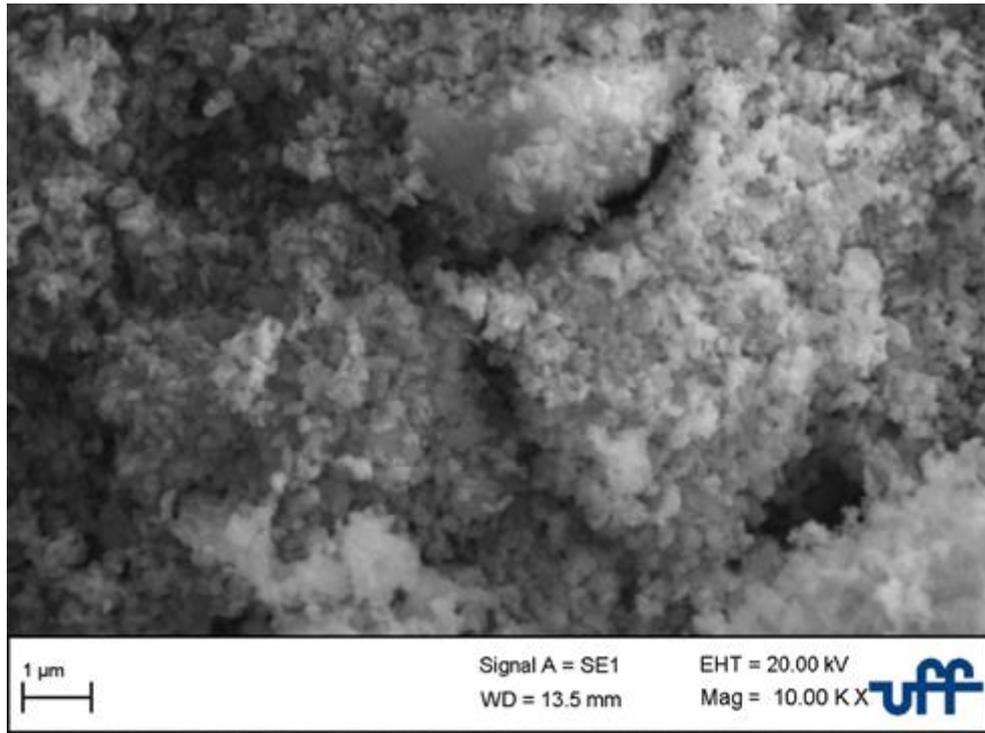


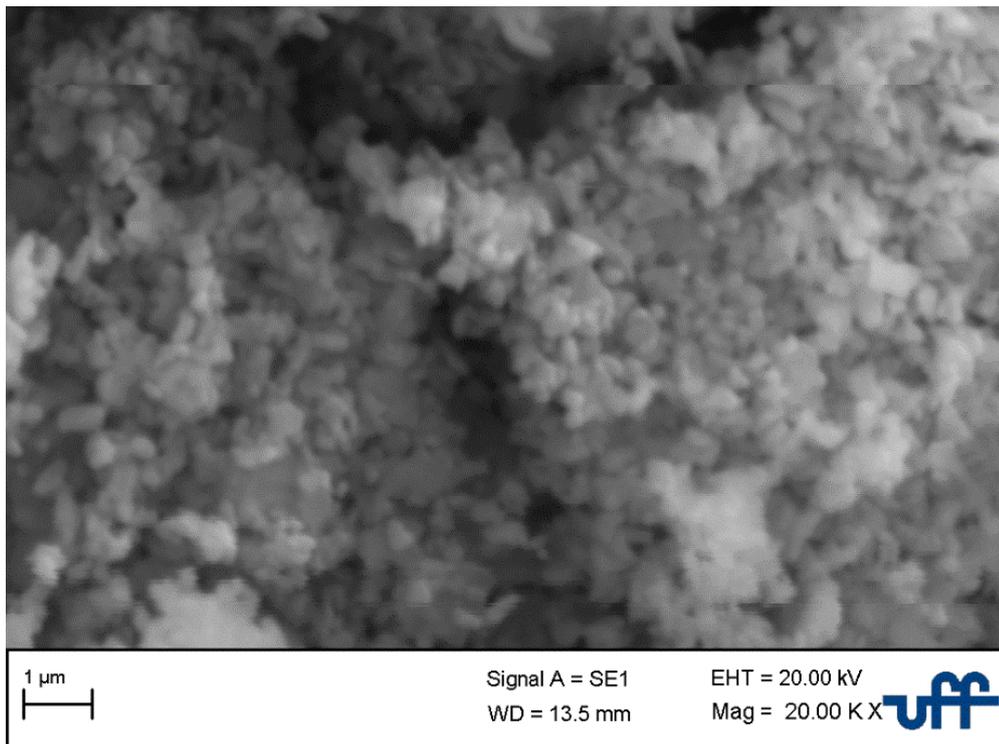
Figura 5.2 – Distribuição do Tamanho de Partículas do pó de Al_2O_3 utilizados este trabalho.

Com estes resultados observa-se, a existência de uma moderada faixa de distribuição do tamanho de partículas do pó. A existência e a mistura de vários diâmetros favorecem a ocupação dos interstícios vazios entre as partículas, pois as menores tendem a ocupar os interstícios entre as maiores. Deste modo, o empacotamento melhora e a porosidade do sistema diminui (PANDOLFELLI *et al.*, 2000).

A Figura 5.3 apresenta detalhes de morfologia do pó de partida, a partir de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. A imagem sugere que a morfologia das partículas de pó comercial é relacionável se assemelha a formas semiesféricas com reprodutibilidade morfológica, não sendo observado variações muito tipicamente representativas da presença de aglomerados ou agregados severos.



(a) 10.000x.



(b) 20.000x

Figura 5.3 - Micrografia do pó de Al₂O₃ como recebido em diferentes ampliações.

5.2. Caracterização das Tintas

5.2.1. Tinta Al_2O_3 -CMC

As Figuras 5.4, 5.5 e Tabela 5.1 demonstram os resultados do estudo reológico da tinta de Al_2O_3 com o CMC em sua composição em 2% em peso.

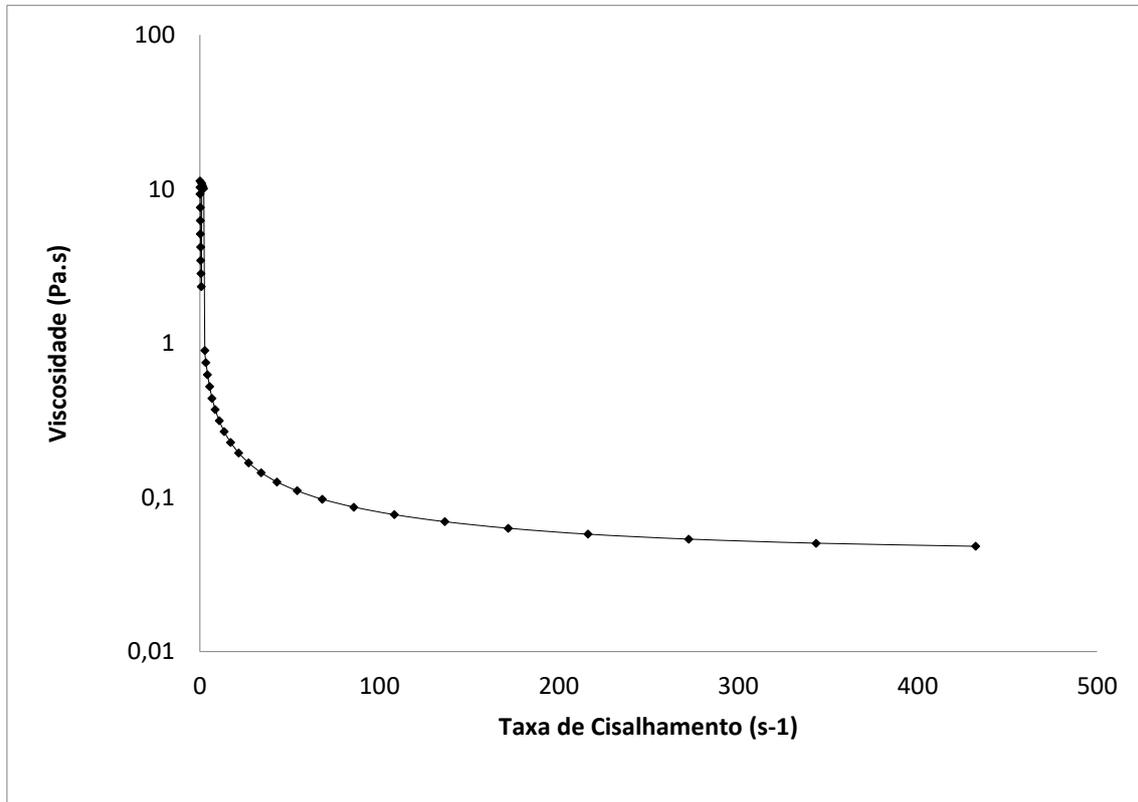


Figura 5.4 – Curva de Viscosidade em relação a Taxa de Cisalhamento da tinta de Al_2O_3 contendo gel de CMC.

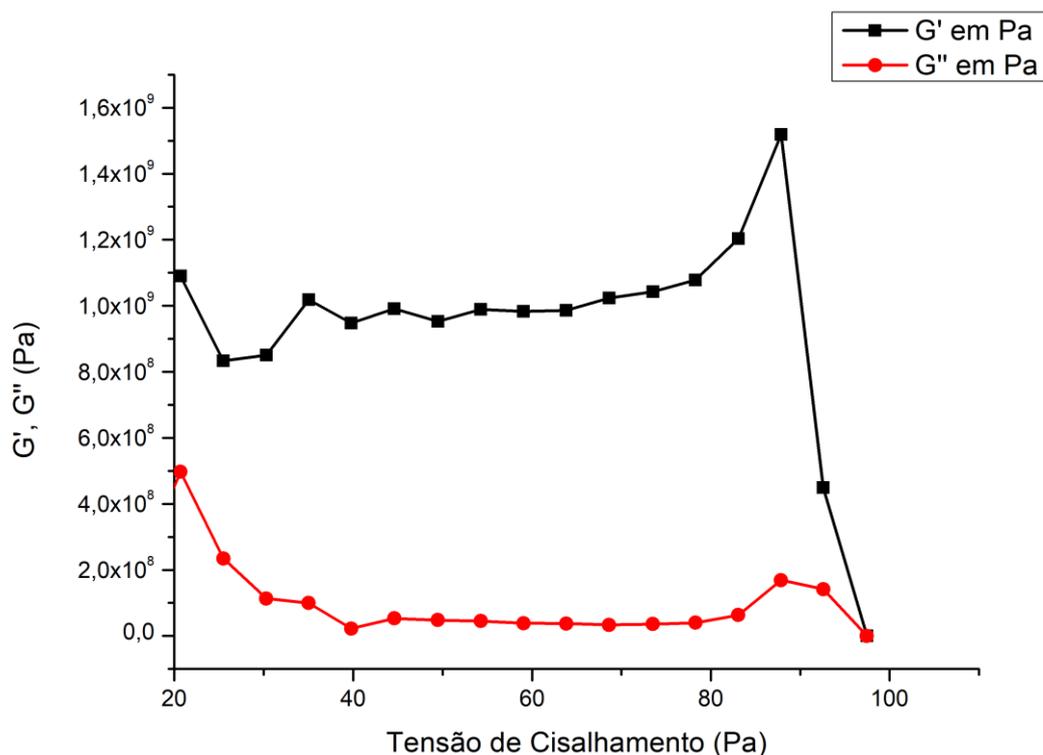


Figura 5.5 – Varredura de tensão de cisalhamento para a tinta de Al₂O₃-CMC.

Tabela 5.1 – Valores de K e n estabelecidos para a tinta de Al₂O₃.

Fluido	K	N
Pseudoplástico	550,5	0,2913

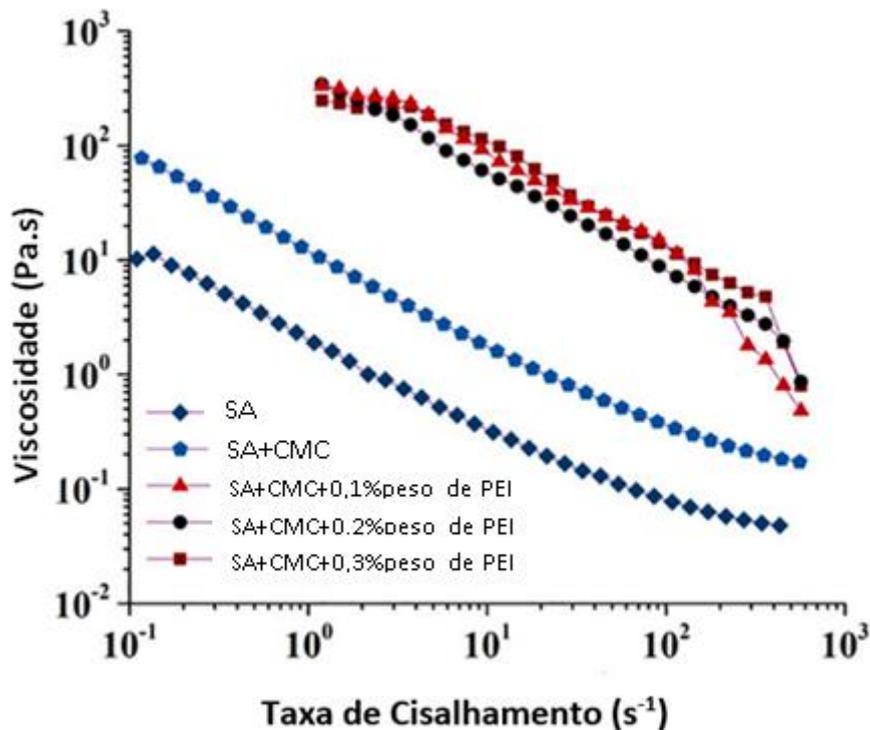
De acordo com a tabela 5.1, oriunda dos ensaios de viscosidade da tinta de Al₂O₃, os valores de K e n demonstram que a mesma tem um comportamento pseudoplástico, visto que seus valores de n foram menores que 1. Este resultado é corroborado pela Figura 5.4, onde visivelmente, os valores da viscosidade decrescem com o aumento da tensão, conforme este comportamento é esperado para este tipo de material.

Na Figura 5.5, são apresentados os módulos de armazenamento (G') e módulo de perda (G''), ambos em Pascal (Pa), sendo estes componentes do módulo de cisalhamento complexo (G*), que representa a resistência total à deformação, demonstrando o comportamento viscoelástico da tinta. No início da análise, o

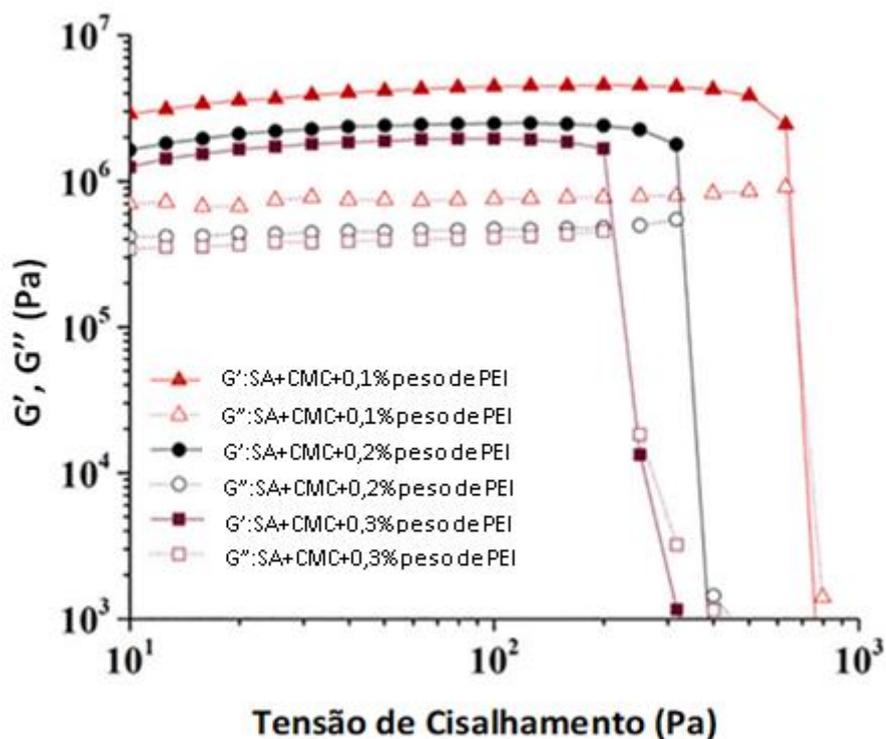
material se comporta como um sólido, onde o módulo elástico do mesmo (G'), é maior que o módulo viscoso (G''). Com o decorrer da análise, a tensão de cisalhamento aumenta gradativamente, onde próximo ao valor de 100Pa, G' e G'' começam a se inverter, momento onde o material começa a escoar. As tintas apresentam módulo de elasticidade na faixa de $\sim 10^7 - 10^8$ Pa, que são valores indicativos para tintas imprimíveis para *Robocasting* (DAGUANO *et al.*, 2019).

5.2.2. Tinta Al_2O_3 -CMC-PEI

A Figura 5.6 mostra os resultados referentes a reologia da tinta composta de Al_2O_3 -CMC-PEI, apresentando curvas de fluxo das suspensões de alumina (SA) com 50% volume de sólidos na ausência e presença de diferentes quantidades de aditivos de processamento, ou seja, CMC e PEI como agentes espessantes e coagulantes, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 5.6 - (a) Curvas de fluxo de suspensões de alumina com 50% vol de Al_2O_3 na ausência de aditivos (SA) e contendo 0,5% peso CMC (SA + CMC) e tintas com diferentes quantidades de PEI (SA+CMC+%PEI); (b) varredura de amplitude de tintas de alumina contendo diferentes quantidades de PEI.

Todas as suspensões apresentam comportamento de diluição por cisalhamento, onde a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, indicando a presença de tintas bem estabilizadas com comportamento adequado para impressão (NAN *et al.*, 2018; MARQUES *et al.*, 2017; M'BARKI, BOCQUET E STEVENSON, 2017). A adição de CMC e PEI aumenta a viscosidade da suspensão, altamente perceptível quando PEI é adicionado, como esperado. Este comportamento confirma o forte efeito de coagulação do PEI mencionado na literatura (PENG, ZHANG E DING, 2018; FU Z *et al.*, 2017; NAN *et al.*, 2018; MARQUES *et al.*, 2017; FUENTE *et al.*, 2005). As quantidades consideradas de PEI não alteram significativamente o comportamento de fluxo das tintas, mesmo que pequenas variações possam ser observadas na avaliação das propriedades viscoelásticas.

A Figura 5.6 (b) apresenta o módulo de elasticidade (G') e o módulo viscoso (G'') em função da tensão de cisalhamento. Todas as tintas apresentam módulo de elasticidade superior ao módulo viscoso, revelando um sistema semelhante a gel, como previsível. Independentemente da quantidade de PEI, todas as tintas permanecem estáveis ao longo de uma ampla gama de tensões de cisalhamento aplicadas, indicando que os filamentos depositados serão mecanicamente estáveis durante o processo de impressão com resistência mecânica suficiente para suportar o peso das próximas camadas (NAN *et al.*, 2018; MARQUES *et al.*, 2017; M'BARKI, BOCQUET E STEVENSON, 2017). Além disso, todas as tintas exibem módulo de elasticidade na faixa de $\sim 10^6 - 10^7$ Pa, que são valores indicativos para tintas imprimíveis para *Robocasting*.

5.2.3. Extrusão da Tinta Fabricada

Com o intuito de avaliar o funcionamento da tinta Al_2O_3 -CMC, simulou-se com uma seringa, a utilização do equipamento de *Robocasting* para conformar a tinta de alumina. Preencheu-se manualmente a seringa com a tinta, e utilizando somente a força humana, foram extrudadas pequenas amostras, conforme Figura 5.7, para que empiricamente conseguisse-se obter algumas informações acerca da consistência e adesão das camadas da tinta.

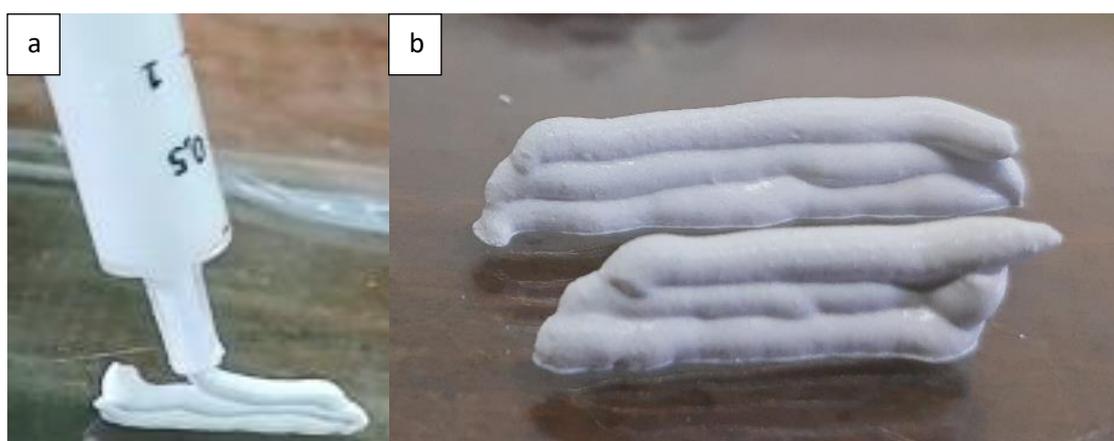


Figura 5.7 – Amostras extrudadas manualmente com seringa; a) tinta sendo extrudada; b) amostra impressa.

As Figuras 5.8 e 5.9 demonstram a qualidade de impressão das tintas de alumina em suas variações de teor de CMC.

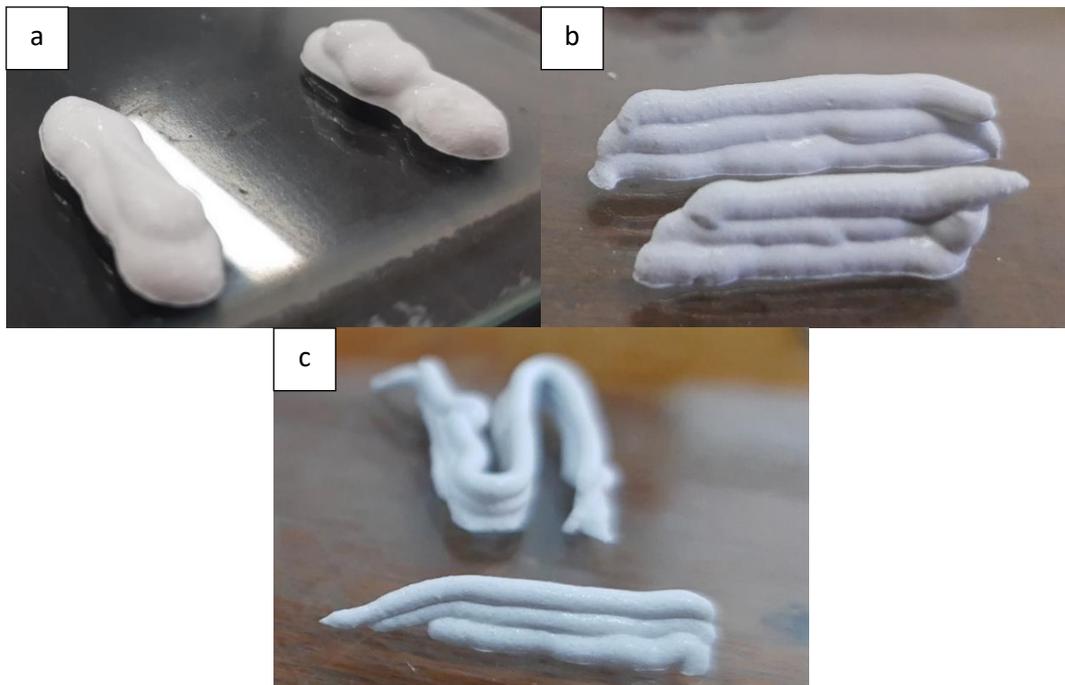


Figura 5.8 – Tintas de alumina fabricadas com teores distintos de CMC – (a) 1,5% de CMC; (b) 2% de CMC e (c) 3% de CMC.

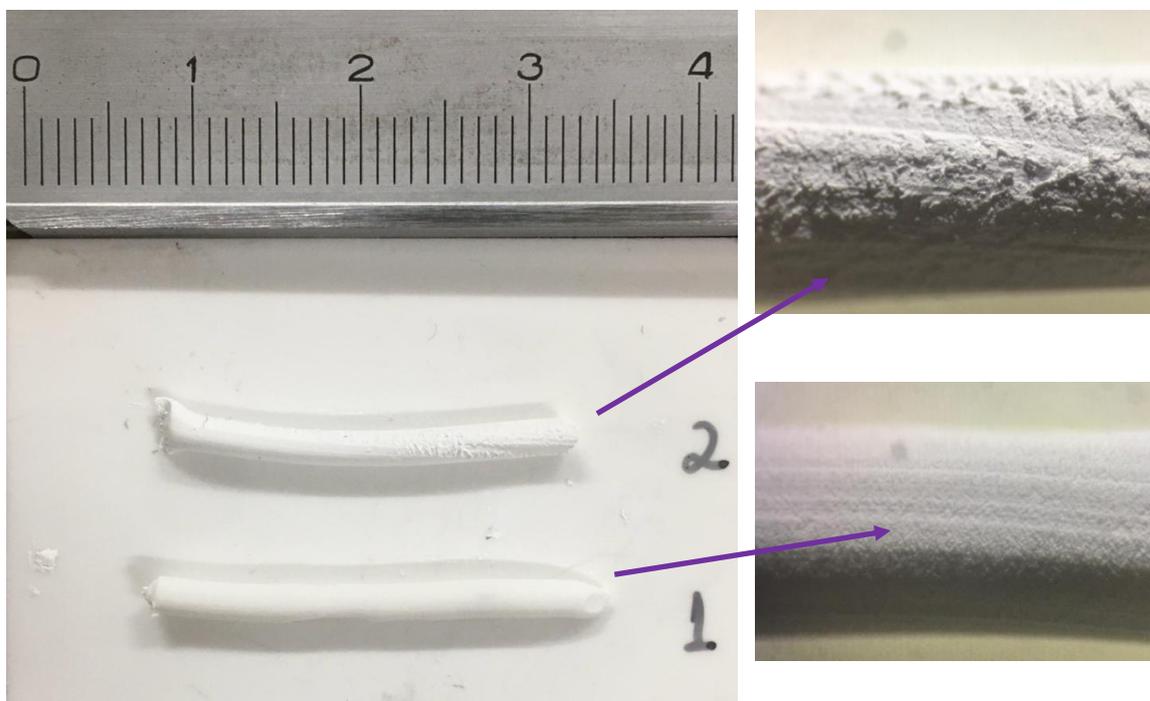


Figura 5.9 – Filamentos de Al₂O₃ extrudados. 1) superfícies com trincas; 2) superfície sem trincas.

Com este experimento, constatou-se que a tinta com 2% de CMC obteve melhor resultado, tendo em vista o princípio da manufatura aditiva, pois utilizou-se menor quantidade de polímero em comparação com a tinta com 3% de CMC, obtendo resultado semelhante.

5.2.4. Teste de Secagem

A Tabela 5.2 apresenta os principais parâmetros extraídos do histórico de pesagem ao longo dos ensaios de secagem de molde aberto ou fechado em diferentes temperaturas.

Tabela 5.2 – Peso dos moldes e tintas nos parâmetros iniciais e finais dos testes de secagem.

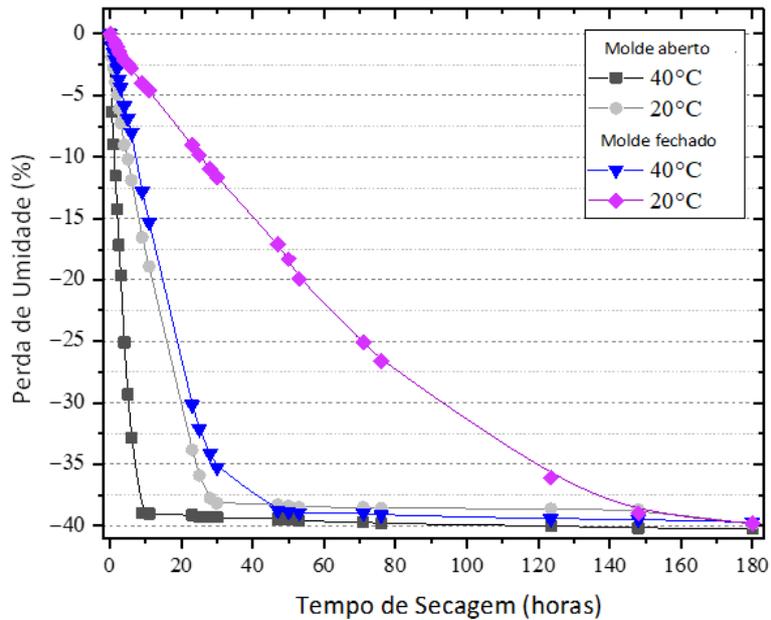
Condição	Temperatura 20 °C		Temperatura 40 °C	
	Molde Aberto	Molde Fechado	Molde Aberto	Molde Fechado
Molde	6,8792g	22,3432g	6,9198g	13,0538g
Molde + Tinta	8,0537g	24,8359g	7,9705g	14,9240g
Tinta (t=0)	1,1745g	2,4927g	1,0507g	1,8702g
Tinta (t=180h)	0,7027g	1,4150g	0,6114g	1,0933g

Fonte: Próprio autor.

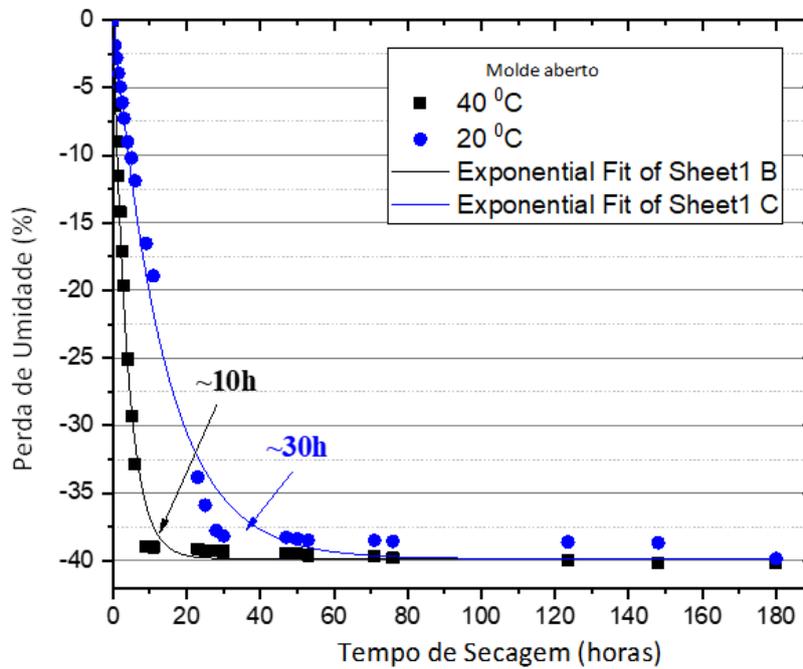
A Figura 5.10 mostra os resultados dos testes de secagem baseados na perda de umidade em função da temperatura de secagem. A secagem ocorre através do deslocamento da umidade do interior do material para sua superfície - evaporação da umidade e retração no material (KOWALSKI, 2003). Essas retrações devem ser minimizadas durante o processo para evitar o aparecimento de defeitos no produto final (GOMEZ RS *et al.*, 2020). A curva de secagem é um gráfico que correlaciona o teor de umidade do material cerâmico em função do tempo.

A Figura 5.10a mostra as curvas de secagem da tinta Al₂O₃ extrudada nos moldes abertos e fechados nas temperaturas de 20 ou 40°C. As curvas de secagem apresentam dois períodos distintos para cada temperatura. No primeiro período, a superfície é coberta por um filme contínuo de água e ocorre a evaporação da umidade na superfície do corpo, com queda linear e constante na perda de massa causada pela alta taxa de secagem. Este é o período mais problemático do processo de secagem, pois é quando podem ocorrer defeitos nas peças, como fraturas e trincas decorrentes

de retração; portanto, o uso de baixas temperaturas é recomendado neste período (OUMMADI, 2019). No segundo período, a taxa de secagem diminui e a retração cessa, e toda a umidade, água residual nos capilares e águas superficiais, é completamente removida. Desta forma, a evaporação começa no interior do material sólido e o vapor atinge a superfície por difusão através dos poros (OUMMADI, 2019).



(a)



(b)

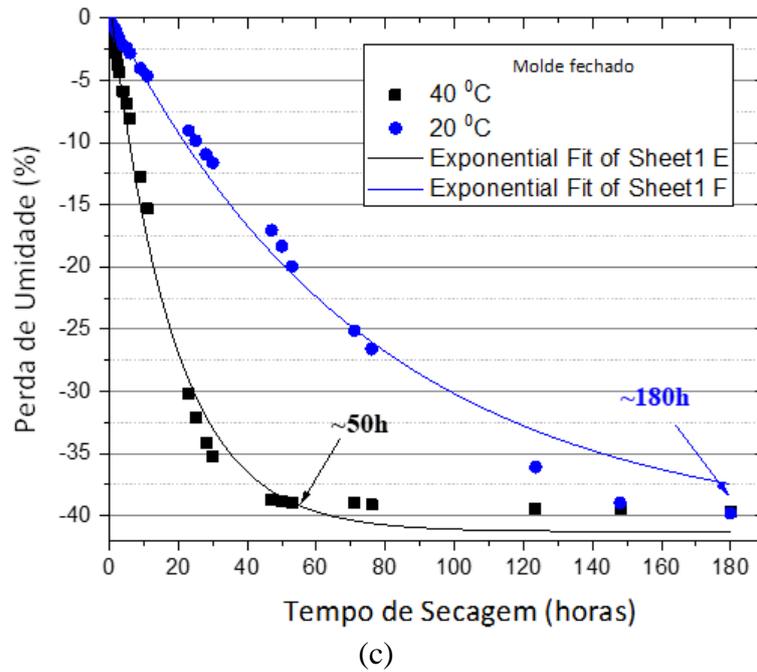


Figura 5.10 - Curvas de perda de umidade em função do tempo: (moldes abertos e fechados; 20 e 40 °C).

A Figura 5.10b mostra as curvas de secagem dos moldes abertos. O primeiro período da curva ocorre nos tempos 0-10 h e 300 h, respectivamente, para as temperaturas de 40 e 20 °C. A comparação entre as Figuras 5.10b e 5.10c mostra uma diferença no tempo de transição de um período para outro, mesmo com temperaturas idênticas. As tintas dos moldes fechados apresentaram menor taxa de secagem em comparação com as tintas dos moldes abertos. Assim, foi necessário mais tempo para que o primeiro atingisse o segundo período da curva onde a retração cessa. Isso ocorre porque a magnitude do primeiro estágio de secagem é dependente da área do material que é exposto à secagem.

Os ajustes matemáticos das curvas de secagem (perda de umidade em função do tempo) foram realizados utilizando a expressão exponencial representada pela Equação 5.1, para ambos os moldes (aberto e fechado) em diferentes temperaturas.

$$Y = Y_0 + A \cdot e^{(R_0 \cdot X)} \quad (\text{Equação 5.1})$$

Os resultados obtidos neste trabalho podem ser representados pelas Equações 5.2 e 5.3 para moldes abertos, e Equações 5.4 e 5.5 para moldes fechados, possibilitando,

assim, para tempos de secagem entre 0 e 180 h, determinar, com um bom ajuste, qual será a perda de umidade de um corpo verde para um determinado tempo de secagem.

$$Y_{(40^{\circ}C)} = -39.8490 + 40.2798 e^{(-0.2573.X)} \quad (R^2 = 0.9929) \quad (\text{Equação 5.2})$$

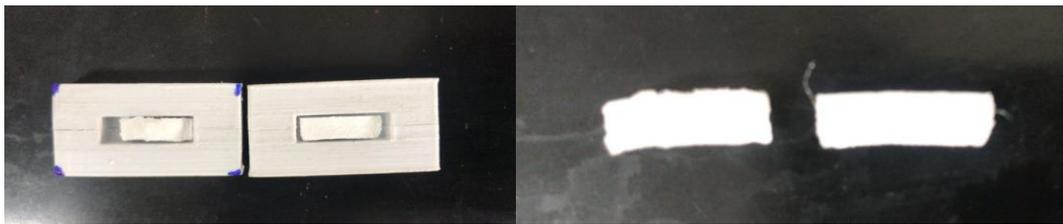
$$Y_{(20^{\circ}C)} = -39.8490 + 40.6895 e^{(-0.0733.X)} \quad (R^2 = 0.9907) \quad (\text{Equação 5.3})$$

$$Y_{(40^{\circ}C)} = -41.2717 + 43.0585 e^{(-0.0549.X)} \quad (R^2 = 0.9914) \quad (\text{Equação 5.4})$$

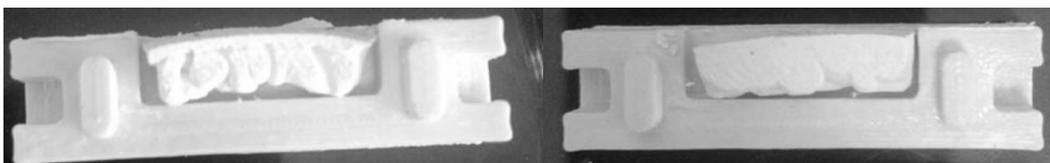
$$Y_{(20^{\circ}C)} = -41.27175 + 41.8416 e^{(-0.0133.X)} \quad (R^2 = 0.9885) \quad (\text{Equação 5.5})$$

Onde "Y": Perda de umidade (em %) e "X" corresponde a um determinado tempo de secagem (em horas).

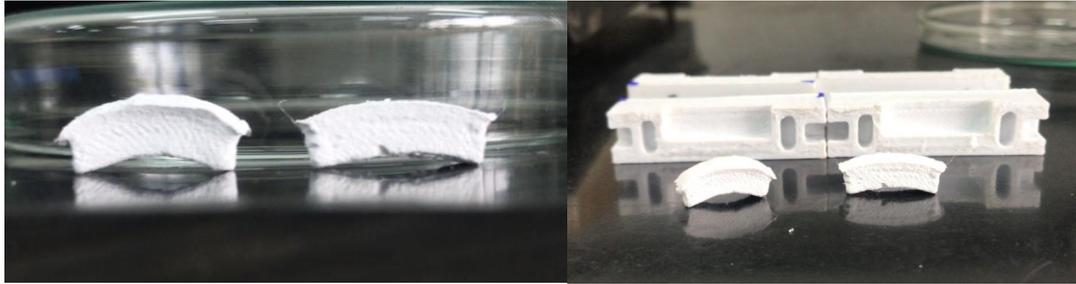
As amostras secas nos moldes abertos, que apresentaram maior taxa de secagem, foram comparadas em função da temperatura de secagem empregada. Com base nas imagens digitalizadas apresentadas na Figura 5.11, foi realizada uma análise preliminar do grau de empenamento. Utilizando um procedimento descrito na norma ABNT-NBR 14698 (NBR 14698, 2001) para verificar o empenamento em vidros temperados, os graus de empenamento aproximados para amostras secas em moldes fechados em diferentes temperaturas (20 ou 40°C) foram avaliados por meio de imagens digitalizadas. Os resultados desta análise de empenamento em função do tempo de secagem, para moldes abertos, são mostrados na Figura 5.12.



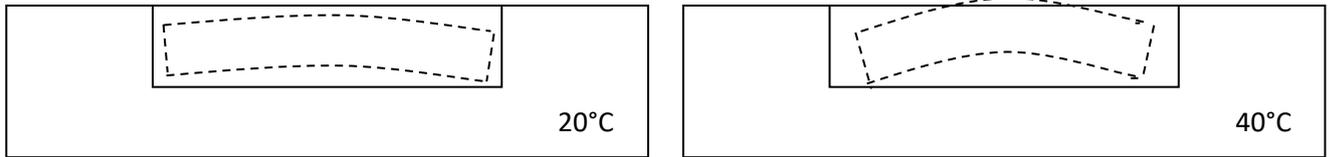
(a)



(b)

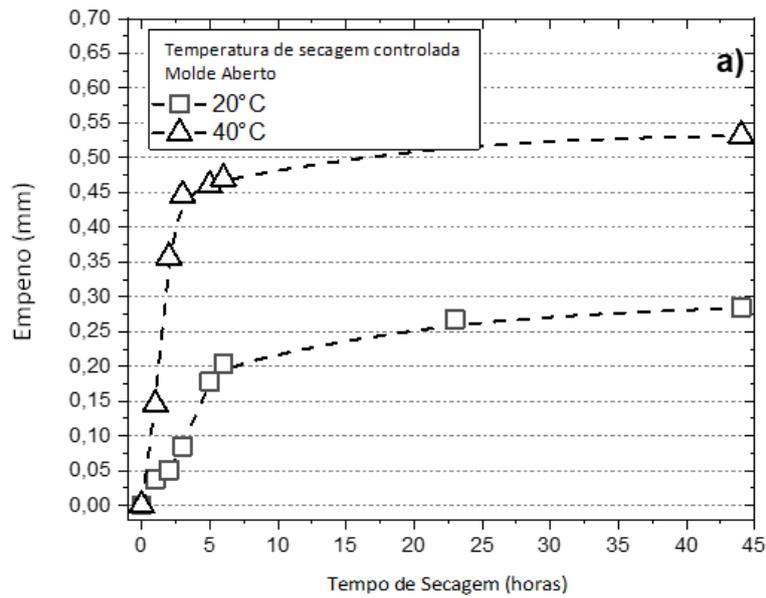


(c)



(d)

Figura 5.11 - Perfil de retração e empenamento após secagem a 20 ou 40 °C: a) vista superior das amostras após 180 h de secagem; b) vista lateral da amostra seca a 20°C; c) vista lateral da amostra seca a 40°C; d) representação esquemática da diferença de empenamento entre as duas temperaturas.



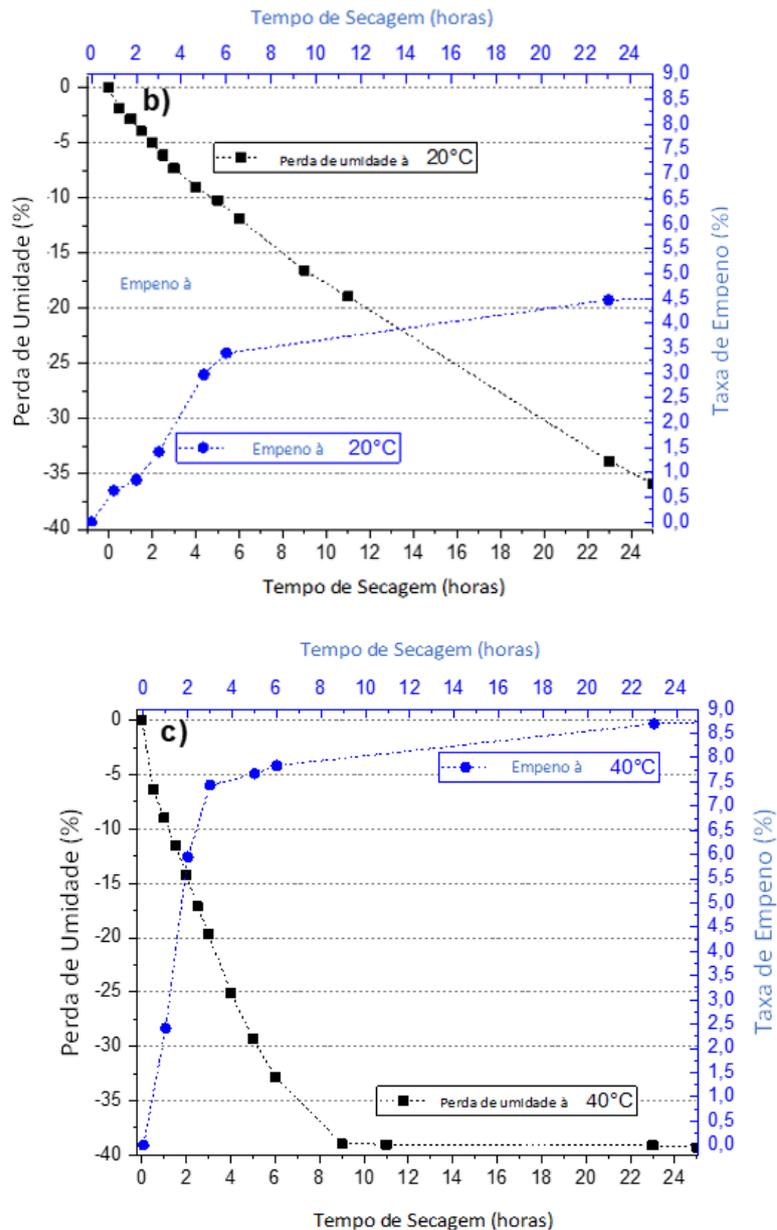


Figura 5.12 - a) Empenamento em função do tempo de secagem; b) Correlação entre perda de umidade e taxa de empenamento (WR) e tempo de secagem nas primeiras 24h a 20°C, e c) 40°C.

É possível observar que o empenamento é mais acentuado nas primeiras 10 h de secagem, independente da temperatura de secagem adotada. As primeiras horas de secagem são consideradas críticas para a determinação da qualidade dimensional dos corpos verdes, uma vez que a variação de retração entre a superfície e o volume dos corpos verdes é acentuada. Como esperado, a secagem realizada a temperaturas de 40°C apresenta taxas totais de empenamento duas ordens de grandeza superiores às amostras secas a temperaturas de 20°C, o que leva a distorções significativamente maiores nas amostras secas, conforme observado na Figura 5.12 b-c.

Algumas estratégias para controlar a secagem de tintas extrudáveis têm sido utilizadas para evitar empenamento significativo das peças impressas por *Robocasting* de Al_2O_3 e ZrO_2 , como o controle da umidade do ar, com aplicação de vapor durante a impressão de peças cerâmicas (BALTAZAR *et al.*, 2021; BALTAZAR *et al.*, 2022). Essa técnica reduz efetivamente o avanço do empenamento do corpo verde durante a impressão, assim como nas primeiras horas de secagem, porém, o controle de temperatura estendido para as primeiras 10 horas pode ser um fator primordial para que o corpo verde tenha menores distorções possíveis.

5.3. Caracterização dos Corpos de Prova Sinterizados

5.3.1. Dilatometria

A Figura 5.13 mostra a curva de dilatometria característica da amostra obtida com a tinta Al_2O_3 -CMC. A análise das curvas de retração das amostras moldadas após os ensaios dilatométricos mostrou uma pequena mudança de comportamento em temperaturas próximas a 200 °C, o que pode estar associado à acomodação das partículas de pó como resultado da saída da água molecular residual atômica presente no sistema particulado, e que não foi eliminado nas condições de secagem impostas às amostras durante o ensaio de secagem. Uma mudança no comportamento da retração pode ser notada em torno de 700 °C, que está relacionada à evaporação do aditivo CMC. A retração mais pronunciada, caracterizada pela ação dos mecanismos de densificação associados à sinterização, inicia-se em temperaturas >870 °C e continua até a interrupção do ensaio em 1100 °C, indicando a ocorrência de densificação do material nesta região. Como o objetivo deste trabalho era avaliar a retração durante o aquecimento da pasta, os ensaios foram interrompidos a 1100 °C, e a densificação final da cerâmica foi alcançada.

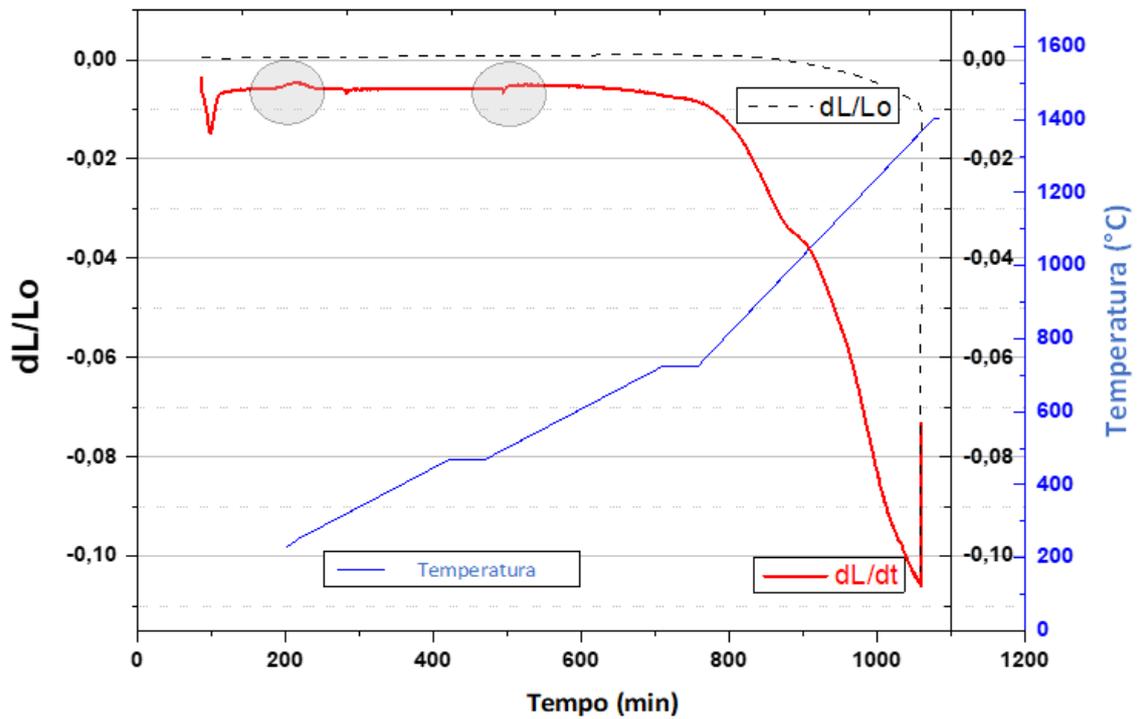


Figura 5.13 - Curva de dilatometria típica do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CMC}$ durante a pré-sinterização das amostras de cerâmica verde.

5.3.2. Densificação da Tinta $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CMC}$

Em relação à densidade relativa, os valores observados para as amostras sinterizadas a 1600°C-2h , que foram submetidas à secagem em moldes abertos ou fechados a 20 ou 40°C não apresentaram diferenças estatisticamente significativas e, em geral, são da ordem de $92,3 \pm 0,5\%$. A Figura 5.14 mostra a densidade relativa individual medida para amostras obtidas pela rota de processamento coloidal usando as tintas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CMC}$, bem como para um grupo de amostras obtidas pela rota da tecnologia do pó, compactação uniaxial convencional (100 MPa), usando a mesma matéria-prima.

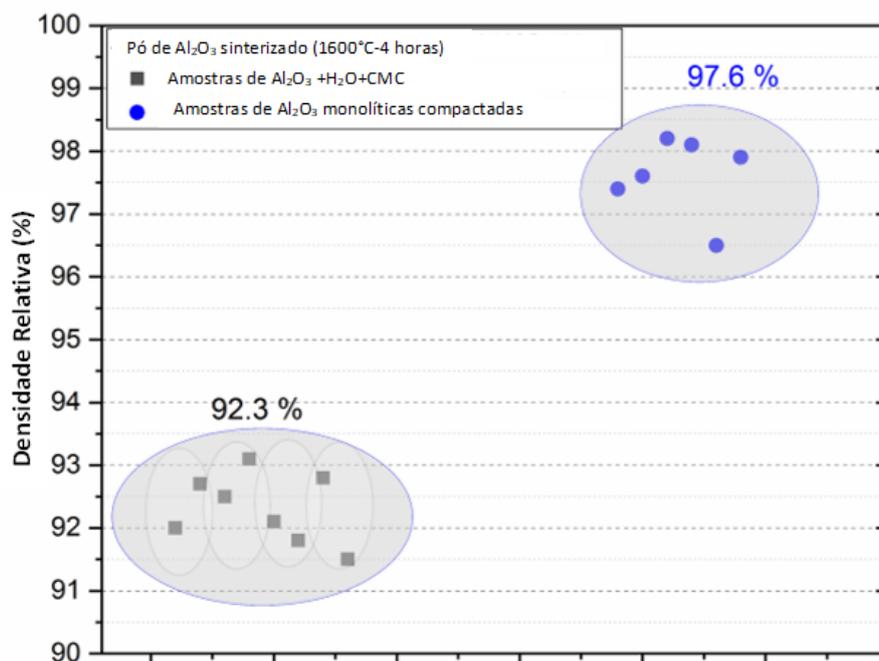


Figura 5.14 - Densidade relativa das amostras sinterizadas obtidas para tinta de alumina ou amostras compactadas.

Como esperado, os produtos compactados resultantes das amostras apresentaram maior densidade relativa, na ordem de $97,6 \pm 0,45\%$, devido ao maior grau de empacotamento das partículas existentes no produto compactado verde em relação ao da pasta cerâmica desenvolvida neste estudo, que possui teor de sólidos de 50%, dificultando assim a eliminação dos poros existentes no corpo verde em relação aos produtos compactados. No entanto, os valores obtidos neste estudo estão na mesma ordem de grandeza daqueles reportados em estudos anteriores para pastas cerâmicas para uso em *Robocasting* (MOHAMMADI *et al.*, 2022) e, dependendo da aplicação final pretendida para a alumina sinterizada, podem ser adequados e viáveis.

5.3.3. Densificação da Tinta Al₂O₃-CMC-PEI

Os resultados da densificação de amostras obtidas por *Robocasting* utilizando-se a tinta Al₂O₃-CMC-PEI, indicaram que a densidade relativa possuiu valor médio de $95,7 \pm 0,6\%$ e $95,3 \pm 0,4\%$, quando sinterizadas a 1600°C-2h, para protótipos impressos com seringas de bico de impressão de 0,25mm e 0,41mm, respectivamente. Não representando, portanto, variações estatísticas significativas. Este resultado é

ligeiramente superior aos resultados obtidos com a tinta $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CMC}$, e provavelmente são devido ao melhor grau de empacotamento interpartículas gerados nas tintas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CMC-PEI}$. Os resultados referentes a re-sinterização realizados a 1610°C com diferentes patamares de sinterização, são apresentados na Figura 5.15.

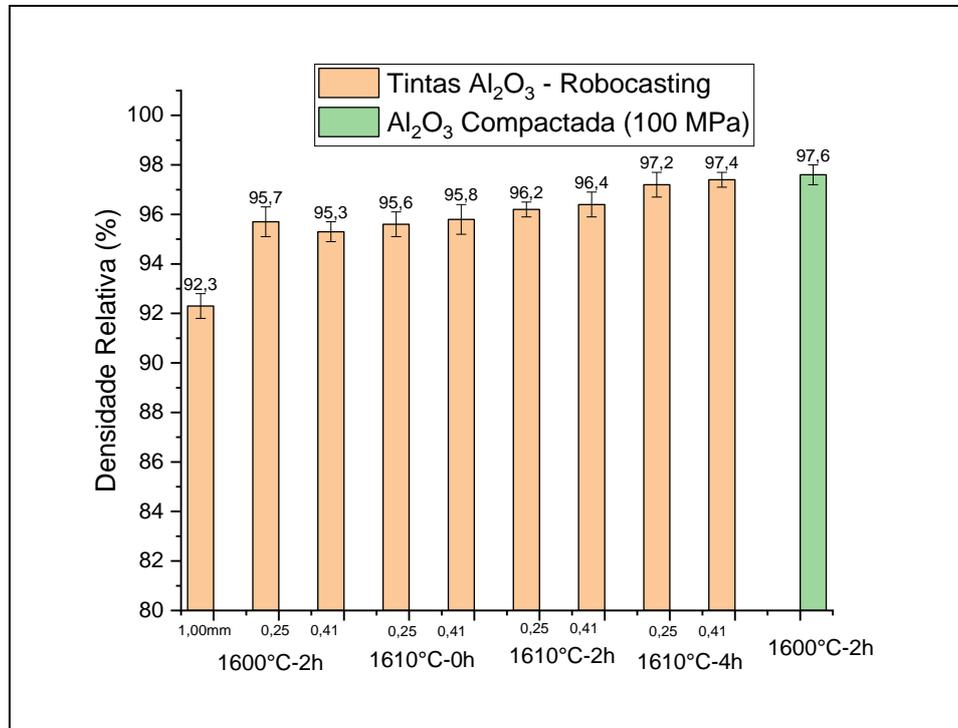


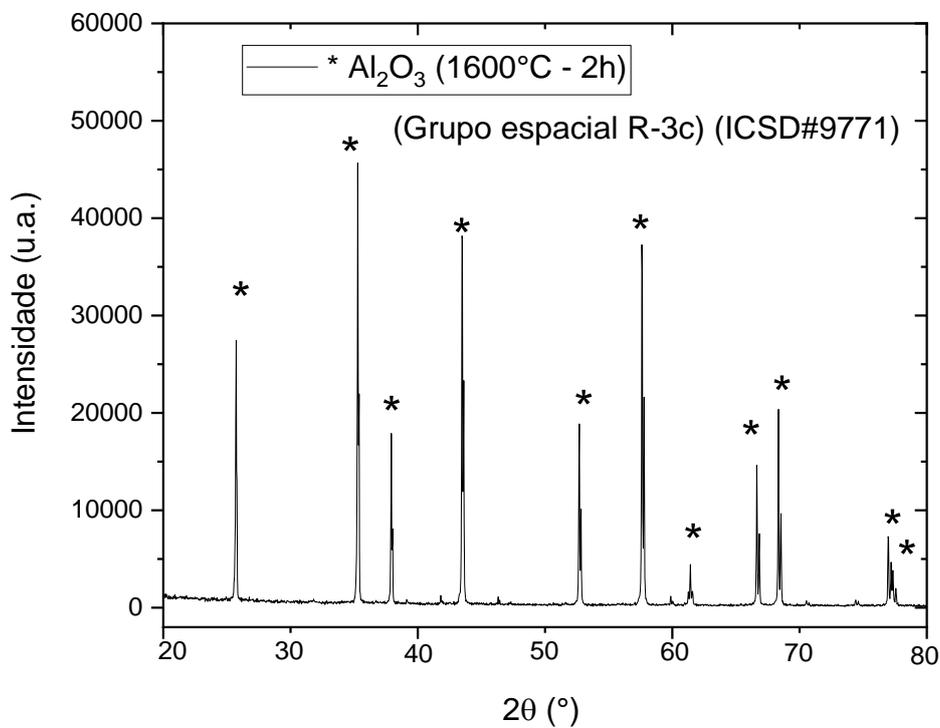
Figura 5.15 - Densidade relativa das amostras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CMC-PEI}$ sinterizadas e re-sinterizadas em condições distintas. Comparativamente, a densidade relativa de cerâmicas Al_2O_3 sinterizadas a 1600°C-2h , obtidas com extrusão manual (1,00mm) e por compactação são apresentadas.

A condição de sinterização a 1600°C-2h indicou que a densificação foi da ordem de 96% e que a utilização de re-sinterização e patamares de sinterização foram eficientes no sentido de melhorar a densificação, a qual alcança valores de 97,2 - 97,4%, quando o material é re-sinterizado a 1610°C-6h . O processo de reaquecimento com taxas controladas e maior temperatura final, associadas a um novo patamar de isoterma, possibilitou que eventos difusionais permitissem que poros fossem eliminados, ou ao menos reduzidos contribuindo para aumento da densificação final. Alumina, Al_2O_3 é um material cerâmico de ligações químicas iônicas fortes e alta temperatura de fusão, sendo, portanto, de baixa sinterabilidade. Dessa forma, considera-se que os resultados obtidos nesse trabalho, para materiais obtidos por Robocasting, podem ser

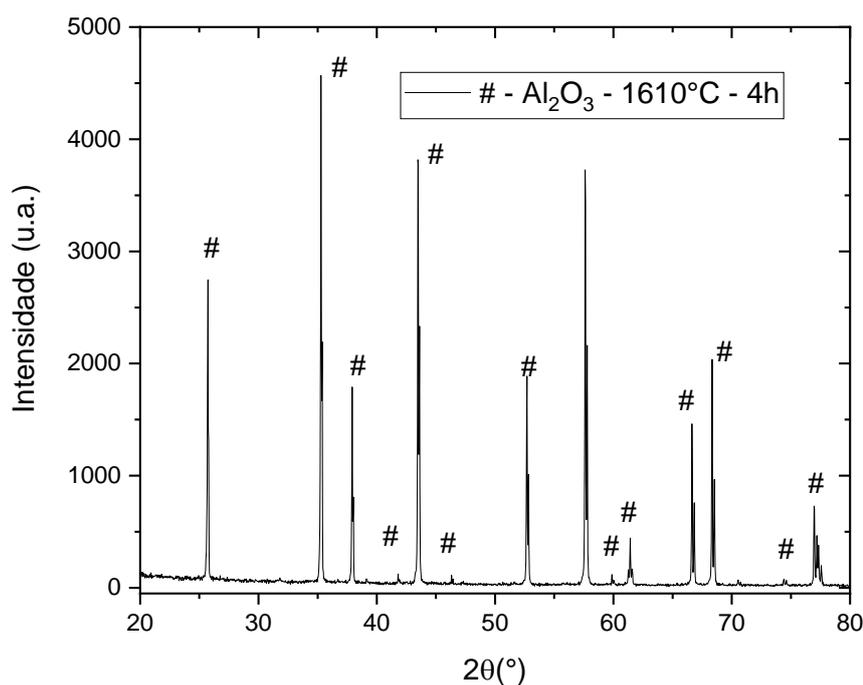
considerados animadores, podendo ser melhorados com novas estratégias de sinterização, tais como prensagem a quente, ou sinterização em temperaturas superiores e utilizando vácuo.

5.3.4. Difração de Raios X

A Figura 5.16 apresenta resultados de difratogramas de raios X realizados nas condições extremas de sinterização adotadas neste trabalho para as amostras obtidas por pastas de alumina. É observada a presença da fase cristalina α - Al_2O_3 (hexagonal), como única fase cristalina presente após sinterização. Esse resultado está de acordo com os relatados para cerâmicas de alumina desenvolvidas por processos convencionais de compactação e sinterização (HSU, 2005). Os resultados do refinamento de Rietveld são apresentados na Tabela 5.3, e indicam estabilidade dos parâmetros de rede, após a sinterização, mesmo que novo ciclo de queima fosse utilizado.



(a)



(b)

Figura 5.16 - Padrão XRD da cerâmica Al_2O_3 sinterizada, (a) 1610°C por 2h e, (b) 1610°C por 6h.

Tabela 5.3 – Parâmetros de rede da amostra de Al_2O_3 deste estudo.

Amostra	Fase Identificada	Parâmetros de rede (nm)			Vol (nm^3)	χ^2	Quantidade (%massa)
		a	b	c			
1600/2h	Al_2O_3	4,7594	4,7594	12,9976	294,42	2,2	100
1610/6h		4,7597	4,7597	12,9982	294,47	1,78	100

Fonte: Próprio autor.

5.3.5. Microscópio Eletrônico de Varredura

A análise de micrografia foi realizada com os corpos de prova produzidos com a tinta Al_2O_3 -CMC-PEI, utilizando bicos de extrusão com diferentes diâmetros. Os resultados apresentados nas Figuras 5.17 - 5.20, destacam a morfologia e detalhes das camadas de filamento.

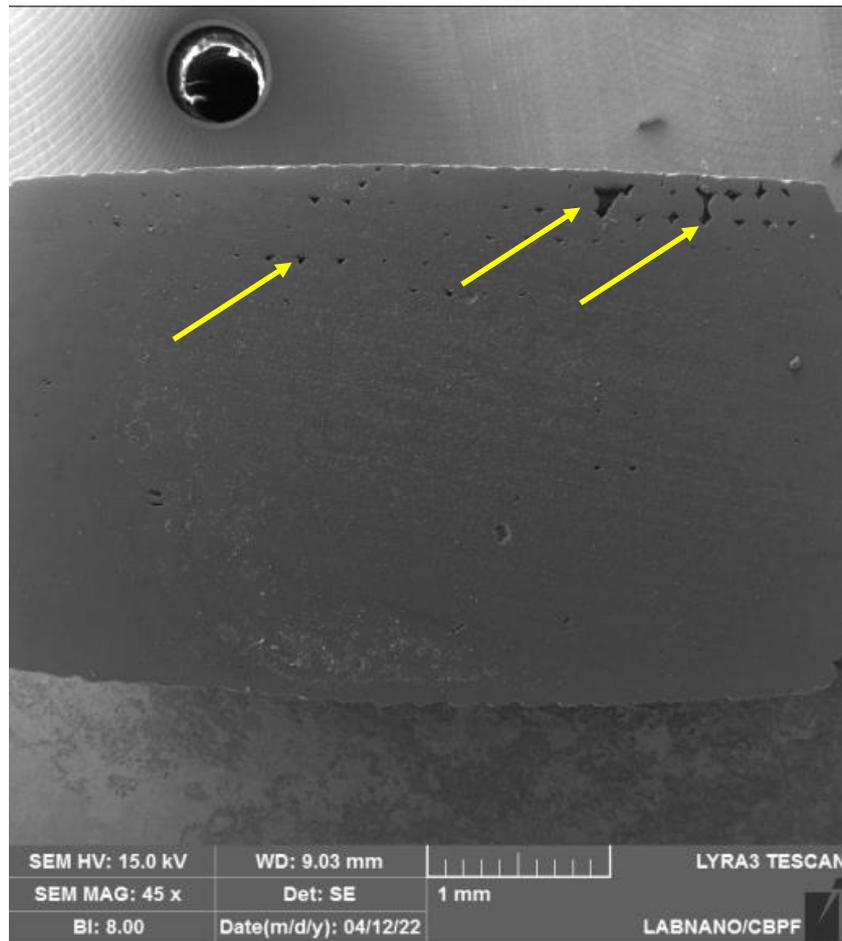


Figura 5.17 - Seção transversal de amostra de Al_2O_3 obtidas por Robocasting, sinterizadas a 1600°C - 2h (Bico de extrusão de \varnothing 0,25mm).

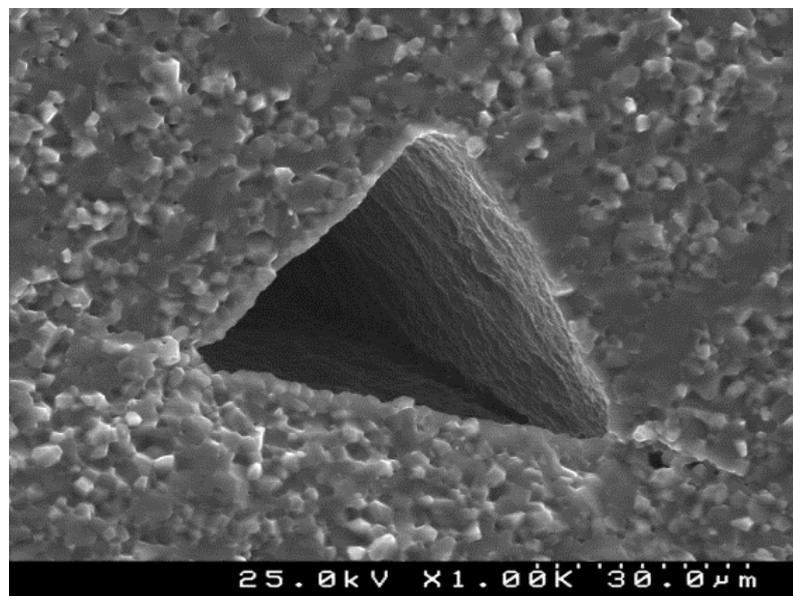
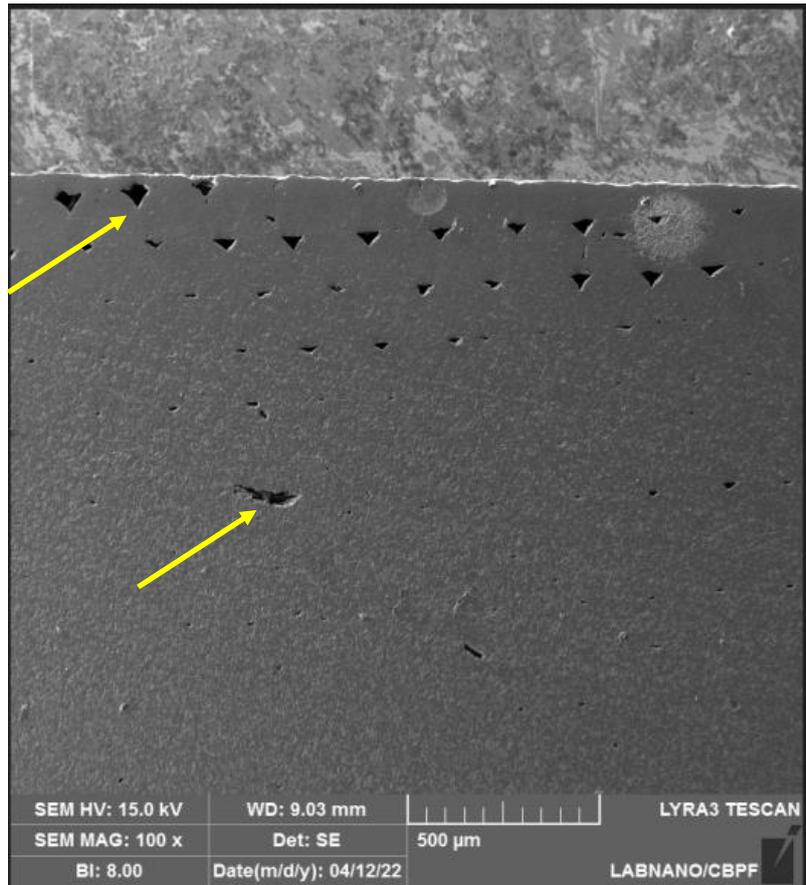


Figura 5.18 - Detalhes das superfícies externas das amostras de Al_2O_3 obtidas por *Robocasting*, sinterizadas a 1600°C - 2h (Bico de extrusão de \varnothing 0,25mm).

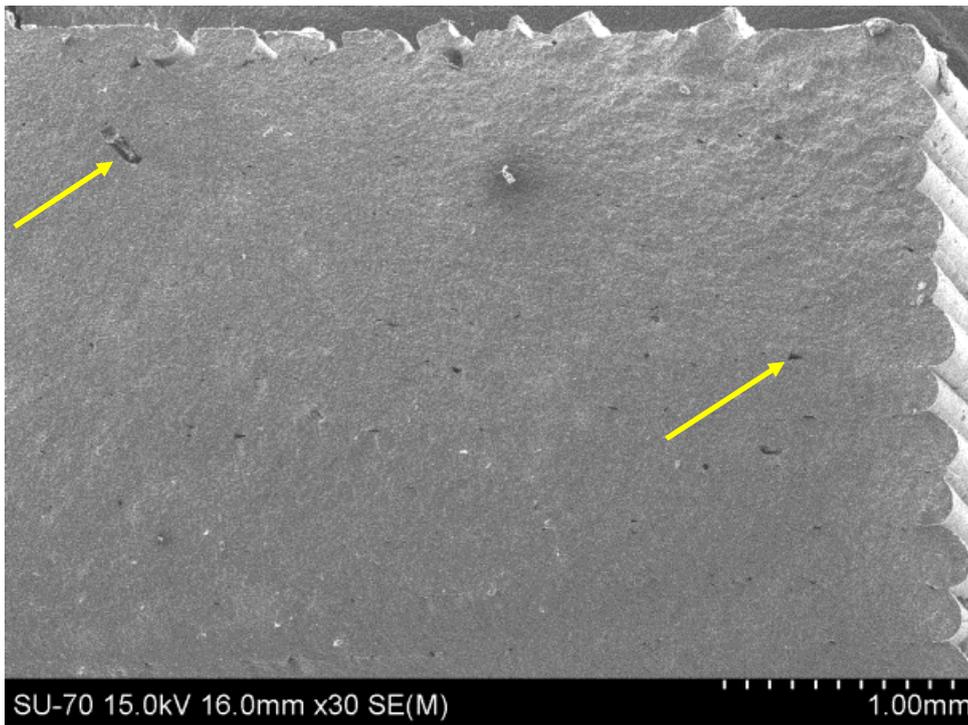
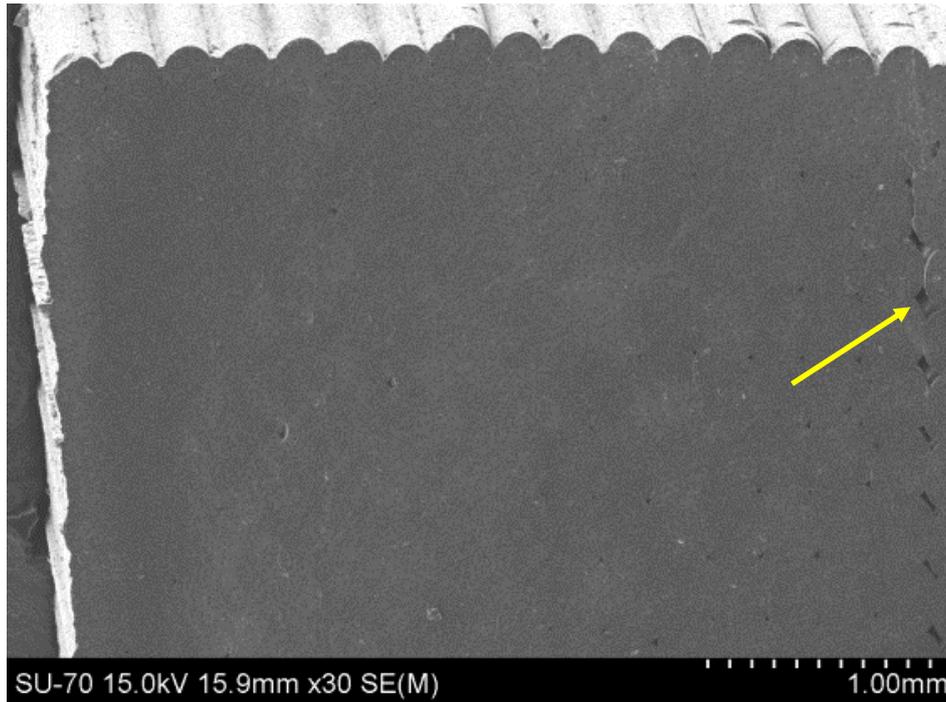


Figura 5.19 - Seção transversal de amostra de Al₂O₃ obtidas por Robocasting, sinterizadas a 1600°C - 2h (Bico de extrusão de Ø 0,41mm).

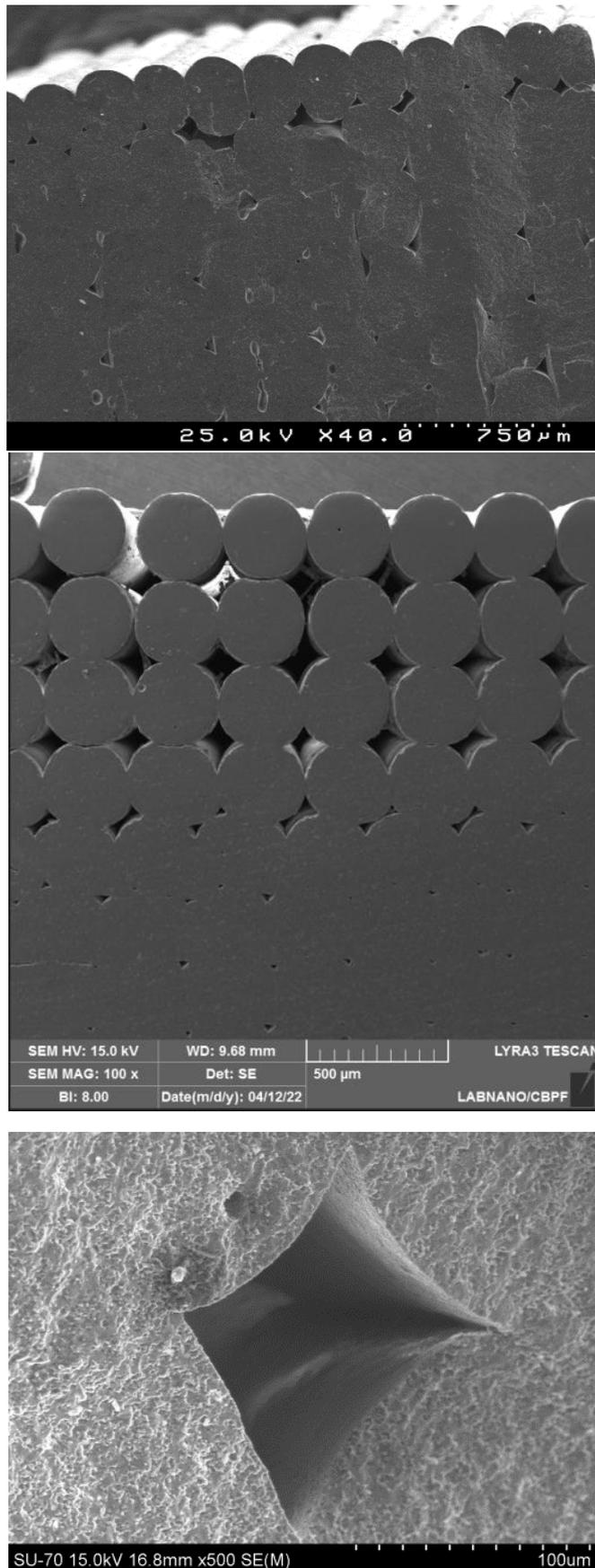


Figura 5.20 - Detalhes das superfícies externas das amostras de Al_2O_3 obtidas por *Robocasting*, sinterizadas a 1600°C - 2h (Bico de extrusão de $\varnothing 0,41\text{mm}$).

As micrografias representativas das amostras sinterizadas de tinta Al_2O_3 -CMC-PEI produzidas com bicos de extrusão de 0,25mm, Figura 5.17-5.18, apresentam porosidade residual interconectada principalmente nas regiões de filamentos mais próximas a superfície. Esse comportamento ocorre principalmente devido a maior efeito da secagem nas camadas iniciais de impressão, quando comparadas com as camadas mais centrais. Como a taxa de secagem é muito rápida nos primeiros minutos da impressão, observa-se que os defeitos podem, preferencialmente ocorrer nessas regiões. De fato, nas amostras impressas com bicos de extrusão de 0,41mm, esse comportamento também é observado, Figura 5.19-5.20. Como os filamentos possuem dimensões superiores, essa diferença de contração dessas camadas de filamento e relação ao volume total de camadas, pode causar defeitos mais severos, e com isso, perdas importantes de qualidade superficial, que afetam a densificação e por fim, propriedades mecânicas das peças obtidas por Robocasting. Conscientes desse comportamento, pode-se optar por descartar as amostras ou mesmo realizar um procedimento de desbaste com lixas diamantadas, dessas camadas mais externas e defeituosas, e com isso utilizar o material. De qualquer forma, é importante durante a prototipagem de peças obtidas por Robocasting, dimensionar as peças considerando a necessidade de acabamento final, após sinterização.

As micrografias detalhando os aspectos microestruturais da alumina sinterizada a 1600°C -2h, são apresentadas nas Figuras 5.21 e Figura 5.22.

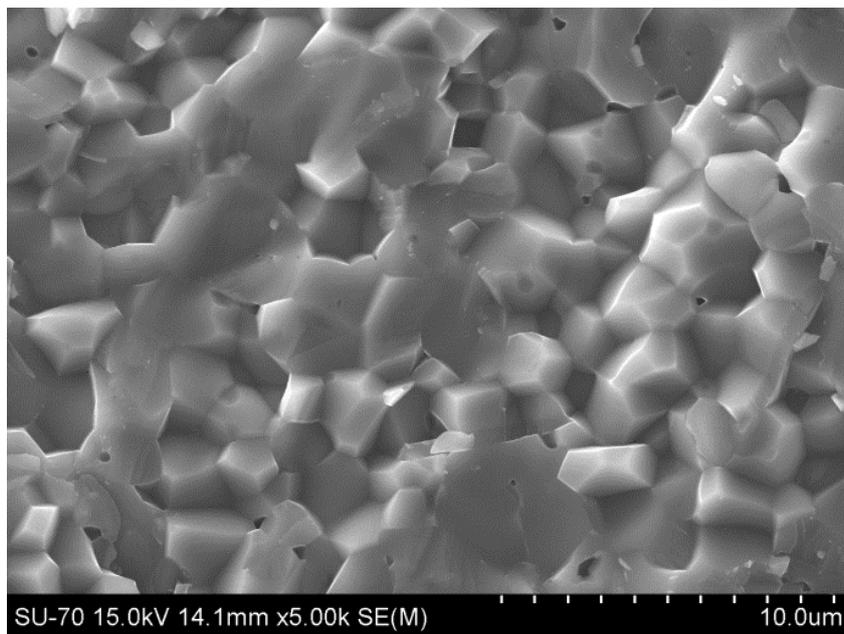
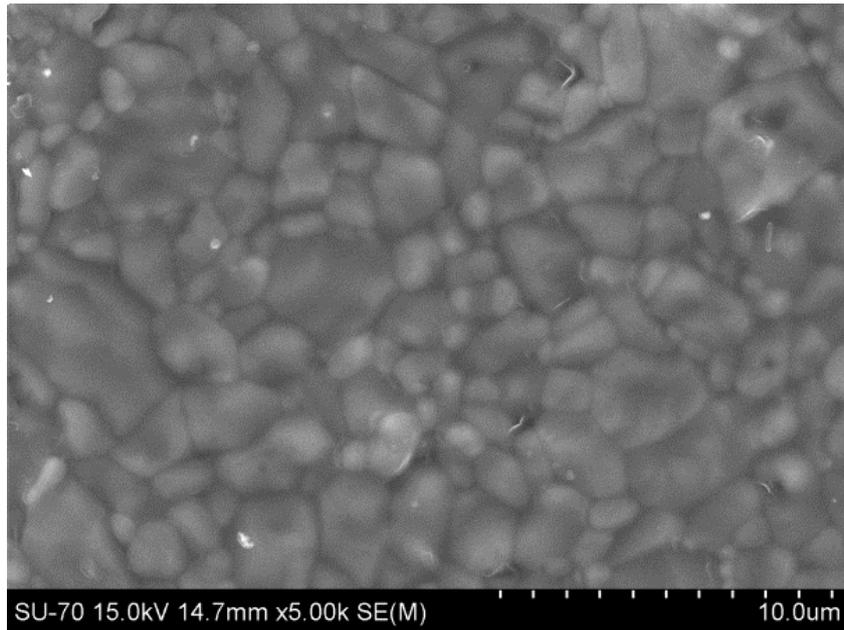


Figura 5.21 - Microestrutura das amostras Al₂O₃-CMC-PEI sinterizadas a 1600°C - 2h (Ø 0,25mm).

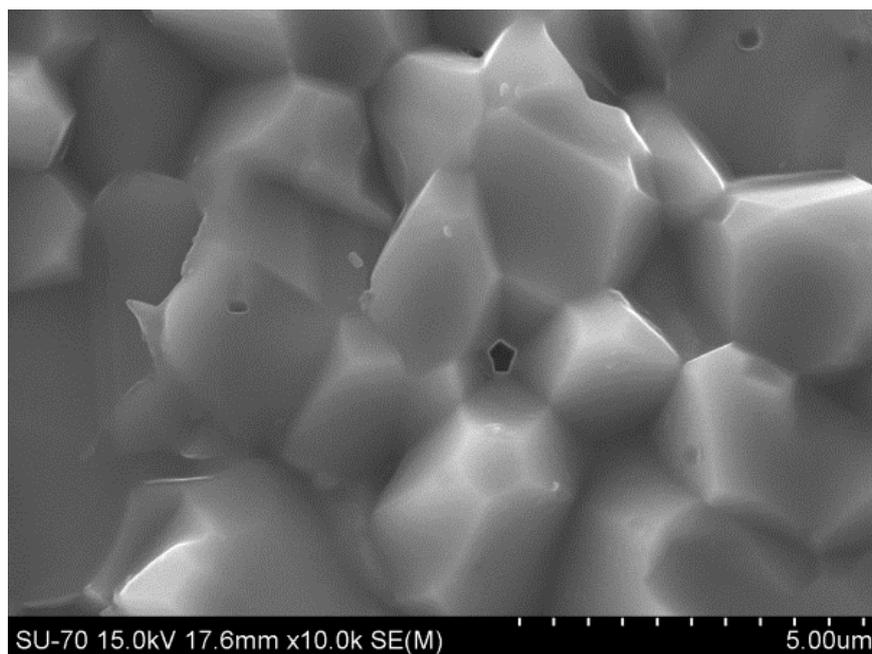
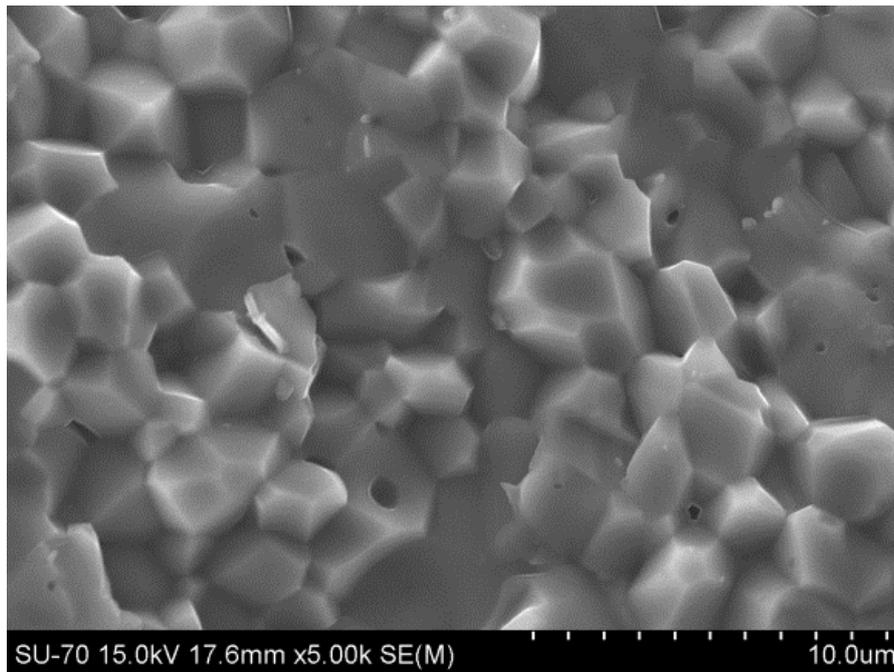


Figura 5.22 - Microestrutura das amostras Al₂O₃-CMC-PEI sinterizadas a 1600°C - 2h (Ø 0,41mm).

Como esperado, aspectos microscópicos semelhantes são observados nas Figuras 5.21 e Figura 5.22 para os grupos de amostras fabricadas com diferentes bicos de extrusão, com grãos de alumina equiaxiais, de tamanho médio inferior a 2µm. Os resultados referentes aos efeitos da re-sinterização são apresentados a seguir.

5.3.5.1. Efeito da Re-sinterização na Densificação e no Crescimento de Grão

As Figuras 5.23 - 5.28 apresentam as micrografias de cerâmicas de alumina re-sinterizadas a 1610°C com diferentes tempos de patamar. Para análise de distribuição de tamanho de grão foi utilizado o *software ImageJ*, que é um programa *open source* (RASBAND, 2012). As análises de tamanho de grão foram realizadas pelo método de medidas por diâmetro de Ferret. Os resultados da quantificação de grãos realizada usando *software Image J*, são apresentadas nas Figuras 5.29 - Figura 5.30.

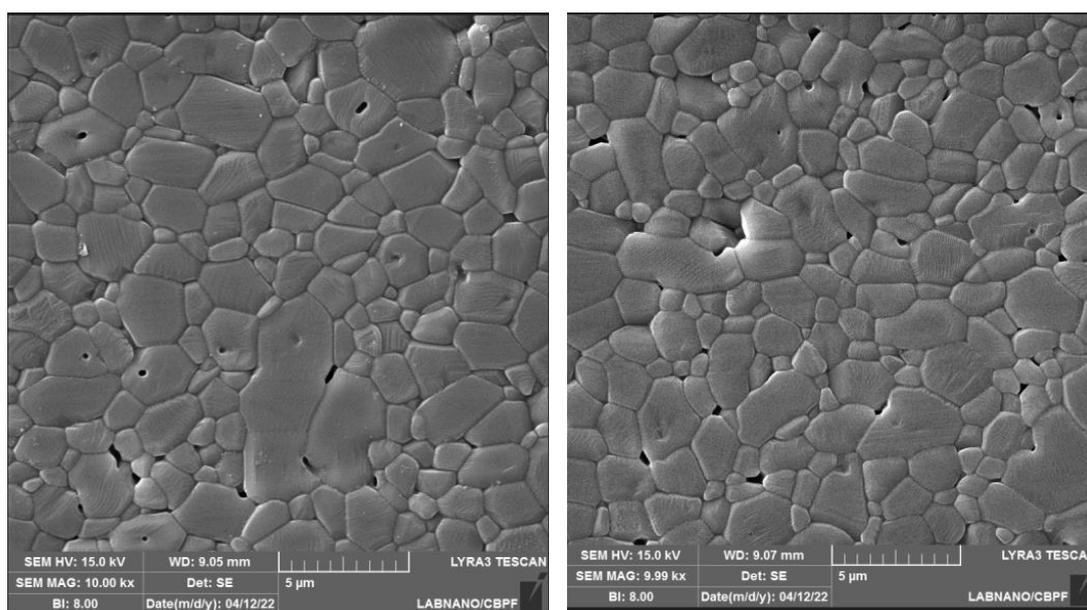


Figura 5.23 – Micrografias de cerâmicas de Al_2O_3 (bico de extrusão $\varnothing 0,25\text{mm}$) obtidas por *Robocasting* e re-sinterizadas a 1610°C- 0 h.

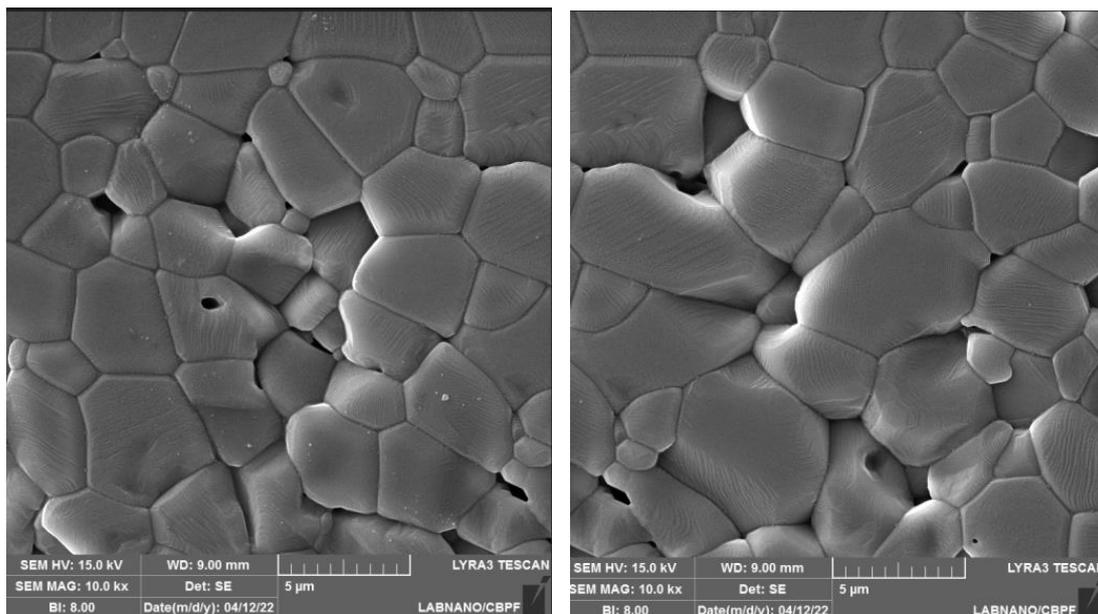


Figura 5.24 – Micrografias de cerâmicas de Al_2O_3 (bico de extrusão $\varnothing 0,25\text{mm}$) obtidas por *Robocasting* e re-sinterizadas a 1610°C - 2 h.

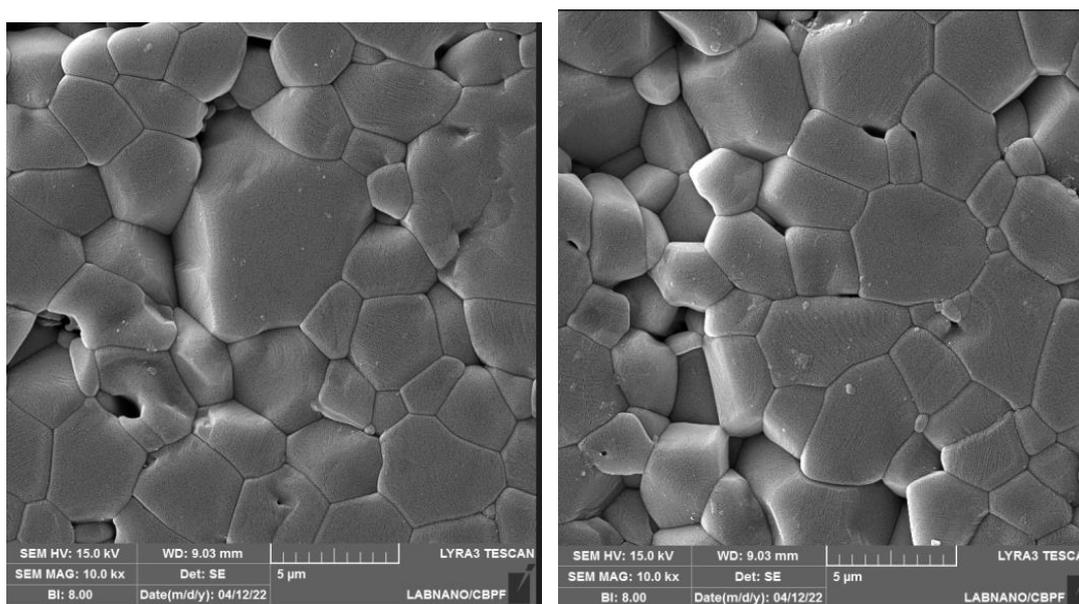


Figura 5.25 – Micrografias de cerâmicas de Al_2O_3 (bico de extrusão $\varnothing 0,25\text{mm}$) obtidas por *Robocasting* e re-sinterizadas a 1610°C - 6h.

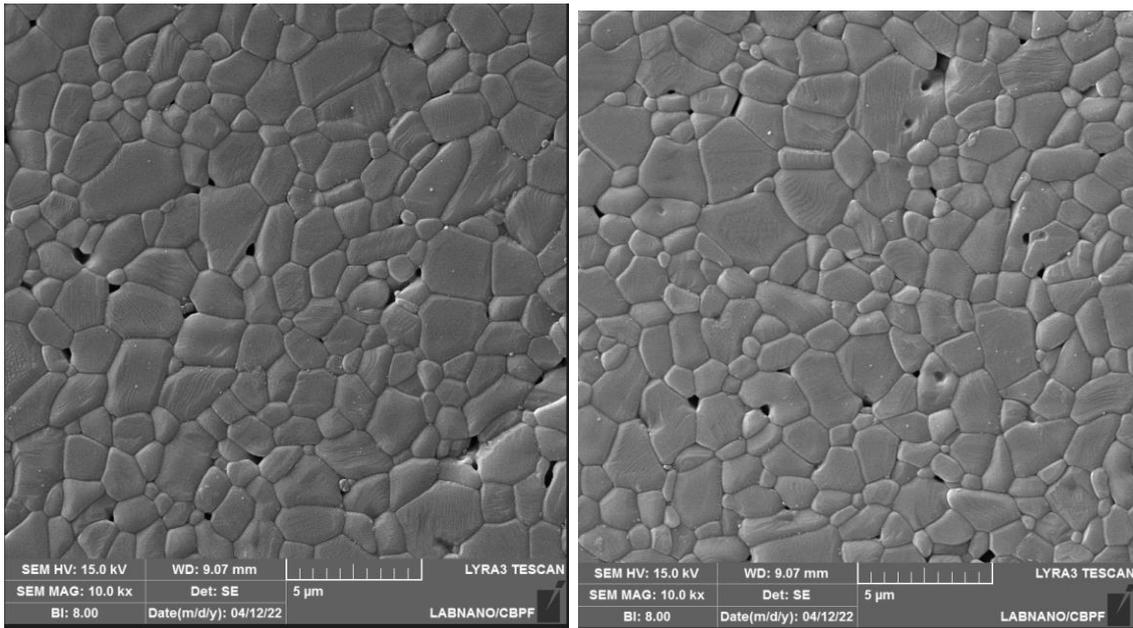


Figura 5.26 – Micrografias de cerâmicas de Al_2O_3 (bico de extrusão \varnothing 0,41mm) obtidas por *Robocasting* e re-sinterizadas a 1610°C - 0h.

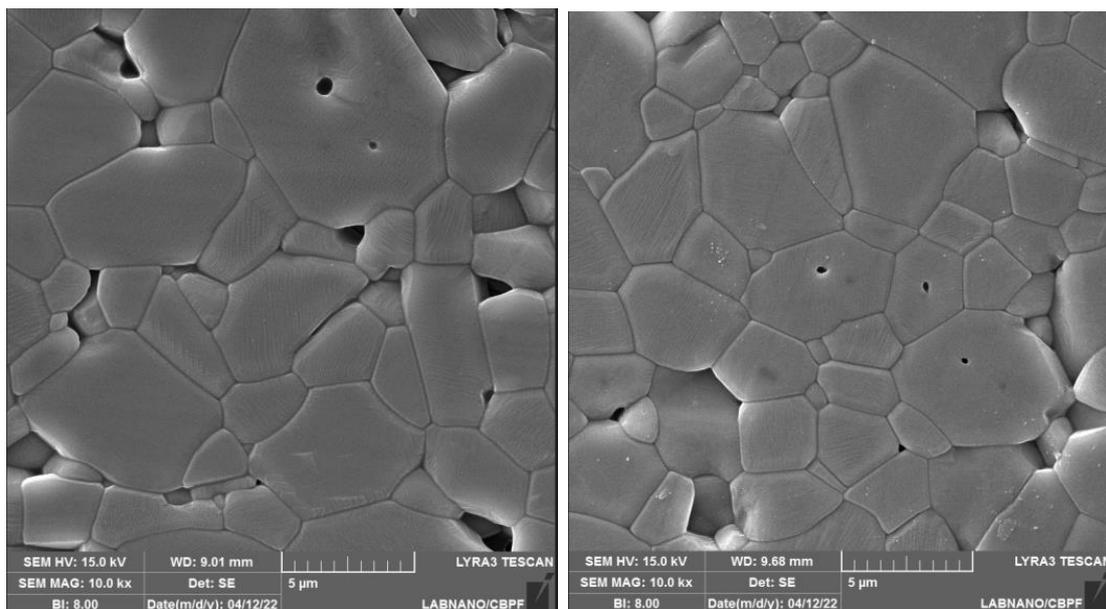


Figura 5.27 – Micrografias de cerâmicas de Al_2O_3 (bico de extrusão \varnothing 0,41mm) obtidas por *Robocasting* e re-sinterizadas a 1610°C - 2h.

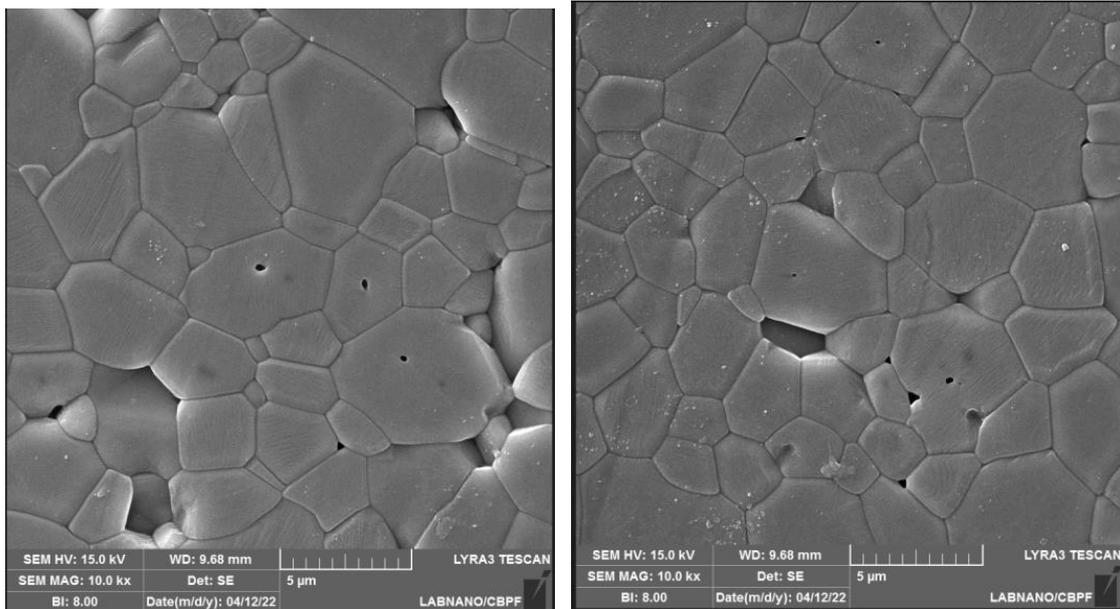


Figura 5.28 – Micrografias de cerâmicas de Al_2O_3 (bico de extrusão \varnothing 0,41mm) obtidas por *Robocasting* e re-sinterizadas a 1610°C - 6h.

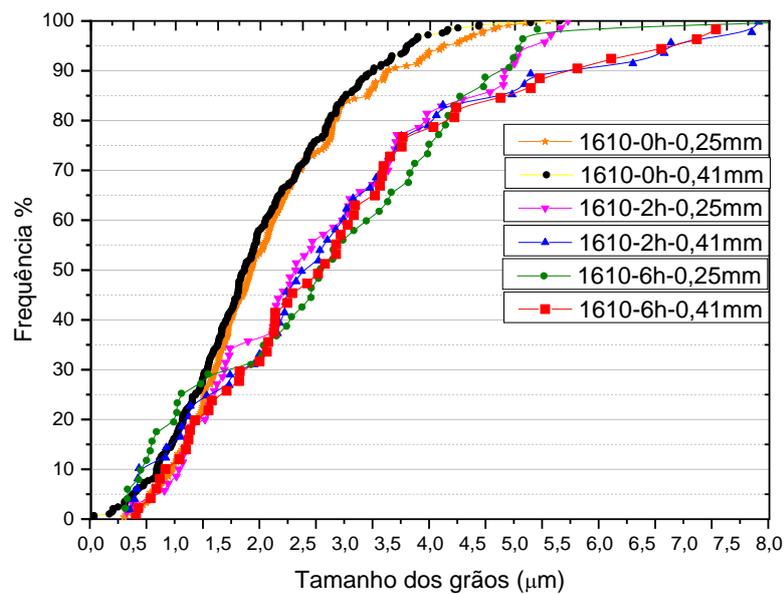


Figura 5.29 - Curvas de distribuição de tamanhos de grãos de Al_2O_3 para os diferentes grupos de amostras re-sinterizadas em diferentes condições.

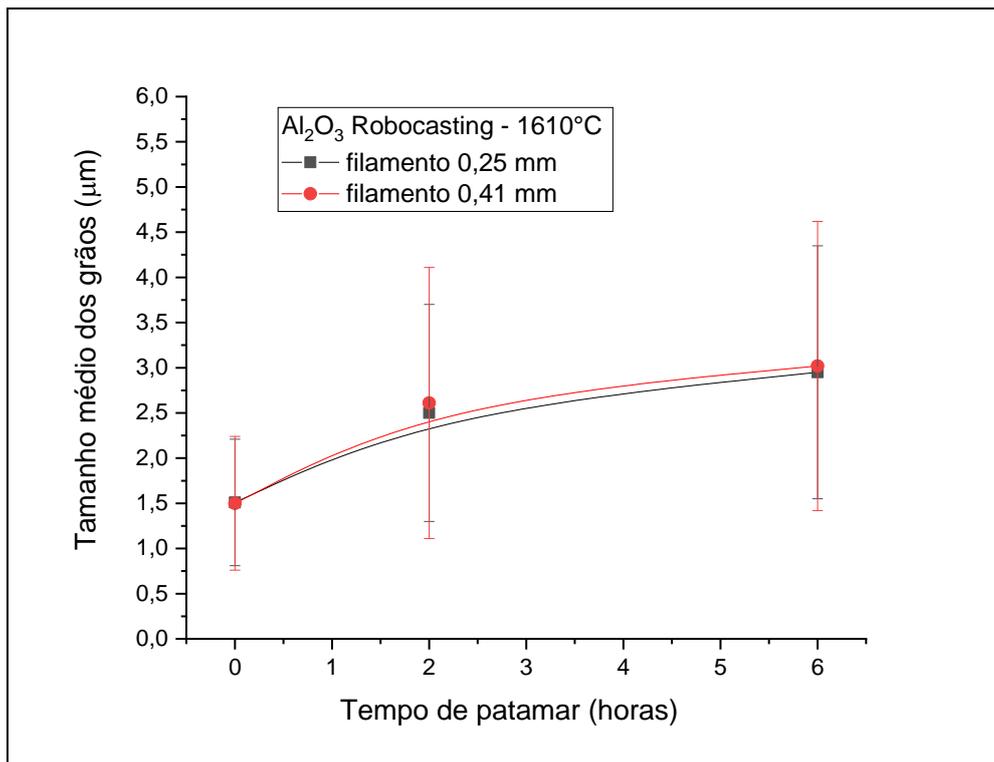


Figura 5.30 - Tamanho médio de grãos de Al_2O_3 re-sinterizadas a 1610°C em função do tempo de patamar de isoterma.

Com a análise dos MEV, conclui-se que ocorreu crescimento de grãos em função do patamar de isoterma, porém sem influência do tipo de bico utilizado na impressão. As peças re-sinterizadas a 1610°C sem patamar, alcançaram tamanho médio de $1,5\mu\text{m}$, enquanto o aumento do patamar a 1610°C para 6h, permitiram um aumento do tamanho médio dos grãos de alumina, na ordem de $2,75\mu\text{m}$.

O tamanho de grão do material sinterizado é considerado o principal fator de controle da dureza, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste da alumina (GALUSEK, TWIGG E RILEY, 1999); (GOH *et al.*, 1997); (HSU, WANG E WANG YR, 2008). A análise da importância do uso de patamares longos de isoterma na sinterização de cerâmicas obtidas por Robocasting, deve ser realizada conjuntamente com os benefícios desse artifício de sinterização na densificação do material, principalmente quando se objetiva materiais densos para uso estrutural.

5.3.6. Propriedades Mecânicas

A Tabela 5.4, apresenta um resumo das propriedades das cerâmicas após sinterização. Além disso, as Figuras 5.31 e Figura 5.32 apresentam os resultados de dureza Vickers e Tenacidade à fratura das peças obtidas por *Robocasting*, em diferentes condições de sinterização.

Tabela 5.4 - Propriedades mecânicas de Cerâmica a base de alumina.

Temperatura de sinterização	Material	Ø Bico de extrusão (mm)	Densidade Relativa (%)	Dureza Vickers (HV) HV _(9,8N)	Tenacidade à Fratura (MPa.m ^{1/2})
1600°C - 2h	Extrusão Al ₂ O ₃ -CMC	1,00	92,3 ±0,5	1253 ±83	2,1 ±0,8
1600°C - 2h	Robocasting Al ₂ O ₃ -CMC-PEI	0,25	95,7 ±0,6	1322 ±62	2,3 ±0,4
		0,41	95,3 ±0,4	1330 ±57	2,3 ±0,5
1600°C - 2h → 1610°C-0h	Robocasting Al ₂ O ₃ -CMC-PEI	0,25	95,6 ±0,5	1397 ±53	2,4 ±0,7
		0,41	95,8 ±0,6	1385 ±65	2,5 ±0,4
1600°C - 2h → 1610°C-2h	Robocasting Al ₂ O ₃ -CMC-PEI	0,25	96,2 ±0,3	1425 ±66	2,8 ±0,5
		0,41	96,4 ±0,5	1432 ±38	2,9 ±0,3
1600°C - 2h → 1610°C-6h	Robocasting Al ₂ O ₃ -CMC-PEI	0,25	97,2 ±0,5	1517 ±33	3,1 ±0,5
		0,41	97,4 ±0,3	1526 ±45	3,2 ±0,6
1600°C-2h	Al ₂ O ₃ compactada	---	97,6 ±0,4	1492 ±70	2,9 ±0,3

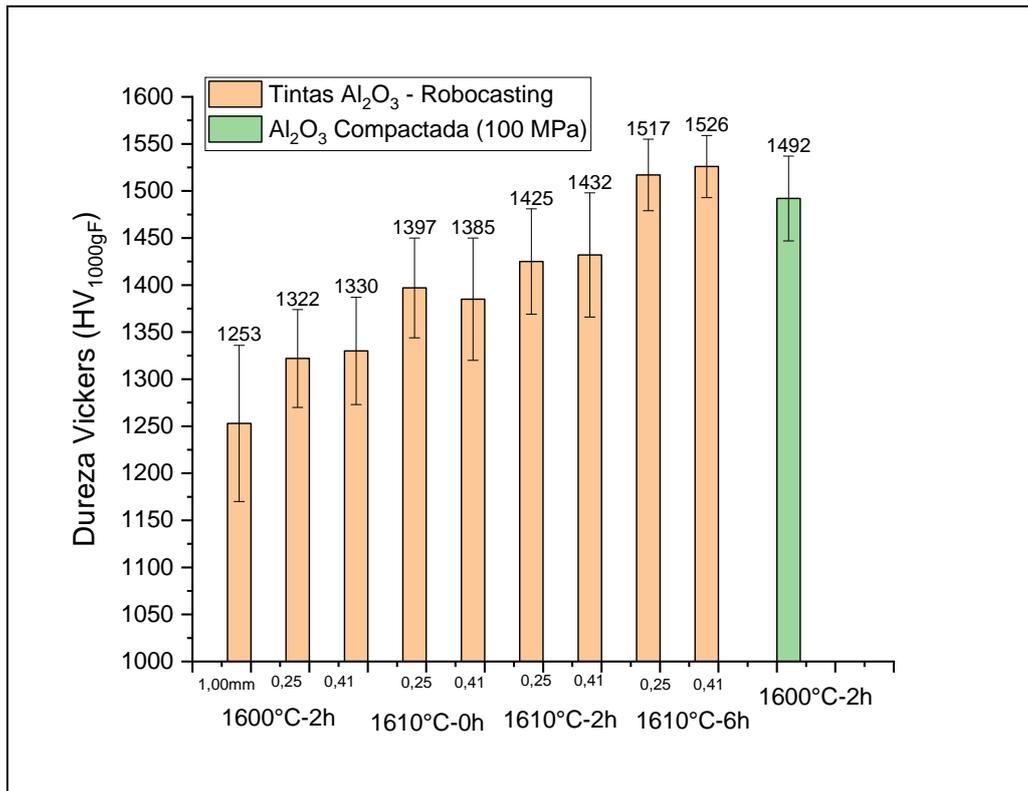


Figura 5.31 – Dureza Vickers das tintas de Al₂O₃ extrudadas e Al₂O₃ compactada, sinterizadas a 1600°C em tempos distintos.

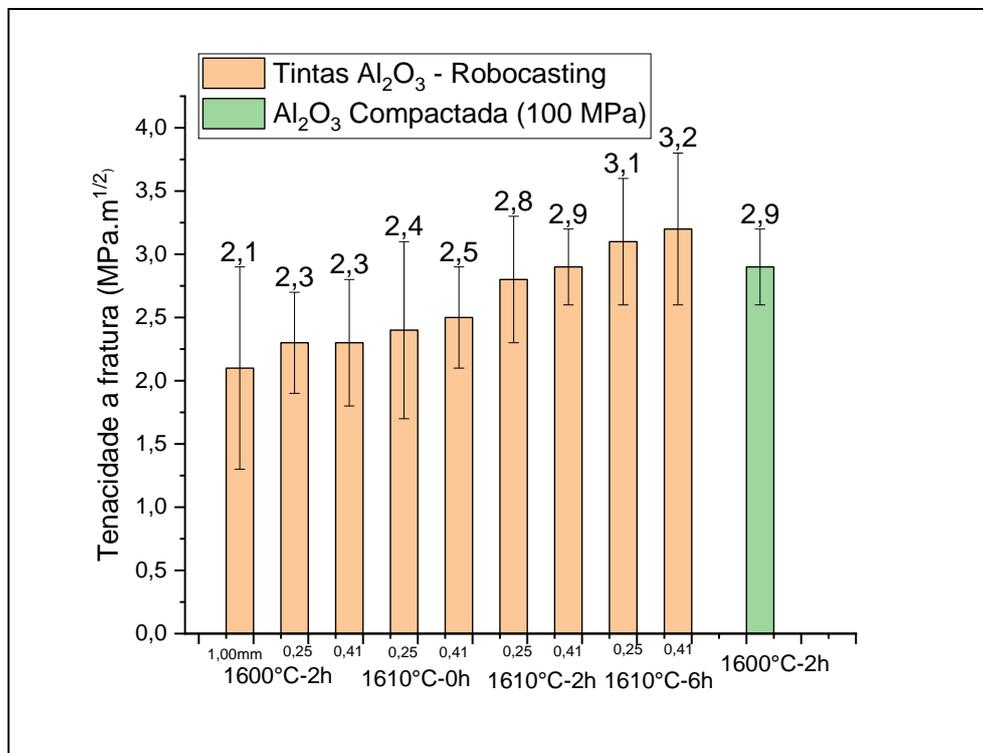


Figura 5.32 – Tenacidade a Fratura das tintas de Al₂O₃ extrudadas e Al₂O₃ compactada, sinterizadas a 1600°C em tempos distintos.

A Tabela 5.4 sistematiza os resultados de propriedades mecânicas das tintas cerâmicas produzidas neste trabalho por meio de extrusão manual e *Robocasting* em comparação com cerâmicas de alumina compactadas, em diferentes tempos de sinterização, além de um período de re-sinterização.

Os resultados de Dureza Vickers apresentados na Tabela 5.4 e Figura 5.31, demonstram que a tinta $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CMC-PEI}$ obteve o maior resultado de dureza entre os materiais extrudados, com valor na ordem de 1432 ± 38 com o bico de $\varnothing 0,41\text{mm}$, representando uma diferença de 14,29% a mais que a tinta $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CMC}$, de extrusão manual e bico de $\varnothing 1,00\text{mm}$, e não havendo diferença considerável comparada com a alumina compactada. Estes resultados são superiores aos obtidos por Santos *et al.* (2022), utilizando tinta a base de zircônia, onde o mesmo obteve o resultado de $1224 \pm 0,3$ de Dureza Vickers.

Em relação à Tenacidade à Fratura, estatisticamente, todos os materiais apresentam resultados similares, dentro da faixa de erro, com uma leve vantagem as tintas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CMC-PEI}$, conforme demonstra a Figura 5.32. Em relação a densificação, Figura 5.15, as tintas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CMC-PEI}$ não apresentam diferenças significativas em seus resultados comparando seus distintos tamanhos de bicos de extrusão ($\varnothing 0,25\text{mm}$ e $\varnothing 0,41\text{mm}$). No entanto, em comparação com o bico de extrusão de $\varnothing 1,00\text{mm}$, na mesma faixa de temperatura e tempo de sinterização de $1600^\circ\text{C} / 2\text{h}$, evidencia-se considerável diferença nos valores de densidade. Em comparação com a tinta de zircônia, Santos *et al.* (2022) obteve Tenacidade à Fratura superior aos apresentados neste trabalho, com o valor de $3,91 \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Observa-se, que o processo de re-sinterização a $1610^\circ\text{C}/6 \text{h}$ foi preponderante na otimização das propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos, considerando uma taxa de aquecimento lenta para facilitar a remoção dos ligantes e uma temperatura de sinterização adequada para materiais cerâmicos, promoveu-se o aumento da densificação dos materiais sem que ocorresse crescimento de grão significativo. Mesmo considerando os ciclos de sinterização adotados neste trabalho, uma porosidade residual ainda permaneceu nas amostras produzidas, localizadas, preferencialmente, nos pontos de ligação entre os filamentos. Vale ressaltar que a tinta $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CMC-PEI}$, obteve resultados semelhantes e até melhores, em determinadas

análises, em comparação com a Al_2O_3 compactada uniaxialmente. Os valores de densidade relativa estão de acordo com os apresentados em diversos trabalhos (DAGUANO *et al.*, 2019; PENG *et al.*, 2018b; CAI *et al.*, 2012; SCHLORDT *et al.*, 2012), onde, nas mesmas condições de sinterização, apresentaram valores de 92% a 98%.

6. CONCLUSÕES

De acordo com as análises realizadas neste estudo, verificou-se que a tinta Al_2O_3 -CMC com concentração de 2% de CMC e a tinta Al_2O_3 -CMC-PEI obtiveram propriedades reológicas adequadas para extrusão 3D, onde o uso dos aditivos CMC e PEI resultaram em uma tinta com comportamento reológico pseudoplástico.

A análise de secagem em temperaturas de 20°C ou 40°C, com o uso de moldes abertos, possibilitou a eliminação da umidade após 30 h ou 10 h, respectivamente. Com moldes fechados, este tempo aumentou sistematicamente para a secagem completa das amostras, apresentando eliminação da umidade somente após 180 h ou 50 h, respectivamente, entretanto, observou-se significativa redução no grau de empenamento das amostras. O controle do ambiente externo das amostras extrudadas, com temperaturas de secagem mais baixas, 20°C, em moldes fechados, resultou em menor grau de empenamento, metade em comparação com a temperatura de 40°C. Diante do crescente uso de técnicas de MA, a criação de curvas de secagem específicas para diferentes sistemas cerâmicos é uma regra interessante para prever índices de retração, empenamento e densificação, otimizando assim a construção de peças cerâmicas com alto grau de complexidade.

Os resultados da sinterização indicaram pequeno aumento do tamanho dos grãos de Al_2O_3 na temperatura de 1600°C e que o diâmetro do bico de impressão também afeta diretamente o crescimento de grãos e a porosidade. A re-sinterização demonstrou ser preponderante para a melhoria das propriedades mecânicas das peças produzidas, apesar de resultar em crescimento de grãos.

Os valores de densidade relativa da tinta Al_2O_3 -CMC não apresentaram diferenças estatisticamente significativas quanto à temperatura de secagem ou ao ambiente externo em que as amostras extrudadas foram acondicionadas. Mas, comparadas com a tinta Al_2O_3 -CMC-PEI e Al_2O_3 compactada houve diferença significativa. Já a tinta Al_2O_3 -CMC-PEI e Al_2O_3 compactada a densidade é a mesma.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar o comportamento em densificação de amostras obtidas por Robocasting, utilizando-se taxas de aquecimento inferiores e maiores temperaturas finais
- Obter expoentes de crescimento de grão para cerâmicas de Alumina obtidas por Robocasting, em condições de sinterização que permitam densificação superior a 98%.
- Avaliar resistência a fratura por flexão de amostras de alumina obtidas por Robocasting a partir de tintas Al_2O_3 -CMC-PEI.

8. REFERÊNCIAS

ABDULHAMEED O, AL-AHMARI A, AMEEN W, MIAN SH. (2019). **Additive Manufacturing: Challenges, Trends, and Applications**. Advances in Mechanical Engineering, 11 (2), 1-27.

AIRES MO, ROSA ACM, GYORI CAM, REIS CRG, BUTTIGNON K. (2019). **Industry 4.0: Additive Manufacture as an Innovation and Optimization Tool**. Brazilian Journals of Business, 1 (4), 1821-1833.

ALI BN, OUMMADI S, PORTUGUEZ E, ALZINA A, SMITH DS. (2017). **Thermal Conductivity of Ceramic Green Bodies During Drying**. Journal of the European Ceramic Society, 37 (4), 1839-1846.

ALIAS SS, HARUN Z, ISMAIL NF. (2019). **Microstructure and Physical Characterization of Alumina-Sintered Body via Hot Isostatic Pressing**. Journal of the Australian Ceramic Society, 55, 969-975.

ALMATIS. (2021). **Global Product Data – CT 3000 LS SG**. Disponível em: <https://www.almatis.com/media/hamk2s0i/gp-rcp_024_ct3000ls_sg_0812.pdf>.

Acesso em 01 de fev. de 2022

ALMEIDA GS, FERNANDES MAF, FERNANDES JN, NEVES GA, BARBOSA DE LIMA WMP, DE LIMA AGB. (2014). **Drying of Industrial Ceramic Bricks: An Experimental Investigation in Oven**. Defect and Diffusion Forum, 353, 116–120.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2015). **ASTM C1327-15. Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics**. West Conshohocken.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2019). **ASTM C 20-00. Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water**. West Conshohocken.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (1996). **ASTM C1161 – 18. Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.** West Conshohocken.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2010). **ASTM F 2792-10. Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies.** West Conshohocken.

ANDRADE E, MAIA GB, SOUZA CA, SOUZA JA. (2003). **Estudo do Processo de Secagem de Peças Cerâmicas (Chamota-Argila) Utilizando um Secador Tipo Túnel.** 8º Encontro de Profissionais de Química da Amazônia - CRQ 6ª Região.

ARANHA ÉF. (2019). **Análise de Viabilidade de um Novo Processo de Manufatura Aditiva por Aglutinação de Compósitos Polímeros/Metais para Fabricação de Implantes e Dispositivos Médicos,** Tese de Doutorado, USP (Universidade de São Paulo).

ARANTES PV. (2020). **Engenharia e Ciência dos Materiais II.** edisciplinas.usp.br. Disponível em:<https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/1985468/mod_resource/content/1/Aula%207%20Processamento%20de%20Materiais%20Cer%C3%A2micos%20Sinteriza%C3%A7%C3%A3o.pdf#:~:text=Sinteriza%C3%A7%C3%A3o%20pode%20ser%20definida%20como,liga%C3%A7%C3%B5es%20fortes%20e>. Acesso em 21 de jun de 2021.

ARAÚJO MV, DELGADO J, LIMA AGB. (2016). **On the Use of CFD in Thermal Analysis of Industrial Hollow Ceramic Brick.** Diffusion Foundations, 10, 70–82.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2001). **NBR 14698 - Tempered glass.**

BABU SS, LOVE L, DEHOFF RR, PETER W, WATKINS TR, PANNALA S. (2015). **Additive Manufacturing of Materials: Opportunities and Challenges.** MRS Bulletin, 40 (12), 1154–1161.

BALTAZAR J, TORRES PMC, OLIVEIRA JD, CRUZ JP, GOUVEIA S, OLHERO S. (2021). **Influence of Filament Patterning in Structural Properties of Dense Alumina Ceramics Printed by Robocasting.** Journal of Manufacturing Processes, 68, 569-582.

BALTAZAR J, ALVES MFRP, MARTINS MA, TORRES PMC, 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.

BARBA C, MONTANÉ D, RINAUDO M, FARRIOL X. (2002). **Synthesis and Characterization of Carboxymethylcelluloses (CMC) From Non-Wood Fibers I. Accessibility of Cellulose Fibers and CMC Synthesis.** Cellulose, 9 (3), 319-326.

BARBOSA DA SILVA J, ALMEIDA GS, BARBOSA DE LIMA WCP, NEVES GA, DE LIMA AGB. (2011). **Heat and Mass Diffusion Including Shrinkage and Hygrothermal Stress During Drying of Holed Ceramics Bricks.** Defect and Diffusion Forum, 312, 971–976.

BARRA G. (2021). **Apostila de Processos 4 EMC 5744.** Ifba.edu.br. Disponível em: <<http://www.ifba.edu.br/professores/edler/ENG%20520%20%20McFluidos/Fundamentos%20Reologia%20polimeros.pdf>>. Acesso em 07 de jan. de 2021.

BARSOUM MW. (2020). **Fundamentals of Ceramics - Second Edition.** CRC Press.

BATISTA VR, NASCIMENTO JJS, LIMA AGB. (2008). **Secagem e Queima de Tijolos Cerâmicos Maciços e Vazados Incluindo Variações Dimensionais e Danos Estruturais.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 3 (1), 46–61.

BECHTELER C, GIRMSCHIED R, KUHL H. (2021). **Influence of Different Alumina Powders on Thermal Decomposition of CNTs During Debinding of CNT/Al₂O₃-Composite Ceramics.** Open Ceramics, 7.

BRAZETE D, NETO AS, FERREIRA JMF. (2019). **Optimization of Zirconia Inks to Fabricate 3D Porous Scaffolds by Robocasting.** Lekar a technika – Clinician and Technology, 49 (1), 5–10.

BRETAS RE, D'ÁVILA MA. (2005). **Reologia de polímeros Fundidos - 2ª Edição.** EduFScar.

BROSNAN DA, ROBINSON GC. (2003). **Introduction to Drying of Ceramics: With Laboratory Exercises.** Wiley.

CADÉ MA, NASCIMENTO JJS, LIMA AGB. (2005). **Secagem de tijolos cerâmicos vazados: uma aproximação por volumes finitos**. Revista Matéria, 10(3), 443–453.

CAI K, MANSO BR, SMAY JE, OSENDI MI, ZHOU J, BELMONTE M, MIRANZO P. (2012). **Geometrically Complex Silicon Carbide Structures Fabricated by Robocasting**. Journal of the American Ceramic Society, 1-7.

CALLISTER WDJR, RETHWISCH DG. (2018). **Materials Science and Engineering: An Introduction - 10th Edition**. Wiley.

CASELLAS D. (1999). **Fracture toughness of zirconia-alumina composites**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 17 (1), 11–20.

CERRUTTI BM, FROLLINI E. (2009). **Carboximetilcelulose como Agente de Estabilização de Suspensões Cerâmicas**. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros.

CERRUTTI BM, LAMAS JC, CAMPANA-FILHO SP, FROLLINI E. (2021). **Carboxymethyl Chitosan: Preparation and Use in Colloidal Ceramic Processing**. Journal of Polymers and the Environment, 21 (3), 816-825.

CERRUTTI BM, SOUZA CS, CASTELLAN A, RUGGIERO R, FROLLINI E. (2012b). **Carboxymethyl Lignin as Stabilizing Agent in Aqueous Ceramic Suspensions**. Industrial Crops and Products, 36, 108-115.

CERRUTTI BM, ZAMBON M, MEGIATTO JDJR, FROLLINI E. (2017c). **Synthesis of Carboxymethylcelluloses With Different Degrees of Substitution and Their Performance as Renewable Stabilizing Agents for Aqueous Ceramic Suspensions**. Industrial Crops & Products, 107, 54-62.

CESARANO J. (1998). **A Review of Robocasting Technology**. MRS Proceedings, 542, 133-139.

CESARANO J, BAER TA, CALVERT P. (1997). **Recent Developments in Freeform Fabrication of Dense Ceramics From Slurry Deposition**. 1997 International Solid Freeform Fabrication Symposium.

CESARANO J, KING BH, DENHAM HB. (1998). **Recent Developments in Robocasting of Ceramics and Multimaterial Deposition**. 1998 International Solid Freeform Fabrication Symposium.

CESARANO J. (2000). **Freeforming Objects With Low-Binder Slurry Patente Nº 6,027,326**. Estados Unidos. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US6027326A/en>>. Acesso em 13 de jul de 2022

CHEN Z, LI Z, LI J, LIU C, LAO C, FU Y, LIU C, LI Y, WANG P, HE Y. (2019). **3D Printing of Ceramics: A Review**. Journal of European Ceramic Society, 39, 661–687.

CHEN T. (2000). **Rheological Techniques for Yield Stress Analysis**, TA Instruments Tech, 1–6.

CHIANG YM, BIRNIE PD, KINGERY WD. (1997). **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. John Wiley and Sons.

COBLE RL. (1961). **Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts**. Journal of Applied Physics, 32 (5), 793-799.

ĆORIĆ D, MAJIĆ RENJO M, ĆURKOVIĆ L. (2017) **Vickers indentation fracture toughness of Y-TZP dental ceramics**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 64, 14–19.

COSTA BL. (2011). POPFAB 3D - Um Sistema de Manufatura Aditiva de Baixo Custo, Tese de Doutorado, UFBA (Universidade Federal da Bahia).

COSTA CM. (2017). **Caracterização Reológica de Fluidos Complexos**. Revista Brasileira de Iniciação Científica, 4 (7), 3-28.

CURTO H, THUAULT A, JEAN F, VIOLIER M, DUPONT V, HORNEZ JC, LERICHE JA. (2020). **Coupling Additive Manufacturing and Microwave Sintering: A Fast Processing Route of Alumina Ceramics**. Journal of the European Ceramic Society, 40: 2548–2554.

DAGUANO JKMB, SANTOS C, SOUZA MT, ALVES MFR, FERNANDES MHFV, SILVA JVL. (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 JK, SANTOS C, ALVES MF, SOUZA MT, FERNANDES MH. (2019). **Review: Fabrication of Bioceramics by Robocasting.** International Journal of Advances in Medical Biotechnology – IJAMB, 2 (1), 55-70.

DECKERS J, VLEUGELS J, KRUTH JP. (2014). **Additive Manufacturing of Ceramics: A Review.** Journal of Ceramic Science and Technology, 5 (4), 245–260.

DEFRAEYE T. (2014). **Advanced Computational Modelling for Drying Processes – A Review.** Applied Energy, 131, 323–344.

DEL-MAZO-BARBARA L, GINEBRA MP. (2021). **Rheological Characterization of Ceramic Inks for 3D Direct Ink Writing: A Review.** Journal of the European Ceramic Society, 41 (16), 18-33.

ENGIPRINTERS. (2020). **Impressão 3D x Usinagem CNC: Qual é o melhor para prototipagem?** (2020). Disponível em: <<https://engiprinters.com.br/impresao-3d-x-usinagem-cnc-qual-e-o-melhor-para-prototipagem/>>. Acesso em 15 de Jan de 2021.

EQTESADI S, MOTEALLEH A, MIRANDA P, LEMOS A, REBELO A, FERREIRA JMF. (2013). **A Simple Recipe for Direct Writing Complex 45S5 Bioglass® 3D Scaffolds.** Materials Letters, 93, 68-71.

EQTESADI S, MOTEALLEH A, MIRANDA P, PAJARES A, LEMOS A, FERREIRA JM. (2014). **Robocasting of 45S5 Bioactive Glass Scaffolds For Bone Tissue Engineering.** Journal of European Ceramic Society, 34 (1), 107-118.

FEILDEN E, FERRARO C, ZHANG Q, TUÑÓN EG, D’ELIA E, GIULIANI F, VANDEPERRE L, SAIZ E. (2017). **3D Printing Bioinspired Ceramic Composites.** Scientific Reports, 7 (1).

FERRARI ALM, SANTOS ADP, MEDOLA F. (2019). **Tecnologias de Manufatura Aditiva Aplicadas à Produção de Órteses.** Revista Tecnologia e Sociedade, 15 (38), 215-228.

FERREIRA EE, BRANDÃO PR, KLEIN B, PERES AE. (2005). **Reologia das Suspensões Minerais: Uma Revisão**. REM - Revista Escola de Minas, 58 (1), 83-87.

FERREIRA PE. (2020). Sinterização ou Queima dos Materiais Cerâmicos. edisciplinas.usp.br. Disponível em: <
https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4413471/mod_resource/content/1/3-Materiais%20Cer%C3%A2micos%20%20Sinteriza%C3%A7%C3%A3o%20ou%20queima.pdf>. Acesso em 8 de jul. de 2021.

FORD S, DESPEISSE M. (2016). **Additive Manufacturing and Sustainability: An Exploratory Study of the Advantages and Challenges**. Journal of Cleaner Production, 137, 1573-1587.

FU Z, FREIHART M, WAHL L, FEY T, GREIL P, TRAVITZKY N. (2017). **Micro- and Macroscopic Design of Alumina Ceramics by Robocasting**. Journal of the European Ceramic Society, 37 (3), 3115-3124.

FUENTE E, BLANCO A, NEGRO C, PELACH MA, MUTJE P, TIJERO J. (2005). **Study of Filler Flocculation Mechanisms and Floe Properties Induced by Polyethylenimine**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44, 5616–5621.

GALUSEK D, TWIGG PC, RILEY FL. (1999). **Wet Erosion of Liquid Phase Sintered Alumina**. Wear, 233-235, 588-595.

GARCIA LH. (2016). **Desenvolvimento de Processo de Fabricação de Compósitos de Fibras Longas Através da Tecnologia de Manufatura Aditiva**, Tese de Doutorado, USP (Universidade de São Paulo).

GOH GK, LIM LC, RAHMAN M, LIM SC. (1997). **Effect of Grain Size on Wear Behaviour of Alumina Cutting Tools**. Wear, 206, 24-32.

GOMEZ RS, MAGALHÃES HLF, PORTO TRN, LIMA ES, SANTANA RAC, GOMES KC, LIMA WMPB, LIMA AGB. (2020). **Drying Process of Clay Ceramic Materials: A Review**. Research, Society and Development, 9 (11).

GUGLIELMI D, NEVES WF, BUOSO A. (2008). **Caracterização da Carboximetilcelulose Comercial**. *Cerâmica Industrial*, 13 (5), 21-28.

HEIMANN RB. (2010). **Classic and Advanced Ceramics - From Fundamentals to Applications**. Wiley.

HENSEN TJ, AGUIRRE TG, CRAMER CL, WAND AS, MA K, PRAWEL DA, WILLIAMS JD, HOLLAND TB. (2018). **Additive Manufacturing of Ceramic Nanopowder by Direct Coagulation Printing**. *Additive Manufacturing*. 2018; 23: 140–150.

HERMANN M, PENTEK T, OTTO B. (2016). **Design Principles for Industrie 4.0 Scenarios**. 49th Hawaii International Conference on System Sciences (HICSS), 1530-1605.

HERRING C. (1950). **Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena**. *Journal of Applied Physics*, 21 (4), 301-303.

HINCZEWSKI C, CORBEL S, CHARTIER T. (1998). **Ceramic Suspensions Suitable for Stereolithography**. *Journal of European Ceramic Society*, 18 (6), 583-590.

HOPKINSON N, HAGUE R, DICKENS P. (2005). **Rapid Manufacturing: An Industrial Revolution for the Digital Age**. Wiley.

HSU YF. (2005). **Influence of Nb₂O₅ Additive on The Densification and Microstructural Evolution of Fine Alumina Powders**. *Materials Science and Engineering: A*, 399 (1-2), 232-237.

HSU YF, WANG SF, WANG YR, SC CHEN. (2008). **Effect of Niobium Doping on the Densification and Grain Growth in Alumina**. *Ceramics International*, 34 (5), 1183-1187.

INÁCIO D, DROZDA FO, SILVA WA, MARQUES MAA, SELEME R. (2020). **A Importância da Manufatura Aditiva como Tecnologia Digital para a Indústria 4.0: Uma Revisão Sistemática**. *Revista Competitividade e Sustentabilidade*, 7 (3), 653-667.

LTAYA Y, HASATANI MR, NEEDS D. (1996). **Drying of Ceramics**. *Drying Technology*, 14 (6), 1301–1313.

ITAYA Y, UCHIYAMA S, HATANO S, MORI S. (2005). **Drying Enhancement of Clay Slab by Microwave Heating**. *Drying Technology*, 23 (6), 1243–1255.

KHALILI K, BAGHERIAN M, KHISHEH S. (2014). **Numerical Simulation of Drying Ceramic Using Finite Element and Machine Vision**. *Procedia Technology*, 12, 388–393.

KOWALSKI SJ. (2003). **Thermomechanics of drying processes – Volume 8**. Springer.

LAKHDAR Y, TUCK C, BINNER J, TERRY A, GOODRIDGE R. (2020). **Additive Manufacturing of Advanced Ceramic Materials**. *Progress in Materials Science*, 116.

LEE WE, RAINFORTH WM. (1994). **Ceramic Microstructures: Property, Control by Processing**. Chapman and Hall.

LEWIS JA, SMAY JE, STUECKER J, CESARANO J. (2006). **Direct Ink Writing of three-Dimensional Ceramic Structures**. *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (12), 3599-3609.

LEWIS JA. (2004). **Colloidal Processing of Ceramics**. *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (10), 2341-2359.

LI H, LIU Y, LIU Y, WANG J, ZENG Q, HU K, LU Z. (2020). **Influence of Vacuum Debinding Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Three-Dimensional-Printed Alumina via Stereolithography**. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 7 (1).

LI H, LIU Y, LIU Y, ZENG Q, HU K, LU Z, LIANG J. (2020b). **Effect of Debinding Temperature Under an Argon Atmosphere on the Microstructure and Properties of 3D-Printed Alumina Ceramics**. *Materials Characterization*, 168.

LI H, LIU Y, LIU Y, ZENG Q, WANG J, HU K, LU Z, LIANG J. (2020c). **Evolution of the Microstructure and Mechanical Properties of Stereolithography Formed Alumina Cores Sintered in Vacuum**. *Journal of European Ceramic Society*, 40 (14), 4825-4836.

LIN K, SHEIKH R, ROMANAZZO S, ROOHANI I. (2019). **3D Printing of Bioceramic Scaffolds—Barriers to the Clinical Translation: From Promise to Reality, and Future Perspectives**. *Materials*, 12 (17), 2660.

LIU L, LOH NH, TAY BY, TOR SB, MURAKOSHI Y, MAEDA R. (2007). **Effects of Thermal Debinding on Surface Roughness in Micro Powder Injection Molding**. *Materials Letters*, 61 (3), 809-812.

LOPES FD. (2018). **Processamento de Pastas de Alumina por Robocasting**, Dissertação de Mestrado, UC (Universidade de Coimbra).

M'BARKI A, BOCQUET L, STEVENSON A. (2017). **Linking Rheology and Printability for Dense and Strong Ceramics by Direct Ink Writing**. *Scientific Reports*, 7.

MACIULAITIS R, KERIENE J, YAKOVLEV G, KIZINIEVIC O, MALAISKIENE J, KIZINIEVIC V. (2014). **Investigation of the Possibilities to Modify the Building Ceramics by Utilising MWCNTs**. *Construction and Building Materials*, 73, 153-162.

MARQUES CF, PERERA FH, MAROTE A, FERREIRA S, VIEIRA SI, OLHERO S, MIRANDA P, FERREIRA JMF. (2017). **Biphasic Calcium Phosphate Scaffolds Fabricated by Direct Write Assembly: Mechanical, Anti-Microbial and Osteoblastic Properties**. *Journal of the European Ceramic Society*, 37, 359–68.

MIHOUBI D, ZAGROUBA F, VAXELAIRE J, BELLAGI A, ROQUES M. (2004). **Transfer Phenomena During The Drying of a Shrinkable Product: Modeling and Simulation**. *Drying Technology*, 22 (1–2), 91–109.

MINATTI J, SANTANA J, FERNANDES R, CAMPOS E. (2009). **Alumina Developed by Pre-Gelling Starch Consolidation (PSC)**. *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (4), 661-668.

MIRANDA P, SAIZ E, GRYN K, ANTONI PT. (2005). **Sintering and Robocasting of B-Tricalcium Phosphate Scaffolds for Orthopaedic Applications**. *Acta Biomaterialia*, 2 (4), 457-466.

MOHAMMADI M, BECKER G, DIENER S, TULLIANI JM, 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.

MONFARED MH, NEMATI A, LOGHMAN F, GHASEMIAN M, FARZIN A, BEHESHTIZADEH N, AZAMI M. (2022). **A Deep Insight Into the Preparation of Ceramic Bone Scaffolds Utilizing Robocasting Technique**. *Ceramics International*, 48 (5), 5939-5954.

MURALI KJ, DESHPANDE AP, KUMAR PBS. (2009). **Rheology of complex fluids**. Springer.

NAN B, OLHERO S, PINHO R, VILARINHO PM, BUTTON TW, FERREIRA JMF. (2018). **Direct Ink Writing Macroporous Lead-Free Piezoelectric $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$** . *Journal of the American Ceramic Society*, 102 (6), 3191-3203.

NEDEL'KO VV, KORSUNSKII BL, DUBOVITSKH FI, GROMOVA GL. (1975). **The Thermal Degradation of Branched Polyethylenimine**. *Polymer Science U.S.S.R.*, 17 (7), 1697-1703.

NGOA TD, KASHANIA A, IMBALZANO G, NGUYENA KTQ, HUIB D. (2018). **Additive Manufacturing (3D Printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges**. *Composites Part B*, 143, 172-196.

OLSSON A, HELLSING MS, RENNIE AR. (2017). **New Possibilities Using Additive Manufacturing with Materials that are Difficult to Process and with Complex Structures**. *Physica Scripta*, 92 (5).

OUMMADI S, NAIT-ALI B, ALZINA A, PAYA MC, GAILLARD JM, SMITH DS. (2020). **Optical Method for Evaluation of Shrinkage in Two Dimensions During Drying of Ceramic Green Bodies**. *Open Ceramics*, 2.

OUMMADI S. (2019). **Drying Behaviour of Ceramic Green Bodies: Experimental Characterization and Numerical Modeling**, Tese de Doutorado, Universidade de Limoges, França.

PANDOLFELLI, VICTOR CARLOS, IVONE REGINA DE OLIVEIRA, ANDRÉ ROCHA STUDART E RAFAEL GIULIANO PILEGGI. (2000). **Dispersão e empacotamento de partículas**. Fazendo Arte Editorial.

PAPANICOLAOU GC, ZAOUTSOS SP. (2019). **Viscoelastic constitutive modeling of creep and stress relaxation in polymers and polymer matrix composites**. Creep and Fatigue in Polymer Matrix Composites. 2, 3-59.

PARK KJB, PARK KJ, ALONSO LF, CORNEJO FE, FABBRO IM. (2014). **Secagem: Fundamentos e Equações**. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, 16 (1), 93-127.

PARK SH, YANG DY, LEE KS. (2009). **Two-Photon Stereolithography for Realizing Ultraprecise Three-Dimensional Nano/Microdevices**. Laser & Photonics Reviews, 3 (1-2), 1-11.

PENG E, WEI X, GARBE U, YU D, EDOUARD B, LIU A, DING J. (2018). **Robocasting of Dense Yttria-Stabilized Zirconia Structures**. Journal of Materials Science, 53, 247–273.

PENG E, ZHANG D, DING J. (2018b). **Ceramic Robocasting: Recent Achievements, Potential, and Future Developments**. Advanced Materials, 30 (47), 1–14.

PUCCI TS. (2018). Escoamento de Solução Não-Newtoniana em Meio Porosos a Altas pressões, Trabalho de Conclusão de Curso, UFU (Universidade Federal de Uberlândia)

QIAN L, YANG L, LI G, JIANG W, FAN Z. (2020). **Effect of Nano-TiO₂ on Properties of 3 mol% Yttria-Stabilized Zirconia Ceramic via Layered Extrusion Forming**. Journal of the European Ceramic Society, 40, 4539–4546.

Químicos, AP. (2018). Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químico (FISPQ). Disponível em: < <https://docplayer.com.br/57286035-Fispq-ficha-de-informacao-de-seguranca-de-produtos-quimico-1-identificacao-do-produto-e-da-empresa.html>>; Acesso em 1 de ago de 2021.

RAHAMAN MN. (2003). **Ceramic Processing and Sintering - Second Edition**. CRC Press.

RAHAMAN MN. (2007). **Sintering of Ceramics – First Edition**. CRC Press.

RASBAND WS. (2012). **ImageJ, U.S. National Institutes of Health**. Disponível em: < <http://rsb.info.nih.gov/ij/docs/index.html>>. Acesso em 01 de ago. de 2021.

REIS DS. (2017). **Processamento Avançado de Materiais Cerâmicos: Aplicação de Alumina em Robocasting**, Dissertação de Mestrado, UC (Universidade de Coimbra).

RING TA. (1996). **Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis**. Academic Press.

ROY RS, GUCHHAIT H, CHANDA A, BASU D, MITRA MK. (2007). **Improved Sliding Wear-Resistance of Alumina With Sub-Micron Grain Size: A Comparison With Coarser Grained Material**. Journal of the European Ceramic Society, 27 (16), 4737-4743.

SANTOS C, BALTAZAR J, ALVES MFRP, OLHERO SM. (2022). **Development of translucent zirconia by Robocasting**. Materials Letters, 325.

SCHLORDT T, KEPPNER F, TRAVITZKY N, GREIL P. (2012). **Robocasting of Alumina Lattice Truss Structures**. Journal of Ceramic Science and Technology, 03 (02), 81-88.

SCHLORDT T, SCHWANKE S, KEPPNER F, FEY T, TRAVITZKY N, GREIL P. (2013). **Robocasting of Alumina Hollow Filament Lattice Structures**. Journal of the European Ceramic Society, 33, 3243-3248.

SILVA VS, DELGADO J, BARBOSA DE LIMA WMP, BARBOSA DE LIMA AG. (2016). **Heat and Mass Transfer in Holed Ceramic Material Using Lumped Model**. Diffusion Foundations, 7, 30–52.

SILVA CM, JÚNIOR TLS, JÚNIOR IMP. (2018). **Caracterização Reológica de Fluidos não Newtonianos e sua Aplicabilidade na Indústria**. Caderno de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas, 5 (2), 285-300.

SILVA LD, SILVA WP, SILVA CMDPS, FARIAS VSO. (2013). **Description of Drying Ceramic Plates by a Diffusion Model**. Cerâmica, 59, 409-416.

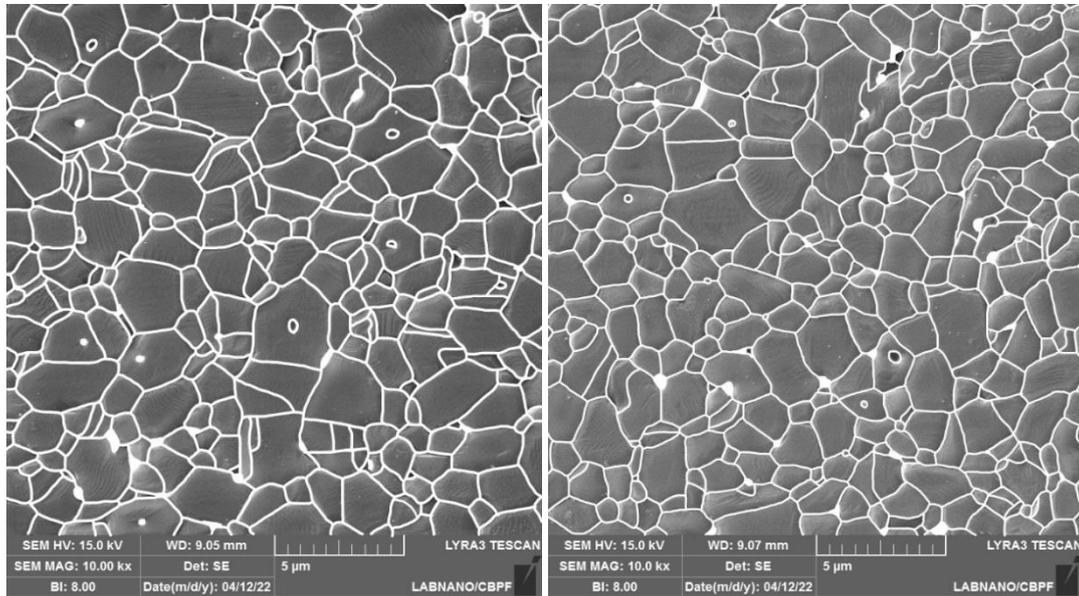
SILVA PH. (2018). **Introdução aos Conceitos de Mecânica dos Fluidos e de Reologia em Produtos do Cotidiano**. Cadernos UniFOA, 37, 33-44.

SOARES MA. (2015). **Estudo do Defeito de Ligação da Asa em Louça de Porcelana**, Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, Portugal.

9. ANEXOS

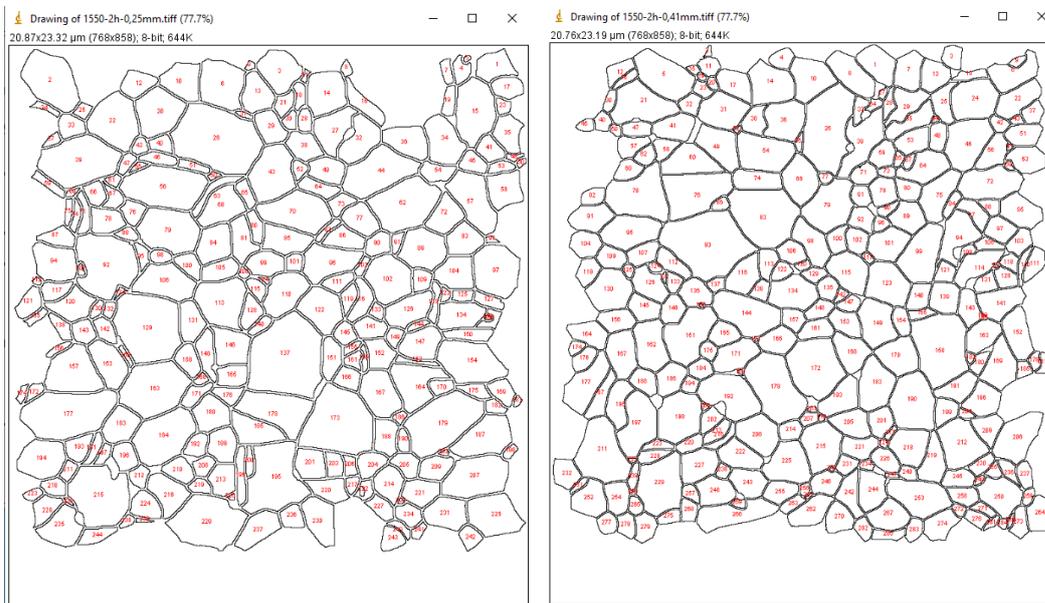
9.1. Exemplo de Determinação de Tamanho Médio de Grãos –

IMAGE J



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 9.1 - Micrografia de Al_2O_3 ($1600^\circ\text{C} - 0\text{h}$) utilizada para análise do tamanho de grão no *ImageJ*; (a) bico de impressão de 0,25mm; (b) bico de impressão de 0,41mm; (c) Imagem gerada pelo *ImageJ* com todos os grãos contabilizados (0,25mm); (d) 0,41mm.