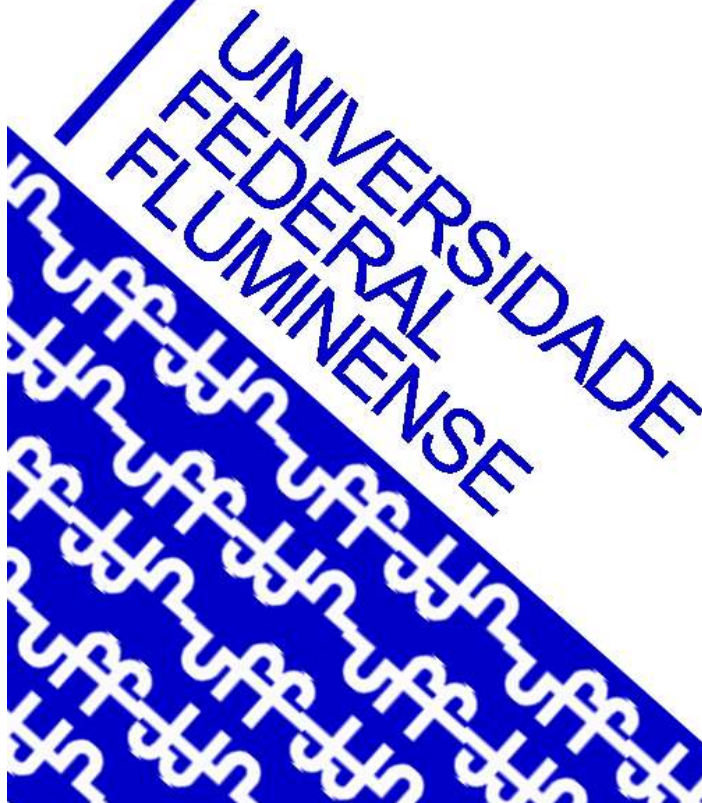


UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
POLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

Evandro Glauco Dias Santanna

Desenvolvimento de cerâmicas à base de cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) por sinterização reativa a partir de impressão 3D por extrusão usando hidrogel à base de nanosilicato de laponita



**VOLTA REDONDA – RJ
2023**

EVANDRO GLAUCO DIAS SANTANNA

Desenvolvimento de cerâmicas à base de cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) por sinterização reativa a partir de impressão 3D por extrusão usando hidrogel à base de nanosilicato de laponita

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica, da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e caracterização de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Claudinei dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Bruno Xavier de Freitas

VOLTA REDONDA, RJ

2023

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

S231d Santanna, Evandro Glauco Dias
Desenvolvimento de cerâmicas à base de cordierita
($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) por sinterização reativa a partir de
impressão 3D por extrusão usando hidrogel à base de
nanosilicato de laponita / Evandro Glauco Dias Santanna. -
2023.
75 f.: il.

Orientador: Claudinei dos Santos.
Coorientador: Bruno Xavier de Freitas.
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta
Redonda, Volta Redonda, 2023.

1. Impressão 3D. 2. Cerâmicas à base de cordierita. 3.
Extrusão. 4. Nanosilicato de Laponita. 5. Produção
intelectual. I. Santos, Claudinei dos, orientador. II.
Freitas, Bruno Xavier de, coorientador. III. Universidade
Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e
Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título.

CDD - XXX

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

Evandro Glauco Dias Santanna

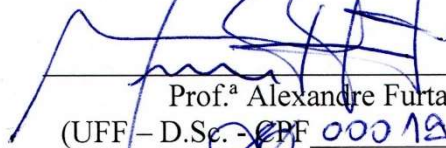
DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS À BASE DE CORDIERITA ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)
POR SINTERIZAÇÃO REATIVA A PARTIR DE IMPRESSÃO 3D POR EXTRUSÃO
USANDO HIDROGEL À BASE DE NANOSILICATO DE LAPONITA.

Aprovada em 07 de dezembro de 2023.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Claudinei dos Santos (Orientador - Presidente da Banca)
(UFF - D.Sc. - CPF _____)



Prof.ª Alexandre Furtado Ferreira
(UFF - D.Sc. - CPF 00019956770)



Profa. Sinara Borborema
(UERJ - D.Sc. - CPF 930.227.786-00)

VOLTA REDONDA, RJ
2023

Dedico este trabalho a minha esposa Daruza Fejolo.
Aos meus pais Antônio e Zilma Santanna que sempre
estão ao meu lado com apoio, carinho e exemplo,
servindo de base para a formação do meu caráter.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de primeiramente agradecer a Deus por permitir estar realizando uma etapa importante com relação aos estudos em minha vida e ter o privilégio de estar fazendo algo para honra e Glória do Seu Nome, pois sem Cristo nada disso poderia ter acontecido.

Além disso, sou grato pela minha esposa Daruza Fejolo por me incentivar, acreditar e apoiar que eu era capaz de alcançar meus objetivos profissionais e educacionais. Sou grato pelos meus pais Antônio Santanna e Zilma Santanna que sempre me ensinaram o valor de estudar e a importância de alcançar nossos sonhos e que foram espelhos em ser profissional de excelência.

Ao meu Prof. Orientador Claudinei dos Santos que se empenhou ao máximo em ensinar, preparar e apoiar no desempenho dos alunos, por acreditar na nossa capacidade e permitir nos tornar profissionais melhores com seus conhecimentos, por nos fazer cativar pela área acadêmica e experimental, sou grato por cada conselho e palavra de aprendizado.

Ao meu amigo e colega de estudo Patrick Lima Gomes por auxiliar no desempenho do trabalho experimental e estar sempre presente. Ao meu coorientador Prof. Bruno Xavier Freitas em colocar à disposição em ensinar, participar da parte experimental estando presente, descrevendo e proporcionar direcionamentos com relação ao trabalho.

Ao doutorando Manuel Felliipe Pais Alves da Universidade de Aveiro – Portugal pelo auxílio nos ensaios.

Aos Técnicos de Laboratório Bonifácio de Oliveira Fialho e Isabela Santana de Oliveira pela execução dos ensaios de DSC, TGA e ensaios mecânicos.

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

A Faculdade de Tecnologia UERJ- Resende, pelo auxílio na realização e utilização de equipamentos do Laboratório de Materiais e Processos - LMP

Ao Centro Brasileiro de Pesquisa Física, pelo auxílio na realização de análises cristalográficas e microestrutural, a partir do pesquisador José Eduardo Vasconcelos Amarante.

RESUMO

Robocasting, também denominado como "*Direct Ink Writing*" é uma técnica de manufatura aditiva baseada em extrusão direta de sistemas coloidais, depositados camada por camada, utilizando uma suspensão concentrada (tinta cerâmica) visando produzir estruturas tridimensionais personalizadas. Neste trabalho, foi estudado o desenvolvimento e caracterização de cerâmicas a base de Cordierita ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$) obtidas a partir da extrusão de uma tinta composta de gel e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, como carga cerâmica na estequiometria final da Cordierita ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$). Uma tinta contendo 68,3% peso de carga sólida desenvolvida com os o grupo de aditivos Darvan-CMC-Laponita, foi desenvolvida e caracterizada quanto a sua reologia e características térmicas (TGA/DSC). Amostras de diferentes geometrias foram impressas utilizando impressora 3D, velocidade de impressão de 10 mm/s e bico de 630 μm , secas e pré-sinterizadas a 1100 °C/1h. Em seguida, sinterizadas a 1200°C - 1400 °C. As peças impressas foram sinterizadas em diferentes temperaturas e suas fases cristalinas identificadas por difração de raios-X. O grupo de amostras sinterizadas a 1425°C/1h, foram caracterizados por difração de raios X, densidade aparente e microscopia eletrônica de varredura, além de caracterizações mecânicas por dureza Vickers, módulo de elasticidade e resistência à compressão. Após a sinterização, as amostras sinterizadas apresentaram majoritariamente a fase cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) além de fases residuais de espinélio, sílica e alumina não transformadas, com densidade relativa de 75%. O material desenvolvido nesse trabalho, apresentou coeficiente de expansão térmica de $4,7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, Dureza Vickers de 234 ± 74 HV. Nano dureza de $977,2 \pm 66$ HV; modulo de elasticidade (E) = $43,8 \pm 15$ GPa e resistência à compressão média de $25,3 \pm 21$ MPa.

Palavras-chave: Cerâmicas, Cordierita, Manufatura Aditiva (MA), Robocasting, Reologia, Sinterização, Propriedades Mecânicas, Laponita.

ABSTRACT

Robocasting, also known as "Direct Ink Writing", is an additive manufacturing technique based on direct extrusion of colloidal systems, deposited layer by layer, using a concentrated suspension (ceramic ink) aiming to produce personalized three-dimensional structures. In this work, the development and characterization of ceramics based on Cordierite ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$) obtained from the extrusion of a paint composed of gel and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, as ceramic filler in the final stoichiometry of Cordierite ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$). A paint containing 68.3% weight of solid filler and developed with a group of additives, Darvan-CMC-Laponite, was developed and characterized regarding its rheology and thermal characteristics (TGA/DSC). Samples of different geometries were printed using a 3D printer, printing speed of 10 mm/s and nozzle of 630 μm , dried and pre-sintered at 1100 $^\circ\text{C}/1\text{h}$. Then sintered at 1200 $^\circ\text{C}$ - 1400 $^\circ\text{C}$. The printed parts were sintered at different temperatures and their crystalline phases were identified by X-ray diffraction. The group of samples sintered at 1425 $^\circ\text{C}/1\text{h}$ were characterized by X-ray diffraction, apparent density and scanning electron microscopy, in addition to mechanical characterizations by Vickers hardness, elastic modulus and compressive strength. After sintering, the sintered samples showed mainly the cordierite phase ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) in addition to residual phases of spinel, silica and alumina untransformed, with a relative density of 75%. The material developed in this work had a thermal expansion coefficient of $4.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, Vickers hardness of 234 ± 74 HV. Nano hardness of 977.2 ± 66 HV; modulus of elasticity (E) = 43.8 ± 15 GPa and average compressive strength of 25.3 ± 21 MPa.

Keywords: *Ceramics, Cordierite Laponite, additive manufacturing (AM), Robocasting, rheology, sintering, mechanical properties.*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	5
2.1. Objetivo geral.....	5
2.2. Objetivos específicos	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1. Cerâmicas e propriedades mecânicas, térmicas e refratárias	6
3.1.1 Processamento Convencional	6
3.2. Processamento por 3D	6
3.3. Cerâmicas a base de Alumina	7
3.3.1 Alumina	7
3.3.2 Mulita	7
3.3.3 Espinélio	8
3.3.4 Cordierita	8
3.4. Impressão 3D.....	11
3.4.1 Técnicas de impressão 3D.....	11
3.4.2 Extrusão.....	15
3.5. Características das tintas.....	16
3.5.1 Reologia.....	17
3.5.2 Pseudoplasticidade.....	17
3.5.3 Tixotropia	17
3.5.4 Módulos de perda e armazenamento	18
3.5.5 Hidrogel	18
3.5.6 Aditivos	19
3.6. Condutividade térmica	20
3.6.1 Condutividade Térmica em Cerâmicos	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1. Materiais	22
4.2. Métodos	23
4.2.1 Formulação das tintas.....	23
4.2.2 Processamento e caracterização da tinta cerâmica.....	24
4.2.3 Impressão 3D Via Robocasting.....	25
4.2.4 Caracterizações Físicas.....	29

4.2.5 Análise térmica de termogravimetria (TGA) e Calorimetria exploradora diferencial (DSC)	29
4.2.6 Dilatometria.....	30
4.2.7 Análise preliminar da integridade dos filamentos.....	31
4.2.8 Preparação superficial das amostras para caracterização	32
4.2.9 Propriedades Mecânicas (Dureza Vickers, nanodureza e Módulo de elasticidade).....	32
4.2.10 Ensaios de compressão.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
5.1. Caracterização das matérias-primas.....	35
5.1.1 Difração de Raios X.....	35
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	38
5.2. Caracterização reológica	44
5.3. Caracterização térmica das Tintas	49
5.4 Caracterizações das peças impressas à verde.....	51
5.5 Caracterizações Físicas	53
5.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	58
5.5.2 Coeficiente de Expansão Térmica (CET).....	63
5.5.3 Propriedades Mecânicas	65
6. CONCLUSÕES	67
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – O diagrama de fases do sistema $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	9
Figura 2 - Zona de estabilidade da cordierita no diagrama de fases $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	10
Figura 3 - Esquema de funcionamento da impressora.....	12
Figura 4 – Esquema de funcionamento da impressora SLA.	12
Figura 5 – Esquema de funcionamento da impressora SLS.	13
Figura 6 – Esquema de funcionamento da impressora DLP.....	14
Figura 7 – Esquema de funcionamento da impressora EBM	14
Figura 8 – Esquema de funcionamento da impressora DMLS.	15
Figura 9 - Fluxograma de desenvolvimento das tintas cerâmica de cordierita, além de posteriores etapas e caracterizações.	23
Figura 10 - Impressora 3D por Robocasting (DIW) iCan-X em uso.....	25
Figura 11 - Detalhe da seringa de 10ml com bico cônico (22G) preenchida com tinta cerâmica.	26
Figura 12 - Lay-out da disposição de camadas adotada para impressão de peças de cordierita por Robocasting.....	27
Figura 13 - Amostras impressas em 3D por Robocasting: a) amostra verde; b) amostra sinterizada à 1400°C-2h	28
Figura 14 - Equipamento (analisador térmico) utilizado nos experimentos	30
Figura 15 - a) Dilatômetro Netzsch DIL 402 C utilizado neste trabalho, b) Detalhe da acomodação da amostra para realização da dilatometria.	31
Figura 16 – Microscópio Óptico (BX51M, Olympus).....	31
Figura 17 - Máquina Universal de Ensaio Mecânicos, Fabricante: EMIC.....	34
Figura 18 - Detalhes do ensaio de compressão	34
Figura 19 - Difratogramas de Raios-X das matérias-primas utilizadas nesse trabalho	37
Figura 20 - MEV das partículas de Alumina (Al_2O_3)	38
Figura 21 - MEV das partículas de Sílica (SiO_2).....	39
Figura 22 - MEV das partículas de óxido de magnésio (MgO).....	40
Figura 23 - MEV das partículas de Laponita	41
Figura 24 - Análises por EDS de partículas da Al_2O_3	42

Figura 25 - Análises por EDS de partículas do MgO	43
Figura 26 - Análises por EDS de partículas da SiO ₂	43
Figura 27 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as tintas com diversos teores de Darvan.....	44
Figura 28 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as tintas com 0,6%v/v de Darvan e 0 ou 0,03%v/v de CMC	47
Figura 29 - Ensaio de varredura por amplitude: módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da tensão aplicada a frequência de 10 Rad/s.	48
Figura 30 - TGA/DSC da tinta cerâmica utilizada na impressão das peças	50
Figura 31 - Curva dilatométrica das peças à verde confeccionadas por extrusão da tinta cerâmica desenvolvida.	50
Figura 32 - Detalhes da disposição dos filamentos dos scarffods cerâmicos sinterizados	52
Figura 33 – Analise de densidade de Arquimedes das amostras	53
Figura 34 - Difrátogramas de raios-X das amostras em função da temperatura Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MgO em diferentes temperaturas: a) 1100°C, b) 1200°C e c)1400°C.	56
Figura 35 - MEV das amostras sinterizadas à 1425°C.....	59
Figura 36 - EDS da amostra 1 de cordierita sinterizada à 1425°C: a) Visão de campo; b) Red de Mg-Si-Al-O; c) Composição região A; d) Composição região B; e) Composição região C; f) Composição região D; g) Composição região E; h) Composição região F; i) Composição região G; j) Composição região H; k) Composição região I; l) Composição região J.	61
Figura 37 - EDS da amostra 2 de cordierita sinterizada à 1425°C: a) Visão de campo; b) Red de de Mg-Si-Al-O; c) Composição região A; d) Composição região B; e) Composição região C; f) Composição região D; g) Composição região E; h) Composição região F; i) Composição região G; j) Composição região H	62
Figura 38 - Curva dilatométrica da amostra de cordierita sinterizada.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo das temperaturas críticas de transformação de fases.....	10
Tabela 2 - Resumo das características da matéria-prima em pó utilizadas nesse estudo (dados dos fabricantes).	22
Tabela 3 - Ciclo dilatométrico utilizado nas amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$	30
Tabela 4 - Resultado das análises de EDS das diferentes matérias-primas	43
Tabela 5 - Parâmetros do modelo da equação Ostwald-de-Waele.	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D	Three-Dimensional (em português: "Tridimensional")
CAD	Computer-aided Design (em português: "Projeto Auxiliado por Computador" ou "Desenho Assistido por Computador")
CAM	Computer-aided Manufacturing (em português: "Manufatura Auxiliada por Computador")
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq	Conselho Nacional de Pesquisa
CTI	Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer DBP Dibutyl Phthalate (em português: "Dibutilftalato")
DIW	Direct ink writing (em português: "Escrita direta de tinta")
DRX	Difração de raios-X
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy, também chamado de EDX analysis (em português: "Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva")
EEIMVR	Escola de engenharia industrial metalúrgica de Volta Redonda
EEL	Escola de engenharia de Lorena
FAPERJ	Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro
FAT	Faculdade de tecnologia
FDM	Fused Deposition Modeling (Em português: "Modelagem por Deposição Fundida" ou "Manufatura por Deposição de Material")
FEG	Field Emission Gun (Em português: "Canhão de emissão por campo")
GPa	Giga Pascal
HV	Hardness Vickers (em português: "Dureza Vickers")
MA	Manufatura aditiva
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura, que em inglês é conhecida como "Scanning Electron Microscopy" (SEM)
MPa	Mega Pascal
PEG	Polyethylene Glycol (em português: "polietilenoglicol")
PL	PEG-laponita
PR	Prototipagem rápida

SI	Sistema Internacional de Unidades
SLA	Stereolithography Apparatus (em português: “Aparelho de Estereolitografia”)
SLS Laser”)	Selective laser sintering (em português: “Sinterização Seletiva a Laser”)
STL	Standard tessellation language (em português: “Linguagem de Tesselação Padrão”)
UA	Universidade de Aveiro
UERJ	Universidade do estado do Rio de Janeiro
UFF	Universidade federal Fluminense
UniFEI	Universidade federal de Itajubá
USP	Universidade de São Paulo

1. INTRODUÇÃO

Cordierita é uma cerâmica à base de silicato de Mg-Al ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) particularmente apreciada por sua resistência ao choque térmico devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica, notável baixa condutividade térmica, baixa perda dielétrica, alta refratariedade e resistência à corrosão. Todas essas características tornam os materiais compostos de Cordierita atraentes em diversos usos industriais, como suportes em conversores catalíticos, filtros de partículas, tubos de aquecimento em fornos, móveis de fornos, ou como isolante elétrico (Basu *et al.* 2005; Denry *et al.* 2008; Lyon *et al.* 2011; Shukla *et al.* 2003; Wang *et al.* 2008; Zhang *et al.* 2018).

Os materiais à base de Cordierita são produzidos de forma econômica a partir de misturas de diferentes matérias-primas, embora outras rotas como o método sol gel (Chevalier *et al.* 2009) ou a mistura estequiométrica de óxidos puros (Alves *et al.* 2022) que também são empregados para controlar a presença de impurezas. A Cordierita funde incongruentemente e sua zona de estabilidade no diagrama de equilíbrio de fases é delimitada por seis pontos eutéticos, consequentemente, corpos de Cordierita densos monofásicos são difíceis de obter por causa da estreita janela de sinterização e da presença comum de fases secundárias (Aboushelib *et al.* 2006; Pereira *et al.* 2015).

Dentre as possíveis misturas de matérias-primas, a argila é fonte comum de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), enquanto talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) ou magnesita (MgCO_3) são fontes usuais de MgO. Essas misturas devem ser ajustadas com adições extras para atingir a composição estequiométrica da Cordierita (Aboushelib *et al.* 2006). Durante o tratamento térmico, a mistura selecionada de matérias-primas sofre uma série de reações até que Cordierita é formada em temperaturas na faixa de 1200~1300°C (Aboushelib *et al.* 2006; Pereira *et al.* 2015).

Estruturas do tipo "honeycomb" são de grande interesse para várias das aplicações mencionadas, sendo a extrusão de misturas reativas a rota usual de processamento (Kosmac *et al.* 1999). No entanto, alguns artigos recentemente referiram o uso de rotas de manufatura aditiva (MA) de camadas para obter cerâmica de Cordierita estruturada. É bem conhecido que as técnicas MA têm a vantagem de possibilitar formas complexas e estruturas. De fato, métodos como

processamento de luz digital (DLP) (Pereira *et al.* 2018) e escrita com tinta direta (DIW) (Chevalier *et al.* 2009, Kelly *et al.* 2017) usando pós de Cordierita previamente reagidos já foram estudados. Atualmente, existe apenas um artigo que detalha o DIW de uma mistura reativa composta por talco, argila e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Suresh 1998), fazendo uso de Laponita, DARVAN-821A e CMC como aditivos de impressão. Comparado a outros métodos MA, processamento de luz digital (DLP), estereolitografia (SLA) e modelagem por deposição fundida (FDM). O DIW oferece uma grande versatilidade, pois qualquer material pode ser impresso sem a necessidade de aquecimento durante a impressão (Ruscitti *et al.* 2020; Yan *et al.* 2018). Além disso, a possibilidade de imprimir características finas e peças salientes foi comprovada usando bicos finos (Cesarano *et al.* 1998). Para certas aplicações que exigem dimensões com elevado nível de precisão e acabamento superficial liso, ou seja, componentes de peças a granel para motores e próteses, o método pode não ser apropriado ou é necessário envolver etapas de pós-processamento (Lewis *et al.* 2006).

As pastas, ou tintas cerâmicas são compostas, geralmente, por materiais poliméricos e aditivos que associados a água, formam géis que são removidos do protótipo durante a pré-sinterização e/ou sinterização. Esses polímeros e aditivos servem para carregar a carga cerâmica, evitar aglomeração e dar as características reológicas da pasta, garantindo uma fluidez quando comprimida durante a extrusão e mantendo sua estabilidade estrutural após a extrusão, sendo assim precisam ser pseudoplástico (Angonno 2005, Ferreira 2021).

As tintas cerâmicas são compostas, geralmente, por materiais poliméricos e aditivos que associados à água, formam géis que são removidos do protótipo durante a pré-sinterização e/ou sinterização. Esses polímeros e aditivos servem para carregar a carga cerâmica, evitar aglomeração e dar as características reológicas da pasta, garantindo uma fluidez quando comprimida durante a extrusão e mantendo sua estabilidade estrutural após a extrusão, sendo assim precisam ser pseudoplástico (Barberi *et al.* 2019; Daguano *et al.* 2019; Ozkol *et al.* 2012)

O poliacrilato de amônio, DARVAN 821-A, é um agente dispersante recomendado principalmente para uso nos campos eletrônicos e de cerâmica especial, onde um baixo teor de refrigerante é necessário. Suas moléculas são

carregadas negativamente ao longo de seu comprimento. Eles se ligam às partículas de argila e fazem com que elas se repelam. Suas principais propriedades são: Peso Molecular: 3500, Total de Sólidos Ativos: 40%, Porcentagem de Cinzas (típica): 0,01% massa específica igual à 1,25 g/cm³.

CMC (Carboximetilcelulose) CH₂CO₂H é composta de fórmula química é C₈H₁₆O₈. No entanto, essa fórmula química representa a unidade básica da carboximetilcelulose, e o polímero é composto por várias dessas unidades ligadas em cadeia. CMC é derivado da celulose, um polissacarídeo natural composto por unidades de glicose. A modificação química da celulose é realizada pela adição de grupos carboximetil à estrutura da celulose, resultando na formação da carboximetilcelulose. A estrutura química do CMC consiste em repetições de unidades de glicose modificadas, nas quais os grupos carboximetil (-CH₂-COOH) estão ligados às posições hidroxilas da celulose. Essas modificações conferem à carboximetilcelulose suas propriedades solúveis em água e suas características espessantes e estabilizantes.

Na fabricação de cerâmicos, CMC é frequentemente utilizada como um aditivo de ligação, agente de suspensão e modificador de reologia. Aqui estão algumas das aplicações e benefícios da CMC em cerâmicos:

- i- Agente de ligação: A CMC pode ser adicionada à composição cerâmica como um agente de ligação para melhorar a coesão das partículas. Ela ajuda a promover a adesão entre as partículas durante a compactação e sinterização, resultando em cerâmicos mais densos e com melhor resistência mecânica;
- ii- Modificador de reologia: A CMC é um eficiente modificador de reologia, o que significa que ela pode controlar e ajustar as características de escoamento da suspensão cerâmica. Ela ajuda a melhorar a estabilidade da suspensão, evitando a sedimentação das partículas e permitindo um melhor controle do processo de moldagem.
- iii- Aumento da plasticidade: A adição de CMC à massa cerâmica pode aumentar sua plasticidade, facilitando a moldagem e a formação de peças com detalhes complexos. Isso é particularmente útil em processos de conformação, como a extrusão de cerâmicas;

- iv- Redução de fissuras e empenamentos: A presença de CMC na composição cerâmica pode ajudar a reduzir a formação de rachaduras e empenamentos durante a secagem e sinterização. Ela atua como um agente de controle de secagem, auxiliando na redução da tensão interna e minimizando a ocorrência de defeitos.

A Laponita XLG, de formulação $H_{12}Li_2Mg_{16}Na_2O_{72}Si_{24}$, é um nano-silicato composto primordialmente de silicato de lítio e magnésio e sódio. Possui boa estabilidade térmica e é atóxico (Oliveira *et al.* 2019; Tomás *et al.* 2018; Wang *et al.* 2019). Essa característica reológica advém do formato de suas partículas em nano discos, com cargas de suas bordas diferentes de suas faces, que se empilham, gerando uma estrutura de castelo de cartas. Sob pressão, esta estrutura é desmanchada, facilitando o escoamento, e recuperada quando cessa a pressão, apresentando um comportamento pseudoplástico e tixotrópico, promovendo assim boa estabilidade estrutural e extrudabilidade para a impressão (Kustrowski *et al.* 2018; Oliveira *et al.* 2019; Suman *et al.* 2018; Tomás *et al.* 2018; Wang *et al.* 2019).

Neste trabalho, é proposto o desenvolvimento e caracterização de cerâmicas a base de Cordierita ($2Al_2O_3.5SiO_2.2MgO$) obtidas por DIW, envolvendo o estudo reológico de tintas cerâmicas ideais para a impressão 3D, manufaturadas a partir de matérias-primas elementares oriundos de pós de Al_2O_3 , SiO_2 e MgO de alta pureza.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Desenvolvimento de peças cerâmicas a base de Cordierita ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Si}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO}$) a partir da manufatura aditiva por extrusão, utilizando Laponita, Carboxi-metil-celulose (CMC) e Darvan como aditivo, avaliando o perfil térmico da sinteração, transformações de fases, fases cristalinas e propriedades físicas e mecânicas.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliação reológica da tinta cerâmica desenvolvida, demonstrando suas características para impressão.
- Caracterizações térmicas das cerâmicas manufaturadas
- Avaliação das fases cristalinas das cerâmicas obtidas visando identificar a sequência de cristalizações originárias da formação da fase cordierita.
- Avaliação das propriedades mecânicas dos corpos-de-prova sinterizados (dureza, módulo de elasticidade e resistência à compressão)

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Cerâmicas e propriedades mecânicas, térmicas e refratárias

3.1.1 Processamento Convencional

O processamento de cerâmicas envolve várias etapas, desde a preparação da matéria-prima até a fabricação do produto cerâmico final. O processo específico pode variar dependendo do tipo de cerâmica e da aplicação desejada (Oliveira *et al.* 2011).

O primeiro passo é a obtenção da matéria-prima, que pode incluir minerais, argilas, óxidos metálicos, fitas cerâmicas e outros materiais; ela é triturada e moída para obter partículas finas e uniformes (Oliveira *et al.* 2011). A granulometria é importante para garantir a homogeneidade da mistura. Os materiais moídos são misturados de acordo com a fórmula desejada para criar uma composição cerâmica específica e algumas vezes, aditivos, ligantes ou aglutinantes são adicionados para melhorar a plasticidade, a coesão e outras propriedades da mistura. A mistura é moldada na forma desejada por prensagem a seco, extrusão, prensagem a úmido, fundição ou outra técnica. As peças moldadas são secas para remover a umidade em uma atmosfera controlada para evitar rachaduras ou deformações. As peças secas são submetidas a altas temperaturas em fornos especiais durante um processo chamado de sinterização, onde as partículas cerâmicas se fundem e se ligam, consolidando a peça e conferindo-lhe a dureza e a resistência necessárias (Oliveira *et al.* 2015).

3.2. Processamento por 3D

O processamento de cerâmicas em 3D, também conhecido como fabricação aditiva de cerâmicas ou impressão 3D de cerâmicas, envolve a criação de objetos cerâmicos tridimensionais camada por camada, em vez dos métodos tradicionais de moldagem e queima. Este processo permite maior liberdade de design e a fabricação de geometrias complexas que seriam difíceis ou impossíveis de produzir usando métodos convencionais (Yossef *et al.* 2015).

O primeiro passo envolve a preparação da tinta cerâmica que será usada na impressão 3D. Essa tinta é uma suspensão de partículas cerâmicas finas em um meio líquido, que geralmente contém um aglutinante. Após a preparação a tinta é

carregada em uma seringa na impressora 3D especializada projetada para lidar com cerâmicas (Yossef *et al.* 2015). A impressora deposita camadas sucessivas da tinta cerâmica de acordo com o modelo 3D digital pré-programado. A deposição pode ser realizada de várias maneiras, como extrusão, estereolitografia ou jateamento de ligante. Após a impressão de cada camada, a tinta cerâmica precisa ser curada ou sinterizada para consolidar as partículas cerâmicas em uma estrutura sólida. A cura pode ser feita por meio de secagem em temperatura ambiente, enquanto a sinterização geralmente envolve o aquecimento das peças a altas temperaturas em fornos específicos. Após a sinterização, as peças passam por processos de polimento, acabamento superficial ou tratamento térmico adicional, dependendo dos requisitos de qualidade e aparência (Wolfes, 2015).

3.3. Cerâmicas a base de Alumina

3.3.1 Alumina

As cerâmicas à base de alumina são materiais cerâmicos que têm a alumina (óxido de alumínio, Al_2O_3) como componente principal. A alumina é um dos materiais cerâmicos mais amplamente utilizados devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas como dureza, resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência a corrosão, excelente isolante térmico e alta transparência óptica em certas faixas de comprimento de onda (Kumar *et al.* 2004).

3.3.2 Mulita

A mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) é um mineral de alumino-silicato com propriedades especiais que a tornam valiosa em aplicações cerâmicas e refratárias. As principais características das cerâmicas à base de mulita são a alta resistência à temperatura onde pode suportar temperaturas de até 1.700°C sem se deformar ou perder suas propriedades estruturais, a baixa expansão térmica que significa que elas mantêm sua forma e resistência mesmo quando submetidas a variações extremas de temperatura. Também destaca-se a boa resistência química onde é resistente a ataques químicos de substâncias ácidas e alcalinas, o que a torna adequada para ambientes corrosivos, a alta resistência mecânica tornando-os adequados para

aplicações que exigem força e durabilidade, como peças de fornos, cadinhos, elementos de aquecimento e isolamento térmico (Anggono *et al.* 2005).

3.3.3 Espinélio

As cerâmicas à base de espinélio são materiais cerâmicos que contêm espinélio (MgAl_2O_4), também conhecido como óxido de alumínio e magnésio, como componente principal. O espinélio é um mineral de óxido amplamente utilizado em várias aplicações devido às suas propriedades interessantes. As principais características das cerâmicas à base de espinélio são a alta dureza, resistência mecânica, resistência à corrosão o que o torna adequado para ambientes químicos corrosivos, bom isolamento elétrico, tornando-as úteis em componentes elétricos e eletrônicos, como isoladores, substratos de circuitos e componentes de alta frequência e boa condutividade térmica (Silva *et al.* 2013). Devido à sua estabilidade térmica, as cerâmicas à base de espinélio são usadas em aplicações de alta temperatura, como componentes de fornos, elementos de aquecimento, isolamento térmica em indústrias e em sistemas de exaustão veículos devido à sua capacidade de suportar altas temperaturas e resistência ao desgaste (Silva *et al.* 2013).

3.3.4 Cordierita

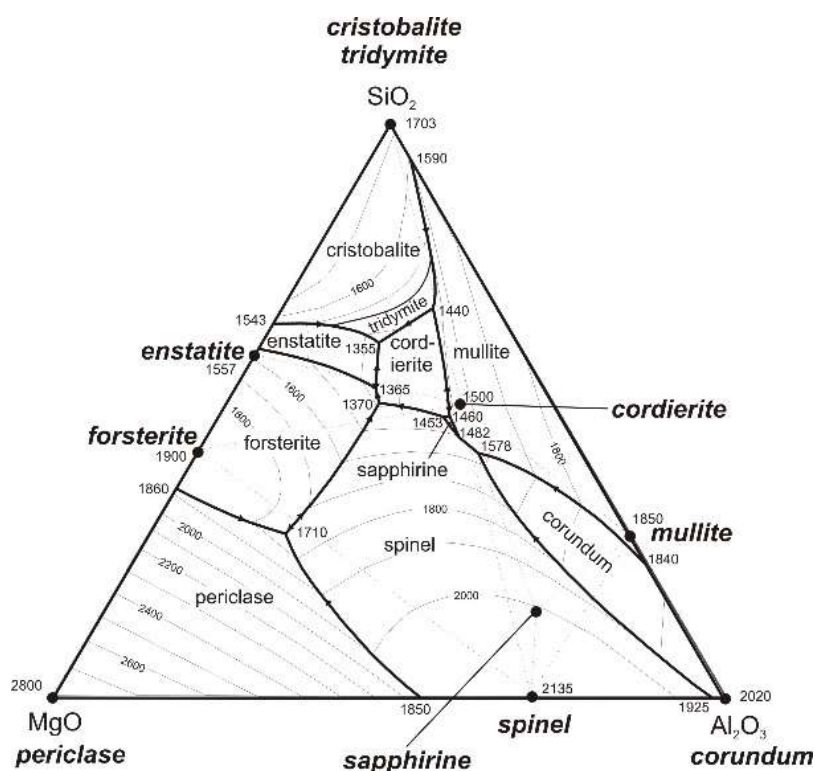
Os cerâmicos à base de cordierita, $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, são materiais cerâmicos que contêm a cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) como componente principal. A cordierita é um mineral silicato encontrado na natureza, mas também pode ser sintetizada em laboratório para uso em aplicações industriais (Garcia 2010).

Os cerâmicos à base de cordierita são conhecidos por suas excelentes propriedades térmicas, baixo coeficiente de expansão térmica e alta resistência ao choque térmico. Essas propriedades tornam os cerâmicos à base de cordierita amplamente utilizados em aplicações onde é necessário um material resistente a altas temperaturas e capaz de suportar mudanças rápidas de temperatura. Como exemplos temos os conversores catalíticos de gases de escape veículos

automotivos, isoladores térmicos em aplicações de alta temperatura, como isolamento de fornos, estufas e equipamentos de processamento industrial, pedras para forno de pizza e grelhas, devido à sua capacidade de resistir a altas temperaturas e choque térmico repetido, material isolante elétrico em aplicações de alta temperatura, onde a estabilidade térmica e a resistência elétrica são necessárias (Ferreira *et al.* 2021).

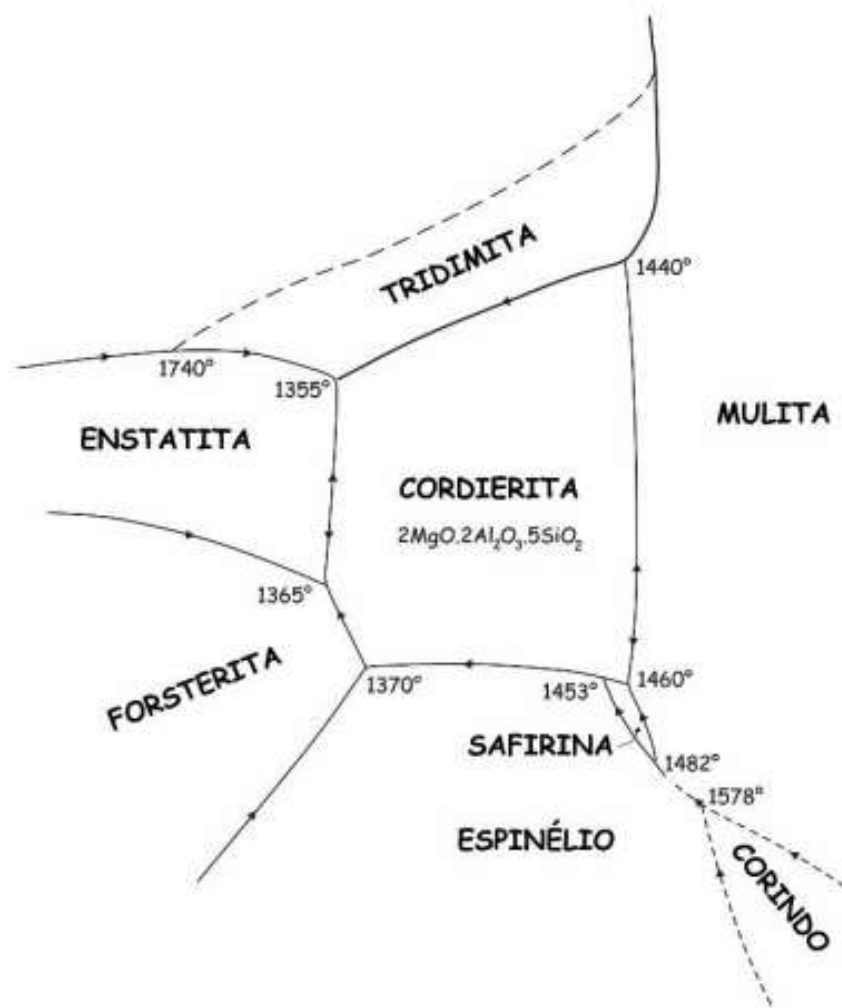
A Cordierita funde incongruentemente e sua zona de estabilidade no diagrama de equilíbrio de fases é delimitada por seis pontos eutéticos (Figura 1); consequentemente, corpos de Cordierita densos monofásicos são difíceis de obter por causa da estreita janela de sinterização e da presença comum de fases secundárias)

Figura 1 – O diagrama de fases do sistema $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: Ferreira, 2021.

Figura 2 - Zona de estabilidade da cordierita no diagrama de fases MgO-Al₂O₃-SiO₂



Fonte: [Ferreira 2021]

Tabela 1 - Resumo das temperaturas críticas de transformação de fases.

FASES CRISTALINAS	Temperatura Eutética °C	Composição %		
		MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Tridimita – Mulita – Cordierita	1440	9,5	22,5	68
Mulita – Safirina - Cordierita	1460	16	34,5	49,5
Safirina – Espinelio - Cordierita	1453	16,8	33,5	49,7
Espinelio – Forsterita - Cordierita	1370	25,7	22,5	51,8
Forsterita – Enstatita – Cordierita	1365	25	21	54
Enstatita – Tridimita - Cordierita	1355	20,1	17,9	62

Fonte: [Ferreira 2021]

3.4. Impressão 3D

3.4.1 Técnicas de impressão 3D

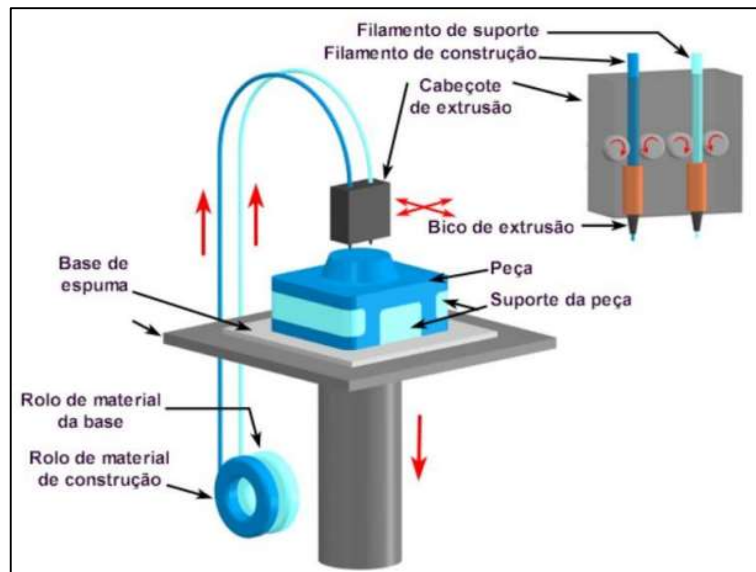
A manufatura aditiva, também conhecida como impressão 3D, é um processo de fabricação que envolve a construção de objetos tridimensionais camada por camada, adicionando material conforme necessário. É uma abordagem oposta à manufatura subtrativa tradicional, onde o material é removido para obter a forma desejada (Harsshit *et al.* 2021).

O processo de manufatura aditiva começa com a criação de um modelo digital do objeto que será produzido, geralmente por meio de software de modelagem 3D. Em seguida, esse modelo digital é fatiado em camadas finas e enviado para a impressora 3D (Harsshit *et al.* 2021).

Existem várias tecnologias diferentes de manufatura aditiva, cada uma com suas próprias características e métodos de impressão. Aqui estão alguns dos principais tipos de manufatura aditiva:

Modelagem de Deposição de Fusão (FDM): Também conhecido como Fused Filament Fabrication (FFF), é uma das tecnologias de impressão 3D mais comuns. Nesse processo, um filamento termoplástico é alimentado em uma extrusora que funde o material e deposita camadas sucessivas para construir o objeto (Faccio *et al.* 2021).

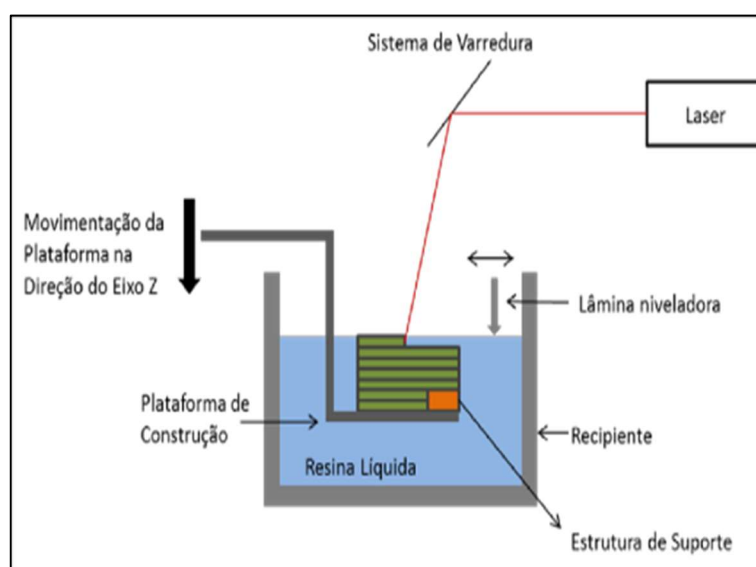
Figura 3 - Esquema de funcionamento da impressora



Fonte: Adaptado de Ichi 2010

Estereolitografia (SLA): Nessa técnica, um feixe de luz ultravioleta é usado para solidificar uma resina líquida fotossensível, camada por camada, para formar o objeto desejado. Uma plataforma de construção move-se para cima à medida que cada camada é solidificada (Vasconcelos *et al.* 2018).

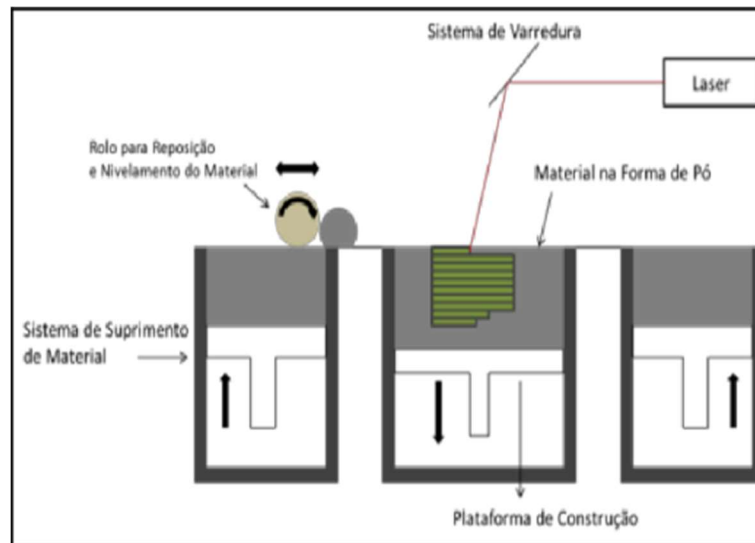
Figura 4 – Esquema de funcionamento da impressora SLA.



Fonte: Adaptado de Chua *et al.* 2010

Sinterização Seletiva à Laser (SLS): Nesse processo, um laser de alta potência é utilizado para fundir e solidificar camadas de material em pó, geralmente polímeros ou metais, para criar a geometria da peça desejada. A plataforma de construção é baixada gradualmente enquanto cada camada é formada (Volpato *et al.* 2007).

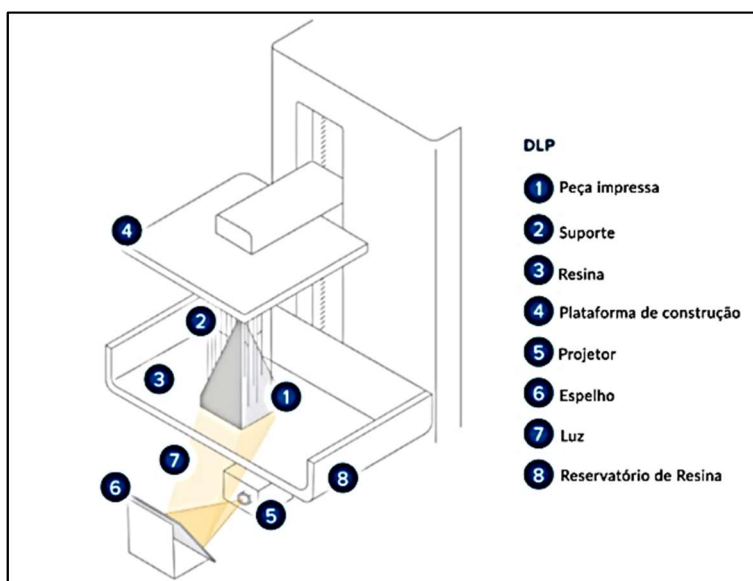
Figura 5 – Esquema de funcionamento da impressora SLS.



Fonte: Adaptado de Chua *et al.* 2010

Processamento Digital de Luz (DLP): Essa tecnologia é semelhante à SLA, mas utiliza uma fonte de luz projetada, como um projetor digital, para curar a resina fotossensível. O objeto é construído camada por camada à medida que a luz é projetada em uma plataforma de construção (Truxova *et al.* 2020).

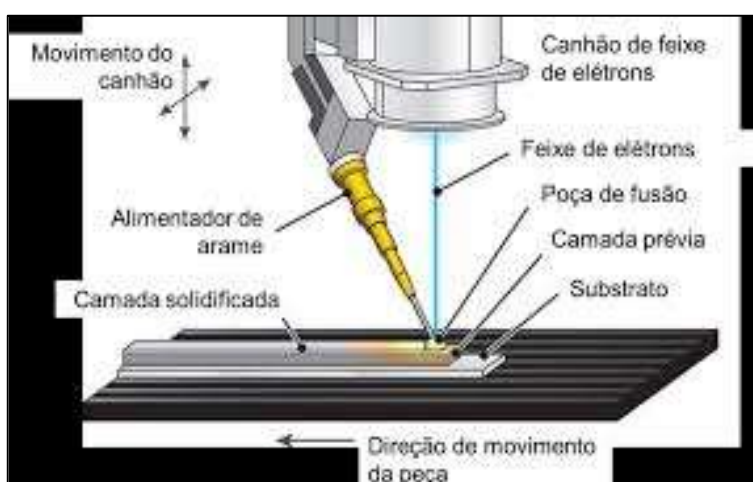
Figura 6 – Esquema de funcionamento da impressora DLP.



Fonte: Portela 2020

Usinagem por Feixe de Elétron (EBM): Essa técnica é usada para imprimir objetos metálicos. Um feixe de elétrons é direcionado para um leito de pó metálico, fundindo-o e solidificando-o camada por camada para criar o objeto final (Gibson *et al.* 2010).

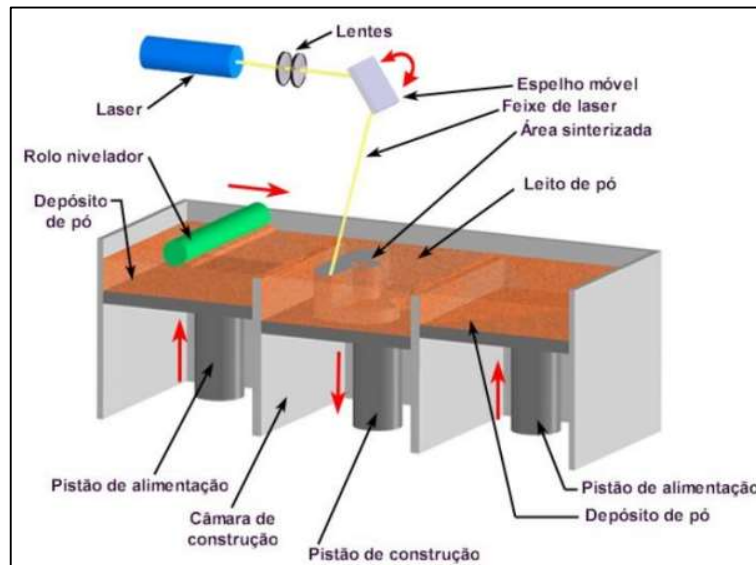
Figura 7 – Esquema de funcionamento da impressora EBM



Fonte: Sciaky Inc.

Sinterização à laser direta de metal (DMLS): Essa tecnologia é semelhante ao SLS, mas é usada para imprimir objetos metálicos. Um laser de alta potência é direcionado para fundir e solidificar camadas de pó metálico para criar o objeto desejado (Redwood *et al.* 2017).

Figura 8 – Esquema de funcionamento da impressora DMLS.



Fonte: Ichi 2010

3.4.2 Extrusão

3.4.2.1 Extrusão em cerâmicos

A extrusão é um processo de fabricação amplamente utilizado na indústria cerâmica para produzir peças cerâmicas com formas complexas e precisas. Neste processo, uma massa cerâmica é forçada através de uma matriz com um orifício em uma forma específica e segue alguns passos.

O primeiro passo é preparar a massa cerâmica, que é uma mistura de matérias-primas cerâmicas, água e, em alguns casos, aditivos. A composição da massa cerâmica depende do tipo de peça que será produzida. Após a preparação as matérias-primas cerâmicas são moídas para obter um pó fino. Isso ajuda a

melhorar a homogeneidade da massa cerâmica e a facilitar a extrusão. Depois é adicionado água à mistura de pó cerâmico para criar uma pasta úmida com distribuição uniforme de partículas cerâmicas e obter a consistência desejada (Reed *et al.* 1996).

A massa cerâmica preparada é alimentada em uma máquina de extrusão. A máquina de extrusão consiste em um cilindro que contém a massa cerâmica e um êmbolo que a empurra através de uma matriz com o formato desejado. A matriz pode ter diferentes formas para criar produtos cerâmicos variados, como tubos, telhas, tijolos, entre outros. As peças extrudadas são removidas da máquina e passam por um processo de secagem para remover a maior parte da umidade. Isso é importante para evitar deformações durante a etapa de queima. Já nesta etapa, as peças cerâmicas secas são colocadas em fornos e submetidas a altas temperaturas para sinterização, processo no qual as partículas cerâmicas se fundem e a peça cerâmica é consolidada em sua forma final. A temperatura e o ciclo de queima dependem do tipo de cerâmica e do produto final desejado. Após a queima, as peças cerâmicas podem ser submetidas a processos de acabamento, como esmaltação, se necessário, para melhorar a estética e a resistência (Ribeiro *et al.* 2003).

A extrusão em cerâmica é especialmente útil para a produção em massa de produtos com seções transversais uniformes e complexas, como tubos, telhas, tijolos, canos, e muitos outros. Ela oferece eficiência, precisão dimensional e versatilidade na produção de peças cerâmicas (Blackburn *et al.* 1992).

3.5. Características das tintas

A caracterização de tintas cerâmicas envolve a avaliação das propriedades e características dessas tintas para garantir sua qualidade e adequação para as aplicações desejadas. As técnicas de caracterização podem variar dependendo dos requisitos específicos do projeto e do tipo de tinta cerâmica (Dondi 2006).

A composição química da tinta cerâmica pode ser analisada usando técnicas como espectroscopia de absorção atômica ou espectrometria de massa. Isso ajuda a garantir que a tinta contenha os ingredientes necessários em quantidades

apropriadas. Já a densidade da tinta pode ser medida para garantir que ela tenha a consistência adequada para a aplicação desejada. A viscosidade é outra propriedade importante a ser avaliada, pois afeta a capacidade de aplicação da tinta. Testes de adesão avaliam a capacidade da tinta cerâmica de aderir a substratos específicos, como cerâmica, vidro ou metal e testes de coesão avaliam a força interna da tinta. A análise da distribuição de tamanho de partículas das cerâmicas na tinta pode influenciar suas propriedades reológicas e de aplicação (Dondi 2006).

3.5.1 Reologia

A reologia é o estudo da deformação e fluxo de matéria, ou seja, como os materiais respondem ao estresse aplicado a eles. Em materiais cerâmicos, a reologia é especialmente importante durante os processos de fabricação e processamento, pois afeta a manipulação, moldagem e propriedades finais dos produtos cerâmicos. Algumas características reológicas específicas em materiais cerâmicos incluem pseudoplasticidade, tixotropia e módulos de perda e armazenamento (Ortega *et al.* 1997).

3.5.2 Pseudoplasticidade

A pseudoplasticidade é uma propriedade reológica na qual a viscosidade aparente de um material diminui à medida que a taxa de cisalhamento (taxa de deformação) aumenta. Isso significa que o material fica mais fino e mais fluido quando é submetido a uma força de cisalhamento. É um comportamento comum em muitos materiais cerâmicos suspensos em líquidos, como pastas cerâmicas utilizadas na moldagem por injeção (Tomás *et al.* 2018).

3.5.3 Tixotropia

A tixotropia é outra propriedade reológica observada em alguns materiais, incluindo cerâmicos. Refere-se à capacidade de um material recuperar sua viscosidade original ao longo do tempo após ter sido submetido a um cisalhamento.

Em outras palavras, um material tixotrópico se torna mais fino quando agitado ou manipulado, mas lentamente recupera sua viscosidade original quando em repouso. Isso é importante em aplicações onde a estabilidade da suspensão é necessária, como em tintas cerâmicas ou revestimentos (Kustrowski *et al.* 2018).

3.5.4 Módulos de perda e armazenamento

Quando se estuda o comportamento reológico de materiais, é comum utilizar a análise de módulos de armazenamento (G') e módulos de perda (G''). Esses parâmetros são obtidos por meio de testes de reologia oscilatória, nos quais uma amostra é submetida a uma força de cisalhamento alternante (Suman *et al.* 2018).

O módulo de armazenamento (G') mede a capacidade do material de armazenar energia elástica sob deformação. Ele está relacionado à parte elástica da resposta do material e é importante para entender como o material se comporta quando uma força é aplicada e depois removida. Um valor mais alto de G' indica uma resposta mais rígida (Daguano *et al.*, 2022; Kustrowski *et al.*, 2018).

O módulo de perda (G'') mede a dissipação de energia durante o ciclo de deformação. Ele está relacionado à parte viscosa da resposta do material e reflete a capacidade do material de absorver e dissipar energia durante a deformação. Um valor mais alto de G'' indica uma resposta mais viscosa (Daguano *et al.*, 2022; Kustrowski *et al.*, 2018).

3.5.5 Hidrogel

Hidrogéis são materiais tridimensionais formados por uma rede de polímeros que possui a capacidade de reter grandes quantidades de água ou líquidos. Esses materiais são conhecidos por sua capacidade de absorção de água e sua estrutura que se assemelha a um gel. Os hidrogéis têm diversas aplicações devido às suas propriedades únicas (Rosiak *et al.* 1999).

3.5.6 Aditivos

3.5.6.1 Darvan 821A

O poliacrilato de amônio DARVAN 821-A é um agente dispersante recomendado principalmente para uso nos campos eletrônicos e de cerâmica especial, onde um baixo teor de refrigerante é necessário. Suas moléculas são carregadas negativamente ao longo de seu comprimento. Eles se ligam às partículas de laponita e fazem com que elas se repelem (Wang *et al.* 2021).

3.5.6.2 CMC (Carboxi-Metil-celulose) $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

A estrutura química da carboximetilcelulose consiste em repetições de unidades de glicose modificadas, nas quais os grupos carboximetil ($-\text{CH}_2-\text{COOH}$) estão ligados às posições hidroxilas da celulose. Na fabricação de cerâmicos, é usado como um aditivo de ligação melhorando a coesão das partículas, agente de suspensão e modificador de reologia controlando e ajustando as características de escoamento da suspensão. A adição de CMC à massa cerâmica pode aumentar sua plasticidade, facilitando a moldagem e a formação de peças com detalhes complexos. Isso é particularmente útil em processos de conformação, como a extrusão de cerâmicas e ainda ajudar a reduzir a formação de rachaduras e empenamentos durante a secagem e sinterização. A incorporação de CMC em cerâmicos pode melhorar as propriedades mecânicas, como resistência à flexão, dureza e tenacidade. Isso ocorre devido à melhoria da coesão e compactação das partículas cerâmicas durante a formação e sinterização (Lima 1991).

3.5.6.3 Laponita

A Laponita XLG, de formulação $\text{H}_{12}\text{Li}_2\text{Mg}_{16}\text{Na}_2\text{O}_{72}\text{Si}_{24}$, é um nano-silicato composto primordialmente de silicato de lítio e magnésio e sódio. Possui boa estabilidade térmica e é atóxico (ASTM C1327-15; Oliver *et al.* 1992; Shimadza 2009). Essa característica reológica advém do formato de suas partículas em nano discos, com cargas de suas bordas diferentes de suas faces, que se empilham,

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

3.6. Condutividade térmica

A condutividade térmica é uma propriedade física de um material que descreve sua capacidade de conduzir calor. Ela é uma medida da taxa na qual o calor se propaga através de um material quando existe uma diferença de temperatura entre duas extremidades desse material. A condutividade térmica é uma propriedade importante em diversas aplicações, especialmente na engenharia e na ciência dos materiais (Incropera 2007).

A unidade de medida da condutividade térmica no Sistema Internacional (SI) é o Watt por metro por kelvin ($\text{W/m}\cdot\text{K}$). Isso significa que a condutividade térmica é medida em watts (unidade de potência) por metro (unidade de comprimento) por Kelvin (unidade de temperatura). Quanto maior a condutividade térmica de um material, mais eficiente ele é na condução de calor (Incropera 2007).

A condutividade térmica pode variar significativamente de um material para outro. Alguns materiais, como metais, têm condutividades térmicas muito altas, o que os torna excelentes condutores de calor. Por outro lado, materiais isolantes, como madeira, plástico e materiais de isolamento térmico, têm condutividades térmicas baixas, o que os torna ineficientes na condução de calor (Frota *et al.* 2005; Givoni *et al.* 1976).

3.6.1 Condutividade Térmica em Cerâmicos

A condutividade térmica em cerâmicos varia significativamente dependendo do tipo específico de cerâmica, sua composição, estrutura e densidade. Geralmente, os cerâmicos são conhecidos por terem condutividades térmicas mais baixas em comparação com os metais, o que os torna bons isolantes térmicos em

muitas aplicações. No entanto, existem cerâmicos com condutividades térmicas mais altas, especialmente cerâmicos técnicos ou cerâmicos avançados (Vivaldini *et al.* 2014).

A condutividade térmica de cerâmicos pode variar substancialmente dependendo da composição química do material. Como cerâmicos à base de óxido de alumínio geralmente têm condutividades térmicas mais altas do que cerâmicos à base de dióxido de silício por exemplo (Vivaldini *et al.* 2014).

A microestrutura do cerâmico desempenha um papel crítico na determinação de sua condutividade térmica, visto que cerâmicos com estruturas cristalinas bem organizadas tendem a ter condutividades térmicas mais altas quando comparados com cerâmicos com microestruturas desordenadas ou porosas (Vivaldini *et al.* 2014).

A densidade do cerâmico também afeta sua condutividade térmica visto que cerâmicos densos tendem a ter condutividades térmicas mais altas do que cerâmicos porosos ou com baixa densidade (Frota *et al.* 2005).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Neste trabalho, foram utilizadas matérias-primas de alta pureza de três óxidos principais: Óxidos de alumínio (Al_2O_3), óxido de silício (SiO_2) e óxido de magnésio (MgO) em proporções otimizadas para formação estequiométrica da Cordierita. Além disso, nanossilicato de laponita foi aplicado na mistura. As características gerais destes materiais são apresentadas na Tabela 2: Além dos pós de Al_2O_3 , SiO_2 , MgO e Nanossilicato de laponita XLG (BYK/ColormixLtd. Brasil) outros materiais foram utilizados na composição da tinta cerâmica, são eles: Darvan 821A, CMC, água deionizada e álcool etílico. Além das matérias-primas foram utilizados os insumos, de seringas descartáveis de 10 ml com conexão Luer lock (Descarpack, Brasil), acopladas com pontas de bico cônicas de 630 μm de diâmetro interno (22G) (Nordson EFD, EUA).

Para melhorar a extrudabilidade e a estabilidade estrutural da tinta, adicionou-se Laponita XLG (BYK/Colormix Ltda. Brasil), um nano silicato em pó, modificador reológico e formador de gel, à solução aquosa CMC na proporção de 44,4% v/v com água deionizada. Como agente dispersante na tinta, foi utilizado o Darvan 821A.

Tabela 2 - Resumo das características da matéria-prima em pó utilizadas nesse estudo (dados dos fabricantes).

	Al_2O_3 (Almatis)	SiO_2 (Fluka 83340)	MgO (687 Vetec)	Laponita (BYK)
Al_2O_3 (%)	99,8	-	-	
SiO_2 (%)	0,015	99,7	-	59,5
MgO (%)	0,040	-	95,0	27,5
Li_2O (%)	-	-	-	0,8
Na_2O (%)	0,03	-	-	2,8
Tamanho de partícula (μm)	0,5	>230 mesh	N.A.	$\varnothing$ 0,025 e 0,001
Densidade (g/cm^3)	2,24	2,65	3,58	2,53

4.2. Métodos

A Figura 9 apresenta de forma detalhada as etapas metodológicas que serão utilizadas, seguindo o fluxograma de desenvolvimento dos corpos de prova impressos via Robocasting, desde a fase de desenvolvimento da tinta cerâmica até a análise dos resultados obtidos na caracterização dos materiais.

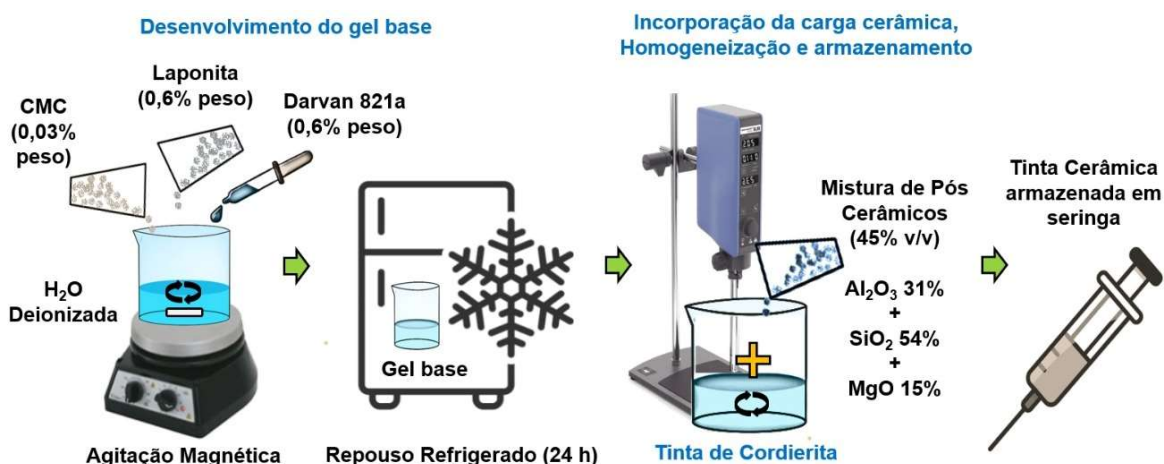


Figura 9 - Fluxograma de desenvolvimento das tintas cerâmica de cordierita, além de posteriores etapas e caracterizações.

4.2.1 Formulação das tintas

Os pós de Al₂O₃, SiO₂ e MgO foram utilizados como carga cerâmica. Carboximetilcelulose 44% v/v em solução em água deionizada foi usado como carregador para garantir a boa printabilidade da pasta. Nanossilicato de laponita XLG (BYK/Colormix Ltd. Brasil) foi utilizado como modificador reológico. O Darvan821 foi utilizado como agente dispersante na pasta cerâmica.

Os pós de alumina, sílica e magnésia foram misturados na proporção de 31% Al₂O₃, 54% SiO₂ e 15% MgO, e homogeneizados em misturador (Fisatom modelo 711SS) utilizando jarros contendo esferas de alumina sinterizada, utilizando álcool etílico à 300 rpm por 24h. Após essa etapa, a suspensão foi secada a 100°C por 24 horas e peneiradas em malha 125 µm.

As tintas CMC-Laponite foram preparadas, dispersando 7,5 g de Laponita XLG em 100 mL de solução de CMC (44% v/v em água deionizada) sob agitação magnética, realizada por aproximadamente 20 min, em seguida, a tinta foi degaseificada por centrifugação a 200 rpm por 20 min (HANIL-Scientific Inc., supra 22K, Korea) e então mantida sobre repouso refrigerado ($8\pm 0,5^{\circ}\text{C}$) por 24h.

Posteriormente, as tintas CMC-Laponite que se encontravam em forma de gel translucido, incorporamos os respectivos pós cerâmicos de Al_2O_3 , SiO_2 e MgO (31% v/v ou 68,3% em peso) na tinta, que atua como carregador. As suspensões coloidais dos pós, junto com a adição 2% v/v do agente dispersante Darvan821A foram homogeneizadas em um ultraturrax (IKA, modelo T25 digital, China) por 20 min.

4.2.2 Processamento e caracterização da tinta cerâmica

O desenvolvimento da tinta de Cordierita iniciou-se com a adição gradativa da carga de sólidos cerâmicos (precursores em pó de uma mistura de alumina, sílica e magnésia) em um determinado volume de água deionizada. Foram misturados inicialmente de forma manual com uma baqueta de vidro em um Becker até que foi evidenciado o engrossamento da mistura e apresentação de um comportamento dilatante, enrijecendo a mistura com a aplicação de tensão ao misturar, no patamar de 45 vol.% de carga sólida. Então a mistura foi fracionada em 4 partes, uma mantendo-se sem demais aditivos e as demais recebendo pequenas adições do agente dispersante Darvan 821A, nas respectivas proporções de 0,3%, 0,6% e 0,9% em peso baseado na carga de sólidos de Darvan.

As caracterizações reológicas foram realizadas para avaliar o comportamento das tintas cerâmicas à base de componentes necessários para formação de Cordierita onde utilizou-se o Reômetro rotacional Kinexus Pro+ (Netzsch, Germany) para realizar todos os testes, em triplicata e a temperatura ambiente, com geometrias de prato-prato de 20 mm com gap de 0,5 mm para os ensaios oscilatórios, como a varredura de amplitude, e cone-prato de 40 mm com gap de 0,15 mm para ensaios rotativos de curvas de viscosidade. Para obtenção das curvas de viscosidade, foi utilizada a faixa de taxa de cisalhamento de 0,01 a

100 s⁻¹ como parâmetro. Enquanto para os ensaios de varredura de amplitude, utilizou-se uma frequência angular constante de 10 rad/s.

4.2.3 Impressão 3D Via Robocasting

Para a fabricação de camadas cruzadas, uma impressora 3D da técnica Robocasting (DIW) de código aberto baseada em RepRap foi usada com o cabeçote de extrusão de seringa iCan-X (iCan, Campinas-SP, Brasil), representada na Figura 10. A tinta foi carregada em seringas descartáveis de 10 ml com conexão Luer lock (Descarpack, Brasil). Foram utilizadas pontas de bico cônicas de 630 µm de diâmetro (22G) (Nordson EFD, EUA), Conforme ilustrado na Figura 11. A velocidade de impressão empregada foi 10 mm/s, e estratégia de deposição de filamentos sem lacunas de ar entre filamentos nas três dimensões.

As amostras foram impressas em temperatura ambiente de 25°C, com 60~65% de umidade relativa do ar, adotando a estratégia de deposição de camadas superpostas e todas com estratégia de deposição de camadas cruzadas a 90°. Ao final da impressão das amostras (n=6/Tinta), as mesmas foram secas em estufa a 40°C por 48h. Os detalhes da geometria, e da estratégia de impressão são fornecidos na Figura 12.

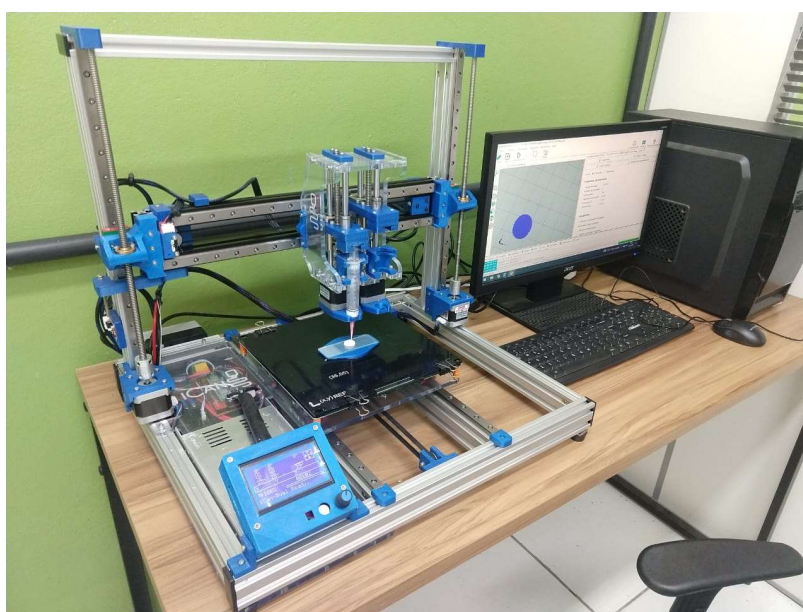


Figura 10 - Impressora 3D por Robocasting (DIW) iCan-X em uso

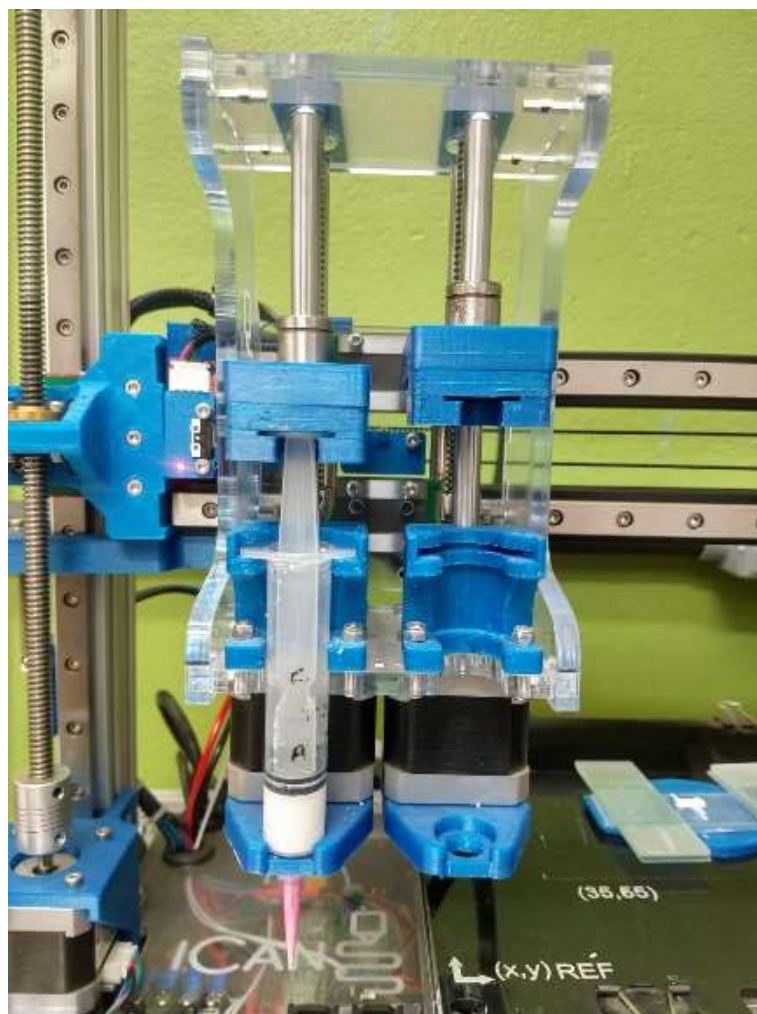


Figura 11 - Detalhe da seringa de 10ml com bico cônico (22G) preenchida com tinta cerâmica.

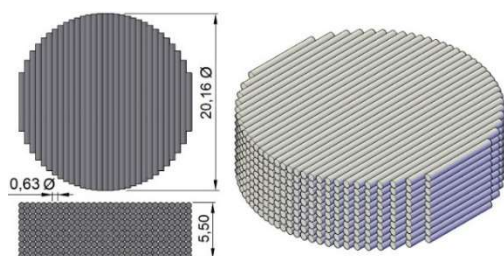
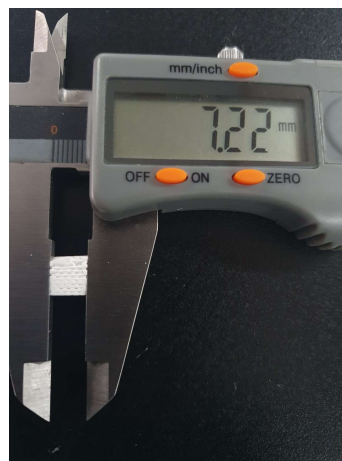
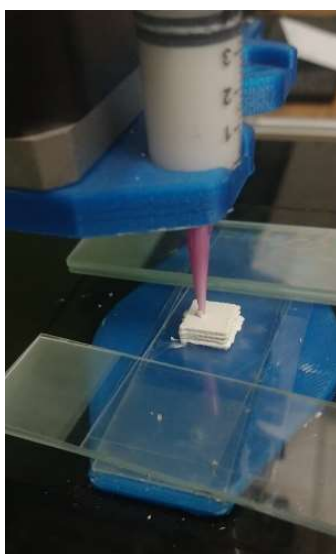
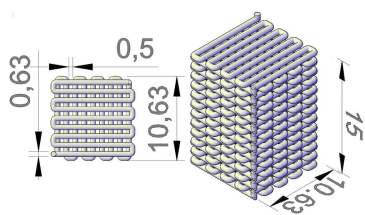
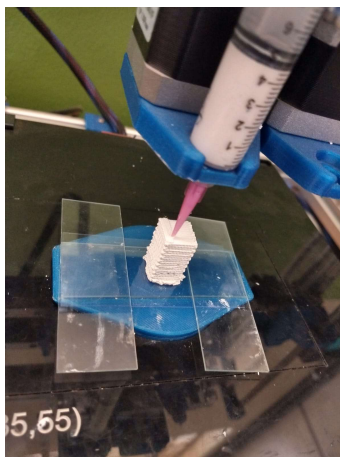
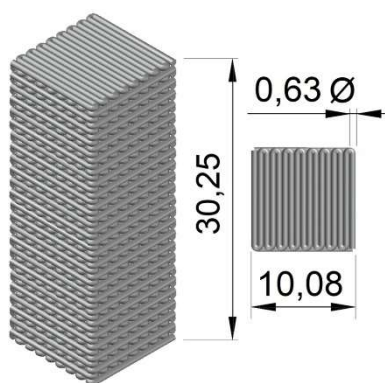


Figura 12 - Lay-out da disposição de camadas adotada para impressão de peças de cordierita por Robocasting.

A Figura 13 mostra imagens obtidas por câmera digital, representativas de uma das geometrias criadas (corpo a verde) e após sinterização, respectivamente.

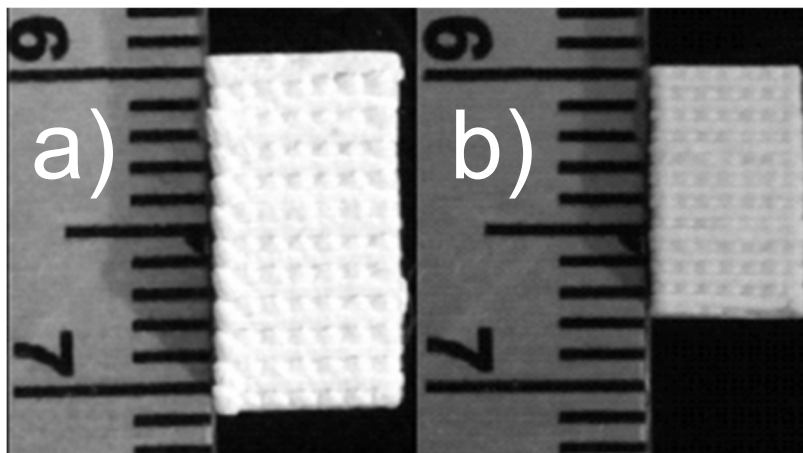


Figura 13 - Amostras impressas em 3D por Robocasting: a) amostra verde; b) amostra sinterizada à 1425°C/2h.

As estruturas impressas a verde foram removidas manualmente da plataforma de impressão após a secagem, embora ainda frágeis, sendo evitado o manuseio desnecessário e impactos. Em seguida as amostras passaram pela etapa de *debinding*, onde a tinta e os aditivos orgânicos foram removidos durante um estágio de desvinculação gradual para evitar trincamentos nas amostras ao aquecermos a mesma numa baixa taxa de aquecimento até temperaturas acima da evaporação desses compostos.

As amostras tiveram seu *debinding* realizado à 1100°C, usando uma taxa de aquecimento de 1°C/min, e então resfriadas dentro do forno a uma taxa de 5°C/min, passando a serem referidas como amostras pré-sinterizadas, visto que após esse aquecimento a temperaturas próximas de sinterização já ocorre um ligeiro ganho de resistência mecânica para as amostras.

Amostras pré-sinterizadas foram efetivamente sinterizadas no forno com resistência de MoSi₂ (modelo ME-1800, marca FORTELAB), indo da temperatura ambiente até 600°C em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, então até temperaturas de 1200°C e 1425 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min com um patamar de 120 min. Então resfriado até temperatura ambiente numa taxa de 5 °C/min.

4.2.4 Caracterizações Físicas

Seguindo as recomendações da norma ASTM C20-2017, a densidade aparente das amostras sinterizadas foi avaliada pelo método de Arquimedes, em água destilada a temperatura ambiente. Ao correlacionar-se a densidade aparente obtida com a densidade teórica das amostras, estimamos a densidade relativa. Os valores teóricos das massas específicas foram determinados pela regra da mistura, considerando a seguinte proporção 31%wt Al_2O_3 ($\rho=2,24 \text{ g/cm}^3$), 54%wt SiO_2 ($\rho=2,65 \text{ g/cm}^3$) e 15%wt MgO ($\rho=3,58 \text{ g/cm}^3$).

Para determinar a densidade relativa das amostras sinterizadas, utilizou-se o princípio de Arquimedes, empregando uma balança de precisão (modelo Ohaus Discovery, com precisão de $1 \times 10^{-4} \text{ g}$). A densidade aparente foi medida e posteriormente correlacionada com a densidade teórica dos scaffolds.

Para caracterização microestrutural, difração de raios X foi realizada nas amostras (amostras à verde e amostras sinterizadas), utilizando difratômetro Panalytical (Empyrean, MalvernPANalytical, Reino Unido), tubo $\text{Cu-K}\alpha$, com o software X'pert-Highscore (Phillips) e o banco de dados nos arquivos ICDD, como suporte para identificação e quantificação das fases cristalinas. O experimento foi realizado na faixa 2θ de $10-90^\circ$, com um passo angular de $0,01^\circ/\text{s}$ e taxa de varredura de 100 s.

4.2.5 Análise térmica de termogravimetria (TGA) e Calorimetria exploradora diferencial (DSC)

Análise térmica de termogravimetria (TGA) e ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados no equipamento (NETZSCH STA 409 PC/PG), Figura 14, usando um microcadinho de alumina na taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1200°C em atmosfera de nitrogênio na taxa de 1 ml/min. durante todo o tratamento térmico.



Figura 14 - Equipamento (analisador térmico) utilizado nos experimentos

4.2.6 Dilatometria

Com o objetivo de se determinar o comportamento térmico das tintas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ durante a sinterização, os ensaios dilatométricos foram realizados complementarmente as análises de TGA/DSC, utilizado o dilatômetro (Netzsch DIL 402 C) Figura 15.a), de acordo com os dados da Tabela 3, em atmosfera de nitrogênio na taxa de 1 ml/min. Após a sinterização a amostra foi reconduzida a um novo ensaio dilatométrico utilizando os parâmetros similares aos já citados, visando a determinação do coeficiente de expansão térmica do material. A Figura 15.b) mostra em detalhe a amostra acomodada no dilatômetro momentos antes de iniciar o experimento.

Tabela 3 - Ciclo dilatométrico utilizado nas amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$

Temperatura	Taxa de Aquecimento	Patamar
25°C - 300°C	1°C/min	60 min
300°C – 600°C	1°C/min	60 min
600°C – 1400°C	2°C/min	120min



Figura 15 - a) Dilatômetro Netzsch DIL 402 C utilizado neste trabalho, b) Detalhe da acomodação da amostra para realização da dilatometria.

4.2.7 Análise preliminar da integridade dos filamentos

A análise das características superficiais das peças impressas (a verde e após sinterização) foi realizada neste estudo. Para tanto, utilizou-se microscópio óptico (BX51M, Olympus, Tokyo, Japão), Figura 16, com lente de aumento de 50x e câmera digital.



Figura 16 – Microscópio Óptico (BX51M, Olympus)

4.2.8 Preparação superficial das amostras para caracterização

Uma das superfícies de cada amostra sinterizada foi preparada para análise por microscopia eletrônica de varredura. Para isso, a superfície foi lixada com lixa diamantada de 45→15→6 µm e polida com suspensão de diamante de 3→1µm utilizando politriz automática ECOMET (Buehler, Alemanha). Após a preparação, as amostras foram atacadas termicamente a 1350°C por 15 min para revelação microestrutural. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura FEG-SEM TESCAN MIRA3 (República Checa) operando em 20kV. Nas superfícies das amostras sinterizadas, foram realizadas análises químicas por EDS para corroborar com os resultados da difração de raios-X.

4.2.9 Propriedades Mecânicas (Dureza Vickers, nanodureza e Módulo de elasticidade)

Um Durômetro (Modelo TIME F1000, China) com indentador Vickers foi usado, aplicando-se carga de 9,8 N por 30s para determinar a microdureza Vickers (HV) pelo método de indentação (ASTM C1327-15), realizando 25 indentações em cada amostra, conforme Equação (1):

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

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

Para realizar as nanoindentações na superfície de amostras polidas, com carga à 1960 mN e com profundidade máxima de penetração configurada para 10 µm, foi utilizado o ultra microdurômetro (Shimadzu, modelo DUH – 211S, Japão), dotado de um penetrador de diamante Berkovich, tipo piramidal triangular de 115° (SHIMADZU *Instruction Manual*, 2009). Para evitar maiores variações e erros associados a porosidade, foi tomado um cuidado adicional para realizar as indentações em regiões do material livre de poros.

O modulo de elasticidade (módulo de Young) foi calculado usando o modelo de Oliver e Pharr (1992 e 2004). O valor dado é a média de cinco nanoindentações por carga escolhida e o erro é o desvio padrão.

A nanodureza Vickers HV pode ser estimada à medida que é correlacionada a dureza de indentação (H_{it}) com penetrador Berkovich, por meio da Equação (2):

$$HV^* = 0.0925 H_{it} \quad (2)$$

A resistência à deformação permanente, H_{it} (mN/ μm^2), pode ser obtida na Equação (3).

$$H_{it} = \frac{F_{max}}{A_p} \quad (3)$$

Onde a carga máxima é F_{max} e a área de contato projetada é A_p pode ser calculada com o uso da Equação (4).

$$A_p = 24.5 \times [h_{max} - 0.75 (h_{max} - h_r)]^2 \quad (4)$$

Onde a profundidade máxima de indentação é h_{max} (μm), e h_r é a intersecção entre a curva de carregamento e uma linha tangente da força máxima com o eixo horizontal em relação à profundidade de penetração (μm).

O modulo de indentação (E_{it}) é análogo ao modulo de Young, podendo ser estimado a partir da Equação (5):

$$E_{it} = \frac{1 - (v_s)^2}{\left(\frac{S \sqrt{\pi}}{2 A_p}\right) - \left(\frac{1 - (v_i)^2}{E_i}\right)} \quad (5)$$

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

4.2.10 Ensaio de compressão

Ensaio de compressão foram realizados, em caráter preliminar, em amostras de medidas 7,5 x 7,5 x 8 mm. Nessa etapa de caracterização, utilizou-se

a Máquina de Ensaio Universal EMIC, Modelo DL 2000, com célula de carga de 5 kN, Figura 17, com velocidade de carregamento 1mm/s. A Figura 18 apresenta os detalhes do equipamento.



Figura 17 - Máquina Universal de Ensaio Mecânica, Fabricante: EMIC

Série: 23, Modelo: DL2000, Capacidade: 20kN.

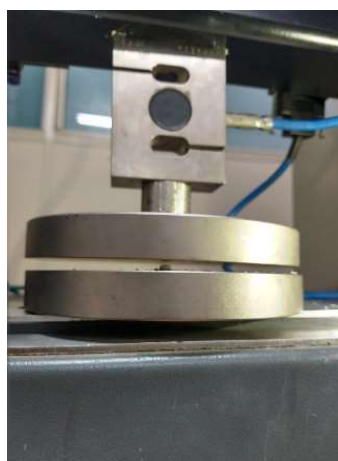


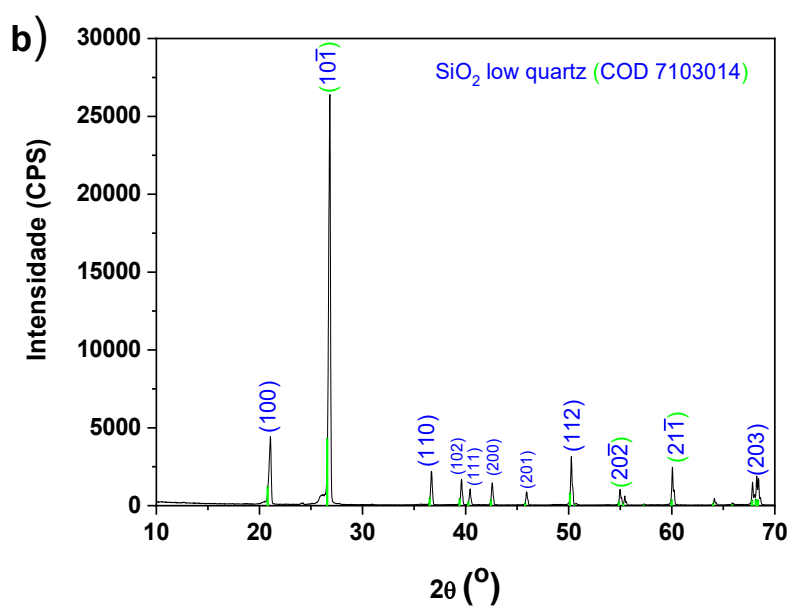
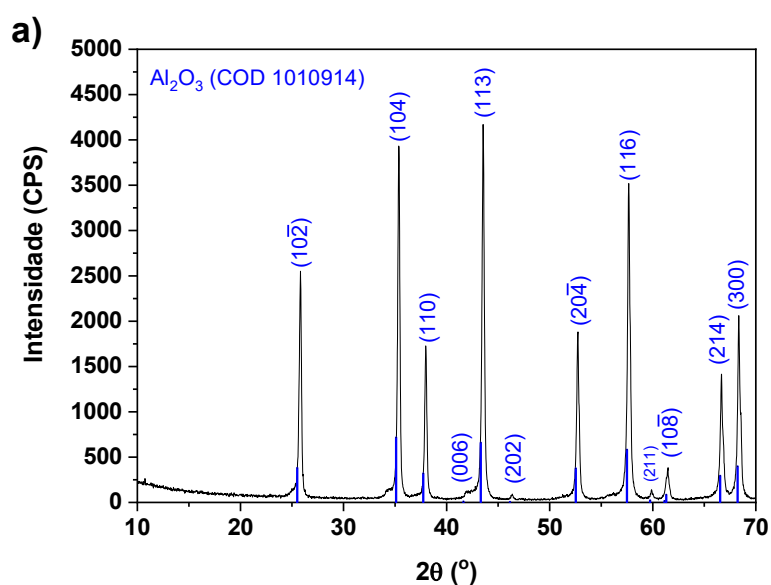
Figura 18 - Detalhes do ensaio de compressão

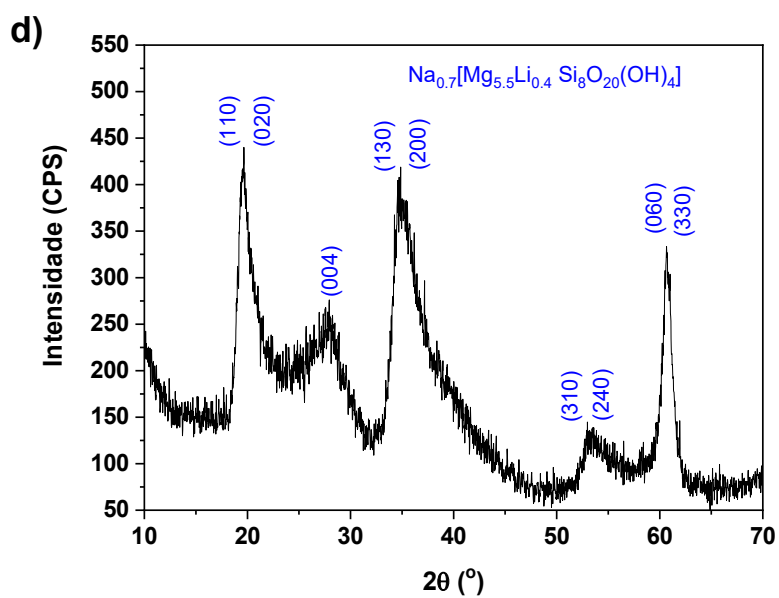
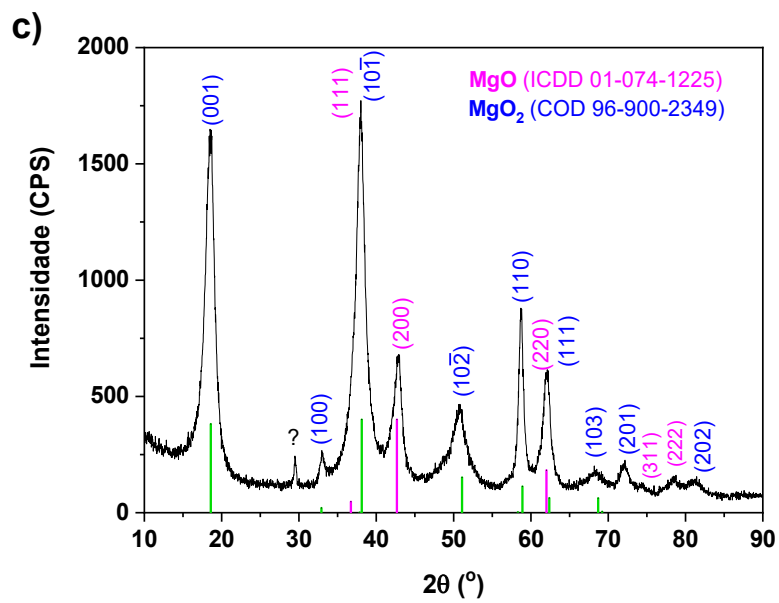
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização das matérias-primas

5.1.1 Difração de Raios X

A Figura 19.(a, b e c) apresenta os resultados de difração de raio-X dos pós comerciais utilizadas na composição da cordierita, enquanto a figura 19.d) representa a difração de raio-X da laponita e a Figura 19.e) apresenta o difratograma das misturas dos pós.





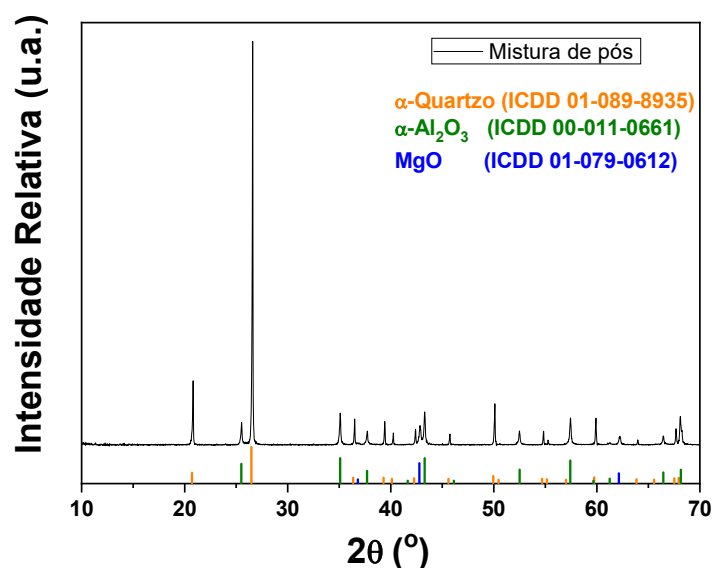


Figura 19 - Difratogramas de Raios-X das matérias-primas utilizadas nesse trabalho

Os resultados apresentados na Figura 19 indicam que as matérias-primas utilizadas neste trabalho são de alta pureza e possuem composição química coerente com as exigências estequiométricas do composto a ser formado com fases cristalinas prometidas pelos fabricantes. A α -Alumina é a única fase cristalina observada na Figura 19 a). É importante notar que a sílica (SiO₂, Fig 19.b) utilizada neste trabalho possui alta cristalinidade e a forma cristalina do quartzo, a qual possui suas próprias peculiaridades e estabilidade, cristalográfica, e uma temperatura de fusão bem definida, o que pode vir a afetar no processo de formação da cordierita. O pó de magnésia, ou óxido de magnésio, apresenta duas fases cristalinas, uma estável e uma metaestável (MgO e MgO₂), porém sua pequena participação na composição química da cordierita, não deve interferir significativamente no processo de cristalização. O Nanosilicato de laponita apresentou o baixo grau de cristalinidade porém os picos cristalinos são representativos da fase prometida e portanto estão de acordo com a proposta química da mistura de pós proposta nesse trabalho.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 20~23 apresentam micrografias de MEV com as características morfológicas iniciais das matérias-primas.

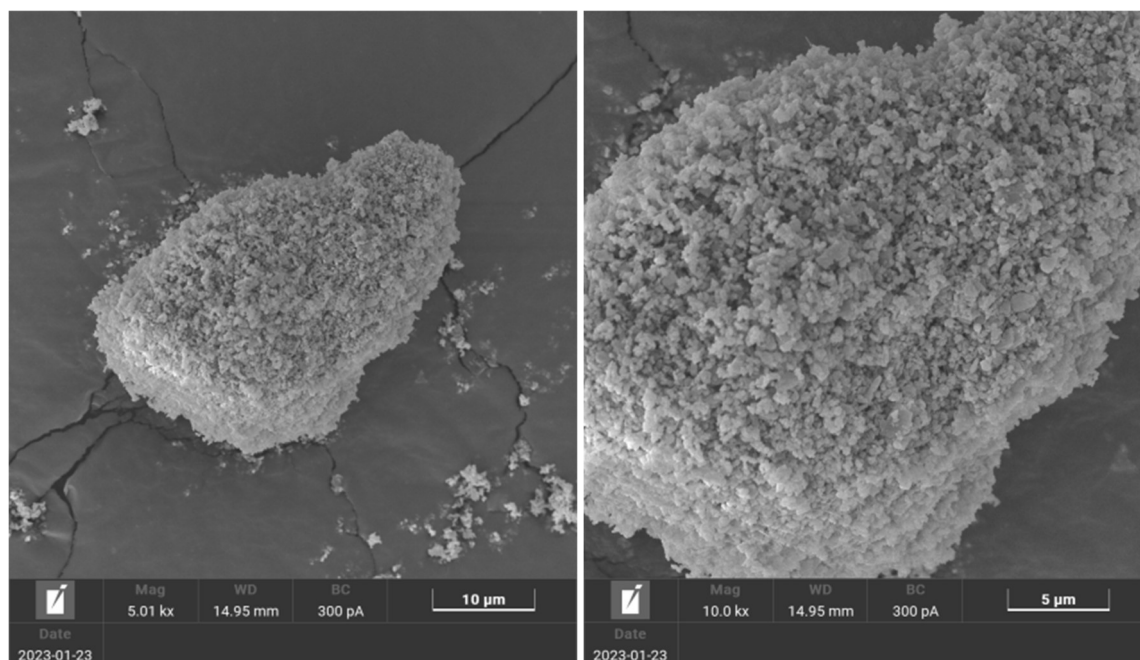


Figura 20 - MEV das partículas de Alumina (Al_2O_3)

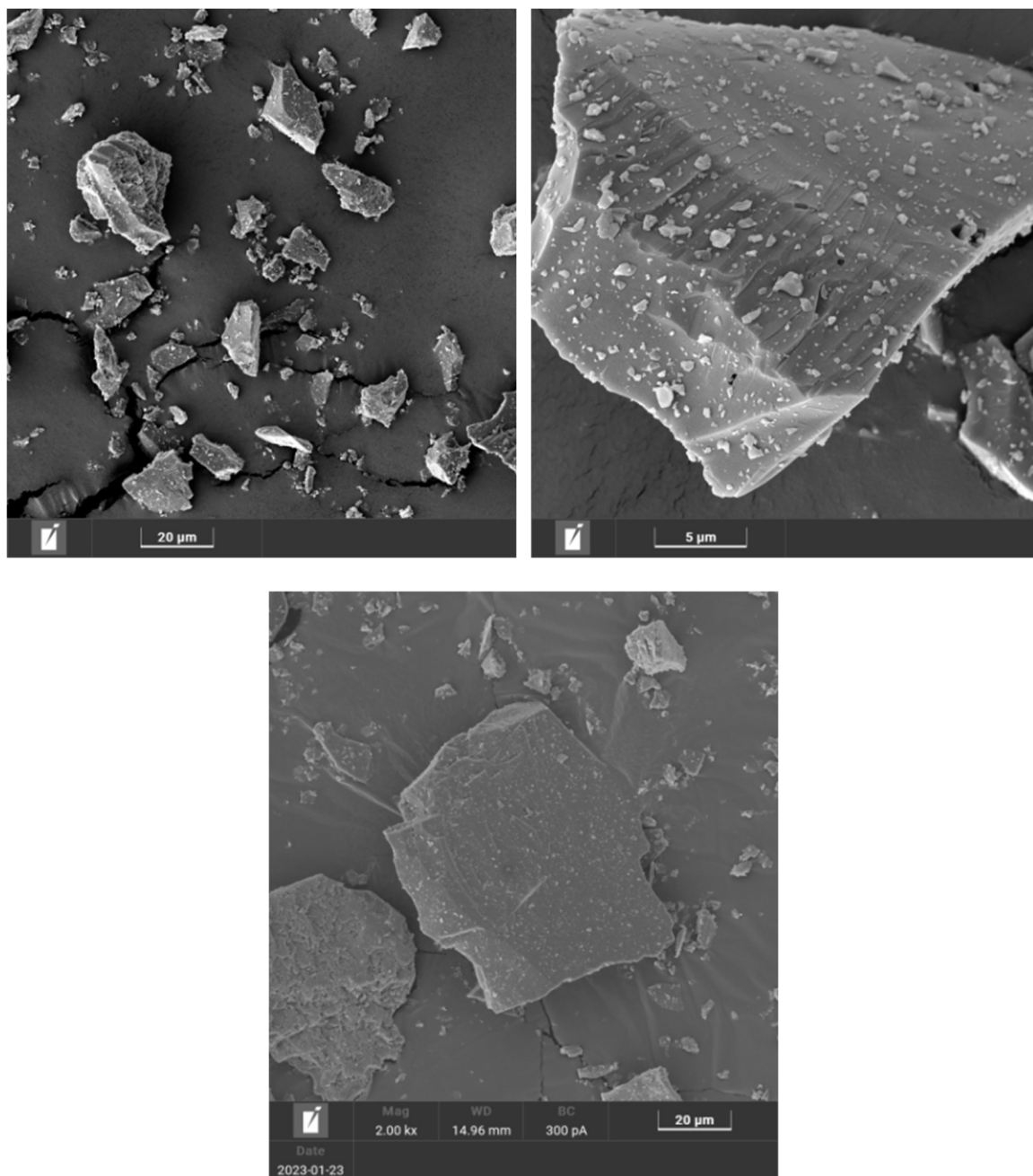


Figura 21 - MEV das partículas de Sílica (SiO_2)

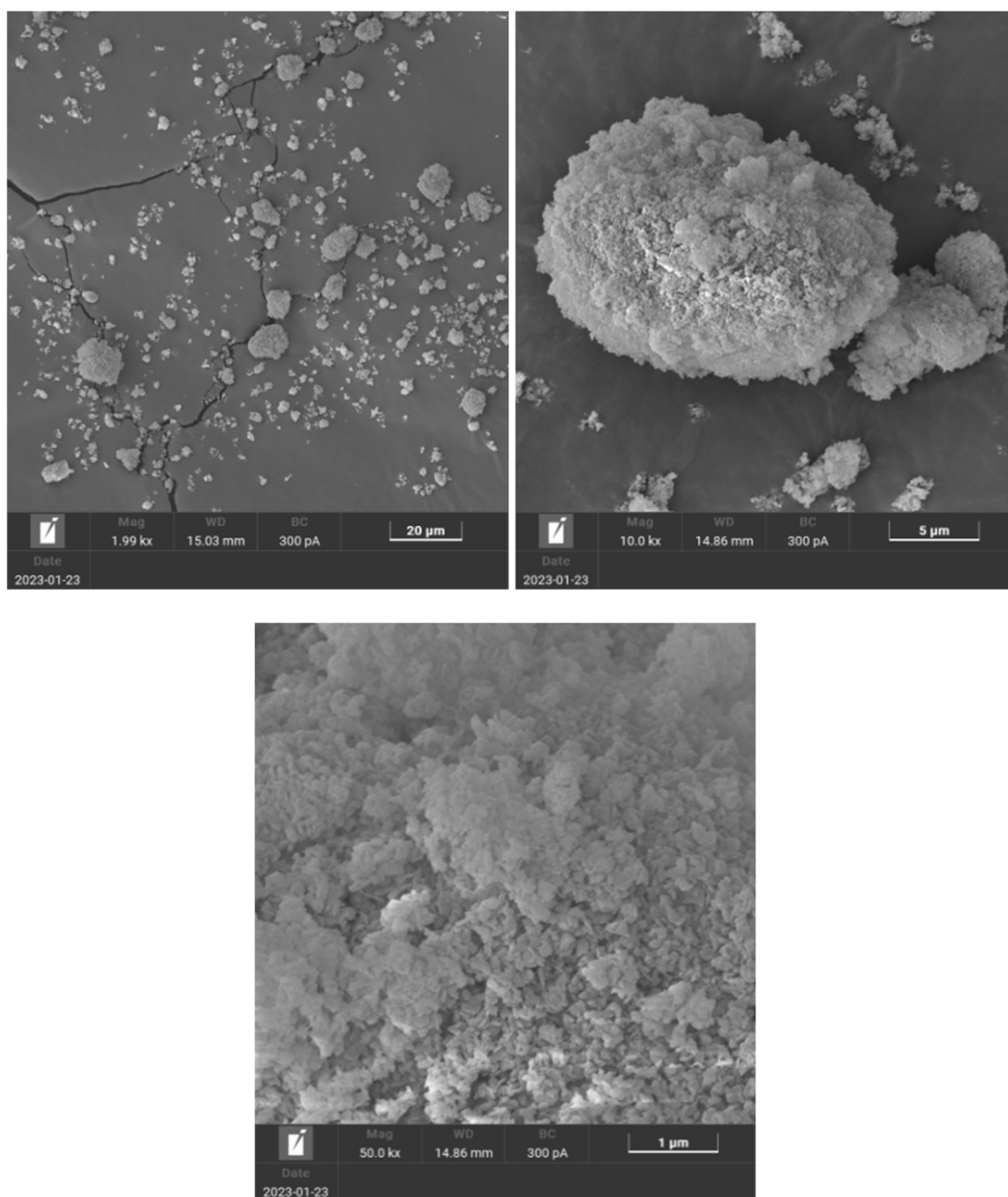


Figura 22 - MEV das partículas de óxido de magnésio (MgO)

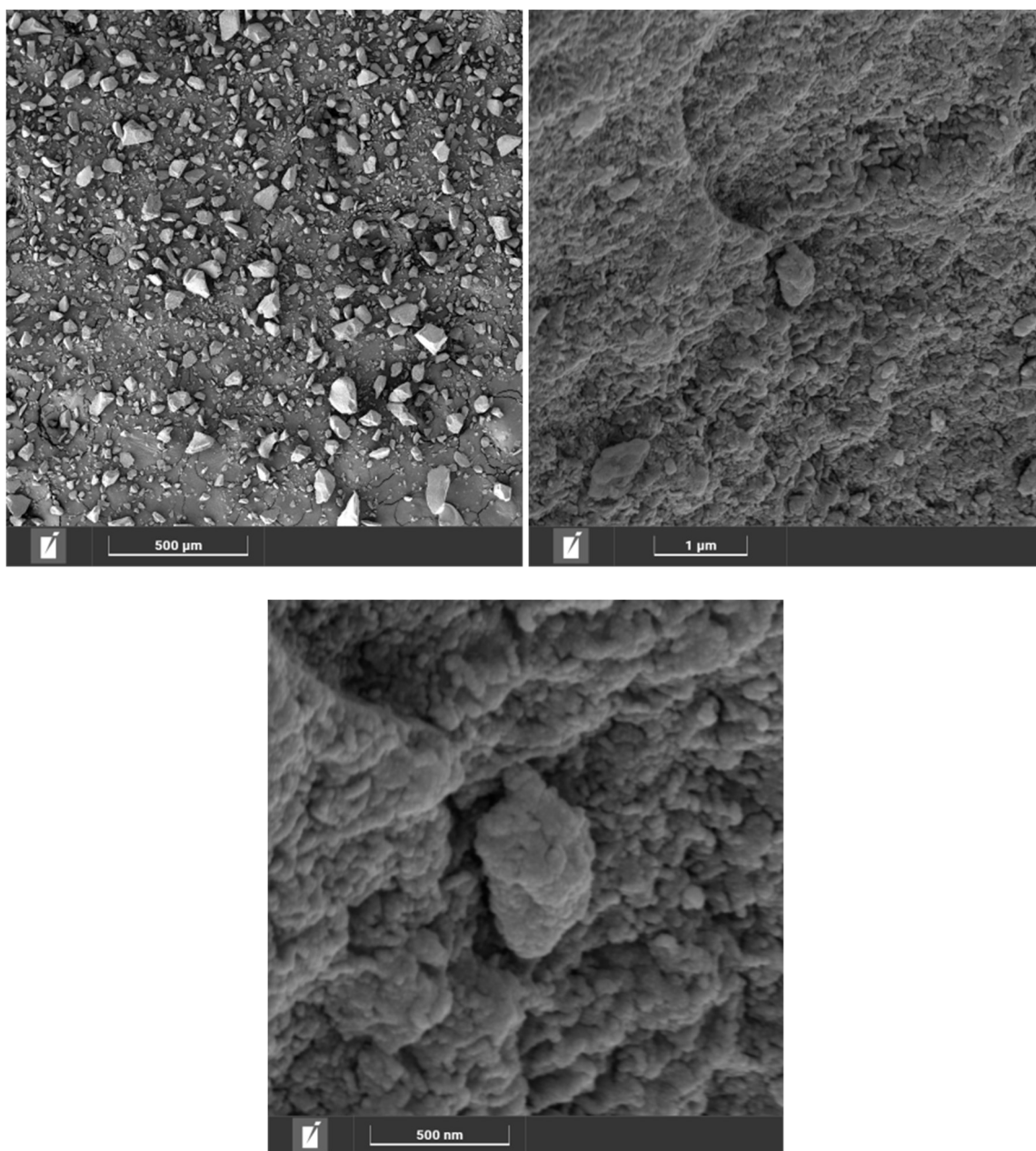


Figura 23 - MEV das partículas de Laponita

Os resultados das análises de difração de raio-X (Figura 19.a), indicam que a alumina possui estrutura cristalina hexagonal, do tipo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ICDD-00-011-0661). As suas características morfológicas (figura 20), indica que aglomerados são formados e os tamanhos médios das partículas é inferior a 1µm. Um comportamento morfológico parecido é observado nas partículas de MgO (Figura 22) com partículas de tamanhos variando entre 1 e 10µm, ao passo que a sílica (Figura 21) possui estrutura de quartzo e partículas aciculares e de tamanhos muito

variados. A laponita, Figura 23, possui aspecto de aglomerados, com tamanhos inferiores a 20 μm . Uma ampliação dessas micrografias, leva a observação que as diferentes camadas de laponita são de tamanhos inferiores a 300 nm.

As Figuras 24, 25 e 26 e a Tabela 4, apresentam um resumo da análise química das partículas das matérias-primas utilizadas nesse trabalho, e obtidas por análise de EDS. Os resultados dessa caracterização são ilustrativos devido a baixa precisão da técnica, porém servem para corroborar com os resultados das análises de difração de raios X, e apresentam os elementos químicos existentes na região mapeada na amostra. Como esperado, nota-se a presença de Oxigênio e alumínio, nas partículas de Al_2O_3 , indicando a pureza do material.

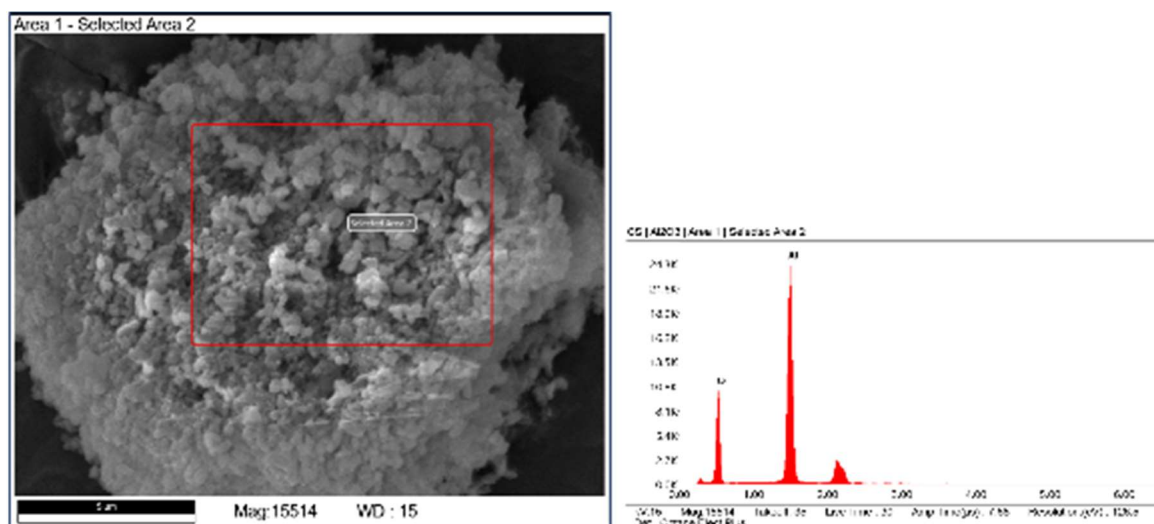


Figura 24 - Análises por EDS de partículas da Al_2O_3

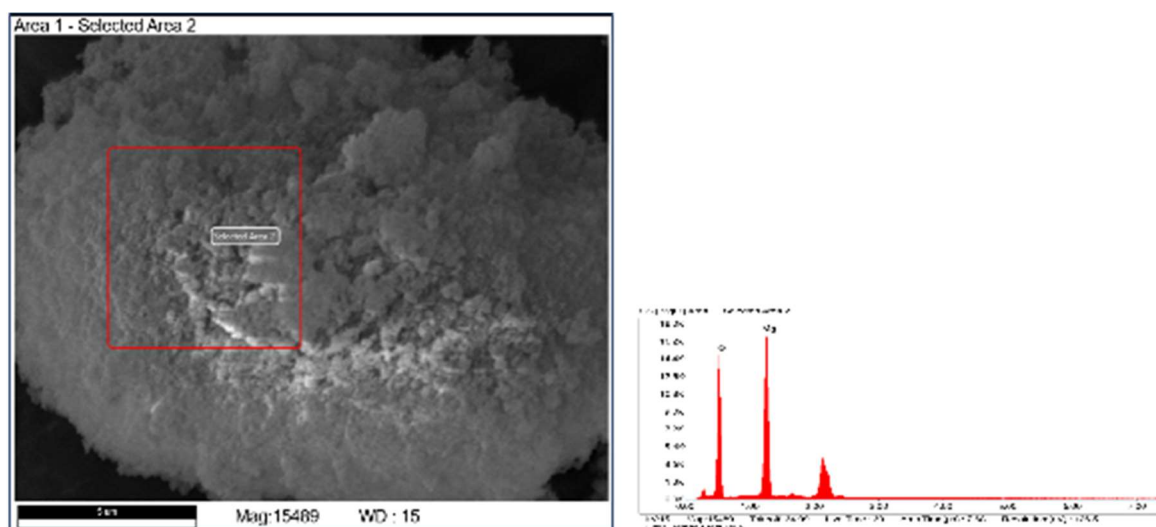


Figura 25 - Análises por EDS de partículas do MgO

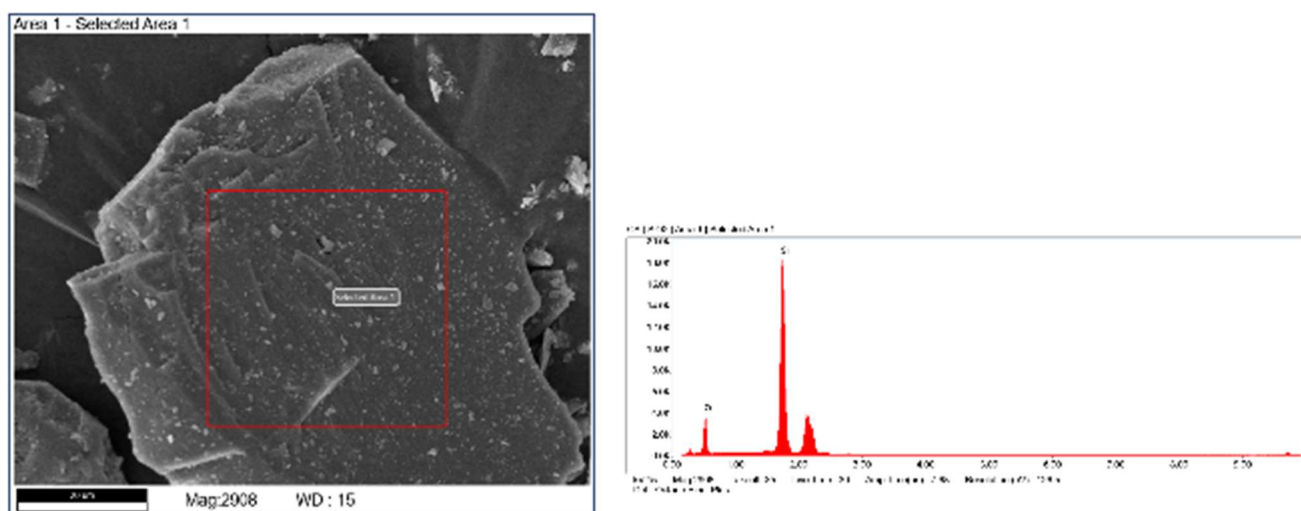


Figura 26 - Análises por EDS de partículas da SiO₂

Tabela 4 - Resultado das análises de EDS das diferentes matérias-primas

	Elementos	% Peso	% atom	Error %
Al ₂ O ₃	O K	44.2	57.2	8.5
	Al K	55.8	42.8	4.2
MgO	O K	53.8	63.9	7.4
	Mg K	46.2	36.1	5.6
SiO ₂	O K	31.8	45.0	9.8
	Si K	68.2	55.0	3.3

5.2. Caracterização reológica

Na Figura 27 são mostradas as curvas de viscosidade obtidas para as tintas cerâmica contendo a concentração fixa de Cordierita 45%v/v e variados volumes do agente dispersante Darvan 821A, com objetivo de avaliar como o dispersante interfere nas capacidades de impressão 3D para técnica de extrusão. A Tabela 5 resume as propriedades, calculadas de acordo com a equação de Ostwald-de-Waele onde é relacionada a viscosidade, taxa de cisalhamento, índices de consistência e escoamento, conforme Equação (6).

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (6)$$

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

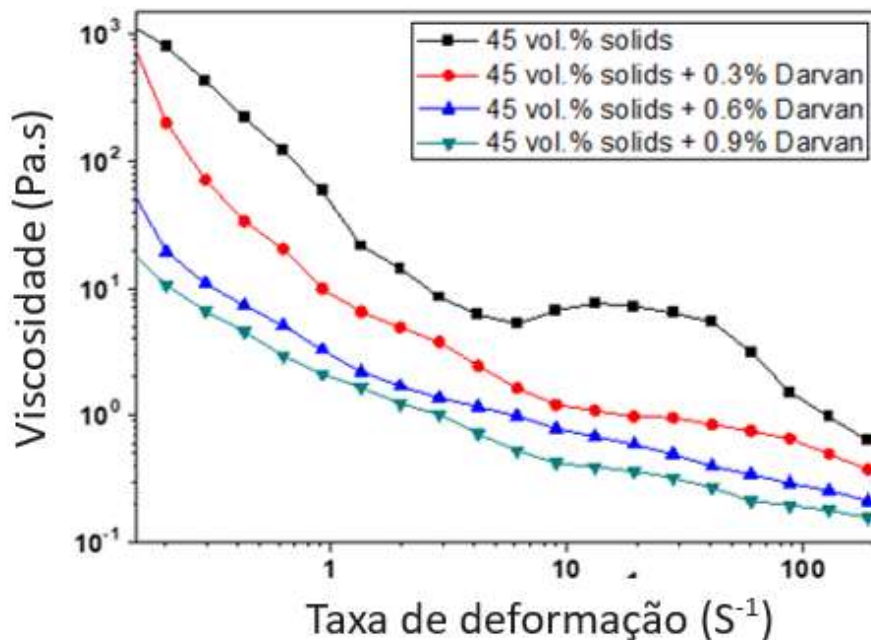


Figura 27 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as tintas com diversos teores de Darvan.

Tabela 5 - Parâmetros do modelo da equação Ostwald-de-Waele.

Tinta	n	k	R ²
45%v/v	0.49± 0.09	23.60 ± 0.55	74.31
45%v/v + 0,3% Darvan	0.41± 0.05	6.59 ± 0.09	92.37
45%v/v + 0,6% Darvan	0.50± 0.02	2.52 ± 0.02	98.83
45%v/v + 0,9% Darvan	0.48± 0.03	1.69 ± 0.02	96.74

As tintas com agente dispersante, independente do teor de Darvan 821A, demonstraram comportamento pseudoplástico, visto que a sua viscosidade reduz gradativamente mediante ao aumento da taxa de cisalhamento, contudo a tinta sem agente dispersante apresentou um comportamento irregular, sendo assim não podendo ser classificada como pseudoplástico com alta confiança, visto que em determinados trechos sua viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento, provavelmente devido a aglomeração das partículas dos pós nessa faixa de taxa de cisalhamento, gerando um comportamento dilatante (oposto ao pseudoplástico), mesmo que brevemente. Sendo assim, as tintas aditivadas ao exibirem um comportamento pseudoplástico indicam um potencial para técnicas de extrusão, como o *Robocasting*.

O aumento do teor de dispersante resultou em uma menor viscosidade em repouso e ao longo das curvas, além de uma maior estabilidade da viscosidade ao longo do aumento da taxa de cisalhamento. Havendo um ganho expressivo nessas propriedades quando há o aumento percentual em peso de 0,3 para 0,6 , contudo quando ocorre o aumento no percentual em peso de 0,6 para 0,9 o ganho é irrisório, dessa forma, no intuito de ter a menor adição de polímeros possível, daremos prosseguimento com a mistura com percentual em peso de 0,6 de Darvan 821A para as próximas etapas de composição e classificação da tinta.

Apesar de ser possível inferir a pseudoplasticidade ao analisar o perfil das curvas de viscosidade, esse parâmetro pode ser obtido de maneira quantitativa, além de qualitativa, ao comparando os dados da Tabela 5 com a Figura 28, todos as tintas apresentaram valores de $n < 1$, logo as 4 condições são categorizadas como pseudoplástico. Se fosse $n = 1$ as tintas seriam classificadas como newtonianos e se $n > 1$ seriam dilatantes (Santos *et al.*, 2022), mas é evidente que

a primeira condição, sem dispersante, tem um coeficiente de correlação muito baixo, o que indica que sua classificação como pseudoplástico é duvidosa.

Ao analisarmos apenas o valor de n , quanto menor fosse o resultado mais pseudoplástico o material seria, em outras palavras, maior seria sua redução de viscosidade para uma determinada taxa de cisalhamento se comparada a sua viscosidade em repouso. Sendo assim temos que a mistura com percentual em peso de 0,3 de Darvan é o material mais pseudoplástico das 4 tintas, contudo seu R^2 de 92,37%, indica que o mesmo apresentou menor estabilidade ao longo da curva, logo teve um comportamento pseudoplástico menos confiável, mas ainda aceitável, do que as outras misturas com Darvan.

Dessa forma, dentre os teores de dispersante investigados, a composição de 45%v/v + 0,6% v/v Darvan apresentou uma maior estabilidade e correlação (n e R^2 maiores), indicando que tal mistura pode ter um melhor escoamento, menores chances de falha de impressão por aglomeração. Além disso é de interesse que a tinta tenha o menor teor de aditivos poliméricos possível, dessa forma reduzindo o tempo de *debinding* necessário para a completa e controlado remoção dos ligantes, dessa forma reduzindo custos e otimizando a densificação do material ao reduzir o tamanho e quantidade de poros produzidos pela presença de aditivos poliméricos.

Vale ressaltar que o tamanho e forma das partículas dos pós, além de suas interações eletroquímicas, devem ser levados em consideração, pois são fatores que podem alterar muito o comportamento reológico das pastas (Sun *et al.*, 2017). Alterações de pseudoplasticidade podem ser atribuídas também a concentração de carga sólida no gel. Sendo que quando em altas concentrações, pode resultar numa maior dificuldade de organização das cadeias poliméricas devido à alta dispersão de sólido presentes (Chen, 2000; Sun *et al.*, 2017).

Após a definição que a tinta com 45%v/v de carga sólida com 0,6% de Darvan apresentou os melhores resultados. Foi adicionado 0,03%v/v de CMC no intuito de aumentar sua viscosidade e pseudoplasticidade, assim melhorando a extrudabilidade do material. O resultado das curvas de viscosidade dessas duas tintas é apresentado na Figura 28.

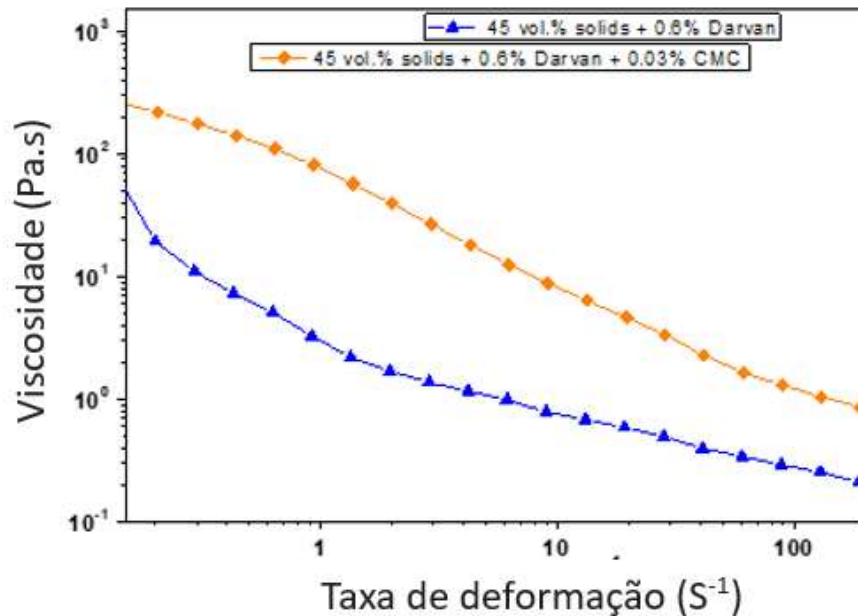


Figura 28 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as tintas com 0,6%v/v de Darvan e 0 ou 0,03%v/v de CMC

A tinta com CMC apresentou um $n=0,05 \pm 0,01$, logo apresentou a maior, e mais desejada, pseudoplasticidade entre todas as misturas. Seu valor de k foi da ordem de $57,54 \pm 1,34$ e seu R^2 foi para 99,83%, indicando que a pasta melhorou sua estabilidade e extrudabilidade.

Com o objetivo de analisar a resistência mecânica das tintas e descobrir seu ponto de fluidez, foram utilizados os parâmetros do módulo elástico ou de armazenamento (G' – representado por um símbolo fechado) e do módulo viscoso ou de perda (G'' – representado por um símbolo aberto), Figura 29. Visando otimizar a pasta melhorando sua resistência pós impressão e promovendo um comportamento reológico análogo a um gel com recuperação viscoelástica das tintas, foi adicionado teores em peso de 0,3 e 0,6 do nanosilicato de laponita.

Também é importante salientar que a laponita adicionada, não será removida durante o processo de *debinding* e/ou sinterização, visto que a mesma possui uma temperatura de fusão da ordem de $900^{\circ}C$, contudo a presença de resquícios da mesma no produto final é positiva, visto que a laponita é formada majoritariamente por sílica, componente já integrante da mistura de precursores no intuito de formação de cordierita. Ademais sua fusão por volta de $900^{\circ}C$ ajudará no processo

de sinterização, visto que a sua fase líquida auxiliará na redução dos poros e formação do pescoço característico do fenômeno de difusão do processo de sinterização, sendo benéfico para o processo como um todo. Os resultados do ensaio de varredura, seus comportamentos e pontos de fluxo são apresentados na Figura 29.

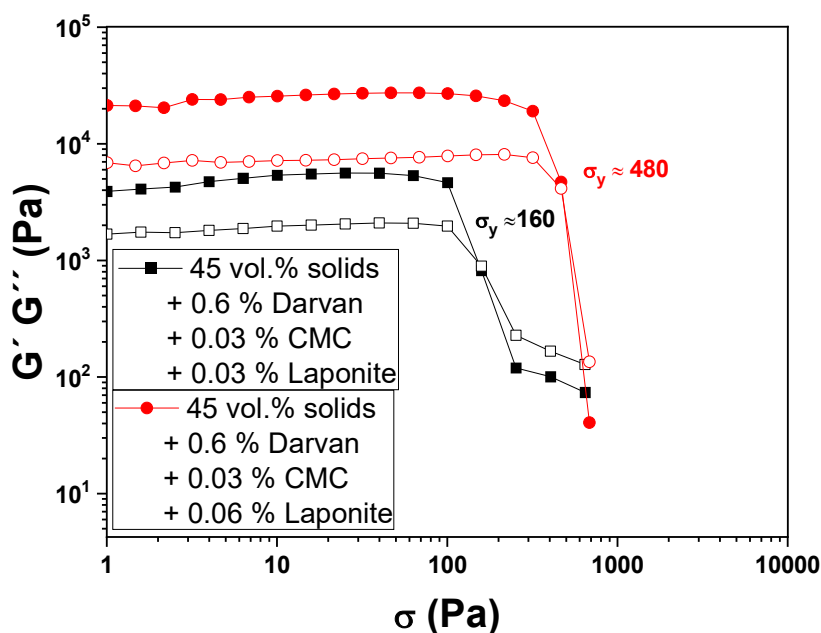


Figura 29 - Ensaio de varredura por amplitude: módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da tensão aplicada a frequência de 10 Rad/s.

Os resultados da varredura de amplitude, indicaram que o comportamento inicial de ambas as tintas é predominantemente sólido (elástico ou armazenado), em outras palavras tendem a não se deformar ou escoar. Contudo o ponto de "crossover", ou ponto de fluidez, e a ordem de grandeza da viscosidade é maior ao adicionarmos uma maior proporção do nanosilicato de Laponita, logo a mistura com 0,06 %v/v de Laponita é a que apresentou os melhores resultados, pois só começou a ter o comportamento viscoso (escoante ou líquido) como predominante após uma tensão de 480Pa, logo em pressões menores o mesmo tende a manter sua forma e resistindo a consideráveis cargas de empilhamento.

É válido denotar que à medida que é positivo maiores valores de tensão no ponto de transição, visto que isso indica uma maior capacidade de empilhamento de camadas sem deformações consideráveis as camadas inferiores de filamentos depositadas na estrutura impressa em 3D, contudo é necessário que o mesmo

ainda seja compatível com as tensões que a impressora 3D por extrusão selecionada pode atingir e sobre qual será a pressão interna nas seringas ao extrudar o material. Lembrando que bicos de extrusão menores podem trazer maior qualidade superficial e aumentar o preenchimento máximo interno ao gerar menores vacâncias devido a geometria circular dos filamentos, resultando em maiores densificações finais, contudo ao reduzir o tamanho dos bicos a tensão necessária para o escoamento da tinta também aumenta consideravelmente. Nesse trabalho, os bicos de extrusão de 630 μ m demonstraram-se eficientes na utilização da tinta desenvolvida, porém estudos utilizando bicos de 450 μ m poderão futuramente ser testados para verificar a eficiência, dentro dos parâmetros de impressão utilizados no atual trabalho.

5.3. Caracterização térmica das Tintas

Os resultados de TGA/DSC da tinta base para obtenção de cordierita, são apresentados simultaneamente, na figura 30. Além disso, os resultados complementares de análise dilatométrica, realizada até 1400 °C são apresentados na Figura 31.

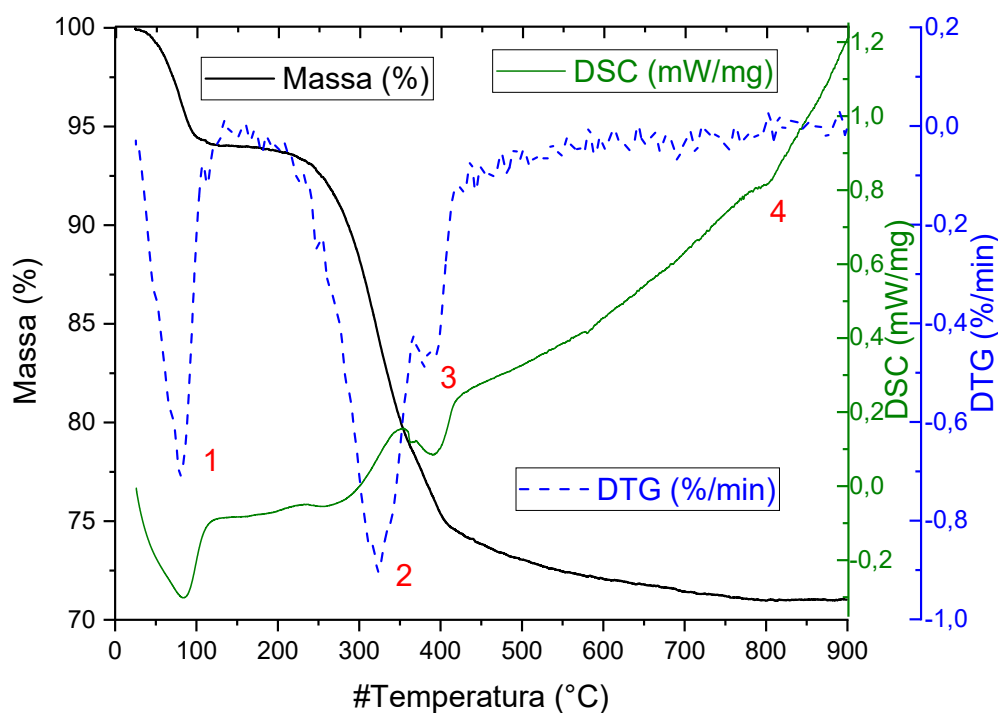


Figura 30 - TGA/DSC da tinta cerâmica utilizada na impressão das peças

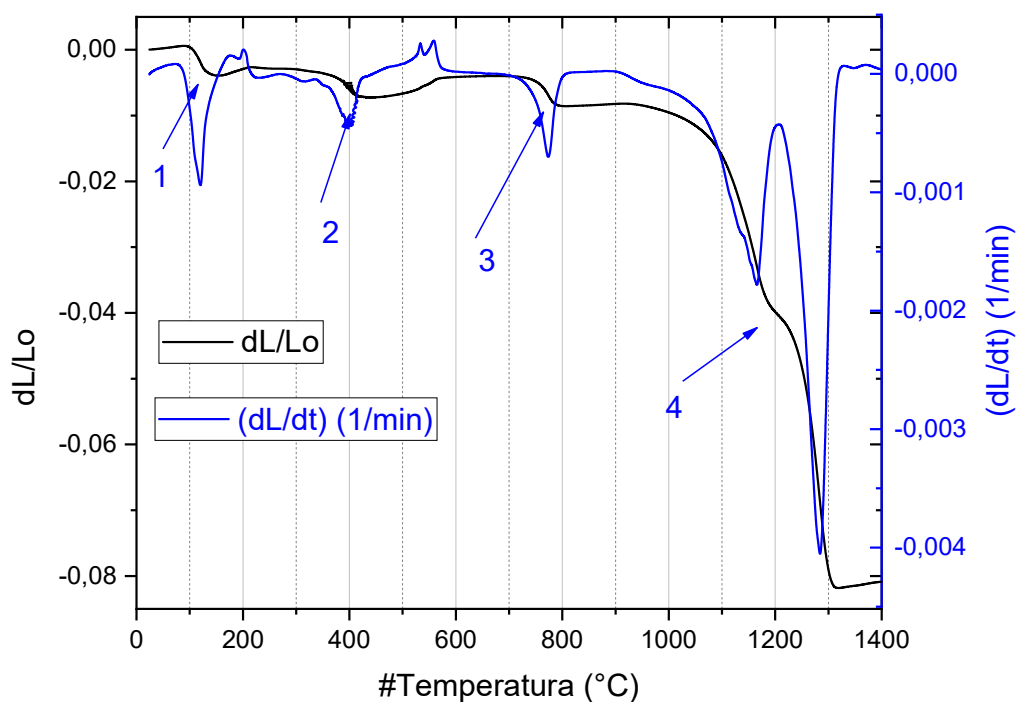


Figura 31 - Curva dilatométrica das peças à verde confeccionadas por extrusão da tinta cerâmica desenvolvida.

É observado na Figura 30, um primeiro evento de perda de massa, da ordem de 6% que se caracteriza pela evaporação da água adsorvida presente no gel e remanescente do processo de secagem da amostra impressa por extrusão. Esse evento reflete ainda numa pequena retração linear, captada pelo ensaio de dilatométrica, Figura 31. Em sequência ao aquecimento, nota-se um segundo evento térmico, entre 250°C e 400°C, que está associado a eliminação (evaporação) dos aditivos utilizados na composição da tinta. Nessa faixa de temperatura nota-se uma perda de massa da ordem de 20%. Pequenas variações na retração linear são notadas nessa faixa de temperatura. Na faixa de 800°C nota-se uma leve variação térmica que pode estar relacionada a dissociação e evaporação do aditivo CMC. Dado o limite de temperatura utilizado na análise de TGA/DSC, eventos superiores à 900°C são observados com maiores detalhes, a partir do teste de dilatométrica: Entre 850°C e 950°C nota-se um aumento na retração linear da amostra, a qual esta associada a fusão da laponita. Como esse componente forma uma fase líquida, ela auxilia na sinterização e reação química dos componentes da mistura de pós presente no material. Assim, ao fundir, retraem volumetricamente o corpo de prova e em seguida, nas temperaturas entre 1100°C e 1400°C, há acentuada retração do material. Nessa faixa de temperaturas, entende-se que ocorram as reações químicas simultâneas e progressivas que levam a formação da cordierita, como será discutido posteriormente, mas que são resumidas em formação e transformação do espinélio (Al-Si) em sílica na forma de cristobalita e mulita primária a 1185°C e esta reação termina em uma temperatura inferior a 1300°C com sequência a formação de cordierita.

5.4 Caracterizações das peças impressas à verde

A Figura 32 apresenta uma caracterização óptica detalhando o perfil das camadas de filamentos de scarffods. É possível observar a manutenção da integridade das deposições de filamentos ao longo da seção longitudinal das amostras. Há uma pequena perda da estabilidade na seção transversal, caracterizada pela compressão das camadas subsequentes, mas esse

comportamento só foi observado nas primeiras camadas, as quais são, normalmente descartadas durante as etapas de acabamento dos corpos-de-prova obtidos por impressão 3D. Com essa caracterização, nota-se ainda a continuidade dos filamentos ao longo da impressão, o que indica que a tinta e os parâmetros de impressão foram adequados a reologia da tinta, e portanto, parâmetros de impressão foram adequados ao material desenvolvido nesse trabalho.

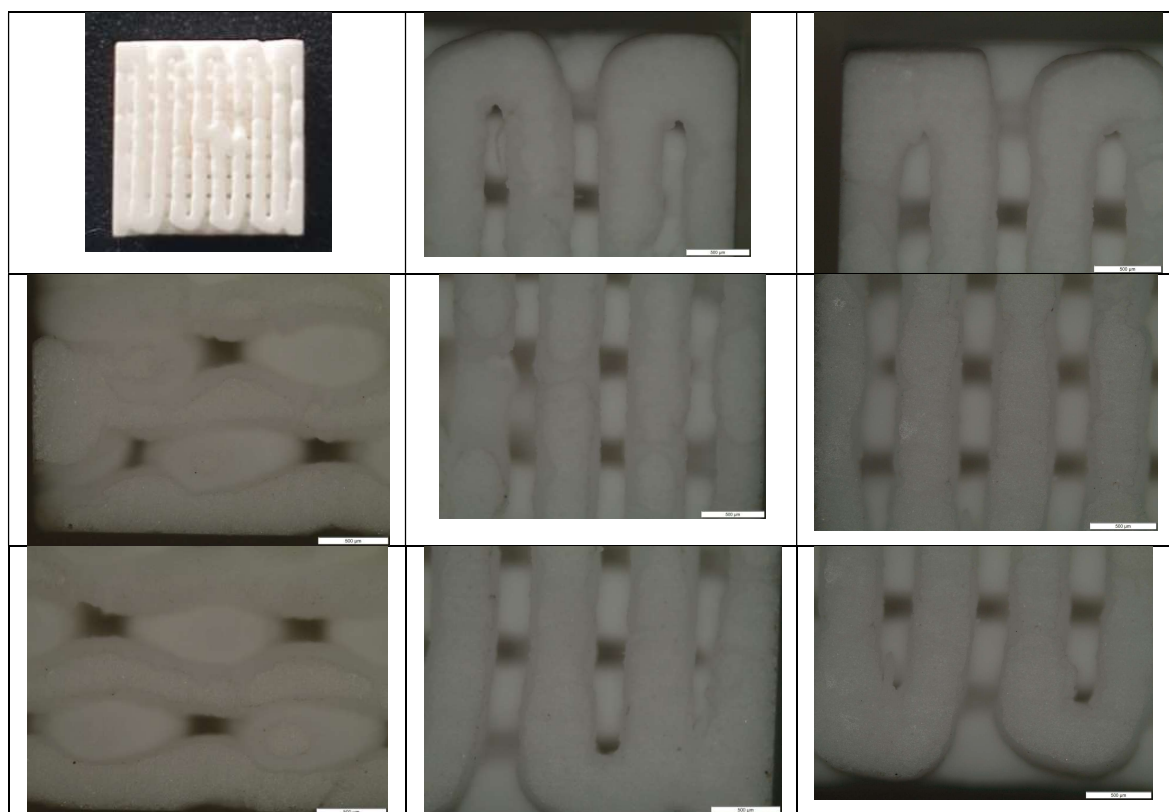


Figura 32 - Detalhes da disposição dos filamentos dos scarfods cerâmicos sinterizados

5.5 Caracterizações Físicas

Os resultados de densidade relativa são apresentados na Figura 33 em função do tipo de geometria das amostras fabricadas.

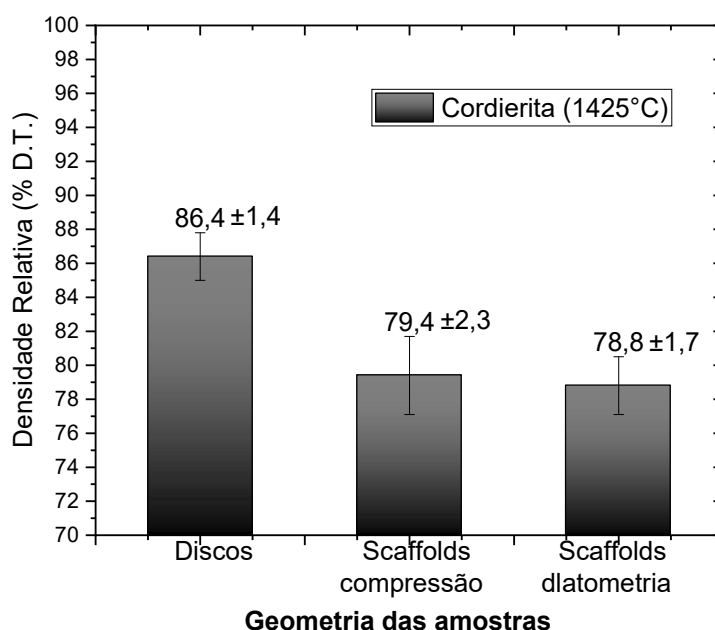
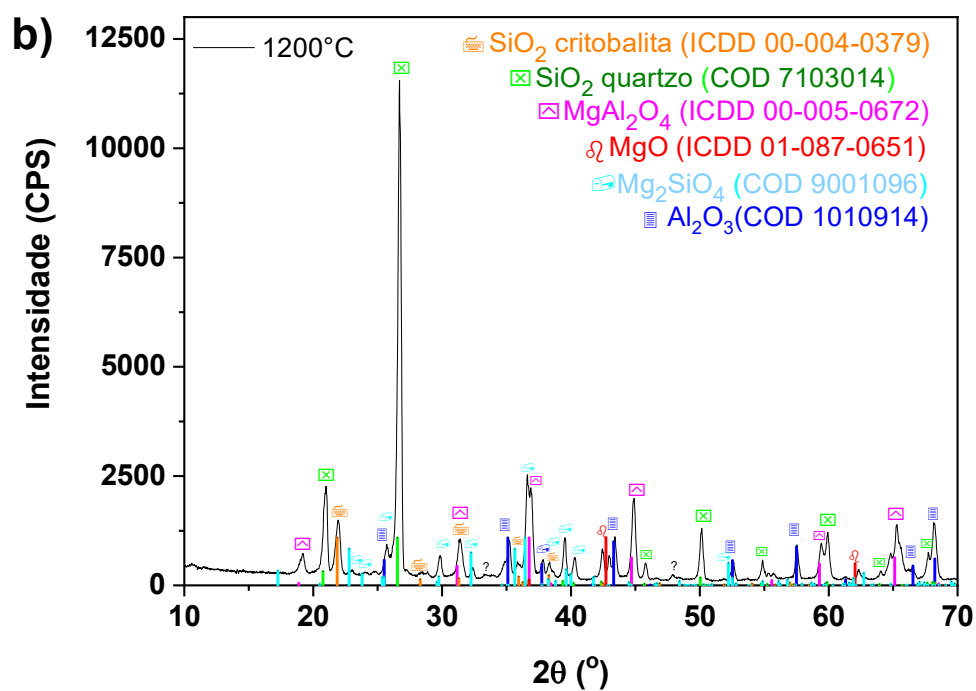
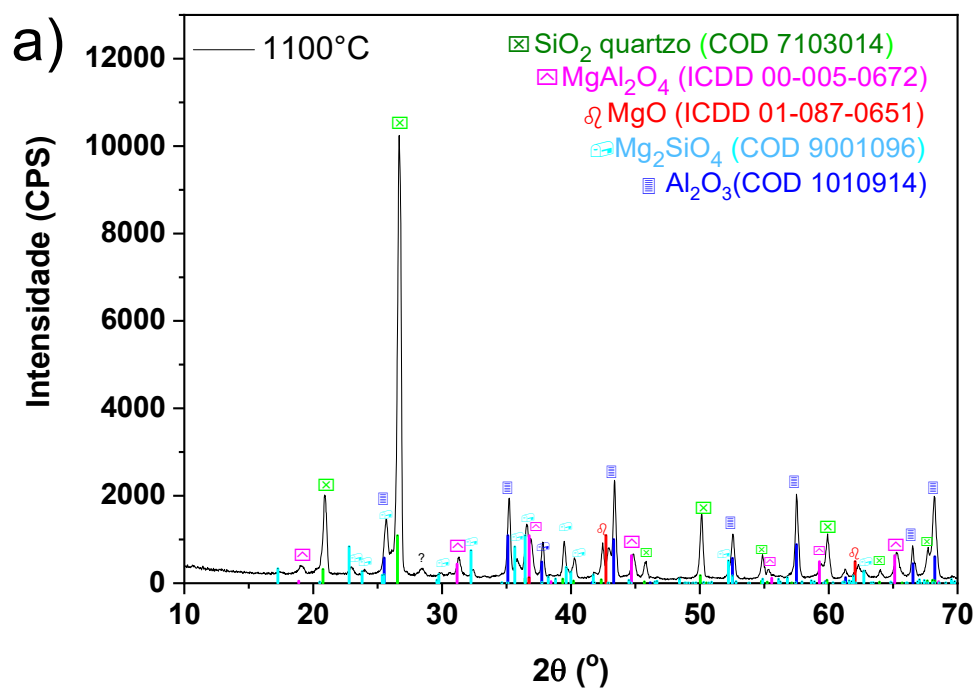


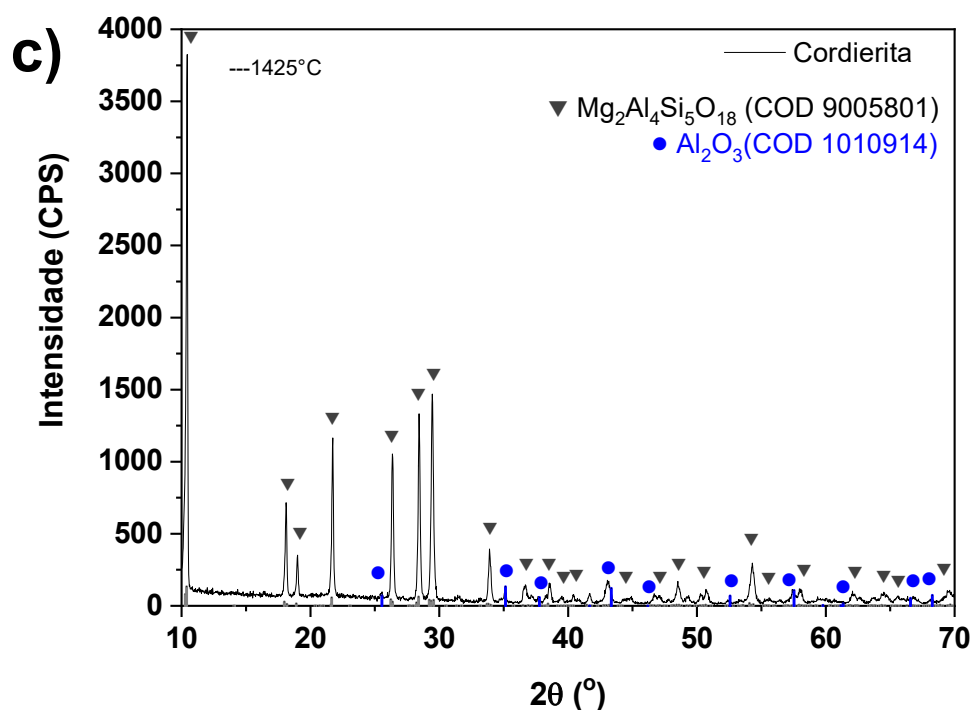
Figura 33 – Análise de densidade de Arquimedes das amostras

Os resultados apresentados na Figura 33 mostram que a densidade relativa de peças sinterizadas, impressas por extrusão 3D, são sensíveis a geometria do corpo de prova, Figura 12. As amostras preparadas para ensaio de dilatométrica possuem uma sequência maior de filamentos depositados um sobre os outros e portanto, o número de camadas depositadas é o maior entre os três grupos de corpos de prova desenvolvidos. Nessas amostras a densidade relativa após sinterização foi em torno de 79%. Os corpos de prova para ensaios de compressão, apresentaram densidade relativa próxima a 80%, portanto na mesma ordem de grandeza das amostras realizadas por dilatométrica. Essa porosidade residual da ordem de 20% está ligada a estratégia de deposição de camadas além do fato de que a cordierita, desenvolvida neste trabalho é resultante de diversas reações

químicas entre fases intermediárias e portanto sujeitas as variações de coeficiente de expansão térmicas de cada uma das etapas. Como resposta dimensional final, o material apresenta porosidade aberta e porosidade fechada denunciada entre os contornos de grão. Os corpos de prova em forma de discos que possuem espessuras baixas e diâmetros pequenos são as que apresentaram melhores densidades relativas na ordem de 86,4%, ou seja porosidade da ordem de 13,6%, ainda assim estão sujeitas as características do próprio material que, como já foi dito anteriormente, leva a formação de poros pela sequência de reações químicas de seus componentes até a obtenção das fases finais, conforme será investigado a seguir.

A Figura 34 apresenta os resultados de análise de difração de raios-X das amostras sinterizadas em função da temperatura, para amostras pré-sinterizadas a 1100°C, 1200°C e 1425°C.





Parâmetros de rede (Å)	"a"	"b"	"c"	Vol. (Å ³)	Quantificação (%) $\chi^2 = 0.81$
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ (Ortorrômbico) (Grupo espacial (66) C cc m)	9.764(4)	16.97(9)	9.330(4)	1546.88	94,3%
Al ₂ O ₃ (Hexagonal) (Grupo espacial (167) R-3c h)	4.767(1)	4.767(1)	13.00(7)	255.98	5,7%

Figura 34 - Difratomogramas de raios-X das amostras em função da temperatura Al₂O₃-SiO₂-MgO em diferentes temperaturas: a) 1100°C, b) 1200°C e c) 1425°C.

Os resultados apresentados na Figura 34 apontam para uma série de transformações de fase transitórias ocorrendo simultaneamente ao longo do aquecimento, aumento da temperatura de sinterização. Amostras sinterizadas a 1100°C apresentaram picos cristalinos características das matérias-primas utilizadas na mistura de pós em intensidades superiores, tais como quartzo (SiO₂), Alumina (Al₂O₃) e óxido de magnésio (MgO). Além desses materiais é possível observar a presença minoritária das fases espinélio (MgAl₂O₄) e ortossilicato de magnésio (Mg₂SiO₄). Ambas fases são resultantes da reação

química de partículas de MgO com Al₂O₃ e SiO₂, em suas correspondentes estequiometrias, segundo as reações a seguir.



O aumento da temperatura de sinterização para 1200 °C, leva a algumas discretas modificações cristalográficas no compósito: É possível observar o aumento da intensidade dos picos de espinélio (MgAl₂O₄) em relação as amostras sinterizadas a 1100°C, enquanto mulita e as fases iniciais MgO e Al₂O₃ não sofrem significativas alterações cristalográficas. Por outro lado, uma pequena fração de cristobalita é observada. O aumento da intensidade relativa de espinélio indica que essa reação é mais termodinamicamente favorável que a formação de mulita na temperatura de 1200°C.

Como apresentado no capítulo 3.3.4. as cerâmicas cordierita, Mg₂Al₄Si₅O₁₈, possuem uma região limitada de formação no sistema SiO₂-Al₂O₃-MgO, resultando de reações intermitentes de fases secundárias, que ocorrem nas temperaturas entre 1355°C e 1460°C. No presente trabalho, a temperatura final de sinterização adotada (1425°C) foi caracterizada por difração de raios X, Figura 34c, e os resultados indicam a presença de picos cristalográficos de alta intensidade de cordierita, Mg₂Al₄Si₅O₁₈, (94,3%) como fase principal presente no material sinterizado a 1425 °C-2h. Isso confirma a possibilidade de formação de cordierita a partir das misturas de pós adotadas nesse trabalho. Como fase residual remanescente observa-se uma pequena quantidade de Al₂O₃ (5,7%) Vale salientar que o limite de detecção do difratômetro é de 3%, portanto fases presentes em quantidades inferiores a esse limite de detecção ou amorfas (como por exemplo sílica residual) podem estar presentes porém não são identificados. A possível sequência de transformações de fases que ocorrem durante o aquecimento no intervalo das temperaturas estudadas (1100°C - 1425°C) são apresentados na Tabela 1, porém necessitam de confirmações complementares. Contudo, baseado nos resultados da Figura 34b,



Em trabalhos anteriores (Cao *et al.* 2016; Sako *et al.* 2010) onde se obteve cordierita a partir de pós de alta pureza, identificou-se como temperatura ideal para obtenção de cordierita a temperatura de 1430°C. Os autores afirmaram que entre 1275 °C e 1350 °C prevalecem as fases cristalinas cristobalita, espinélio, enstatita, mulita e safarina e acima de 1460°C uma fase líquida é formada. Nesse estudo prévio, os autores demonstraram uma correlação direta entre a maximização de cordierita e o tamanho médio das partículas empregadas na mistura de pós.

Em algumas pesquisas anteriores (Aza *et al.* 1972; Benito *et al.* 2012; Sandoval *et al.* 2018) foi identificado que a formação de cordierita ocorre devido à reação de estado sólido entre sílica e alumina formando o Mulita, proto-enstatita e sílica amorfa durante todo o processo posterior de aquecimento. Assim sendo a sílica amorfa reage quimicamente durante o aquecimento com a mulita ou com o espinélio formando cordierita. Com o aumento da temperatura ocorre também a cristalização da sílica residual que por vezes não possuem reatividade suficiente para a continuidade da formação da cordierita. Dessa forma a um deslocamento da estequiometria inicial calculada e portanto quantidades residuais de sílica e alumina podem ser encontrados nos contornos de grão da Cordierita.

No presente trabalho não foi possível identificar a sequência de transformações de fase que levaram à formação de cordierita na temperatura de 1425°C, porém sugere-se que em trabalhos futuros essa investigação seja realizada visando identificar os efeitos da sílica proveniente da laponita presente na tinta no processo de transformação das fases.

5.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 35 apresenta a microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizada à 1425°C/2h. Os resultados de análises de EDS das micrografias das amostras sinterizadas são apresentadas nas Figuras 36 e 37.

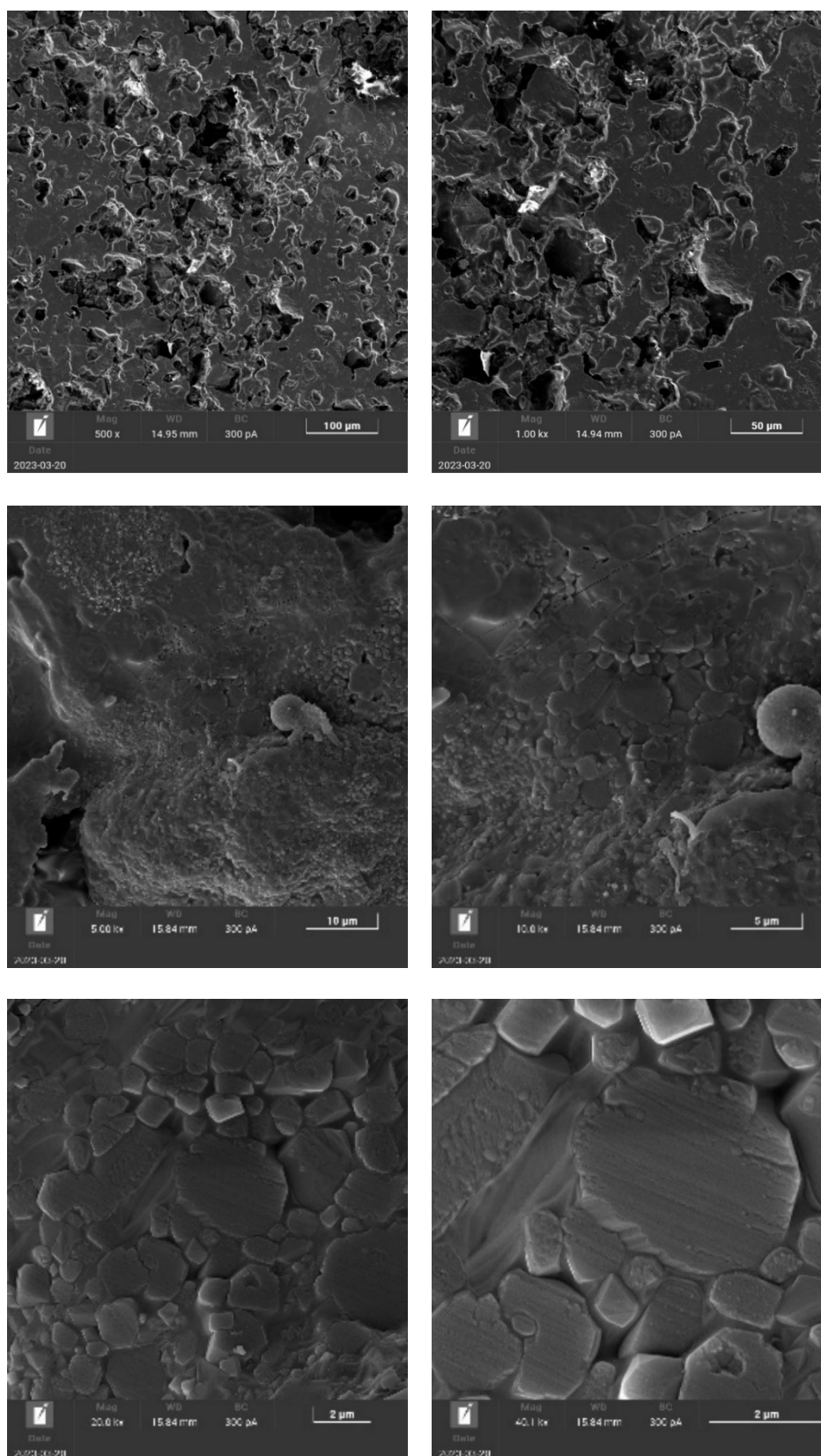


Figura 35 - MEV das amostras sinterizadas à 1425°C

Uma microestrutura composta de grãos de tamanhos variados com tamanhos entre $1\mu\text{m}$ e $5\mu\text{m}$ foi observada após sinterização. Os tamanhos variados são consequência das transformações progressivas de fases pelas quais a cordierita é submetida até sua cristalização. Como as fontes de sílica, alumina e magnésia possuem tamanhos de partículas iniciais distintas, principalmente os cristais de sílica, há regiões de transformação de fase preferenciais, o que leva a uma variação no crescimento dos cristais da cordierita. Essas sequências de transformações de fase, também são responsáveis pela pronunciada porosidade existente nas amostras. É possível identificar regiões com poros da ordem de $10\mu\text{m}$, que podem e devem ser controlados visando adequação do material como possíveis cerâmicas refratárias. A caracterização por EDS corrobora com os resultados de difração de raios X, indicando que em diferentes regiões da microestrutura, os grãos são compostos dos elementos Si, Al, O e Mg, ambos que constituem a cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$).

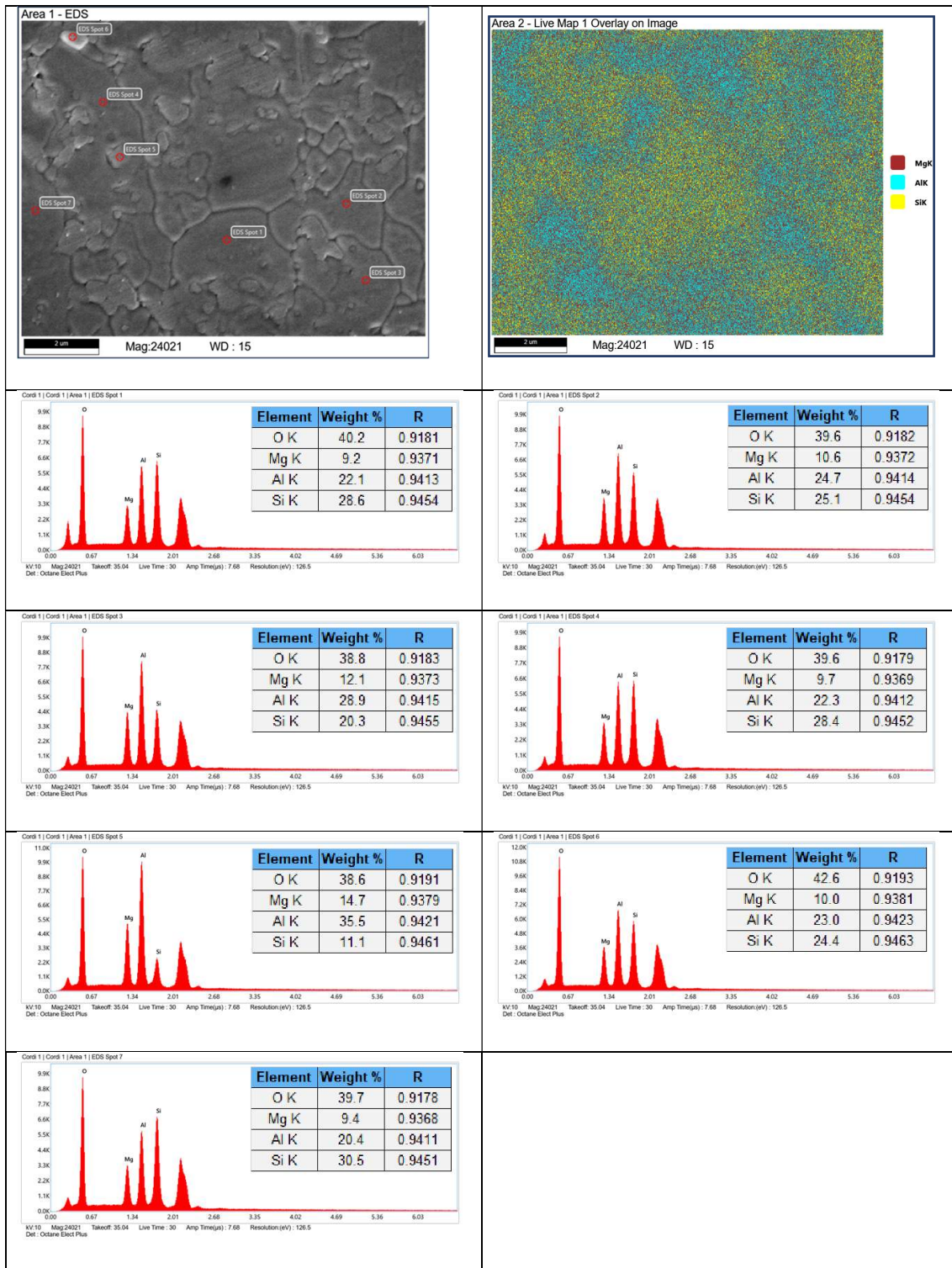


Figura 36 - EDS da amostra 1 de cordierita sinterizada à 1425°C: a) Visão de campo; b) Red de Mg-Si-Al-O; c) Composição região A; d) Composição região B; e) Composição região C; f) Composição região D; g) Composição região E; h) Composição região F; i) Composição região G; j) Composição região H; k) Composição região I; l) Composição região J.

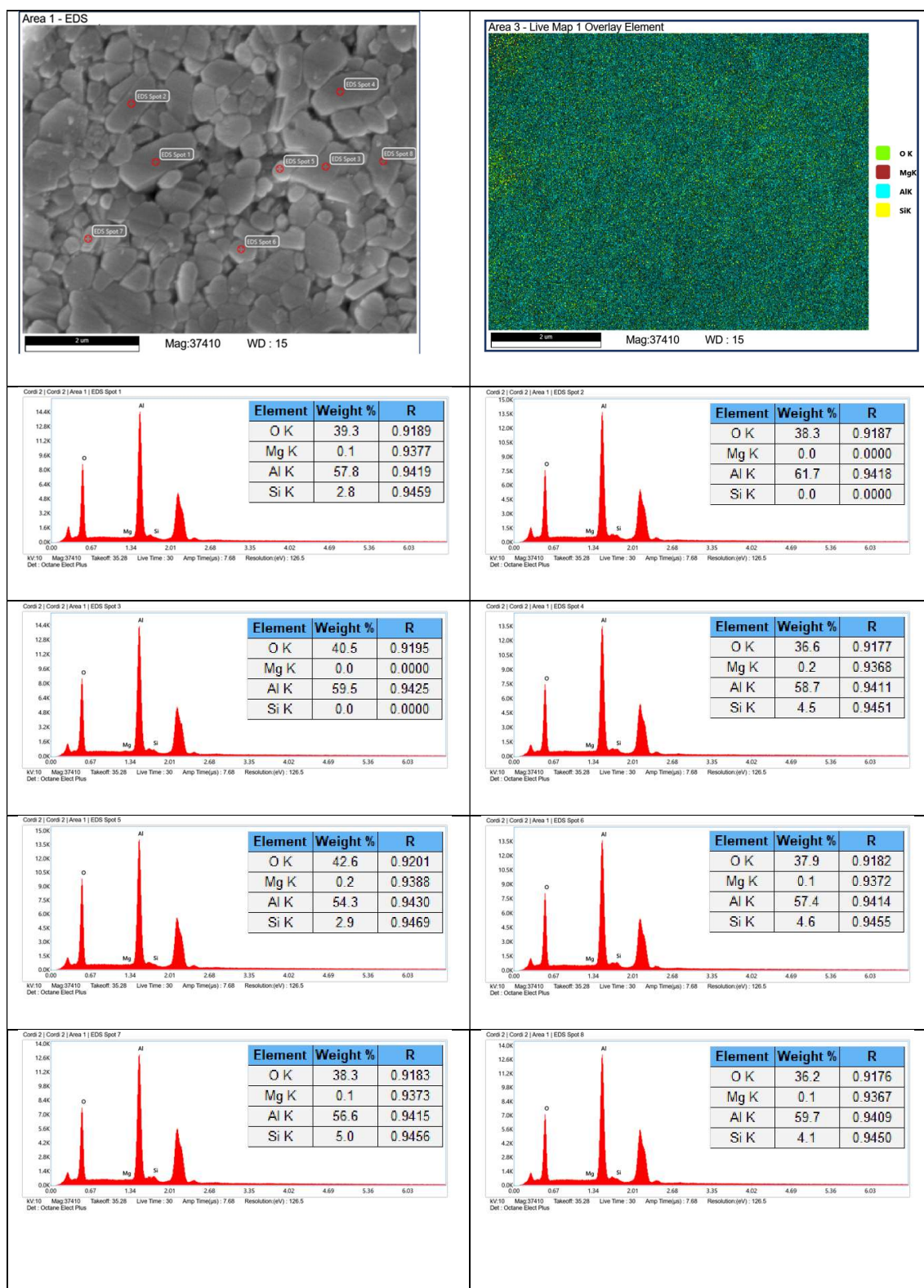


Figura 37 - EDS da amostra 2 de cordierita sinterizada à 1425°C: a) Visão de campo; b) Red de de Mg-Si-Al-O; c) Composição região A; d) Composição região B; e) Composição região C; f) Composição região D; g) Composição região E; h) Composição região F; i) Composição região G; j) Composição região H

5.5.2 Coeficiente de Expansão Térmica (CET)

Amostras sinterizadas foram submetidas a ensaio de dilatometria visando identificar o coeficiente de expansão térmica do corpo sinterizado. O resultado é apresentado nas Figura 38 e 39.

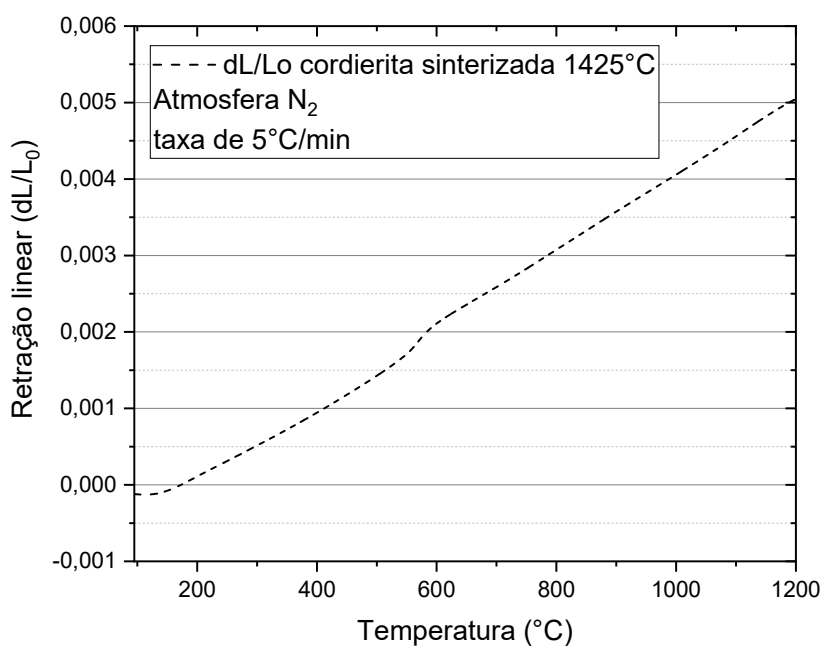
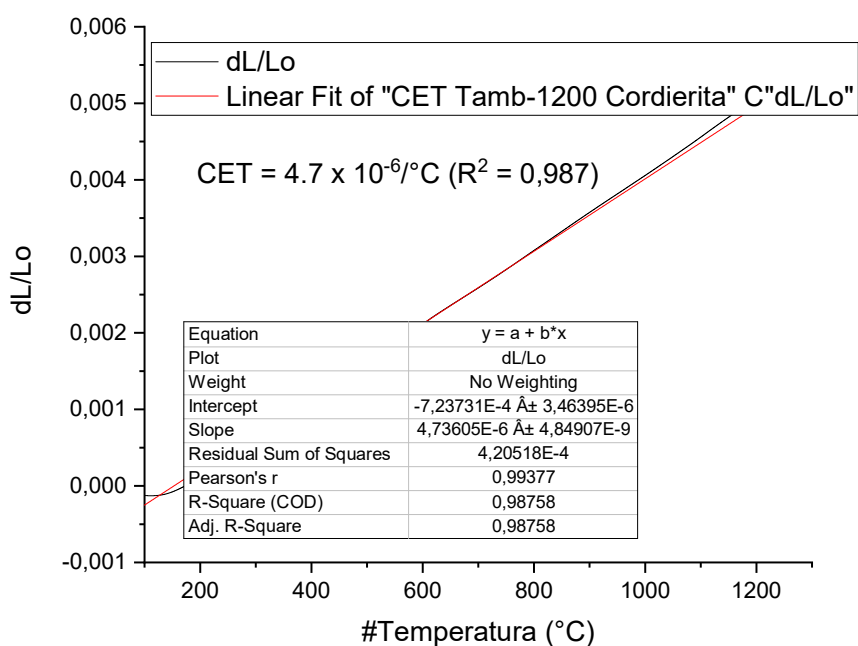


Figura 38 - Curva dilatométrica da amostra de cordierita sinterizada.

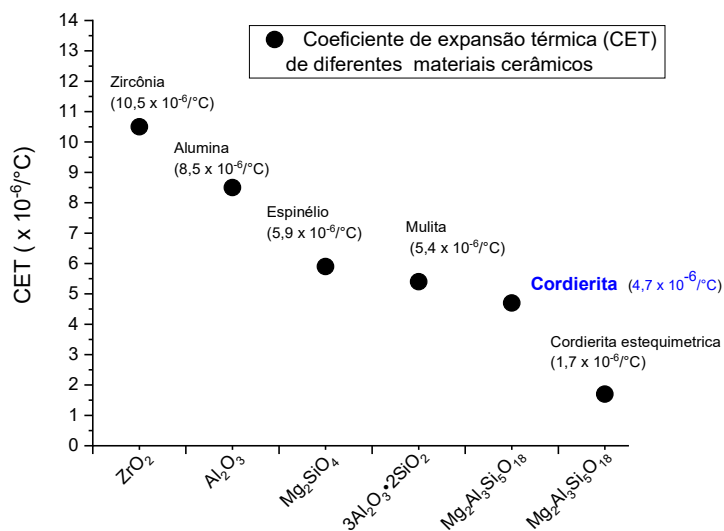


Figura 39 - Comparativo de coeficiente de expansão térmica com outros materiais cerâmicos.

Uma das principais aplicações da cordierita é como componente refratário, isolador de calor, ou em outras situações onde a resistência ao choque térmico associado a baixa expansão térmica são necessárias. O material desenvolvido nesse trabalho, apresenta um baixo coeficiente de expansão térmica de $4,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. A análise comparativa com outros materiais cerâmicos, apresentada na Figura 39, indica que essa cerâmica possui menor expansão térmica que cerâmicas à base de zircônia, e comparando com outras cerâmicas refratárias, tais como alumina espinélio ou mulita, seu coeficiente de expansão térmico apresenta resultados promissores.

A análise comparativa com cordierita estequiométrica comercial de alta pureza ($\text{CET} = 1,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) indica que o material desenvolvido não possui o mesmo comportamento. Acredita-se que a presença de alumina e outras fases residuais em sua composição são os responsáveis por esse comportamento. Conforme já apresentado, temperaturas de até 1460°C são necessárias para maximização do teor de cordierita na cerâmica. Como a temperatura de sinterização foi limitada nesse trabalho, a 1425°C , entende-se que novas sinterizações com temperaturas entre 1430°C e 1450°C e patamares de isoterma,

poderão aumentar o grau de cordierita na cerâmica, o que poderá levar a uma redução do Coeficiente de expansão térmica do material. Porém os resultados apresentados são promissores para aplicações refratárias.

5.5.3 Propriedades Mecânicas

Os resultados de dureza Vickers realizados com cargas de indentação de 2000gF, indicaram uma dureza Vickers de 234 ± 74 HV. Esse comportamento é influenciado pelo alto grau de porosidade das amostras. Com isso, se fez necessário a realização de testes de nanodureza, visando minimizar os efeitos da porosidade, e permitindo obter o parâmetro elástico de modulo de elasticidade. Esses resultados são apresentados na Figura 40. Os resultados indicam dureza Vickers de $977,2 \pm 66$ HV e modulo de elasticidade (E) = $43,8 \pm 15$ GPa. Os valores são compatíveis com cerâmicas de cordierita observados na literatura.

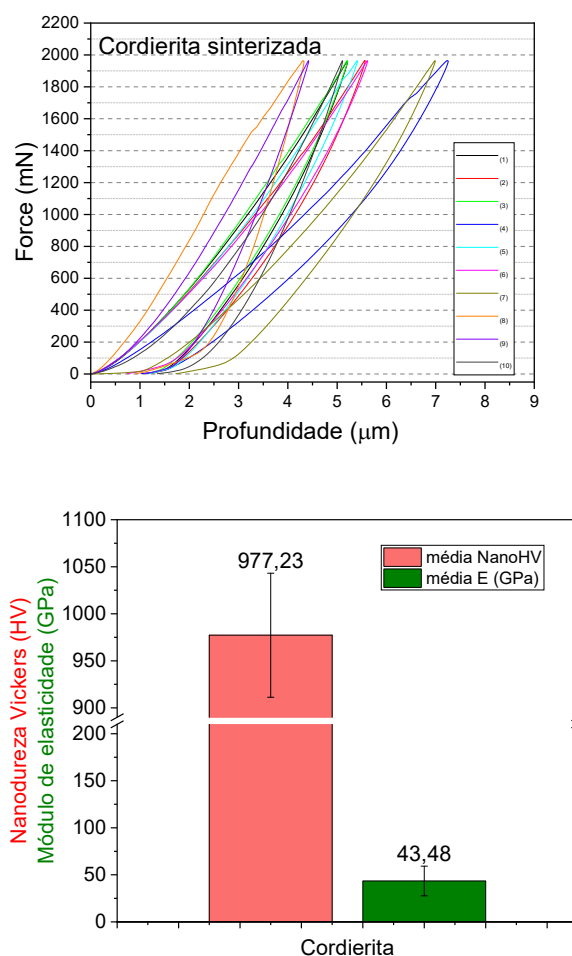


Figura 40 - Resultados da medição de nano dureza das amostras

Os resultados do ensaio de compressão são apresentados no Anexo 2, cujo resultado médio de resistência a compressão foi da ordem de $25,3 \pm 21$ MPa. Como base de comparação, não foi observado na literatura nenhum resultado de resistência a compressão de estruturas de cordierita obtidas por impressão 3D. Contudo, em trabalho anterior onde cordierita de alta pureza foi desenvolvida (Sako *et al.* 2010), os autores obtiveram valores de resistência mecânica da cordierita entre $24,6 \pm 1,2$ MPa e $29,7 \pm 0,7$ MPa (porosidade entre 20 e 23%). Do ponto de vista de integridade estrutural, esse material, quando submetido a esforços compressivos, possui características mecânicas usuais a materiais cerâmicos observados na literatura. Nota-se contudo, que os valores de desvio-padrão são muito superiores aos observados na literatura. Há grande variação de valores de resistência mecânica, o que indica que a porosidade residual interna do material é heterogênea, e que afeta significativamente a resistência do material. Como a deposição de filamentos cruzados ($90^\circ/90^\circ$) gera vazios macroscópicos durante a confecção do protótipo, essa parece ser uma variável adicional a geram porosidade residual, e por vezes, se converte em tamanho crítico de falha, principalmente quando esses vazios se encontram nas camadas mais externas na amostra. Portanto, dada a grande dificuldade de densificação da cordierita, inerente das várias reações químicas pregressas entre 1100°C e 1425°C , esses parâmetros de impressão deverão ser aprimorados para minimizar seus efeitos na porosidade residual do produto sinterizado, e com um maior controle de impressão, as variações dos resultados de propriedades mecânicas diminuam e melhore-se a confiabilidade do material.

6. CONCLUSÕES

De acordo com as análises realizadas neste estudo, verificou-se que a tinta Al_2O_3 - SiO_2 - MgO com concentração de 0,6% de Laponita, 0,6% de Darvan821A e 0,03% de CMC obteve propriedades reológicas adequadas para extrusão 3D, onde resultou em uma tinta com comportamento reológico pseudoplástico.

Os resultados são resumidos da seguinte forma:

- Duas fases cristalinas, cordierita e alumina (94,3% de $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, e 5,7% de Al_2O_3) foram detectadas nas amostras sinterizadas a $1425^\circ\text{C}/2\text{h}$, devido a sequência de transformações de fase oriundas das matérias-primas.
- Foi observado na TGA/DSC, uma redução de massa em torno de 28% que se caracteriza pela evaporação da água, dos aditivos e das reações químicas de formação da cordierita.
- A cordierita sinterizada apresenta entre 15 - 20% de porosidade residual, e os valores de dureza Vickers e módulo de elasticidade são compatíveis com cerâmicas à base de cordierita observadas na literatura e portanto potencialmente interessantes para aplicações estruturais.
- A tinta desenvolvida nesse trabalho demonstrou-se adequada para impressão 3D, permitiu obter protótipos de diferentes geometrias, os quais após sinterização, geraram corpos sinterizados com baixo coeficiente de expansão térmica onde sua aplicação como componente refratário, isolador de calor, ou em situações onde a resistência ao choque térmico é favorável.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Alguns trabalhos podem ser desenvolvidos a partir da pesquisa realizada e descrita nessa dissertação. Segue abaixo temas propostos pelo autor:

- ✓ Formular novas composições de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$, dentro da estequiometria de formação da cordierita, para comparar com os resultados obtidos neste trabalho.
- ✓ Estudar novas variáveis de processamento como taxas de aquecimento e resfriamento, granulometria, tempos de patamar, etc;
- ✓ Avaliar a variação de temperatura de sinterização, como por exemplo 1200°C / 1250°C / 1300°C / 1350°C / 1400°C / 1450°C para analisar no microscópio eletrônico de varredura e por refinamento de Rietveld, a temperatura inicial de formação da cordierita, comparando com a redução de outras fases presentes como o espinelio, mulita e os óxidos iniciais.
- ✓ Avaliar a variação da resistência mecânica no ensaio de compressão de amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.
- ✓ Avaliar resistência à fratura por flexão de amostras de cordierita obtidas por Robocasting a partir de tintas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$.
- ✓ Avaliar o efeito da variação do diâmetro do bico da seringa ($250\mu\text{m}$ e $410\mu\text{m}$) no resultado dos testes de compressão.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aboushelib, M., Kleverlaan, C., Feilzer, A. (2006). Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations Part II: Zirconia veneering ceramics. *Dental Materials*, 22(9), 857–863.

Alves, M.F.R.P., de Campos, L.Q.B., Simba, B.G., da Silva, C.R.M., Strecker, K., & dos Santos, C. (2022). Microstructural Characteristics of 3Y-TZP Ceramics and Their Effects on the Flexural Strength. *Ceramics*, 5(4), 798-813.

Anggono, J. (2005). Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis. *Jurnal Teknik Mesin*, 7(1), 1-10.

American Society for Testing and Materials, ASTM C20-17, Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, 4pp., (2017).

American Society for Testing and Materials, ASTM C1327-15, Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics., 10p. (2019)

<http://puslit.petra.ac.id/journals/mechanical/>.

Aza, S. D., Monteros, J.E. (1972). Mecanismos de la formación de cordierita en cuerpos cerámicos (Mechanisms of cordierite formation in ceramic bodies), in: Proceedings of the IV Scientific-Technical Conference Glass and Fine Ceramic, Varna, Bulgaria, 1972, pp. 4–7

Barberi, J., Baino, F., Fiume, E., Orlygsson, G., Nommeots-Nomm, A., Massera, J., Verné, E. (2019). Robocasting of SiO₂-based bioactive glass scaffolds with porosity gradient for bone regeneration and potential load-bearing applications. *Materials*, 12(17), 2691.

Basu, B. (2005). Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics. *International Materials Reviews*, 50(4), 239-256.

Benito, J.M., Turrillas, X., Cuello, G.J. (2012). Cordierite synthesis. A time-resolved neutron diffraction study, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 371–379.

Blackburn, S., Lawson, T.A. (1992). “Mullite-Alumina Composites by Extrusion”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(4), 953-57.

Cao, J., Shi, X., Zhang, C., Li, Z., Luo, N., Cui, H. (2016) A Study of Synthesis of Cordierite Powder, 6th International Conference on Mechatronics, Materials, Biotechnology and Environment (ICMMBE 2016)

Cesarano, I., Segalman, R. (1998). Robocasting provides moldless fabrication from slurry deposition. *Ceram Ind*, 148 (1), 94-100.

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

Chevalier, J., Gremillard, L., Virkar, A.V., Clarke, D.R. (2009). The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *Journal of the american ceramic society*, 92(9), 1901-1920.

Daguano, J.K.M.B., Santos, C., Alves, M.F.R P., da Silva, J.V.L., Souza, M.T., & Fernandes, M.H.F.V. (2019). State of the art in the use of bioceramics to elaborate 3D structures using robocasting. *International Journal of Advances in Medical Biotechnology-IJAMB*, 2(1), 55-70.

Daguano, J. K. M. B., Giora, F. C., Santos, K. F., Pereira, A. B. G. C., Souza, M. T., Dávila, J. L., Rodas, A. C. D., Santos, C., & Silva, J. V. L. (2022). Shear-thinning sacrificial ink for fabrication of Biosilicate osteoconductive scaffolds by material extrusion 3D printing. *Materials Chemistry and Physics*, 287. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126286>

Denry, J.R.K. (2008). State of the art of zircônia for dental applications. *Dent Mater*. 24(3), 299-307.

DynamicUltra-microHardness Tester DUH-211/ DUH-211S. (2019). Instruction Manual, SHIMADZU Corp. Analytical & Measuring Instruments Div., 131 p.

Dondi, M. (2006). Caracterização Tecnológica dos Materiais Argilosos: Métodos Experimentais e Interpretação dos Dados. *Cerâmica Industrial*, 11(3), 37-38

Faccio, M., Thomazi, E., Silva, L.R., Catafesta, J., Zorzi, J.E. (2021). Efeito do ácido esteárico em scaffolds de alumina obtidos por manufatura aditiva usando o método de fabricação por filamento fundido. *Revista Cerâmica*, 67(1), 486-497.

Ferreira, P.A.S.A. (2021). Efeitos da adição de resíduos de cinza da casca de café na microestrutura e propriedades de cerâmicas à base de cordierita, Tese doutorado, 2021, UFRN, 103 p.

Frota A.B., Schiffer S.R. (2005) Manual de conforto térmico, 7(1), 2005.

García, E.; Gancedo, J.R.; Gracia, M. (2010). Effect of cycled combustion ageing on a cordierite burner plate. *Materials Characterization*, 61(1), 1147–1156.

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

Givoni B. (1976). *Man climate and architecture*, 2 ed., London, Applied Science.

Harsshit, A., Thompson, J.E. (2021). Additive manufacturing (3D printing) for analytical chemistry. journal homepage: www.elsevier.com/locate/talo - *Talanta Open* 3 (2021), 100036. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2021.100036>
<https://www.gia.edu/spinel-description>.

Ichi, A. L. (2010). Analise da viabilidade da aplicação da tecnologia CAD-CAM por prototipagem rápida na confecção de estrutura metálica da prótese parcial removível comparando-a ao método convencional.

Incropera, F.P., Dewitt, D.P., Bergman, T.L., Lavine, A.S., (2007). *Fundamentals of heat and mass transfer*, 6(1), 40.

Kelly, J.R., Cesar, P.F., Scherrer, S.S., Della Bona, A., Van Noort, R., Tholey, M., ... & Lohbauer, U. (2017). ADM guidance-ceramics: Fatigue principles and testing. *Dental materials*, 33(11), 1192-1204.

Kosmac, T., Oblak, C., Jevnikar, P., Funduk, N., & Marion, L. (1999). The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dental Materials*, 15(6), 426–433.

Kumar, A. S.; Durai, A.R.; Sornakumar, T. (2004) Development of alumina–ceria ceramic composite cutting tool. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 22, 17–20.

Kuśtrowski, P., Natkański, P., Rokicińska, A., & Witek, E. (2018). Polymer hydrogelclay (Nano) composites. In *Polymer Gels* (pp. 1-62). Springer, Singapore.

Lewis, J.A., Smay, J.E., Stuecker, J., & Cesarano, J. (2006). Direct ink writing of three-dimensional ceramic structures. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(12), 3599-3609.

Lyon, D., Chevalier, J., Gremillard, L., Cam, C.A.D. (2011). Zirconia as a Biomaterial. *Comprehensive Biomaterials*, 20, 95–108.

Lima, J.R.B. (1991). Estudo da carboxi-metil-celulose como aglomerante para pelotização.

Ortega, F. S., Pandolfelli, V.C., Rodríguez, J.A., Souza, D.P.F. (1997) Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte I: Fundamentos”, *Cerâmica*, 43 (279), 5-10.

Özkol, E., Zhang, W., Ebert, J., & Telle, R. (2012). Potentials of the “Direct inkjet printing” method for manufacturing 3Y-TZP based dental restorations. *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (10), 2193-2201.

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

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

Oliveira, A.P.N., Hotza, D. (2015) Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. 2º ed. – Florianópolis: Ed. da UFSC, 2015.

Pereira, G.K.R., Venturini, A.B., Silvestri, T., Dapieve, K.S., Montagner, A.F., Soares, F.Z.M., Valandro LF. (2015). Low-temperature degradation of Y-TZP ceramics: A systematic review and meta-analysis. *J Mech Behav Biomed Mater*, 55, 151-63.

Pereira, G. K., Guilardi, L. F., Dapieve, K. S., Kleverlaan, C. J., Rippe, M. P., & Valandro, L. F. (2018). Mechanical reliability, fatigue strength and survival analysis of new polycrystalline translucent zirconia ceramics for monolithic restorations. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 85, 57-65.

Portela, S., (2020) Impressora 3D DLP: aprenda como funciona essa tecnologia. 3DLAB. <<https://3dlab.com.br/impressora-3d-dlp/>>.

Redwood, B., Schffer, F., Garret, B. (2017) The 3D printing handbook: technologies, design and applications. 3D Hubs, 2017.

Reed, J.S.; Martin, T.J.; Carlson, W.G. (1996) “Mechanics of Extrusion”, *Science of Whitewares*, Published by the American Ceramic Society, 157-168.

Ribeiro, J.M., Ferreira, A.L.A., Labrincha, A.J. (2003) Aspectos Fundamentais Sobre a Extrusão de Massas de Cerâmicas Vermelhas. *Cerâmica Industrial*, 8 (1).

Rosiak, J.M.; Yoshii, F. (1999) Hydrogels and their medical applications. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*. 151, 56–64.

Ruscitti, A., Tapia, C., Rendtorff, N.M. (2020). A review on additive manufacturing of ceramic materials based on extrusion processes of clay pastes. *Cerâmica*. 66, 354-366.

Sandoval, M. L., Talou, M.H., Martinez, A.G.T., Camerucci, M.A., Gregorová, E., Pabst, W. (2018). Porous cordierite-based ceramics processed by starch consolidation casting – Microstructure and high-temperature mechanical behavior, *Ceramics International*, 44 (4) 2018, 3893-3903.

Santos, C., Baltazar, J., Alves, M. F., Olhero, S. M. (2022). Development of translucent zirconia by robocasting. *Materials Letters*, 325, 132785.

Sako, E.Y., Milanez, D.H., Braulio, M.A.L., Bittencourt, L.R.M., Pandolfelli, V.C. (2010). Formação in-situ ou adição de espinélio pré-formado: o que é melhor para concretos refratários aluminosos? / (In-situ formation or pre-formed spinel addition: which one is better for high alumina refractory castable?), *Cerâmica* 56 23-27

Silva, P. C., Silveira, F. S. (2013). “Análise de Viabilidade Técnica e Econômicas do Desenvolvimento de blocos para a confecção de Próteses Dentárias” Volta Redonda, pag12

Shukla, S., Seal, S. (2003). Phase Stabilization in Nanocrystalline Zirconia. *Reviews on Advanced Materials Science*, 5(2), 117-120.

Suman, K., Joshi, Y. M. (2018). Microstructure and soft glassy dynamics of an aqueous laponite dispersion. *Langmuir*, 34(44), 13079-13103.

Sun, C., Tian, X., Wang, L., Liu, Y., Wirth, C. M., Günster, J., Li, D., & Jin, Z. (2017). Effect of particle size gradation on the performance of glass-ceramic 3D printing process. *Ceramics International*, 43(1), 578–584.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.197>

Suresh, S. (1998). Cambridge solid state science series. Fatigue of Materials.

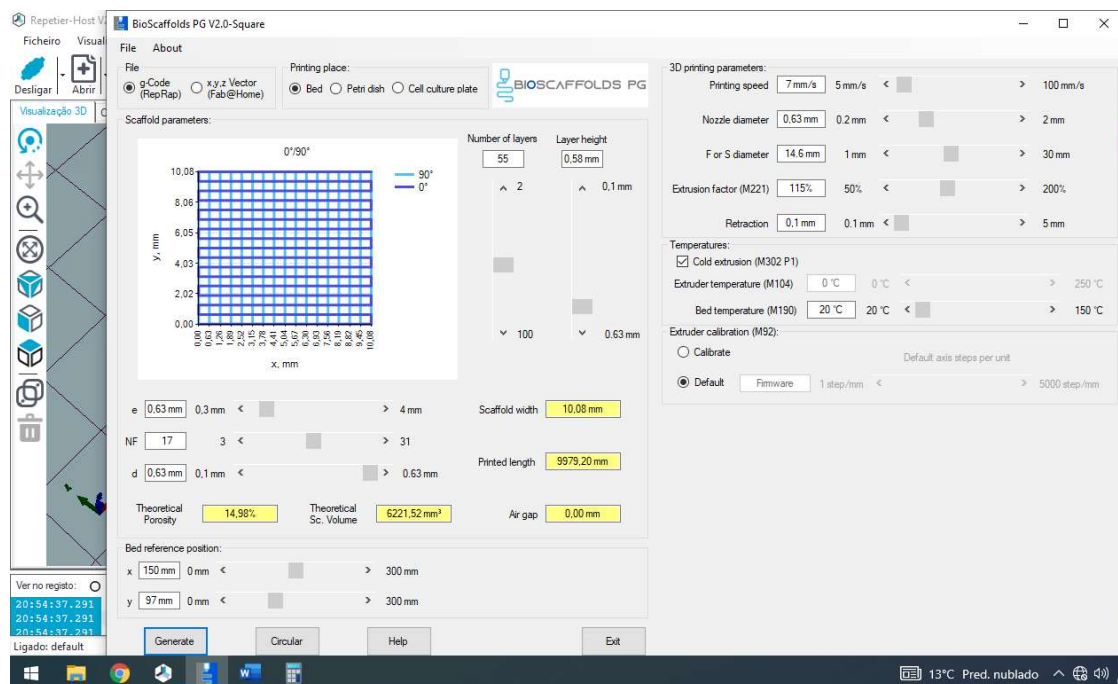
Tomás, H., Alves, C.S., Rodrigues, J. (2018). Laponite: A key nanoplatform for biomedical applications. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 14(7), 2407-2420.

Truxova, V., Safka, J., Seidl, M., Kovalenko, I., Volesky, L., Ackermann, M. (2020). Ceramic 3D Printing: Comparison of SLA and DLP Technologies. *MM Science Journal*, June, 3905-3911 DOI: 10.17973/MMSJ.2020_06_2020006

Yan, J., Kaizer, M.R., & Zhang, Y. (2018). Load-bearing capacity of lithium disilicate and ultra-translucent zirconias. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 88, 170-175.

- Yossef, M., Chen, A. (2015) Applicability and Limitations of 3D Printing for Civil Structures. Iowa State University. 2015.
- Vasconcelos, B.E., Farias, R.S., Matos, J.D.M., Lima, J.F.M., Castro, D.S.M., Zogheib, L.V. (2018) A tecnologia 3D e suas aplicações na Odontologia moderna – uma revisão sistemática de literatura. Full Dent. Sci. 10(37).
- Vivaldini D.O., Mourão, A.A.C., Salvini, V.R., Pandolfelli, V.C. (2014) Fundamentals and materials for the microstructure design of high performance refractory thermal insulating
- Volpato, N., Ahrens, C. (2007). Prototipagem rápida: tecnologias e aplicações. São Paulo: Edgard Blücher, 244 p.
- Wang, D., Tan, Y., Yu, L., Xiao, Z., Du, J., Ling, J., Li, N., & Huang, J. (2019). Tuning morphology and mechanical property of polyacrylamide/Laponite/titania dual nanocomposite hydrogels by titania. Polymer Composites, 40(S1), E466-E475.
- Wang, H., Aboushelib, M.N., Feilzer, A. J. (2008). Strength influencing variables on CAD/CAM zirconia frameworks. Dental Materials, 24(5), 633–638.
- Wang, Z., Agrawal, P., Zhang, S.Y. (2021) Nanotechnologies and Nanomaterials in 3D (Bio)printing toward Bone Regeneration. Adv. NanoBiomed Research. 1, 1-23.
- Wolfes, R. (2015) 3D Printing of Concrete Structures. Graduation Thesis, Eindhoven University of Technology, 2015.
- Zhang, Y., Lawn, Brian, R. (2018). Novel zirconia materials in dentistry. Journal of dental research, v. 97, n. 2, p. 140-147.

ANEXO 1 - Configuração de disposição de filamentos adotada nesse trabalho



ANEXO 2 - Ensaio de compressão

CP	Larg. (mm)	Comp. (mm)	h. (mm)	Área (mm²)	σ (MPa)
1	7,14	7,20	7,59	51,41	15,56
2	7,40	7,27	7,89	53,80	6,69
3	7,27	7,47	7,97	54,30	41,43
4	7,16	7,40	7,17	52,98	16,04
5	7,32	7,40	6,00	54,16	16,61
6	7,05	7,02	5,68	49,49	14,55
7	8,48	8,56	12,47	72,58	66,40
Valores médios					25,3±21 MPa

