

PREPARAÇÃO DE MASSAS A BASE DE RESÍDUO DO PROCESSO DE RETÍFICA DE WC-CO PARA IMPRESSÃO

Autores: Luan Mateus Chagas; Fernando dos Santos Ortega

Universidade do Vale do Paraíba/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova - 12244-000- São José dos Campos-SP, Brasil, luanmateuschagas@hotmail.com

Resumo

A manufatura aditiva, em especial a impressão 3D por extrusão, permite a fabricação de peças complexas a partir de massas cerâmicas. Contudo, esse processo exige o controle de parâmetros reológicos para garantir extrudabilidade e estabilidade das peças. Em paralelo, cresce o interesse por soluções sustentáveis que reutilizem resíduos industriais. A borra de retífica, resíduo proveniente de processos de usinagem de peças de WC-Co, apresenta potencial para reaproveitamento em formulações para impressão 3D. Este trabalho apresenta a preparação do pó de borra por moagem úmida em moinho de bolas e sua formulação com diferentes aditivos poliméricos (PEG 400, PEG 8000, PVA e Methocel). Foram realizados ensaios reológicos em reômetro capilar, e testes de impressão em impressora cerâmica. Os resultados mostraram que o PEG 8000 (38%) apresentou melhor desempenho na extrudabilidade e sustentação das peças, embora ainda com baixa resistência a verde e ocorrência de trincas após secagem. Os demais aditivos apresentaram limitações de viscosidade e exudação de líquido.

Palavras-chave: Impressão 3D. Manufatura aditiva. Reologia. Borra de retífica. Sustentabilidade.

Introdução

Os metais duros, também conhecidos como cermets, são materiais compósitos produzidos, em sua maioria, por rotas de metalurgia do pó. Sua estrutura é formada pela combinação de uma fase cerâmica dura, geralmente carbonetos como o de tungstênio (WC), dispersa em uma matriz metálica dúctil, comumente cobalto (Co). Essa configuração confere ao material uma combinação única de dureza, resistência ao desgaste e tenacidade, características que o tornam amplamente empregado em ferramentas de corte, brocas, matrizes de conformação e componentes submetidos a condições severas. Entre os compósitos dessa categoria, o WC-Co se destaca como o mais utilizado na indústria devido ao equilíbrio entre propriedades mecânicas e estabilidade em operação (Miranda et al., 2024).

Entretanto, a produção e o uso intensivo de metais duros geram resíduos que apresentam desafios ambientais. Um dos principais é a borra de retífica, resultante de processos de acabamento superficial em que rebolos abrasivos, associados a fluidos de corte, removem material das peças. Esse resíduo é composto por partículas metálicas finas de WC e Co, fragmentos do abrasivo e óleo do fluido de corte, formando uma lama densa e contaminada. Por seu potencial poluidor, a borra de retífica é classificada como resíduo perigoso e tradicionalmente destinada a aterros industriais, o que implica custos e riscos ambientais. Ainda assim, diversos estudos demonstram que, após tratamentos adequados, a borra pode ser reutilizada como matéria-prima secundária, seja como reforço em compósitos, seja em rotas de metalurgia do pó, alcançando resultados promissores em termos de desempenho (Hankel et al., 2020; Jäger et al., 2021).

Nesse contexto, a busca por soluções inovadoras que conciliem alto desempenho com sustentabilidade tem levado à exploração de novas rotas de reaproveitamento desse resíduo. Uma alternativa emergente é a manufatura aditiva, que abrange técnicas de produção de peças a partir da deposição camada por camada de materiais com base em modelos digitais. Entre essas técnicas, a impressão 3D por extrusão se destaca pela versatilidade no uso de pastas cerâmicas ou compósitos e pela capacidade de fabricar peças com geometrias complexas e personalizadas (Ligon et al., 2017; Murr, 2016).

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

Assim, este trabalho propõe o reaproveitamento da borra de retífica à base de WC-Co proveniente de processos de usinagem de peças de metal duro como a base para a formulação de uma pasta adequada para impressão 3D por extrusão. O objetivo é avaliar o efeito de diferentes aditivos poliméricos sobre o comportamento reológico das massas, sua processabilidade e desempenho durante a impressão, de modo a estabelecer parâmetros que viabilizem a aplicação desse resíduo em rotas produtivas mais sustentáveis.

Metodologia

A borra de retífica de WC-Co utilizada neste estudo foi coletada de processos industriais de acabamento, sendo inicialmente submetida a etapas de pré-tratamento para adequação ao uso em formulações cerâmicas. O material bruto foi primeiramente lavado com detergente comum e água em abundância para remover resíduo de óleos. Após ser enxaguado por 3 vezes para remover todo o detergente o pó foi seco em estufa a 120°C/24h. Este pó foi moído em moinho de bolas sob regime úmido, com adição de água e pequena quantidade de dispersante (PDADMAC - Cloreto de polidimetildialilamônio) – (SIGMA-ALDRICH®) com aproximadamente 0,10% em proporção da solução total e uma fração volumétrica na suspensão de 0,26, variando o tempo de moagem de 10 h e 24 h, a fim de avaliar a influência do tempo de moagem na redução do tamanho de partículas. Após a moagem, o material foi filtrado sob vácuo, seco em estufa a 60 °C por 24 h e peneirado em malha #250 obtendo-se um pó com granulometria mais homogênea. A caracterização do tamanho de partículas foi realizada em analisador granulométrico a laser (MICROTRAC S3500).

Com o pó tratado, foram preparadas formulações de massas cerâmicas extrudáveis contendo diferentes aditivos poliméricos, escolhidos por seu uso como ligantes e modificadores de viscosidade: álcool polivinílico com massas molares de 400 g/Mol e 8000 g/Mol (PEG 400 e PEG 8000, respectivamente), álcool polivinílico (PVA) e metil-celulose (Methocel). Para avaliar a viscosidade de soluções aquosas de cada um desses aditivos, foram preparadas soluções com diferentes concentrações de cada um desses aditivos. As soluções foram caracterizadas usando um reômetro Reoterm ARES através de reometria rotacional, gerando curvas de tensão em função da taxa de cisalhamento.

A partir dos resultados de viscosidade das soluções, foram selecionadas as concentrações de aditivo que proporcionaram viscosidade de 100 mPa·s para preparar as pastas para os testes de reometria capilar e impressão. Foram também testadas combinações de aditivos, como PEG + PVA e PVA + Methocel. A proporção de pó e solução líquida foi ajustada de modo a obter teores de umidade entre 11 e 15%, considerando-se a necessidade de equilíbrio entre fluidez para extrusão e estabilidade dimensional das peças.

Tabela 2 – Formulações das massas de WC-Co.

Aditivos	Massa de pó de WC-Co (g)	Massa de solução líquida (g)	Concentração de líquido teórica(%)
B1: PEG 8000 30%	644,57	100	13%
B2: PEG 8000 38%	500	74,71	13%
B3: PVA 7%	539,7	74,71	12%
B3 (réplica): PVA 7%	539,7	74,71	12%
B4: PVA 7% + PEG8000 38%	500	80,71	14%
B5: PVA 7% + PEG 400	652,12	117,03	15%
B6: PEG400	300	39,58	11,7%

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

B7: PVA 7% + Methocel 1%	638,19	81,70	11,35%
--------------------------	--------	-------	--------

A caracterização reológica foi realizada em reômetro capilar, Usando um capilar de 63,33 mm de L/R para minimizar a perda de pressão na transição do recipiente para a entrada do capilar, os testes foram feitos todos com a velocidade de 0,10 m/s. Com os resultados foi possível calcular a viscosidade do material com a seguinte fórmula:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Onde:

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento

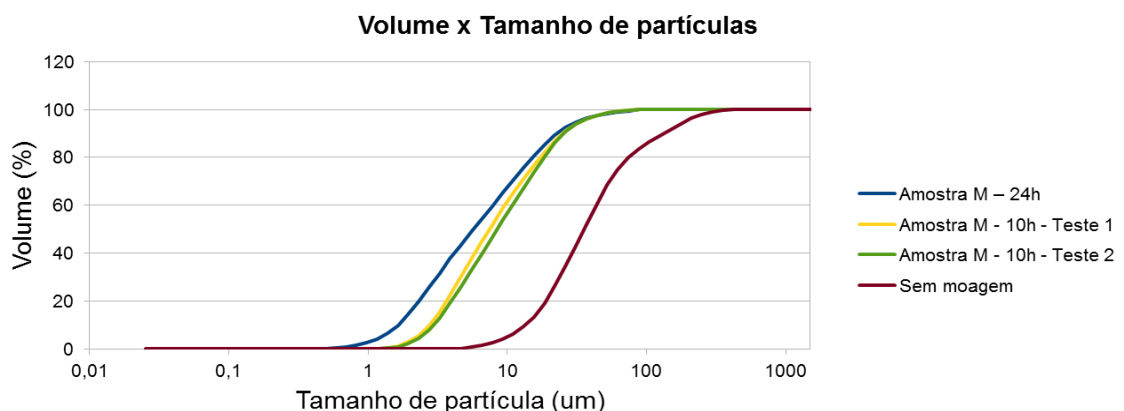
τ = tensão de cisalhamento

Após a caracterização, as massas formuladas foram submetidas a testes de impressão em impressora cerâmica de extrusão (Duraprinter). Foram avaliados parâmetros como facilidade de extrusão, estabilidade das camadas depositadas, ocorrência de falhas durante a impressão e integridade das peças após secagem.

Resultados

Nos testes com a borra de retífica de WC-Co, observou-se que o tempo de moagem influenciou a redução do tamanho de partículas, mas com diminuição pouco significativa após 10 h. Assim, tempos mais longos não trouxeram ganhos expressivos em granulometria, sugerindo que a moagem de 10 h já era suficiente para preparar o pó.

Imagem 1 – Análise de tamanho de partículas do pó de WC-Co após diferentes tempos de moagem.

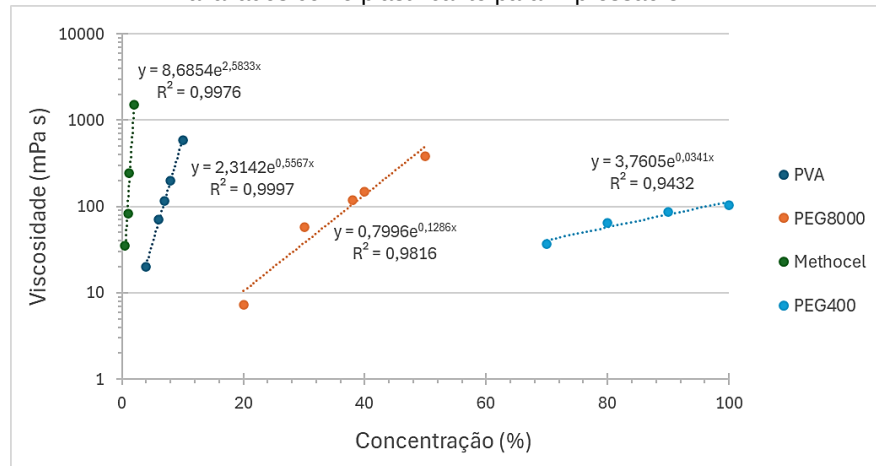


A caracterização da viscosidade das soluções de aditivos em função da concentração é apresentada na Figura 2. Verifica-se que cada um dos diferentes aditivos utilizados tem um efeito diferente em cada uma das viscosidades das soluções, por exemplo um pouco de Methocel faz com que a viscosidade suba de maneira acentuada enquanto o PEG400 não tinha aumento brusco assim.

A partir de testes feitos em uma empresa parceira com o PEG400 foi notado que a viscosidade ao redor de 100 mPa s era mais adequada para o processo, então para encontrar essa viscosidade com os diferentes aditivos foram feitos testes em um reômetro para encontrar as suas concentrações ideais.

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

Figura 2 – Caracterizações da viscosidade aparente em função da concentração dos diferentes aditivos avaliados como plastificante para impressão 3-D.



Fonte: O Autor

As concentrações de cada aditivo que se aproximavam da viscosidade do PEG400 foram de 1% para o Methocel, 7% para o PVA e 38% para o PEG8000, para confirmar as concentrações usadas nas massas foram feitas regressões com os dados obtidos, os resultados estão apresentados na figura 3.

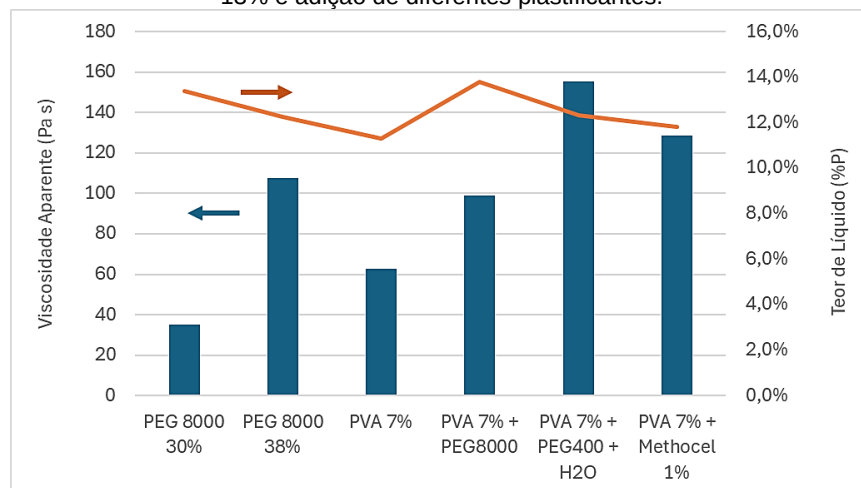
Figura 3 – Aditivos e suas concentrações usadas nos testes

Plastificante	Concentração (%P)
Methocel	1,0
PVA	6,8
PEG 8000	37,9
PEG 400	97,5

Fonte: O Autor

A caracterização das massas por reometria capilar é mostrada na Figura 4.

Figura 4 – Caracterizações da viscosidade aparente das massas com teor de fase líquida variando entre 11% e 13% e adição de diferentes plastificantes.



Fonte: O Autor

Os testes reológicos com as massas de WC-Co indicaram comportamentos distintos de acordo com os aditivos empregados. O PEG 8000 a 30% possibilitou a extrusão inicial, mas o excesso de água causou colapso das camadas superiores. Ao ajustar para PEG 8000 a 38%, houve melhora significativa: a impressão ocorreu de forma contínua e as camadas mantiveram-se estáveis durante o processo. Ainda assim, após a secagem, surgiram trincas na base da peça e baixa resistência a verde, o que indica necessidade de ajustes no pós-processamento ou na formulação.

O PEG 400 permitiu extrusão parcial, mas com fluxo irregular, comprometendo a conclusão das peças. O PVA a 7%, por sua vez, apresentou comportamento inconsistente: em alguns lotes, a massa ficou excessivamente rígida, em outros, muito fluida, evidenciando a dificuldade de controle reológico com esse aditivo isolado. Misturas de PVA com PEG ou Methocel resultaram em pressões elevadas no reômetro e em forte exsudação de líquido, inviabilizando a impressão.

De modo geral, os resultados mostraram que pequenas variações no teor líquido ou na concentração dos aditivos têm impacto significativo na reologia e no desempenho da impressão. Entre as formulações testadas, o PEG 8000 a 38% apresentou maior potencial de aplicação, embora ainda demande ajustes para melhorar a resistência das peças e reduzir a formação de trincas durante a secagem. Esses achados reforçam a importância do estudo reológico detalhado como ferramenta para orientar a formulação de massas cerâmicas baseadas em resíduos.

Discussão

No estudo do efeito dos aditivos, observou-se que pequenas variações de concentração e de teor de líquido foram importantes no comportamento das massas. O PEG 8000 apresentou os melhores resultados de extrudabilidade, sobretudo na formulação a 38%, que permitiu imprimir peças estáveis durante o processo. Entretanto, a resistência mecânica a verde permaneceu baixa e surgiram trincas na base após a secagem, indicando que a formulação ainda precisa ser otimizada.

Outros aditivos, como PEG 400 e PVA 7%, mostraram limitações significativas. O PEG 400 gerou fluxo irregular, dificultando a impressão contínua, enquanto o PVA apresentou comportamento instável, com forte sensibilidade a pequenas variações de umidade. As misturas de PVA com PEG ou Methocel resultaram em elevadas pressões durante os ensaios e em exsudação de líquido, inviabilizando a conformação. Esses resultados reforçam que o controle reológico é crítico e que o desempenho final das massas depende de um ajuste fino na formulação, envolvendo equilíbrio entre tipo de aditivo, concentração e teor líquido.

Conclusão

O presente estudo demonstrou a viabilidade do uso da borra de retífica de WC-Co como matéria-prima alternativa para impressão 3D por extrusão, contribuindo para rotas mais sustentáveis de reaproveitamento de resíduos industriais.

Entre os aditivos avaliados, o PEG 8000 na concentração de 38% foi o que apresentou melhor desempenho em termos de extrudabilidade e estabilidade durante a impressão, ainda que problemas de baixa resistência a verde e trincas após a secagem tenham sido observados. Outras formulações apresentaram instabilidade ou falhas de impressão, evidenciando a necessidade de ajustes adicionais.

Conclui-se que a borra de WC-Co pode ser incorporada em massas para impressão 3D, mas o desenvolvimento de formulações otimizadas e a investigação de estratégias complementares, como uso de diferentes misturas e concentrações de aditivos e alteração de bases de impressão, são etapas necessárias para viabilizar sua aplicação em escala mais ampla.

Referências

HANDLE, F. (Ed.). *Extrusion in ceramics*. Berlin: Springer, 2007. (Engineering Materials Series).

A Ciência do **NANO** e seu impacto transformador no **MACRO**

HANKEL, J. et al. Development of a recycling strategy for grinding sludge using supersolidus liquid phase sintering. *Journal of Cleaner Production*, v. 263, 121501, 2020.

HEIDENREICH, B. et al. Towards circular economy in metal machining processes: Recovery of valuable resources from steel swarf. *Materials*, v. 16, n. 6, p. 1347, 2023.

JÄGER, S. et al. Potential of the recycling of grinding sludge by various powder metallurgical processes. *Procedia CIRP*, v. 104, p. 893–899, 2021.

LIGON, S. C. et al. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing. *Chemical Reviews*, v. 117, p. 10212–10290, 2017.

MIRANDA, F. et al. Metal-duro a base de NbC versus metal-duro a base de WC: microestrutura, dureza e resistência à ruptura por flexão. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 12., 2024, Belém. *Anais...* Rio de Janeiro: ABCM, 2024.

MURR, L. E. Frontiers of 3D Printing/Additive Manufacturing: from human organs to aircraft fabrication. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 32, p. 987–995, 2016.

NAYAK, K. C. et al. Microstructural, physical and mechanical characterization of grinding sludge-based aluminium metal matrix composite. *Materials Science and Engineering A*, v. 773, p. 138895, 2020.

WANG, J. et al. Importance of rheological behaviour in extrusion-based additive manufacturing: An overview. *Additive Manufacturing*, v. 66, p. 103388, 2023.

Agradecimentos

O presente trabalho é financiado pela empresa BRATS e pela FAPESP, Projeto no. 2022/06201-7.