

Daniela Silva Reis

Processamento avançado de materiais cerâmicos: Aplicação de alumina em *robocasting*

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, orientado pela Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pelo Doutor Hélio Rui Caldeira da Silva Jorge e apresentada ao Departamento de Engenharia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2017

• U



C •

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Fotografia de capa: Preparação de pastas (superior esquerdo), pasta de Al_2O_3 (superior direito), impressão por *robocasting* (inferior esquerdo) e peça de teste resultante (inferior direito).



• U •



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Daniela Silva Reis

Processamento avançado de materiais cerâmicos: Aplicação de alumina em *robocasting*

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao
Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade de Coimbra

Orientadores: Doutora Luísa Maria Rocha Durães

Doutor Hélio Rui Caldeira da Silva Jorge

Setembro de 2017



CTCV

O autor agradece verdadeiramente a disponibilidade, colaboração e ajuda da equipa de Materiais Avançados e Design de Produto do CTCV que tornou possível a realização deste trabalho.

Agradecimentos

A realização desta dissertação não teria sido possível sem a colaboração de vários elementos, pelos quais tenho uma enorme consideração.

Em primeiro lugar, agradeço ao Doutor Hélio Jorge pelo auxílio prestado e pela disponibilidade ao longo do período de estágio bem como pela orientação prestada no tema.

Agradeço à Professora Doutora Luísa Durães, pela manifesta empatia e humanidade. Pela oportunidade concedida, pela orientação e contínua disponibilidade. Por todas as palavras de apoio e de encorajamento.

Um agradecimento especial ao CTCV, pela receção e pelos meios que foram colocados à minha disposição. Ao Eng. Marco Medeiros, pela receção e integração espantosas no laboratório. Por todos os conhecimentos partilhados, pela infinita paciência e ajudar prestada. Aos restantes colaboradores, que atenciosamente partilharam o seu conhecimento, ou simplesmente demonstraram o seu apoio, em especial à Eng. Regina Santos e ao Eng. Luc Henrietier.

A todos os meus amigos, em particular à Inês Ferreira, à Mariana Simões e à Vanessa Leal, por toda a partilha e por cada palavra de conforto e motivação.

Por fim, agradeço à minha generosa família. Ao meu namorado, Sérgio Santos, pelo companheirismo, pela paciência e por cada gesto de encorajamento. Aos meus avós pelo carinho demonstrado, por cada olhar atento e por cada demonstração de alegria perante os meus pequenos grandes sucessos. E claro, um enorme obrigado aos meus pais, por lutarem por mim e por permitirem a concretização desta importante etapa. Sem eles isto não seria possível.

A todos um sentido Obrigada!

Resumo

O presente trabalho insere-se na temática da fabricação aditiva, também denominada de impressão 3D. A tecnologia *robocasting* está contida numa das categorias de fabricação aditiva e apresenta-se capaz de processar diferentes tipos de materiais e de originar uma ampla variedade de peças com geometrias complexas. Esta é a tecnologia usada no presente trabalho.

O objetivo desta dissertação passa por desenvolver pastas em Al_2O_3 para aplicação numa impressora *robocasting*, a *WASP Extruder*, de maneira a que seja possível imprimir peças cerâmicas à temperatura ambiente. Estas formulações baseiam-se na mistura a frio de um solvente, aditivos e de um pó inorgânico, e deseja-se construir peças com boas propriedades, podendo ser comparadas com outros objetos originados por diferentes tecnologias AM.

De acordo com o estudo prévio realizado optou-se por estudar dois tipos de pastas de alumina.

Nas pastas do primeiro tipo foram experimentados dois tipos de óxidos de alumínio com granulometrias distintas ($D_{50} \approx 4 \mu\text{m}$ e $0,7 \mu\text{m}$). Como ligantes usou-se o *Zuzoplast C92* ou a goma arábica, testando ainda a influência de um lubrificante nas pastas, a glicerina. Como solvente usou-se a água.

Para o segundo tipo de pastas formuladas aplica-se apenas um tipo de óxido de alumínio, mantendo-se a água enquanto solvente. A grande distinção entre este tipo de pastas e o anterior é que, neste caso, são usados dois ligantes na mesma formulação, o PVA e o açúcar em pó, bem como um aditivo adicional, o ácido oleico, caracterizado pela sua grande afinidade com o pó inorgânico, alumina.

Um dos principais pontos estudados nas formulações prende-se com a análise do comportamento reológico, tendo-se usado um reómetro capilar (*Thermo Haake Rheoflizer HT*). Verificou-se que o comportamento pseudoplástico (onde a viscosidade diminui com o aumento da taxa de corte) predomina entre os dois tipos de formulações analisadas. A viscosidade é tanto maior quanto menor a granulometria do pó inorgânico.

Avaliaram-se ainda várias propriedades de provetes sinterizados obtidos com estes dois tipos de pastas, ao nível das massas volúmicas, porosidades e resistência mecânica à flexão. Relativamente à densificação das peças, verifica-se que as partículas mais finas conduzem a um maior grau de empacotamento, resultando peças mais densas e menos porosas. Os valores relativos às resistências à flexão alcançados ficam ainda muito aquém do espetável para ambos os tipos de pastas analisadas.

Depois de caracterizadas as melhores pastas, testam-se na impressora *robocasting*. Com base nos resultados, verifica-se que a melhor formulação para impressão resulta do 2º tipo de pastas estudadas (A11_PVA_A12). É de notar que apesar de apresentar boas propriedades para aplicação na impressora 3D, gera peças com piores propriedades mecânicas que as pastas do 1º tipo.

Um dos objetivos do trabalho foi atingido, a impressão de Al_2O_3 em *robocasting*. No entanto, as peças construídas não possuem as propriedades desejadas, quer ao nível de densificação, quer ao nível da resistência, havendo ainda um longo caminho a percorrer.

Palavras-Chave: Alumina; Pastas cerâmicas; Fabricação aditiva; Impressão 3D; *Robocasting*;

Abstract

The present work is framed in the field of additive manufacturing, also known as 3D printing. The Robocasting technology, employed in this work, is one of the categories of additive manufacturing. It allows the processing of several types of materials, giving rise to a wide variety of items with complex geometries.

The aim of this dissertation is to develop pastes of Al_2O_3 to apply in a Robocasting printer, the Wasp Extruder, in order to enable the printing of ceramic pieces at room temperature. The formulations are based on the cold mixture of a solvent, additives and the inorganic powder, being the final purpose the building of ceramic items with good properties, comparable to other objects produced by different AM technologies.

Two different types of alumina pastes were selected to be studied. In the pastes of the 1st type, two different types of aluminium oxide with distinct particle size ($D_{50} \approx 4 \mu\text{m}$ and $0,7 \mu\text{m}$) were tested. Either *Zuzoplast C92* or arabic gum were used as a binder and the influence of a lubricant, glycerin, on the pastes was also tested. Water was always used as the solvent.

For the 2nd type of pastes, only one type of aluminium oxide was used and water was kept as solvent. The major difference between this type of paste and the previous one is that, in this case, two binders, PVA and powdered sugar, were used in the same formulation. Moreover, an additional additive was used, oleic acid, with high affinity to alumina.

The analysis of the rheological behaviour of the alumina pastes was carried out in a capillary rheometer (*Thermo Haake Rheoflizer HT*). A predominance of the pseudoplastic behaviour (where the viscosity decreases as the shear rate increases) was observed in the two types of formulations analysed. The viscosity increases as the particle size of the inorganic powder decreases.

Several properties of sintered samples obtained from these two types of pastes were evaluated, with regard to their density, porosity and mechanical bending strength. Concerning the densification of the fabricated items, it is observed that the finest particles lead to a higher degree of packing, resulting in denser and less porous pieces. The values of the bending strength still are far from those that can be expected for the two types of pastes here studied.

After characterizing the best pastes, these were tested in the Robocasting printer. Based on the results, it was observed that the best formulation for printing belongs to the 2nd type of paste. Notably, in spite of presenting good properties for application in the 3D printer, it gives rise to pieces with worse mechanical properties than the pastes of the 1st type.

One of the aims of this work was achieved, the printing of Al_2O_3 pastes in the Robocasting printer. However, the pieces that were built do not exhibit yet the desired properties, namely in terms of densification level and strength. Therefore, further work will be needed for the optimization of conditions and tuning of formulations to achieve improved properties of the sintered items.

Keywords: Alumina; Ceramic pastes; Additive manufacturing; 3D printing; *Robocasting*.

Índice

Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
Índice	xiii
Índice de figuras	xvi
Índice de tabelas	xix
Lista de acrónimos	xxi
Capítulo 1: Introdução	1
1.1 Motivação e objetivos	3
1.2 Estrutura da dissertação.....	5
Capítulo 2: Fundamentos teóricos	7
2.1 Fabricação aditiva de materiais cerâmicos.....	9
2.1.1 Categorias dos processos de fabricação aditiva (AM).....	10
2.1.2 Aplicações da fabricação aditiva	19
2.1.3 Vantagens da fabricação aditiva	21
2.2 Tecnologia robocasting	21
2.2.1 Processamento	22
2.2.2 Materiais	24
2.2.3 Remoção de aditivos.....	29
2.3 Propriedades reológicas da pasta cerâmica	32
2.4 Estado de arte	39
Capítulo 3: Materiais e métodos	43
3.1 Primeiro tipo de pastas estudadas (alumina/ ligante/ glicerina).....	45
3.1.1 Materiais selecionados e respetivas características	45
3.1.2 Procedimento de preparação das pastas de alumina	48
3.1.3 Resumo das formulações estudadas para o 1º tipo de pastas.....	51
3.1.4 Etapa de conformação com seringa para o 1º tipo de pastas estudado	52

3.1.5 Tratamento térmico dos provetes em verde	53
3.2 Segundo tipo de pastas estudado (alumina/ açúcar - PVA/Ácido oleico).....	54
3.2.1 Materiais selecionados e respectivas características.....	55
3.2.2 Procedimento de preparação das pastas de alumina	57
3.2.3 Resumo das formulações estudadas para o 2º tipo de pastas	57
3.2.4 Etapa de conformação para o 2º tipo de pastas estudado.....	58
3.2.5 Tratamento térmico dos provetes em verde	58
3.2.6 Observação de provetes processados em robocasting em SEM	59
3.3 Métodos de caracterização das pastas de alumina e provetes sinterizados	59
3.3.1 Medição da viscosidade das pastas	59
3.3.2 Avaliação das massas volúmicas aparente e bulk e porosidade dos provetes sinterizados	60
3.3.3 Testes Mecânicos.....	61
Capítulo 4: Resultados e discussão	65
4.1 Resultados para o primeiro tipo de pastas estudadas (alumina/ ligante/ glicerina)	67
4.1.1 Conformação do 1º tipo de pastas estudado	68
4.1.2 Viscosidade para o 1º tipo de pastas estudadas.....	69
4.1.3 Massas volúmicas aparente e bulk e porosidades dos provetes sinterizados para o 1º tipo de pastas.....	72
4.1.4 Resistência à flexão para os provetes construídos com o 1º tipo de pastas	74
4.1.5 Teste em robocasting das melhores pastas formuladas do 1º tipo	76
4.2 Resultados para o segundo tipo de pastas estudado (alumina/ açúcar/ PVA/ ácido oleico)..	78
4.2.1 Conformação para o 2º tipo de pastas estudado.....	79
4.2.2 Viscosidade para o 2º tipo de pastas estudadas.....	79
4.2.3 Massas volúmicas aparente e bulk e porosidades dos provetes sinterizados para o 2º tipo de pastas.....	80
4.2.4 Resistência à flexão dos provetes construídos com o 2º tipo de pastas	81
4.2.5 Teste em robocasting das melhores pastas formuladas do 2º tipo	82
Capítulo 5: Conclusões e trabalhos futuros	87
5.1 Conclusão.....	89

5.1 Trabalhos futuros	91
Bibliografia	93
Anexos	101
Anexo I: Fichas técnicas das Aluminas AC44B4 e Martoxid MR 70.....	103
Anexo II: Resultados dos testes preliminares para os provetes preparadas pelo método das barbotinas.....	105
Anexo III: Resultados dos testes preliminares para os provetes amassadas manualmente	106
Anexo IV: Fichas técnicas dos ligantes usados no 1º tipo de pastas estudadas (Zuzoplast C92 e goma arábica).....	107
Anexo V: Fichas técnicas dos desfloculantes (Dolapix CA e Dolapix CE64).....	110
Anexo VI: Fichas técnicas do ligante usado no 2º tipo de pastas estudado (PVA).....	112
Anexo VII: Fichas técnicas ácido oleico usado no 2º tipo de pastas estudadas	113

Índice de figuras

Figura 1 - Evolução industrial (Adaptado ^[3]).....	9
Figura 2- Etapas da impressão 3D (Adaptado ^[5]).....	10
Figura 3 - Categorias dos processos de fabricação aditiva (AM) ^[6]	10
Figura 4 - Esquemática de um sistema SLA ^[7]	11
Figura 5 - Equipamentos usados em SLA e DLP ^[12]	12
Figura 6 - Cabeça de uma impressora Polyjet ^[14]	13
Figura 7 - Exemplos de peças fabricadas por Polyjet e Multijet ^[15]	13
Figura 8 - Esquemática de uma impressora FDM (Adaptado ^[16]).....	14
Figura 9 - Objeto produzido por FDM ^[17]	15
Figura 10 - Impressora 3D (à direita); Objetos impressos em porcelana (à esquerda) ^[22]	15
Figura 11 - Esquemática de um processo de conformação por laminação (tradicional) ^[23]	16
Figura 12 - Princípio de funcionamento LOM (Adaptado ^[25]).....	17
Figura 13 - Funcionamento dos equipamentos por fusão de pó (Adaptado ^[27]).....	18
Figura 14 - Impressora de Injeção de ligante (CTCV).....	19
Figura 15 - Aplicações da fabricação aditiva.....	20
Figura 16 - Peças decorativas em porcelana, impressas por robocasting no CTCV.....	22
Figura 17 - Tanque de armazenamento da LDM WASP Extruder.....	23
Figura 18 - a) Equipamento completo para robocasting utilizado ao longo do trabalho; b) cabeça da impressora 3D alimentada por um tubo que transporta o material desde o tanque de armazenamento.....	23
Figura 19 - Estrutura cristalina da Al ₂ O ₃ (Adaptado ^[43]).....	26
Figura 20 - Etapas decisivas. a) provetes em verde, após impressão; b) provetes após debinding; c) provetes depois da sinterização.....	30
Figura 21 - Secagem e remoção do ligante (Adaptado ^[67]).....	30
Figura 22 - Sinterização no estado sólido. (a) Partículas antes da sinterização; (b) Coalescência das partículas, no início da sinterização; (c) Poros diminuem e alteram a forma no decorrer do processo, (Adaptado ^[67]).....	31
Figura 23 - Tamanho de grão em função da massa volúmica de peças cerâmicas ao longo de um processo de sinterização.....	32
Figura 24 - Viscosidade vs taxa de corte dos fluidos de acordo com o n apresentado na lei de potência ^[74]	33
Figura 25 - Curva de viscosidade de fluidos não-Newtonianos com propriedades dependentes do tempo de deformação ^[75]	34
Figura 26 - Esquemática de um reômetro capilar. (Adaptado ^[78]).....	35

Figura 27 - Queda de pressão ao longo do reómetro capilar (Adaptado ^[76]).....	37
Figura 28 - Ilustração da correção de Bagley, usada na determinação da perda de pressão associada à entrada no capilar para diferentes taxas de corte ^[76]	38
Figura 29 - a) Moinho de bolas com a suspensão de alumina 1a agarrada à parede e às bolas de zircónia; b) Bolas de zircónia com o material da suspensão 1b agarrado e com grânulos visíveis.....	49
Figura 30 - Processo manual de preparação das pastas de alumina	50
Figura 31 - Primeiros provetes extrudidos recorrendo a uma seringa convencional.....	52
Figura 32 - Esquematização de um provete construído segundo o programa Autodesk 123D Design	53
Figura 33 - Forno usado para tratamento térmico (CTCV).....	54
Figura 34 - Estrutura química do PVA ^[87]	55
Figura 35 - a) Estrutura química da sacarose ^[89] ; b) Estrutura química da maltodextrina ^[90]	56
Figura 36 - Reómetro capilar Thermo Haake Rheoflizer HT	59
Figura 37 - Balança do CTCV para a determinação da massa volúmica pelo princípio de Arquimedes	61
Figura 38 - Esquematização do ensaio mecânico de flexão (Adaptado ^[67]).....	62
Figura 39 - Tensões a que cada provete está sujeito num ensaio de flexão (Adaptado ^[93])	62
Figura 40 - Esquematização dos provetes construídos recorrendo ao molde para os testes mecânicos de flexão.....	63
Figura 41 - a) Exemplo de uma formulação onde os diversos constituintes não ligaram, ficando granulada; b) Formulação que ficou muito fluida.....	67
Figura 42 - Exemplos de alguns provetes construídos com o ligante Zuzoplast C92 usando a seringa. a) provetes construídos com a pasta A11_45_ZZ; b) provetes construídos com a pasta A12_45_ZZ_G.....	68
Figura 43 - Exemplos de alguns provetes construídos com o ligante goma arábica usando a seringa. a) provetes construídos com a pasta A11_55_GA; b) provetes construídos com a pasta A11_55_GA_G.....	68
Figura 44 - Aplicação da correção de Rabinowitsch para a pasta A11_45_ZZ.....	70
Figura 45 - Influência dos diferentes tipos de alumina na viscosidade das pastas A11_45_ZZ, A12_45_ZZ, A11_45_ZZ_G e A12_45_ZZ_G.....	70
Figura 46 - Influência da presença de glicerina (lubrificante) na viscosidade das pastas A11_45_ZZ, A11_45_ZZ_G, A12_45_ZZ e A12_45_ZZ_G.....	71
Figura 47 - Viscosidade da pasta A11_55_GA em função da taxa de corte	72
Figura 48 - a) Provetes impressos por robocasting com duas camadas, usando a pasta A11_45_ZZ; b) Provetes completos formados com a pasta A12_45_ZZ.....	77
Figura 49 - Provetes impressos na impressora 3D com a pasta A11_45_ZZ_G.....	77

Figura 50 - Curvas de viscosidade para as pastas, A11_PVA_A14, A11_PVA_A12 e A11_A14	79
Figura 51 - Alguns dos provetes construídos com um molde antes da retificação com lixa	81
Figura 52 - Provetes obtidos com o 2º tipo de pastas (A11_PVA_A12), após debiding	83
Figura 53 - Provetes resultantes das pasta a) A11_PVA_A14 e b) A11_PVA_A12 após sinterização	83
Figura 54 - Exemplos de defeitos nos provetes obtidos com a pasta A11_PVA_A12. Os defeitos aqui apresentados são resultantes de filamentos que quebram.....	84
Figura 55 - Imagens de SEM dos provetes construídos por robocasting com a pasta A11_PVA_A12	85
Figura 56 - Peça processada por robocasting com a pasta A11_PVA_A12.....	90

Índice de tabelas

Tabela 1- Vantagens da fabricação aditiva.....	21
Tabela 2- Propriedades do óxido de alumínio ^[41]	25
Tabela 3 - Tipos de ligante para materiais cerâmicos, (Adaptado ^[46]).....	27
Tabela 4- Exemplos de ligantes usados em pastas de alumina	28
Tabela 5 - Desfloculantes usados em suspensões de alumina	29
Tabela 6 - Temperaturas de degradação de alguns compostos orgânicos usados como ligantes/desfloculantes de pastas cerâmicas, (Adaptado ^[68 - 71]).....	31
Tabela 7 - Principais características da alumina AC44B4 da Alteo e da alumina Martoxid MR70 da Albemarle Corporation.....	46
Tabela 8 - Propriedades dos ligantes, goma arábica e Zusoplast C92 segundo os fornecedores (Anexo IV)	47
Tabela 9 - Principais propriedades da glicerina ^[85]	47
Tabela 10 - Principais propriedades dos desfloculantes indicadas pelo fornecedor.....	48
Tabela 11 - Formulações das pastas obtidas pelo princípio básico de preparação das barbotinas	49
Tabela 12 - Formulações manuais preliminares das pastas de alumina do 1º tipo.....	51
Tabela 13 - Formulações de pastas de alumina do 1º tipo estudadas	52
Tabela 14 - Programa de tratamento térmico das peças obtidas a partir das pastas de alumina do 1º tipo	54
Tabela 15 - Principais características do PVA e do açúcar em pó usados nas pastas cerâmicas do segundo tipo, segundo os fornecedores ^[69, 89]	56
Tabela 16 - Principais características do ácido oleico usado no segundo tipo de pastas de alumina, segundo o fornecedor	57
Tabela 17 - Síntese das formulações do 2º tipo de pastas	57
Tabela 18 - Programa térmico para o debinding das peças obtidas com o 2º tipo de pastas de alumina	58
Tabela 19 - Ciclo para a sinterização das peças obtidas com o 2º tipo de pastas.....	58
Tabela 20 - Principais características/condições do ensaio de flexão (CTCV).....	63
Tabela 21 - Resumo dos parâmetros reológicos das pastas do 1º tipo analisadas.....	72
Tabela 22 - Massas volúmicas aparente e bulk e porosidades dos provetes fabricados com seringa para as pastas do 1º tipo	73
Tabela 23 - Massas volúmicas aparente e bulk e porosidades dos provetes fabricados com molde para as pastas do 1º tipo	74
Tabela 24 - Valores médios resultantes dos ensaios de flexão realizados aos provetes obtidos com as pastas do 1º tipo.....	75
Tabela 25 - Resumo dos parâmetros reológicos das pastas do 2º tipo analisadas.....	80

Tabela 26 - Massas volúmicas aparente e bulk e porosidades dos provetes fabricados com seringa a partir das pastas do 2º tipo.....	80
Tabela 27 - Massas volúmicas aparente e bulk e porosidades dos provetes fabricados com molde a partir das pastas do 2º tipo.....	81
Tabela 28 - Valores médios resultantes dos ensaios de flexão realizados aos provetes obtidos com pastas do 2º tipo.....	82
Tabela 29 - Massas volúmicas aparente e bulk, porosidades e resistência à flexão dos provetes fabricados em robocasting partir das pastas do 1º tipo.....	84
Tabela 30 - Resultados obtidos para os provetes construídos com as pastas 2b, 3a e 4a.....	105
Tabela 31 - Resultados obtidos para os provetes construídos com as pastas 1, 2 e 3.....	106

Lista de acrónimos

Símbolos

b	Largura do provete, mm
D	Diâmetro, m
d	Espessura do provete, mm
F	Força, N
H	Humidade, %
k_0	Índice de consistência, Pa.s ⁿ
L	Comprimento, m
l	Distância entre apoios, mm
n	Expoente da lei de potência
Q	Caudal, m ³ /s
R^2	Coefficiente de determinação
r	Raio, m

Letras gregas

γ	Taxa de corte, s ⁻¹
ΔP	Queda de pressão, Pa
η	Viscosidade, Pa.s
ρ	Massa volúmica, g/cm ³
σ	Resistência à flexão, MPa
τ	Tensão de corte, Pa
ϕ	Carga se sólidos, % vol

Índice inferior

a	Aparente
Amb.	Ambiente
b	<i>Bulk</i>
C	Capilar
c	Corrigida
E	Embebida
e	Entrada
I	Imersa
p	Partícula
r	Relativa

S	Seca
s	Saída
T	Total

Índice superior

n	Expoente da lei de potência
-----	-----------------------------

Abreviaturas

AM	<i>Additive Manufacturing</i> (Fabricação Aditiva)
BET	Brunauer, Emmett, Teller (Teoria de Adsorção Multimolecular)
CAD	<i>Computer Aided Design</i>
CMC	Carboximetil celulose
CTCV	Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro
DLP	<i>Digital Light Processing</i> (Processamento Digital de Luz)
EUA	Estados Unidos da América
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i> (Fusão e Deposição de Material)
FFF	<i>Fused Filament Fabrication</i> (Fabricação de Filamentos Fundidos)
HEC	Hidroxietil celulose
ISSO	<i>International Standard Organization</i>
LDM	<i>Liquid Deposition Modeling/ Robocasting</i> (Modelação por Deposição Líquida)
LOM	<i>Laminated Object Manufacturing</i> (Fabricação de Objetos Laminados)
MIT	<i>Massachusetts Institute of Technology</i>
PAA	Ácido poli(acrílico)
PEG	Poli (etileno glicol)
PEI	Poli (etilenimine)
PMMA	Poli (metacrilato de metilo)
PVA	Poli (álcool vinílico)
PVB	Poli (vinil butiral)
PVP	Poli (vinil polirridona)
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SLA	<i>Stereolithography</i> (Estereolitografia)
SLM	<i>Selective Laser Melting</i> (Derretimento Seletivo a Laser)
SLS	<i>Selective Laser Sintering</i> (Sinterização Seletiva a Laser)
UV	Ultravioleta
WASP	<i>World's Advanced Saving Project</i>

Capítulo 1:

Introdução

1.1 Motivação e objetivos

A fabricação aditiva, ou também denominada de impressão 3D, tem conquistando um espaço crescente no mercado industrial, incluindo o sector da cerâmica. 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 facto, 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.

Segundo um estudo realizado em 2014 pela consultora Gartner nos EUA ^[1], confirmou-se que as principais razões pela qual as organizações adotam a impressão 3D são a prototipagem (24.5%), o desenvolvimento de produtos (16.1%) e ainda a capacidade de inovação (criar produtos novos impossíveis de obter através de métodos tradicionais) (11.1%).

Dentro do amplo conceito de fabricação 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 em metal, em polímero e em cerâmica ^[2]. É caracterizada por ser uma técnica simples, prática, rápida e pouco dispendiosa, podendo vir a ocupar o lugar de tecnologias tradicionais mais morosas. Por exemplo, com esta nova tecnologia há a supressão de montagem ou colagem, etapas típicas em processos tradicionais, conduzindo isto a um elevado potencial no design.

O *robocasting* é já utilizado para processamento de diversos materiais, nomeadamente cerâmicos como é o caso da porcelana. No entanto ainda há um vasto conjunto de materiais deste tipo que não foram explorados, ou cujos resultados alcançados ainda ficam aquém das expectativas criadas para a impressão *robocasting*. No que diz respeito aos materiais cerâmicos avançados, para a alumina ou ainda para a zircónia há ainda um longo caminho a percorrer, bem como no caso dos metais e polímeros.

Atualmente, a impressão por *robocasting* de materiais cerâmicos tem sido aplicada em áreas como a medicina ou ainda ao nível industrial com diversas finalidades, como a prototipagem ou a fabricação rápida ^[2].

Esta dissertação visa desenvolver uma pasta em Al_2O_3 , para aplicação numa impressora *robocasting*, a *WASP Extruder*, de maneira a que seja possível a impressão de peças à temperatura ambiente. Esta impressora *robocasting* nunca antes imprimiu objetos cerâmicos neste óxido, o que

torna o trabalho desenvolvido inovador e extremamente desafiante. Por outro lado, também é pretendida a caracterização destas pastas e das peças que originam.

Para atingir o objetivo definido, foram estudadas as características fundamentais das pastas cerâmicas, bem como os materiais envolvidos nas mesmas. A seleção do melhor tipo de alumina para a pasta, ou ainda o melhor ligante e/ou lubrificante a empregar na formulação, foram o aspeto principal do trabalho, dado que não havia dados anteriores na literatura.

O modo de atuação de uma impressora *robocasting* para pastas cerâmicas pode ser aproximado a um processo de extrusão. Nesta tecnologia a pasta é extrudida, através de uma pressão aplicada, e depositada em camadas para construir uma peça. Assim, é entendido que há pontos em comum entre a pasta usada no processo tradicional de extrusão e a pasta que se pretende formular para *robocasting*.

Há necessidade de manipular um conjunto alargado de variáveis até chegar a uma boa pasta cerâmica em Al_2O_3 : a alta carga de sólidos a usar para neutralizar o encolhimento das peças e com isso a formação de fissuras e outros defeitos; a distribuição de tamanho das partículas do pó inorgânico usado, que também influencia a densificação e a resistência mecânica; o tipo de ligante selecionado, que possui um papel fundamental ao longo de todo o processamento em *robocasting* e vai afetar o comportamento reológico e adesivo das formulações. Este comportamento deve ser adequado ao processo aplicado para garantir a retenção de forma e uma boa adesão entre os filamentos impressos pela impressora 3D.

Cada material usado, bem como os dispositivos utilizados foram facultados pelo CTCV, uma vez que este trabalho se desenvolveu no formato de estágio curricular.

A atuação da equipa de Materiais Avançados e Design de Produto do CTCV, passa pelo desenvolvimento de projetos de Investigação e Desenvolvimento Tecnológico em parceria com indústrias do sector cerâmico, tendo como objetivo o desenvolvimento de tecnologias e produtos de elevado valor tecnológico, mais valor acrescentado e potencial de exportação. Neste contexto, a parceria aqui estabelecida com a Universidade de Coimbra potencia o estudo e desenvolvimento de ideias embrionárias numa perspetiva de criação de novos produtos.

1.2 Estrutura da dissertação

A presente dissertação contém 5 capítulos. No primeiro apresenta-se as motivações e objetivos do trabalho.

No capítulo 2 é abordado o conceito de fabricação aditiva, bem como as categorias que encerra, ilustrando e detalhando as principais tecnologias de impressão 3D. De seguida são expostos os fundamentos teóricos relativos à tecnologia *robocasting* e às pastas cerâmicas em Al_2O_3 . É ainda realizada uma abordagem teórica e prática sobre as propriedades reológicas das pastas cerâmicas. Finaliza-se este capítulo com uma secção de estado da arte no tema da dissertação.

O capítulo 3 descreve os materiais e os métodos de caracterização das pastas e dos provetes utilizados.

Os resultados experimentais assim como a sua discussão encontram-se no capítulo 4.

A dissertação é finalizada com uma breve conclusão acerca do estudo efetuado, capítulo 5, seguindo-se algumas indicações para trabalhos futuros.

Por fim é apresentada a bibliografia e os anexos.

Capítulo 2:

Fundamentos teóricos

2.1 Fabricação aditiva de materiais cerâmicos

O conceito de reindustrialização, ou também denominado de indústria 4.0 (Figura 1), teve desenvolvimento nos últimos anos nos Estados Unidos, onde se concebeu a ideia de criar uma indústria diferente da existente até então. Este novo conceito utiliza ao máximo as tecnologias de informação, comunicação e localização mais avançadas e também a robótica para desenhar, projetar e fabricar produtos com base nas necessidades apresentadas pelos clientes ^[3,4].

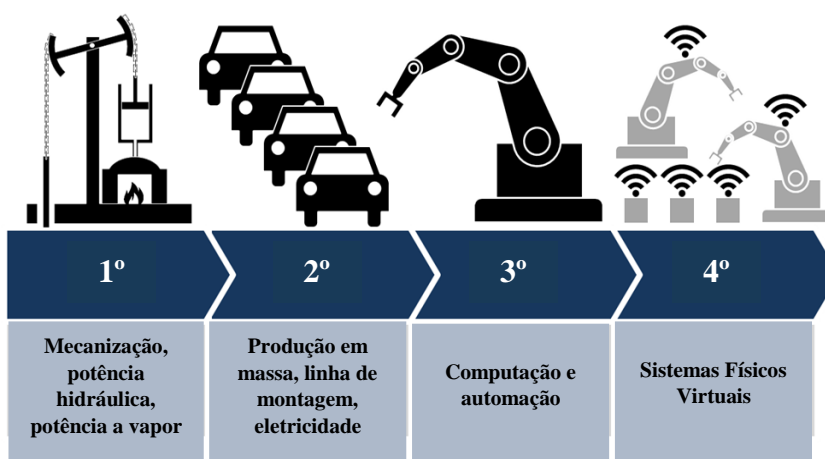


Figura 1 - Evolução industrial (Adaptado ^[3])

A produção, neste caso, pode ocorrer em grande ou em pequena escala, ou pode haver ainda a produção à escala individual. Assim, as encomendas podem ser personalizadas e não acarretar custos de armazenamento, traduzindo-se este conceito numa mais valia, quer para consumidores quer para produtores.

A indústria 4.0 baseia-se na utilização dos sistemas digitais integrados de desenho, projeto, prototipagem, fabrico de componentes, montagem e embalagem, oferecendo assim a possibilidade de os produtos poderem ser planeados e executados com um mínimo de intervenção humana ^[4]. Assim é possível oferecer ao mercado, sem aumento de custo, uma vasta gama de produtos perfeitamente adaptados a cada cliente. Este modelo vem no fundo fazer uma introdução das novas tecnologias digitais em empresas.

Na sequência da transformação digital surge a fabricação aditiva, que é encarada como sendo o futuro do mercado industrial de fabricação e inovação. A fabricação aditiva, ou também denominada de impressão 3D, consiste num processo de fabricação de peças/objetos por junção/deposição de material em camadas, controlado a partir de ficheiros informáticos com o modelo 3D do objeto (Figura 2) ^[5].

Trata-se de uma técnica com enorme flexibilidade e capacidade de imprimir geometrias complexas. Esta tecnologia está no mercado desde a década de 80, mas foi nos últimos anos que despertou mais interesse, devido ao desenvolvimento de novos materiais e da eletrónica.

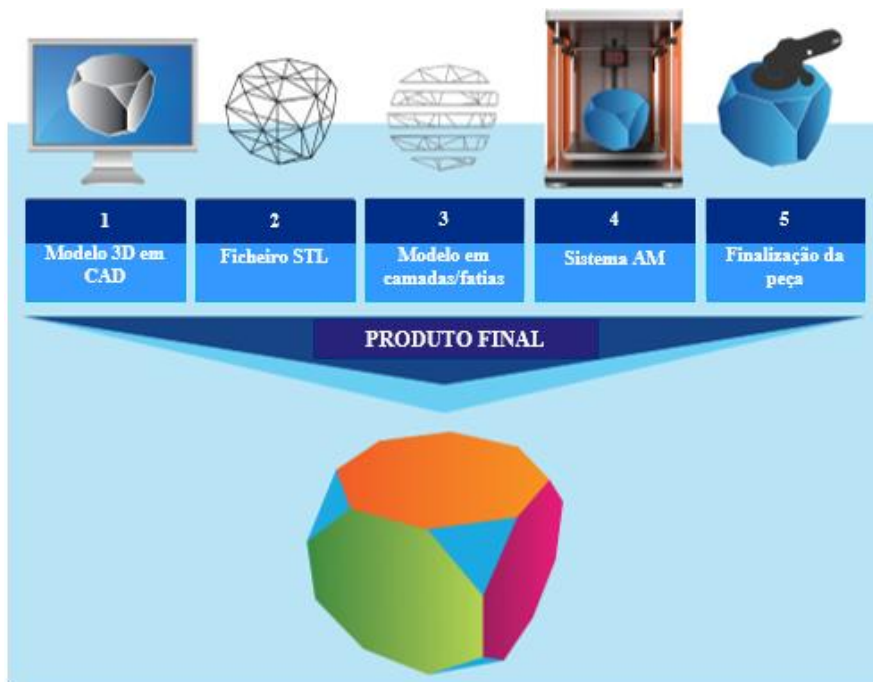


Figura 2- Etapas da impressão 3D (Adaptado [5])

2.1.1 Categorias dos processos de fabricação aditiva (AM)

A fabricação aditiva engloba diferentes categorias de processamento, onde se podem destacar dentro de cada uma delas algumas tecnologias, tal como se pode observar na Figura 3.

Estas várias categorias/tecnologias caracterizam-se por um processamento e aplicações específicas, que serão apresentadas em seguida

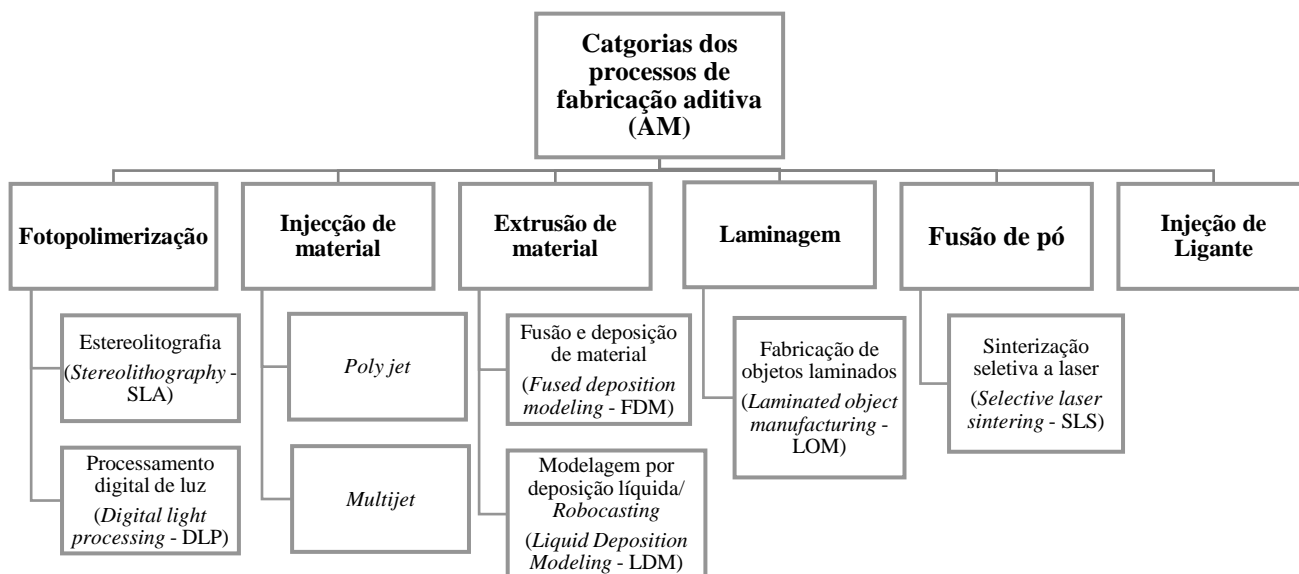


Figura 3 - Categorias dos processos de fabricação aditiva (AM) [6]

A. Fotopolimerização

Tem sido crescente o interesse na fotoquímica de polímeros nas últimas décadas, devido não só ao grande número de novas aplicações como também à sua repercussão do ponto de vista económico, técnico e ecológico. A fotopolimerização tem recebido por isso uma atenção particular na área de materiais ^[7].

Dentro deste grupo é possível distinguir dois processos de fabricação aditiva: a estereolitografia (SLA) e o processamento digital de luz (DLP)

Estereolitografia

A estereolitografia (SLA) é uma técnica com grande qualidade e alta precisão que surgiu já nos anos 80 e foi uma das primeiras no mercado. Este processo constrói modelos plásticos utilizando um feixe de luz UV para curar uma resina fotopolimérica^[7].

Tal como acontece na maioria dos processos de fabricação aditiva, também a estereolitografia é criada a partir de um modelo digital 3D que se apresenta em diversas camadas. Uma resina líquida é depositada num tanque onde existe um projetor que emite um feixe de radiação UV sobre a mesma. Com a cura do material, enrijecendo-o, vai sendo criada a geometria de cada camada (Figura 4). A peça em construção é apoiada numa plataforma que vai descendo. Desta forma, todo o processo vai sendo repetido até à total formação da peça. Por fim, a plataforma é elevada de modo a que o excesso de resina líquida possa escorrer. A peça é finalizada através de um processo de pós-cura a que é sujeita, consistindo este na exposição à luz UV para garantir a solidificação total do material ^[8-10].

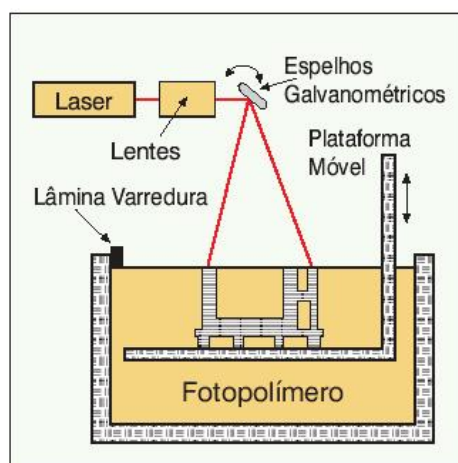


Figura 4 - Esquematização de um sistema SLA ^[7]

Processamento digital de luz

O DLP é um processo de fabricação aditiva muito idêntico ao anteriormente descrito, porém apresenta diferenças no que diz respeito à fonte de luz. No caso da tecnologia DLP é usado um projetor que promove a cura de uma camada inteira de cada vez, em contraste com a técnica SLA, que desenha toda a camada para posteriormente a curar. Por outras palavras pode dizer-se que a tecnologia de processamento digital de luz carimba um objeto, enquanto que estereolitografia desenha-o. Desta diferença resultam tempos de impressão bastante mais rápidos no caso do DLP ^[11].

Numa impressora DLP não são visíveis etapas, e assim sendo a qualidade de acabamento é das melhores de todas as tecnologias de impressão 3D ^[11].

A Figura 5 mostra alguns exemplos de equipamentos referentes a estas duas tecnologias descritas, SLA e DLP.



Figura 5 - Equipamentos usados em SLA e DLP ^[12]

B. Injeção de material

A injeção de materiais é mais uma das categorias de fabricação aditiva.

Recentemente, novas tecnologias que usam o conceito básico de injeção surgiram, nomeadamente, na área de fabricação aditiva. Estas designam-se por *Multijet* e *Polyjet Printing*.

Polyjet e Multijet

Atualmente, estes métodos de prototipagem rápida apresentam semelhanças com a estereolitografia, e os seus processadores, *Polyjet Printing* e *Multijet Printing*, possuem alta qualidade e usam luz UV para reticular um fotopolímero ^[11].

Nestes casos, a impressora possui uma cabeça que tem uma pluralidade de bicos dispostos linearmente, em tudo semelhante à cabeça das impressoras de jato de tinta (Figura 6). É a partir destes

bicos que é possível contruir as peças, camada a camada. O equipamento vai emitindo jatos de minúsculas gotas (pulverização) de fotopolímero que vão dando origem a cada camada da futura peça. Por outro lado, a luz UV ligada à cabeça da impressora reticula o polímero fixando cada camada. ^[11,13,14].

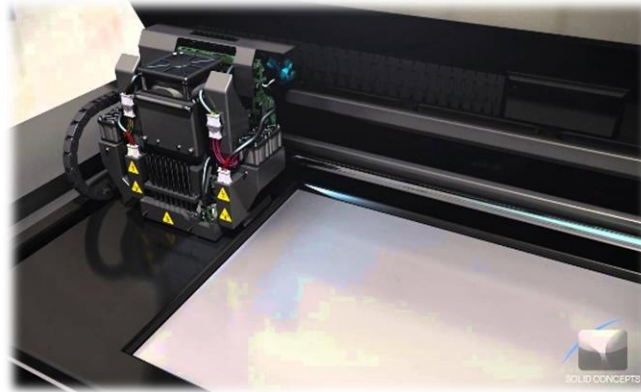


Figura 6 - Cabeça de uma impressora *Polyjet* ^[14]

Estes sistemas são capazes de produzir peças altamente complexas com alta resolução, que exibem detalhes extremamente finos devido ao diminuto tamanho das gotículas produzidas (Figura 7). No entanto, as peças não possuem a resistência das originadas por SLS e FDM.

Num processo *Polyjet* ou *Multijet* podem ser usados vários tipos de materiais e combiná-los numa só peça, sendo possível produzir uma vasta gama de objetos com diferentes características, como a translucidez, rigidez, resistência térmica ou até mesmo a cor. Em contrapartida, estas tecnologias são bastante morosas o que se torna um inconveniente deste tipo de sistemas ^[11,13,14].



Figura 7 - Exemplos de peças fabricadas por *Polyjet* e *Multijet* ^[15]

C. Extrusão de material

De forma simplificada pode-se dizer que extrudir um material é forçá-lo a passar através de um orifício. Geralmente, ao nível industrial, a extrusão é usada para dar forma e para conferir determinadas características ao material em causa. Neste processo, a peça adquire forma por ação combinada de tensões de tração e compressão, mas o que leva a peça a adquirir o formato desejado é a resistência imposta pela matriz (molde ou orifício) à passagem do material. Este processo é usado em metais, polímeros, cerâmicos, sendo uma técnica de grande sucesso e com uma vasta aplicação.

Fusão e deposição de material

O processo *Fused Deposition Modeling* (FDM), ou também denominado por *Fused Filament Fabrication* (FFF), é mais uma tecnologia de fabricação aditiva comumente usada para modelagem, prototipagem e aplicações de produção.

O princípio de operação do FDM passa por ir colocando o material em camadas, recorrendo a um filamento termoplástico (normalmente), que é desenrolado a partir de uma bobina, aquecido e extrudido para produzir a peça (Figura 8).

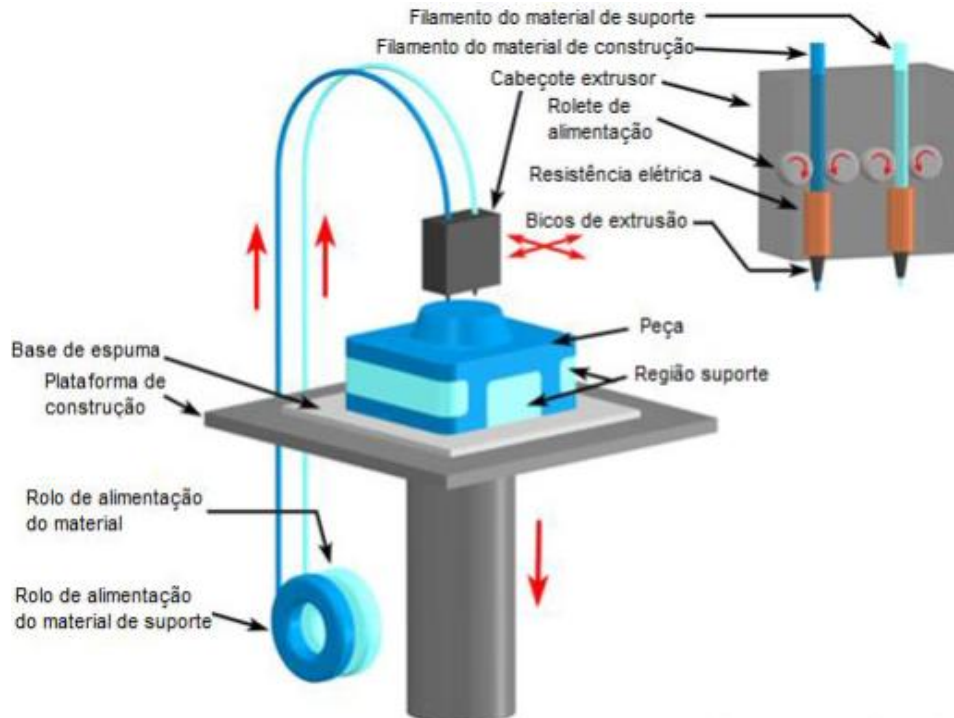


Figura 8 - Esquemática de uma impressora FDM (Adaptado ^[16])

Estes sistemas são bastante promissores e têm merecido um grande destaque nos últimos anos por serem simples de manusear e usarem uma tecnologia limpa. Por outro lado, geometrias complexas e cavidades, que seriam problemáticas para outras tecnologias, em FDM tornam-se extremamente simples de conceber (Figura 9). Além disso, os objetos criados por FDM possuem resistências mecânica, térmica e química elevadas, comparativamente com as peças criadas por outro tipo de tecnologia AM [16-18].



Figura 9 - Objeto produzido por FDM [17]

Modelagem por deposição líquida / Robocasting

A tecnologia LDM ou também conhecida como *robocasting*, apresenta semelhanças com o FDM. No entanto, enquanto que em FDM é necessário fornecer temperatura para amolecer o material presente na bobine, de forma a possibilitar a sua deposição em camadas, no caso do *robocasting* não é necessário aquecer os materiais. Estes são depositados, camada a camada, tal como se encontram à temperatura ambiente. Por outro lado, outra grande diferença é que no *robocasting* a pasta sai do bocal num estado semelhante a um líquido, mas mantém a sua forma [19,20]. Isto não se verifica em FDM, que necessita que o material fundido seja arrefecido para solidificar as camadas de maneira a que seja mantida a forma após extrusão.

No caso da tecnologia LDM para materiais cerâmicos, as pastas coloidais ou suspensões altamente carregadas são genericamente formadas por uma mistura de pó cerâmico, água e aditivos (modificadores químicos). Estas mistura ou pasta saem de uma cabeça extrusora, através de um orifício, cuja posição é controlada sendo o material depositado em finas camadas sequenciais sobre uma base, que pode ou não ser aquecida (Figura 10) [19-21].



Figura 10 - Impressora 3D (à direita); Objetos impressos em porcelana (à esquerda) [22]

Esta é uma tecnologia que se caracteriza pela rapidez e eficiência ao conseguir reproduzir peças de enorme complexidade.

D. Laminagem

A laminagem é o processo de conformação mecânica que tem como objetivo alteração de forma (espessura), por deformação em massa (Figura 11). Neste caso também o princípio básico de um processo tradicional serviu de inspiração para o desenvolvimento de uma nova forma de fabricação aditiva, a fabricação de objetos laminados (LOM) [18].

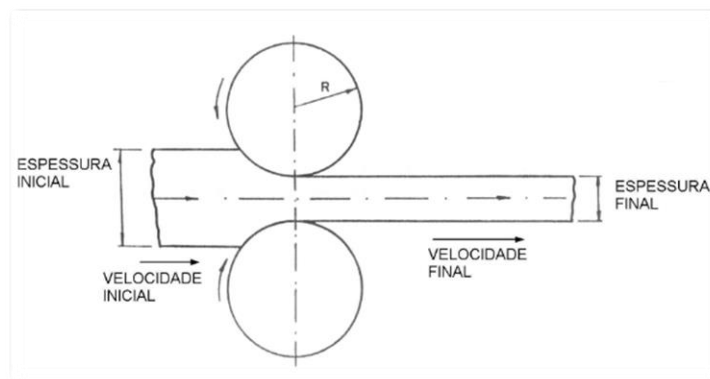


Figura 11 - Esquemática de um processo de conformação por laminagem (tradicional) [23]

Fabricação por objetos laminados

A fabricação por objetos laminados foi desenvolvida em 1986 pela Helisys Corporation; o objetivo passava por criar peças tridimensionais a partir de folhas de papel, plástico ou metal [24].

A fabricação por objetos laminados (LOM) é mais um processo de prototipagem rápida. Durante o processo LOM, é usada uma folha contínua de material (plástico, papel ou metal), que é puxada através de uma plataforma de construção por meio de rolos. Para formar o objeto, cada camada de material é aquecida e prensada, e posteriormente cortada, de acordo com o formato pretendido, por um laser ou lâmina, sendo todo o controle feito através de um sistema informático (Figura 12). A peça vai sendo assim construída camada a camada.

A LOM não cria objetos tão precisos e com geometrias tão complexas comparativamente com outras técnicas já abordadas anteriormente, e também possui a desvantagem da qualidade das superfícies ser baixa, especialmente em superfícies redondas ou angulares, uma vez que as camadas individuais são cortadas por raios laser ou lâminas de transporte. Assim, esta tecnologia não é das

mais usadas atualmente. No entanto, ainda é uma das maneiras mais rápidas, acessíveis e baratas de criar protótipos funcionais em 3D, para uso em fabricação tradicional por exemplo [18, 24].

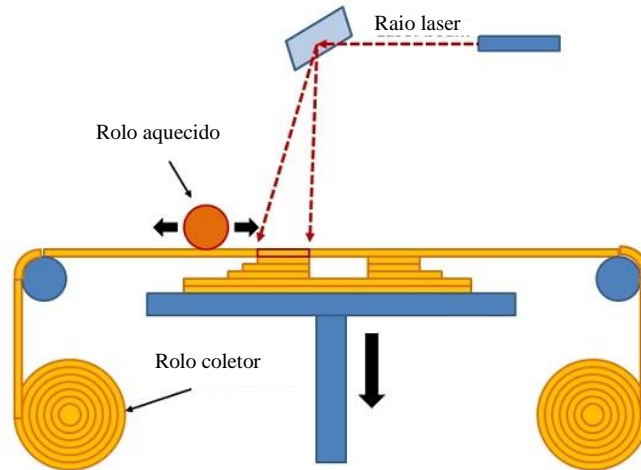


Figura 12 - Princípio de funcionamento LOM (Adaptado [25])

E. Fusão de pó

A fusão em leito de pó é uma tecnologia de fabricação aditiva também denominada muitas vezes de fusão por camadas. Dentro desta tecnologia podem ser encontradas várias técnicas, sendo uma das mais importantes e usadas a sinterização seletiva a laser.

Sinterização seletiva a laser

A sinterização seletiva a laser (SLS) foi desenvolvida por Carl Deckard e Joseph Beaman na década de 1980 na Universidade do Texas [26].

Tal como os restantes, este processo é orientado digitalmente (modelos CAD), sendo assim definida cada camada da peça que vai ser produzida. Para cada camada, um fino estrato de pó uniforme é depositado sobre a placa de construção, e em seguida determinadas áreas do pó são fundidas por interação de um feixe laser ou de um feixe de elétrons. Estes passos vão sendo consecutivamente repetidos, formando-se assim a peça, camada a camada (Figura 13) [24].

Esta tecnologia permite a fabricação de peças muito complexas, que por outros processos de moldagem não são reprodutíveis.

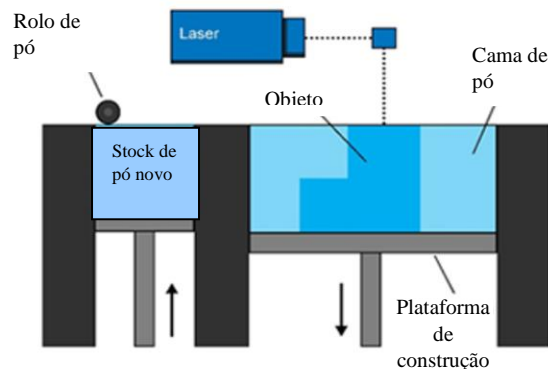


Figura 13 - Funcionamento dos equipamentos por fusão de pó (Adaptado [27])

Numa primeira fase, a fabricação de objetos usando SLS utilizava apenas materiais poliméricos, mas basicamente qualquer material disponível em pó pode ser usado. Os termoplásticos são adequados para SLS devido ao seu baixo ponto de fusão. Também os metais, com relativo baixo ponto de fusão, satisfazem as necessidades requeridas neste processo. Para estes dois casos é frequente substituir o termo sinterização seletiva a laser (SLS), por fusão seletiva a laser (SLM).

Embora sejam conhecidas limitações no processo de densificação durante o SLS, devido ao curto tempo de interação entre o laser e o material, houve logo um enorme interesse demonstrado pela comunidade cerâmica nesta tecnologia, devido à possibilidade de fabricar peças de formas complexas que não podem ser reproduzidas usando processos tradicionais [18, 24, 28].

F. Injeção de ligante

A tecnologia por injeção de ligante foi originalmente desenvolvida no *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) em 1993.

À primeira vista, este processo apresenta semelhanças tanto com a estereolitografia, ou até mesmo com a sinterização seletiva a laser, no entanto é bastante diferente. Enquanto que nestes dois processos, inseridos em categorias distintas de processamento, existe sempre um laser ou um feixe de elétrons a atuar na construção da peça, no caso da injeção de ligante isso não se verifica.

Esta tecnologia de impressão 3D cria protótipos físicos solidificando sucessivas camadas de pó depositado, usando para tal um ligante líquido. Basicamente esta tecnologia recorre à impressão por jato de tinta, ou seja, utiliza um jato de ligante líquido que permite agregar as partículas de pó que estão depositadas num leito. Para tal, a cabeça de impressão que liberta o jato de ligante move-se sobre a cama de pó, e é sobre esta que imprime os dados da secção transversal definida através de um modelo digital. Este processo vai-se repetindo e as várias camadas da futura peça vão sendo

edificadas. O excesso de pó cai para uma calha, recipiente este que possui a função de o armazenar para poder ser reutilizado (Figura 14) [29].

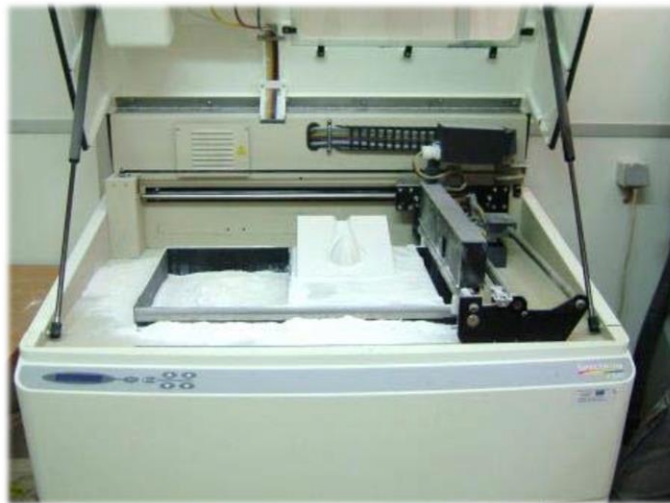


Figura 14 - Impressora de *Injeção de ligante* (CTCV)

Este é um processo extremamente versátil e rápido, capaz de reproduzir geometrias complexas e variáveis. Por outro lado, podem lhe ser aplicados diferentes tipos de materiais. Esta tecnologia foi pioneira no uso comercial das impressoras 3D, sendo ainda hoje usada para protótipos de produtos iniciais. [29]

2.1.2 Aplicações da fabricação aditiva

A fabricação aditiva possui diversas aplicações em variadíssimos contextos e com uma enorme importância nos dias de hoje, conforme representado na Figura 15. Inicialmente este conceito era apenas aplicado na chamada prototipagem rápida, ou seja, para criar uma peça, muitas vezes feita num material polimérico, e com a finalidade de moldar ou reproduzir um padrão de uma futura peça no verdadeiro material final do projeto, por exemplo o metal.

Por outro lado, a produção de ferramentas utiliza cada vez mais esta ideia de fabricação aditiva. Assim, é possível criar de forma rápida, simples e eficiente, moldes complexos para a injeção de peças nos mais variados tipos de materiais.

Caracterizada por uma enorme versatilidade, a fabricação aditiva permite ainda a produção rápida de peças finais que saem diretamente para o mercado de consumo.

A fabricação aditiva apresenta-se útil em diversos campos de aplicação ou setores. No sector aeroespacial é aplicada na prototipagem rápida e também na área de criação de componentes do avião. No setor automóvel e militar, estas técnicas são usadas para criação de modelos em escala

pequena com o objetivo de realizar testes funcionais. Encontra-se também nos setores da eletrônica, das comunicações, da defesa e ainda no sector nuclear [30, 31].

Também a medicina tem tirado proveito destas tecnologias, em particular no desenvolvimento na área das próteses. Atualmente já são criadas com sucesso próteses dentárias por impressão 3D [32]. A criação de *scaffolds* artificiais de materiais cerâmicos biocompatíveis, como hidroxiapatita e fosfatos de cálcio, estão em constante estudo e evolução e já são notórias as semelhanças com os tecidos ósseos humanos [32-34]. É de notar que numa primeira fase, e ainda na área médica, usava-se a prototipagem rápida para a aprendizagem dos estudantes, mas atualmente existem diversos projetos que visam a aplicação futura de modelos 3D na medicina.

Os processos de fabricação aditiva existem em muito mais áreas do que aquelas que estão mencionadas acima, e não é difícil constatar que de facto a impressão 3D pode desempenhar um papel crucial na criação de peças, daí ser considerada uma tecnologia bastante promissora.

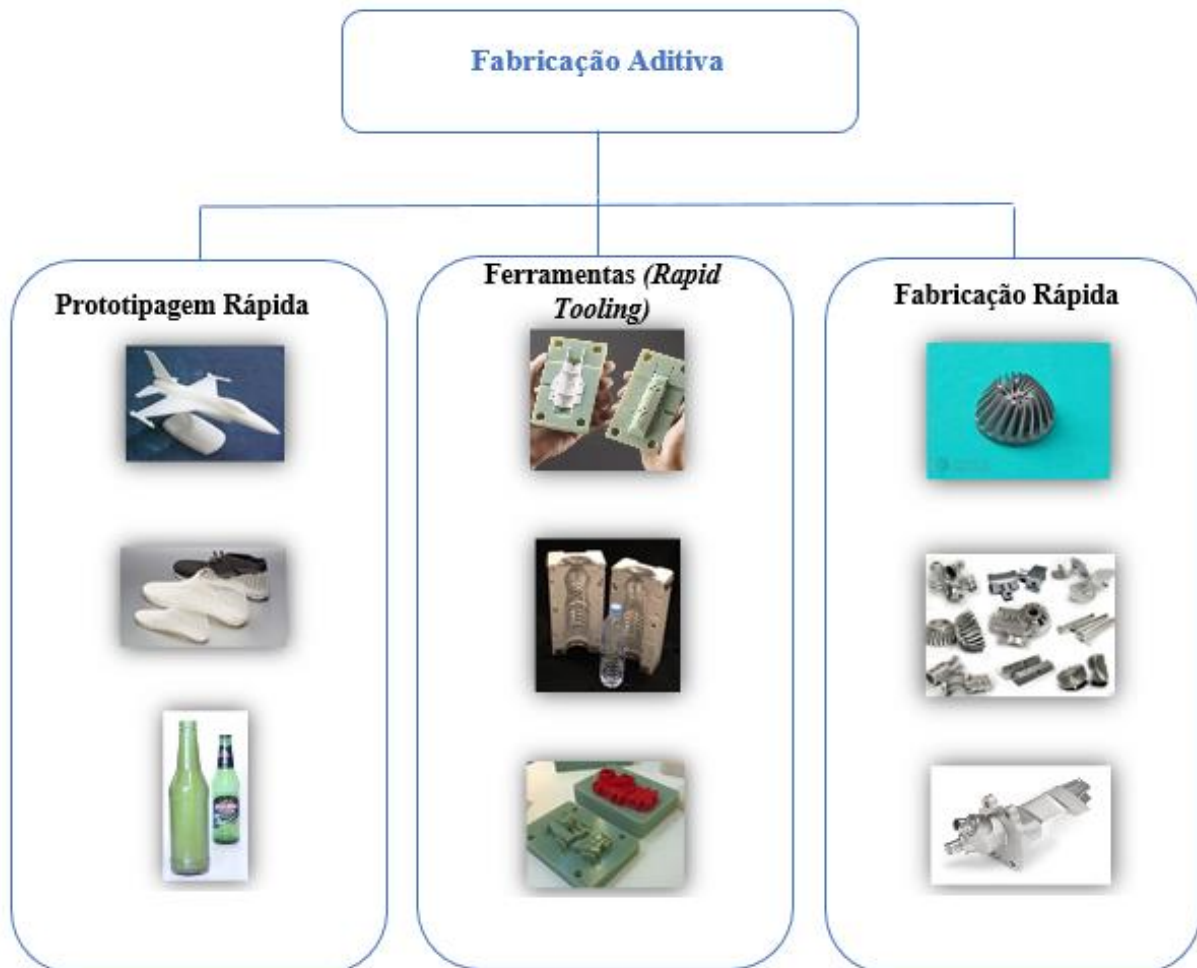


Figura 15 - Aplicações da fabricação aditiva

2.1.3 Vantagens da fabricação aditiva

A fabricação aditiva surgiu, tal como já referido, com o intuito de originar rapidamente objetos, protótipos ou também designados de modelos de base, a partir dos quais podem ser criados modelos mais aperfeiçoados.

De facto, este conceito de fabricação aditiva trouxe inúmeras vantagens, tal como pode ser analisado na Tabela 1.

Tabela 1- Vantagens da fabricação aditiva

Vantagem	
Elevado potencial no design	<ul style="list-style-type: none">• Supressão de assemblagem ou colagem• Limitações das tecnologias tradicionais são reduzidas ou eliminadas
Produção sem molde	<ul style="list-style-type: none">• Redução de custos e tempo associados a moldes
Produção rápida	<ul style="list-style-type: none">• Redução de tempo de fabrico em peças de elevada complexidade geométrica
Capacidade de customização	<ul style="list-style-type: none">• Possibilidade de alteração rápida de design / alterações técnicas ou estéticas• Produção à medida da aplicação ou do utilizador (médica)
Aumenta a competitividade / Vantagem comercial	<ul style="list-style-type: none">• Reduz custos e riscos de desenvolvimento, uma vez que o tempo da ideia à produção é minimizado
Tecnologia eco-eficientes	<ul style="list-style-type: none">• Taxa de utilização de material ~100%

2.2 Tecnologia *robocasting*

A tecnologia *robocasting* foi desenvolvido no Departamento de Energia dos EUA, no *Sandia National Laboratory*, que criou uma nova arte de fabricação cerâmica que não requer moldes. As peças produzidas por *robocasting* podem ser criadas em menos de 24 horas e têm uma outra vantagem adicional: são mais densas do que as peças cerâmicas feitas por outros métodos de prototipagem rápida ^[35]. Por outro lado, o desenvolvimento desta tecnologia foi de extrema importância para o mundo da cerâmica, estando na base de diversos produtos que tocam a vida de todos e têm uma variedade alargada de funções. Esta tecnologia permite realizar uma prototipagem rápida, assim podem ser feitas alterações de forma ligeira num projeto de uma peça e ver fisicamente

se ele funciona. Em contraponto, um método de fabricação mais tradicional pode levar semanas para transitar do projeto para a realidade [20, 24, 36].

É de notar que existem diversos tipos de equipamentos desenvolvidos para *robocasting*. No âmbito do presente trabalho foi utilizado o LDM (*liquid deposit modeling*) da empresa WASP (Itália). Esta extrusora foi desenvolvida para materiais cerâmicos e estes podem ser adaptados para a maioria das impressoras 3D no mercado. O trabalho da WASP é focado no desenvolvimento de sistemas que permitam o uso de materiais cerâmicos funcionais, tais como porcelana, argila e cerâmicos avançados como a alumina e zircónia, de forma a promover o artesanato digital e a auto-produção. No entanto, os estudos realizados até ao momento apenas permitem ter resultados satisfatórios para cerâmicos tradicionais como é o caso da porcelana (Figura 16). Resultados desta tecnologia utilizando cerâmicos avançados ainda são escassos e sem grande impacto.



Figura 16 - Peças decorativas em porcelana, impressas por *robocasting* no CTCV

2.2.1 Processamento

A impressora que será utilizada neste trabalho para *robocasting* inclui um reservatório de armazenamento de material de 3 litros (Figura 17). De facto, a possibilidade de armazenar uma quantidade já razoável de material permite a impressão de peças com tamanhos médios já apreciáveis, o que não era possível até então com as impressoras de agulhas que não tinham capacidade de imprimir peças grandes devido à quantidade limitada de mistura que podiam conter. O reservatório é de fácil utilização, tem uma geometria cilíndrica e pode ser facilmente recarregado ou limpo através de duas tampas localizadas nos extremos. No seu interior existe um pistão em teflon (diâmetro de 12 mm) que empurra o material ao longo do tubo e que vai posteriormente alimentar a extrusora. O pistão é deslocado por ar comprimido. Assim, a tampa localizada na parte de trás possui uma válvula de segurança. O reservatório possui ainda um suporte que incorpora um regulador de pressão e uma válvula de prevenção de retorno.



Figura 17 - Tanque de armazenamento da LDM WASP Extruder

Depois de chegar à câmara, ou também denominada de cabeça da extrusora, o material é canalizado em direção a um parafuso que o empurra dando-se a extrusão (Figura 18).

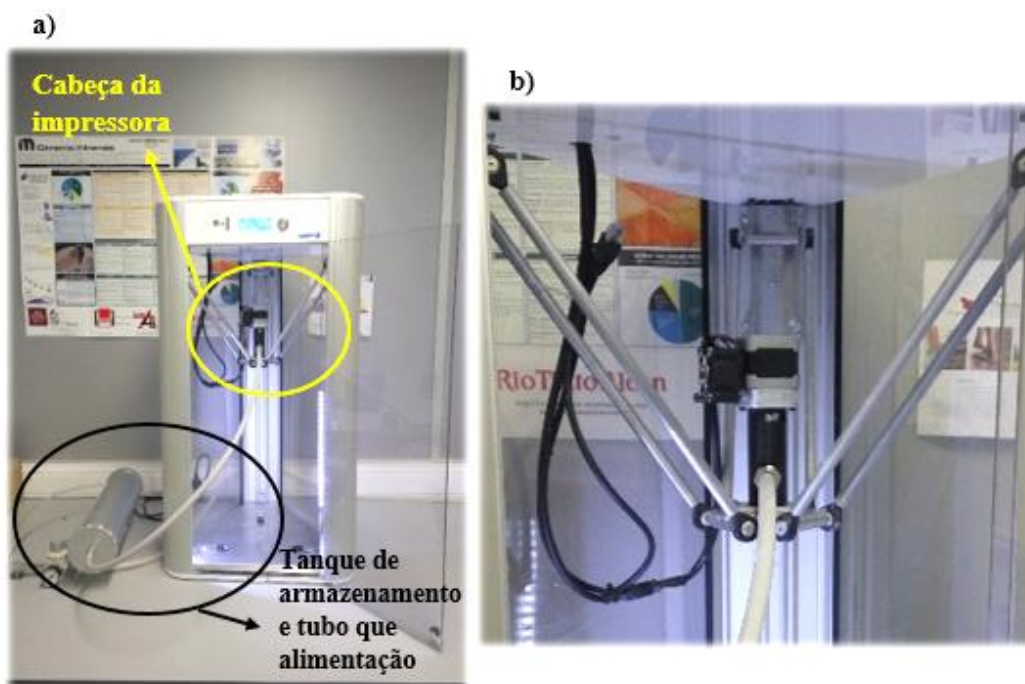


Figura 18 - a) Equipamento completo para *robocasting* utilizado ao longo do trabalho; b) cabeça da impressora 3D alimentada por um tubo que transporta o material desde o tanque de armazenamento

Existem três variáveis de processamento da impressora 3D em questão: a pressão do reservatório, o caudal de extrusão e a velocidade do movimento da cabeça da extrusora. A definição destes três parâmetros ajustados em função da qualidade da construção do objeto a imprimir é ainda um processo empírico. Contudo, é necessário ter uma pasta com características, principalmente

reológicas, que permita originar objetos sem defeitos críticos dentro da gama dos parâmetros de operação.

2.2.2 Materiais

A tecnologia *robocasting* é inspirada no processo tradicional de extrusão. Para construir peças cerâmicas, é necessário desenvolver pastas ou suspensões com diversas especificações. As matérias-primas usadas em extrusão têm os seguintes requisitos ^[24]:

- Um alto teor de sólidos, de forma a ser possível neutralizar o encolhimento e a formação de fissuras devido à sinterização ou à degradação do ligante.
- Uma distribuição homogênea de partículas para assegurar um fluxo constante e evitar falhas devido à formação de aglomerados.
- O tamanho e a distribuição de partículas devem ser apropriados para as dimensões do bico aplicado.
- O ar que incorporam deve ser minimizado ao máximo.
- Deve ser prevenida a separação de solventes dos demais constituintes da mistura, e a sedimentação de partículas, de modo a garantir um fluxo constante e a estabilidade no armazenamento ^[37].
- O ligante deve ser fácil de eliminar.
- A reologia deve ser adequada para o processo aplicado e para garantir a retenção da forma e uma boa “colagem” dos filamentos.
- As propriedades de interface devem ser as adequadas para garantir a adesão e a fusão de filamentos.

Sendo a impressão 3D por *robocasting* baseada nos princípios da extrusão é natural que também os materiais usados em ambos os processos sejam semelhantes e possuidores das mesmas propriedades.

Pó cerâmico – Alumina

A seleção de matérias primas deve marcar o início do processamento de materiais cerâmicos, e esta escolha deve ser influenciada pelas propriedades requeridas pelo componente acabado. Todo o processo deve ser encarado como uma sequência de etapas integradas. Para execução desta dissertação optou-se por escolher como pó cerâmico o óxido de alumínio, mais comumente designado por alumina (Al_2O_3). O custo/benefício deste óxido é de forma geral a grande motivação para a sua escolha.

A α -alumina é detentor de propriedades como elevada dureza, grande resistência à abrasão e inércia química, o que faz com que se torne num material adequado a ambientes agressivos. Por outro lado, os materiais em alumina são ótimos isolantes, possuindo condutividades térmicas (Tabela 2)^[38].

Embora a alumina já seja utilizada há vários séculos, teve maior projeção durante a segunda guerra mundial. Até à data era aplicada apenas para produção de alumínio. Depois deste período começou a ser utilizada como material base para a fabricação de isoladores de velas de ignição, substituindo assim a porcelana, e na fabricação de equipamentos para laboratórios^[38,39].

Atualmente este pó cerâmico tem diversas aplicações em variadíssimas áreas, desde a área farmacêutica até à área de produção de energia, e também tem sido utilizado com grande sucesso enquanto biomaterial^[40]. Por outro lado, origina ferramentas de moldagem muito resistentes ao desgaste, ladrilhos para proteção anti-desgaste e balística, guias de fios na indústria têxtil, catalisadores para a indústria química, entre muitos outros.

Tabela 2- Propriedades do óxido de alumínio^[41]

Propriedades	Intervalo
Massa volúmica (g/cm ³)	3,4-4,0
Coefficiente de expansão térmica (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	7,5-8,5
Condutividade térmica (W/m K)	30
Resistência à compressão (MPa)	1000-2800
Resistência à tração (MPa)	140-170
Resistência à flexão (MPa)	280-420
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	3,0-4,0
Módulo de elasticidade (GPa)	350-400
Módulo de cisalhamento (GPa)	140-160
Microdureza (kg.mm ⁻²)	1400-1800

A forma cristalina mais estável e comum da alumina é $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, onde os íons de oxigênio formam uma estrutura hexagonal compacta com os íons de alumínio preenchendo assim os interstícios octaédricos (Figura 19) ^[42].

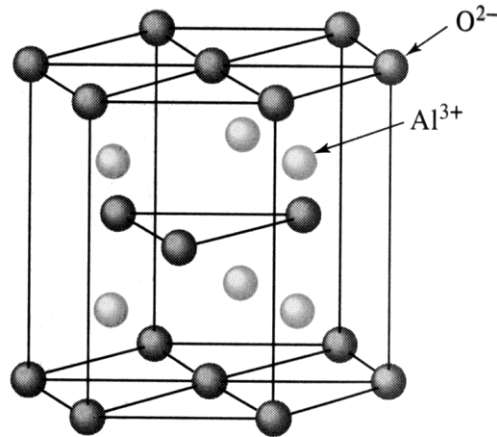


Figura 19 - Estrutura cristalina da Al_2O_3 (Adaptado ^[43])

Neste trabalho de mestrado utilizaram-se dois tipos de alumina, com diferentes características, a alumina *AC44B4* da *Alteo*, e a *Martoxid MR70* da *Albemarle Corporation* (Anexo I).

Estas aluminas são utilizadas pelo *Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro* para inúmeras finalidades. No caso da alumina mais grosseira, a *AC44B4*, é aplicada no desenvolvimento de materiais refratários e isolantes. Já a *MR 70* é mais utilizada para a preparação de barbotinas e outros tipos de suspensões, uma vez que possui um tamanho de grão bastante reduzido e ideal para este tipo de práticas; é considerada uma alumina para a produção de componentes de alto desempenho cerâmico.

Existe um conjunto vasto de características ao nível morfológico dos pós cerâmicos, nomeadamente da alumina, que podem condicionar a sua escolha, um deles é o tamanho das partículas e a sua distribuição. Por norma as partículas mais finas apresentam maior vantagem na etapa de sinterização, mas em contrapartida também o investimento económico nestes casos é bastante superior ^[44]. Mas por outro lado, as distribuições de tamanhos mais alargadas também permitem obter um melhor empacotamento, uma vez que as partículas mais pequenas depositam-se nos interstícios das maiores, conseguindo-se massas volúmicas consideravelmente superiores ^[44-45]. Cada um destes fatores exerce forte influência no grau de empacotamento das partículas de pó.

Usando neste trabalho dois tipos de aluminas, é pretendido que se obtenham valores referentes às massas volúmicas finais tão próximos quanto possível dos valores teóricos, apresentados nas fichas técnicas.

Ligantes

Para o processamento de matérias cerâmicas devem ser incorporados na mistura diferentes aditivos de modo a conferir propriedades adequadas à pasta para proporcionar um processo de conformação eficiente. Só depois de escolhido o pó cerâmico a usar, e consoante a tecnologia de conformação a aplicar, é que se deve proceder à seleção dos aditivos.

No que diz respeito ao ligante, pode dizer-se que este é um aditivo que confere resistência mecânica às peças conformadas (resistência em verde), permitindo manuseá-las sem que estas fracturem antes de ocorrer a sinterização ^[46]. De forma genérica, existem diversos ligantes para o processamento de matérias primas cerâmicas, podendo estes ser divididos em dois tipos, os coloidais e os moleculares, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Tipos de ligante para materiais cerâmicos, (Adaptado ^[46])

Tipo Coloidal	
Orgânico	Inorgânico
Celulose microcristalina	Argilas
Tipo Molecular	
Orgânico	Inorgânico
Vinílico (PVA, PMMA)	Silicatos solúveis (Na)
Celulósico (HEC, CMC)	Fosfatos solúveis (Na, K)
Glicóis (PEG)	Aluminatos solúveis (Na)
Ceras (parafinas)	-

Os ligantes são normalmente moléculas poliméricas, sais ou partículas coloidais coaguladas que são adsorvidas no cerâmico e se ligam entre as partículas deste, modificando algumas das propriedades do sistema, como por exemplo: o molhamento das partículas cerâmicas; aumentando a viscosidade aparente; atuando como agente de suspensão, pois retardam a sedimentação das partículas ^[46].

O pó cerâmico selecionado para cada processo vai, inevitavelmente, condicionar a quantidade de ligante necessário, assim como a tecnologia de conformação escolhida. De qualquer forma, é regra que a quantidade de ligante utilizada seja a mais reduzida possível, desde que se garanta a homogeneidade, *i.e.* não ocorra segregação de pó ou não se tornem aglomerados ^[47].

Segundo a pesquisa realizada, foram encontrados diversos ligantes que são utilizados com a alumina, Tabela 4:

Tabela 4- Exemplos de ligantes usados em pastas de alumina

Ligante	Abreviatura	Referência
Poli (álcool vinílico)	PVA	[48,49]
Poli (vinil butiral)	PVB	[50,51,52]
Poli (vinil polirridona)	PVP	[49,53]
Poli (etilenimine)	PEI	[54]
Acetato de amônia	NH ₄ Ac	[55]
Parafina e cera de abelha	-	[21]
Carboximetil celulose	CMC	[56]

Desfloculante

O defloculante é uma substância que tem como função promover a dispersão das partículas e, conseqüentemente, diminuir a viscosidade de suspensões. Assim, é possível impedir a aglomeração das partículas bem como a sua sedimentação. Um elevado valor de potencial zeta (em valor absoluto) induz um bom efeito dispersante numa dada suspensão.

As misturas de Al₂O₃ e água não são tão estáveis quanto um sólido, isto porque estão constantemente sob influência de forças atrativas, resultando em suspensões floculadas. Esta floculação ocorre devido às forças de *Van der Waals*. Estas forças são originadas por dipolos atômicos e moleculares existentes no material ^[57].

É a partir da manipulação da massa volúmica de cargas superficiais que se conseguem suspensões sem aglomerados. Esta massa volúmica é determinada com base na maior ou menor concentração de iões positivos ou negativos na suspensão, que por sua vez criam uma dupla camada elétrica em torno das partículas. Portanto, quanto maior a massa volúmica de cargas superficiais, maior será a espessura da dupla camada elétrica, tal como a energia de repulsão resultante entre as partículas ^[57, 58].

Na seguinte tabela, Tabela 5, estão listados alguns dispersantes usados em suspensões ou pastas de alumina.

Tabela 5 - Desfloculantes usados em suspensões de alumina

Desfloculante	Nome comercial/ Abreviatura	Referência
NH ₄ -poli (metaacrilato)	Darvan C-N	[48, 49, 54,55]
Poli (acrilato de amônia)	Darvan 821 ^a	[59]
Sal de sódio de ácido poliacrílico	Darvan 811/ Na-PAA	[60]
Ácido poliacrílico	PAA	[61]
Ácido oleico	-	[62]
Sal de amônia de ácido poli (metacrílico)	Dolapix CE64 /PMAA-NH ₄	[63]
Ácido cítrico	-	[64]

Lubrificante

Os lubrificantes são adicionados à suspensão com o objetivo de baixar a viscosidade da pasta, uma vez que com a adição de pó a sua viscosidade vai aumentando; é possível assim reduzir o atrito durante a etapa de conformação da peça ^[45,65]. Este aditivo tem uma enorme importância no que diz respeito à tecnologia *robocasting*, principalmente quando o pó cerâmico utilizado é a alumina. A alumina é extremamente abrasiva e com a adição de um lubrificante todo o equipamento de impressão 3D fica mais protegido e menos suscetível ao efeito abrasivo deste cerâmico.

Os poliéteres e os ácidos gordos desempenham muitas vezes esta função de lubrificante em suspensões e pastas cerâmicas ^[66].

2.2.3 Remoção de aditivos

Alguns dos processos de fabricação aditiva não incorporam a capacidade de consolidar na totalidade as peças que vão originando, sendo necessário recorrer a etapas de consolidação indireta. Isto acontece por exemplo com o *robocasting*. Após a impressão da peça, esta encontra-se ainda em verde, bastante frágil e contém ainda um vasto conjunto de aditivos que anteriormente foram adicionados à pasta cerâmica. Assim, seguem-se duas etapas decisivas: o *debinding* e a sinterização (Figura 20).

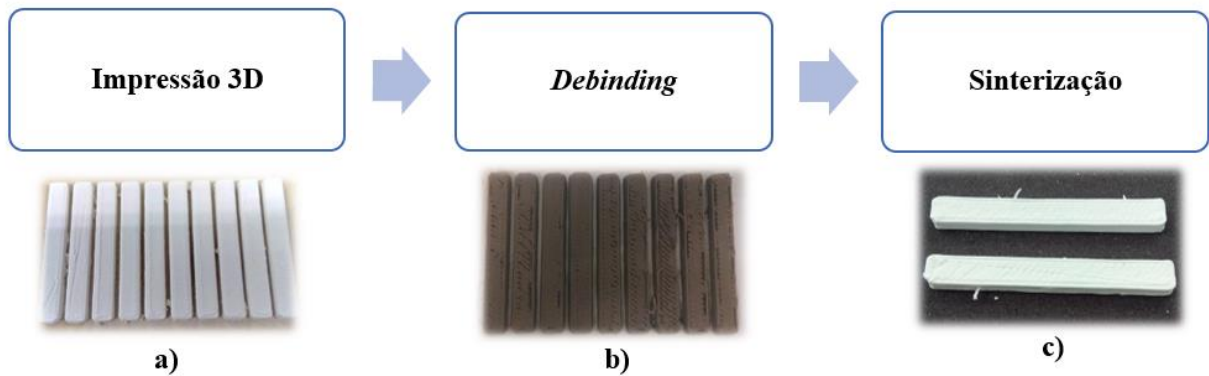


Figura 20 - Etapas decisivas. a) provetes em verde, após impressão; b) provetes após *debinding*; c) provetes depois da sinterização

A remoção de ligantes e outros aditivos deve ser realizada com eficácia, caso contrário as peças podem sofrer quebras, fissuras, distorção ou contaminação. Muitas vezes é imprescindível remover todos estes constituintes através de mais do que uma etapa, de forma a minimizar possíveis defeitos [44].

Secagem/Debinding

O *debinding* ocorre assim que a peça cerâmica está contruída, por aumento de temperatura. Em primeiro lugar dá-se a remoção da água, a temperaturas inferiores a 100°C, e a partir de temperaturas entre os 200-300°C já é possível eliminar parte do ligante presente na mesma por evaporação ou degradação térmica (Figura 21; Tabela 6). Durante esta etapa também é pretendido que possíveis impurezas, tais como C e S, que normalmente se combinam com o oxigénio originando CO, CO₂ e SO₂ se difundam para o exterior.

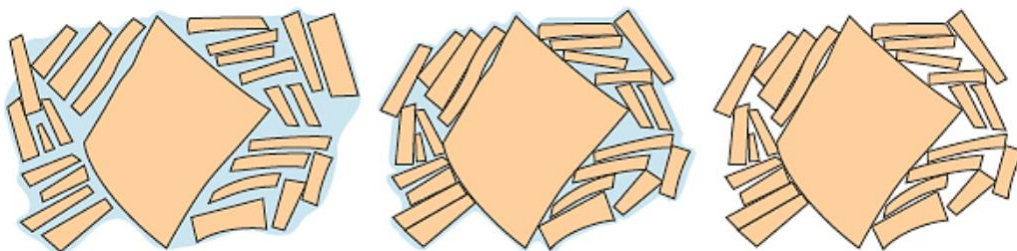


Figura 21 - Secagem e remoção do ligante (Adaptado [67])

Tabela 6 - Temperaturas de degradação de alguns compostos orgânicos usados como ligantes/desfloculantes de pastas cerâmicas, (Adaptado [68 - 71])

Composto	Intervalo de decomposição /°C
PVA	200-300
PEG	150-250
PAA	250-350
PVB	400
CMC	360

No caso do *robocasting*, a obrigatoriedade de ocorrer esta etapa pode suscitar algumas dúvidas. Há quem defenda que os ligantes orgânicos, que são aditivos essenciais para o processamento de muitos cerâmicos, e cuja função em processamento cerâmico é temporária, devem ser removidos completamente antes da sinterização da peça [72]. Por outro lado, tem-se vindo a tentar diminuir o tempo necessário para efetuar esta etapa, sendo atualmente incluída como parte inicial da sinterização.

Cozedura/Sinterização

Antes de se dar a sinterização de uma peça, esta não apresenta baixa resistência mecânica, ou porque está em estado verde, ou porque previamente foi sujeita ao processo de *debinding* estando assim toda a estrutura fragilizada.

A sinterização é um processo complexo que depende do material a processar. No caso deste estudo, introduz-se o processo de sinterização em estado sólido, o processo presente na sinterização da alumina.

Este processo permite que as partículas de um dado material se liguem entre si por difusão no estado sólido, tal como ilustrado na Figura 22. Por norma, esta etapa conduz à densificação da peça cerâmica, aumentando também a resistência mecânica à corrosão, bem como a dureza.

Toda a etapa de sinterização ocorre a altas temperaturas (para a alumina, os valores

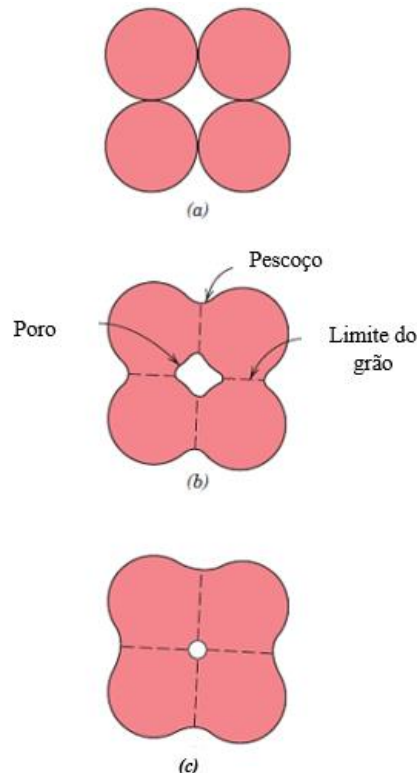


Figura 22 - Sinterização no estado sólido. (a) Partículas antes da sinterização; (b) Coalescência das partículas, no início da sinterização; (c) Poros diminuem e alteram a forma no decorrer do processo, (Adaptado [67])

típicos podem chegar aos 1600°C) [44], no entanto o ponto de fusão do cerâmico que se está a processar nunca é ultrapassado. Desta forma as partículas vão sendo forçadas a juntarem-se, por difusão, de modo a reduzir a energia de superfície do sistema. Depois, a difusão atômica vai ocorrer entre a superfície de contacto das partículas fazendo com que fiquem quimicamente ligadas entre si. Assim sendo, ao longo da sinterização vão surgindo partículas com dimensões cada vez maiores, ficando reduzida a porosidade do cerâmico (Figura 23) [46]. Há, portanto, uma retração significativa da peça.

É de notar que todo o perfil de temperaturas durante a sinterização (velocidades de aquecimento e tempos nos patamares de temperatura) deve ser levado em conta e deve ser ajustado sempre que necessário, pois as variações de temperatura ao longo do ciclo de sinterização influenciam as propriedades da peça final [45].

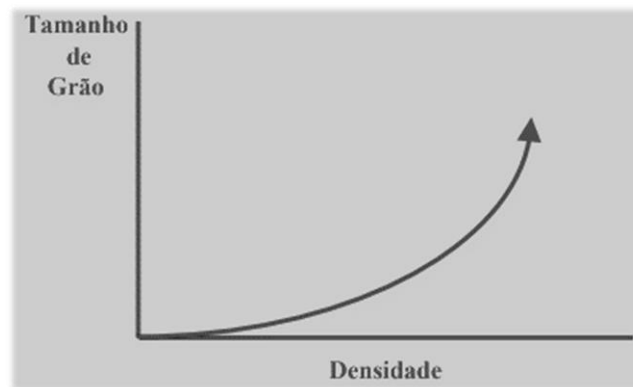


Figura 23 - Tamanho de grão em função da massa volúmica de peças cerâmicas ao longo de um processo de sinterização

2.3 Propriedades reológicas da pasta cerâmica

O estudo reológico das pastas cerâmicas possibilita uma melhor compreensão acerca das deformações e dos escoamentos das mesmas. É crucial saber e poder prever o comportamento das pastas aquando da sua aplicação em *robocasting*. Esta tecnologia requer suspensões com uma alta carga sólida para promover a retenção de forma da peça durante o processo de construção [73]. O comportamento reológico pode assim dar uma visão quantitativa sobre o comportamento de cada pasta durante o processamento [60].

A pressão, a velocidade de extrusão são algumas das variáveis que introduzem alterações na viscosidade do material em *robocasting*. Segundo a literatura, o melhor comportamento reológico para suspensões de alumina aplicadas à impressão 3D é o pseudoplástico [24,59].

Em termos reológicos, os fluidos ou as suspensões subdividem-se em Newtonianos e não-Newtonianos. Os fluidos Newtonianos apresentam uma viscosidade independente da taxa de corte e

do tempo ^[74]. Por outro lado, os fluidos não-Newtonianos caracterizam-se pela variação da sua viscosidade com a taxa de corte e/ou o tempo de aplicação da tensão de corte. Podem também apresentar uma tensão residual que tem que ser ultrapassada antes que possam escoar.

Segundo a lei de Newton, define-se viscosidade (η) pelo quociente entre a tensão de corte (τ), expressa em Pascal (Pa), e a taxa de corte ($\dot{\gamma}$), expressa em s^{-1} ^[75]:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

A tensão de corte corresponde à força aplicada por unidade de área que, quando aplicada a um fluido, causa um gradiente de velocidades ou uma taxa de deformação designada por taxa de corte.

No caso de fluidos/suspensões não-Newtonianos e não dependentes da história reológica, a variação entre a tensão de corte e a taxa de corte não é linear e pode ser relacionada através da seguinte equação, usualmente designada por lei de potência:

$$\tau = k_0 \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

onde k_0 é o índice de consistência ($Pa \cdot s^n$), e n o expoente da lei de potência, sendo este último adimensional.

O expoente, n , caracteriza o comportamento do fluido quanto à dependência da viscosidade com a taxa de corte. Nos fluidos Newtonianos, a viscosidade depende apenas da temperatura e da pressão, sendo $n=1$. Quando $n>1$, o fluido tem um comportamento dilatante, ou seja, a sua viscosidade aumenta com a taxa de corte, e se $n<1$, o fluido tem um comportamento pseudoplástico (ambos não-Newtonianos) - Figura 24.

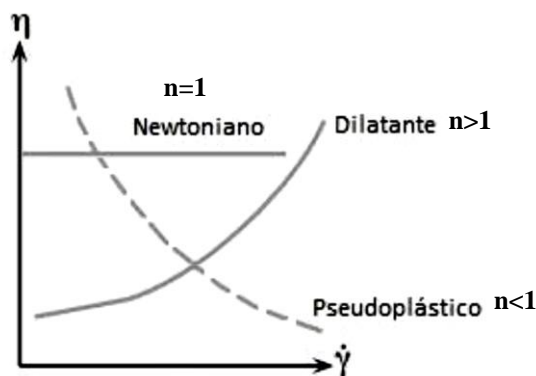


Figura 24 - Viscosidade vs taxa de corte dos fluidos de acordo com o n apresentado na lei de potência ^[74]

Expressando a lei de potência na forma geral da lei de Newton, surge o modelo da Equação 3, que é o mais simples e mais utilizado para traduzir a viscosidade (aparente) de fluidos não-Newtonianos. Ao nível experimental conduz a bons resultados, essencialmente na gama de taxas de corte entre 1 e 10^3 s^{-1} .

$$\eta_a = k_0 \gamma^{n-1} \quad (3)$$

Da linearização da Equação 3 obtém-se a função logarítmica (4), sendo possível determinar o valor de n pelo declive da reta e o k_0 pela ordenada na origem ^[45,76].

$$\log \eta_a = \log k_0 + (n - 1) \log \gamma_a \quad (4)$$

Ainda relativamente aos fluidos não-Newtonianos, existem os que se caracterizam pela variação da viscosidade com o tempo de aplicação da tensão de corte, como referido anteriormente. Neste caso há que distinguir dois tipos de comportamento: a tixotropia e a reopexia.

Um fluido tixotrópico é aquele onde há uma diminuição da viscosidade aparente com o tempo de deformação (para velocidade de deformação constante), e recuperam a sua viscosidade inicial após a supressão da tensão de corte aplicada ^[75, 77].

No caso dos fluidos reopéticos o comportamento é precisamente o oposto da tixotropia; aqui a viscosidade aumenta com o tempo de deformação. A Figura 25 permite visualizar aquilo que foi referido anteriormente acerca destes dois tipos de comportamento.

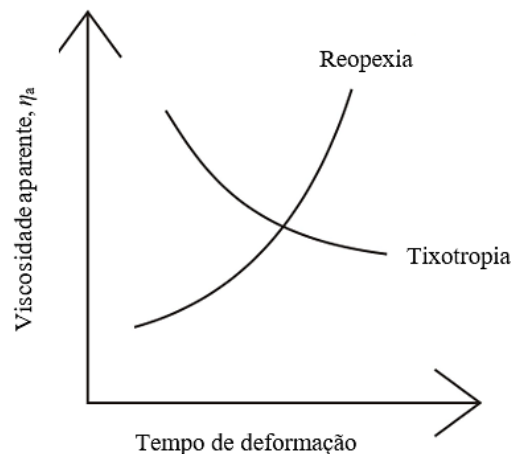


Figura 25 - Curva de viscosidade de fluidos não-Newtonianos com propriedades dependentes do tempo de deformação ^[75]

Existem vários equipamentos utilizados na caracterização reológica de pastas para aplicação na impressão 3D, como é o caso do reômetro capilar, do reômetro de pratos paralelos ou ainda do reômetro de cone e prato [66].

Neste trabalho foi usado um reômetro capilar, sendo este um equipamento que permite determinar a viscosidade em função da taxa de corte, possibilitando detetar o tipo de escoamento que caracteriza o fluido, e pode proporcionar ainda extrair conclusões relativamente à homogeneidade e estabilidade da mistura de pó e restantes aditivos.

Este equipamento apresenta semelhanças com os processos tradicionais de extrusão. A Figura 26 mostra esquematicamente o reômetro. A pasta cerâmica é colocada num reservatório dentro do reômetro, e por ação de um pistão que vai descendo, devido a uma pressão que nele é exercida, a pasta vai sendo forçada a sair pelo capilar, formando extrudidos que saem com a geometria e diâmetro do capilar selecionado. A cada taxa de corte predefinida corresponde uma velocidade de descida do pistão, sendo esta velocidade mantida constante pelo equipamento até que o estado estacionário seja atingido. Nesse momento é determinada a variação de pressão entre as duas extremidades do capilar. Esta variação de pressão é convertida matematicamente num valor de viscosidade [45].

Contudo, este equipamento apresenta como desvantagem a necessidade de aplicar correções aos valores obtidos [45].

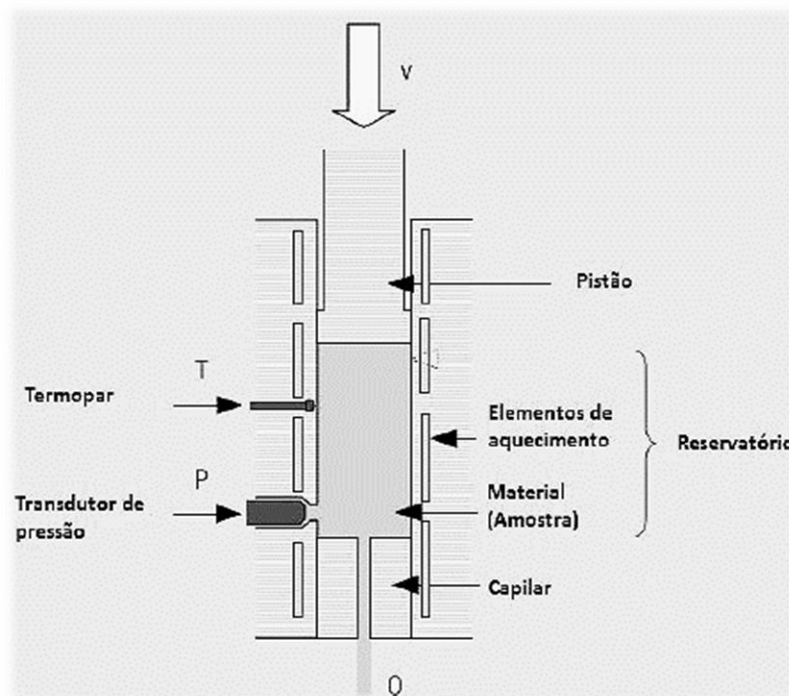


Figura 26 - Esquematização de um reômetro capilar. (Adaptado [78])

Por defeito, o reómetro capilar determina o valor para a taxa de corte como se o material a tratar fosse um fluido Newtoniano, o que muitas vezes não é verdade. Assim, o valor da taxa de corte lido por este equipamento não traduz um valor real, desta forma tanto a tensão de corte como a viscosidade são afetadas. Logo, é necessário calcular um novo valor relativo à tensão de corte real, bem como a taxa de corte real, recorrendo à correção de Bagley e à correção de Rabinowitsch.

Cada taxa de corte definida possui um valor correspondente de caudal de pasta, sendo este estabelecido pela descida do pistão a uma velocidade constante. A equação (5) relaciona a taxa de corte aparente com o caudal ^[79,76].

$$\gamma_a = \frac{4Q}{\pi r^3} \quad (5)$$

Sendo γ_a a taxa de corte aparente (s^{-1}), Q o caudal volumétrico (m^3/s) e r o raio do capilar (m). Também podemos definir a tensão de corte aparente (τ_a) pela seguinte expressão ^[76]:

$$\tau_a = \frac{r\Delta P_t}{2L} \quad (6)$$

onde ΔP_t é a perda de pressão medida pelo equipamento (Pa) e L o comprimento do capilar (m).

Correção de Bagley

A correção de Bagley é realizada para determinar a tensão de corte corrigida na parede do capilar, sendo esta traduzida pela Equação (7) ^[80]:

$$\tau_c = \frac{r\Delta P_c}{2L} \quad (7)$$

onde $\Delta P_{\text{capilar}}$ é a variação de pressão (Pa), r o raio do capilar e L o comprimento (m).

Isto é, tal como indica a equação (6), a tensão de corte aparente é calculada com base na queda de pressão, que se obtém no transdutor de pressão do reómetro subtraindo-lhe o valor de pressão atmosférica, sendo esta a condição verificada à saída do capilar. Localizando-se o transdutor de pressão (Figura 26) fora do capilar, imediatamente antes, o valor de pressão corresponde não só à queda de pressão no capilar, como também à queda de pressão devido ao estrangulamento de secção do reservatório para o capilar ^[76]. A Figura 25 apresenta as várias parcelas referentes à queda de pressão durante o escoamento do fluido no interior do reómetro.

Na Figura 27 é visível que a variação de pressão medida (ΔP_t) é equivalente à soma das contribuições de entrada no capilar (ΔP_e), de escoamento ao longo do capilar (ΔP_C) e de saída do mesmo (ΔP_s)^[80]. A queda de pressão no capilar é então dada por:

$$\Delta P_C = \Delta P_t - \Delta P_e - \Delta P_s \quad (8)$$

ΔP_s é desprezada, pois a sua contribuição é pouco significativa em relação à queda de pressão no capilar^[80].

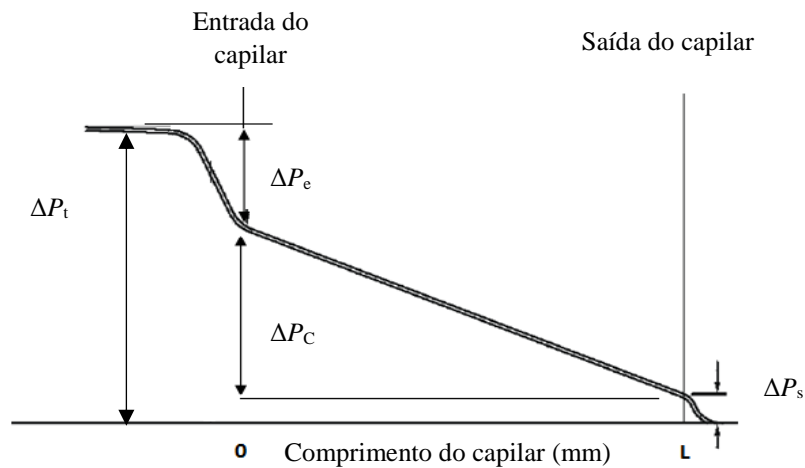


Figura 27 - Queda de pressão ao longo do reómetro capilar (Adaptado^[76])

É na parcela ΔP_e que se contabiliza o fenómeno de contração do material para entrar no capilar, onde existe o estreitamento para o fluxo do material. É, portanto, necessário recorrer à correção de Bagley, de modo a retificar esta questão da queda de pressão. Para tal usam-se diferentes capilares com diferentes razões entre o comprimento e diâmetro (L/D), e assim é possível estimar o valor de variação de pressão relativo à entrada no capilar (ΔP_e). Assim, considera-se que a queda de pressão à entrada é a mesma, independentemente do comprimento deste^[79,80].

Desta forma, é possível obter a queda de pressão na entrada no capilar através da representação gráfica da pressão total em função de L/D para vários capilares e taxas de corte. Ou seja, corresponde ao valor da ordenada na origem do gráfico, Figura 28, onde para cada taxa de corte corresponde um valor de queda de pressão resultante na entrada no capilar (ΔP_e), sendo possível assim calcular ΔP_C .

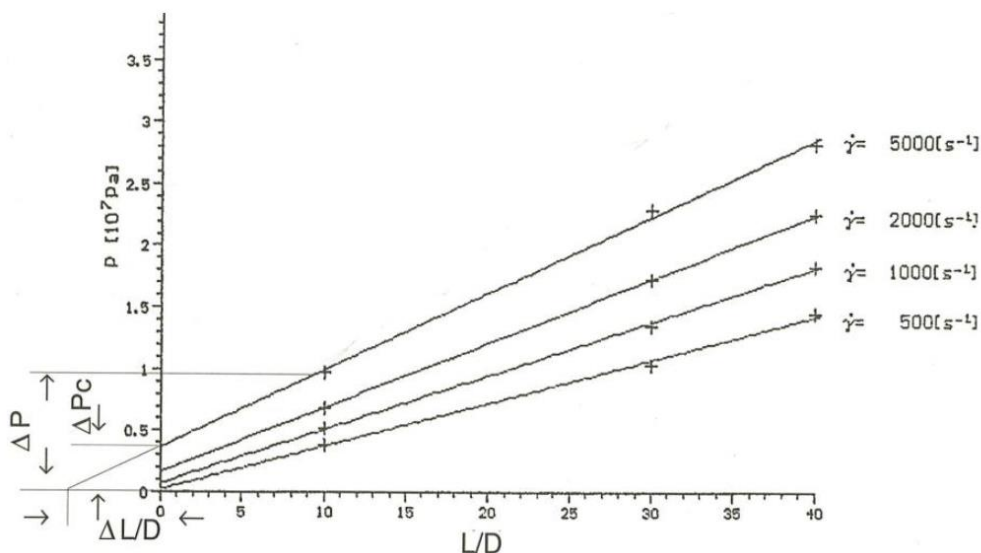


Figura 28 - Ilustração da correção de Bagley, usada na determinação da perda de pressão associada à entrada no capilar para diferentes taxas de corte [76]

Depois dos valores de pressão corrigidos já é possível calcular o novo valor para a tensão de corte real, recorrendo para tal à Equação 7. Este será o valor de tensão de corte junto à parede do capilar, sendo máximo o valor.

É de notar que por vezes a correção de Bagley é desprezada, quando se usam capilares demasiado compridos, com $L/D > 60$ [45]. Isto porque a variação de pressão no capilar é muito maior, o que faz com que a queda de pressão à entrada do capilar se torne pouco significativa face à variação de pressão no capilar [80]. Por outro lado, a literatura apresenta também novos limites $L/D > 20$, onde é dito que se deve desprezar a perda de pressão associada à entrada no capilar [76]. Deste modo, optou-se por não realizar esta correção ao longo do presente trabalho, atendendo ao valor de L/D utilizado (secção 3.3.1).

Correção de Rabinowitsch

Esta correção vai traduzir o desvio em relação ao comportamento Newtoniano. É esperado que as pastas cerâmicas possuam um comportamento pseudoplástico, e assim aplica-se a lei de potência [24,59], sendo necessário proceder à correção referida.

Através da aplicação da equação de Hagen-Poiseulle consegue-se determinar a partir de dados experimentais o valor da viscosidade. Esta pode obter-se da combinação das Equações (5) e (7) [45,76]. No entanto, esta assume escoamento laminar, perfis de velocidade perfeitamente desenvolvidos e tem subjacente a lei de Newton da viscosidade. Assim sendo, há que corrigir esta expressão para que a relação entre a pressão aplicada e o caudal de material extrudido pelo capilar seja apurada, e passe a traduzir um comportamento não-Newtoniano [76].

$$\eta = \frac{\tau_c}{\gamma_a} = \frac{\pi r^4 \Delta P_c}{8L Q} \quad (9)$$

A partir da Equação (10), onde se usa o valor de n determinado pela linearização da Equação (3), é possível obter o valor de taxa de corte corrigida,

$$\gamma_c = \frac{3n+1}{4n} \gamma_a \quad (10)$$

em que $\gamma_{\text{corrigida}}$ é a taxa de corte corrigida (s^{-1}) e n é o expoente da lei de potência. Aplica-se esta correção sempre que o fluido obedece à lei de potência.

Por outro lado, a viscosidade real ou corrigida é calculada pelo quociente entre a tensão de corte na parede do capilar e a taxa de corte na parede do mesmo, tal como é evidenciado na Equação (11), onde η_c é a viscosidade corrigida (Pa.s):

$$\eta_c = \frac{\tau_c}{\gamma_c} \quad (11)$$

2.4 Estado de arte

Nos últimos anos, a fabricação aditiva por *robocasting*, tem despertado muito as atenções da comunidade científica, incluindo as da área da cerâmica. Foram já desenvolvidos inúmeros estudos sobre esta técnica e também sobre os materiais que nela podem ser processados.

A literatura fornece diversas informações e conclusões relativamente ao processamento de alumina em várias tecnologias de impressão 3D, apresentando resultados bastante satisfatórios [24]. No caso da impressão 3D por *robocasting*, ainda é muito escassa a informação a esse respeito.

Vários autores utilizam a alumina, enquanto pó cerâmico, para aplicação neste tipo de tecnologia [24, 48, 54, 55, 59, 81].

Segundo Cesarano III [59], é possível a produção direta de peças de alumina por *robocasting*, sendo esta uma tecnologia que não requer qualquer tipo de reações de polimerização ou cristalização e que necessita apenas da secagem da suspensão para construir a peça tridimensional. As referidas suspensões devem possuir uma elevada carga de sólidos e a água é usada como solvente, sendo também incorporado um desfloculante. A mistura é promovida num moinho de bolas e posteriormente concentrada até um volume de sólidos na ordem dos 60% [59]. Neste caso não é referida a utilização de nenhum ligante, no entanto na literatura vão aparecendo misturas muito idênticas a esta onde se usam diferentes ligantes, tendo estes sido já listados na Tabela 4.

Feilden *et al.* ^[81] aplicou *robocasting* a hidrogéis de alumina. Basicamente, adquiriu-se comercialmente um gel, neste caso *Pluronic* (copolímero de óxido de polietileno e propileno numa proporção de 2:1), e posteriormente foi-lhe incorporado o pó cerâmico. Por outro lado, Schloridt *et al.* testou a preparação de um gel em alumina, sendo este totalmente preparado em laboratório, o que não acontecia com o *Pluronic* que era comprado ^[55]. No entanto, a impressora *robocasting* do CTCV é somente usada para processar porcelana, não existindo qualquer tipo de estudo ou investigação desenvolvido na literatura até ao momento aplicando pastas cerâmicas com alumina neste tipo de impressora. Esta é uma impressora LDM com características muito específicas e distintas de todas as existentes, e por isso mesmo, o desafio passa por conseguir imprimir, neste equipamento, peças cerâmicas em alumina ^[81].

De forma geral, toda a informação existente na literatura reporta estudos sobre a influência dos parâmetros de operação, como é o caso do controlo de temperatura no equipamento ^[50], de forma a acelerar a secagem e a auxiliar na retenção de forma das peças. Ou ainda, estuda-se a deposição da suspensão de alumina num banho de óleo para facilitar a edificação da peça e melhorar o controlo da temperatura de secagem ^[81].

O objetivo deste trabalho, como já referido, passa por desenvolver uma pasta de alumina (de base aquosa) para a impressora *robocasting* da *WASP*, que permita imprimir peças à temperatura ambiente e num suporte plano (vidro ou madeira). Para tal, o trabalho laboratorial desenvolvido foi dividido em duas vias, uma delas tentando usar a informação que se conseguiu extrair da literatura já descrita atrás sobre pastas cerâmicas e desenvolvendo possíveis formulações de pastas de alumina com base nos materiais existentes no CTCV. A segunda via estudada é inspirada na tecnologia de impressão 3D por injeção de ligante e nos materiais que esta usa, para aplicação na impressora de *robocasting*.

Os materiais usados na injeção de ligante suscitaram curiosidade, e decidiu-se por isso estudar e conhecer um pouco melhor a forma como este equipamento constrói as peças, mas sobretudo perceber quais os materiais que aqui são usados. Para tal, recorreu-se a patentes relacionadas com a tecnologia.

Assim, recolheu-se informação sobre a constituição do leito de pó usado nesta impressora 3D e a composição do jato de aglutinante. Segundo aquilo que é enunciado numa das patentes sobre a tecnologia injeção de ligante com propósito de produzir peças cerâmicas, este equipamento deve possuir um leito de pó onde está contido o cerâmico a usar, podendo existir aqui outro tipo de constituintes em percentagens mais reduzidas, como argilas, feldspato, silicato de sódio. Por outro lado, o jato de aglutinante/ligante pode ser formado por PVA e água, que proporcionem um aumento da resistência das peças ^[82]. Noutra patente são referidos vários outros tipos de compostos com propriedades adesivas para este tipo de impressoras 3D; para além do PVA, podem ser usados também o açúcar em pó, a pasta de trigo, a cola de madeira em pó e CMC ^[83]. Por outro lado, é dito ainda que para melhorar as propriedades em verde das peças podem ainda ser-lhes adicionados outros

materiais absorventes, como é o caso da maltodextrina ^[83, 84]. Este é um oligossacarídeo constituído por várias moléculas de glicose, formando uma cadeia linear. É muito usado na indústria alimentar como aditivo, pois desempenha funções de gelificante e espessante ^[83, 84]. Com base em alguns destes constituintes, formularam-se o 2º tipo de pastas utilizadas neste trabalho.

Capítulo 3:

Materiais e métodos

Este capítulo reúne toda a informação experimental referente aos dois tipos de pastas estudados, ao nível dos materiais selecionados, do processo de preparação das pastas e da caracterização das mesmas relativamente à viscosidade. Relativamente aos provetes que delas resultam, depois de sujeitas a um tratamento térmico, foram executadas ainda medições das massas volúmicas e o teste mecânico à flexão, que também são apresentados neste capítulo.

3.1 Primeiro tipo de pastas estudadas (alumina/ ligante/ glicerina)

O primeiro tipo de pastas explorado neste trabalho teve por base a investigação bibliográfica anteriormente feita e os resultados apresentados na literatura, bem como os conceitos gerais já conhecidos referentes a suspensões cerâmicas.

3.1.1 Materiais selecionados e respetivas características

Pó cerâmico –Alumina

Como já foi referido na introdução deste trabalho, a alumina foi o pó cerâmico selecionado para integrar as pastas cerâmicas para *robocasting*, juntamente com um conjunto de aditivos. Neste trabalho de investigação e inovação, utilizaram-se dois tipos de alumina, uma delas a alumina *AC44B4* da *Alteo*, e a outra a *Martoxid MR70* da *Albemarle Corporation* (Anexo I).

Foram selecionadas estas duas aluminas por serem já bastante conhecidas e usadas pelo CTCV, e por ser um material excedente no armazém do centro tecnológico, não sendo assim necessário realizar investimento para adquirir novas matérias primas. O mesmo acontece para todos os outros aditivos que vão sendo utilizados ao longo do trabalho.

As aluminas *AC44B4* da *Alteo* e a *Martoxid MR70* são dois pós cerâmico que oferecem um alto desempenho em termos de resistência mecânica das peças produzidas com estas. Na Tabela 7 estão evidenciadas algumas das características destas aluminas.

Tabela 7 - Principais características da alumina *AC44B4* da *Alteo* e da alumina *Martoxid MR70* da *Albemarle Corporation*

Características Químicas		
	<i>AC44B4</i>	<i>Martoxid MR70</i>
Al ₂ O ₃ (% m/m)	99,5	99,8
Na ₂ O total (% m/m)	0,32	0,1
CaO (% m/m)	0,018	0,02
SiO ₂ (% m/m)	0,013	0,08
Fe ₂ O ₃ (% m/m)	0,015	0,02
MgO (% m/m)	-	0,06
α-Al ₂ O ₃ (% m/m)	>97	≥95
Características Físicas		
Área de superfície específica BET (m ² /g)	1	6 - 10
Absorção de ácido oleico (mL/100g)	20	-
Distribuição de tamanho de partícula		
<i>D</i> ₁₀ (μm)	0,5	0,1 – 0,4
<i>D</i> ₅₀ (μm)	4	0,5 – 0,8
<i>D</i> ₉₀ (μm)	12	1,5 – 3

Estas duas aluminas apresentam várias diferenças. Uma bem visível é a composição química, mas aquela que é de salientar efetivamente é a distribuição do tamanho de partículas. A alumina *AC44B4* possui um tamanho de partícula muito superior ao da *MR70*, sendo por isso considerada mais grosseira. Desta forma, a área de superfície específica (m²/g) é substancialmente inferior na alumina *AC44B4*, como seria de esperar.

Ao longo da presente tese pretende-se também analisar e tirar conclusões acerca da influência de aluminas distintas em pastas cerâmicas obtidas por *robocasting* e nas peças que daí resultam.

Ligantes

O processo de seleção dos ligantes a usar nas formulações teve por base sucessivas experiências e ajustes empíricos das pastas obtidas. Começou-se por fazer um levantamento prévio da existência em stock no CTCV de compostos a usar como potenciais ligantes. É de notar que todo o estudo bibliográfico foi tido em conta nesta seleção. Do levantamento efetuado, havia disponibilidade dos seguintes ligantes: goma arábica, PVA e *Zusoplast C92*. Uma vez que não foi encontrada informação disponível sobre a adequabilidade destes em pastas de alumina, foi necessário preparar formulações preliminares que permitissem selecionar quais os ligantes que melhor se

adaptavam às necessidades da tecnologia. O mesmo aconteceu relativamente à escolha do desfloculante a aplicar.

Realizaram-se vários testes preliminares, onde se prepararam pastas recorrendo a barbotinas e ainda empregando uma metodologia mais simples de mistura das pastas, o amassamento. Nesta fase conformaram-se provetes através de uma seringa convencional e sinterizaram-se os mesmos de acordo com a metodologia explicada adiante (secção 3.1.5). Com base no critério da menor porosidade dos provetes obtidos (Anexo II e III), seleccionaram-se dois dos ligantes experimentados para serem usados e estudados no primeiro tipo de pastas, a goma arábica e o *Zusoplast C92* (Tabela 8). A goma arábica é considerada uma resina natural composta por polissacarídeos e glicoproteínas, enquanto que o *Zusoplast C92* é, segundo o fornecedor, um derivado da celulose.

Tabela 8 - Propriedades dos ligantes, goma arábica e *Zusoplast C92* segundo os fornecedores (Anexo IV)

Propriedades	Goma arábica	<i>Zusoplast C92</i>
Massa volúmica (g/cm ³)	1,35	0,4
Pureza (%)	90	-
Temperatura de decomposição (°C)	90 - 95	-
Viscosidade (mPa.s)	-	600 (25°C)

Lubrificante

Nas formulações que foram realizadas ao longo deste trabalho estudou-se também a influência da presença ou não de um lubrificante nas pastas de alumina. Assim, foi seleccionada a glicerina para desempenhar esta função, uma vez que é um composto bastante conhecido e usado para os mais diversos fins. É um composto orgânico, líquido à temperatura ambiente, inodoro e viscoso. A glicerina usada é adquirida facilmente nas grandes superfícies comerciais (*Glicerina Líquida, Tintinhas*) e as suas propriedades encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Principais propriedades da glicerina ^[85]

Propriedades	Glicerina
Massa volúmica (g/cm ³) (20°C)	1,26
Pureza (%)	-
Temperatura de fusão (°C)	18,1
Temperatura de decomposição (°C)	290
Viscosidade (mPa.s) (25°C)	934

Desfloculante

Numa primeira fase do trabalho houve interesse em avaliar a influência do uso de desfloculante para evitar aglomeração da alumina. Consideraram-se dois desfloculantes, Tabela 10, provenientes do mesmo fornecedor, o *Dolapix CA* e o *Dolapix CE64* (Anexo V). Ambos são agentes desfloculantes orgânicos, sendo o primeiro à base de polieletrólitos sintéticos e o segundo de ácidos carboxílicos. Tentando ir um pouco ao encontro do que era evidenciado na literatura, estes foram utilizados em formulações preliminares. No entanto, com o avançar do trabalho, e com a evolução das estratégias de preparação das pastas de alumina, etapa essa que será descrita em seguida, optou-se por eliminar o desfloculante. Por um lado, porque era mais uma variável do sistema, o que dificultava e tornava mais moroso o processo de otimização das pastas. Por outro lado, porque as pastas passaram a ser amassadas manualmente, situação em que a presença de desfloculante se revela menos importante.

Tabela 10 - Principais propriedades dos desfloculantes indicadas pelo fornecedor

Propriedades	<i>Dolapix CA</i>	<i>Dolapix CE64</i>
Massa volúmica (g/cm ³) (20°C)	1,1	1,2
pH	8,5	7

3.1.2 Procedimento de preparação das pastas de alumina

Ainda durante o processo de seleção dos reagentes, bem como depois dessa etapa, o mecanismo de preparação da pasta foi sempre tido como muito relevante. Houve a necessidade de encontrar uma forma eficaz de mistura e homogeneização dos componentes da suspensão de alumina que se pretendia preparar.

Numa primeira fase, tentou-se seguir a literatura preparando-se suspensões de alumina no moinho de bolas. Seguiu-se por isso, o princípio de preparação das barbotinas, onde em primeiro lugar é adicionado o pó cerâmico e de seguida cada um dos outros componentes da mistura, deixando-se esta no moinho por um período de tempo de aproximadamente duas horas. Depois da mistura vigorosa, era necessário concentrar a suspensão para que adquirisse a consistência de uma pasta cerâmica, mas mantendo sempre o compromisso de que a suspensão conservava a homogeneidade. Assim sendo, recorreu-se a uma placa de aquecimento elétrica que promovia a evaporação de parte da água, concentrando assim a suspensão, e a um agitador mecânico que agitava em simultâneo toda a mistura.

As barbotinas tradicionais preparadas no CTCV possuem habitualmente uma carga de sólidos de 40% em volume. Esta informação serviu como referência para preparar as formulações que se

apresentam na Tabela 11. Com a concretização destes ensaios pretendia-se não só averiguar se este método era eficiente e prático para a preparação das pastas de alumina, bem como testar os dois desfloculantes e perceber qual deles se adaptava melhor ao sistema pretendido. É de notar que as quantidades de desfloculantes e de PVA usadas neste caso seguiram os valores recomendados pelas fichas técnicas do CTCV para elaboração de barbotinas (neste caso apenas com o *Dolapix CE 64*). Relativamente ao *Zuzoplast C92* e à goma arábica, o valor usado em cada caso teve por base a ficha técnica, respetivamente.

Tabela 11 - Formulações das pastas obtidas pelo princípio básico de preparação das barbotinas

Suspensão	Al ₂ O ₃ (MR 70) (vol%)	H ₂ O (vol%)	<i>Dolapix CA</i> (vol%)	<i>Dolapix CE 64</i> (vol%)	PVA (vol%)	<i>Zuzoplast C92</i> (vol%)	Goma arábica (vol%)
1a	40	59,42	0,58	-	-	-	-
1b	40	59,04	0,58	-	0,38	-	-
2a	40	59,47	-	0,53	-	-	-
2b	40	59,09	-	0,53	0,38	-	-
3a	40	53,12	-	0,53	-	6,35	-
4a	40	57,59	-	0,53	-	-	1,88

As quatro primeiras suspensões testadas, da 1a à 2b, permitiram perceber qual dos desfloculantes conduzia a melhores misturas, sem grumos e aparentemente homogéneas, prontas para seguir para o processo de evaporação de água. Foi ainda aqui testado o efeito da presença do PVA e se este interferia com o desempenho do desfloculante.

As suspensões 1a e 1b incorporam o *Dolapix CA* na mesma quantidade, diferindo apenas na presença de ligante, PVA, na suspensão 1b. Em ambas as suspensões houve a perceção de que o material se perdia, pois ficava agarrado às paredes do moinho de bolas e apresentava-se muito espesso e com grumos, Figura 29.

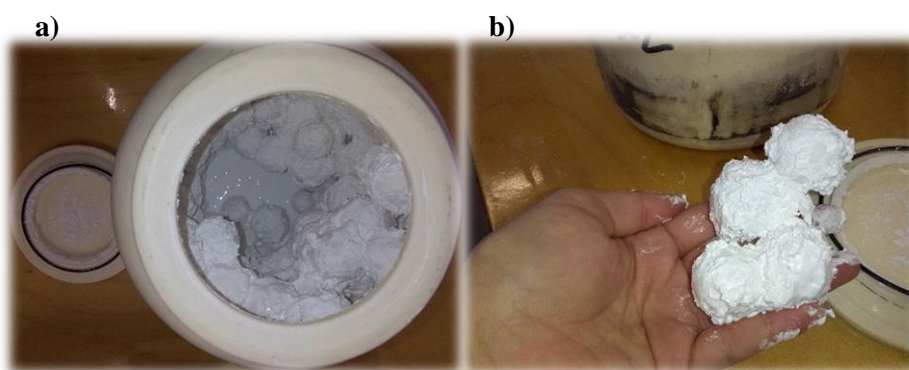


Figura 29 - a) Moinho de bolas com a suspensão de alumina 1a agarrada à parede e às bolas de zircónia; b) Bolas de zircónia com o material da suspensão 1b agarrado e com grânulos visíveis.

No caso das suspensões 2a e 2b, onde foi usado o *Dolapix CE64*, e onde também foi analisada a presença ou não de ligante, constatou-se que as suspensões possuíam um aspeto semelhante às barbotinas normais produzidas no centro tecnológico, bastante homogéneas e sem aglomerados visíveis. Por esta razão o *Dolapix CE64* foi o selecionado para a realização das restantes barbotinas que permitiram tirar conclusões sobre os diferentes ligantes. É efetivamente isso que se pretende averiguar com as suspensões 2b, 3a e 4a (Anexo II).

Ainda que este método de preparação da pasta seja referido na literatura, este não pareceu ser o melhor ou pelo menos o mais eficiente para a finalidade requerida. Isto porque o método adotado para a concentração da suspensão no seguimento da mistura dá origem a uma pasta pouco homogénea e com visíveis aglomerados, o que se verificou para qualquer uma das suspensões testadas, 2b, 3a e 4a.

Testaram-se ainda moldes de gesso com o objetivo de concentrar as barbotinas anteriormente preparadas, no entanto esta metodologia não conduziu a bons resultados.

Deste modo, houve a necessidade de encontrar outra metodologia de fabricação das pastas de alumina. Procurou-se uma forma de preparar as pastas que fosse eficiente e onde os problemas da falta de homogeneidade fossem minimizados. Assim sendo, recorreu-se à mistura manual dos vários constituintes selecionados, e por amassamento foram-se obtendo as pastas, conforme representado na Figura 30.



Figura 30 - Processo manual de preparação das pastas de alumina

Ora, industrialmente este tipo de preparação de pastas não é viável, o que só prova que o CTCV, futuramente, precisa de adquirir uma amassadora (idêntica às usadas para amassar pão) em vez de utilizar um moinho de bolas para tentar promover a mistura das pastas.

Tal como aconteceu para a primeira estratégia de confeção das suspensões cerâmicas, seguindo o princípio das barbotinas, também aqui houve a necessidade de selecionar quais os ligantes mais adequados. Para tal realizaram-se pequenas experiências para testar os três ligantes já referidos anteriormente, PVA, *Zusoplast C92* e goma arábica.

Como para a preparação direta das pastas manualmente não foram encontrados estudos ou qualquer tipo de informação que permitisse servir de guia, as primeiras pastas formuladas foram realizadas testando a adição de cada composto, detentor de uma determinada função, com uma dada ordem e quantidade, até que a pasta apresentasse um aspeto satisfatório, boa homogeneidade e boa consistência. A Tabela 12 apresenta as formulações iniciais que permitiram selecionar os ligantes a usar para o 1º tipo de pastas assim como adquirir sensibilidade sobre os constituintes a usar e respetivas quantidades.

Tabela 12 - Formulações manuais preliminares das pastas de alumina do 1º tipo

Formulação	Al ₂ O ₃ (MR 70) (%vol)	H ₂ O (%vol)	Glicerina (%vol)	PVA (%vol)	Goma arábica (%vol)	<i>Zusoplast C92</i> (%vol)
1	56,4	20,9	21,3	1,4	-	-
2	51,4	32,6	13	-	3	-
3	37,4	50,8	1,5	-	-	10,3

Uma vez que a formulação 1 não conduziu a bons resultados, apenas foram utilizados como ligantes a usar nas formulações seguintes a goma arábica e o *Zuzoplaste C92*. Foi realizada uma análise às massas volúmicas e porosidades de provetes resultantes destas pastas onde se constatou que a formulação mais promissora foi a 2 (Anexo III).

É ainda de notar que se optou por eliminar o desfloculante das formulações que eram preparadas manualmente, por este não acrescentar uma melhoria notória. Tendo em conta que nestas pastas a fase líquida é pouco relevante relativamente à quantidade de sólidos usada, optou-se por retirar esta variável do sistema por se considerar que não teria influência.

3.1.3 Resumo das formulações estudadas para o 1º tipo de pastas

Na Tabela 13 são apresentadas todas as formulações ensaiadas após o estudo preliminar. Em resumo, pretende-se estudar a influência de dois tipos distintos de alumina, *AC44B4* e a *MR 70*, bem como o desempenho de dois ligantes, o *Zuzoplast C92* e a goma arábica, sendo ainda estudados a carga de sólidos (quantidade de alumina) presente em cada formulação e a existência ou não de um lubrificante (glicerina).

Tabela 13 - Formulações de pastas de alumina do 1º tipo estudadas

Formulação	Tipo de alumina	H _r (%m/m)	Al ₂ O ₃ (%vol)	Zusoplast C92 (%m/m)*	Goma Arábica (%m/m)*	Glicerina (%m/m)*
A11_45_ZZ	AC44B4	21,96	45	1	-	-
A12_45_ZZ	MR 70	19,75	45	1	-	-
A11_55_ZZ	AC44B4	-	55	1	-	-
A12_55_ZZ	MR 70	-	55	1	-	-
A11_45_ZZ_G	AC44B4	14,2	45	1	-	8
A12_45_ZZ_G	MR 70	13,72	45	1	-	8
A11_55_ZZ_G	AC44B4	-	55	1	-	8
A12_55_ZZ_G	MR 70	-	55	1	-	8
A11_45_GA	AC44B4	22,73	45	-	1	-
A11_55_GA	AC44B4	17,89	55	-	1	-
A11_45_GA_G	AC44B4	20,18	45	-	1	8
A11_55_GA_G	AC44B4	12,51	55	-	1	8
A11_60_GA	AC44B4	-	60	-	1	-
A11_60_GA_G	AC44B4	-	60	-	1	8
A11_55_GA_G4	AC44B4	-	55	-	1	4

*Porcentagem mássica de cada composto em relação à massa de pó cerâmico usado na respetiva formulação.

3.1.4 Etapa de conformação com seringa para o 1º tipo de pastas estudado

Numa fase inicial, e com o objetivo de ajustar as condições das pastas cerâmicas que estavam a ser formuladas, foram extrudidas pequenas peças, recorrendo a uma seringa comum, idêntica à ilustrada na Figura 31. Foi adoptado este método de conformação porque era desvantajoso e dispendioso preparar grandes quantidades de cada pasta sempre que se quisesse construir provetes, uma vez que a impressora *robocasting* tem um limite mínimo de material (cerca de ½ tanque de armazenamento tem que estar cheio de pasta – 1,5litros) para poder funcionar normalmente.

Depois de preparadas manualmente, enchia-se a seringa com pastas de alumina e, recorrendo apenas à força humana, preparava-se pequenos extrudidos, de forma a que empiricamente se conseguisse tirar algumas conclusões acerca da consistência da pasta e da adesão das camadas umas às outras. Com estes pequenos provetes foi ainda medida a humidade das pastas, bem como as massas volúmicas e porosidades após sinterização.



Figura 31 - Primeiros provetes extrudidos recorrendo a uma seringa convencional

Assim, este teste inicial com a seringa possibilitou uma primeira seleção das potenciais pastas candidatas para aplicação na impressora 3D.

Posto isto, as melhores pastas foram testadas em *robocasting* (A11_45_ZZ; A12_45_ZZ; A11_45_ZZ_G). Foi projetado um conjunto de 10 provetes com dimensões de 80mm×10mm×5mm para imprimir, Figura 32. Cada um dos provetes é constituído por 8 camadas de pasta de alumina depositadas umas sobre as outras.

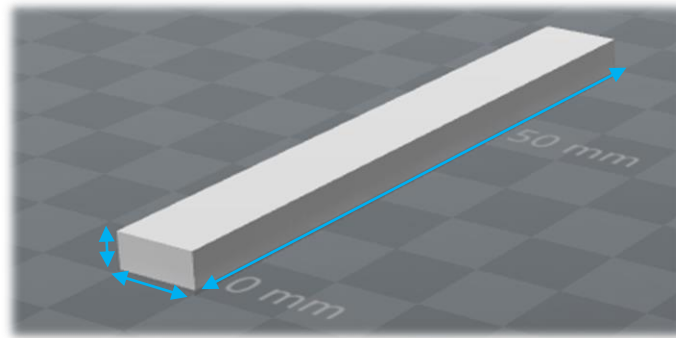


Figura 32 - Esquematização de um provete construído segundo o programa *Autodesk 123D Design*

Cada uma destas pastas foi carregada no reservatório anexo ao equipamento e durante o processo de impressão houve sucessivos ajustes de pressão, caudal e velocidade de extrusão da cabeça da impressora.

3.1.5 Tratamento térmico dos provetes em verde

Todos os provetes em verde obtidos com as pastas de alumina indicadas na Tabela 13, foram devidamente secos numa estufa a 105°C até massa constante, sendo depois sujeitos a um tratamento térmico para sinterização. É de notar que estes não foram previamente submetidos ao processo de *debinding*, ocorrendo esta etapa em simultâneo com o processo de sinterização. A sinterização ocorreu num forno *Termolab Botom Loading*, apresentado na Figura 33. O ciclo de temperatura programado teve uma duração de aproximadamente 13h30min, e é constituído por um primeiro patamar onde se removem totalmente os aditivos (temperatura 300°C) e um segundo patamar onde ocorre a sinterização das peças (temperatura 1600°C). Na Tabela 14 é possível analisar todo o ciclo referente ao tratamento térmico pelo qual passaram as peças.



Figura 33 - Forno usado para tratamento térmico (CTCV)

Tabela 14 - Programa de tratamento térmico das peças obtidas a partir das pastas de alumina do 1º tipo

Segmento	Temperatura atingida (°C)	Duração do segmento (min)	Velocidade (°C/min)
S0	T_{Amb}	-	-
S1	300	150	2,00
S2	300	120	0,00
S3	1600	260	5,00
S4	1600	120	0,00
S5	T_{Amb}	160	-10,00

A caracterização das peças após esta etapa é feita de modo a verificar possíveis defeitos causados por esta etapa e a determinar a sua massa volúmica aparente e resistência mecânica (secção 3.3).

3.2 Segundo tipo de pastas estudado (alumina/ açúcar - PVA/Ácido oleico)

O segundo tipo de pastas estudada neste trabalho inspirou-se numa tecnologia de impressão 3D já existente e perfeitamente desenvolvida, a tecnologia por injeção de ligante. Como já foi referido anteriormente, estas impressoras possuem um leito de pó cerâmico, podendo este ser por exemplo alumina, e através de um jato de ligante dá-se a agregação das partículas de pó solto, permitindo a construção de peças cerâmicas. Tal como acontece nas pastas cerâmicas, também aqui

tem que haver um pó cerâmico e algo que o ligue de forma eficiente, de forma a que as sucessivas camadas da peça sejam formadas umas sobre as outras sem que seja necessário recorrer a uma fonte de cura (feixe laser por exemplo), como acontece em outras técnicas de impressão 3D já referidas.

Com base na informação recolhida sobre o tipo de constituintes do leito de pó e do jato de ligante usados nas impressoras de injeção de ligante, foi possível definir uma formulação onde englobasse alguns desses constituintes para conceber uma pasta de alumina que possa ser usada em *robocasting*, sendo os materiais selecionados os que se descreve na secção 3.2.1. e que tiveram em conta a disponibilidade de stock do CTCV.

3.2.1 Materiais selecionados e respetivas características

Pó cerâmico - Alumina

No presente trabalho apenas há interesse em que o pó cerâmico a usar seja a alumina, uma vez que se pretende criar peças constituídas unicamente por este óxido. Para tal, usou-se nas formulações do 2º tipo a alumina *AC44B4*, já apresentada na secção 3.1.1.

Ligantes

Selecionou-se o PVA como ligante, uma vez que era evidenciado em patentes como elemento fundamental para a construção de peças por aglutinação de pó na tecnologia de injeção de ligante [82-84,86].

O poli (álcool vinílico), Figura 34, é um ligante muito popular, que atua ao ser adsorvido nas partículas de óxidos dispersas. As suas propriedades físicas, tais como resistência à tração e flexão, solubilidade em água, permeabilidade a gases, variam com o grau de cristalinidade, que por sua vez é dependente do grau de hidrólise e do peso molecular do polímero.

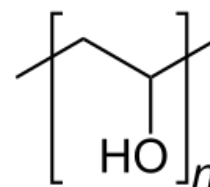


Figura 34 - Estrutura química do PVA [87]

Foi usado ainda o açúcar em pó (sacarose), o qual desempenha duas funções. A primeira de ligante e modificador da reologia durante a formação e processamento de pastas cerâmicas [88]. Por outro lado, sendo a sacarose um dissacarídeo de glicose e frutose (hidrato de carbono simples com uma ligação glicosídica do tipo α -1,4 da molécula de glicose e frutose) e possuindo uma estrutura química muito idêntica à maltodextrina, Figura 35, pode também desempenhar a função de absorvente. Efetivamente as fortes interações com as moléculas de água por parte dos açúcares são bem conhecidas, devido aos terminais polares presentes nestes.

A sacarose também foi preferida devido ao seu baixo custo, solubilidade em água à temperatura ambiente gerando soluções de baixa viscosidade, processamento fácil e natureza não tóxica [88].

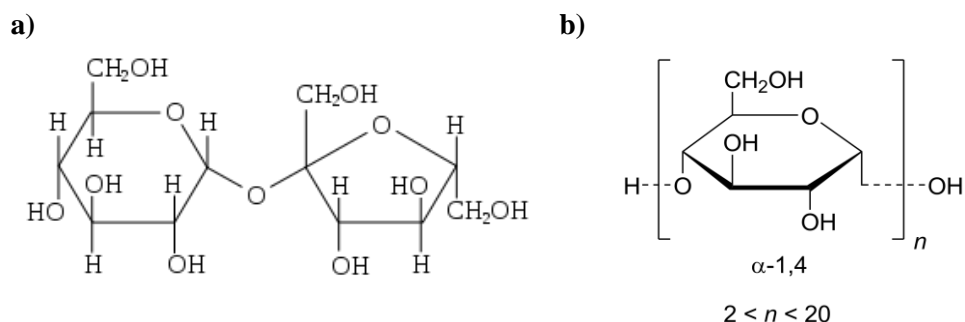


Figura 35 - a) Estrutura química da sacarose [89]; b) Estrutura química da maltodextrina [90]

No Anexo VI encontra-se a ficha técnica do PVA. As principais características dos ligantes selecionados encontram-se resumidas na Tabela 15.

Tabela 15 - Principais características do PVA e do açúcar em pó usados nas pastas cerâmicas do segundo tipo, segundo os fornecedores [69, 89]

Propriedades	PVA	Açúcar em pó
Fornecedor/Marca	ZSCHIMMER & SCHWARZ	RAR
Massa volúmica (20°C, g/cm ³)	0,5	1,15
Temperatura de fusão (°C)	200	160
Temperatura de decomposição (°C)	300	192
Viscosidade (mPa.s) (4%, 20°C)	4	-
Solubilidade em água (20°C, g/100ml)	-	188

Aditivos complementares

Selecionou-se um ácido gordo para este 2º tipo de pastas, uma vez que estes ácidos melhoram a plasticidade e a massa volúmica aparente das misturas em verde e atuam ainda como lubrificantes e aglutinantes/ligantes [86]. Tal como é dito numa patente, os ácidos gordos ajudam a aumentar a massa volúmica em peças de alumina sinterizadas[86].

Podem ser usados ácidos gordos saturados e insaturados. Neste trabalho escolheu-se o ácido oleico (ácido gordo insaturado) (Anexo VII) por possuir afinidade com a alumina usada (vd. Tabela 7) e por estar disponível no CTCV. Na Tabela 16 são apresentadas as principais características do ácido oleico utilizado.

Tabela 16 - Principais características do ácido oleico usado no segundo tipo de pastas de alumina, segundo o fornecedor

Propriedades	Ácido oleico
Fornecedor/Marca	Sigma-Aldrich
Massa volúmica (g/cm ³)	0,89
Pureza (%)	90
Temperatura de fusão (°C)	13-14
Temperatura de decomposição (°C)	194-195

Este composto possibilita que as partículas de alumina não agreguem. As interações na superfície da Al₂O₃ ocorrem entre o grupo -OH da alumina e o grupo -COOH do ácido oleico.

É referido por Lashanizadegan *et al.* ^[91], que o óxido de alumínio possui características polares, mas por interação com o ácido oleico a polaridade é reduzida, passando a ter comportamento de um material não polar. As várias partículas flutuam facilmente na superfície da água quando modificadas pelo ácido oleico, aumentando assim a estabilidade da suspensão ^[91].

3.2.2 Procedimento de preparação das pastas de alumina

Para o 2º tipo de pastas, o modo de preparação destas foi o mesmo descrito na secção 3.1.2. Primeiro adicionaram-se ao pó de alumina cada um dos aditivos previamente diluídos na água que integra cada formulação. Depois, os diversos componentes foram misturados manualmente, até que se conseguisse obter uma pasta.

3.2.3 Resumo das formulações estudadas para o 2º tipo de pastas

Para o 2º tipo de pastas, testaram-se as formulações apresentadas na Tabela 17. Com estas formulações pretendeu-se averiguar qual a influência da presença de PVA nas pastas, e o efeito de reduzir a quantidade de açúcar.

Tabela 17 - Síntese das formulações do 2º tipo de pastas

Formulação	Tipo de alumina	Hr (%m/m)	ϕ (%vol)	PVA (%m/m)	Açúcar em pó (%m/m)	Ácido oleico (%m/m)
AI1_PVA_A14	AC44B4	4,24	47	0,8	14	4
AI1_PVA_A12	AC44B4	6,73	47	0,8	12	4
AI1_A14	AC44B4	5,26	47	0	14	4

*Percentagem mássica de cada composto em relação à massa de pó cerâmico usado na respetiva formulação.

3.2.4 Etapa de conformação para o 2º tipo de pastas estudado

Tal como aconteceu no 1º tipo de pastas estudadas (vd. secção 3.1.4), também aqui a conformação dos provetes foi realizada com uma seringa. Este método permitiu escolher as melhores pastas sendo à posteriori testadas em *robocasting*.

3.2.5 Tratamento térmico dos provetes em verde

Os provetes em verde preparados usando as pastas da Tabela 17 foram submetidos a um *debinding*. Esta etapa de tratamento térmico teve uma duração de 20 h e ocorreu num forno *Termolab Botom Loading*. A Tabela 18 apresenta o programa térmico referente ao *debinding*.

Tabela 18 - Programa térmico para o *debinding* das peças obtidas com o 2º tipo de pastas de alumina

Segmento	Temperatura atingida (°C)	Duração do segmento (min)	Velocidade (°C/min)
S0	T_{amb}	-	-
S1	100	25	4,00
S2	300	1000	0,20
S3	300	120	0,00
S4	20	56	-5,00

Só após o *debinding* é que se implementou o programa de sinterização, no mesmo forno, segundo as especificações indicadas na Tabela 19.

Tabela 19 - Ciclo para a sinterização das peças obtidas com o 2º tipo de pastas

Segmento	Temperatura atingida (°C)	Duração do segmento (min)	Velocidade (°C/min)
S0	T_{Amb}	-	-
S1	1600	320	5,00
S2	1600	120	0,00
S3	20	632	-2,50

3.2.6 Observação de provetes processados em *robocasting* em SEM

Os melhores provetes construídos pela impressora *robocasting* foram levados ao microscópio eletrônico de varrimento *Phenom ProX*, (SEM). Caracterizado por ser muito intuitivo de manusear e rápido, este equipamento permitiu detetar possíveis defeitos internos nos provetes e assim justificar alguns resultados alcançados no 2º tipo de pastas estudadas.

3.3 Métodos de caracterização das pastas de alumina e provetes sinterizados

3.3.1 Medição da viscosidade das pastas

Tal como referido na secção 2.3, utilizou-se um reómetro capilar, um *Thermo Haake Rheoflizer HT*, ilustrado na Figura 36, para efetuar as medições das viscosidades das pastas amassadas manualmente. É caracterizado por ser um reómetro de alta pressão e de capilar simples, uma vez que utiliza apenas um capilar por ensaio. Existem diversos capilares, com várias geometrias e comprimentos; no presente trabalho apenas foi usado um capilar de geometria cilíndrica com um diâmetro de 1 mm e razão $L/D=30$.



Figura 36 - Reómetro capilar *Thermo Haake Rheoflizer HT*

No que diz respeito aos valores de taxas de corte selecionados para medir o comportamento reológico das diferentes pastas, não há muitas referências para decidir quais as melhores taxas de

corde a usar. De qualquer forma optou-se por testar uma gama relativamente alargada que fosse de encontro ao referido na literatura para suspensões destinadas à impressão 3D por *robocasting* [48,60,63,66].

É de notar que a influência da temperatura nas pastas não foi estudada (temperatura usada no reómetro capilar de aproximadamente 25°C), uma vez que se pretendia estudar o comportamento das pastas de alumina à temperatura ambiente, sendo esta a temperatura que se irá usar no *robocasting*.

Todas as pastas foram submetidas às mesmas taxas de corte, γ : 50 s⁻¹, 100 s⁻¹, 200 s⁻¹, 500 s⁻¹ e 1000 s⁻¹. A medição referente a cada formulação foi repetida no mínimo duas vezes, à temperatura ambiente, e o procedimento adotado foi sempre semelhante, de maneira a evitar variabilidade de ensaio para ensaio.

3.3.2 Avaliação das massas volúmicas aparente e *bulk* e porosidade dos provetes sinterizados

Recorrendo ao princípio de Arquimedes foi possível avaliar a densificação dos provetes sinterizados. O princípio de Arquimedes estabelece que sempre que é colocado um corpo imerso num fluido este sofre uma impulsão, sendo esta igual ao peso do fluido que sofre deslocamento pelo corpo, não sendo influenciada pelo peso ou forma do objeto [92].

O procedimento de medida das massas volúmicas seguiu o estabelecido na norma ISO 18754:2003 (propriedade do CTCV), referente à determinação de massa volúmica e porosidade aparente de cerâmicos técnicos.

Numa fase inicial, após sinterização, todas as peças foram colocadas a secar a uma temperatura de aproximadamente 100±5°C e, de seguida, foram desumificadas num exsiccador para no final serem pesadas (massa seca). Numa segunda fase foram colocadas num banho de água a ferver durante no mínimo 3 h, para garantir a impregnação de água em todos os poros e interstícios da peça. Depois deste tempo, deixaram-se a arrefecer até à temperatura ambiente e imergiu-se cada peça na balança com um kit de Arquimedes (Figura 37) e pesou-se (massa imersa, *massa_i*). Com a determinação da massa da peça mergulhada em água é possível o cálculo da massa volúmica aparente, de acordo com a equação (12):

$$\rho_a = \frac{massa_s}{massa_s - massa_i} * \rho_{\text{água}} \quad (12)$$

Por fim, deve remover-se a água da superfície de cada provete com o auxílio de um pano molhado e pesar novamente, mas desta vez fora de água (massa embebida, *massa_E*), possibilitando o cálculo da massa volúmica *bulk*, segundo a equação (13):

$$\rho_b = \frac{massa_s}{massa_E - massa_i} * \rho_{\text{água}} \quad (13)$$

Efetivamente, a massa volúmica aparente contempla o volume do material sólido e ainda a porosidade fechada. Por outro lado, a massa volúmica *bulk* conta com o volume do material sólido, a porosidade fechada e ainda com a porosidade aberta.

A porosidade total foi calculada com base nas massas volúmicas determinadas anteriormente, onde ρ_p corresponde à densidade das partículas de alumina usada, equação (14):

$$Porosidade\ total = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad (14)$$



Figura 37 - Balança do CTCV para a determinação da massa volúmica pelo princípio de Arquimedes

De facto, a fabricação de materiais cerâmicos caracteriza-se por produzir estruturas que contém poros. Pode-se ter assim poros abertos, que estão conectados com a superfície da peça, sendo estes mais prejudiciais à resistência mecânica das peças, visto que muitas fraturas têm início em falhas estruturais superficiais. Há ainda poros fechados, que não contactam com a superfície, podendo ser causados por poros abertos que fecham, devido à evolução da sinterização, por exemplo.

3.3.3 Testes Mecânicos

No geral, os materiais cerâmicos são frágeis, apresentando baixas resistências à tração comparativamente com outros tipos de materiais, nomeadamente os metais. Quase sempre as falhas

mecânicas que ocorrem nos cerâmicos são originadas por defeitos de estrutura, podendo incluir fendas superficiais ou fronteiras de grão de grandes dimensões, poros e inclusões. Os poros constituem regiões onde a tensão se concentra e, quando esta atinge um determinado valor crítico, forma-se uma fenda que rapidamente se propaga resultando numa fratura. Assim sendo, os poros diminuem a resistência à fratura dos cerâmicos.

Ao longo deste trabalho, apenas foi realizado um tipo de teste mecânico aos provetes cerâmicos preparados, o teste de flexão com 3 pontos.

Este teste é comumente aplicado a materiais cerâmicos, dada a facilidade de preparação de amostras e execução do ensaio. As amostras apresentam um formato simples, no caso retangular, e são apoiadas sobre dois suportes equidistantes das extremidades. É exercida uma força na parte superior da amostra, no centro, como mostrado na Figura 38. A força é aplicada sobre a amostra até que esta frature.

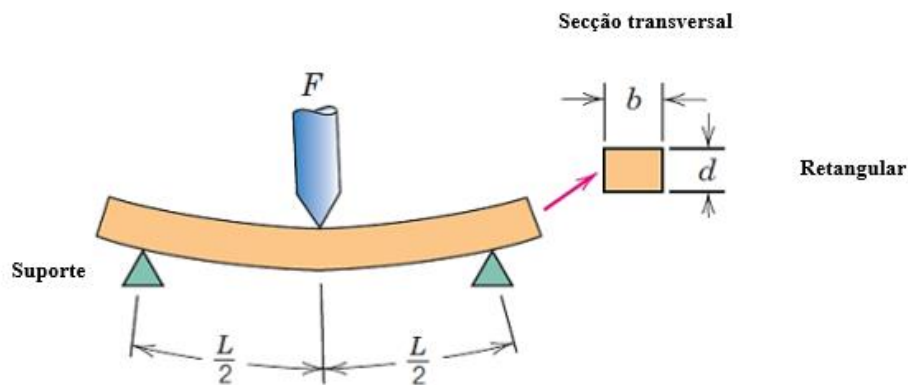


Figura 38 - Esquematização do ensaio mecânico de flexão (Adaptado ^[67])

O teste de flexão sujeita a amostra a uma tensão por tração e outra por compressão. Da superfície superior do provete, ao longo de um plano paralelo, até meio da espessura da peça atua a compressão; deste plano médio até a superfície inferior atua a tração, Figura 39.

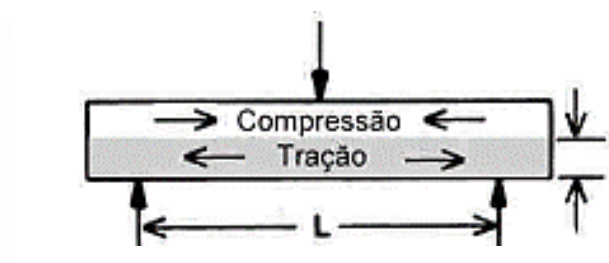


Figura 39 - Tensões a que cada provete está sujeito num ensaio de flexão (Adaptado ^[93])

O cálculo da resistência à flexão, σ (MPa), efectua-se pela expressão (15) ^[67]:

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bd^2} \quad (15)$$

onde F é a força aplicada para a qual ocorre a fratura (N), l é a distância entre os apoios (mm), b e d correspondem às dimensões do provete no local da fratura (mm), largura e espessura respetivamente.

Neste caso, os provetes usados necessitaram de ter dimensões específicas e uma textura uniforme (sem sulcos, sem rugosidades, sem empenos). Assim sendo, produziram-se novos provetes paralelepípedicos (Figura 40) recorrendo a um molde. Estes foram retificados manualmente, recorrendo uma lixa, e depois disso foram submetidos ao ensaio de flexão.

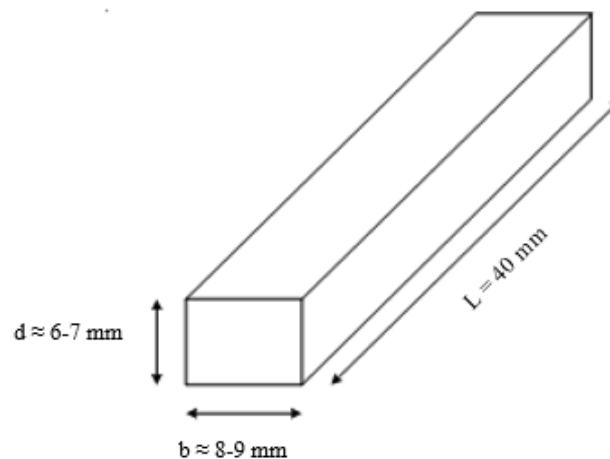


Figura 40 - Esquemática dos provetes construídos recorrendo ao molde para os testes mecânicos de flexão

Para as pastas analisadas, foram testados sempre que possível 10 provetes, sendo a velocidade de deslocamento de 1,5 mm/min e o tempo médio de carga até à fratura foi de aproximadamente 30 s.

Tabela 20 - Principais características/condições do ensaio de flexão (CTCV)

Características do ensaio	
Norma de referência	ISO 14704:2000 (E)
Amostra	Sempre que possível 10 provetes paralelepípedicos
Equipamento	Máquina de ensaios universais <i>LLOYD LR 30K</i>
Condições ambientais no laboratório	Temperatura = 22°C; Humidade Relativa = 58%

Capítulo 4:

Resultados e discussão

Depois de selecionados todos os materiais a usar ao longo de cada uma das vias estudadas e de se ter definido cada método de preparação e caracterização de pastas e provetes, segue-se a apresentação e discussão dos resultados obtidos.

4.1 Resultados para o primeiro tipo de pastas estudadas (alumina/ ligante/ glicerina)

É importante referir que, das formulações apresentadas na Tabela 13, apenas algumas deram origem a pastas passíveis de serem caracterizadas através dos métodos descritos na secção 3.1. Algumas das formulações apresentadas nessa tabela (*vd.* secção 3.1.3) não formaram uma mistura homogênea, não sendo possível ligar todos os constituintes e ficando a mistura granulada – Figura 41a (A11_55_ZZ, A12_55_ZZ, A11_55_ZZ_G, A12_55_ZZ_G, A11_60_GA, A11_60_GA_G, A11_55_GA_G4). Por outro lado, houve formulações que apresentaram uma consistência muito líquida (A11_45_GA e A11_45_GA_G), idêntica ao aspeto de uma barbotina, não tendo assim atributos para serem consideradas pastas de impressão 3D, Figura 41b.



Figura 41 - a) Exemplo de uma formulação onde os diversos constituintes não ligaram, ficando granulada; b) Formulação que ficou muito fluida

Assim, apenas foi possível formar pastas adequadas com as seguintes formulações: A11_45_ZZ, A12_45_ZZ, A11_45_ZZ_G, A12_45_ZZ_G, A11_55_GA.

As pastas A11_45_ZZ e A12_45_ZZ, tal como se pode verificar na Tabela 13, possuem formulações muito semelhantes, diferindo apenas no tipo de alumina que utilizam. Enquanto a formulação A11_45_ZZ usa alumina AC44B4, com granulometria superior, a formulação A12_45_ZZ serve-se da *Martoxid MR 70*. O mesmo acontece para as formulações A11_45_ZZ_G e A12_45_ZZ_G. As segundas diferem das primeiras por possuírem um lubrificante, glicerina. As pastas A11_55_GA e A11_55_GA_G foram as únicas com goma arábica que apresentaram uma consistência aceitável.

4.1.1 Conformação do 1º tipo de pastas estudado

Depois de preparadas as pastas foram feitos os primeiros testes de conformação usando para o efeito uma seringa convencional. Construíram-se provetes com, aproximadamente, o mesmo formato. Para além da determinação da humidade relativa de cada pasta, observou-se empiricamente quais as pastas que apresentavam melhores características. Isto foi possível através da observação dos provetes que iam sendo construídos. Assim, classificaram-se as pastas de acordo com: a capacidade de manter a forma conferida pela seringa ao longo do tempo, facilidade de extrusão, resistência dos filamentos extrudidos e parte do provete já conformado (resistência em verde e aparente plasticidade) a movimentos durante a extrusão. As Figuras 42 e 43 mostram alguns exemplos de provetes construídos com algumas das pastas do 1º tipo.

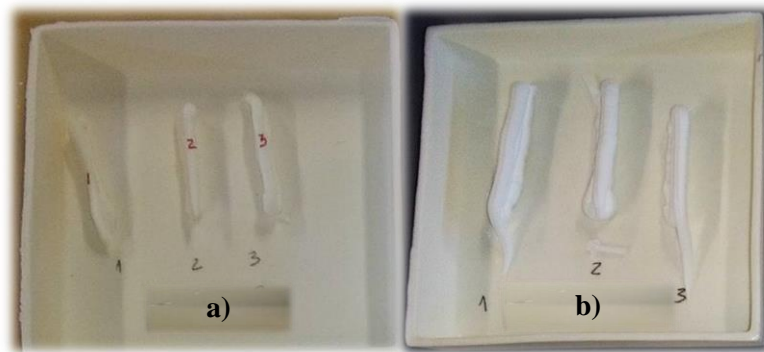


Figura 42 - Exemplos de alguns provetes construídos com o ligante Zuzoplast C92 usando a seringa. a) provetes construídos com a pasta A11_45_ZZ; b) provetes construídos com a pasta A12_45_ZZ_G.

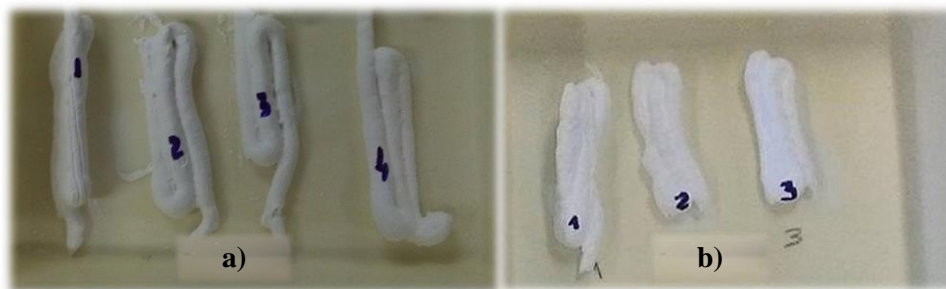


Figura 43 - Exemplos de alguns provetes construídos com o ligante goma arábica usando a seringa. a) provetes construídos com a pasta A11_55_GA; b) provetes construídos com a pasta A11_55_GA_G

De facto, esta análise preliminar permitiu notar que as pastas A1_45_ZZ e A12_45_ZZ eram aquelas que experimentalmente pareciam mais consistentes, mantinham a sua forma ao longo do tempo, permitindo uma construção dos provetes simples e fácil, e o filamento que saía da seringa nunca partia.

As formulações A11_45_ZZ_G e A12_45_ZZ_G, à primeira vista, possuíam grandes semelhanças com as pastas A11_45_ZZ e A12_45_ZZ. Apresentavam uma boa consistência, mas verificou-se uma maior dificuldade na sua extrusão manual por ser necessária maior força. A deposição das camadas também não resultou muito bem, uma vez que estas não aderiam umas às outras.

Para as formulações A11_55_GA, e A11_55_GA_G resultaram pastas que não tinham capacidade para reter a forma atribuída pela seringa, verificando-se também muitas quebras nos filamentos que eram extrudidos com a seringa.

4.1.2 Viscosidade para o 1º tipo de pastas estudadas

Depois da preparação manual das pastas concretizaram-se as medições das viscosidades, recorrendo ao reómetro capilar, *Thermo Haake Rheoflizer HT*.

É de notar que nem todas as formulações que constam na Tabela 13 foram submetidas a este ensaio, pelas razões apontadas na secção 4.1. Também a formulação A11_55_GA_G não facilitou a medição da viscosidade no reómetro, embora tenha sido possível obter uma pasta. O capilar do reómetro entupia com esta pasta, o que não permitiu obter resultados de reologia aceitáveis.

Assim, só as pastas A11_45_ZZ, A12_45_ZZ, A11_45_ZZ_G; A12_45_ZZ_G e A11_55_GA foram submetidas aos ensaios de reologia.

Correção de Rabinowitsch e reogramas

A correção de Rabinowitsch foi aplicada a todas as pastas de alumina submetidas aos testes reológicos. Na Figura 44 é mostrada a aplicação da correção e o ajuste da lei de potência para a pasta A11_45_ZZ. Através da Equação (4) foram determinados os parâmetros reológicos para cada pasta.

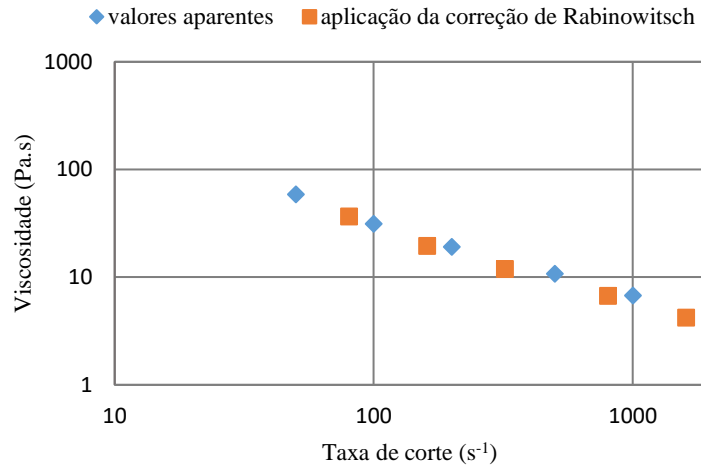


Figura 44 - Aplicação da correção de Rabinowitsch para a pasta A11_45_ZZ

De maneira a que a análise seja facilitada e a identificação do comportamento das pastas mais simples, todos os resultados reológicos são apresentados na forma gráfica, mostrando a variação da viscosidade com a taxa de corte corrigida

Na Figura 45 é mostrado que diferentes tipos de alumina produzem resultados diferentes ao nível das viscosidades. Isto é, a pasta A12_45_ZZ formada a partir de um pó cerâmico de menor tamanho de partícula apresenta uma viscosidade superior à da pasta A11_45_ZZ, que por sua vez contém a alumina de maior granulometria. O mesmo acontece para as pastas A11_45_ZZ_G e A12_45_ZZ_G. Este facto corrobora o conceito de que as alumina detentoras de partículas mais finas proporcionam maior viscosidade às pastas cerâmicas. Por outro lado, é notório o decréscimo da viscosidade com o aumento da taxa de corte, resultando num $n < 1$. Assim, tendo em conta a lei de potência, é visível que as pastas A11_45_ZZ, A12_45_ZZ, A11_45_ZZ_G e A12_45_ZZ_G apresentam um comportamento pseudoplástico.

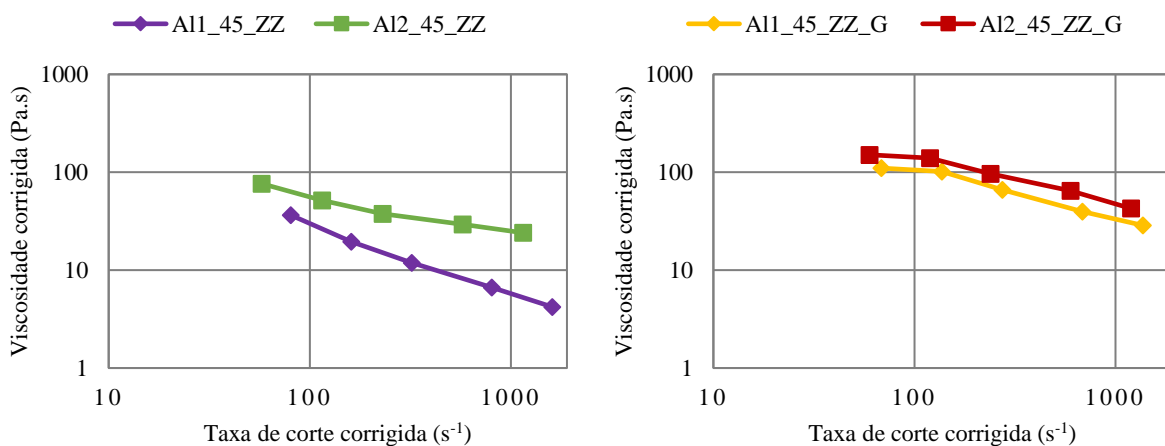


Figura 45 - Influência dos diferentes tipos de alumina na viscosidade das pastas A11_45_ZZ, A12_45_ZZ, A11_45_ZZ_G e A12_45_ZZ_G.

As referências bibliográficas referem que os lubrificantes têm como função baixar a viscosidade das suspensões ou das pastas cerâmicas ^[45, 65]. No entanto, a partir da Figura 46 não se verifica esse comportamento. As formulações A11_45_ZZ, A11_45_ZZ_G e A12_45_ZZ, A12_45_ZZ_G diferem apenas na presença ou não de glicerina. Tanto para um caso como para o outro, é visível que a presença de glicerina faz aumentar a viscosidade das pastas. O aumento da viscosidade nas pastas que contém lubrificante pode dever-se ao facto de estarmos a adicionar um composto de maior viscosidade, a glicerina, e a diminuir um de baixa viscosidade, água, mantendo-se todas as outras variáveis das formulações constantes. Assim sendo, é natural que para estes casos a viscosidade das formulações com glicerina seja superior.

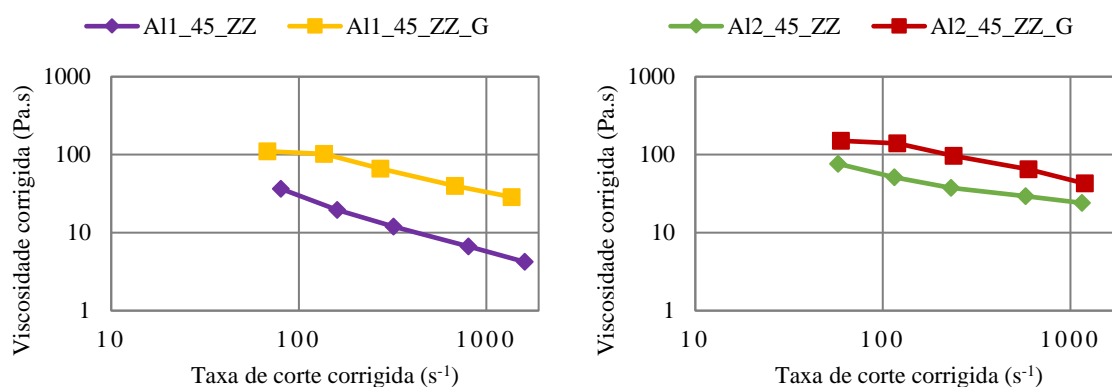


Figura 46 - Influência da presença de glicerina (lubrificante) na viscosidade das pastas A11_45_ZZ, A11_45_ZZ_G, A12_45_ZZ e A12_45_ZZ_G

A Figura 47 pretende mostrar o comportamento de uma pasta que apresenta como ligante a goma arábica (A11_55_GA). Neste caso, verificava-se uma diminuição da viscosidade para as taxas de corte mais baixas, aumentando em seguida para taxas de corte de 500 s^{-1} e 1000 s^{-1} . Relativamente a este comportamento nada se pôde concluir uma vez que não se conseguiu determinar o expoente da lei de potência, n . Este é um caso bastante distinto das anteriores, e durante o ensaio reológico realizado verificaram-se várias dificuldades. À medida que o ensaio evoluía e o pistão compactava e empurrava a pasta para ser extrudida na base, verificou-se, num momento inicial, a saída de um material muito fluido, enquanto que em seguida o material já apresentava grandes dificuldades em ser extrudido, levando mesmo ao entupimento da feira. Este fenómeno parece ser originado por segregação das fases constituintes da pasta durante a compressão e ter causado o comportamento observado na Figura 47.

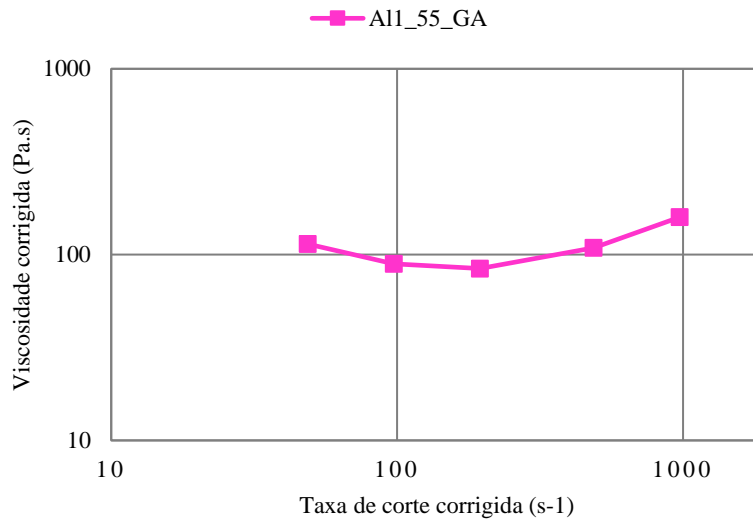


Figura 47 - Viscosidade da pasta A11_55_GA em função da taxa de corte

Na Tabela 21 resumem-se os parâmetros reológicos obtidos para as pastas do 1º tipo analisadas. O índice de consistência dá uma informação quantitativa relativamente à consistência das pastas, podendo-se constatar que as pastas que apresentam maior k_0 são a A11_45_ZZ_G e A12_45_ZZ_G.

Tabela 21 - Resumo dos parâmetros reológicos das pastas do 1º tipo analisadas.

Formulação	Expoente da lei de potência, n	Índice de consistência, k_0 (Pa.s ^{n})	R ²
A11_45_ZZ	0,29	863,9	0,9948
A12_45_ZZ	0,62	351,3	0,9728
A11_45_ZZ_G	0,41	1606,6	0,9244
A12_45_ZZ_G	0,57	1100,5	0,9700
A11_55_GA	-	-	-

4.1.3 Massas volúmicas aparente e *bulk* e porosidades dos provetes sinterizados para o 1º tipo de pastas

Depois da etapa de construção dos provetes e após o tratamento térmico (vd. secção 3.1.5) segue-se a medição das massas volúmicas aparente e *bulk* e porosidades dos provetes construídos com as pastas formuladas do 1º tipo (vd. secção 3.3.3). Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 22.

Tabela 22 - Massas volúmicas aparente e *bulk* e porosidades dos provetes fabricados com seringa para as pastas do 1º tipo

Formulação	Tipo de alumina	Massa volúmica aparente (g/cm ³)	Massa volúmica <i>bulk</i> (g/cm ³)	Porosidade total (%)	Porosidade fechada (%)
A11_45_ZZ	AC44B4	3,87 ± 0,01	2,21 ± 0,01	44,73 ± 0,38	3,20 ± 0,31
A12_45_ZZ	MR 70	3,62 ± 0,01	3,61 ± 0,01	9,70 ± 0,12	9,20 ± 0,24
A11_45_ZZ_G	AC44B4	3,91 ± 0,02	2,29 ± 0,01	42,50 ± 0,16	2,00 ± 0,42
A12_45_ZZ_G	MR 70	3,70 ± 0,01	3,68 ± 0,01	7,63 ± 0,15	7,30 ± 0,25
A11_55_GA	AC44B4	3,68 ± 0,02	2,69 ± 0,01	32,56 ± 0,47	7,70 ± 0,39
A11_55_GA_G	AC44B4	3,64 ± 0,06	2,56 ± 0,01	35,93 ± 0,35	8,70 ± 1,41

Da análise da Tabela 22 verifica-se que as maiores diferenças apresentadas pelas pastas formuladas com diferentes aluminas surge ao nível da porosidade total (porosidade aberta + porosidade fechada) e da massa volúmica *bulk*. Para o caso das pastas A11_45_ZZ e A11_45_ZZ_G, que usam a alumina AC44B4, constata-se a existência de uma grande percentagem de poros abertos. O mesmo já não acontece para as pastas A12_45_ZZ e A12_45_ZZ_G, formuladas com a alumina MR 70. A densidade *bulk* está de acordo com este resultado, ou seja, é menor quando a peça apresenta maior porosidade e aproxima-se da densidade aparente quando a porosidade total é reduzida. No caso da alumina mais fina, quase toda a porosidade se deve a poros fechados, o que se compreende pelo menor tamanho expectável para os poros neste caso. Para a alumina de maior tamanho, quase não existem poros fechados após sinterização. Relativamente à massa volúmica aparente (volume do sólido + porosidade fechada), não existe uma grande discrepância nos valores apresentados quer para as pastas formuladas com a alumina mais grosseira, AC44B4, quer para a alumina mais fina, MR 70, o que seria de esperar já que o sólido é o mesmo e a porosidade fechada é relativamente baixa.

Olhando mais atentamente para os pares de formulações A11_45_ZZ/A11_45_ZZ_G, A12_45_ZZ/A12_45_ZZ_G e A11_55_GA/A11_55_GA_G, nota-se que a presença ou não de um lubrificante não tem influência significativa na densificação dos provetes.

No que diz respeito ao efeito dos dois ligantes usados, *Zuzoplast C92* e goma arábica, nada se pode dizer, uma vez que as formulações com os dois ligantes e com as quais foi possível obter pastas diferem ao nível da carga de sólidos.

Foram ainda construídos provetes recorrendo a um molde, uma vez que nos testes mecânicos de flexão eram requeridos provetes de uma determinada geometria, com dimensões específicas e isentos de qualquer tipo de defeitos (*vd.* secção 3.3.3). Assim, também se mediram as massas volúmicas aparente e *bulk* e porosidades possibilitando a comparação dos dois resultados, Tabela 23.

Tabela 23 - Massas volúmicas aparente e *bulk* e porosidades dos provetes fabricados com molde para as pastas do 1º tipo

Formulação	Tipo de alumina	Massa volúmica aparente (g/cm ³)	Massa volúmica <i>bulk</i> (g/cm ³)	Porosidade total (%)	Porosidade fechada (%)
A11_45_ZZ	AC44B4	3,85 ± 0,02	2,31 ± 0,04	42,0 ± 0,01	3,6 ± 0,01
A12_45_ZZ	MR 70	3,87 ± 0,03	2,41 ± 0,04	39,7 ± 0,01	3,0 ± 0,01
A11_45_ZZ_G	AC44B4	3,79 ± 0,02	2,39 ± 0,10	40,2 ± 0,03	5,1 ± 0,01
A12_45_ZZ_G	MR 70	3,83 ± 0,01	2,52 ± 0,02	38,7 ± 0,02	4,4 ± 0,01

Pela análise da presente tabela, é notório o aumento da porosidade total nas pastas formuladas com a alumina mais fina relativamente aos provetes construídos com a seringa. Este aumento de porosidade total deve-se a uma maior percentagem de poros abertos, podendo estes resultar do método de conformação das peças. Assim, também a massa volúmica *bulk* é afetada, apresentado menor valor. É possível que o método de construção de provetes com seringa permita colar/compactar melhor as partículas da pasta podendo isto estar relacionado com alguma pressão exercida no processo de extrusão, o que não acontece na utilização do molde.

Relativamente aos poros fechados, é visível uma ligeira diminuição no caso dos provetes construídos com uma alumina mais fina. E para os provetes feitos com uma alumina mais grosseira verifica-se um pequeno aumento da porosidade fechada, refletindo-se esta diferença na massa volúmica aparente. Esta é uma diferença que pode também ser justificada pela não compactação da pasta no molde.

A tendência descrita tanto se verifica para as pastas sem glicerina como com glicerina.

4.1.4 Resistência à flexão para os provetes construídos com o 1º tipo de pastas

De forma a testar a resistência mecânica dos provetes obtidos com as pastas do 1º tipo e após sinterização dos mesmos, realizou-se o teste à flexão com 3 apoios descrito na secção 3.3.4.

A este teste foram submetidos os provetes das pastas A11_45_ZZ, A12_45_ZZ, A11_45_ZZ_G e A12_45_ZZ_G.

Tal como já referido anteriormente (*vd.* secção 4.1.2), embora tenha sido possível formar uma pasta com as formulações A11_55_GA e A11_55_GA_G, os provetes que se tentaram construir recorrendo ao molde não retinham a forma, não permitindo formar provetes com as dimensões adequadas para a realização do teste. Na Tabela 24 são apresentados os resultados referentes aos testes de flexão realizados. É de notar que estes valores são médias do conjunto de dados obtidos para cada pasta.

Tabela 24 - Valores médios resultantes dos ensaios de flexão realizados aos provetes obtidos (com molde) com as pastas do 1º tipo.

Pasta	Distância entre apoios, <i>l</i> (mm)	Largura, <i>b</i> (mm)	Espessura, <i>d</i> (mm)	Força de rotura, <i>F</i> (N)	Resistência à flexão, σ (MPa)
A11_45_ZZ	40	8,18 ± 0,67	6,38 ± 0,43	145,3 ± 26,9	26,3 ± 4,6
A12_45_ZZ	40	7,91 ± 0,65	6,28 ± 0,26	143,2 ± 28,8	27,5 ± 4,1
A11_45_ZZ_G	40	8,77 ± 0,40	6,98 ± 0,39	238,6 ± 34,6	33,5 ± 3,3
A12_45_ZZ_G	40	8,15 ± 0,47	7,00 ± 0,47	227,3 ± 18,6	34,8 ± 6,3

Para os provetes construídos a partir do 1º tipo de pastas estudado não vai ser possível tirar conclusões sobre um dos ligantes, a goma arábica, pelas razões já descritas. Assim, este teste limita-se a analisar as diferenças entre os dois tipos de alumina usados e a presença ou não de lubrificante. Também a carga de sólidos não será estudada uma vez que todas as pastas submetidas ao teste possuem o mesmo valor para esta variável.

Os provetes constituídos pela alumina mais fina, *MR 70*, exibem um ligeiro aumento no valor de resistência à flexão em comparação com os provetes formados com a alumina mais grosseira, *AC44B4*, no entanto esta diferença não é significativa tendo em conta o desvio padrão das médias obtidas. Esta ligeira tendência de subida vai de encontro aos resultados apresentados na Tabela 23, onde há uma ligeira diminuição das porosidades nos provetes conformados com alumina mais fina comparativamente com os restantes, refletindo isto nas resistências.

Por outro lado, a presença de glicerina nas formulações permitiu, nos casos estudados, aumentar ligeiramente a resistência à flexão, uma vez que a presença de lubrificante induziu também uma ligeira diminuição na porosidade dos provetes.

Segundo dados recolhidos no CTCV, a partir do teste de provetes com a mesma geometria e dimensões, construídos por prensagem uniaxial, usando-se a alumina *AC44B4* e sujeitos a 1600°C na sinterização, foram obtidos valores para a resistência à flexão de 44±11 MPa. Realizado o mesmo teste para uma alumina mais fina, *CT3000*, idêntica à alumina *MR 70*, e submetida a 1500°C na sinterização, foram obtidos valores de resistência na ordem dos 169 ± 16 MPa. Comparando os resultados alcançados neste trabalho com os valores recolhidos no CTCV, para a mesma alumina (*AC44B4* - formulações A11_45_ZZ e A11_45_ZZ_G), verifica-se uma menor resistência à flexão. O mesmo acontece comparando os resultados entre a alumina *CT3000* e a *MR 70* (formulações A12_45_ZZ e A12_ZZ_G). É de notar que estes provetes tiveram uma técnica de fabricação distinta, o que influencia os resultados obtidos.

Por outro lado, segundo a literatura é possível obter peças em Al₂O₃ capazes de apresentar resistências à flexão na ordem dos 280-420 MPa^[41], o que ainda não foi possível alcançar nos casos estudados. Contudo, estes valores correspondem a peças conformadas com outro tipo de tecnologias, não se tendo encontrado valores que pudessem ser comparados diretamente por não existirem trabalhos desenvolvidos para conformação de alumina nesta tecnologia *robocasting*.

4.1.5 Teste em *robocasting* das melhores pastas formuladas do 1º tipo

Tendo em conta essencialmente a análise da Tabela 21, obtida durante os testes reológicos, e de acordo com a análise empírica realizada durante a etapa de conformação com a seringa, optou-se por testar na impressora 3D duas formulações que diferem apenas no tipo de alumina usado, A11_45_ZZ e A12_45_ZZ, e ainda a pasta A11_45_ZZ_G que contém a glicerina como lubrificante.

Para as pastas A11_45_ZZ e A12_45_ZZ verificou-se a necessidade de uma pressão de 2 bar para fluírem desde o tanque de armazenamento até à cabeça de impressão, sendo que quando a pasta alcançava a cabeça de impressão era obrigatório reduzir a pressão, uma vez que era extrudido material de forma descontrolada, notando-se assim que estas duas pastas ainda eram muito fluidas. A velocidade de impressão adotada foi de 100 mm/s e o caudal foi sofrendo constantemente ajustes na tentativa de melhorar a qualidade de impressão obtida, o que obrigou a uma supervisão permanente do processo.

Foi usado um substrato de vidro (base sobre a qual vai sendo impressa a peça) para depositar as camadas da pasta impressa. Constatou-se que a primeira camada impressa aderiu quase na totalidade ao substrato escolhido, no entanto à medida que uma segunda e terceira camadas eram depositadas sobre a anterior a aderência da pasta ia diminuindo, acabando por arrastar o material e desconstruir as camadas anteriormente produzidas, Figura 48. Por outro lado, o filamento por vezes partia originando falhas no preenchimento das camadas. Isto sucedeu para ambas as pastas, A11_45_ZZ e A12_45_ZZ.

A pasta A11_45_ZZ_G também foi testada na impressora 3D sob as mesmas condições de operação, à exceção da pressão. Como esta era uma pasta muito mais pegajosa que as anteriores, por conter a glicerina, agarrava-se muito às paredes do tubo condutor da pasta (desde o tanque de armazenamento até à cabeça de impressão), sendo necessário fornecer maior pressão ao sistema, 3 bar.

Também esta pasta apresentou as mesmas deficiências que as anteriores, isto é, o filamento extrudido apresentava-se quebradiço e a aderência das camadas subsequentes à primeira era muito reduzida, arrastando o material e não edificando as peças projetadas, Figura 49.

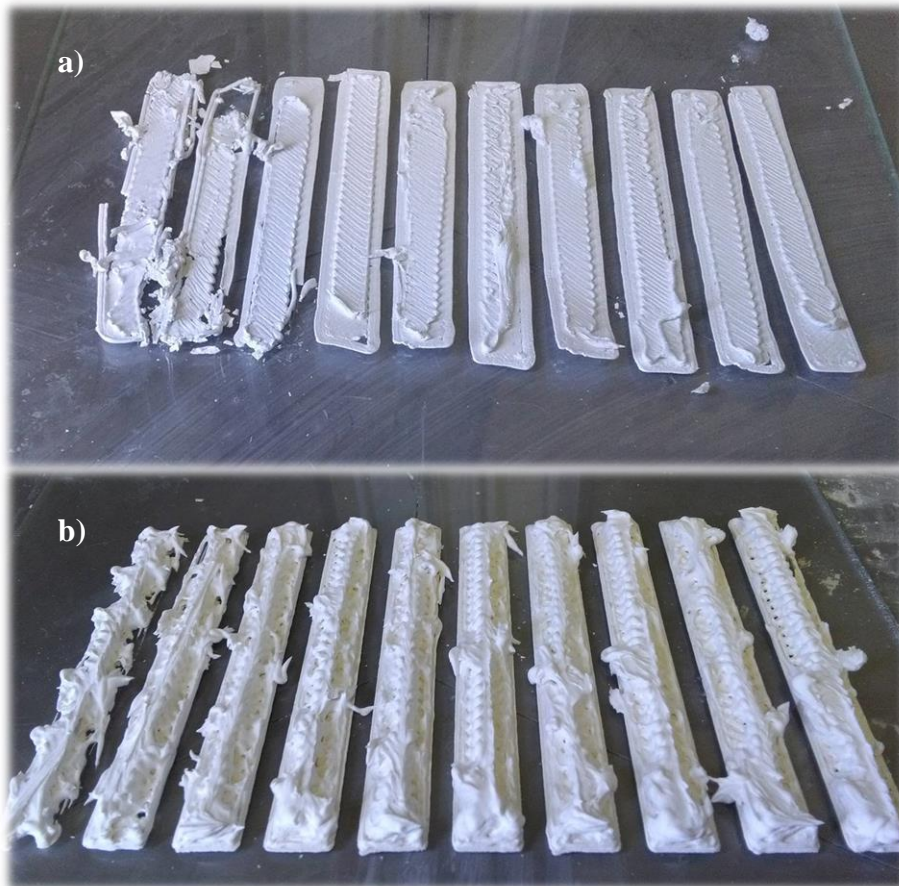


Figura 48 - a) Provetes impressos por *robocasting* com duas camadas, usando a pasta AI1_45_ZZ; b) Provetes completos formados com a pasta AI2_45_ZZ



Figura 49 - Provetes impressos na impressora 3D com a pasta AI1_45_ZZ_G

De acordo com a observação realizada, pode dizer-se que estas pastas ainda não possuem características ótimas para aplicação em *robocasting*, visto que não foi possível formar provetes perfeitos ou com poucos defeitos. O principal problema apresentado pelas formulações testadas aparenta ser a pronunciada dificuldade na aderência das camadas umas sobre as outras, o que vai impossibilitando a construção de peças.

4.2 Resultados para o segundo tipo de pastas estudado (alumina/ açúcar/ PVA/ ácido oleico)

Neste 2º tipo de pastas estudado exploraram-se três formulações distintas, usando os materiais mencionados na secção 3.2.1. Nestas formulações usou-se sempre o mesmo tipo de alumina, *AC44B4*, fixaram-se os valores referentes à carga de sólidos e percentagem de ácido oleico, e fez-se variar os ligantes, PVA e açúcar. Foi possível obter pastas de três formulações, sendo que umas apresentavam, à primeira vista, melhor aspeto e homogeneidade que outras.

A formulação A11_PVA_A14, usa o PVA como ligante e utiliza uma quantidade máxima de açúcar na formulação. Esta quantidade máxima foi determinada com base na solubilidade do açúcar em água à temperatura ambiente para uma carga de sólidos fixa, 47% vol. Isto é, para uma carga sólidos fixa dissolveu-se o máximo de açúcar possível na percentagem de água disponível na formulação. A pasta formada possuía uma grande consistência, no entanto deixava algumas dúvidas relativamente à homogeneidade, uma vez que apresentava muitas fissuras. Isto pode dever-se ao facto da quantidade de água usada não ser a suficiente para molhar todo o pó cerâmico envolvido na formulação.

De forma a contrariar esta questão da baixa percentagem de água usada, optou-se por fazer uma nova formulação, A11_PVA_A12, onde se usou uma menor percentagem de açúcar, de maneira a garantir que todos os aditivos se conseguiam dissolver em água, sendo ainda esta suficiente para molhar todas as partículas de alumina. É de notar que todas as outras variáveis foram mantidas constantes: carga de sólidos, percentagem de PVA, açúcar e ácido oleico. Esta pasta era homogénea, exibia uma apreciável consistência e possuía uma característica distinta de todas as outras formulações, pois não era minimamente pegajosa e não sujava as mãos ao toque.

Por fim, a formulação A11_A14, serviu para averiguarmos a importância do ligante PVA numa pasta de alumina. Nesta formulação excluiu-se o PVA, mantendo todas as outras variáveis fixas. Obteve-se uma pasta fofa, mas à primeira vista quebradiça. Aparentava possuir pouca plasticidade, e falta de adesão entre as partículas.

4.2.1 Conformação para o 2º tipo de pastas estudado

Tal como aconteceu anteriormente, também para este 2º tipo de pastas exploradas foram preparados provetes recorrendo a uma seringa.

Relativamente à pasta A11_PVA_A14, quando extrudida por meio da seringa, apresentou-se muito rígida, ficando a tarefa de impressão manual dificultada. E, embora a consistência da pasta fosse elevada, os filamentos continham inúmeras fissuras, originado assim provetes fragilizados. Como já foi referido anteriormente, a razão destas fissuras será a baixa percentagem de água na formulação, que impede que todas as partículas sejam molhadas.

Os provetes elaborados com a pasta A11_PVA_A12 eram os que empiricamente apresentavam melhores características das três formulações experimentadas. Eram fáceis de extrudir manualmente, o filamento apresentava resistência aos movimentos efetuados não exibindo quebras ou rachaduras à medida que ia secando. Além disso, os provetes retinham a forma ao longo do tempo.

Ao ser realizada a conformação da pasta sem PVA, A11_A14, constatou-se a impossibilidade de construir provetes. Esta evidência realça a importância do PVA enquanto ligante, o qual confere plasticidade à mistura e permite que as partículas de pó adiram umas às outras de forma a que seja possível criar objetos com *design* variado e que mantenham a forma da peça em verde.

4.2.2 Viscosidade para o 2º tipo de pastas estudadas

As três formulações elaboradas foram carregadas, uma a uma, no reómetro capilar, de modo a que se pudesse tirar algumas conclusões sobre o comportamento reológico. A Figura 50 e a Tabela 25 apresentam as curvas de viscosidade das três pastas formuladas e os respetivos parâmetros da lei de potência, respetivamente.

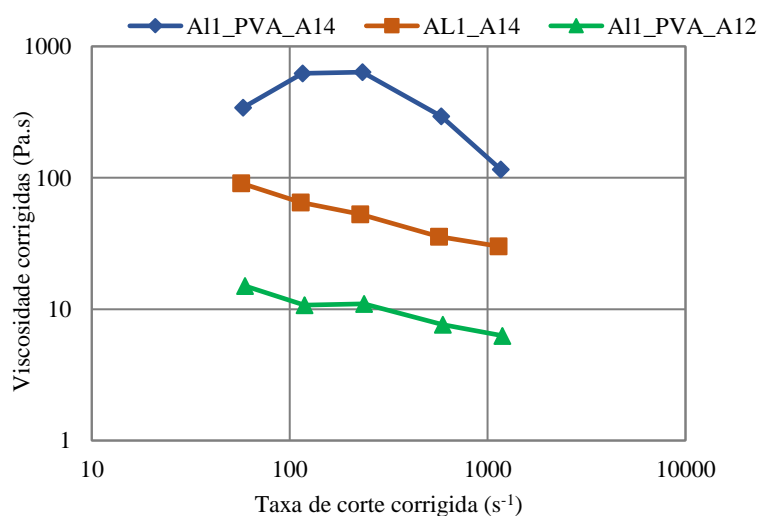


Figura 50 - Curvas de viscosidade para as pastas, A11_PVA_A14, A11_PVA_A12 e A11_A14

Tabela 25 - Resumo dos parâmetros reológicos das pastas do 2º tipo analisadas

Pasta	Expoente da lei de potência, n	Índice de consistência, k_0 (Pa.s ^{n})	R ²
A11_A14	0,65	377,1	0,9742
A11_PVA_A14	-	-	-
A11_PVA_A12	0,57	88,7	0,8563

Da observação realizada pode dizer-se que duas das pastas apresentam um comportamento pseudoplástico, sendo que o expoente da lei de potência exhibe um valor inferior à unidade. Pelo comportamento da curva para a pasta A11_PVA_A14 não se pode aplicar a lei de potência, o que não permite classificar a pasta em termos reológicos.

A pasta que apresenta uma maior viscosidade é a pasta A11_PVA_A14, uma vez que é aquela que possui uma menor quantidade de água na formulação, aparentando até possuir pouca homogeneidade. Esta seria uma questão à qual era interessante dar mais atenção em trabalhos futuros. Analisando ainda o perfil da viscosidade em função da taxa de corte desta pasta, verifica-se nos primeiros três pontos um aumento da viscosidade com a taxa de corte, sendo que depois a viscosidade começa a diminuir para taxas de corte na ordem dos 500 s⁻¹ e 1000 s⁻¹. Este fenómeno pode estar relacionado com a degradação/alinhamento do polímero ou outros constituintes da pasta para taxas de corte maiores.

4.2.3 Massas volúmicas aparente e *bulk* e porosidades dos provetes sinterizados para o 2º tipo de pastas

Depois do tratamento térmico já descrito na secção 3.2.5, os provetes construídos com a seringa foram usados para a determinação das massas volúmicas e porosidades dos provetes obtidos após sinterização do 2º tipo de pastas. Na Tabela 26 apresentam-se os resultados alcançados.

Tabela 26 - Massas volúmicas aparente e *bulk* e porosidades dos provetes fabricados com seringa a partir das pastas do 2º tipo

Formulação	Tipo de alumina	Massa volúmica aparente (g/cm ³)	Massa volúmica <i>bulk</i> (g/cm ³)	Porosidade total (%)	Porosidade fechada (%)
A11_PVA_A14	AC44B4	3,86 ± 0,02	2,70 ± 0,01	34,6 ± 0,01	3,4 ± 0,01
A11_PVA_A12	AC44B4	3,69 ± 0,01	2,19 ± 0,03	48,8 ± 0,02	5,8 ± 0,01

Os provetes formados com estas pastas apresentam todos uma baixa porosidade fechada, sendo que a pasta A11_PVA_A14 é aquela que menor porosidade, quer fechada quer aberta, demonstra

ter, refletindo-se isso nas maiores massas volúmicas obtidas. Pode dizer-se que a presença de uma menor percentagem de açúcar na formulação, e por consequência maior quantidade de água, leva a menor ligação entre as partículas de alumina, tornando as peças mais porosas e menos densas.

Para os provetes construídos com molde, os resultados relativos às massas volúmicas e porosidades seguem na Tabela 27.

Tabela 27 - Massas volúmicas aparente e *bulk* e porosidades dos provetes fabricados com molde a partir das pastas do 2º tipo

Formulação	Tipo de alumina	Massa volúmica aparente (g/cm ³)	Massa volúmica <i>bulk</i> (g/cm ³)	Porosidade total (%)	Porosidade fechada (%)
A11_PVA_A14	AC44B4	3,91 ± 0,01	2,55 ± 0,01	36,1 ± 0,01	2,0 ± 0,01
A11_PVA_A12	AC44B4	3,80 ± 0,03	1,99 ± 0,02	50,2 ± 0,01	4,7 ± 0,01

Neste 2º tipo de pastas analisadas observa-se uma diminuição ligeira da porosidade fechada dos provetes em molde em relação aos provetes conformados com a seringa, levando isso a um ligeiro aumento da massa volúmica aparente. Não seria de esperar uma grande diferença nos valores para os dois tipos de técnicas de conformação, uma vez que a alumina utilizada é a mesma nas duas amostras.

4.2.4 Resistência à flexão dos provetes construídos com o 2º tipo de pastas

Para a realização dos testes mecânicos os provetes construídos com molde foram previamente sintetizados e retificados, Figura 51. Realizaram-se testes às únicas duas pastas com as quais foi possível produzir os provetes, A11_PVA_A14 e A11_PVA_A12.



Figura 51 - Alguns dos provetes construídos com um molde antes da retificação com lixa

Os resultados são apresentados na Tabela 28, lembrando que os valores indicados correspondem a médias do conjunto de dados recolhidos.

Tabela 28 - Valores médios resultantes dos ensaios de flexão realizados aos provetes obtidos com pastas do 2º tipo

Pasta	Distância entre apoios, l (mm)	Largura, b (mm)	Espessura, d (mm)	Força de rotura, F (N)	Resistência à flexão, σ (MPa)
A11_PVA_A14	40	6,78 ± 0,39	6,45 ± 0,54	80,1 ± 27,6	17,6 ± 7,5
A11_PVA_A12	40	6,62 ± 0,36	6,23 ± 0,39	70,8 ± 9,7	16,8 ± 4,4

Não existe uma grande discrepância nos valores relativos à resistência à flexão de uma pasta comparativamente à outra, sobretudo considerando os desvios padrões obtidos. De qualquer forma, os resultados estão de acordo com a porosidade total (vd Tabela 27).

4.2.5 Teste em *robocasting* das melhores pastas formuladas do 2º tipo

Depois de analisar o 2º tipo de pastas formuladas chegou-se à conclusão que, das três pastas, apenas duas apresentavam potencial para serem experimentadas em *robocasting*, A11_PVA_A14 e A11_PVA_A12.

As duas pastas foram carregadas na impressora 3D e foram feitos os ajustes necessários relativos à pressão, velocidade e caudal. Para ambas, os parâmetros foram fixados em: pressão de 4 bar; velocidade de 70 mm/s e o caudal foi sendo adaptado consoante as necessidades.

Assim, e tal como já aconteceu no 1º tipo de pastas formuladas, imprimiram-se provetes paralelepípedicos (10 provetes) com dimensões de 80mm×10mm×5mm e constituídos por 8 camadas de material.

Inicialmente, experimentaram-se dois tipos diferentes de substrato, um de vidro e outro de madeira. Isto porque, no 2º tipo de pastas surgiu a dificuldade de descolar os provetes da base onde eram impressos (Figura 52), possivelmente devido à presença do açúcar na formulação. Contudo, os provetes, após secagem, ficavam completamente colados ao substrato, tanto na madeira como no vidro, havendo assim a necessidade de os submeter a um processo de *debinding* para eliminação dos aditivos. Só assim foi possível descolá-los do suporte para manuseamento em verde. Usou-se depois apenas o vidro como substrato. A Figura 53 mostra os provetes resultantes das duas pastas testadas.



Figura 52 - Provetes obtidos com o 2º tipo de pastas (A11_PVA_A12), após *debiding*

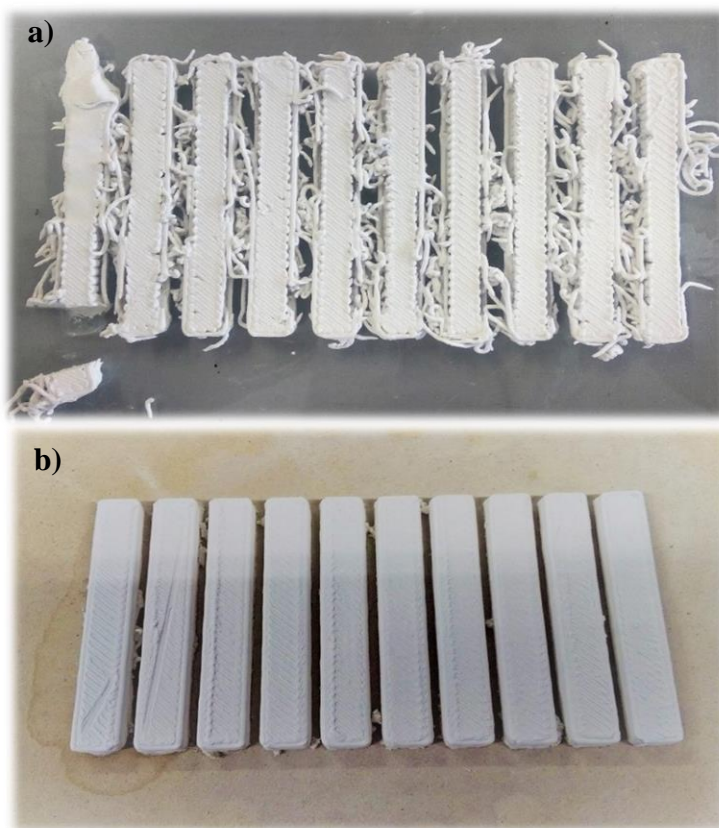


Figura 53 - Provetes resultantes das pastas a) A11_PVA_A14 e b) A11_PVA_A12 após sinterização

Pela observação da Figura 53a é notório que a pasta A11_PVA_A14 não possui as melhores características para ser aplicada na impressora usada neste trabalho. Os filamentos extrudidos partiam com muita facilidade, não permitindo a construção correta das várias camadas dos provetes e originando múltiplos defeitos. Por outro lado, a quebra dos filamentos, para além dos defeitos que criava, fazia com que houvesse material disperso sobre o substrato o que potenciava o arrastamento

do mesmo destruindo o que restava dos provetes. Era visível, ao longo do processo de impressão, a falta de adesão entre as várias camadas extrudidas. Isto pode ter a ver com a baixa percentagem de humidade que esta pasta contém.

Quanto à pasta A11_PVA_A12 as diferenças são evidentes (Figura 53b). Os provetes aparentam ter uma quantidade de defeitos significativamente inferior aos da pasta A11_PVA_A14, Figura 54, o que faz dela a melhor formulação conseguida neste trabalho.

A impressora funciona bem com a pasta A11_PVA_A12, os filamentos extrudidos aparentam ser perfeitos, não havendo significativas falhas na deposição das camadas. Ao contrário da pasta anterior, as várias camadas impressas desta pasta aderem com eficiência umas às outras, notando-se assim que as partículas estão bem ligadas entre si, possuindo a plasticidade suficiente para conformarem uma peça.

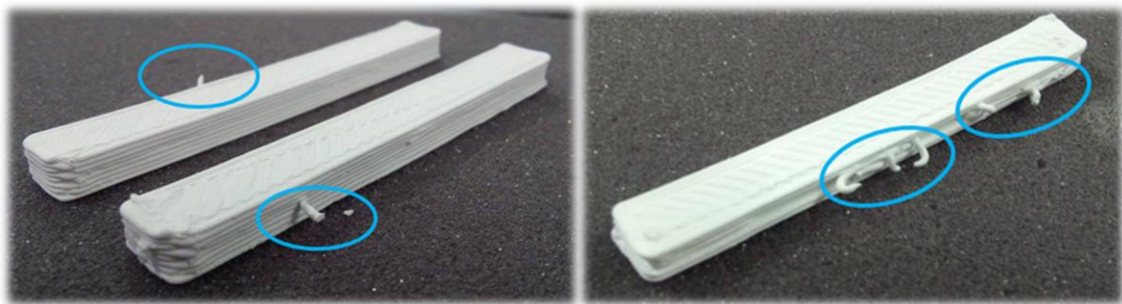


Figura 54 - Exemplos de defeitos nos provetes obtidos com a pasta A11_PVA_A12. Os defeitos aqui apresentados são resultantes de filamentos que quebram.

Os provetes que resultaram da pasta A11_PVA_A12 e que foram impressos com sucesso na impressora *robocasting* apresentam as propriedades sumariadas na Tabela 29.

Tabela 29 - Massas volúmicas aparente e *bulk*, porosidades e resistência à flexão dos provetes fabricados em *robocasting* partir da pasta A11_PVA_A12

Formulação	Tipo de alumina	Massa volúmica aparente (g/cm ³)	Massa volúmica <i>bulk</i> (g/cm ³)	Porosidade total (%)	Porosidade fechada (%)	Resistência à flexão, σ (MPa)
A11_PVA_A12	AC44B4	3,34 ± 0,11	2,24 ± 0,05	43,9 ± 0,01	16,4 ± 0,03	15,8 ± 2,1

A resistência à flexão é inferior à demonstrada pelos provetes construídos com a mesma pasta, mas com molde (*vd.* secção 4.2.4). Deste modo, e com o objetivo de perceber a origem desta diferença, recorreu-se ao Microscópio Eletrónico de Varrimento (SEM) para analisar os provetes resultantes da impressora, Figura 55. A partir das imagens captadas no SEM fica claro que a tecnologia de *robocasting*, por defeito, origina peças menos densificadas e com resistências mecânicas inferiores a outros tipos de tecnologias de conformação.

Durante o processo de impressão, os filamentos extrudidos vão sendo depositados em camadas sucessivas, no entanto estas camadas não são compactadas umas sobre as outras, formando-se assim muitos espaços livres. Assim sendo, o processo de sinterização não é suficiente para densificar muito as peças, refletindo-se isto na porosidade e resistência mecânica.

Na Figura 55 (em cima) são apresentadas duas imagens que mostram a sobreposição das camadas extrudidas pela impressora e os espaços (fendas) entre diferentes camadas. Na base da mesma figura são apresentadas duas imagens que mostram poros no interior das peças e fendas resultantes da tecnologia de conformação adotada.

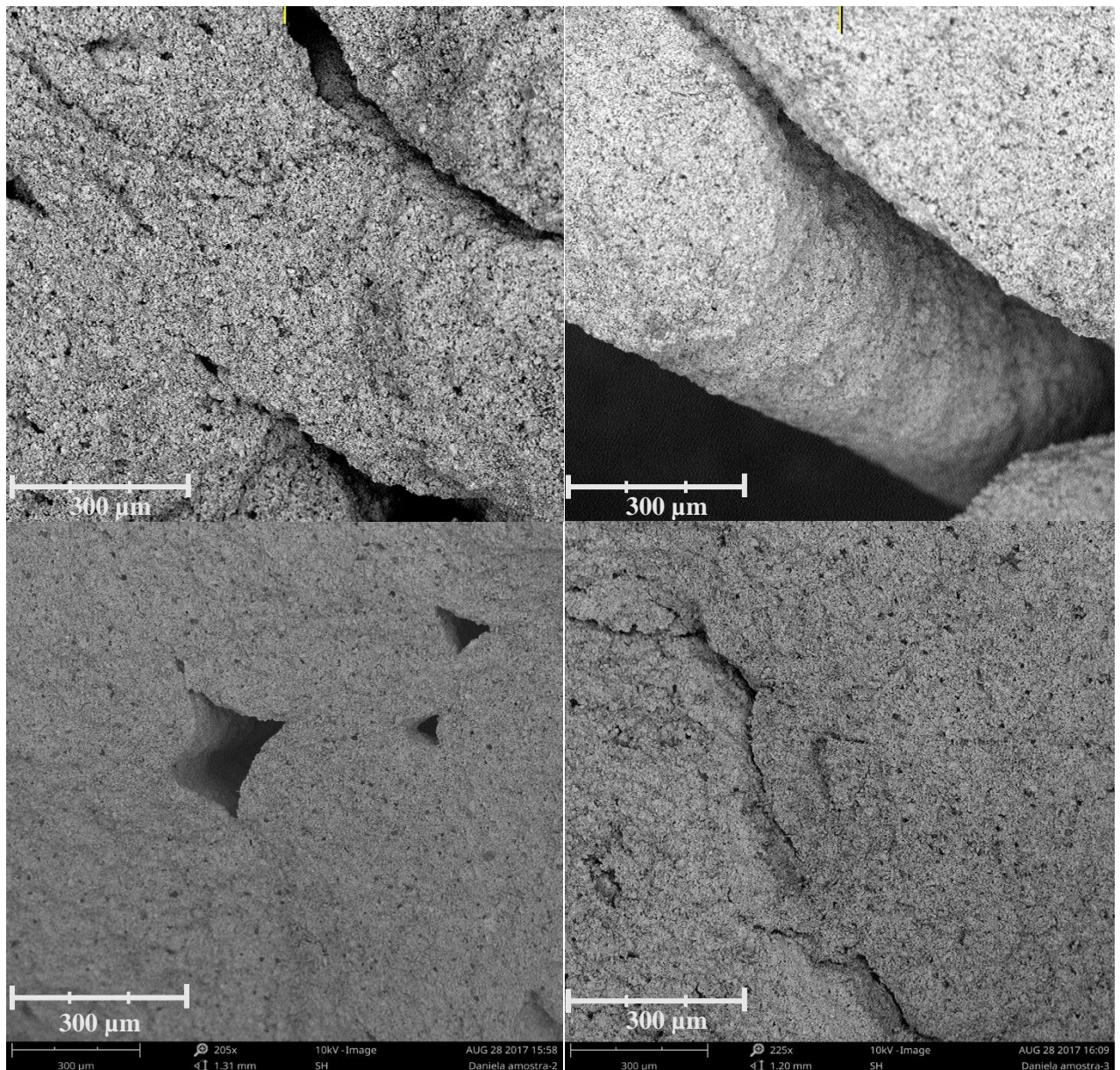


Figura 55 - Imagens de SEM dos provetes construídos por *robocasting* com a pasta A11_PVA_A12

Capítulo 5:

Conclusões e trabalhos futuros

5.1 Conclusão

No presente capítulo são apresentadas as conclusões que resultaram do desenvolvimento e estudo de pastas cerâmicas em Al_2O_3 para aplicação na impressora *robocasting*, a *WASP Extruder*. Para além de boas pastas cerâmicas, capazes de originar peças perfeitas, é desejado que estas peças possuam propriedades mecânicas que permitam a comparação com outros objetos criados por tecnologias de AM distintas.

A escolha do óxido de alumínio deve-se principalmente às suas características típicas, elevada dureza e resistência mecânica, que despertam grande interesse para aplicação na indústria.

Também a tecnologia *robocasting* permite alcançar de forma rápida geometrias altamente complexas, implicando um baixo custo de operação

Assim, dois tipos de pastas cerâmicas foram estudadas: no primeiro caso desenvolveram-se pastas recorrendo a dois tipos diferentes de aluminas, com granulometrias distintas, testaram-se dois ligantes (*Zusoplast C92* e goma arábica) e um lubrificante (glicerina); para o segundo tipo de pastas desenvolvidas usaram-se dois ligantes (PVA e açúcar em pó) e ainda um aditivo adicional (o ácido oleico).

Decorrentes do trabalho desenvolvido destacam-se as seguintes conclusões:

- No 1º tipo de pastas, usando como ligante o *Zuzoplast C92*, verifica-se que cargas de sólidos (ϕ) iguais ou superiores a 55% não possibilitam a formação de pasta, pois os vários constituintes da mistura não ligam;
- As melhores pastas do 1º tipo apresentam um comportamento pseudoplástico, evidenciado pelo expoente da lei de potência, $n < 1$.
- No que diz respeito às diferentes aluminas usadas nas pastas do 1º tipo, verifica-se que a alumina mais fina, *MR 70*, confere uma maior viscosidade às pastas, e confere um melhor empacotamento das partículas conduzindo assim a peças mais densificadas (menor porosidade);
- Relativamente aos resultados obtidos nos testes mecânicos de flexão para os provetes construídos com o 1º tipo de pastas, alcançou-se um valor máximo de $33,49 \pm 3,31$ MPa para o caso da alumina mais grosseira, aproximando-se de 44 ± 11 MPa, relativo a provetes construídos no CTCV por prensagem uniaxial de alumina pura e tido como valor de referência. Para a alumina mais fina, o melhor resultado para a resistência mecânica de flexão foi de $34,78 \pm 6,33$, apresentando-se muito distante do valor de referência alcançado em testes no CTCV para peças prensadas, 169 ± 16 MPa. Assim, conclui-se que estas pastas ainda apresentam uma resistência muito baixa à que era expectável.

- Para o 2º tipo de pastas estudadas verifica-se que a presença de PVA como ligante é determinante para conferir boas propriedades adesivas e assim permitir que as peças construídas retenham a forma.
- No 2º tipo de pastas são alcançadas melhores propriedades para aplicação na impressora *robocasting*, conseguindo-se obter neste trabalho uma formulação que origina provetes com poucos defeitos. No entanto, estas pastas conformam peças com piores propriedades ao nível das massas volúmicas e porosidades relativamente às pastas do 1º tipo.
- Também as resistências de flexão demonstradas pelas peças contruídas com o 2º tipo de pastas é inferior ($17,6 \pm 8$ MPa) às resistências apresentadas pelo 1º tipo de formulações.
- Entre todas as pastas estudadas, a que se apresenta com melhores propriedades para conformar peças por *robocasting* pertence ao 2º tipo formulações estudadas, A11_PVA_A12. É capaz de originar uma peça técnica em alumina (anilha) sem defeitos visíveis, Figura 56. Contudo, e tendo em conta o estudo desenvolvido à pasta e aos provetes, esta é uma peça que apresenta baixa densificação e por consequência uma reduzida resistência mecânica.

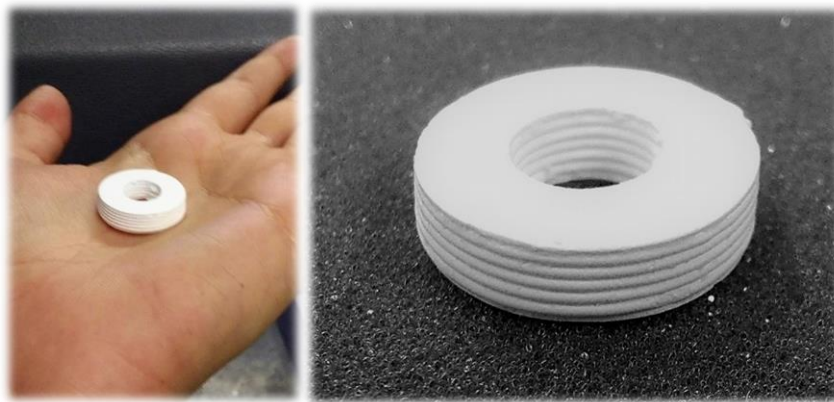


Figura 56 - Peça processada por *robocasting* com a pasta A11_PVA_A12

5.1 Trabalhos futuros

O presente trabalho pode ainda ser otimizado e enriquecido, apontando-se as seguintes abordagens futuras:

- Otimizar a etapa de preparação das pastas cerâmicas, substituindo o amassamento manual por um equipamento capaz de promover a mistura e homogeneização eficiente das pastas.
- Analisar a homogeneidade e estabilidade das pastas formuladas;
- Compreender melhor o motivo para o aumento da viscosidade com a taxa de corte na presença de um lubrificante, glicerina, nas pastas do 1º tipo;
- Verificando-se ainda uma elevada fluidez nas melhores pastas do 1º tipo testadas em *robocasting*, estudar novas formulações (mantendo como ligante o *Zuzoplast C92*) com carga de sólidos superior (ϕ) e/ou com uma percentagem mássica de ligante inferior a 1%;
- Para as pastas do 2º tipo, realizar novas formulações onde se variam as quantidades dos aditivos, de forma a averiguar o comportamento das pastas e dos provetes originados nessas condições;
- Combinar o ligante *Zuzoplast C92* das primeiras pastas com o açúcar em pó das segundas e caracterizar as pastas e os provetes resultantes;
- Estudar a retração apresentada pelas peças, bem como diferentes geometrias;
- Estudar detalhadamente toda a etapa referente ao desenho do modelo CAD a imprimir em *robocasting*. Isto porque os movimentos programados e otimizados da cabeça da impressora, bem como o trajeto de deposição dos filamentos, poderão resultar em peças com menos defeitos.

Bibliografia

- [1] Basiliери, P., e Shah, Z. (2014). *Gartner Survey Reveals That High Acquisition and Start-Up Costs Are Delaying Investment in 3D Printers*.
- [2] Mançanares, C. (2016). *Modelação de processos de avaliação para adoção de manufatura aditiva na indústria de alto valor agregado*. Mestre. Universidade de São Paulo, Escola Politécnica.
- [3] “O conceito de reindustrialização, Indústria 4.0 e a política industrial para o século XXI - O caso português”, Luís Mira Amaral, *CIP – Confederação Empresarial de Portugal, Leiria*, 17 de Abril de 2016
- [4] Lapastini, D. *Manufatura aditiva: o futuro do mercado industrial de fabricação e inovação*. Manufatura-inteligente.blogspot.pt. Disponível em: <https://manufatura-inteligente.blogspot.pt/2016/08/manufatura-aditiva-o-futuro-do-mercado.html> [Acedido em: 20 de março de 2017].
- [5] Cotteleer, M., Holdowsky, J. e Mahto, M. (2014). *The 3D opportunity primer: The basics of additive manufacturing*. Deloitte University Press. Disponível em: <https://dupress.deloitte.com/dup-us-en/focus/3d-opportunity/the-3d-opportunity-primer-the-basics-of-additive-manufacturing.html> [Acedido em: 17 de abril de 2017].
- [6] Jorge, H. (2017). *Fabrico aditiva de materiais cerâmicos*.
- [7] Grellmann, D. (2006). O Processo de Micro fusão Utilizando Padrões Fabricados por Estereolitografia. *Ferramental: Revista Brasileira da Indústria de Ferramentais*, (5), pp.15-24.
- [8] Pham-Gia, K., Rossner, W., Wessler, B., Schäfer, M. e Schwarz, M. (2006). Rapid Prototyping of high-density alumina ceramics using stereolithography. *Ceramic Forum International/ Ber*, DKG, 83, pp. 36–40.
- [9] Licciulli, A., Esposito Corcione, C., Greco, A., Amicarelli, V. e Maffezzoli, A. (2004). Laser stereolithography of ZrO₂ toughened Al₂O₃. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(15-16), pp.3769-3777.
- [10] Griffith, M. e Halloran, J. (1996). Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(10), pp.2601-2608.
- [11] Sculpteo.com.(2009). *How Do 3D Printers Work? Technologies and Techniques*. Disponível em: <https://www.sculpteo.com/en/3d-printing/3d-printing-technologies/> [Acedido em: 23 de março de 2017].
- [12] Axsysinc.com. *Axsys 3D Printers*. Disponível em: <http://axsysinc.com/3Dprinters.html> [Acedido em 8 de abril de 2017].
- [13] Sculpteo.com. (2009). *Multijet 3D Printing: Multimaterial 3D Printing*. Disponível em: <https://www.sculpteo.com/en/glossary/multijet-definition/> [Acedido em: 8 de abril de 2017].

- [14] Pt.3dilla.com. (2014). *Polyjet – Tecnologia de Impressão 3D / 3Dilla*. Disponível em: <http://pt.3dilla.com/impressora-3d/polyjet/> [Acedido em: 17 de março de 2017].
- [15] 3Space. (2016). *PolyJet 3D Printing Technology & Prototype Service / 3 Space*. Disponível em: <http://3space.us/services/3d-printing/polyjet/> [Acedido em: 14 de abril de 2017].
- [16] Custompartnet.com. (2017). *Fused Deposition Modeling (FDM)*. Disponível em: <http://www.custompartnet.com/wu/fused-deposition-modeling> [Acedido em: 10 de maio de 2017].
- [17] Stratasys.com. (2017). *Tecnologia FDM, Sobre a tecnologia Fused Deposition Modeling / Stratasys*. Disponível em: <http://www.stratasys.com/br/impressoras-3d/technologies/fdm-technology> [Acedido em: 14 de maio de 2017].
- [18] Kruth, P., Leu, M. e Nakagawa, T. (1998). Progress in Additive Manufacturing and Rapid Prototyping. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 47(2), pp.525-540.
- [19] Cesarano, Baer e Calvert, *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, TX, (1997) pp. 25 - 32
- [20] Cai, K., Román-Manso, B., Smay, J., Zhou, J., Osendi, M., Belmonte, M. e Miranzo, P. (2012). Geometrically Complex Silicon Carbide Structures Fabricated by Robocasting. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(8), pp.2660-2666.
- [21] Scheithauer, U., Schwarzer, E., Richter, H. e Moritz, T. (2014). Thermoplastic 3D Printing—An Additive Manufacturing Method for Producing Dense Ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 12(1), pp.26–31.
- [22] WASP (n.d.). *Delta printer | DeltaWASP 20 40*. Personalfab.it. Disponível em: <http://www.personalfab.it/en/products/delta-printer-deltawasp-20-40/> [Acedido em: 7 de abril de 2017].
- [23] ABC do Polímero. (2010). *Conformação Plástica: Laminação*. Disponível em: <https://abcdopolimero.wordpress.com/2010/04/16/conformacao-plastica-laminacao/> [Acedido em: 9 Abril 2017].
- [24] Travitzky, N., Bonet, A., Dermeik, B., Fey, T., Filbert-Demut, I., Schlier, L., Schlordt, T. e Greil, P. (2014). Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials. *Advanced Engineering Materials*, 16(6), pp.729-754.
- [25] Loughborough University. (2017). *Sheet Lamination | Additive Manufacturing Research Group*. Disponível em: <http://www.lboro.ac.uk/research/amrg/about/the7categoriesofadditivemanufacturing/sheetlamination/> [Acedido em: 10 de maio de 2017].
- [26] Delgado Sanglas, J. (2013). *Contribución a la Fundición Selectiva por Láser de Pieza Metálica Mediante el Estudio de Propiedades Mecánicas y de Manufactura*. Doutorado. Universidade de Girona.

- [27] Loughborough University. (2017). *Powder Bed Fusion / Additive Manufacturing Research Group*. Disponível em: <http://www.lboro.ac.uk/research/amrg/about/the7categoriesofadditivemanufacturing/powderbedfusion/> [Acedido em: 12 de maio de 2017].
- [28] Chua, C., Leong, K. e Lim, C. (2010). *Rapid prototyping*. 3ªed. New Jersey: World Scientific, pp.199-300.
- [29] Injeção de ligante. (2005). *Injeção de ligante 3D Printing Technology*. Disponível em: https://www.ucy.ac.cy/arch/documents/3d_Printer_Lab/3D_Printing_Technology.pdf [Acedido em: 13 de junho de 2017].
- [30] Rodrigues, V., Zancul, E., Mançaneres, C., Giordano, C. e Salerno, M. (2017). Manufatura aditiva: estado da arte e framework de aplicações. *GEPROS. Gestão da Produção, Operações e Sistemas*, 12(3), pp.1-34.
- [31] Duarte Rocha, C. (2011). *Estudo Do Processamento Da Alumina Visando Aplicação Em Geometria Hemisférica*. Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- [32] Dutta Roy, T., Simon, J., Ricci, J., Rekow, E., Thompson, V. e Parsons, J. (2003). Performance of hydroxyapatite bone repair scaffolds created via three-dimensional fabrication techniques. *Journal of Biomedical Materials Research*, 67A(4), pp.1228-1237.
- [33] Leukers, B., Gülkan, H., Irsen, S., Milz, S., Tille, C., Schieker, M. e Seitz, H. (2005). Hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering made by 3D printing. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 16(12), pp.1121-1124.
- [34] Seitz, H., Rieder, W., Irsen, S., Leukers, B. e Tille, C. (2005). Three-dimensional printing of porous ceramic scaffolds for bone tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 74B(2), pp.782-788.
- [35] Cesarano, Baer e Calvert, *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, TX, (1997) pp. 25 - 32
- [36] A. Lewis, J., E. Smay, J., Stuecke, J. e Cesarano III, J. (2017). Direct Ink Writing of Three-Dimensional Ceramic Structures. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(12), pp.3599-3609.
- [37] Sanchs, E., Cima, M., Williams, P., Brancazio, D., e Cornie, J. (1990). Three Dimensional Printing: Rapid Tooling and Prototypes Directly From CAD Representation. *Journal of Engineering for Industry*, pp. 27-47
- [38] Hart, L. e Lense, E. (1990). *Alumina chemicals : science and technology handbook*. 1ª ed. Westerville, Ohio: American Ceramic Society, pp.13-23.
- [39] Castro, R. (2005). *Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina*. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade São Paulo, pp. 92.

- [40] Ducheyne, P., Healy, K., Hutmacher, D., Grainger, D. e Kirkpatrick, C. (2017). *Comprehensive Biomaterials II*. 2ª ed. Saint Louis: Elsevier Science, pp.92-121.
- [41] Silva, M. e Faria, R. (2014). *Review: Efeito da Adição de Dopantes nas Propriedades do Beta-Al₂TiO₅*. Graduação - Curso Engenharia Química. Universidade Federal de Alfenas.
- [42] Kirk-Othmer (2005). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 5ª ed. New York: Wiley, pp.252-267.
- [43] Bettman, M. e Peters, C. (1969). Crystal structure of Na₂O.MgO.5Al₂O₃ [sodium oxide-magnesia-alumina] with reference to Na₂O.5Al₂O₃ and other isotypal compounds. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(6), pp.1774-1780.
- [44] German, R. e Bose, A. (1997). *Injection molding of metals and ceramics*. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation.
- [45] Jorge, H (2008) *Compounding and Processing of a Water Soluble Binder for Powder Injection Moulding*. PhD (Universidade do Minho, School of Engineering).
- [46] Reed, J. (1995). *Principles of ceramics processing*. 2ª ed. New York: John Wiley.
- [47] Luk, SH. (n.d.). *Advances in Binder-Treatment Technology*. Hoeganaes Corporation, New Jersey (USA).
- [48] Morissette, S., Lewis, J., Cesarano, J., Dimos, D. e Baer, T. (2004). Solid Freeform Fabrication of Aqueous Alumina-Poly(vinyl alcohol) Gelcasting Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(10), pp.2409-2416.
- [49] Palermo, L., Sanchez, E. e Felisberti, M. (2000). Avaliação da Miscibilidade de Blendas Pva/Pvp em Solução a Partir de Medidas Viscosimétricas. Em: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 14*. São Pedro -SP, pp.54701-54707.
- [50] Chi, X., Yang, H., Yang, S. e Evans, J. (2006). Direct Extrusion Freeforming of Ceramic Pastes. *Department of Materials, Queen Mary University of London*, pp.304-314.
- [51] Chi, X., Yang, S. e Evans, J. (2010). Extrusion Pressure Generated in High Alumina Content Paste Extrusion. *2010 International Conference on Manufacturing Automation*, pp.55-59.
- [52] Powell, J., Assabumrungrat, S. e Blackburn, S. (2013). Design of ceramic paste formulations for co-extrusion. *Powder Technology*, 245, pp.21-27.
- [53] Wiesner, V., Youngblood, J. e Trice, R. (2014). Room-temperature injection molding of aqueous alumina-polyvinylpyrrolidone suspensions. *Journal of the European Ceramic Society* 3, 34(2), pp.453-463.
- [54] Schlordt, T., Schwanke, S., Keppner, F., Fey, T., Travitzky, N. e Greil, P. (2013). Robocasting of alumina hollow filament lattice structures. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(15-16), pp.3243-3248.
- [55] Schlordt, T., Keppner, F., Travitzky, N. e Greil, P. (2012). Robocasting of Alumina Lattice Truss Structures. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 3(2), pp.81-88.

- [56] Tadros, T. (2011). *Rheology of Dispersions*. 1ª ed. Weinheim: Wiley-VCH, pp.6-28.
- [57] Ferreira, L. (2014). *Química-Física de Superfícies (Introdução e fenômenos de tensão superficial)*.
- [58] Ortega, F., Pandolfelli, V., Rodrigues, J. e Sepulveda, P. (1997). *Defloculação e Propriedades Reológicas de Suspensões de Alumina Estabilizadas com Dispersantes Poliacrílicos*. São Paulo: Universidade Federal de São Carlos, pp.34-37.
- [59] Denham, H., Cesarano III, J. e King, B. (1998). Mechanical Behavior of Robocast Alumina. *Sandia National Laboratories*.
- [60] Stuecker, J., Cesarano III, J. e Hirschfeld, D. (2003). Control of the viscous behavior of highly concentrated mullite suspensions for robocasting. *Journal of Materials Processing Technology*, 142, pp.318-325.
- [61] Deckers, J., Vleugels, J. e Kruth, J. (2014). Additive Manufacturing of Ceramics: A Review. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 5(4), pp.245-260.
- [62] Ren, X., Shao, H., Lin, T. e Zheng, H. (2016). 3D gel-printing—An additive manufacturing method for producing complex shape parts. *Materials & Design*, 101, pp.80-87.
- [63] Acosta, M., Wiesner, V., Martinez, C., Trice, R. e Youngblood, J. (2013). Effect of Polyvinylpyrrolidone Additions on the Rheology of Aqueous, Highly Loaded Alumina Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(5), pp.1372–1382.
- [64] Catafesta, J., Andreola, R., Perottoni, C. e Zorzi, J. (2007). Colagem de Barbotina de Aluminas Submicrométricas Comerciais. *Cerâmica*, 53, pp.29-34.
- [65] Zlatkov, B., Griesmayer, E., Loibl, H. e Lukić, L. (2008). Recent advances in PIM technology I. *Science of Sintering*, 40, pp.79-88.
- [66] Händle, F. (2007). *Extrusion in ceramics*. Berlin: Springer, pp.233-244.
- [67] Durães, L. (2014). *Introdução aos Materiais e Caracterização: Materiais Cerâmicos (3ª parte)*.
- [68] Barsoun, M. (1997). *Fundamentals of Ceramics*. New York: The Mc Graw-Hill Companies Inc.
- [69] Masia, S., Calvert, P., Rhine, W. e Bowen, H. (1988). Effect of oxides on binder burnout during ceramics processing. *Journal of Materials Science*, 24(6), pp.1907–1912.
- [70] Morais, D. (2008). *Avaliação da tensão superficial do PVB e da PA-6*. Mestre. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [71] Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. (2008). [PDF] São Paulo: QEEL, pp.1-3. Disponível em: <http://www.qeelquimica.com.br/fispqs/FISPQ-%20Carboximetilcelulose.pdf> [Acedido em: 14 de junho de 2017].

- [72] Santana, L. (2002). *Aplicação do processamento viscoplástico para a obtenção de placas cerâmicas laminadas*. Doutorado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis.
- [73] Cesarano, III, J. e Calvert, P. (1997). *Freeforming objects with low-binder slurry*. US6027326 A.
- [74] Brookfield. (2005). *More solutions to sticky problems: A guide to getting more from your Brookfield Viscometer*. USA: Brookfield Engineering Labs Inc.
- [75] Figueiredo, M. (2013). *Fenómenos de Transferência I*.
- [76] Schramm, G (1994) *A Practical Approach to Rheology and Rheometry* (Haake, Karlsruhe (Germany)), 1^a ed.
- [77] Faustino, C., Bettencourt, A., Alfaia, A. e Pinheiro, L. (2016). *Conceitos Básicos de Reologia sua Aplicação a Alimentos, Cosméticos e Excipientes Farmacêuticos*. *Research Institute for Medicines, Faculdade de Farmácia, Universidade de Lisboa*, pp.37- 41.
- [78] Reis, S. (2011). *Moldação por Injeção de Pós: Estudo de Formulações Compósitas Pó/Ligante Polimérico*. Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra.
- [79] Castro, A., Covas, J. e Diogo, A. (2001). *Reologia e suas aplicações industriais*. 1^a ed. Instituto Piaget Editora.
- [80] Aho, J. e Syrjälä, S. (2006) Determination of the entrance pressure drop in capillary rheometry using Bagley correction and zero-length capillary. *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society* 14.
- [81] Feilden, E., Blanca, E., Giuliani, F., Saiz, E. e Vandeperre, L. (2016). Robocasting of structural ceramic parts with hydrogel inks. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(10), pp.2525-2533.
- [82] Dion, S., Balistreri, J. e Reed, A. (2013). *Ceramic article and method of manufacture*. US8475946 B1.
- [83] Real, R. (2013). *3D Printing Powder Compositions and Methods of Use*. WO2013043908 A1.
- [84] Maltodextrinas Características Estruturais e Aplicações. (2016). [pdf] Aditivos & Ingredientes, pp.42-46. Disponível em: http://aditivosingredientes.com.br/upload_arquivos/201603/2016030046347001459191801.pdf [Acedido em: 12 de Julho de 2017].
- [85] Pt.wikipedia.org. (2017). *Glicerol*. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Glicerol> [Acedido em: 11 de Maio de 2017].
- [86] Deutscher, J., Hrishikesan, K. e Watson, D. (1966). *Method of molding alumina*. US3274311 A.

- [87] En.wikipedia.org. (2017). *Polyvinyl alcohol*. Disponível em: https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_alcohol [Acedido em: 17 de Julho de 2017].
- [88] Kumar, A., Mohanta, K., Kumar, D. e Parkash, O. (2014). Green properties of dry-pressed alumina compacts fabricated using sucrose as binder. *Ceramics International*, 40(4), pp.6271-6277.
- [89] Pt.wikipedia.org. (2017). *Sacarose*. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Sacarose> [Acedido em: 15 de Junho de 2017].
- [90] Pt.wikipedia.org. (2017). *Maltodextrina*. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Maltodextrina> [Acedido em: 8 de Junho de 2017].
- [91] Lashanizadegan, M., Farzi, G. e Erfani nia, N. (2014). Synthesis and surface modification of aluminum oxide nanoparticles. *Journal of Ceramic Processing Research.*, 15(5), pp.316-319.
- [92] International Standard Organization (2003), *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramic) – Determination of density and apparent porosity*, ISO 18754:2003 (International Standard Organization (ISO), Geneva).
- [93] D.W. Richerson. (1992). Properties, Processing and Use in Design. *Modern Ceramic Engineering*. Marcel Dekker, 2^a ed.

Anexos



Ground Calcined Alumina

AC44B4

PRODUCT INFORMATION

Hard calcined aluminium oxide (Al_2O_3), mainly alpha phase content.
This product is ball milled.

CHARACTERISTICS

Physical Characteristics	Unit	Typical Value
<u>Particle Size Distribution (Cilas 920)</u>		
D50	μm	4
D10	μm	<1
Top cut	μm	32
BET Surface Area	m^2/g	1
Acid Oleic absorption	$ml/100g$	20
Cut	-	5
Polish	-	4
Chemical Characteristics	Unit	Typical Value
Na_2O total	ppm	3500
CaO	ppm	150
SiO_2	ppm	150
Fe_2O_3	ppm	150

Valid after: 01/2013

C.A.S.: 1344-28-1

**Einsatzbeispiele /
Applications**

Hochverdichtbares, feinstgemahlenes Aluminiumoxid als reaktive Bindekomponente für geformte und unformte Feuerfesterzeugnisse sowie für hochwertige technische Keramiken.

High compressible superground alumina as a reactive binding component for shaped and unshaped refractory products as well as for high performance ceramics.

**Durchschnittsanalyse /
Typical analysis**

Al ₂ O ₃	[%]	≈ 99.8
Na ₂ O total		≤ 0.1
CaO		≤ 0.05
Fe ₂ O ₃		≤ 0.03
SiO ₂		≤ 0.07
MgO		≤ 0.1

α-Al ₂ O ₃	[%]	≥ 95
----------------------------------	-----	------

Spezifische Oberfläche / Specific Surface Area (BET)	[m ² /g]	6 - 10
---	---------------------	--------

Schüttdichte / Bulk Density	[kg/m ³]	≈ 900
-----------------------------	----------------------	-------

Wasseraufnahme / Water Adsorption	[ml/100 g]	≈ 18
-----------------------------------	------------	------

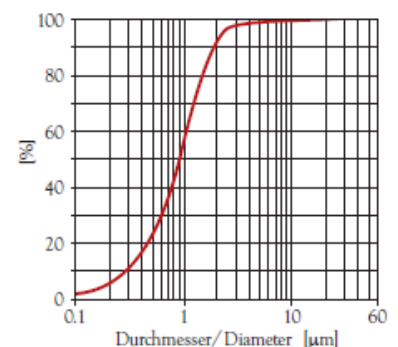
Typische Verarbeitungseigenschaften / Typical Processing Features:

Gründichte / Green Density	(100 MPa) [g/cm ³]	2.2 - 2.4
Sinterdichte / Fired Density	(1600°C, 2h) [g/cm ³]	3.80 - 3.92

Korngrößenverteilung /

Particle Size Distribution (Cilas 1064)

d ₁₀	0.2 - 0.4 [µm]
d ₅₀	0.5 - 0.8 [µm]
d ₉₀	1.5 - 3 [µm]
> 45 µm	0 [%]



Anexo II: Resultados dos testes preliminares para os provetes preparadas pelo método das barbotinas

Tabela 30 - Resultados obtidos para os provetes construídos com as pastas 2b, 3a e 4a

Formulação	Hr (%)	Massa volúmica aparente (g/cm³)	Massa volúmica bulk (g/cm³)	Porosidade total (%)	Porosidade fechada (%)
2b	26,12	3,78	2,15	46,13	5,37
3a	23,79	3,90	2,25	43,6	2,2
4a	26,32	3,85	2,88	27,87	3,6

Anexo III: Resultados dos testes preliminares para os provetes amassadas manualmente

Tabela 31 - Resultados obtidos para os provetes construídos com as pastas 1, 2 e 3

Formulação	Hr (%)	Massa volúmica aparente (g/cm³)	Massa volúmica bulk (g/cm³)	Porosidade total (%)	Porosidade fechada (%)
1	-	-	-	-	-
2	13,03	3,82	3,67	7,9	4,3
3	23,54	3,39	3,15	21,1	15

Anexo IV: Fichas técnicas dos ligantes usados no 1º tipo de pastas estudadas (Zuzoplast C92 e goma arábica)



CERAMIC
AUXILIARIES

ZUSOPLAST C 92

Plasticizing and swelling agent



Chemical basis:

Cellulose derivative

Characteristics:

Appearance: beige-coloured powder
Solubility: water-soluble with swelling
Bulk density: approx. 400 g/l
pH (1 %): approx. 8
Viscosity
(1 %, 25 °C): approx. 600 mPas
Residue on ignition: approx. 1.5 %

Shelf-life / Packaging:

12 months when stored properly and dry
bags of 25 kg

Application:

ZUSOPLAST C 92 is an organic additive which, on account of its high swelling capacity, has a plasticizing effect when added in small quantities.

The use of ZUSOPLAST C 92 makes it possible to process non-plastic oxide ceramic and nonoxide ceramic materials by extrusion.

As a result of swelling with the uptake of mixing water, there is also an improvement of green and dry breaking strengths, in addition to the plasticizing properties.

The dissolution of ZUSOPLAST C 92 is delayed in water of neutral pH, so that it can be dispersed without clumping. Dissolution only begins after a delay of ca. 60 minutes. If the pH is raised into the weakly alkaline region, this dissolution delay is nullified.

Depending on the particle size distribution, the amount added is between 0.5 and 3.0 % of the solids content of the body.

The above results have been obtained from trials in our laboratory and plant. In the light of changing conditions they can serve only as a guide and are therefore offered without obligation. We ask you to observe the possible rights of third parties.

Ficha Técnica

GOMA ARÁBICA

Pó: CÓDIGO Q4006000
Pedra: CÓDIGO Q4003000

GOMA ARÁBICA

DESCRIÇÃO: A Goma Arábica é uma resina natural que é extraída de duas espécies de Acácia da região subsaariana, mais especificamente das espécies *Acacia senegal* e *Acacia seyal*. É composta principalmente por polissacarídeos de alto peso molecular e seus sais de cálcio, magnésio e potássio que, por hidrólise, dão origem a arabinose, galactose, rhamnose e ácido glucurônico.

CAS N° 9000-01-5, EC N° 232-519-5

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS*:

PARÂMETRO	ESPECIFICAÇÃO	MÉTODO
Impurezas (%)	≤ 4	Ph. Eur.
Matéria Insolúvel	≤ 0,5	Ph. Eur.
Perda a seco (%)	≤ 15	Ph. Eur.
Glucose e fructose	conforme o requerido	Ph. Eur.
Taninos	conforme o requerido	Ph. Eur.
VALOR INDICATIVO**		
Metais pesados expressos em Pb (ppm)	< 20	Ph. Eur.
Arsénico (ppm)	< 3	FCC
Chumbo (ppm)	< 5	FCC
Mercurio (ppm)	< 1	AAS
Cádmio (ppm)	< 1	AAS
O produto cumpre os requisitos E 414, FCC V, Ph. Eur., USP/NF		

* Dados Técnicos do Fabricante

** Não sujeito a análise por lote

ROTULAGEM E CLASSIFICAÇÃO

Riscos de Incêndio

Símbolos/ Frases: n.a

Riscos para a Saúde:

Símbolos/Frases : n.a

Este produto não requer símbolos, de acordo com a legislação em vigor.

n.a. - não aplicável

TRANSPORTE

Precauções: ----

N.º ONU ----

As informações contidas neste folheto técnico, têm um valor meramente orientativo pois foram obtidas em condições específicas bem determinadas. Dadas as inúmeras condicionantes que intervêm na aplicabilidade industrial, já que este não se encontra dentro do nosso controlo, aconselhamos um ensaio prévio antes da sua utilização. Para mais informações, os N/ Serviços Técnicos estarão à V/ inteira disponibilidade.

Anexo V: Fichas técnicas dos desflocculantes (*Dolapix CA e Dolapix CE64*)



CERAMIC
AUXILIARIES

DOLAPIX CA

Dispersing agent / Deflocculant



Chemical basis:

Synthetic polyelectrolyte

Characteristics:

Appearance: yellowish liquid
Active matter: approx. 25 %
Solubility: water-miscible
Density (20 °C): approx. 1.1 g/cm³
pH (original): approx. 8.5
Residue on ignition: max. 0.1 %

Shelf-life / Packaging:

12 months under proper conditions
drums of 30 and 140 kg, containers of 1000 kg

Application:

DOLAPIX CA is an organic deflocculating agent, that is free from alkali. It does not foam. It makes it possible to produce slips with a high solids content and is, therefore, particularly suitable for deflocculation before spray drying.

Since the product is liquid and is thus completely dissociated, the deflocculation effect commences immediately after addition to the slip. Hence, it is possible at any time to adjust the viscosity of the slip by rapid, homogeneous incorporation into the slip.

DOLAPIX CA can be employed in combination with the conventional temporary binders, such as polyvinyl alcohols, polymer dispersions, polysaccharides, cellulose derivatives and others (OPTAPIX types).

The deflocculation effect of DOLAPIX CA is a result of electrochemical interaction between the functional groups of the additive and the surface of the ceramic particles. The absorption onto the particles effects a decrease in the slip's viscosity on account of the shielding of the particles against each other.

The amount that must be added ranges between 0.1 and 0.5 % of the solids content of the slip.

Note:

A brown coloration can be produced under the effect of light. This does not affect the activity of the deflocculant adversely.

The above results have been obtained from trials in our laboratory and plant. In the light of changing conditions they can serve only as a guide and are therefore offered without obligation. We ask you to observe the possible rights of third parties.

DOLAPIX CE 64

Dispersing agent / Deflocculant



Chemical basis:

Carboxylic acid preparation

Characteristics:

Appearance: yellowish liquid
Active matter: approx. 65 %
Solubility: water-miscible
Density (20 °C): approx. 1.2 g/cm³
pH (original): approx. 7
Residue on ignition: max. 0.1 %

Shelf-life / Packaging:

12 months under proper conditions
drums of 30 and 150 kg, containers of 1100 kg

Application:

DOLAPIX CE 64 is an organic deflocculating agent, that is free from alkali. It does not foam.

DOLAPIX CE 64 makes it possible to produce slips with a high solids content and is, therefore, particularly suitable for deflocculation before spray drying. Since the product is liquid and is thus completely dissociated, the deflocculation effect commences immediately after addition to the slip. Hence, it is possible to any time to adjust the viscosity of the slip by rapid, homogeneous incorporation into the slip.

DOLAPIX CE 64 can be employed in combination with the conventional temporary binders, such as polyvinyl alcohols, polymer dispersions, polysaccharides, cellulose derivatives and others (OPTAPIX types).

The deflocculation effect of DOLAPIX CE 64 is a result of interaction between the bivalent functional groups of the additive and the surface charge of the ceramic particles. The absorption onto the particles that is associated with this effects a decrease in the slip's viscosity.

The amount that must be added ranges between 0.1 an 0.5 % of the solids content of the slip.

Note:

A yellow to brown coloration can be produced under the effect of light. This does not affect the activity of the deflocculant adversely.

The above results have been obtained from trials in our laboratory and plant. In the light of changing conditions they can serve only as a guide and are therefore offered without obligation. We ask you to observe the possible rights of third parties.

Anexo VI: Fichas técnicas do ligante usado no 2º tipo de pastas estudado (PVA)



CERAMIC
AUXILIARIES

OPTAPIX PA 4 G

Temporary binder



Chemical basis:

Polyvinyl alcohol

Characteristics:

Appearance:	cream-coloured granulate
Solubility:	water-soluble
Bulk density:	approx. 500 g/l
pH (1 %):	approx. 6
Viscosity (4 %, 20 °C):	approx. 4 mPas
Degree of hydrolysis:	approx. 88 Mol-%
Residue on ignition:	max. 0.5 %

Shelf-life / Packaging:

12 months when stored properly and dry
Bags of 25 kg

Application:

OPTAPIX PA 4 G brings about an increase in the green and dry breaking strength. Owing to its good general slip compatibility, this additive is especially suitable for the preparation of ceramic bodies by spray-granulation followed by isostatic pressing.

The mode of action depends on the creation of adhesive forces between the raw material particles. A suitable binder-water ratio allows the formation of a film, which attaches itself to the raw material particles.

The amount added is between 0.5 and 2.0 % of the solids content of the body.

The additive should be incorporated into the ceramic body or slip in the form of an approx. 20 % stock solution. In order to prepare clear, stable solutions the granules should be scattered with stirring into cold water, and then dissolved by heating to approx. 80 °C.

However, ready dissolved polyvinyl alcohol preparations are available as products combined with pressing agents, e.g. OPTAPIX PAF 2.

Please note that when using OPTAPIX PA 4 G in stock solutions, glazes and/or body slips, anti-bacterial biocide use is strongly recommended. Consequently, the dosage needs to be adapted to the process conditions. Adequate products and their specific application instructions can be found on our homepage www.zschimmer-schwarz.com or will be sent to you upon request.

Should foaming occur when the additive is used, it is recommended that our antifoams CONTRASPUM CONC. or CONTRASPUM K 1012 be employed.

The above results have been obtained from trials in our laboratory and plant. In the light of changing conditions they can serve only as a guide and are therefore offered without obligation. We ask you to observe the possible rights of third parties.

Anexo VII: Fichas técnicas ácido oleico usado no 2º tipo de pastas estudadas

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Oleic acid - technical grade, 90%

Product Number: **364525**
CAS Number: 112-80-1
MDL: MFCD00064242
Formula: C₁₈H₃₄O₂
Formula Weight: 282.46 g/mol
Storage Temperature: 2 - 8 °C



TEST	Specification
Appearance (Color)	Conforms to Requirements
White (Waxy Solid, Semi-Solid) or Colorless (Liquid)	
Appearance (Form)	Conforms to Requirements
Waxy Solid, Semi-Solid or Liquid	
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Titration with NaOH	89.5 - 110.5 %
GC (area %)	≥ 89.5 %

Specification: PRD.2.ZQ5.10000035468