



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Millene Abreu Pauli

**Avaliação das propriedades reológicas do *Feedstock* utilizado no processo de
Manufatura Aditiva de Metais por *Robocasting***

FLORIANÓPOLIS
2025

Millene Abreu Pauli

**Avaliação das propriedades reológicas do *Feedstock* utilizado no processo de
Manufatura Aditiva de Metais por *Robocasting***

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao Curso de
Graduação em Engenharia de Materiais do Centro
Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina
como requisito parcial para a obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso
Co-orientador: Dr. Felipe Gonçalves Jedy

FLORIANÓPOLIS
2025

Pauli, Millene Abreu

Avaliação das propriedades reológicas do Feedstock utilizado no processo de Manufatura Aditiva de Metais por Robocasting / Millene Abreu Pauli ; orientador, Rodrigo Perito Cardoso, coorientador, Felipe Gonçalves Jedyn, 2026.

56 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Graduação em Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2026.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Manufatura aditiva. 3. Robocasting. 4. Reologia. I. Cardoso, Rodrigo Perito. II. Jedyn, Felipe Gonçalves. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. IV. Título.

Millene Abreu Pauli

Avaliação das propriedades reológicas do *Feedstock* utilizado no processo de Manufatura Aditiva de Metais por *Robocasting*

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Materiais e aprovado em sua forma final pela comissão examinadora, pelo Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 12 de dezembro de 2025.



Documento assinado digitalmente

Joao Batista Rodrigues Neto

Data: 23/03/2026 13:27:13-0300

CPF: ***.810.989-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Coordenação do curso

Banca examinadora



Documento assinado digitalmente

Rodrigo Perito Cardoso

Data: 20/03/2026 18:34:37-0300

CPF: ***.946.659-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso



Documento assinado digitalmente

FELIPE GONCALVES JEDYN

Data: 20/03/2026 18:22:03-0300

CPF: ***.010.909-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Dr. Felipe Gonçalves Jedyn



Documento assinado digitalmente

Diego Berti Salvaro

Data: 24/03/2026 10:01:49-0300

CPF: ***.540.139-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Dr. Diego Salvaro



Documento assinado digitalmente

GUSTAVO ALVES LAU

Data: 24/03/2026 10:21:05-0300

CPF: ***.493.769-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Me. Gustavo Alves Lau

Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis, 2025.

*Às minhas irmãs,
reflexos de quem sou,
espelhos de quem desejo ser.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), instituição que me ofereceu uma formação acadêmica de qualidade, além de uma experiência engrandecedora em diversos outros aspectos da vida. Estendo meu agradecimento ao Laboratório de Materiais (LabMat), espaço que me acolheu desde o início do curso e é onde eu pretendo continuar aprendendo. Minha formação não seria a mesma sem as oportunidades, os aprendizados práticos e as conexões que obtive ali.

Aos meus pais, Alesandra e Charles, agradeço por todo apoio que me deram para que eu pudesse chegar onde cheguei hoje. São os melhores pais que eu poderia desejar ter.

Às minhas irmãs, Monique e Nicolle, anjos da minha vida. Tem pelo menos um pouco de vocês em tudo que eu faço.

Ao meu padrasto João Batista por todos ensinamentos.

À minha madrasta Micheli por todo cuidado.

Aos meus cunhados Felipe e Ton.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso por todos os ensinamentos e pela confiança, é uma honra poder trabalhar com alguém que tenho como referência.

Agradeço ao meu co-orientador Dr. Felipe Gonçalves Jedy, pela disponibilidade mesmo de longe, pelos conselhos e pela atenção.

Agradeço aos amigos que tive o prazer no curso, que tornaram tudo mais leve. Agradeço a todos, mas especialmente Bárbara, Luiza de Bortoli, Jéssica, Gustavo de Paula, Gustavo Lins. Muito obrigado pelas parcerias e todos os momentos que passamos juntos.

Um agradecimento especial ao Bruno, meu colega de projeto que contribuiu muito ao desenvolvimento deste trabalho, desde a montagem da impressora até os testes de impressão. Espero estar lá para acompanhar suas futuras conquistas acadêmicas.

Às minhas amigas que eu tenho o prazer de ter comigo há (muito) mais de uma década: Maria Clara, Beatriz, Cássia, Eduarda, Aline.

Aos demais amigos e familiares pelos quais agradeço todo dia.

RESUMO

O *Robocasting* é uma técnica de manufatura aditiva baseada na extrusão e deposição controlada, camada por camada, de feedstocks em forma de pasta. Estas pastas são compostas por uma alta carga de sólidos dispersa em um sistema ligante polimérico (por sua vez composto por um solvente e um polímero ligante) e devem apresentar propriedades reológicas adequadas para que sejam possíveis a extrusão e a manutenção da integridade estrutural das peças verdes. Neste trabalho, avaliou-se a influência do teor de polímero no sistema ligante e da incorporação da carga sólida metálica sobre as propriedades reológicas de sistemas ligantes e pastas metálicas destinadas ao uso como *feedstock* para *Robocasting*. Os sistemas ligantes utilizados foram compostos por polivinil butiral (PVB) dissolvido em propanol, preparado em diferentes concentrações poliméricas entre 5 e 20% em volume, e, a partir dessas formulações, foram produzidas pastas metálicas pela incorporação de 50% em volume de pó de ferro carbonila ao sistema ligante. Uma vez que as peças são impressas, o álcool é evaporado naturalmente e o polímero é extraído no pós-processamento. As diferentes amostras foram submetidas a ensaios de varredura de taxa de cisalhamento por meio de um reômetro rotacional. Os resultados revelaram que o aumento do teor de PVB no sistemas ligantes promoveu um incremento significativo da viscosidade, ligada a uma maior estruturação da matriz polimérica. Já a adição da carga metálica para compor as pastas provocou um aumento substancial da viscosidade do sistema, levando o reômetro a atingir seu torque máximo em alguns ensaios. Formulações de pasta com menores teores poliméricos se comportaram como fluidos newtonianos, enquanto a pasta que tinha maior teor de polímero mostrou comportamento pseudoplástico (ou *shear-thinning*), o ideal para a impressão via *Robocasting*. Assim, o teor de polímero no sistema ligante é o principal fator de controle do comportamento reológico das pastas e da viabilidade de sua aplicação como *feedstock* para *Robocasting*.

Palavras-chave: Manufatura aditiva, *Robocasting*, Reologia

ABSTRACT

Robocasting is an additive manufacturing technique based on the controlled extrusion and layer-by-layer deposition of paste-like feedstocks. These pastes typically consist of a high solid loading of particles dispersed in a polymeric binder system (composed of a solvent and a binder polymer) and must exhibit suitable rheological properties to enable extrusion while maintaining the structural integrity of the printed green parts. In this work, the influence of polymer content in the binder system and the incorporation of metallic powder on the rheological properties of binder systems and metallic pastes for use as Robocasting feedstock was investigated. The binder systems consisted of polyvinyl butyral (PVB) dissolved in propanol and were prepared at polymer concentrations ranging from 5 to 20 wt%. Metallic pastes were then produced by incorporating 50 wt% iron powder into the binder system. Once the pieces are printed, the alcohol naturally evaporates and the polymer is removed during post-processing. The formulations were characterized through shear rate sweep tests using a rotational rheometer. The results showed that increasing the PVB content promoted a significant increase in viscosity, associated with greater structuring of the polymeric matrix. The addition of iron powder further increased the viscosity of the formulations, causing the rheometer to reach its maximum torque in some tests. Pastes with lower polymer contents exhibited Newtonian-like behavior, whereas the formulation with the highest polymer content showed pseudoplastic (shear-thinning) behavior, which is suitable for Robocasting processing. These results indicate that the polymer concentration in the binder system plays a key role in controlling the rheological behavior of the pastes and their suitability as feedstock for Robocasting.

Key-words: Additive Manufacturing, *Robocasting*, Rheology

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Passos de Robocasting: a) preparação prévia da pasta; b) extrusão da pasta; c) extração do ligante e sinterização.....	6
Figura 2 - Comportamento de diferentes fluidos em curvas de: a) Tensão versus taxa de Cisalhamento; b) Viscosidade aparente versus Taxa de cisalhamento.....	8
Figura 3 - Organograma das etapas experimentais do presente trabalho.....	12
Figura 4 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pó ferro carbonila da BASF...	13
Figura 6 - Preparo da pasta metálica.....	15
Figura 7 - Reômetro utilizado.....	16
Figura 8 - Gráfico descrevendo o método utilizado para as análises no reômetro.....	17
Figura 9 - Problemas no ensaio reológico: sua causa, consequências e possível prevenção...	18
Figura 10 - Aspectos da impressora utilizada neste trabalho: a) Comparação do modelo original disponibilizado de forma gratuita e digital (à esquerda) e o modelo adaptado para este trabalho (à direita); b) Partes da impressora; c) Acoplamento da estrutura a uma impressora Ender-5 Pro.....	20
Figura 11 - Gráfico de resultado CILAS.....	21
Figura 12 - Gráfico de comportamento reológico da amostra SL5: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento.....	24
Figura 13 - Gráfico de comportamento reológico da amostra SL7,5: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e a linha de tendência em verde, em que a viscosidade (coeficiente angular) é 0,19 Pa.s, com $R^2 = 0,994$	25
Figura 14 - Gráfico de comportamento reológico da amostra SL10: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e a linha de tendência em verde, em que a viscosidade (coeficiente angular) é 0,48 Pa.s, com $R^2 = 0,999$	26
Figura 15 - Gráfico de comportamento reológico da amostra SL12,5: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e a linha de tendência em verde, em que a viscosidade (coeficiente angular) é 1,43 Pa.s, com $R^2 = 0,997$	27
Figura 16 - Gráfico de comportamento reológico da amostra SL15: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e a linha de tendência em verde, em que a viscosidade (coeficiente angular) é 2,13 Pa.s, com $R^2 = 0,999$	28

Figura 17 - Gráfico de comportamento reológico da amostra SL17,5: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e a linha de tendência em verde, em que a viscosidade (coeficiente angular) é 6,47 Pa.s, com $R^2 = 0,997$	29
Figura 18 - Gráfico de comportamento reológico da amostra SL20: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e a linha de tendência em verde, em que a viscosidade (coeficiente angular) é 12,24 Pa.s, com $R^2 = 0,990$	30
Figura 19 - Gráficos comparativos de: a) tensão em função da taxa de cisalhamento e b) viscosidade em função da taxa de cisalhamento das amostras de sistema ligante.....	31
Figura 20 - Gráfico da viscosidade aparente em função do percentual de PVB disperso em volume de propanol, com linha de tendência exponencial em amarelo, expressa na equação como indicado e $R^2 = 0,991$	32
Figura 21 - Gráfico de comportamento reológico da amostra P10: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e a linha de tendência em verde, em que a viscosidade (coeficiente angular) é 34,46 Pa.s, com $R^2 = 0,977$	33
Figura 22 - Gráfico de comportamento reológico da amostra P15: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e a linha de tendência em verde, em que a viscosidade (coeficiente angular) é 236,38 Pa.s, com $R^2 = 0,999$	34
Figura 23 - Gráfico de comportamento reológico da primeira amostra P20: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e indicado pela linha amarela o limite de torque do equipamento.....	35
Figura 24 - Gráfico de comportamento reológico da segunda amostra P20: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e o limite de torque do equipamento indicado pela linha amarela.....	36
Figura 25 - Teste de impressão de um cubo com a pasta P15.....	37
Figura 26 - Teste de impressão com a pasta P20.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fatores envolvidos na printabilidade de uma pasta e como a afetam.....	10
Tabela 2 - Resultado do teste de taxa de evaporação de diferentes álcoois.....	14
Tabela 3 - Problemas que foram minimizados com melhorias no modelo da impressora.....	19
Tabela 4 - Diâmetros medidos das partículas.....	21
Tabela 5 - Nomenclatura das amostras para ensaios reológicos.....	23
Tabela 6 - Amostras de sistema ligante e suas regressões lineares: valores do coeficiente angular (viscosidade média) e o coeficiente de determinação R^2 (medida do ajuste de um modelo estatístico linear aos valores reais das curvas reológicas, variando entre 0 e 1, em que 1 significa compatibilidade total).....	32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DLP	<i>digital light processing</i>
DIW	<i>direct ink writing</i>
FDM	modelagem por fusão e deposição
FFF	fabricação por filamento fundido
IJP	<i>inkjet printing</i>
LOM	<i>laminated object manufacturing</i>
MA	manufatura aditiva
PVB	polivinil butiral
SL	estereolitografia
SLS	sinterização seletiva a laser
SLM	fusão seletiva a laser

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	1
1.1.1 Objetivos gerais.....	1
1.1.2 Objetivos específicos.....	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 MANUFATURA ADITIVA.....	3
2.1.1 Robocasting.....	5
2.2 REOLOGIA.....	6
2.3 REQUISITOS REOLÓGICOS PARA A PRINTABILIDADE EM ROBOCASTING.....	8
2.4 EXTRAÇÃO TÉRMICA DE LIGANTE E SINTERIZAÇÃO VIA PADS®.....	11
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
3.1 APRESENTAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS.....	12
3.1.1 Pó de ferro.....	12
3.1.2 Sistema ligante.....	13
3.2 PREPARAÇÃO DAS PASTAS METÁLICAS.....	14
3.3 ETAPAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	15
3.3.1 Análise de tamanho de partículas.....	15
3.3.2 Ensaio reológico.....	16
3.4 MONTAGEM DA IMPRESSORA E IMPRESSÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	18
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
4.1 ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULAS.....	21
4.2 ENSAIOS REOLÓGICOS.....	22
4.2.1 Sistemas ligantes.....	23
4.2.1.1 Sistema ligante contendo 5% v/v (SL5).....	23
4.2.1.2 Sistema ligante contendo 7,5% v/v (SL7,5).....	24
4.2.1.3 Sistema ligante contendo 10% v/v (SL10).....	26
4.2.1.4 Sistema ligante contendo 12,5% v/v (SL12,5).....	27

4.2.1.5 Sistema ligante contendo 15% v/v (SL15).....	28
4.2.1.6 Sistema ligante contendo 17,5% v/v (SL17,5).....	29
4.2.1.7 Sistema ligante contendo 20% v/v (SL20).....	29
4.2.1.8 Comparação dos sistemas ligantes.....	30
4.2.2 Pastas metálicas.....	33
4.2.3 Impressão com as pastas metálicas.....	36
5 CONCLUSÃO.....	39
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41

1 INTRODUÇÃO

A manufatura aditiva tem se destacado como uma rota de produção capaz de fabricar peças com geometrias complexas, maior aproveitamento de material e flexibilidade de projeto. Entre as diferentes técnicas existentes, o *Robocasting* — também conhecido como *Direct Ink Writing* — configura-se como um método baseado na extrusão direta de pastas altamente carregadas, que são depositadas camada a camada para formar um corpo verde (LEWIS, 2006; DERBY, 2018). Esta técnica tem forte embasamento na reologia, uma vez que a pasta deve escoar sob cisalhamento durante a extrusão e, imediatamente após a deposição, recuperar rigidez suficiente para manter a geometria impressa.

A literatura aponta que pastas adequadas ao *Robocasting* devem apresentar comportamento do tipo *shear-thinning*, isto é, redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, permitindo extrusão controlada sem perda de estabilidade após a deposição (LEWIS, 2006; CESARANO; ZAMPARINI, 1998). Quando a viscosidade é muito baixa, o material tende a se espalhar, comprometendo a geometria; quando é demasiadamente elevada, a extrusão se torna difícil ou inviável. Dessa forma, a reologia atua como ferramenta fundamental para prever e ajustar o desempenho do *feedstock* no processo (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989).

Diante desse contexto, este trabalho tem como objetivo geral avaliar as propriedades reológicas do *feedstock* utilizado no processo de manufatura aditiva de metais por *Robocasting*, investigando como diferentes concentrações de polímero no sistema ligante, bem como a incorporação da carga metálica, afetam o comportamento sob cisalhamento e a viabilidade prática da extrusão. Por meio de ensaios reológicos e testes de impressão qualitativos, buscou-se estabelecer relações diretas entre as curvas de fluxo e o desempenho de deposição, identificando as formulações mais adequadas para a produção de peças pré-sinterizadas estáveis.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar as propriedades reológicas do *feedstock* utilizado no processo de manufatura aditiva de metais por *Robocasting*, buscando otimizar a formulação da pasta para permitir sua extrusão adequada. Além disso, procura-se relacionar o

comportamento reológico das pastas à sua viabilidade prática durante a impressão, a partir de parâmetros de impressão iniciais definidos apenas para possibilitar a fabricação de peças ainda verdes e permitir uma avaliação qualitativa da influência das formulações no processo. Assim, os resultados obtidos podem fornecer subsídios para estudos futuros que investiguem de forma mais aprofundada os parâmetros de impressão, partindo de um *feedstock* com comportamento reológico mais adequado.

1.1.2 Objetivos específicos

A fim de que o objetivo geral deste trabalho seja atingido, uma série de estudos teve de ser realizada, os quais envolveram:

- a. Preparar sistemas ligantes com polivinil butiral (PVB) atuando como polímero ligante e propanol como solvente, em diferentes concentrações volumétricas;
- b. A partir dos sistemas ligantes preparados, produzir pastas metálicas através da incorporação de 50% em volume de pó de ferro carbonila a uma porção de sistema ligante;
- c. Analisar através de ensaios reológicos de varredura de taxa de cisalhamento as propriedades das pastas produzidas, como viscosidade e tensão de cisalhamento;
- d. Realizar testes de impressão com as pastas metálicas agindo como *feedstock* do processo em uma impressora adaptada para o processo de *Robocasting*;
- e. Relacionar os resultados reológicos com o desempenho prático de impressão, com intuito de determinar quais formulações apresentam comportamento adequado para a deposição e estabilidade das peças verdes, bem como fazer uma associação direta do efeito que o aumento do percentual de polímero usado na composição tem nas propriedades reológicas da pasta.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MANUFATURA ADITIVA

A manufatura aditiva (MA) é, de acordo com a American Society for Testing and Materials e International Organization for Standardization (2015), um meio otimizado de fabricação que visa a construção de modelos tridimensionais camada por camada. Esta técnica, também conhecida como impressão 3D, é vantajosa pela possibilidade de fabricar componentes com geometrias complexas e de reduzir desperdícios gerados, tendo maior liberdade para realização do desenho da peça (ARAUJO, 2021). Essa flexibilidade tanto no desenho quanto na fabricação do produto contribuiu para o aumento da popularidade da manufatura aditiva em diversos ramos da indústria (YUK, ZHAO, 2017).

De modo geral, é possível resumir os passos que constituem o processo de manufatura aditiva em oito etapas (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015):

1. Modelagem assistida por computador: a peça é concebida em um software de desenho e construção geométrica, que gera um arquivo de representação tridimensional do modelo a ser fabricado;
2. Conversão do arquivo de desenho para formato de malha: o arquivo do modelo é exportado para um formato padronizado que transforma a superfície da peça em uma malha de triângulos, permitindo sua discretização e posterior fatiamento;
3. Preparação do arquivo para a fabricação: o modelo em forma de malha é ajustado, definindo-se a posição, orientação e dimensões adequadas para o processo de manufatura escolhido;
4. Configuração do equipamento: a impressora é ajustada previamente, considerando parâmetros como material de alimentação, espessura de camada e demais condições operacionais;
5. Confeção da peça: o modelo é construído por deposição sucessiva de camadas, exigindo monitoramento contínuo para evitar falhas no processo.
6. Remoção da peça: após a conclusão, o componente deve ser retirado cuidadosamente do equipamento, a fim de evitar danos tanto na máquina quanto na peça;
7. Pós-processamento: o item produzido passa, quando necessário, por cuidados finais como a remoção de suportes, a extração de componentes químicos do

processo e demais acabamentos para garantir a integridade dimensional e superficial;

8. Aplicação final: dependendo da função do componente, podem ser realizados acabamentos adicionais, como pintura ou polimento, preparando-o para sua utilização definitiva. A partir disso, o componente está apto para sua aplicação.

Quanto à natureza do *feedstock*, material de partida antes do processo de impressão, Travitzky (2014) classifica as técnicas de manufatura aditiva em:

- Manufatura aditiva com base em pó (ex.: *binder jetting*, fusão seletiva a laser (SLM) e sinterização seletiva a laser (SLS);
- Manufatura aditiva com base em líquidos, suspensões ou pastas (ex.: estereolitografia (SL), *digital light processing* (DLP), *inkjet printing* (IJP), *direct ink writing* (DIW) ou *Robocasting*;
- Manufatura aditiva com base em sólidos (ex.: *laminated object manufacturing* – LOM e modelagem por fusão e deposição (FDM), também conhecido como fabricação por filamento fundido – FFF).

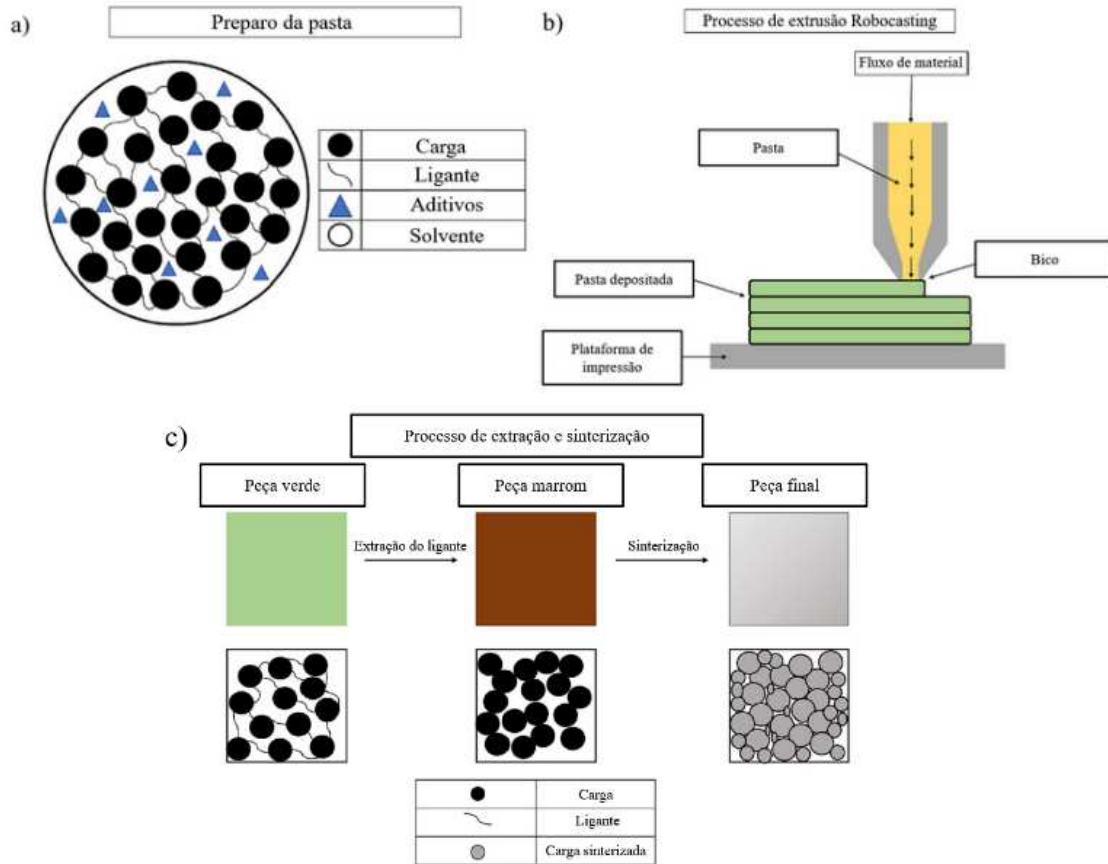
Além da classificação quanto à natureza do *feedstock*, também existem distinções quanto ao princípio do processo, isto é, o meio utilizado para construir o corpo tridimensional. Uma categoria de grande relevância e diversidade é a manufatura aditiva com base na extrusão de material, que engloba diferentes formas físicas de alimentação e distintos princípios de consolidação. É definida pela ISO/ASTM 52900 como um processo no qual ocorre a deposição controlada de um material viscoso através de um bico, de forma a construir um corpo tridimensional. A fusão por filamento fundido e a modelagem por fusão e deposição são exemplos de métodos de extrusão de material, ambos casos envolvendo o fator térmico para que o *feedstock* se torne viscoso e passível de ser impresso. Mas a MA com base em extrusão de material não se restringe a isso, envolvendo também técnicas que não envolvem fatores térmicos e que usam *feedstocks* já viscosos, como pastas e suspensões, que é o caso do DIW/*Robocasting* (LEWIS, 2006).

2.1.1 Robocasting

A técnica conhecida como *Robocasting* ou *Direct Ink Writing* (DIW) é uma forma de manufatura aditiva que envolve a extrusão de uma pasta coloidal sobre um substrato para gerar uma forma ou estrutura sólida (ANG *et al.*, 2023) e possibilita a impressão de múltiplos materiais e até a formação de novas arquiteturas multimateriais (XU *et al.*, 2019). O processo, assim como os outros métodos de MA, tem como ponto de partida a concepção de um desenho em um programa de computação gráfica, que é passado para um software de fatiamento para gerar um código que é, então, importado para a impressora. Já em caráter específico, neste método, a extrusão da pasta através de um bico para plataforma de impressão envolve: a condução da pasta por meio da aplicação de força/pressão, a extrusão do material através do bico/orifício, a deposição do material pastoso conforme um caminho pré-definido pelo software slicer e a adesão entre camadas sucessivas para assim formar um objeto sólido (GIBSON, 2015). Além disso, estruturas de suporte podem ser construídas, quando necessário, para possibilitar a fabricação de geometrias complexas (ANG *et al.*, 2023).

A pasta, também definida como *feedstock* do processo, é composta por cargas, isto é, material destinado ao produto final, e um sistema ligante, responsável por manter as partículas unidas (GONZALES GUTIERREZ *et al.*, 2018). O material extrudado precisa solidificar ligeiramente para sustentar a camada seguinte, isto é garantido, convencionalmente, pela rápida evaporação de solventes presentes na pasta, favorecendo o endurecimento da peça (SONG *et al.*, 2020). A Figura 1 esquematiza essa rota de produção do *Robocasting*. Durante e após a impressão, a peça é chamada de “peça verde” (green part) e sua forma e integridade são garantidas pela presença do ligante. Como um processo de extrusão que envolve ligantes poliméricos, estes podem ser removidos por rotas térmicas, por solvente ou a combinação de ambos (GONZALES GUTIERREZ *et al.*, 2018). Este processo é denominado extração ou debiding. Por fim, em procedimentos em que a carga sólida é metálica, é feito um processo de sinterização que gera a peça sólida final (BONADA *et al.*, 2019).

Figura 1 - Passos de *Robocasting*: a) preparação prévia da pasta; b) extrusão da pasta; c) extração do ligante e sinterização.



Fonte: Adaptado de Ang *et al.*, 2023.

2.2 REOLOGIA

Printabilidade é um parâmetro que expressa a adequação de uma pasta para servir como *feedstock* no processo de *Robocasting*. Para avaliar essa característica, convém analisar sua reologia, isto é, o comportamento de escoamento da pasta e como ela se deforma durante o processo de extrusão. De modo ideal, para ser impressa corretamente a pasta deve fluir através bico sem dificuldades, manter-se íntegra após a extrusão e formar um sólido final com estabilidade estrutural (M'BARKI, 2017).

Para entender como a pasta se comporta, convém entender melhor o caráter viscoso do material. Os materiais viscosos se diferem dos sólidos por não terem átomos ou moléculas em posições definidas. Sendo assim, diante da aplicação de uma tensão, ambos tipos de materiais sofrem deformação elástica, mas esta é reversível para os sólidos e irreversível para os viscosos. O material viscoso escoam, mas não de maneira livre, uma vez que existe uma resistência ao movimento causada pelo atrito interno entre as camadas do fluido que estão em

movimento relativo (PAPANICOLAOU; ZAOUTSOS, 2010). Diante dessa resistência ao fluxo do material, chamada de viscosidade, é necessário a existência de outra força para manter o fluxo, que é a tensão de escoamento. A relação entre essas grandezas é dada pela Lei da Potência de Ostwald-de Waele:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \text{ (Equação 1)}$$

Em que τ é a tensão de escoamento, $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento, k o parâmetro de consistência e n o expoente da lei de potência.

Diante disso, considera-se a viscosidade aparente, representada por η , como dependente da taxa de cisalhamento e dada por:

$$\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \text{ (Equação 2)}$$

Combinando essas duas equações, tem-se:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \text{ (Equação 3)}$$

O expoente n serve para classificar a dependência entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento:

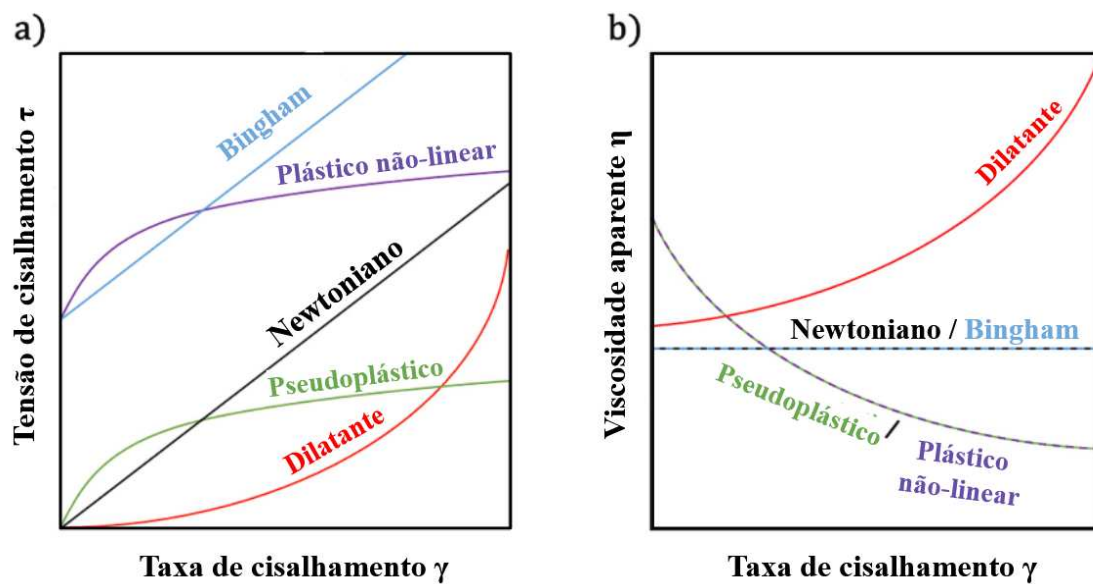
- Quando $n = 1$, o fluido é dito Newtoniano e a viscosidade é constante e independente da taxa de cisalhamento;
- Quando $0 < n < 1$, o fluido é chamado de pseudoplástico e apresenta o comportamento de *shear-thinning*, isto é, quando submetido a altas taxas de cisalhamento, tem sua viscosidade reduzida;
- Quando $n > 1$, o fluido é dilatante e tem comportamento de *shear-thickening*, em que a viscosidade cresce abundantemente com o aumento da taxa de cisalhamento.

Além destes três tipos de fluido, existem fluidos que não fluem a menos que seja aplicada uma tensão que atinja um valor crítico, a tensão de escoamento do fluido τ_y (CHEN, 2000). Os fluidos plásticos não lineares que apresentam esse comportamento são descritos pela equação de Herschel-Bulkley:

$$\tau = \tau_y + K\dot{\gamma}^n \quad (\text{Equação 4})$$

Já os fluidos que se comportam de maneira linear ($n = 1$) depois de atingir a tensão de escoamento são chamados de fluidos plásticos de Bingham. A Figura 2 ilustra os gráficos típicos para cada comportamento abordado.

Figura 2 - Comportamento de diferentes fluidos em curvas de: a) Tensão versus taxa de Cisalhamento; b) Viscosidade aparente versus Taxa de cisalhamento.



Fonte: Adaptado de Del-Mazo-Barbara; Ginebra, 2021.

2.3 REQUISITOS REOLÓGICOS PARA A PRINTABILIDADE EM *ROBOCASTING*

A eficiência da impressão por *Robocasting* depende de um conjunto de propriedades reológicas que asseguram extrusão estável, forma definida após a deposição e empilhamento adequado de camadas. Com foco nas propriedades reológicas frequentemente associadas à printabilidade em *Robocasting*, a revisão de Wei et al. (2023) se baseia em um conjunto selecionado de estudos sobre *feedstocks* em forma de pasta, que em um consenso geral destacam de forma consistente que a printabilidade se baseia três pilares principais: tensão de escoamento, comportamento *shear-thinning* e tixotropia, todos modulados pela composição da pasta. A Tabela 1 traz uma relação entre propriedade reológicas e seus efeitos na printabilidade da pasta.

A tensão de escoamento que é relevante para a printabilidade de uma pasta para *Robocasting* é a mesma tensão τ_y presente na Equação 4, isto é, a equação de

Herschel-Bulkley. Essa variável se relaciona ao valor mínimo de tensão necessário para que a pasta, *feedstock* do *Robocasting*, passe do repouso para o regime de fluxo. Valores adequados de tensão de escoamento são essenciais não apenas para evitar o colapso estrutural do material depositado após a extrusão (LEWIS, 2006), mas também para garantir o controle do escoamento durante a impressão, prevenindo que a pasta flua por si só, e permitindo deposição precisa e estável.

Outro pilar importante que viabiliza a extrusão no processo de *Robocasting* é a demonstração de comportamento de *shear-thinning* por parte da pasta, isto é, a capacidade de ter sua viscosidade reduzida diante de um aumento da taxa de cisalhamento. Na técnica de *Robocasting*, o processo de escoamento da pasta para fora da seringa envolve submetê-la a altas taxas de cisalhamento e, se o material apresentar comportamento de *shear-thinning*, este terá por consequência uma queda na viscosidade, o que viabiliza a impressão com pressões menores e maior regularidade (SMAY et al., 2002).

Por fim, o último dos três pilares em que se baseia a printabilidade de uma pasta para *Robocasting* é a tixotropia, capacidade de recuperar a viscosidade após a interrupção do cisalhamento. Esta propriedade se manifesta no *Robocasting* como a habilidade da pasta de recuperar rapidamente sua viscosidade após deixar o bico de extrusão, permitindo que o filamento depositado mantenha sua geometria inicial antes que ocorra qualquer deformação por espalhamento ou colapso. A tixotropia também influencia diretamente a estabilidade do empilhamento: pastas altamente tixotrópicas desenvolvem resistência mecânica logo após a deposição, o que possibilita a construção de estruturas altas ou com inclinações sem que as camadas inferiores cedam sob o peso das superiores (LEWIS, 2006).

A composição da pasta também desempenha um papel fundamental na printabilidade, uma vez que influencia suas propriedades reológicas. No processo de *Robocasting* em que se trabalha com suspensões com alto teor de sólido, a suspensão é composta por partículas sólidas dispersas em um sistema ligante (MARNOT et al., 2023), responsável por conferir coesão, estabilidade e permitir o ajuste fino do comportamento de fluxo (LEWIS, 2006). Nesse contexto, tem-se que, embora uma alta concentração de sólidos na pasta seja desejável por aumentar as propriedades mecânicas dos componentes sinterizados, ela promove o aumento da viscosidade da pasta, que pode impossibilitar a deposição de material pelo bico, impedindo a impressão. Este aumento da viscosidade pode ser explicado pelo maior número de interações entre partículas que se tem ao aumentar a quantidade de sólidos na pasta. Sendo assim, é necessário controlar a concentração sólida da pasta para que se obtenha printabilidade e propriedades mecânicas pós sinterização otimizadas (ZHANG et al., 2023).

De forma análoga, o teor de polímero exerce influência direta nas propriedades reológicas da pasta por influenciar a reologia do sistema ligante. Para soluções poliméricas como esta, o aumento do teor de polímero promove um entrelaçamento maior das suas cadeias. Esse efeito limita a movimentação das moléculas e, assim, promove o aumento da viscosidade (FERRY, 1980).

Tabela 1 - Fatores envolvidos na printabilidade de uma pasta e como a afetam.

Propriedade reológica	Função na printabilidade	Implicações práticas
Tensão de escoamento do fluido	Sustentação da forma	<ul style="list-style-type: none"> → Pasta não escoou sozinha para fora da seringa → Parte impressa mantém sua forma após a deposição → Facilita sustentação de camadas
<i>Shear-thinning</i>	Extrudabilidade e controle do fluxo no bico	<ul style="list-style-type: none"> → Pasta flui facilmente durante a extrusão → Pressão necessária é reduzida para extrusão Extrusão contínua e estável do filamento
Tixotropia	Recuperação estrutural	<ul style="list-style-type: none"> → Viscosidade recupera rapidamente após sair do bico → Reconstitui a estrutura interna do material em repouso → Evita espalhamento ou deformação do filamento → Melhora a estabilidade no empilhamento de camadas subsequentes

Fonte: Autor.

2.4 EXTRAÇÃO TÉRMICA DE LIGANTE E SINTERIZAÇÃO VIA PADS®

Quando uma peça de *feedstock* metálico é produzida via *Robocasting*, ela se encontra no estado verde, contendo ainda o ligante polimérico. Para obter a peça final, deve-se extrair a parcela polimérica e unir as partículas metálicas umas às outras através da sinterização. Ambas etapas podem ser realizadas fazendo-se uso do sistema PADS® (Plasma Assisted Debinding and Sintering). Em processos que são utilizados solventes tóxicos na composição do *feedstock*, é necessária uma etapa a mais precedendo o PADS®, que é a extração química. Por outro lado, se o *feedstock* não contém solventes tóxicos na sua composição, o *Robocasting* se torna uma alternativa eficiente de manufatura de peças, pois é possível pular etapas de extração química, economizando tempo e energia de processo.

No PADS®, extração térmica dos ligantes normalmente envolve a mudança de estado físico e a degradação do ligante diante da exposição a temperaturas adequadas para isso. Além disso, a extração térmica realizada no PADS® conta com a atuação do plasma, no qual as colisões de íons e outras espécies energéticas com a superfície da peça promovem a quebra das cadeias poliméricas longas em hidrocarbonetos menores. Como resultado disso, tem-se a quebra das cadeias poliméricas do ligante em espécies gasosas de baixo peso molecular, que são levadas embora com o fluxo de gás da extração, o que evita resíduos e reduz o tempo de processamento em comparação à extração térmica convencional (DA SILVEIRA, 2008).

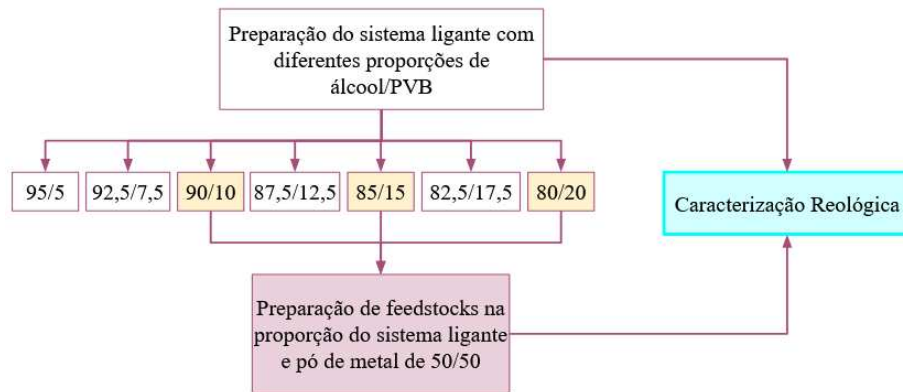
O PADS® possibilita ainda fazer a extração térmica e a sinterização em um ciclo só, diminuindo etapas e tempo de produção. Ao longo da remoção do ligante, as interações partícula-ligantes são substituídas por forças de coesão entre as partículas de metal e início de formação de contatos de sinterização, que asseguram a forma do corpo verde (DA SILVEIRA, 2008). Segundo Thummler e Oberacker (1993), o processo de sinterização envolve: formação de pescoços (criação de pontes sinterizadas entre partículas, sem retração significativa); crescimento de necks (ocorre retração e desenvolvimento de nova microestrutura, com rede de poros e crescimento de grãos) e arredondamento de poros (densificação final, limitada se houver gases insolúveis).

Os principais parâmetros de sinterização são temperatura, tempo, taxa de aquecimento/resfriamento e atmosfera. Em materiais ferrosos, utilizam-se 1100–1300 °C, 30–60 min de patamar isotérmico e atmosferas exotérmica, endotérmica, de 100% de H₂ na retirada do ligante e 95% Argônio + % 5H₂, na sinterização.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritos os métodos de produção e caracterização dos materiais desenvolvidos neste trabalho. Com intuito de facilitar a compreensão dos experimentos, um organograma está representado na Figura 3.

Figura 3 - Organograma das etapas experimentais do presente trabalho.



Fonte: Autor.

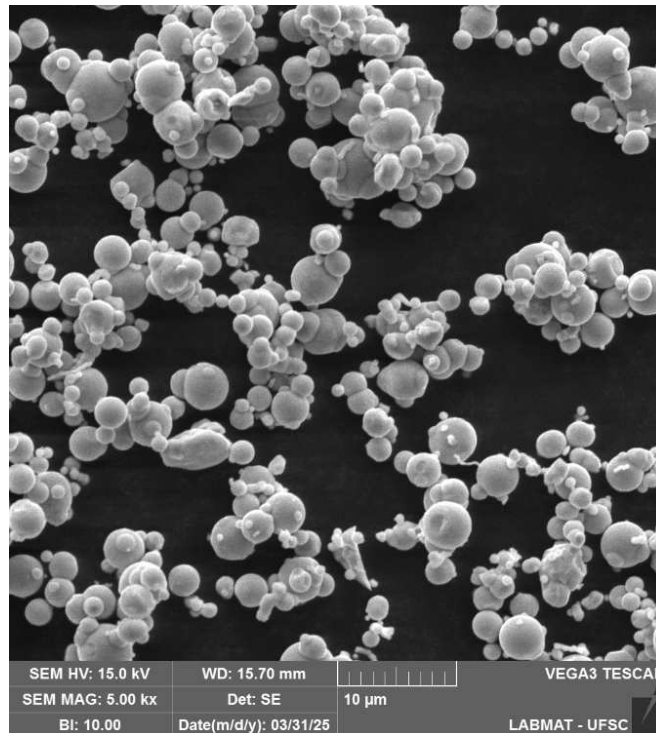
3.1 APRESENTAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

Para compor a pasta metálica que funcionará como *feedstock* para o processo de manufatura aditiva utilizado no trabalho, parte-se de: ferro carbonila como carga metálica, elemento estruturante da peça final, PVB como polímero ligante e propanol como solvente. A porção do ligante dissolvido é responsável por promover plasticidade e possibilitar a extrusão controlada da pasta e, uma vez que impressas as peças, o álcool naturalmente evapora e o polímero é extraído no pós-processamento.

3.1.1 Pó de ferro

Para execução das atividades deste trabalho, o pó metálico utilizado foi o ferro carbonila da marca BASF. A razão da escolha foi para dar andamento a um estudo preliminar não publicado no Labmat em que se utilizou o mesmo material. Através da microscopia eletrônica de varredura, é possível ver o aspecto das partículas desse pó (Figura 4).

Figura 4 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pó ferro carbonila da BASF..



Fonte: Autor.

3.1.2 Sistema ligante

As suspensões que promovem plasticidade à pasta foram feitas utilizando propanol como meio alcoólico e polivinil butiral (PVB) como polímero, variando de teores diferentes de PVB em volume: 5%, 7,5%, 10%, 12,5%, 15%, 17,5% e 20%. Suas produções foram feitas a partir do acréscimo da massa de PVB a um béquer contendo o volume calculado de álcool e uma barra magnética, disposto sob uma base magnética agitadora e aquecedora. A adição da massa de PVB é gradual até totalizar o valor calculado, e a mistura é encerrada quando se mostra homogênea, com todo o PVB dissolvido. O preparo do sistema ligante está esquematizado na Figura 5.

Para escolher qual álcool seria usado como solvente, foi realizado um teste comparativo de evaporação, tendo em vista que uma taxa de evaporação menor é desejável para permitir maior controle da composição da pasta ao longo do processo de impressão. Para isso, uma massa conhecida de cada álcool foi colocada em tubos Falcon previamente tarados e deixados abertos. Em seguida, registrou-se a massa de cada conjunto nos tempos de 1, 5, 10, 15 minutos e assim sucessivamente, até 60 minutos. Essas medições permitiram avaliar a perda de massa ao longo do tempo e, assim, a taxa de evaporação de cada solvente. O

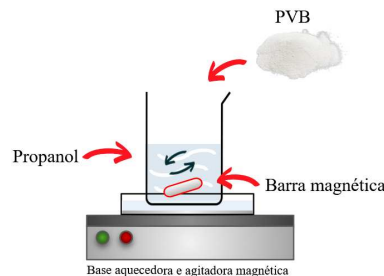
resultado, exibido na Tabela 2, deste teste revela que o propanol é a melhor opção, demorando cerca de quatro vezes mais tempo para evaporar do que o etanol

Tabela 2 - Resultado do teste de taxa de evaporação de diferentes álcoois.

Solvente	ETANOL	PROPANOL
Perda de massa por hora [g/h]	0,034	0,009
Perda de massa por dia [g/dia]	0,822	0,207

Fonte: Autor.

Figura 5 - Preparo do sistema ligante.



Fonte: Autor.

As massas necessárias de cada componente para fazer uma suspensão de sistema ligante de volume V_{SL} são dadas pelas equações:

$$m_{PVB} = \rho_{PVB} \cdot V_{SL} \cdot x_{PVB}$$

$$m_{Propanol} = \rho_{Propanol} \cdot V_{SL} \cdot x_{Propanol}$$

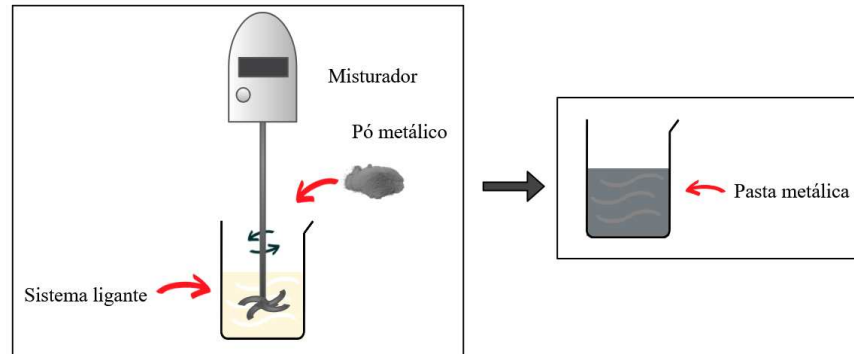
Em que m_{PVB} e $m_{Propanol}$ são as massas necessárias de PVB e propanol para fazer a mistura, x_{PVB} e $x_{Propanol}$ são as frações volumétricas de cada componente e ρ_{PVB} e $\rho_{Propanol}$ (1,1 g/ml e 0,804 g/ml) são suas respectivas densidades.

3.2 PREPARAÇÃO DAS PASTAS METÁLICAS

Para preparar a pasta metálica que servirá como *feedstock* neste trabalho, parte-se do sistema ligante preparado anteriormente e a ele é misturada uma massa de pó de ferro

carbonila, mantendo a proporção volumétrica de 50% sistema ligante e 50% pó metálico. A Figura 6 resume o processo de preparação das pastas metálicas.

Figura 6 - Preparo da pasta metálica.



Fonte: Autor.

Considerando a proporção em volume fixa de 50% ferro carbonila e 50% sistema ligante, o cálculo de quantidade necessária dos componentes para fazer uma pasta metálica de volume definido como V_p é dado pelas equações:

$$m_{Fe} = 0,5 \cdot V_p \cdot \rho_{Fe}$$

$$m_{SL} = (0,5 \cdot V_p) \cdot (\rho_{PVB} \cdot x_{PVB} + \rho_{Propanol} \cdot x_{Propanol})$$

Em que:

- m_{Fe} e m_{SL} são as massas de ferro e do sistema ligante, respectivamente;
- ρ_{Fe} , ρ_{PVB} e $\rho_{Propanol}$ são as densidades do ferro (considerado o valor para o ferro puro 7,874 g/ml para fins práticos), do PVB e do propanol, citados anteriormente;
- x_{PVB} e $x_{Propanol}$ correspondem às frações volumétricas de PVB e propanol.

3.3 ETAPAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Análise de tamanho de partículas

Para analisar o tamanho das partículas do pó metálico, foi realizado um ensaio no equipamento CILAS. Neste equipamento, uma dispersão é exposta a um feixe de laser e o

aparelho de medição faz uma associação entre as partículas presentes na dispersão e o ângulo de difração do laser que é causada pelas partículas e, assim, consegue quantificar a dimensão destas partículas.

3.3.2 Ensaios reológicos

A fim de estudar o comportamento reológico das pastas metálicas, fez-se uso de um reômetro rotacional da HAAKE Viscotester Iq (Figura 7), da marca Thermo Scientific, disponibilizado pelo laboratório VITROCER (UFSC), com ensaio considerado padrão dentro das atividades do laboratório. A análise do comportamento da pasta durante o ensaio reológico fornece indicadores de como a pasta se comportará durante a impressão.

Figura 7 - Reômetro utilizado.

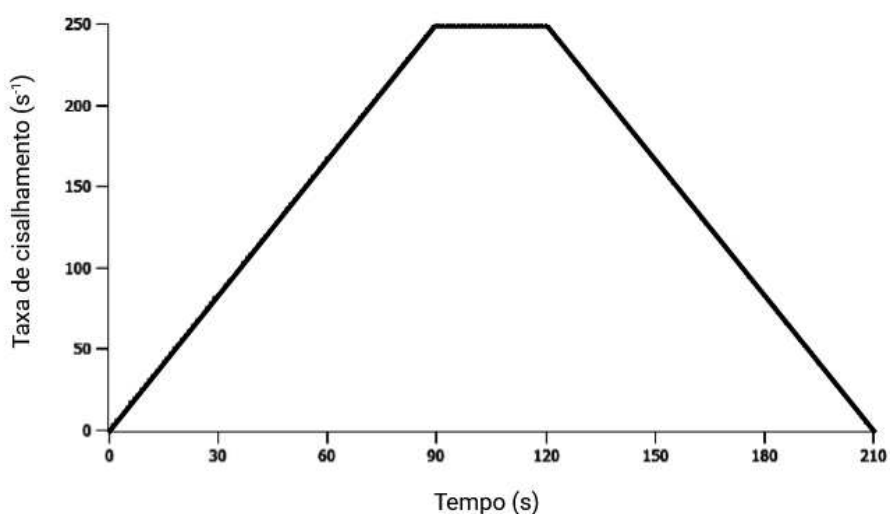


Fonte: Fabricante.

Com sistema de medição de placas paralelas P35/Ti com *gap* de 1,0 mm, para as análises neste aparelho, fez-se uso do ensaio composto de três etapas, esquematizado na Figura 8:

- I. Ao longo de um minuto e meio, a taxa de cisalhamento varia de 0 a 250 s^{-1} ;
- II. Quando atingida a taxa de cisalhamento de 250 s^{-1} , mantém-se nesse valor por 30 segundos;
- III. Ao contrário da primeira etapa, agora a taxa de cisalhamento decai de 250 s^{-1} até 0 s^{-1} ao longo de um minuto e meio.

Figura 8 - Gráfico descrevendo o método utilizado para as análises no reômetro.



Fonte: Autor.

Esta técnica foi a usada para todos ensaios reológicos realizados durante o trabalho tanto para as amostras tanto de sistema ligante puro, com composições variadas, quanto para amostras de pasta metálica.

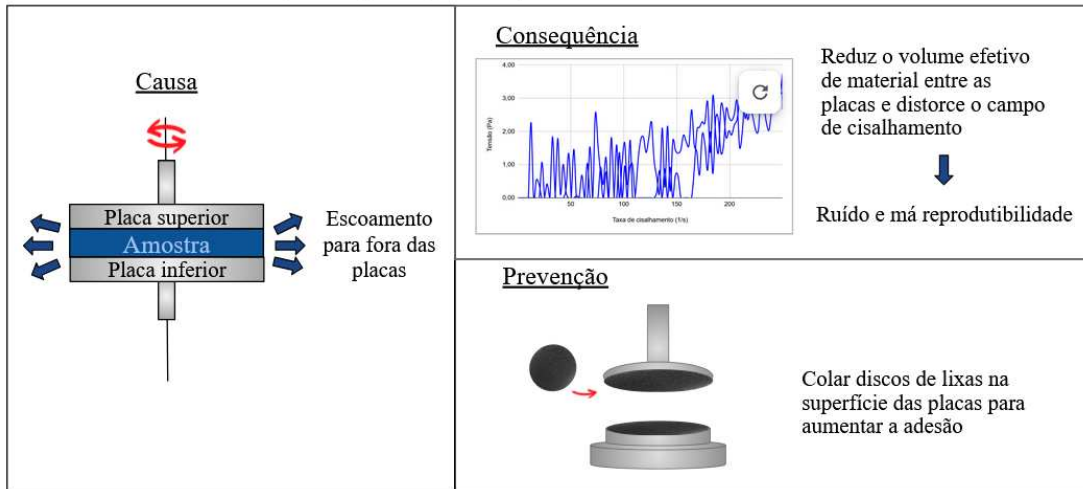
Dentre as possíveis adversidades que podem influenciar os resultados dos ensaios reológicos, destacam-se neste caso:

- Problemas de aderência, em que, ao fechar o *gap*, a amostra de estudo escorrega para fora do perímetro das placas em vez de cisalhar entre elas. Essa questão pode ser minimizada colando discos de lixas na superfície das placas e, assim, aumentando o atrito entre elas;
- Problemas de fluidez, em que a amostra excessivamente fluida escoava para fora do *gap* quando este é fechado.

Estes problemas provocam uma instabilidade na reometria, por vezes até invalidam o teste por inteiro. A Figura 9 esquematiza a problemática.

Figura 9 - Problemas no ensaio reológico: sua causa, consequências e possível prevenção.

Problemas no ensaio reológico de placas paralelas



Fonte: Autor.

3.4 MONTAGEM DA IMPRESSORA E IMPRESSÃO DOS CORPOS DE PROVA

A impressora desenvolvida neste trabalho é uma adaptação de um modelo disponibilizado no site Thingiverse (comunidade *open source* voltada à impressão 3D) postado como *Simple Syringe Paste Extruder* (código Thing:4878606), originalmente projetado para impressão 3D por extrusão de materiais pastosos. O sistema a ser acoplado com uma impressora conta com uma carcaça que abriga um conjunto de engrenagens que, por sua vez, é acoplado a um motor de passo. Quando acionadas pelo motor, estas engrenagens também acionam um fuso roscado, que é responsável por converter o movimento rotacional do motor em movimento linear (movimentação do êmbolo dentro de uma seringa), promovendo a extrusão controlada do material depositado. Além disso, dispõe-se de um suporte para o fuso, que assegura que o eixo se desloque linearmente sem girar em falso, permitindo um avanço uniforme do material.

Por mais que o modelo “Simple Syringe Paste Extruder” tenha sido projetado para materiais pastosos, o *feedstock* utilizado neste trabalho tem alta viscosidade e, por este motivo, alterações foram necessárias para compor uma estrutura de impressão mais adequada. Tendo isso em vista, desenvolveu-se uma sistema de impressão com o mesmo princípio de funcionamento que à do modelo anterior, mas com mudanças para mitigar possíveis problemas, como lista a Tabela 3.

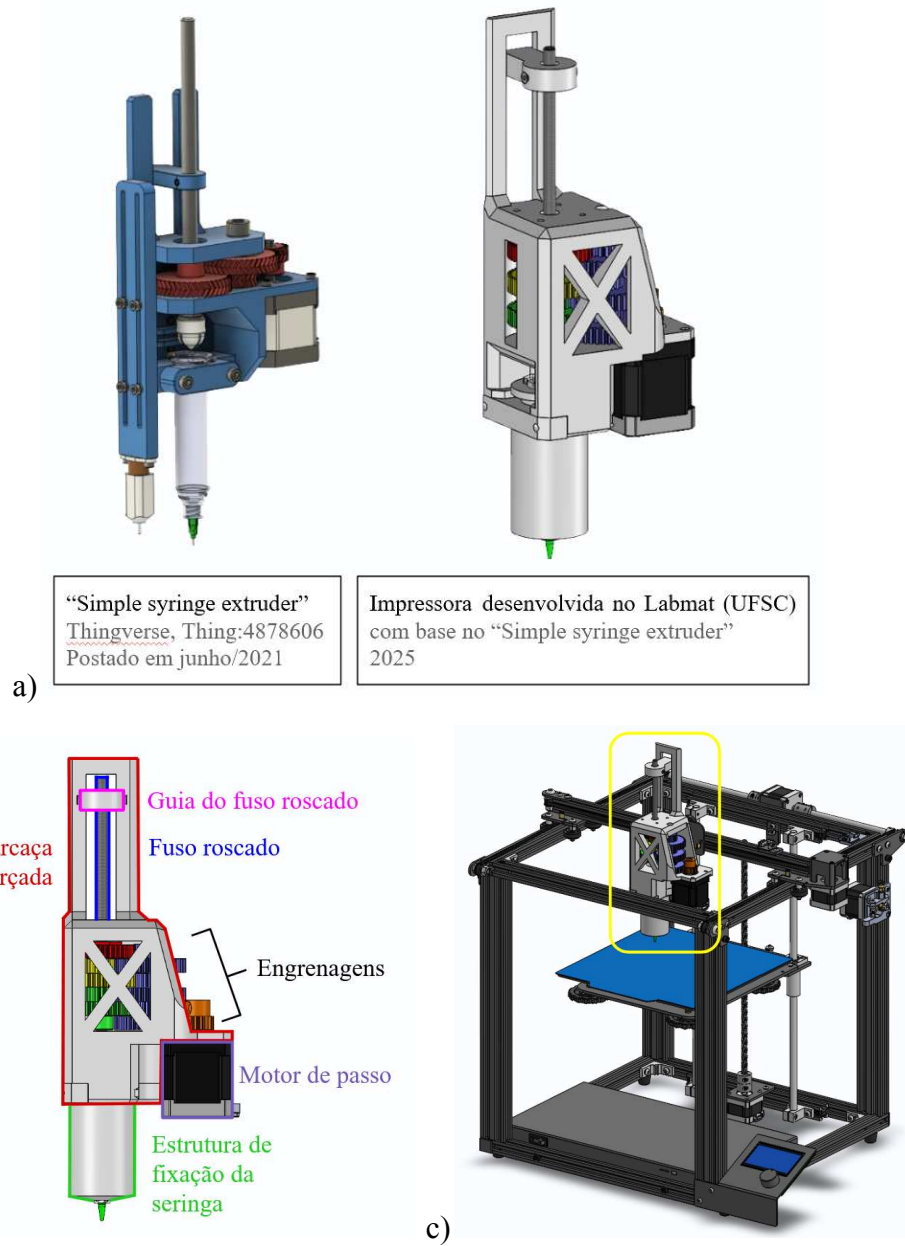
Tabela 3 - Problemas que foram minimizados com melhorias no modelo da impressora.

Problema	Melhoria
Força insuficiente para extrusão do <i>feedstock</i> com viscosidade alta	Inclusão de mais rodas dentadas para aumentar o torque
Estrutura poliméricas que não aguentam os esforços da impressão	Aumento de espessuras dos componentes e do preenchimento deles Adição de elementos estruturais (como o “X” na face frontal)

Fonte: Autor.

O modelo adaptado ainda mantém a proposta de simplicidade e modularidade do design original, permitindo integração com impressoras 3D voltadas para a extrusão de filamentos poliméricos. Essa configuração possibilita o processamento de pastas com diferentes níveis de viscosidade e é particularmente adequada para experimentos de *Robocasting* e estudos sobre a reologia e a extrudabilidade de materiais para manufatura aditiva. Na Figura 10, estão ilustrados diferentes aspectos do modelo de impressora utilizado neste trabalho: como se compara à versão inicial, os componentes do seu sistema e como se dá o acoplamento em impressoras de bancada, no caso deste trabalho, uma do modelo Ender 5-Pro da marca Creality.

Figura 10 - Aspectos da impressora utilizada neste trabalho: a) Comparação do modelo original disponibilizado de forma gratuita e digital (à esquerda) e o modelo adaptado para este trabalho (à direita); b) Partes da impressora; c) Acoplamento da estrutura a uma impressora Ender-5 Pro.



Fonte: Autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

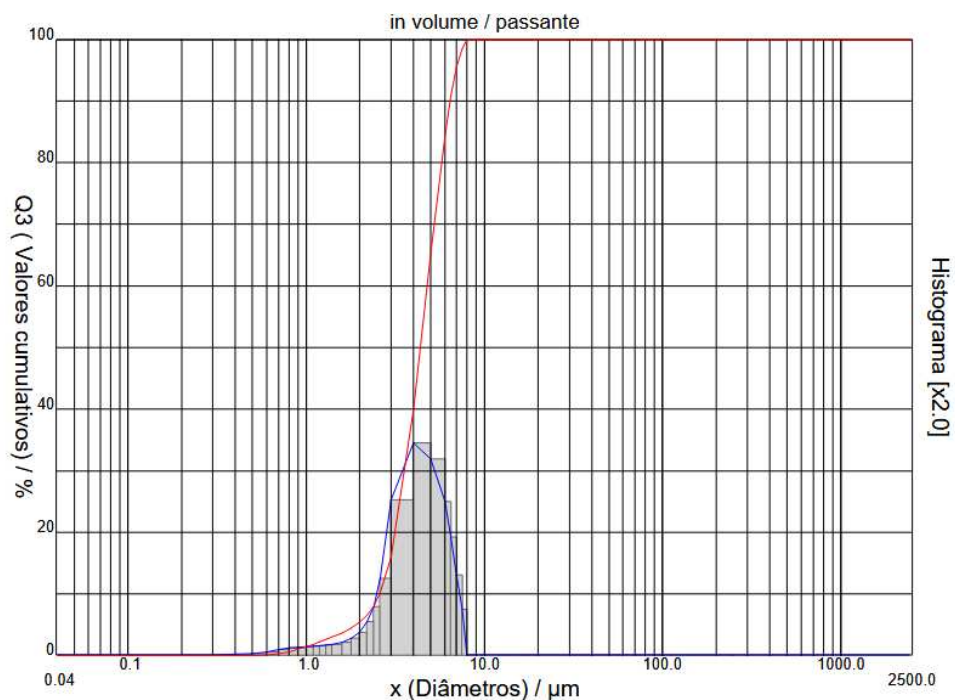
Para averiguar as dimensões das partículas do pó de ferro usado, fez-se um ensaio no equipamento CILAS. Nele, obteve-se os valores de $D_{10} = 2,58 \mu\text{m}$, $D_{50} = 4,37 \mu\text{m}$, $D_{90} = 6,43 \mu\text{m}$, isto é, 10% das partículas são menores que $2,58 \mu\text{m}$, 50% das partículas são menores que $4,37 \mu\text{m}$ e 90% são menores que $6,43 \mu\text{m}$. Além disso, o diâmetro médio é de $4,43 \mu\text{m}$. Além da Tabela 4, a Figura 11 ilustra o resultado gráfico.

Tabela 4 - Diâmetros medidos das partículas.

Diâmetro a 10%	2,58 μm
Diâmetro a 50%	4,37 μm
Diâmetro a 90%	6,43 μm
Diâmetro médio	4,43 μm

Fonte: Autor.

Figura 11 - Gráfico de resultado CILAS.



Fonte: Autor.

4.2 ENSAIOS REOLÓGICOS

Para compreender o comportamento das suspensões geradas nesse trabalho e avaliar a viabilidade de usar uma pasta metálica como *feedstock* no processo de *Robocasting*, realizaram-se ensaios reológicos. Para isso, utilizou-se o sistema de medição de placas paralelas P35/Ti com *gap* fixado em 1,0 mm, e as amostras foram testadas por varredura de taxa de cisalhamento. No ensaio realizado, o reômetro aplica as taxas de cisalhamento programadas ($\dot{\gamma}$), mede o torque gerado pela resistência da amostra que é convertido em tensão cisalhante (τ). A partir de τ e $\dot{\gamma}$, o cálculo da viscosidade aparente (η) é feito pelo próprio equipamento através da razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento. Com isso, tem-se que para cada condição do ensaio são fornecidos pares simultâneos de valores, como ($\tau, \dot{\gamma}$) e ($\eta, \dot{\gamma}$), utilizados para construir as curvas $\tau \times \dot{\gamma}$ e $\eta \times \dot{\gamma}$.

As amostras variam entre si pelo percentual de PVB em propanol utilizado para compor o sistema ligante e para compor as pastas metálicas, tendo fixado a proporção volumétrica 50:50 do pó de ferro metálico e do sistema ligante. A denominação das amostras se dá de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5 - Nomenclatura das amostras para ensaios reológicos.

Sistemas ligantes (PVB + Propanol)	
Quantidade de PVB em propanol (% v/v)	Amostra
5	SL5
7,5	SL7,5
10	SL10
12,5	SL12,5
15	SL15
17,5	SL17,5
20	SL20
Pastas metálicas (Ferro carbonila + sistema ligante)	
Quantidade de PVB em propanol no sistema ligante usado (% v/v)	Amostra
10	P10.1
	P10.2
15	P15
20	P20

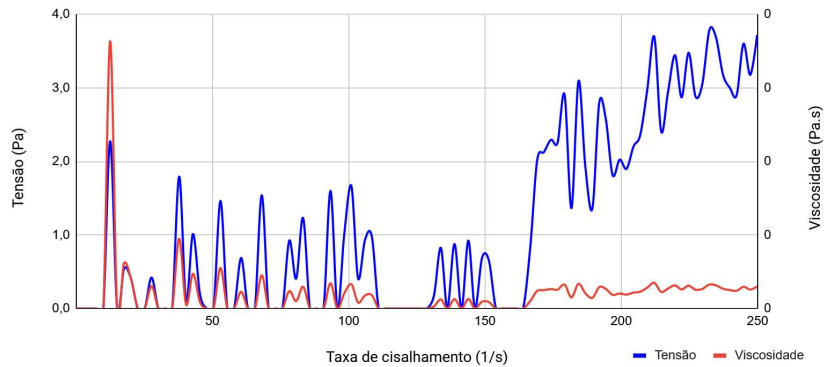
Fonte: Autor.

4.2.1 Sistemas ligantes

4.2.1.1 Sistema ligante contendo 5% v/v (SL5)

A amostra de sistema ligante com 5% de PVB em volume (SL5), por ter o menor teor de PVB na sua composição dentre as outras amostras, apresentou um comportamento de excessiva fluidez, o que inviabilizou a obtenção de resultados válidos. Isso se mostrou no gráfico com curvas instáveis e com ruído, tanto no gráfico de tensão em função da taxa de cisalhamento, como no gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento (Figura 12).

Figura 12 - Gráfico de comportamento reológico da amostra SL5: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento.



Fonte: Autor.

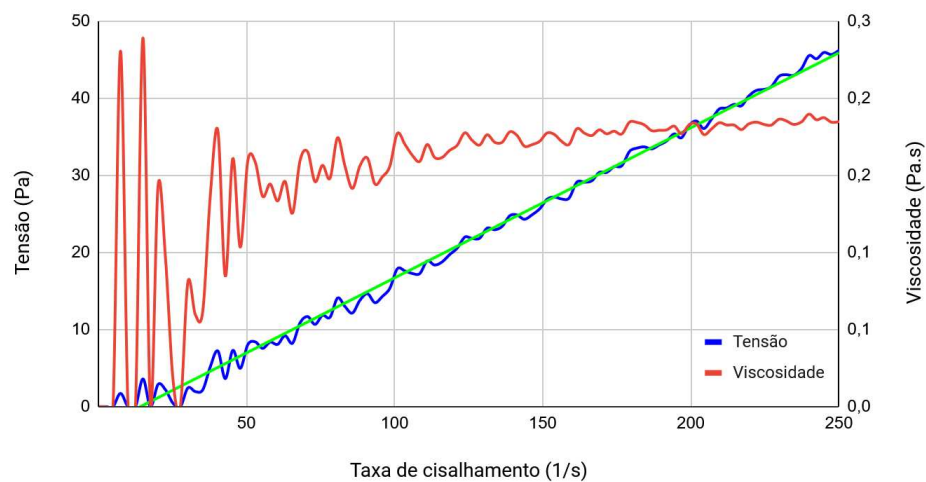
Durante o ensaio, por ser muito fluida, a amostra SL5 não teve estabilidade estrutural o suficiente para se manter no interior do *gap* entre as placas do reômetro e, conseqüentemente, escoou pelo perímetro das placas. Esse comportamento se justifica pela viscosidade extremamente baixa, que se evidencia não só visualmente, como também nos resultados experimentais. No gráfico de estudo da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, observa-se um pico no começo do ensaio, recorrente nesses tipos de experimentos, que é atribuído ao regime transitório de acomodação da amostra e à quebra inicial das interações entre as cadeias poliméricas de PVB no solvente. Logo após isso, a viscosidade se mantém dentro de uma faixa de valores muito baixos, aproximadamente menores que 0,05 Pa·s. Contudo, mesmo que se ignore os valores que correspondem ao pico inicial, não é válido calcular um valor médio com os valores registrados no ensaio, justamente pela instabilidade da curva.

4.2.1.2 Sistema ligante contendo 7,5% v/v (SL7,5)

O sistema ligante formulado com 7,5% de PVB em propanol (SL7,5) apresentou visualmente um comportamento menos fluido que o da amostra SL5, mas com um comportamento que ainda indicava uma consistência insuficiente para ser usado em ensaios reológicos, o que se torna nítido através de ruídos, isto é, uma instabilidade na captação experimental. Tendo em vista isto, o gráfico de tensão em função da taxa de cisalhamento (Figura 13) mostra que, apesar da instabilidade da curva, ela se aproxima de um caráter linear, indicando comportamento parecido com o de um fluido newtoniano.

Ainda em comparação com a amostra anterior, observa-se que no ensaio da amostra SL7,5% foram necessários valores de tensão significativamente mais elevados para provocar o cisalhamento. Esta resistência maior do material para que ele entre em regime de cisalhamento se traduz diretamente em uma viscosidade maior. Torna-se nítido, então, que um pequeno acréscimo (+2,5%) de PVB na composição tem a capacidade de elevar substancialmente a viscosidade do sistema ligante.

Figura 13 - Gráfico de comportamento reológico da amostra SL7,5: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e a linha de tendência em verde, em que a viscosidade (coeficiente angular) é 0,19 Pa.s, com $R^2 = 0,994$.



Fonte: Autor.

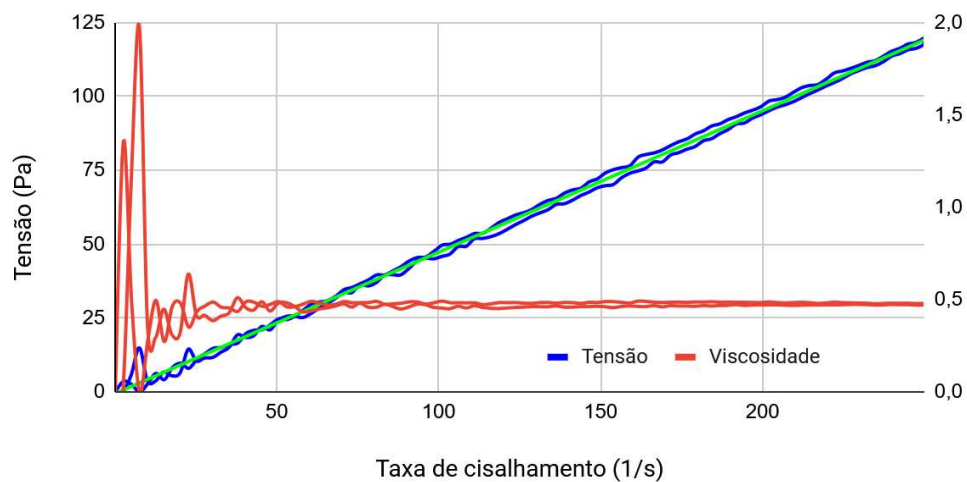
Através de uma ferramenta de regressão linear, foi criada uma linha de tendência a partir dos dados experimentais da curva de tensão em função da taxa de cisalhamento (em azul) da amostra SL7,5, indicada em verde na Figura 13. A aproximação linear teve um valor de R^2 igual a 0,994, ou seja, uma correlação de 99,4% com os dados da curvas experimental, valor suficiente para afirmar que a amostra SL7,5 tem comportamento muito similar com o de um fluido newtoniano. O coeficiente angular da reta, que corresponde à viscosidade média, foi de 0,19 Pa.s. Se houvesse um valor de tensão específico para que o material começasse a cisalhar e que fosse diferente de zero, ou seja, uma tensão de escoamento inicial, poderia-se afirmar que a amostra se trata de um fluido de Bingham em vez de um fluido newtoniano. Isto se mostraria como um coeficiente linear da reta maior que zero, o que não é o caso da amostra SL7,5, em que é visível que a curva se inicia da origem do gráfico, desconsiderando os ruídos experimentais.

Na curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento também é possível verificar o aumento da viscosidade com acréscimo da fração de sólidos no ligante. Ignorando o pico inicial de viscosidade, enquanto na amostra SL5 a viscosidade se manteve em valores menores que 0,05 Pa·s, a amostra SL7,5 teve valores próximos a 0,20 Pa·s.

4.2.1.3 Sistema ligante contendo 10% v/v (SL10)

O sistema ligante preparado conforme a proporção de 10% de PVB em volume de propanol se mostrou menos fluido quanto às amostras com teores inferiores de PVB. Além de ter um melhor controle da deposição da amostra nas placas paralelas, a amostra menos fluida tende a preencher o *gap* de forma mais estável e, assim, tende a obter de resultado curvas com menos ruídos. Sendo assim, a amostra SL10 (Figura 14) se mostrou estável durante o ensaio, o que se verifica não só pela diminuição dos ruídos captados, como também pela histerese do material ao responder muito similarmente nos esforços de ida e os de volta durante o ensaio.

Figura 14 - Gráfico de comportamento reológico da amostra SL10: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e a linha de tendência em verde, em que a viscosidade (coeficiente angular) é 0,48 Pa.s, com $R^2 = 0,999$.



Fonte: Autor.

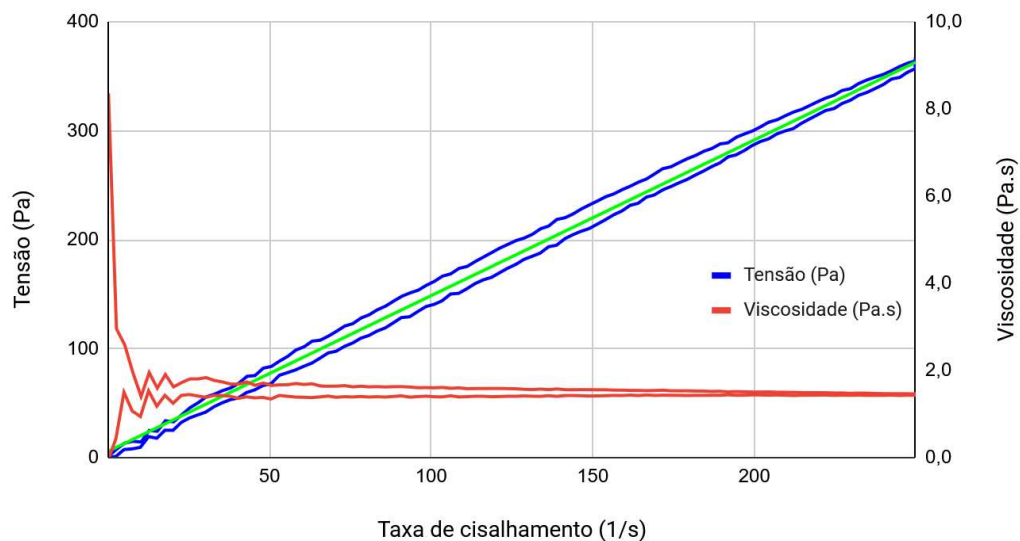
Em comparação com com resultados anteriores, a amostra SL10 teve um alcance maior de tensões, isto é, maiores valores de tensão necessários para iniciar e manter o cisalhamento. Além disso, por meio de uma aproximação linear, foi possível encontrar uma reta (em verde na Figura 14) capaz de representar a curva original com uma correlação de

99,9% com os dados dela. O coeficiente angular da reta que se relaciona diretamente com a viscosidade média da amostra foi obtido como 0,48 Pa·s. Observa-se também esse valor através do gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em que se observa a viscosidade se tornar estável no valor de 0,50 Pa·s.

4.2.1.4 Sistema ligante contendo 12,5% v/v (SL12,5)

A amostra de sistema ligante preparado com 12,5% de PVB em volume de propanol atingiu valores relativamente elevados de tensão durante o ensaio reológico, conforme ilustra a Figura 15. Comparando com a amostra de 2,5% a menos de PVB, a amostra SL12,5 precisou de aproximadamente três vezes mais tensão para manter o regime cisalhante do reômetro.

Figura 15 - Gráfico de comportamento reológico da amostra SL12,5: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e a linha de tendência em verde, em que a viscosidade (coeficiente angular) é 1,43 Pa.s, com $R^2 = 0,997$.



Fonte: Autor.

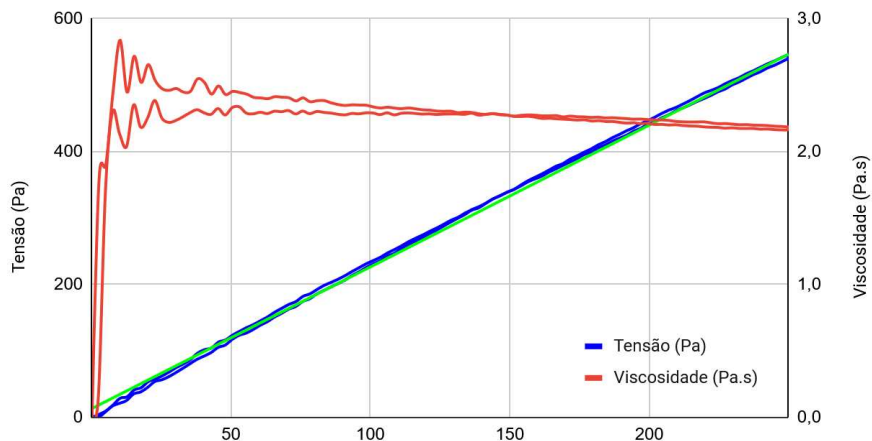
Através do método, os valores de viscosidade média e R^2 obtidos foram 1,43 Pa·s e 0,997 respectivamente. Esta viscosidade é aproximadamente três vezes maior que a da amostra SL10. Este aumento notável da viscosidade, junto à progressiva diminuição do ruído experimental, tem relação direta com o aumento do teor de PVB, pois o polímero promove a organização de uma estrutura coesa no sistema ligante, tornando a amostra menos suscetível ao cisalhamento.

Com estes resultados mais estabilizados, é possível verificar como o comportamento da amostra se assemelha ao de um fluido newtoniano, através de algo similar a uma reta crescente no gráfico tensão por taxa de cisalhamento e a uma reta horizontal (viscosidade constante) no gráfico de viscosidade por taxa de cisalhamento. O segundo também é o caso da amostra SL12,5, em que se observa um patamar, isto é, uma viscosidade constante, levemente inferior a 2,00 Pa·s.

4.2.1.5 Sistema ligante contendo 15% v/v (SL15)

Com o aumento da concentração de PVB para 15%, deu-se origem à amostra SL15, cujo ensaio reológico revelou uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento (Figura 16), atribuindo um comportamento newtoniano ao sistema ligante. Fazendo um ajuste linear, encontra-se uma reta que melhor representa a tendência dos dados experimentais, com R^2 de 0,999 e com coeficiente angular (viscosidade média) de 2,13 Pa·s.

Figura 16 - Gráfico de comportamento reológico da amostra SL15: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e a linha de tendência em verde, em que a viscosidade (coeficiente angular) é 2,13 Pa.s, com $R^2 = 0,999$.



Fonte: Autor.

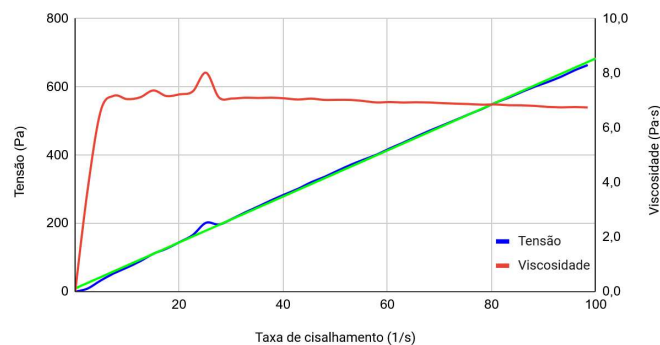
No gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, também é possível verificar o comportamento muito similar ao de um fluido newtoniano, com um patamar de viscosidade quase constante.

4.2.1.6 Sistema ligante contendo 17,5% v/v (SL17,5)

O ensaio da amostra de sistema ligante com 17,5% de PVB em volume de propanol foi prejudicado por um vazamento da amostra para fora do *gap*, aproximadamente depois da taxa de cisalhamento de valor 100 s^{-1} , comprometendo, assim, os valores a partir disso. Sendo assim, para estudar este resultado, será analisada apenas a faixa de 0 a 100 s^{-1} .

A Figura 17 mostra a curva de tensão em função da taxa de cisalhamento da amostra SL17,5, que revelou uma dependência linear da tensão em relação à taxa de cisalhamento, em que a tensão atinge valores até 800 Pa. Com ajuste linear, obteve-se uma reta com viscosidade média (coeficiente angular) de $6,47 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, o triplo da viscosidade do resultado anterior, e um valor de R^2 de 0,997, mostrando boa compatibilidade com o modelo newtoniano de fluidos. A curva da viscosidade tendo um patamar estabilizado também indica a natureza newtoniana da amostra.

Figura 17 - Gráfico de comportamento reológico da amostra SL17,5: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e a linha de tendência em verde, em que a viscosidade (coeficiente angular) é $6,47 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, com $R^2 = 0,997$.



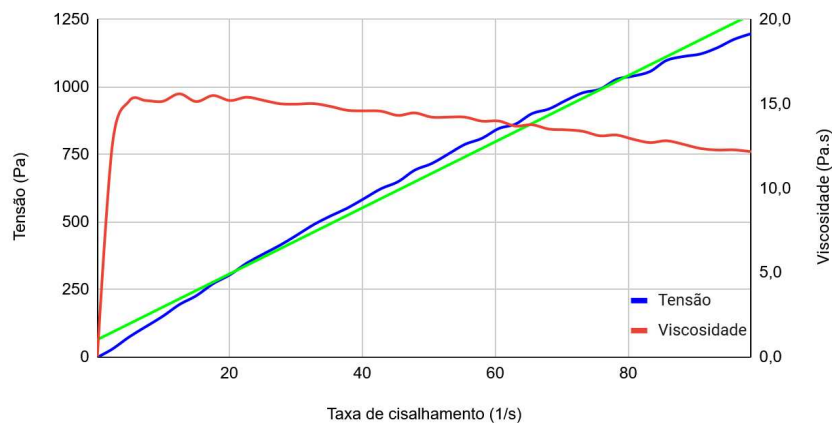
Fonte: Autor.

4.2.1.7 Sistema ligante contendo 20% v/v (SL20)

A amostra de sistema ligante com a composição de 20% de PVB em volume de propanol atingiu valores altos de tensão, pouco menos que 1250 Pa , indicando que o teor maior de PVB promoveu entrelaçamento mais forte entre as cadeias poliméricas, resultando em uma estrutura mais organizada dentro do sistema ligante. Estas mudanças na estrutura têm tendência a restringir o movimento relativo das moléculas de propanol e das cadeias de PVB, elevando significativamente a viscosidade. O resultado do ensaio desta amostra está ilustrado na Figura 18, em que a curva verde representa a linha de tendência relativa à curva de tensão

em função da taxa de cisalhamento. Esta aproximação linear tem coeficiente angular de 12,24 Pa·s e grau de concordância (R^2) de 0,990. Já a curva vermelha representa a viscosidade em função da taxa de cisalhamento é descrita por um comportamento levemente decrescente, indicando que a amostra se afasta um pouco de um fluido newtoniano e começa a se assemelhar mais com uma curva de *shear-thinning*.

Figura 18 - Gráfico de comportamento reológico da amostra SL20: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e a linha de tendência em verde, em que a viscosidade (coeficiente angular) é 12,24 Pa.s, com $R^2 = 0,990$.

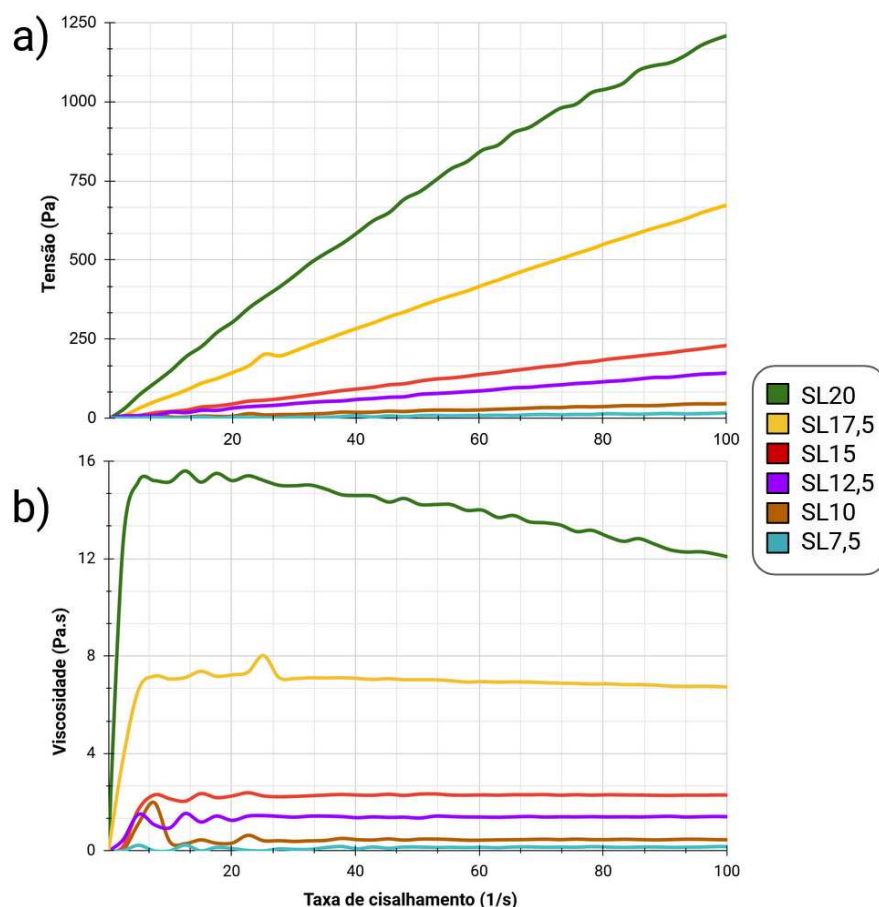


Fonte: Autor.

4.2.1.8 Comparação dos sistemas ligantes

Ao analisar todos os resultados dos sistemas ligantes de diferentes concentrações de PVB em volume de propanol, é possível observar uma evidente tendência de aumento da viscosidade e da tensão de cisalhamento à medida que se adiciona PVB ao sistema ligante. Esse comportamento indica que o polímero é capaz de modificar a estrutura interna do sistema, de forma a promover maior coesão e resistência ao escoamento. Nos gráficos presentes na Figura 19, que apresenta os resultados de tensão (a) e viscosidade (b) para todos os sistemas ligantes estudados, torna-se evidente o impacto do aumento da concentração de PVB nos sistemas ligantes.

Figura 19 - Gráficos comparativos de: a) tensão em função da taxa de cisalhamento e b) viscosidade em função da taxa de cisalhamento das amostras de sistema ligante.



Fonte: Autor.

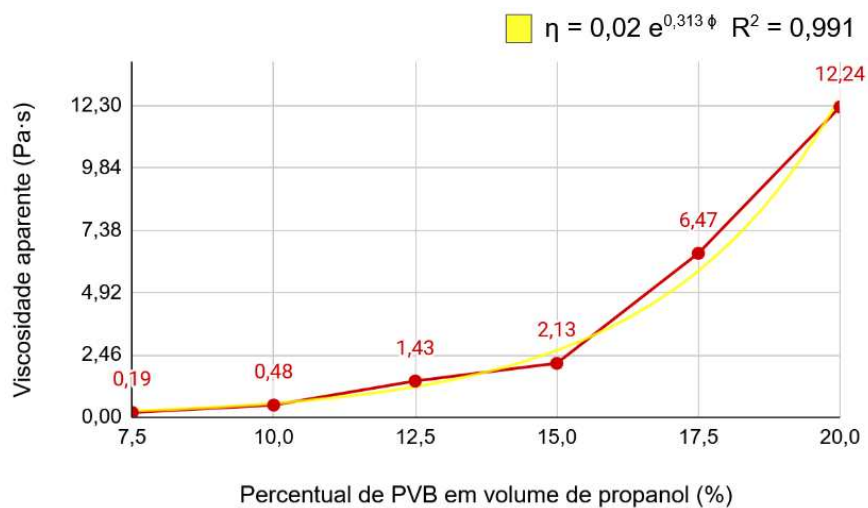
Conforme o teor de PVB aumenta, no gráfico de tensão, observa-se um aumento no coeficiente angular das curvas e, no gráfico de viscosidade, é perceptível o aumento do patamar em que a curva se estabiliza, ambos fatores diretamente ligados à viscosidade do sistema ligante. Esse efeito também é notório na Tabela 6, que traz os valores do coeficiente angular e o de determinação de cada regressão linear feita nas curvas de tensão em função da taxa de cisalhamento. Os valores de R^2 confirmam que o comportamento que se observa de cada sistema ligante torna-se muito próximo do modelo de fluido newtoniano, verificando cada vez mais a semelhança da curva com o de uma reta. O gráfico da Figura 20 em que se tem a viscosidade aparente em função do teor de polímero presente no sistema ligante evidencia um crescimento que muito se adequa a uma curva exponencial de base neperiana, com equação com $R^2 = 0,991$.

Tabela 6 - Amostras de sistema ligante e suas regressões lineares: valores do coeficiente angular (viscosidade média) e o coeficiente de determinação R² (medida do ajuste de um modelo estatístico linear aos valores reais das curvas reológicas, variando entre 0 e 1, em que 1 significa compatibilidade total).

Amostra	Viscosidade média (Pa·s)	R ²
SL7,5	0,19	0,994
SL10	0,48	0,999
SL12,5	1,43	0,997
SL15	2,13	0,999
SL17,5	6,47	0,997
SL20	12,24	0,990

Fonte: Autor.

Figura 20 - Gráfico da viscosidade aparente em função do percentual de PVB disperso em volume de propanol, com linha de tendência exponencial em amarelo, expressa na equação como indicado e R² = 0,991.



Fonte: Autor.

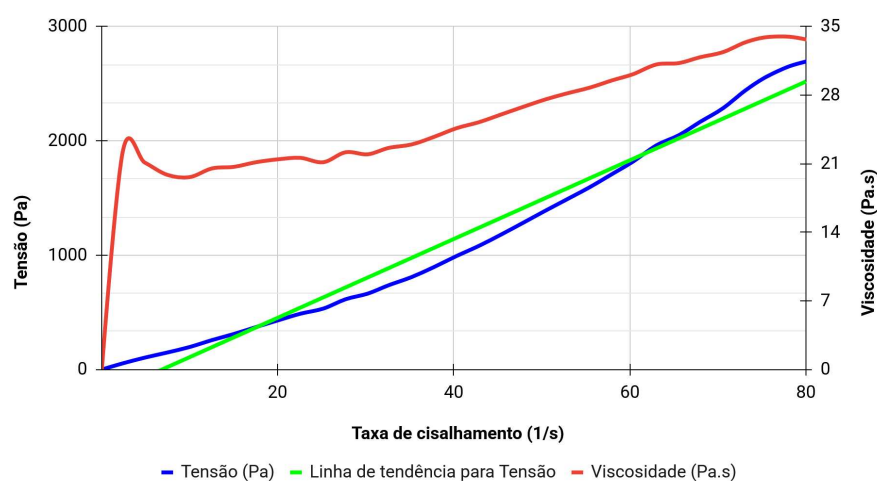
4.2.2 Pastas metálicas

4.2.2.1 Pasta metálica preparada com sistema ligante a 10% v/v (P10)

Quanto às pastas metálicas, compostas mantendo a proporção volumétrica de 50% de carga metálica e 50% de sistema ligante com teor de PVB variável, a amostra da P10, em que se usou o sistema ligante contendo 10% de PVB em volume de propanol, mostrou uma pequena semelhança aos resultados anteriores dos sistemas ligantes viscosos puros. Apesar de parte do resultado ser comprometido pelo vazamento do material para fora do *gap*, na parte válida do ensaio (Figura 21) é possível observar uma tendência ao comportamento newtoniano, com uma crescente da tensão em função da taxa de cisalhamento quase linear, com viscosidade média (coeficiente angular) igual a 34,46 Pa.s e R^2 igual a 0,977. Este valor de viscosidade média é mais de 70 vezes maior que o que se apresentava no sistema ligante puro de 10% PVB (v/v), levando à confirmação que a adição do pó metálico contribuiu fortemente para o aumento da viscosidade.

Quanto à curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, observa-se que, na faixa de 0 a 80 s^{-1} , a viscosidade pareceu buscar estabelecer um patamar, mas apresentou ainda um comportamento crescente. Este desempenho se opõe ao idealizado para aplicação de *Robocasting*, em que o desejado é ter uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (*shear-thinning*).

Figura 21 - Gráfico de comportamento reológico da amostra P10: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e a linha de tendência em verde, em que a viscosidade (coeficiente angular) é 34,46 Pa.s, com $R^2 = 0,977$.

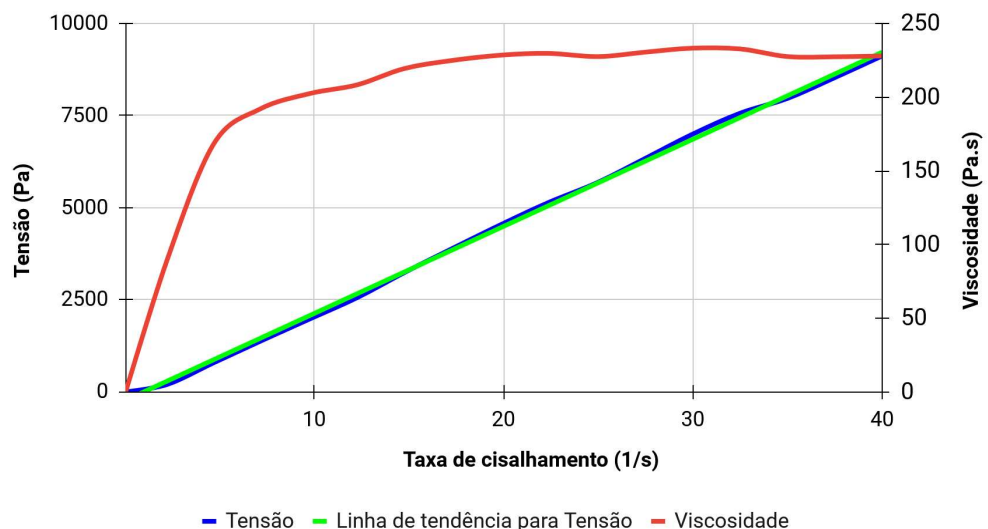


Fonte: Autor.

4.2.2.2 Pasta metálica preparada com sistema ligante a 15% v/v (P15)

Na amostra de *feedstock* metálico composta usando o sistema ligante de 15% de PVB em volume de propanol, o ensaio realizado encontrou as mesmas adversidades que o anterior e parte do resultado foi invalidado pelo escape de material para fora do *gap*. O resultado útil pode ser então representado pela faixa de taxa de cisalhamento de 0 a 40 s⁻¹ (Figura 22), caracterizado por um comportamento distante do ideal para o *Robocasting*. Em vez de um comportamento de fluido pseudoplástico (*shear-thinning*), a amostra P15 se revela similar a um fluido newtoniano, com uma regressão linear na curva de tensão com R² igual a 0,999 e coeficiente angular igual a 236,38 Pa.s.

Figura 22 - Gráfico de comportamento reológico da amostra P15: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e a linha de tendência em verde, em que a viscosidade (coeficiente angular) é 236,38 Pa.s, com R² = 0,999.



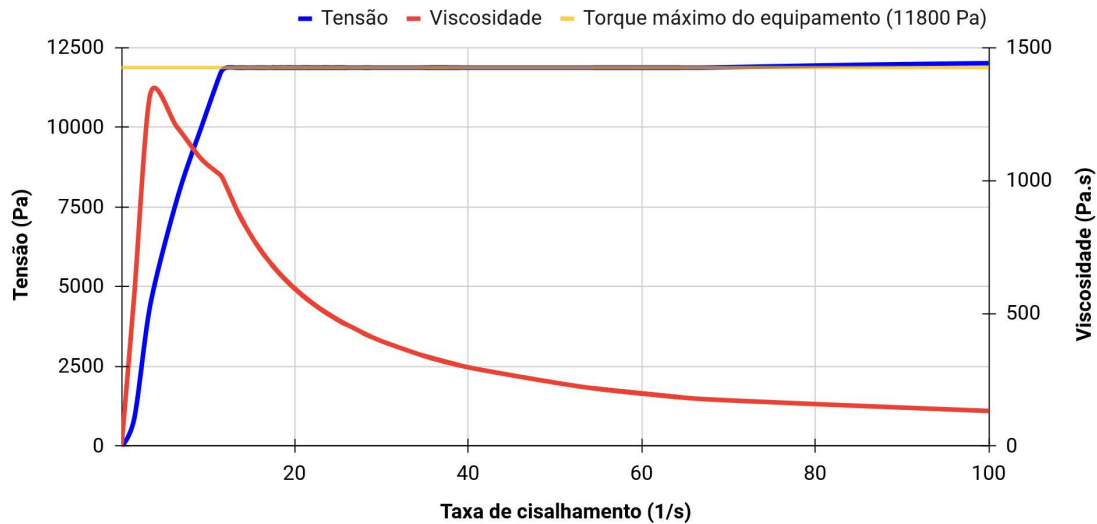
Fonte: Autor.

4.2.2.3 Pasta metálica preparada com sistema ligante a 20% v/v (P20)

A reometria da amostra de pasta metálica feita com sistema ligante de 20% PVB em volume de propanol teve um resultado, ilustrado pela Figura 23, alinhado com o ideal de um *feedstock* para o processo de *Robocasting*. Apesar da faixa válida para análise ter sido reduzida pelo escape de material para fora do *gap* do ensaio, a adequação para o *Robocasting* torna-se nítida pelo comportamento de *shear-thinning* da amostra, em que a viscosidade do material é reduzida conforme a taxa de cisalhamento cresce, o que, na prática, confere ao

feedstock a capacidade de ser extrudado através do bico de impressão sem dificuldades, manter-se íntegro após a extrusão e constituir um sólido final com estabilidade estrutural.

Figura 23 - Gráfico de comportamento reológico da primeira amostra P20: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e indicado pela linha amarela o limite de torque do equipamento.



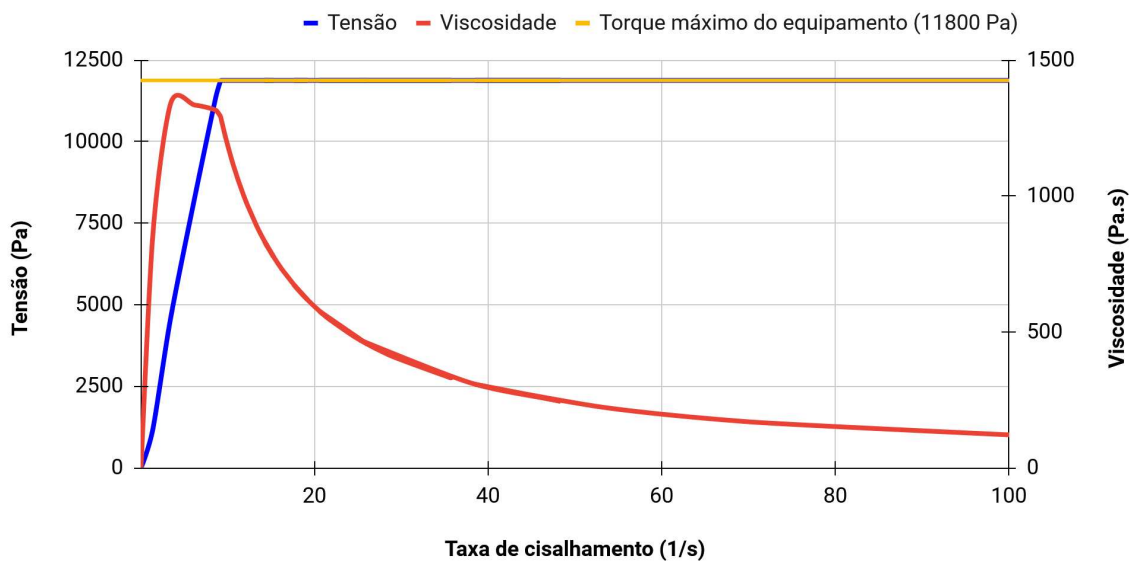
Fonte: Autor.

Além do fato do ensaio ter sido comprometido para faixas de maiores taxas de tensão (de 100 a 250 s^{-1}) pelo vazamento do material para fora do *gap*, outro fator corrobora para desconsideração dessa parte do ensaio. Este é a situação de a pasta metálica ser tão resistente ao cisalhamento, atingindo viscosidade de até 1313,00 Pa.s, que, para manter a rampa de cisalhamento, o equipamento atingiu o seu limite máximo de torque necessário, cujo valor é 11800 Pa. Manter o ensaio mesmo com essa adversidade fez com que o aumento da taxa de cisalhamento ocorresse de forma muito lenta, resultando na concentração da maior parte dos pontos de medição apenas no início do ensaio. Como consequência, os dados obtidos nas faixas mais altas de taxa de cisalhamento possuem menor confiabilidade, já que o equipamento operou próximo da saturação de torque.

Para confirmar adequação da pasta metálica com sistema ligante de 20% de PVB em volume de propanol como *feedstock* para o processo de *Robocasting*, foi feita mais uma amostra com a mesma composição e, com ela, foi realizado mais um ensaio reológico. O resultado, explícito na Figura 24, mostrou mais uma vez que a pasta é ideal para a manufatura aditiva via *Robocasting*, por mostrar o comportamento de um fluido pseudoplástico (*shear-thinning*), isto é, apresentar uma redução significativa na viscosidade conforme a taxa

de cisalhamento aumenta. Neste ensaio, o equipamento operou em condições menos extremas que no anterior e a disposição dos pontos de medição foi menos concentrada no início, mas, ainda sim, a faixa de taxa de cisalhamento se limitou de 0 a 100 s^{-1} pela falta de controle do material entre o *gap*. O ensaio desta amostra teve 96 dados registrados antes de atingir o valor de 100 s^{-1} , isto é o dobro de pontos do que no ensaio anterior, e o valor de viscosidade máxima atingida manteve-se na mesma faixa, com 1335,00 Pa.s.

Figura 24 - Gráfico de comportamento reológico da segunda amostra P20: Tensão (azul) e viscosidade (vermelho) em função da taxa de cisalhamento, e o limite de torque do equipamento indicado pela linha amarela.



Fonte: Autor.

4.2.3 Impressão com as pastas metálicas

Tendo à disposição a impressora adaptada para *Robocasting* e as amostras de *feedstock* metálico de 10%, 15% e 20% de PVB em volume de propanol no sistema ligante em sua composição, foi possível realizar testes iniciais de impressão para avaliar a viabilidade do uso das pastas metálicas na prática. Na teoria, os resultados prévios de ensaios reológicos com base nos estudos discutidos apontam a pasta P20 como a mais adequada reologicamente para impressão via extrusão de pasta. Isto porque demonstrou o comportamento de *shear-thinning*, que torna a pasta capaz de ser submetida a altas taxas de cisalhamento enquanto flui para fora da seringa, através do bico de impressão, e de ter sua viscosidade diminuída consideravelmente quando reduzida a taxa de cisalhamento, já na etapa de depositar a pasta na mesa de impressão.

A pasta P10 demonstrou uma fluidez excessiva, atrelada a ter em sua composição um sistema ligante de menor viscosidade, o que torna a pasta inviável de ser usada como *feedstock* para *Robocasting*, a ponto de não ser possível um controle do material dentro da seringa e da sua vazão, o que impossibilitou a impressão.

Quanto à amostra de 15% de PVB, foi viável a produção de amostras, mas com uma dificuldade quanto à integridade de camadas. Depositar o material conforme o indicado pelo fatiamento do arquivo foi possível, mas devido a sua fluidez inadequada, o *feedstock* não solidificou controladamente após ser depositado, causando uma instabilidade estrutural, conforme a Figura 25 exemplifica. Além disso, por ter na sua composição um sistema ligante com fluidez relativamente maior, a evaporação do solvente demorou um tempo consideravelmente grande, a ponto de parecer “seco” por fora mas, em seu interior, ainda estar em consistência líquida.

Figura 25 - Teste de impressão de um cubo com a pasta P15.



Fonte: Autor.

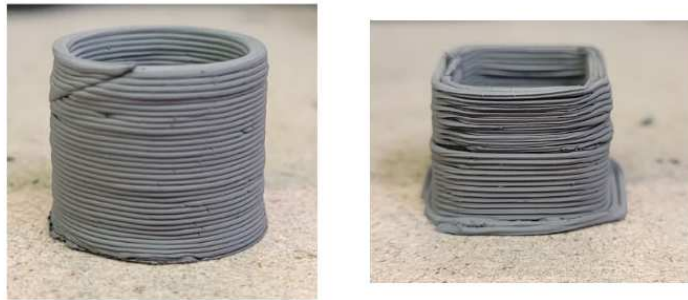
Em contraste, o *feedstock* P20 apresentou comportamento substancialmente superior durante a impressão. Observou-se um aumento visível da viscosidade da pasta, diretamente ligada à maior concentração de PVB no sistema ligante dentre os outros testados neste trabalho. Sendo assim, com um teste de impressão, confirmou-se a teoria da pasta de 20% v/v ter maior printabilidade que havia sido baseada no maior grau de coesão interna promovida pelo teor de polímero.

A printabilidade da amostra P20 é nítida pela capacidade da pasta metálica tem de fluir para fora da seringa, isto é, mesmo tendo uma viscosidade em repouso elevada, a pasta é capaz de ter a viscosidade reduzida diante dos altos esforços cisalhantes do ensaio, o que caracteriza o fenômeno de *shear-thinning*. Além disso, durante a impressão, a pasta consegue seguir seu trajeto de impressão mantendo a própria forma logo após serem extrudadas, sem colapsar, esparramar ou deformar, propriedade que está ligada com um dos outros pilares em que se baseia a printabilidade, que é a tensão de escoamento do fluido. Por fim, a pasta P20

mostra que consegue recuperar a viscosidade uma vez que o esforço cisalhante cessa, o que no contexto do *Robocasting* se traduz em ser capaz de retornar rapidamente para a viscosidade em repouso uma vez que a extrusão é interrompida.

Com todas estas evidências qualitativas, torna-se nítido que a proporção entre o PVB e o solvente no sistema ligante utilizado na elaboração da pasta é determinante para o sucesso da impressão, com alta influência viscosidade, no comportamento tixotrópico e até no tempo de secagem da pasta. Diante disso, a única formulação que apresentou uma boa printabilidade para *Robocasting* foi a de 20% de PVB em volume de propanol (resultado evidenciado na Figura 26), enquanto as composições com menor teor de PVB sofreram com excesso de fluidez e incapacidade de sustentação estrutural.

Figura 26 - Teste de impressão com a pasta P20.



Fonte: Autor.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo a avaliação das propriedades reológicas de uma pasta composta por um sistema ligante (PVB + propanol) e uma carga metálica (ferro carbonila), de modo a compreender como esta pode se tornar um *feedstock* adequado para *Robocasting*.

A análise reológica dos sistemas ligantes revelou que o aumento do teor de PVB promoveu um incremento significativo da viscosidade, conferindo maior estruturação à matriz polimérica. As amostras 5% e 7,5% de PVB em volume propanol, por serem muito próximas a um líquido puro, apresentaram comportamento excessivamente fluido e instabilidade durante os ensaios, com viscosidade aparente de 0,19 Pa.s para a amostra de 7,5%. Já a partir de 10% v/v de PVB, observou-se maior estabilidade das medições e menor ruído experimental. Das amostras de 10% a 17,5% v/v, a viscosidade aparente cresceu de 0,48 a 6,47 Pa.s e o comportamento das pastas se assemelhou ao comportamento de um fluido newtoniano. Por fim, entre as formulações avaliadas, o sistema com 20% de PVB em volume de propanol apresentou a maior viscosidade de 12,24 Pa.s, indicando melhor organização da fase polimérica e maior capacidade de resistência ao cisalhamento. Além disso, teve um comportamento mais distante de ser newtoniano do que as amostras anteriores, com uma decrescente viscosidade ao longo das taxas de cisalhamento, que pode ser relacionada ao modelo de shear-thinning.

Ao incorporar o pó metálico e produzir a pasta de *feedstock*, verificou-se que a viscosidade do *feedstock* atinge valores substancialmente maiores do que os de sistema ligante puro. Algumas das pastas formuladas atingiram o torque de saturação do equipamento, indicando que mesmo sob o máximo de tensão que o reômetro promove não foi suficiente para cisalhar a pasta. Isto indica que algumas formulações de pasta poderiam ser avaliadas com outros equipamentos mais específicos, cujas faixas de trabalho englobam as condições necessárias. Similarmente aos sistemas ligantes, mas em valores muito maiores, as pastas P10 e P15 exibiram comportamento próximo ao de fluidos newtonianos, inadequado para a extrusão. Quanto à viscosidade, a pasta P10 obteve 34,46 Pa.s e a P10 238,36 Pa.s. Ambas falharam nos testes de impressão: P10 devido à fluidez excessiva e P15 pela incapacidade de manter integridade após a deposição, mesmo sendo possível realizar a extrusão inicial.

Ao contrário das pastas anteriores, a pasta formulada com sistema ligante de 20% v/v de PVB em propanol foi a única a apresentar o fenômeno de *shear-thinning*, o que é o

comportamento ideal para um *feedstock* para *Robocasting*, por possibilitar a extrusão. As peças verdes impressas com essa pasta mostraram maior estabilidade de extrusão e maior precisão geométrica, também por causa dos valores de cerca de 1300 Pa.s que as amostras apresentaram.

Com isso, verifica-se que as tendências observadas nos ensaios reológicos não apenas se refletiram nos gráficos, mas também se confirmaram no aspecto prático de impressão. A amostra com maior teor de PVB foi a única a preencher os requisitos de printabilidade para *Robocasting* e a única a imprimir com estabilidade corpos de prova. Os resultados indicam, assim, que a concentração de PVB é o fator determinante de controle do comportamento reológico das pastas, sendo determinante tanto para o desempenho durante o cisalhamento quanto para a viabilidade da impressão.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANG, W. *et al.* **A review on metallic and ceramic material extrusion method: Materials, rheology, and printing parameters.** *Journal of Materials Research and Technology*, v. 26, p. 746–774, 2023.
- ARAUJO, V. **Manufatura aditiva e suas aplicações na indústria: uma revisão de literatura.** 2021. 91 f. TCC (Graduação) – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Ceará, 2021.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An introduction to rheology.** Amsterdam: Elsevier, 1989.
- BONADA, J. *et al.* **Analysis of printing parameters for metal additive manufactured parts through direct ink writing process.** *Procedia Manufacturing*, v. 41, p. 666–673, 2019.
- CESARANO, J.; ZAMPARINI, S. **Use of colloidal ceramic inks for solid freeform fabrication.** In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS. Pittsburgh: Materials Research Society, 1998. v. 542, p. 133–138.
- CHEN, T. **Rheological techniques for yield stress analysis.** *TA Instruments Technical Notes – RH025*, p. 1–6, 2000.
- DA SILVEIRA, W. **Extração, assistida por plasma, de ligantes orgânicos de peças produzidas por injeção de pós: estudo da extração dos componentes de baixo peso molecular.** 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- DEL-MAZO-BARBARA, L.; GINEBRA, M. P. **Rheological characterisation of ceramic inks for 3D direct ink writing: a review.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 41, p. 18–33, 2021.
- DERBY, B. **Additive manufacture of ceramics components by inkjet printing.** *Engineering*, v. 4, n. 5, p. 621–632, 2018.
- FERRY, John D. **Viscoelastic properties of polymers.** 3. ed. New York: Wiley, 1980.
- GERMAN, R. M. **Sintering: theory and practice.** New York: John Wiley & Sons, 1996.
- GIBSON, I.; ROSEN, D. W.; STUCKER, B. **Additive manufacturing technologies.** 2. ed. New York: Springer, 2015.
- GONZALEZ-GUTIERREZ, J. *et al.* **Additive manufacturing of metallic and ceramic components by the material extrusion of highly-filled polymers: a review and future perspectives.** *Materials*, v. 11, 2018.

HERSCHEL, W. H.; BULKLEY, R. **Consistency measurements of rubber–benzene solutions.** *Colloid and Polymer Science*, v. 39, p. 291, 1926.

ISO; ASTM. *ISO/ASTM 52900:2021 – Additive manufacturing — General principles — Terminology.* Geneva: ISO, 2021.

LEWIS, J. A. **Direct ink writing of 3D functional materials.** *Advanced Functional Materials*, v. 16, n. 17, p. 2193–2204, 2006.

MARNOT, A et al. **Applicability of UV-Curable Binders in High Solid Suspensions for Direct-Ink-Write 3D Printing in Extremely Cold Temperatures.** *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 15, n. 43, p. 50378–50390, 2023.

M'BARKI, A.; BOCQUET, L.; STEVENSON, A. **Linking rheology and printability for dense and strong ceramics by direct ink writing.** *Scientific Reports*, v. 7, p. 1–10, 2017.

PAPANICOLAOU, G. C.; ZAOUTSOS, S. P. **Viscoelastic constitutive modeling of creep and stress relaxation in polymers and polymer matrix composites.** Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010.

SMAY, J. E.; CESARANO, J.; LEWIS, J. A. **Colloidal inks for directed assembly of 3-D periodic structures.** *Langmuir*, v. 18, p. 5429–5437, 2002.

SONG, B.; KENEL, C.; DUNAND, D. C. **3D ink-extrusion printing and sintering of Ti, Ti–TiB and Ti–TiC microlattices.** *Additive Manufacturing*, v. 35, p. 101412, 2020.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **An introduction to powder metallurgy.** London: The Institute of Materials, 1993.

TRAVITZKY, N. et al. **Additive manufacturing of ceramic-based materials.** *Advanced Engineering Materials*, v. 16, p. 729–754, 2014.

WEI, W. et al. **Direct ink writing of advanced materials: A review of rheology, printability, and applications.** *Additive Manufacturing*, 2023.

XU, C. et al. **Multi-material direct ink writing (DIW) for complex 3D metallic structures with removable supports.** *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, p. 8499–8506, 2019.

YUK, Hyunwoo; ZHAO, Xuanhe. **A new 3D printing strategy by harnessing deformation, instability, and fracture of viscoelastic inks.** *Advanced Materials*, v. 30, n. 6, art. 1704028, 2018.

ZHANG, Y. et al. **Robocasting of dense 8Y zirconia parts: Rheology, printing, and mechanical properties.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 43, n. 1, p. 154–164, 2023.