

unesp 

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

SAMIA DANUTA BREJÃO DE SOUZA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO E REOLÓGICO DE
AMIDOS NA CONFORMAÇÃO CERÂMICA DE COMPOSTOS
MULTICAMADA COM ALUMINA, TITANATO DE ALUMÍNIO E
DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Guaratinguetá
2011

SAMIA DANUTA BREJÃO DE SOUZA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO E REOLÓGICO DE AMIDOS
NA CONFORMAÇÃO CERÂMICA DE COMPOSTOS MULTICAMADA COM
ALUMINA, TITANATO DE ALUMÍNIO E DIÓXIDO DE TITÂNIO

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Luis Rogerio de Oliveira Hein

Guaratinguetá
2011

S729e Souza, Samia Danuta Brejão de
Estudo do comportamento térmico e reológico de amidos na
conformação cerâmica de compostos multicamada com Alumina, Titanato
de Alumínio e Dióxido de Titânio / Samia Danuta Brejão de Souza –
Guaratinguetá : [s.n], 2011.
141 f. : il.
Bibliografia: f. 132

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade
Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011.
Orientador: Prof. Dr. Luis Rogerio de Oliveira Hein

1. Cerâmica 2. Material cerâmico I. Título

CDU 666.3

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO E REOLÓGICO DE AMIDOS
NA CONFORMAÇÃO CERÂMICA DE COMPOSTOS MULTICAMADA COM
ALUMINA, TITANATO DE ALUMÍNIO E DIÓXIDO DE TITÂNIO


SAMIA DANUTA BREJÃO DE SOUZA

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO
COMO PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA
DE **GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO
DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Prof. Dr. Marcos Valério Ribeiro
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. LUIS ROGÉRIO DE OLIVEIRA HEIN
Orientador/UNESP-FEG


Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL
UNESP-FEG


Mestre THATIANE BROCKS
UNESP/FEG

Novembro de 2011

DADOS CURRICULARES

SAMIA DANUTA BREJÃO DE SOUZA

NASCIMENTO	16.11.1987 – FERNANDÓPOLIS / SP
FILIAÇÃO	Luiz Paulino de Souza Helena Fátima Brejão de Souza
2007/2011	Curso de Graduação UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho

de modo especial à minha mãe, por ter percorrido este caminho
junto comigo.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos,

ao meu orientador, Prof. Dr. Luis Rogerio de Oliveira Hein que jamais deixou de me incentivar e auxiliar na pesquisa.

aos meus pais, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos.

à doutoranda Kelly Cristina C. Carvalho por ter me auxiliado no laboratório de materiais cerâmicos e com o começo da pesquisa.

ao técnico Domingos Hasmann Neto por sempre me auxiliar no laboratório de cerâmica, e aos técnicos Ely de Almeida Fornitano e Odir Vieira da Silva por me auxiliarem na oficina mecânica.

ao Dr. José Luiz Minatti por sempre me ajudar com a pesquisa e no laboratório.

à doutoranda Silvia Sizuka Oishi por ter me auxiliado no laboratório de Caracterização de Materiais.

e a todos aqueles que ajudaram-me, de forma direta ou indiretamente.

Este trabalho contou com apoio da seguinte entidade

- FAPESP – através do contrato nº 2008/09621-0

“A felicidade não se resume na ausência de problemas,
mas sim na sua capacidade de lidar com eles”

Albert Einstein

SOUZA, S. D. B. **Estudo do comportamento térmico e reológico de amidos na conformação cerâmica de compostos multicamada com alumina, titanato de alumínio e dióxido de titânio.** 2011. 140 f. Tese (Trabalho de Conclusão de Graduação) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

RESUMO

O projeto visa desenvolver compostos cerâmicos com gradientes de propriedades mecânicas, utilizando a técnica de conformação com amidos comerciais. Para entender os processos de interação entre amidos e pós cerâmicos, a metodologia proposta envolve ensaios de viscosimetria (até 200°C). Foram realizados ensaios viscosimétricos com barbotinas de alumina, titânia e titanato de alumínio com amidos de batata, mandioca e milho. Os corpos de prova foram submetidos a ensaios de dilatométrica, termomecânico, choque térmico, mecânico e caracterização por MEV. Os pós cerâmicos e os amidos foram analisados no microscópio óptico, para fazer a medição do tamanho destes. Foi feita a cinética de gelatinização dos amidos e da titânia com o amido de milho no microscópio óptico, para observar como os grãos dos amidos comportavam-se no intumescimento.

PALAVRAS-CHAVE: compósitos cerâmicos; viscosimetria; conformação cerâmica com amidos

SOUZA, S. D. B. Study of starches thermal and rheological behavior for ceramic consolidation of multilayers composites with alumina, aluminum titanate and titanium dioxide 2011. 140 f. Tese (Trabalho de Conclusão de Graduação) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

ABSTRACT

The project aims to develop ceramic compounds with gradients of the mechanical properties, using the molding technique with commercial starches. To understand the process of interaction between starch and ceramic powders, the proposed methodology involves viscometry tests (up to 200 °C). Viscometric assays were carried out with slurries of alumina, titania and aluminum titanate with potato starch, cassava and corn. The specimens were tested for dilatometry, thermomechanical, thermal shock, mechanical and characterization by SEM. The ceramic powders and starches were analyzed using the optical microscope to measure the size of these. It was made of th kinetics of starch gelatinization and titania with the cornstarch in theoptical microscope to observe how the grains of starch behaved in welling.

KEYWORDS: ceramic composites; viscometry; conformation ceramic starches

SUMÁRIO

RESUMO	10
ABSTRACT	11
1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1. Barbotinas	16
2.2. Amidos	16
2.2.1. Amido de Batata	17
2.2.2. Amido de Mandioca	18
2.2.3. Amido de Milho	18
2.3. Pós Cerâmicos	19
2.3.1. Alumina	19
2.3.2. Titanato de Alumínio	20
2.3.3. Titânia	22
2.4. Defloculante	22
2.5. Ligante	23
2.6. Reologia	23
2.6.1. Viscosidade	24
2.6.2. Comportamentos da viscosidade independentes do tempo	25
2.6.2.1. Pseudoplasticidade	25
2.6.2.2. Dilatância	26
2.6.3. Comportamentos da viscosidade dependentes do tempo	26
2.6.3.1. Tixotropia	26
2.6.3.2. Reopexia	27
2.7. Ensaio mecânico	27
2.8. Ensaio de choque térmico	31
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
3.1. Ensaio reológico	34
3.2. Ensaio dilatométrico	37
3.2.1. Preparação dos corpos de prova para o ensaio dilatométrico e termomecânico .	43

3.3. Produção de pastilhas cerâmicas	44
a) Via barbotina	44
b) Via prensagem	47
3.4. Análise dos pós cerâmicos e dos amidos	53
3.5. Cinética de gelatinização dos amidos	53
3.6. Caracterização MEV	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1. Ensaio reológico	55
4.2. Ensaio dilatométrico	80
4.2.1. Resultados da análise termomecânica (TMA)	83
4.3 Produção de pastilhas	88
4.3.1 Via barbotina	88
4.3.2 Via prensagem	91
4.4 Ensaio de compressão	102
4.5 Choque térmico	103
4.6 Análise dos pós cerâmicos e dos amidos	109
4.7 Cinética de Gelatinização dos Amidos (SIQUEIRA, 2009)	116
4.8 Cinética de gelatinização da titânia com o amido de milho	124
4.9 Caracterização MEV	127
5. CONCLUSÕES	131
REFERÊNCIAS	133
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	138

1 INTRODUÇÃO

Esta linha de pesquisa estuda o método da conformação direta por consolidação com amido, o qual está baseado nas propriedades de gelificação do amido. Nessa técnica são preparadas suspensões aquosas de pó cerâmico com amidos, as quais são colocadas em moldes, e através do aquecimento as partículas de amido intumescem, e após a temperatura de queima, o amido é liberado, sem reduzir o tamanho final do corpo cerâmico (Gregorová et al., 2006), deixando na estrutura um poro com o formato do grão de amido ou uma estrutura de canais ramificados (LYCKFELD; FERREIRA, 1998).

O estudo de materiais cerâmicos com amidos (cerâmicas porosas) propagou-se nas pesquisas mundiais devido à provável escassez do petróleo, a redução de gastos (XUE et al., 2007), aos enxertos ósseos por funcionarem como substrato para o crescimento de osteoblastos (RODRÍGUEZ-LORENZO, FERREIRA, 2003), filtros (DONG et al., 2006), próteses e sensores, pois estes produtos necessitam de baixo coeficiente de dilatação térmica, resistência ao choque térmico, boa tenacidade e baixo custo de produção.

A porosidade nesse tipo de compósito cerâmico deve ser controlada por meio do tipo de amido a ser usado (GREGOROVÁ et al., 2005), ou pela distribuição da água dentro dos grãos de amido (PERRY, DONALD, 2000). Materiais cerâmicos com amido de batata apresentam os maiores tamanhos de poros, enquanto os que são feitos com amido de milho ou mandioca possuem tamanhos similares de porosidade (GREGOROVÁ et al., 2005), sendo assim, o não controle do nível de porosidade implica na diferença de propriedades mecânicas entre os lotes produzidos, bem como no aparecimento de trincas nas pastilhas conformadas, devido a contração e dispersão heterogênea do calor durante a sinterização (CARVALHO, 2006). Além do mais, a quantidade ou o tipo do defloculante que está sendo usado pode não ser o ideal para as barbotinas estudadas.

Nesta proposta, o objetivo é obter peças cerâmicas com, ao menos, três camadas: a primeira de titânia, que deve necessariamente ser porosa para aproveitar melhor as suas propriedades catalíticas e bioativas, a intermediária de titanato de alumínio por apresentar baixo coeficiente de dilatação térmica, e a última camada composta de alumina, que assegura baixa densidade e alta tenacidade para as peças cerâmicas, (ZHANG et al (2006), TOMASZEWSKI et al (2006) e LUBE et al (2006)).

Esse projeto contribui para o desenvolvimento de melhores técnicas de produção de peças cerâmicas multicamadas, pois é imprescindível melhorar a adesão entre as camadas e reduzir as diferenças de tensões, eliminando assim o surgimento das trincas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Barbotinas

Neste estudo a barbotina é usada nos ensaios reológicos, e conseqüentemente no preparo dos corpos de prova. É uma suspensão de materiais cerâmicos em um solvente suficientemente fluído para ser virada em moldes (NORTON, 1973).

2.2. Amidos

O uso do amido deve-se ao fato de que, neste trabalho, ele é o agente formador de poros, sendo constituído por dois polissacarídeos:

Amilose: formada por cadeias longas lineares, capaz de absorver grande quantidade de água, conferindo ao amido a possibilidade de formar um gel após o resfriamento (CEREDA, 2001).

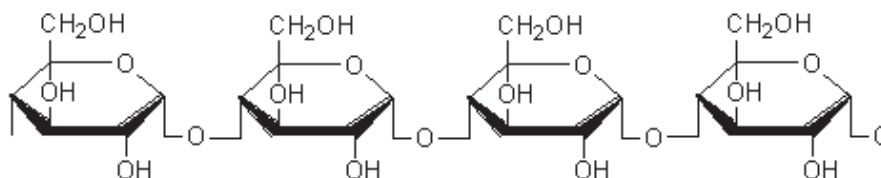


Figura 1 – Molécula da amilose

Amilopectina: formada por cadeias longas ramificadas, conferindo uma textura gomosa do amido na gelatinização (CEREDA, 2001).

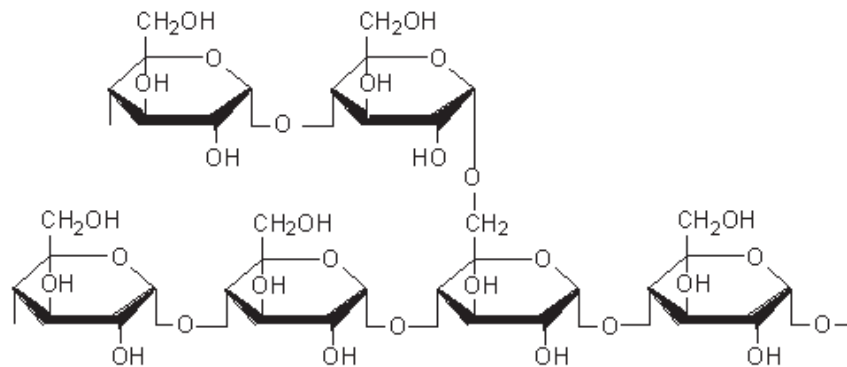


Figura 2 – Molécula da Amilopectina

Há vários tipos de amido, sendo que nessa pesquisa foram utilizados o de batata, o de milho e o de mandioca.

2.2.1. Amido de Batata

O amido de batata tem o maior grão (diâmetro entre 46,3 μm e 49 μm) e mais anisométrico de todos os outros amidos. Apresenta uma quantidade de amilose entre 20 a 21% e amilopectina entre 79 a 80%. A taxa de intumescimento granular é rápida, e o início da temperatura de gelatinização é de 50 a 56 $^{\circ}\text{C}$ e o término de 68 $^{\circ}\text{C}$ (GREGOROVÁ et al., 2005). Esse amido por conter uma quantidade intermediária de amilose e amilopectina apresentará um balanço na gelatinização entre um gel firme com textura gomosa (CEREDA, 2001) em comparação com os amidos de milho e o de mandioca.

A viscosidade desse amido, se comparada com o de milho e o de mandioca, é elevada (Cereda, 2001), devido ao alto teor de mono-éster fosfato (CEREDA, 2001) e com longas cadeias ramificadas de amilopectina, com uma taxa baixa de retrogradação (Cereda, 2001).

Os grãos apresentam-se ovais e irregulares ou cuboidais e lisos (SINGH; SINGH, 2003).

2.2.2. Amido de Mandioca

O amido de mandioca possui grãos isométricos, porém não esféricos. A quantidade de amilose está entre 16 a 17%, e a de amilopectina esta entre 83 a 84% (GREGOROVÁ et al., 2005), com isso a consolidação do amido será um gel com textura gomosa e coesiva (CEREDA, 2001), pois as moléculas longas de amilose apresentam uma menor tendência a retrogradação e uma força de ligação maior (CEREDA, 2001).

Assim como o amido de batata, o amido de mandioca apresenta uma menor temperatura de gelatinização, pois são amidos de raízes (CEREDA, 2001). A temperatura de início da gelatinização é de 49°C (GREGOROVÁ et al., 2005), desse modo um maior intumescimento a temperaturas mais baixas, o que indica interações mais fracas e uniformes (CEREDA, 2001), e a temperatura final de gelatinização é de 65°C, sendo que possui uma taxa de inchamento rápida (GREGOROVÁ et al., 2005).

2.2.3. Amido de Milho

O amido de milho apresenta entre 25 a 28% de amilose e 72 a 75% de amilopectina (GREGOROVÁ et al., 2005), sendo este o amido, entre os estudados aqui, o que possui maior quantidade de amilose, desse modo terá a consistência de um gel firme após a sua consolidação (CEREDA, 2001). Após aquecer a barbotina com o amido de milho há uma recristalização dos grãos, reduzindo o poder de intumescimento e a sua solubilidade (Cereda, 2001), assim apresenta uma lenta taxa de intumescimento granular (GREGOROVÁ et al., 2005).

Devido a essas características, o amido de milho tem altas temperaturas de início da gelatinização, 62°C, e de término da gelatinização, 72 a 80°C (GREGOROVÁ et al., 2005), comparados aos estudados aqui.

Os grãos do amido de milho são arredondados e angulares, e menos lisos (SINGH; SINGH, 2003).

Tabela 1 – Composição dos amidos e temperaturas de gelatinização

Características	Amido de Batata	Amido de Mandioca	Amido de Milho
% amilose	20 – 21	16 – 17	25 – 28
% amilopectina	79 – 80	83 – 84	72 – 75
T _o gelatinização (°C)	50 – 56	49	62
T _f gelatinização (°C)	68	65	72 – 80

2.3. Pós Cerâmicos

A cerâmica é usada pois possui alta dureza, estabilidade química, baixo coeficiente de expansão térmica, alta permeabilidade (quando porosa), suporta altas cargas de compressão, dentre outras.

2.3.1. Alumina

É um sólido de coloração branca, que se apresenta na forma de pó e é obtido pelo processamento da bauxita em operações químicas, que permite obtenção de alumina com pureza acima de 99.55%.

A alumina apresenta elevada dureza (após a sinterização), inércia química, tenacidade a fratura, que combinados com o baixo custo de produção, faz com que a alumina seja amplamente usada em cerâmicas (DOGAN, C. P.; HAWK, J. A.; 1999).

Este material é usado em prótese mecânica pois é uma biocerâmica inerte. Em biomateriais, a alta densidade e pureza são atrativos para o elevado uso em implantes, especialmente dentários e motores. (CARTER; NORTON, 1973)

Devido ao alto ponto de fusão, é amplamente usada em materiais refratários, como ferramentas de trituração, cortantes e rolamentos de alta temperatura. Há uma ampla variedade de partes mecânicas e componentes críticos nos laboratórios em que os materiais estão sujeitos a ataques químicos, com elevadas taxas de aquecimento e pressão hoje produzidos em alumina (ĆURKOVIĆ, L.; JELAČA, M. F; 2009).

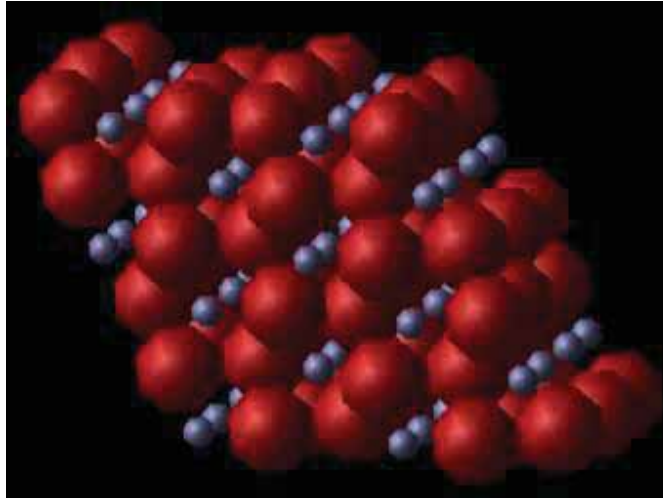


Figura 3 – Composição estrutural da alumina

Na Figura 3 as esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio enquanto que as azuis representam os átomos de alumínio.

2.3.2. Titanato de Alumínio

O titanato de alumínio é feito por calcinação de misturas equimolares de titânia e alumina, adicionando MgO para estabilizar a solução. A temperatura para calcinar o titanato é acima de 1280°C (temperatura eutetóide) (PARK et al., 2003), porém abaixo dessa temperatura (MELÉNDEZ-MARTÍNEZ et al., 2001), o titanato de alumínio decompõe-se, numa reação eutetóide, em titânia e alumina, ou seja, retorna ao seus reagentes, e para que isso não ocorra é adicionado o MgO, assim o titanato de alumínio será sintetizado na forma de β -pseudobroquita.

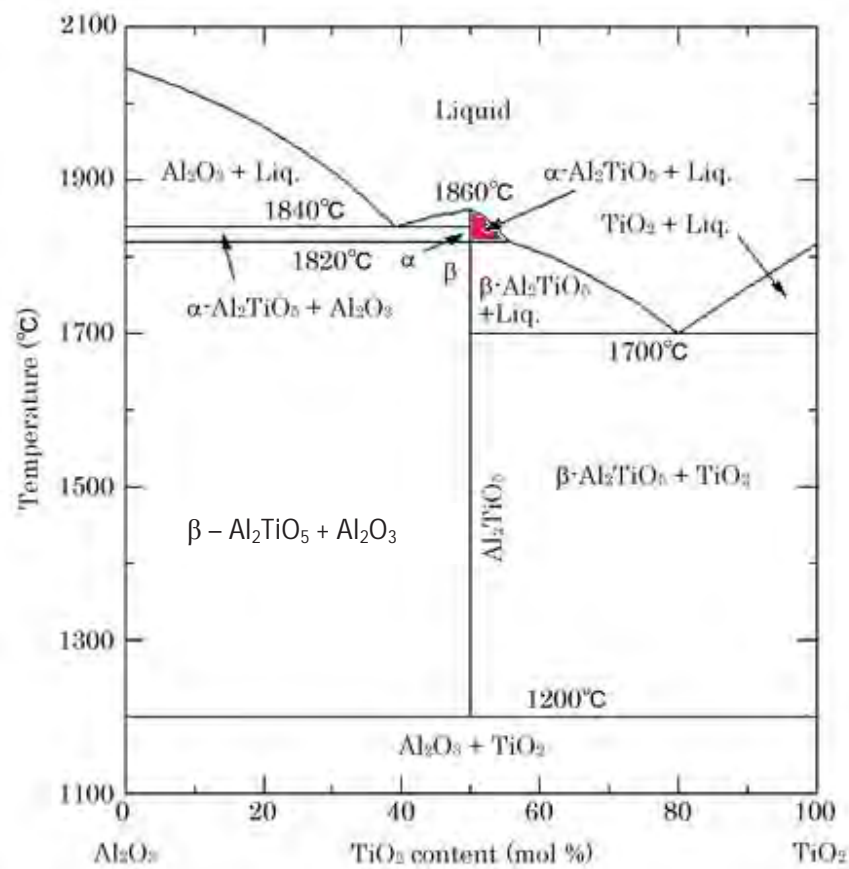


Figura 4 – Diagrama binário da alumina com a titânia

Possui baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica e boa resistência a choques térmicos.

Dependendo da microestrutura do titanato, pode apresentar trincas durante o resfriamento após a sua sinterização, assim a tenacidade é afetada, e desse modo irá apresentar baixa resistência mecânica (BUENO et al., 2004). Essas trincas surgem devido à anisotropia na expansão térmica e o tamanho dos grãos que foram sinterizados (CEREDA, 2001).

A Figura 4 representa o diagrama binário entre a alumina e a titânia. A composição do titanato de alumínio, representada em vermelho, é de 50% de cada um dos seus componentes.

2.3.3. Titânia

A titânia é um dos óxidos metálicos mais investigados, devido a sua ampla gama de aplicações, como sensores de gases (RUIZ et al., 2005; SAVAGE et al., 2001), células fotovoltaicas (GRÄTZEL et al., 1999) e como fotocatalisador para a água e para a purificação do ar (AWATI et al., 2003). Porém, a sua sinterização não é fácil como a de outros cerâmicos, pois apresenta uma alta reatividade na hidrólise e na condensação, e se esta reatividade não for controlada conduzirá a uma estrutura desorganizada e mal definida (BEYERS et al., 2006).

É um sólido de coloração branca que apresenta-se na forma de pó, e dependendo da estrutura cristalina, apresenta-se na forma de rutilo, anatase e ilmenita.

A Figura 5 representa a composição estrutural da molécula de titânia.

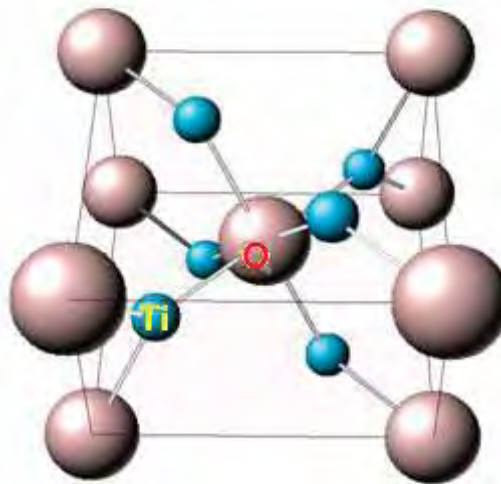


Figura 5 – Composição estrutural da titânia

2.4. Defloculante

São sais de metais alcalinos ou de amônio que se encontram dissociados em solução aquosa. O defloculante atua diretamente sobre as forças de interação, reduzindo a aglomeração, a sedimentação, e a viscosidade, e facilitando a mistura dos componentes.

Os defloculantes conferem a suspensão uma forte diminuição da viscosidade aparente, sendo empregados no processamento das cerâmicas, manuseadas como suspensões, para manter as propriedades reológicas adequadas (ANDREOLA et al., 2006).

2.5. Ligante

O ligante mais usado com os pós cerâmicos é o álcool polivinílico (PVAL, PVOH ou PVA). É um polímero sintético hidrossolúvel. É utilizado para dar liga na própria camada e entre elas, quando são prensadas, caso contrário, não ficarão ancoradas.

O PVAL foi preparado no próprio laboratório de cerâmica do DMT.

A Figura 6 representa a molécula do PVAL.

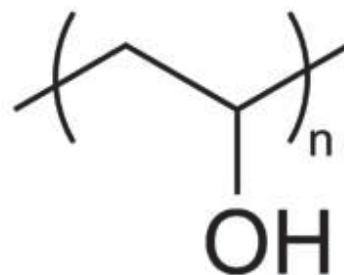


Figura 6 – Molécula do PVAL

2.6. Reologia

O estudo da reologia é utilizado neste trabalho para obter a quantidade adequada de defloculante utilizada nas barbotinas e analisar o comportamento destas em solução.

É a ciência que estuda o fluxo e a deformação de fluidos homogêneos quando submetidos a uma tensão (OLIVEIRA et al, 2000).

2.6.1. Viscosidade

A viscosidade pode ser considerada a propriedade reológica principal de um fluido, pois indica a facilidade deste em escoar continuamente por meio de uma tensão de cisalhamento (OLIVEIRA et al, 2000).

Quanto menor a viscosidade de um fluido menor é a tensão necessária para submetê-lo a uma taxa de cisalhamento constante, de acordo com a equação estabelecida por Newton (OLIVEIRA et al, 2000):

$$\tau = \eta (dv/dx)$$

Os principais fatores que afetam a viscosidade são:

- ✓ Concentração de partículas;
- ✓ Característica do meio líquido;
- ✓ Temperatura;
- ✓ Características físicas das partículas;
- ✓ Tipo de interação entre as partículas.

Quando há o uso de dispersantes existem duas variáveis que podem também influenciar nas características das suspensões:

- ✓ Concentração do dispersante;
- ✓ Peso molecular do dispersante.

Quanto ao comportamento reológico, as suspensões podem ser classificadas como dependentes do tempo ou dependentes da taxa de cisalhamento (independentes do tempo).

Quando a viscosidade não é newtoniana, a definição clássica de viscosidade não é aplicada e deixa de ser uma característica intrínseca do fluido, sendo assim ela passa a depender da taxa de cisalhamento e dos fatores mencionados acima.

A viscosidade dos fluidos não newtonianos é expressa pela viscosidade aparente (η_{ap}), razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (τ/d), e pela viscosidade relativa (η_R), que é a viscosidade da suspensão pela viscosidade de meio (η/η_0), (OLIVEIRA et al, 2000).

Na figura 7 observam-se os seguintes comportamentos reológicos:

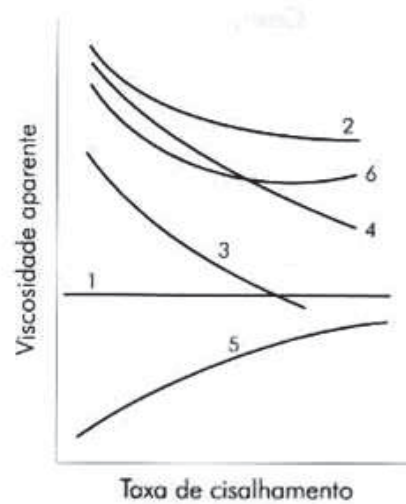


Figura 7 – Curvas dos comportamentos reológicos

- (1) newtoniano;
- (2) de Bingham;
- (3) pseudoplásticos;
- (4) pseudoplástico com tensão de escoamento;
- (5) dilatante;
- (6) dilatante com tensão de escoamento. (OLIVEIRA et al, 2000)

2.6.2. Comportamentos da viscosidade independentes do tempo

2.6.2.1. Pseudoplasticidade

Este comportamento é verificado quando a viscosidade do fluido diminui com o aumento da tensão de cisalhamento. É determinado por diversos fatores físicos e químicos, como área superficial e interação entre as partículas, respectivamente.

Partículas assimétricas favorecem esse comportamento, pois se orientam de acordo com as linhas de fluxo à medida que se eleva a tensão de cisalhamento, reduzindo a viscosidade.

Grandes áreas superficiais também favorecem esse comportamento, pois facilitam a aglomeração das partículas. Os aglomerados de partículas retêm água da suspensão em seu

interior e aumentam a viscosidade, no entanto, com a aplicação da taxa de cisalhamento eles são desfeitos, a água retida é liberada e a viscosidade diminui.

A equação abaixo é usada para descrever o comportamento pseudoplástico:

$$\tau = K (d\gamma)^n$$

onde K é constante e n é o índice de comportamento do fluido, que no caso de suspensões pseudoplásticas é menor que 1.

2.6.2.2. Dilatância

É caracterizado pelo aumento da viscosidade aparente com o aumento da tensão de cisalhamento. Ocorre em suspensões concentradas, sendo que a presença de partículas com alta rugosidade e elevada força de repulsão favorecem a ocorrência da dilatância.

A aplicação de baixas taxas de cisalhamento permite que o fluido escoe entre as partículas, mas com o aumento dessas taxas o fluxo é dificultado pelo atrito entre as partículas.

A equação abaixo é usada para descrever o comportamento dilatante:

$$\tau = K (d\gamma)^n$$

onde K é constante e n é o índice de comportamento do fluido, que no caso de suspensões dilatantes é maior que 1 (OLIVEIRA et al, 2000).

2.6.3. Comportamentos da viscosidade dependentes do tempo

2.6.3.1. Tixotropia

A viscosidade aparente diminui em função do tempo nas suspensões submetidas a uma tensão de cisalhamento constante. Ela manifesta-se em suspensões com aglomerados fracos de partículas, em quem o aumento da tensão favorece a destruição destes aglomerados, porém requer um tempo para que isso ocorra (OLIVEIRA et al., 2000).

2.6.3.2. Reopexia

É caracterizado pelo aumento da viscosidade aparente em função do tempo nas suspensões submetidas a uma tensão de cisalhamento constante. Os conglomerados existentes na suspensão possuem partículas assimétricas, são fracos, porém com elevada força de atração, e com o decorrer do tempo, esses conglomerados juntam-se, aumentando a viscosidade da solução (OLIVEIRA et al., 2000).

Como a viscosidade dos amidos está relacionada com o grau de intumescimento dos grãos e à resistência deste a fragmentação, ou seja, ela tende a aumentar, sendo então caracterizada como reopéxica. Amidos de batata e mandioca, por apresentarem alta expansão dos grãos e forças internas fracas, revelam um pico de viscosidade seguida da sua queda. Amidos ricos em amilose, como o amido de milho, apresentam intumescimento limitado, pois as moléculas estão fortemente ligadas, e assim formam pastas mais viscosas (OLIVEIRA et al., 2000). Porém, neste estudo os amidos estão junto com pós-cerâmicos, e desse modo a viscosidade será tixotrópica, como poderá ser visto em Resultados e Discussão.

2.7. Ensaio mecânico

Em algumas aplicações industriais, envolvendo materiais de alta resistência, é muito importante conhecer o comportamento do material quando submetido a esforços de flexão. Ferros fundidos, aços para ferramentas e estruturas de concreto são alguns dos materiais que podem ser avaliados pelo ensaio de flexão (CALLISTER, 2008).

O ensaio de flexão consiste em submeter um corpo sob 3 ou 4 apoios a um esforço de flexão, o qual é interrompido antes do final da fase elástica. A demonstração esquemática do ensaio de flexão sob 3 apoios pode ser vista na Figura 8.

Medindo-se a força aplicada e a deflexão do corpo de prova podemos avaliar algumas propriedades mecânicas, como:

- ✓ Tensão de Flexão;
- ✓ Flecha Máxima;
- ✓ Módulo de Elasticidade em flexão.

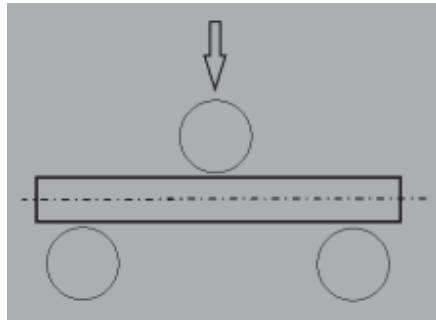


Figura 8 – Demonstração esquemática de flexão em 3 apoios

Entretanto, quando se trata de materiais dúcteis, é mais importante conhecer as propriedades qualitativas, e para isso faz-se apenas o ensaio de dobramento. Este que consiste em um ensaio de flexão até a ruptura do corpo, ou até a região plástica.

Em resumo, quando a força aplicada provoca somente uma deformação elástica no material, dizemos que se trata de um esforço de flexão. Quando produz uma deformação plástica, temos um esforço de dobramento.

O ensaio de flexão e o ensaio de dobramento utilizam praticamente a mesma montagem, adaptada à máquina universal de ensaios:

- ✓ dois roletes, com diâmetros determinados em função do corpo de prova, que funcionam como apoios, afastados entre si a uma distância preestabelecida e normalizada;
- ✓ um cutelo semi-cilíndrico, ajustado à parte superior da máquina de ensaios.

O ensaio de flexão é feito numa barra simplesmente apoiada em cada extremidade como uma viga, sendo carregada transversalmente no centro de seu comprimento até a falha ocorrer. É usado para avaliar as propriedades mecânicas de materiais frágeis: tensão e flecha de ruptura.

A maior vantagem sobre o ensaio de tração é a simplicidade na fabricação do corpo de prova, que pode ter secção reta, circular ou quadrada.

A Figura 9 mostra as seções transversais dos corpos de prova e a distribuição das tensões aplicadas durante o ensaio.

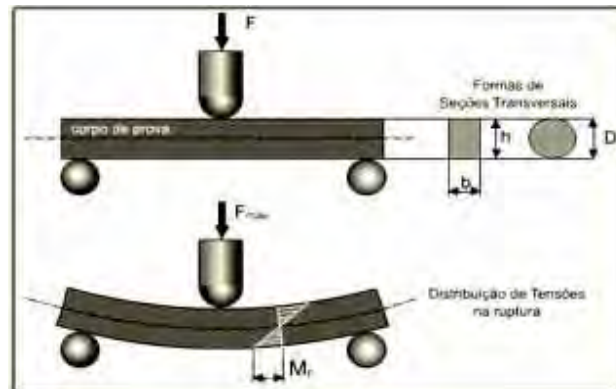


Figura 9 – Demonstração das seções transversais e Distribuição das tensões de ruptura

A norma utilizada na execução dos ensaios é a ASTM E855, a qual está descrita sucintamente:

As medidas da força de flexão e módulo de elasticidade em flexão podem ser feitas para materiais cujo principal modo de tensão seja a flexão. Para muitos materiais, o módulo de resistência a tração e de compressão são bem diferentes. Já que o módulo de flexão é uma combinação entre módulo de tração e compressão, é comum que este seja diferente de ambos (ASTM E855, 2008).

Para determinações precisas das medidas do módulo de elasticidade em flexão e da tensão de flexão devemos levar em consideração diversas variáveis que podem afetar os resultados. Devemos considerar características do material e da amostra em si, como (CALLISTER, 2008):

- ✓ Orientação da laminação;
- ✓ Tamanho de grão;
- ✓ Tensões residuais;
- ✓ Histórico de esforços anteriores;
- ✓ Dimensões e método de preparação;
- ✓ Orientação relativa de deformação dos grãos.

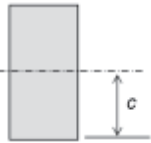
Por outro lado, também devemos considerar as condições de operação, que são:

- ✓ Temperatura;
- ✓ Variações de Temperatura;
- ✓ Condição do Equipamento;
- ✓ Adequação dos procedimentos a norma.

Do ensaio de flexão podemos obter algumas relações matemáticas. Estas estão listadas a seguir:

✓ Momento Fletor para 3 e 4 apoios:
$$M_f = \frac{F.L}{4}; M_f = \frac{F.L}{3} \quad (1)$$

✓ Tensão de Flexão:



$$\sigma_f = \frac{M.c}{I} = \frac{F.L.c}{4I} \quad (2)$$

✓ Momento de Inércia para seção Circular:
$$I = \frac{\pi.D^4}{64} \quad (3)$$

✓ Momento de Inércia para seção Reta:
$$I = \frac{b.h^3}{12} \quad (4)$$

✓ Módulo de Elasticidade:
$$E = \frac{1}{48} \cdot \frac{F.L^3}{f.I} \quad (5)$$

✓ Flecha Máxima:
$$f = \frac{1}{48} \cdot \frac{F.L^3}{E.I} \quad (6)$$

2.8. Ensaio de choque térmico

O ensaio de choque térmico consiste em uma variação brusca da temperatura, que geralmente leva à fratura ou ao aparecimento de trinca no material sujeito a esse fenômeno. A cerâmica é um material muito susceptível a esse tipo de processo, pois apresenta baixa resistência aos choques mecânicos (baixa ductibilidade e alta dureza), baixa condutividade térmica e elevado coeficiente de expansão térmica.

Este realizado em filtros cerâmicos (GIBSON et al., 1998) são embasados em parâmetros de resistência ao choque térmico para explicar o comportamento experimental observado neste material. São tentativas que não apresentam sucesso nos resultados, pois estes parâmetros governam o mecanismo de nucleação e início da propagação de trincas em materiais cerâmicos densos com elevada resistência mecânica e baixa porosidade (BECHER et al., 1980), sendo que em materiais que contém microtrincas e alta porosidade, como o filtro cerâmico, o estudo deve estar voltado a propagação destas trincas que irá danificar o material (SALVINI et al., 2002). Desse modo, o estudo do ensaio de choque térmico minimiza o dano a peça e não tem o objetivo de evitar o início da propagação da trinca.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os processos de fabricação de cerâmicas porosas pelo método de conformação com amido está descrito nas Figura 10 e Figura 11:

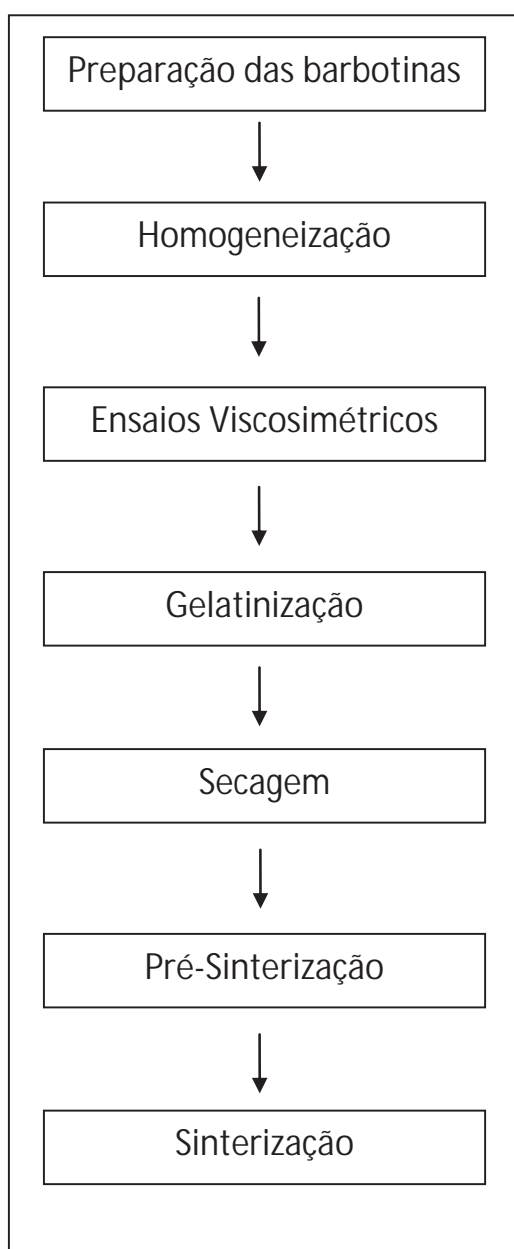


Figura 10 – Preparação das cerâmicas porosas via barbotina

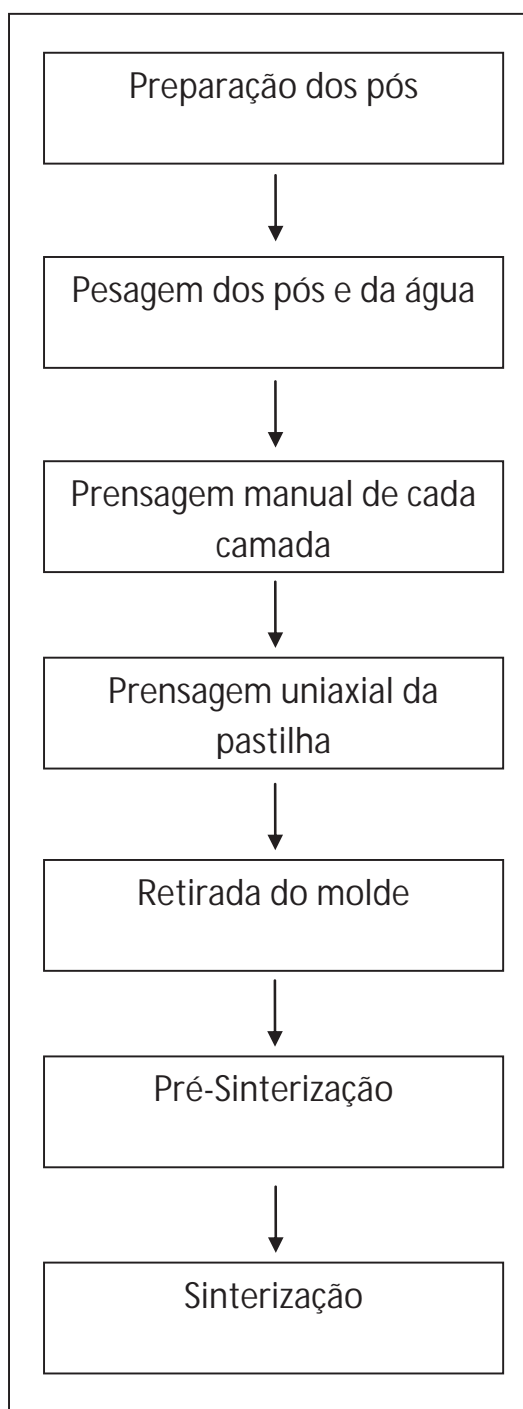


Figura 11 – Preparação das cerâmicas porosas via prensagem dos pós

3.1. Ensaio reológico

Após a mistura dos pós com o defloculante e a água, a solução é levada para um moinho de bolas, sendo agitada numa média de 15 a 20 minutos, para aquelas que são feitas com alumina, e durante 30 a 40 minutos para aquelas feitas com titânia, pois esta requer um tempo maior para tornar a solução homogênea. Assim, a mistura está pronta para ser colocada em moldes, ou passar por algum ensaio. Como é necessário encontrar a estabilidade da solução com a quantidade adequada de defloculante, antes de começar a produção de pastilhas para outros ensaios, a mistura é levada ao viscosímetro. Neste ensaio, o programa usado no viscosímetro aumenta gradativamente a velocidade, até 200 rpm, e depois retrocede na mesma taxa, até chegar a zero. A cada curva executada pelo programa, adiciona-se à barbotina 60 mL de defloculante, com a devida troca de fuso. A 200 rpm é observada a viscosidade da solução, e caso esta tenha aumentado com relação à anterior, o ensaio a temperatura ambiente com o aumento do defloculante e a troca de fusos termina. Dá-se início então ao ensaio da viscosidade com o aumento da temperatura para determinar a temperatura de gelatinização.

No ensaio viscosimétrico deseja-se obter a região newtoniana, ou seja, a região estável, por ser esta uma região confiável, que facilita o cálculo para outros ensaios. O viscosímetro usado é da marca Brookfield, modelo RV DV-II + Pro.

As composições para o cálculo da conformação direta das barbotinas de alumina com os amidos de batata, mandioca e milho encontram-se na Tabela 2:

Tabela 2 – Composição inicial das barbotinas de alumina com os amidos usados

Composição	Alumina + amido de batata	Alumina + amido de mandioca	Alumina + amido de milho
volume total da solução (mL)	150	150	150
teor de sólidos (%)	50	50	50
teor de amido (%)	25	25	25
teor de pó cerâmico (%)	75	75	75
Defloculante (%)	0.45	0.35	0.45

Para a barbotina de alumina e amido de mandioca as porcentagens são as mesmas, só a porcentagem de defloculante diminui para 0,35%, pois testes realizados com 0,45% não apresentaram bons resultados.

As composições para as barbotinas de titânia com os amidos de batata, mandioca e milho estão na Tabela 3:

Tabela 3 – Composição inicial das barbotinas de titânia com os amidos usados

Composição	Titânia + amido de batata	Titânia + amido de mandioca	Titânia + amido de milho
volume total da solução (mL)	150	150	150
teor de sólidos (%)	45	45	45
teor de amido (%)	25	25	25
teor de pó cerâmico (%)	75	75	75
Defloculante (%)	0.35	0.35	0.35

Para a barbotina com titânia a porcentagem de sólidos diminui, acima dessa quantidade não é possível obter uma solução homogênea, pois essa se assemelha a uma massa sólida. O aumento da quantidade de defloculante surtirá qualquer efeito favorável à redução da viscosidade, e desse modo a solução não estará adequada para o ensaio, além disso será compatível com os fusos do aparelho.

As densidades para cada material estão listada abaixo:

- ✓ alumina: $d=3,980 \text{ g/cm}^3$
- ✓ titânia: $d=4,230 \text{ g/cm}^3$
- ✓ amido de batata: $d=1,542 \text{ g/cm}^3$
- ✓ amido de mandioca: $d=1,550 \text{ g/cm}^3$
- ✓ amido de milho: $d=1,524 \text{ g/cm}^3$

O defloculante usado em todas as amostras é o Disperlan LA fornecido pelo CTA, os amidos são comerciais, a titânia é fornecida pela SYNTH e a alumina pela MINASSOLO.

Ambos os pós cerâmicos possuem 325 mesh. O moinho de bolas é da BP-Engenharia e o viscosímetro é da Brookfield modelo RV DV-II+Pro.

O rendimento da barbotina feita com titânia normalmente é inferior a 150 mL, pois parte permanece aderida às paredes do jarro do moinho e às esferas de moagem devido a dificuldade em separá-las. O defloculante é adicionado à solução com uma micropipeta de volume variável.

Cada tipo de barbotina foi levado para o ensaio viscosimétrico três vezes.

No ensaio eram utilizados alguns fusos. Na Tabela 4 encontra-se as faixas de viscosidade para o modelo RVx. .

Os fusos RVx foram usados para a aferição da viscosidade no ensaio de variação da velocidade. Na Tabela X está os valores mínimo e máximo para cada fuso a 200 rpm. Houve suspensão que não necessitou do uso de todos os fusos.

Tabela 4: Viscosidade mínima e máxima obtida a 200 rpm – fuso RVx

Faixa de viscosidade (mPas.s)	
Fuso	200 rpm
RV1	5
	50
RV2	20
	200
RV3	50
	500
RV4	100
	1000
RV5	200
	2000
RV6	500
	5000
RV7	2000
	20000

Os fusos SC4-18 e SC4-27 foram usados no trabalho para a aferição da temperatura de gelatinização das suspensões de alumina, titânia e titanato de alumínio com os amidos de batata, mandioca e milho. Na Tabela 5 está os valores mínimo e máximo lidos pelo fuso a 200 rpm.

Tabela 5: Viscosidade mínima e máxima obtida a 200 rpm – fuso SC4-X

Faixa de viscosidade (mPas.s)	
Fuso	200 rpm
SC4-18	16
	160
SC4-27	125
	1250

3.2. Ensaio dilatométrico

O molde, usado para a produção dos corpos de prova, é feito de um polímero denso – DEORIN.

Inicialmente as dimensões do molde eram: 57 mm de altura, 33 mm de diâmetro com um furo passante de 8 mm de diâmetro, sendo uma peça única, como mostra a Figura 12.



Figura 12 – Molde não bipartido

Devido às suas dimensões e geometria, a retirada das amostras dos moldes após o processo de secagem ocasionava quebra e/ou trincas, pois o molde era constituído de um único bloco, sem bipartição. A desmoldagem das amostras era feita aplicando uma pressão em um dos orifícios do molde, forçando mecanicamente a saída da peça.

Visando a melhoria na desmoldagem, o molde foi cortado ao meio no sentido longitudinal (Figura 13), mantendo-se as dimensões, pois o principal objetivo era evitar a quebra e/ou trincas

nas peças ao retirá-las. As duas partes eram fixadas com fita adesiva para a preparação do corpo de prova.



Figura 13 – Molde bipartido



Figura 14 – Amostras de titânia resultantes



Figura 15 – Amostras de alumina resultantes

Após a sinterização, as amostras apresentavam tamanhos incompatíveis com o mínimo aceitável pelo dilatômetro, devido à contração de aproximadamente 30% do seu tamanho inicial. Assim, o diâmetro do furo do molde passou de 8 mm para 10 mm, e a altura foi alterada de 57 mm para 80 mm.



Figura 16 – Molde usado atualmente



Figura 17 – Amostras de titânia do molde atual

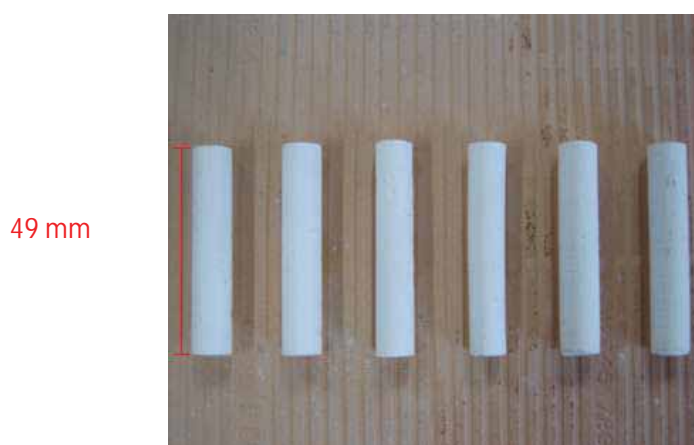


Figura 18 – Amostras de alumina do molde atual

Foram processadas amostras de titânia e de alumina com diferentes composições de amido e porcentagens em massa de pó cerâmico, segundo as tabelas 6 e 7:

Tabela 6 – Composições das amostras de titânia

Amostras de Titânia	% pó cerâmico	% amido	% em massa de água
1 e 2	95	5	55
3 e 4	90	10	55
5 e 6	85	15	55

7 e 8	80	20	55
9 e 10	75	25	55
11 e 12	70	30	55

Tabela 7 – Composições das amostras de alumina

Amostras de Alumina	% pó cerâmico	% amido	% em massa de água
1 e 2	95	5	50
3 e 4	90	10	50
5 e 6	85	15	50
7 e 8	80	20	50
9 e 10	75	25	50
11 e 12	70	30	50

Os moldes devem estar limpos e secos, para que uma fina camada de vaselina seja aplicada nas paredes internas, na qual a barbotina será vazada. A vaselina faz com que a amostra não se fixe no molde, reduzindo a quebra ou trincamento que podem surgir, devido à força mecânica, na retirada do corpo de prova.

A barbotina foi despejada vagarosamente no molde, para que não houvesse formação de bolhas. A seguir, o molde foi tampado e levado à estufa durante 2 horas com temperatura média de 70°C. Nessa etapa ocorre a gelatinização. Com a estufa desligada, o molde com barbotina é resfriado dentro do equipamento e este após atingir a temperatura mais baixa, é retirado da estufa para continuar seu processo de resfriamento ao ar livre até chegar à temperatura ambiente.

Na secagem, etapa seguinte a gelatinização, o molde com a barbotina na temperatura ambiente é destampado e levado novamente à estufa com temperatura média de 100°C, para a barbotina de titânia, e 120°C para a barbotina de alumina, por 2 horas. Após o término da secagem, a estufa é desligada e o molde com barbotina é resfriado dentro do equipamento, sendo retirado para terminar o resfriamento ao ar livre até atingir a temperatura ambiente.

O conjunto molde + barbotina destampado é colocado verticalmente na estufa após a secagem para que o corpo de prova não empenasse. Em pesquisas realizadas anteriormente a peça

final tinha sido desmoldada após a gelatinização e devido a esta prática a peça empenava, pois aparecia um gradiente de temperatura no corpo de prova.

Devido às mudanças do molde e do processo de secagem o empenamento diminuiu.

Anteriormente, os moldes eram paralelepípedos com 50 mm de comprimento, 7 mm altura e 6 mm de largura. Agora são cilindros com 80 mm de altura e 10 mm de diâmetro.



Figura 19 – Corpos de prova usados em pesquisas anteriores

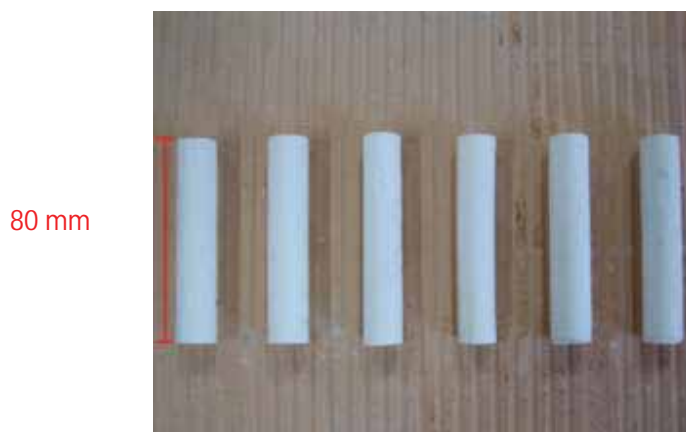


Figura 20 – Corpos de provas usados atualmente

Após a secagem, a maior parte da quantidade de água presente na amostra foi evaporada. À temperatura ambiente as amostras são retiradas dos moldes e a pré-sinterização é realizada. As amostras são levadas ao forno EDG 1800, a uma taxa de 3°C/min. partindo da temperatura ambiente até atingir 1000°C, permanecendo nesta temperatura durante 1 hora.

Com o forno desligado, as amostras resfriam-se até a temperatura ambiente.

Em seguida, realiza-se a sinterização em um forno tipo mufla EDG F1700. A temperatura desta etapa depende do material, no caso das barbotinas de titânia a temperatura máxima é de 1450°C e, para as barbotinas de alumina, 1600°C. As amostras ficaram em sua temperatura máxima durante um patamar de 1 hora.

Tabela 8 – Programação da taxa de aquecimento do forno para a titânia durante a sinterização

Programação	Temperatura (°C)	Taxa (°C/min.)	Patamar (min.)
1	850	15	3
2	1000	10	3
3	1300	5	3
4	1450	2	60

Tabela 9 – Programação da taxa de aquecimento do forno para a alumina durante a sinterização

Programação	Temperatura (°C)	Taxa (°C/min.)	Patamar (min.)
1	850	15	3
2	1000	10	3
3	1300	5	3
4	1600	2	60

Feita a sinterização, as amostras estão prontas para dar início ao processo de análise dilatométrica e análise termomecânica (TMA).

3.2.1. Preparação dos corpos de prova para o ensaio dilatométrico e termomecânico

Para a realização do ensaio dilatométrico, foram utilizados corpos de prova de titânia e de alumina com diferentes porcentagens de amido de milho. Os corpos de prova de ambas as

cerâmicas apresentavam comprimento entre 78 mm e 50 mm, todos com o mesmo diâmetro de 10 mm.

A primeira etapa para o preparo das amostras foi cortá-las com dimensões apropriadas para a realização do ensaio dilatométrico, que variam entre 40 a 60 mm de comprimento. As amostras foram cortadas em média com 49 mm de comprimento por um disco diamantado resfriado a água no equipamento ISOMET 1000. As amostras para análise termomecânica (TMA) foram cortadas em média com 15 mm. Com as dimensões apropriadas, as amostras ficaram em uma estufa a 120°C durante 4 horas, para que a água absorvida durante o processo de corte fosse retirada. A última etapa antes do início do ensaio foi o lixamento das amostras para eliminar rebarbas residuais da etapa de corte.

3.3. Produção de pastilhas cerâmicas

Para a realização do choque térmico e posterior ensaio mecânico, as pastilhas de cerâmica multicamada foram fabricadas por dois métodos:

- ✓ vertimento de cada barbotina no molde
- ✓ prensagem uniaxial dos pós

a) Via barbotina

As composições das barbotinas foram obtidas por meio dos ensaios dilatométricos (porcentagem de pó cerâmico e amido) e viscosimétrico (porcentagem de defloculante).

Tabela 10 – Composição das barbotinas com os amidos usados

Composição	Barbotina de alumina com amido de milho	Barbotina de titanato de alumina com amido de milho	Barbotina de titânia com amido de milho
volume total da solução (mL)	150	150	150
teor de sólidos (%)	50	50	45
teor de amido (%)	5	5	20

teor de pó cerâmico (%)	95	95	80
defloculante (%)	0.45	0.45	0.35

As camadas de alumina e a de titanato de alumínio continham menor quantidade de amido de milho porque a primeira dava resistência mecânica à pastilha e a segunda não deixava ocorrer reação entre a titânia e a alumina, formando titanato de alumina, e diminuía a tensão existente entre as duas devido aos diferentes coeficientes de contração, sendo assim necessitavam de pouca quantidade de amido de milho. Já a camada de titânia irá servir como agente anti-bactericida e filtro, precisando de maior quantidade de amido de milho, que será o formador de poros.

- Primeiro lote via barbotina

O titanato de alumínio foi feito com a seguinte composição para um total de 500 g:

- 3% da massa total de magnésio (15 g);
- 272,5 g de titânia;
- 212,5 g de alumina.

As massas de titânia e alumina foram encontradas utilizando-se a relação de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,78$ e desse modo, temos:

$$m_t = m_{\text{MgO}} + m_{\text{TiO}_2} = m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$500 \text{ g} = 15 \text{ g} + 1,78 m_{\text{TiO}_2}$$

Após, as massas serem pesadas e misturadas, era sinterizado até a temperatura de 1500°C.

O MgO é adicionada para melhorar a ligação entre os pós cerâmicos.

O titanato de alumínio tinha a cor amarela escura, e assim, confirmava o erro da receita, porém as pastilhas foram feitas mesmo assim.

O primeiro lote de pastilhas foi feito da seguinte maneira:

- a camada de alumina era vertida num molde com base circular de polímero, usado para guardar filme fotográfico, que estava lubrificado com vaselina, e colocada na estufa durante 2 horas por 40°C para ocorrer o processo de gelatinização, quando terminava havia uma fina camada de água sobre a de alumina.

- em seguida a barbotina de titanato de alumínio era preparada e vertida em cima da camada de alumina, permanecendo 2 horas na estufa a 40°C também.

- por último, era vertida a titânia, permanecendo 2 horas na estufa por 60°C para fazer a gelatinização completa e em seguida permanecia 2 horas por 120°C para fazer a secagem da peça.

No processo de gelatinização o molde é colocado com tampa todas as vezes que é levado para a estufa para fazer a gelatinização de cada camada, já na secagem a tampa é retirada. As temperaturas foram menores nas duas primeiras camadas para que não ocorresse gelatinização excessiva da primeira camada que havia sido colocada.

Com o término desse processo, as pastilhas foram retiradas do molde e colocadas no forno EDG 1800, a uma taxa de 3°C/min. partindo da temperatura ambiente até atingir 1000°C, permanecendo nesta temperatura durante 1 hora, para serem pré-sinterizadas. As pastilhas são esfriadas dentro do forno até a temperatura ambiente.

Não foi possível fazer as etapas de pré-sinterização e sinterização.

- Segundo lote via barbotina

Os moldes foram marcados do lado externo para que cada camada tivesse o mesmo tamanho, porém não ficaram todas iguais as do primeiro lote, devido à contração delas.

As camadas foram feitas na seguinte ordem:

- a camada de alumina foi vertida no molde, limpo, seco e lubrificado com vaselina, e levado a estufa para gelatinizar durante 2 horas a 60°C e em seguida permaneceu mais 2 horas a 120°C para secar.

- em seguida a camada de titanato de alumínio foi vertida, e sofreu o mesmo ciclo que a anterior, ou seja, 2 horas a 60°C para gelatinizar e mais 2 horas a 120°C para secar.

- por último a camada de titânia é vertida, e permanece na estufa por 2 horas para gelatinizar a 60°C e mais 2 horas a 120°C para secar.

Após a gelatinização e secagem da camada de alumina acima dela havia uma fina película que tinha desgrudado que provavelmente deveria ser o amido contido na barbotina.

Não foi possível fazer as etapas de pré-sinterização e sinterização.

A Figura 21 representa as rotas utilizadas para a fabricação das pastilhas via barbotina.

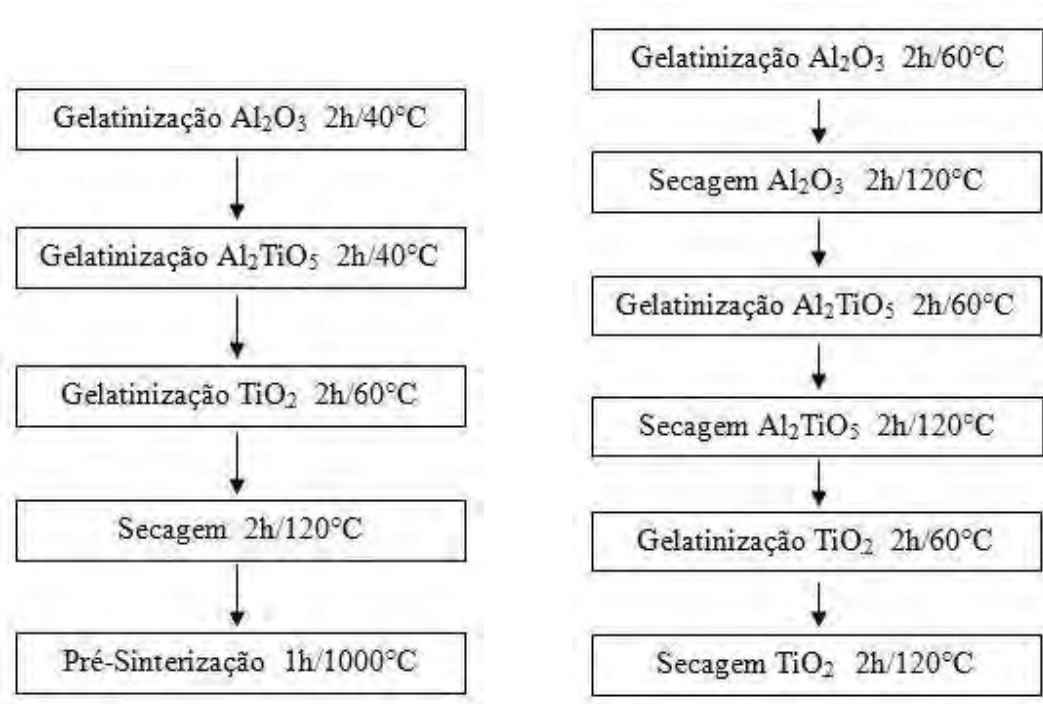


Figura 21: rotas utilizadas para a fabricação das pastilhas via barbotina

Este lote foi subdividido em dois lotes, sendo que um continha a camada intermediária com titanato de alumínio e alumina, em proporções iguais, e o outro lote com a camada de titanato de alumínio com titânia, também em proporções iguais. Esse procedimento foi tomado com o intuito de que a camada intermediária aderisse tanto à camada de alumina quanto a de titânia, porém quando a última etapa de gelatinização e secagem terminaram, e as pastilhas deveriam ser retiradas dos moldes para serem pré-sinterizadas uma parte das pastilhas desintegrou-se, e na outra as camadas não se aderiram, sendo que não havia relação entre o tipo da camada intermediária e o processo de descolamento que apareceu, e assim não foi possível fazer a etapa seguinte que estava planejada.

b) Via prensagem

Como o método de vertimento das barbotinas no molde não deu bons resultados, foi feita então a prensagem uniaxial dos pós cerâmicos, sendo que para cada quantidade do pó que era pesada deveria conter 10% de água junto com cinco gotas de ligante PVAL.

Nesse método foram produzidos dois lotes, sendo que um sofria a prensagem de 40 MPa a cada camada de pó cerâmico que era colocado no molde, e o outro sofria a prensagem somente quando todas as camadas já haviam sido colocadas no molde, era aplicado apenas uma prensagem mecânica e manual sobre cada camada para haver o acomodamento destas e facilitar a colocação da camada seguinte.

- Produção de pastilhas cerâmicas, formato retangular

A primeira camada a ser depositada era a de alumina, seguida da de titanato de alumínio, e por último a camada de titânia. O molde era lubrificado por uma fina cobertura de vaselina.

Ambos os lotes foram divididos em três subgrupos, sendo que o primeiro continha a camada intermediária apenas com titanato de alumínio, o outro com a camada intermediária com titanato de alumínio com alumina, e outro com titanato de alumínio com titânia, todos com proporções iguais. Essa medida foi tomada para que fosse possível saber com qual composição todas as camadas ficariam fixas umas as outras.

Cada camada continha três gramas do pó cerâmico.

Após todos os corpos de prova estarem prontos foram levados ao forno EDG 1800 para serem pré-sinterizados a uma taxa de 1°C/min. partindo da temperatura ambiente até atingir 400°C, permanecendo nessa temperatura por 10 minutos, e depois aquecendo a uma taxa de 2°C/min. até atingir 1000°C, permanecendo nessa temperatura por 60 minutos. O forno é desligado e as peças são resfriadas dentro do forno, até atingirem a temperatura ambiente. Os corpos de prova retirados já apresentavam um ligeiro empenamento.

Após essa etapa, as peças foram levadas ao forno tipo mufla EDG F1700, com a seguinte programação:

- ✓ aquecimento a uma de 12°C/min. até atingir 900°C, permanecendo nesta temperatura durante 2 minutos;
- ✓ aquecimento a uma de 8°C/min. até atingir 1000°C, permanecendo nesta temperatura durante 3 minutos;

- ✓ aquecimento a uma de 5°C/min. até atingir 1300°C, permanecendo nesta temperatura durante 2 minutos;
- ✓ aquecimento a uma de 2°C/min. até atingir 1500°C, permanecendo nesta temperatura durante 60 minutos;

Os corpos de prova foram deixados dentro do forno até este atingir a temperatura ambiente para que fosse possível a retirada destes.

Terminada essa etapa os corpos de prova foram retirados do forno, porém estes se encontraram na forma de um anel, ou com a camada de alumina trincada, ou empenados, sendo assim não foi possível a realização das etapas seguintes, que seriam a caracterização microestrutural, choque térmico e ensaio mecânico em três pontos.

- Produção de pastilhas cerâmicas, formato circular

Foram feitas quatro composições para obter o titanato de alumínio, até chegar a composição ideal.

As pastilhas feitas com os quatro lotes de titanato de alumínio sofreram processo de pré-sinterização e sinterização em um único ciclo, até 1500 °C.

Primeira composição do titanato de alumínio:

$$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 97\%$$

$$3\% \text{ Mt de MgO}$$

$$\text{Mt} = m\text{TiO}_2 + m\text{Al}_2\text{O}_3 + m\text{MgO}$$

$$\text{Mt} = 0,97 m\text{Al}_2\text{O}_3 + m\text{Al}_2\text{O}_3 + m\text{MgO}$$

$$\text{Mt} = \text{massa total}$$

Para Mt = 500 g tinha 15 g de MgO, assim:

$$485 = 1,97 m\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow m\text{Al}_2\text{O}_3 = 246,200 \text{ g}$$

$$m\text{TiO}_2 = 238,800 \text{ g}$$

As massas foram pesadas e misturadas, sendo passadas pela peneira ASTM 40 5 vezes, para que os pós ficassem misturados homogeneamente. A seguir, a mistura foi colocada em cadinhos de alumina e levados ao forno para pré-sinterizarem e sinterizarem até 1450°C. Após o

resfriamento dentro do forno, os cadinhos foram retirados e o pó tornou-se um bloco compacto, sendo quebrado e triturado, passando novamente na peneira ASTM 40 5 vezes, para ficar homogêneo.

Cada camada tinha 2 gramas do pó correspondente.

Para que houvesse liga entre os pós era necessário colocar o ligante, e nesse caso foi usado o PVAL, pois possui baixo custo e de fácil preparo.

Para cada 50 gramas do pó pesado era necessário colocar 5 gotas de PVAL e 10% (em relação aos 50 gramas) de água.

As massas dos pós pesados foram correspondentes a um volume total de 50 mL, pois a camada de titânia necessariamente deveria ser porosa, contendo 5% de amido de milho, pois este como já foi dito, apresenta o menor tamanho de grão, assim foram pesados:

- 199,00 g de alumina;
- 84,00 g de titanato de alumínio;
- 169,200 g de titânia;
- 15,24 g de amido de milho.

As pastilhas feitas com esse titanato de alumínio não apresentaram resultado adequado e assim houve mais três tentativas para prepará-lo.

Todas as pastilhas feitas por prensagem continham PVAL nas camadas para mantê-las ancoradas, na seguinte composição:

- a cada 50 g de pó cerâmico era adicionado 10% em água com 5 gotas de PVAL.

As primeiras pastilhas (retangulares) continham PVAL somente entre suas camadas, o qual era passado com um pincel, porém era trabalhoso e o resultado não era bom, assim passou a colocar o PVAL junto com os pós, sendo este o método correto.

Os cálculos para a produção do titanato de alumínio foram refeitas, e uma nova quantidade foi produzida:

- Segunda lote do titanato de alumínio:

Para uma quantidade de 500 g de massa total (mt):

- massa de MgO = 15 g (3% da massa total);
- massa de alumina = 246,20 g;
- massa de titânia = 238,80 g;

A proporção entre titânia e alumina era de 0,97 ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.97$). Assim:

$$m_t = m \text{TiO}_2 + m \text{Al}_2\text{O}_3 + m \text{MgO}$$

$$500 \text{ g} = 1,97 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ g}$$

O titanato de alumínio ficou com a cor amarelo claro, contendo assim mais alumina que titânia, ao contrário da primeira receita, porém ainda estava errado o cálculo, mas mesmo assim utilizou-se para a produção das pastilhas.

Devido aos resultados não satisfatórios causados principalmente pela composição errada do titanato de alumínio, houve necessidade de novo estudo deste, e assim, foi produzido um novo titanato de alumínio, sendo este uma mistura equimolar entre os pós de titânia e de alumina com 3% de massa total de óxido de magnésio, assim:

- Terceira lote do titanato de alumínio:

- 1 mol de $\text{TiO}_2 = 79,8658 \text{ g}$;

- 1 mol de $\text{Al}_2\text{O}_3 = 101,9613 \text{ g}$;

- 3% de $\text{MgO} = 5,4548 \text{ g}$.

Os pós eram misturados e levado para a sinterização, após o bloco era triturado e passado por uma peneira (ASTM 50), e a cor resultado era um amarelo bem claro, e assim comprova-se que houve diminuição na quantidade de titânia, porém não suficiente ainda, mas usou-se para a produção das pastilhas.

Para a realização do ensaio de choque térmico seriam usadas 30 pastilhas, e desse modo foram feitas cinquenta novas pastilhas, caso houvesse perdas já haveria pastilhas a mais, sendo estas com o formato circular e prensadas manualmente, e a carga aplicada era de 1400 kgf durante 60 segundos. As pastilhas tinham 3 camadas, sendo a superior de titânia, a intermediária de titanato de alumínio e a última de alumina.



Figura 22 – Esquema das camadas das pastilhas

Um novo estudo sobre o titanato de alumínio foi feito, chegando-se a receita correta, pois sabia-se que a sua composição era equimolar, porém somente com a mistura dos pós não era possível a sua formação, pois o tamanho da partícula de alumina são maiores que os de titânia, e desse modo o grão da alumina ficava circundado por grãos de titânia, e a cor ficava amarelada, e não ocorria de fato a mistura entre os pós. Foi feito um novo titanato de alumínio, porém por meio de barbotina, com a seguinte composição:

- Quarta lote do titanato de alumínio:
- 0,35 % de defloculante;
- volume total = 152,90 ml (obtido por meio do cálculo de conformação direta);
- 30% de teor de sólidos;
- massa de água = 85,172 g (obtido por meio do cálculo de conformação direta);
- massa de MgO = 5,4548 g (3% de $[M_{TiO_2} + M_{Al_2O_3}]$);
- massa de titânia = 79,8658 g (1 mol);
- massa de alumina = 101,9613 g (1 mol).

Os pós foram misturados junto com a água e o defloculante, sendo utilizadas 9 gotas deste para que a consistência da barbotina ficasse adequada. A solução foi levada para o moinho durante 30 minutos, e em seguida colocada em um béquer para secar na estufa (120 °C a 150 °C) durante 5 horas. Por fim foi realizado a pré-sinterização e a sinterização até 1500 °C.

O bloco de titanato foi retirado do forno, triturado, passado por uma peneira com granulção ASTM 50. O resultado foi um pó branco, e finalmente o titanato de alumínio foi obtido.

3.4. Análise dos pós cerâmicos e dos amidos

Para analisar os pós cerâmicos e os amidos foram feitas imagens com o microscópio óptico e depois estas foram analisadas através do software Image J.

Os pós foram espalhados em lâminas, de modo que ficassem dispersos, para que não houvesse aglomerados, e atrapalhasse nos cálculos.

Os diâmetros Feret são as distâncias entre duas retas paralelas, tangentes à partícula, de lados opostos. A Figura 23 representa esses diâmetros.

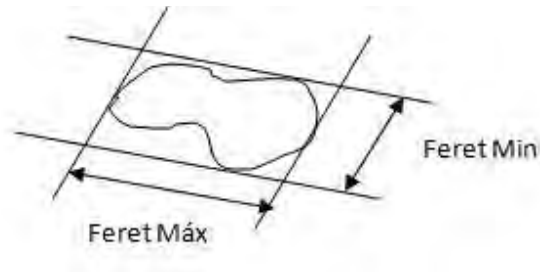


Figura 23: representação dos diâmetros Feret

Outro parâmetro usado é a razão de aspecto, que possibilita a caracterização da forma anisotrópica da partícula. É definido pelos parâmetros de Feret:

$$RA = \text{Feret Mín}/\text{Feret Máx}$$

3.5. Cinética de gelatinização dos amidos

Para este ensaio foram utilizados duas lâminas e resistores, que proporcionavam o aumento da temperatura, provocando assim a gelatinização.

Entre as lâminas ficavam a solução e os resistores, um em cada ponta, e este conjunto era colocado no microscópio óptico para obter as imagens da gelatinização dos amidos.

3.6. Caracterização MEV

Foram feitas algumas imagens das pastilhas após o choque térmico com o MEV(microscópio eletrônico de varredura) Zeiss Evo LS-15. Para a observação das amostras, foi usado o modo de pressão variável (VP) em atmosfera de N₂, e pressões na câmara entre 40 e 50 Pa. Foi usado o detector de elétrons secundários VPSE G3. O modo de pressão variável foi escolhido para não ser necessário metalizar as peças.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Ensaio reológico

Seguem os gráficos obtidos com os ensaios viscosimétricos das barbotinas de alumina, de titânia e titanato de alumínio e de titânia com os amidos de batata, de mandioca e de milho estão abaixo. Pode-se concluir que todas as suspensões são tixotrópicas, ou seja, a viscosidade diminui com o passar do tempo. Caso fosse apenas a solução de amido a ser examinada, seria reopéxica, porém os pós cerâmicos interferem claramente na viscosidade. No ensaio da viscosidade com o aumento da temperatura, o pico no gráfico mostra a temperatura de gelatinização, local em que os grãos de amido já estão intumescidos, e esta temperatura pode ser confirmada pelos resultados de GREGOROVÁ et al., 2005, justificando assim que o procedimento está certo.

Os gráficos para as barbotinas de alumina com amidos de batata, mandioca e milho, os de titânia com amidos de batata, mandioca e milho e os de titanato de alumínio com amidos de batata, mandioca e milho são mostrados nas figuras 26 a 46. Apresentam-se também nas Figuras 23, 24 e 27 todas as curvas da viscosidade para as respectivas suspensões de pós cerâmicos com os amidos, para se possibilitar a comparação entre a quantidade de defloculante e o aumento da viscosidade e da velocidade, assim pode-se determinar a quantidade exata de defloculante para se obter uma barbotina em equilíbrio. Há também os gráficos comparando a melhor curva do pó cerâmico, ou seja, aquela em que a suspensão já está estabilizada, com os demais amidos comerciais.

Na Figura 24 é comparada a viscosidade da alumina com os três amidos, sendo possível fazer algumas considerações, como:

- as suspensões de alumina com amido de batata e alumina com amido de milho apresentam a mesma viscosidade, apesar do grão do amido de batata ser maior que o grão do amido de milho, e assim apresenta um maior intumescimento.

- a suspensão de alumina com amido de mandioca apresenta maior viscosidade, sendo justificada pelo tamanho intermediário do grão.

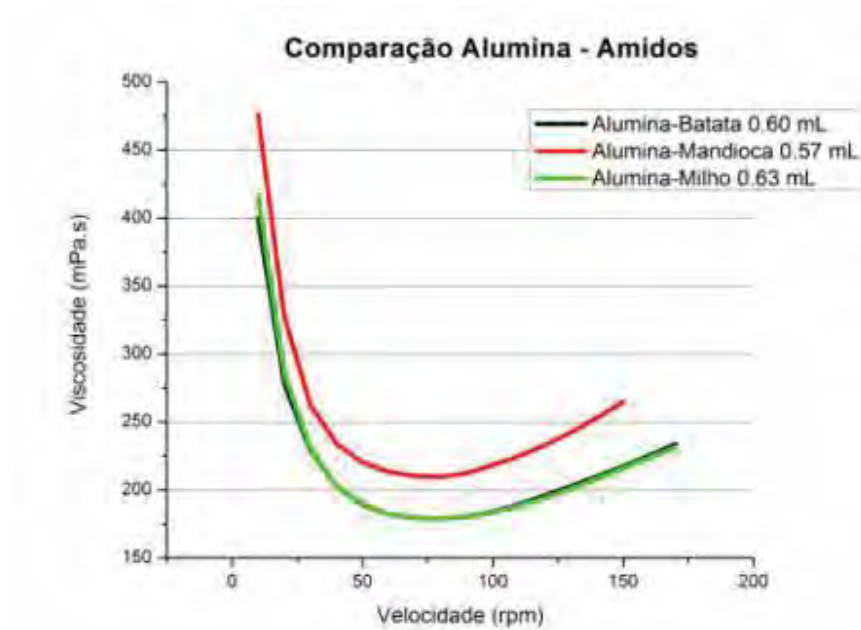


Figura 24 – Gráfico comparando a alumina com os amidos comerciais

Na Figura 25, a suspensão de titânia com amido de mandioca apresenta maior viscosidade que a suspensão de titânia com amido de milho, pois o amido de mandioca possui grãos isométricos, maior quantidade de amilopectina e taxa de intumescimento rápido (GREGOROVÁ et al., 2005), já o amido de milho possui grãos arredondados, com menor quantidade de amilopectina, tendo assim uma taxa lenta de intumescimento granular (GREGOROVÁ et al., 2005). A suspensão de titânia com amido de batata é a que apresenta maior viscosidade, devido ao amido de batata ter o maior tamanho de grão (GREGOROVÁ et al., 2005).

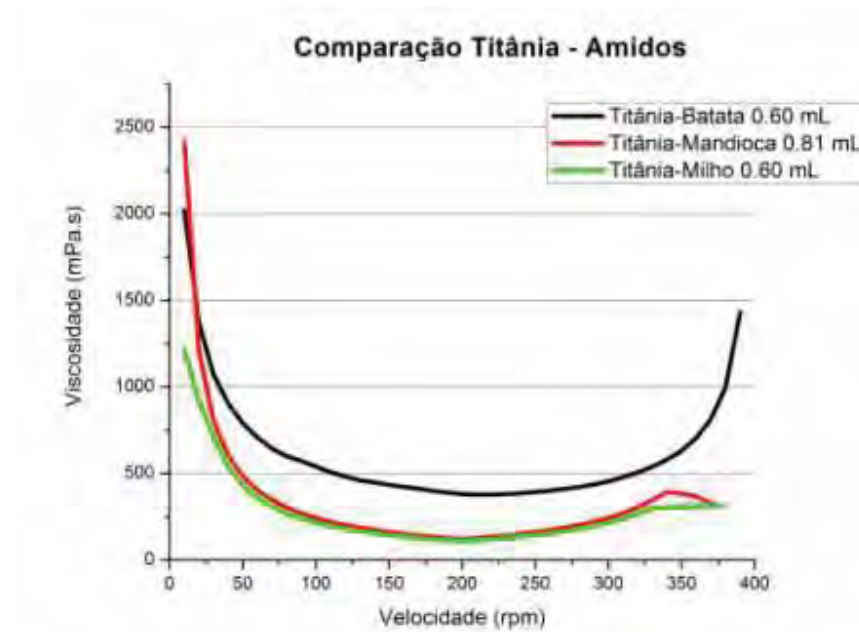


Figura 25 – Gráfico comparando a titânia com os amidos comerciais

A Figura 26 mostra as curvas da temperatura de gelatinização com os amidos de batata, mandioca e milho, sendo todas próximas de 60°C (GREGOROVÁ et al., 2005). A viscosidade da solução diminui com o aumento da temperatura, e próximo de 60°C ela sobe rapidamente, caracterizando o processo de gelatinização.

Nota-se que o comportamento das três suspensões são semelhantes, ou seja, no começo da leitura do ensaio possuem alta viscosidade e com o aumento da temperatura esta diminui até chegar à temperatura de gelatinização.

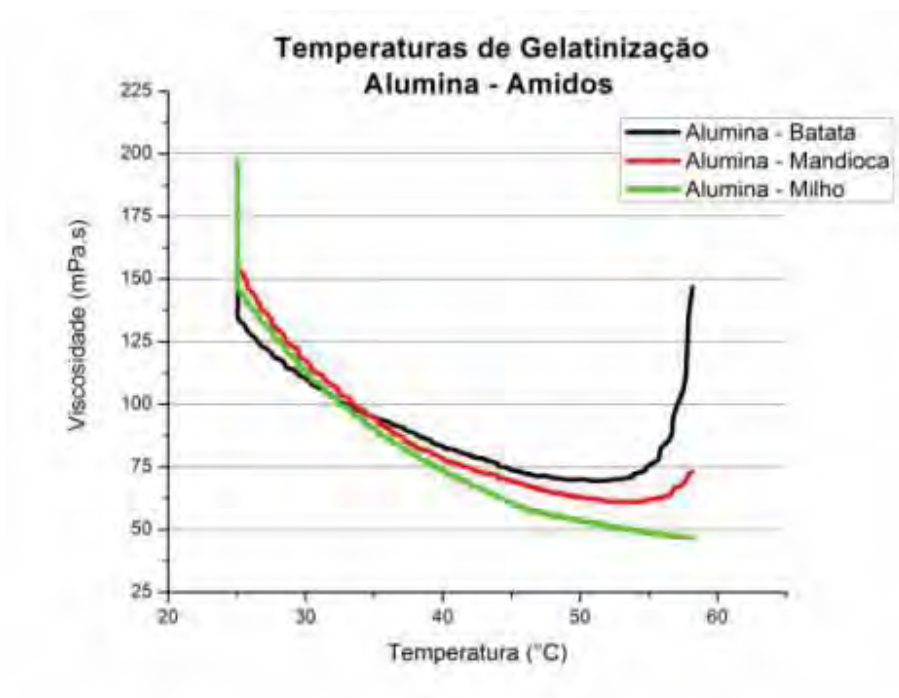


Figura 26 – Gráfico comparando as temperaturas de gelatinização para a alumina com os três amidos

Para a suspensão de alumina com amido de batata a temperatura de gelatinização é próxima de 53 °C, devido a taxa de intumescimento granular ser rápida, confirmando os dados da literatura.

A suspensão de alumina com amido de mandioca apresenta menor temperatura de gelatinização, próxima de 52 °C, por ser um amido de raízes, confirmando assim os dados da literatura.

Já a suspensão de alumina com amido de milho apresenta a temperatura de gelatinização próxima de 56 °C, pois o amido de milho apresenta lenta taxa de intumescimento granular, confirmando os dados apresentados na Tabela 1.

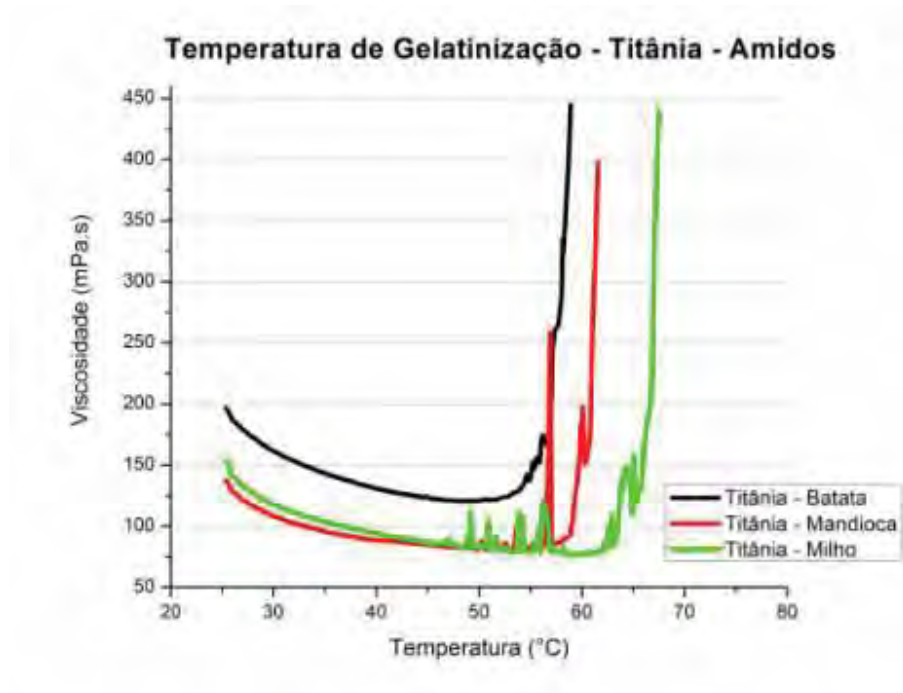


Figura 27 – Gráfico comparando as temperaturas de gelatinização para a titânia com os três amidos

Na Figura 27 estão as curvas para as temperaturas de gelatinização da titânia com os amidos comerciais em estudo.

Todas as três soluções possuem temperatura de gelatinização muito próximas, numa faixa entre 55 °C a 70 °C, confirmando os dados bibliográficos.

A curva vermelha, da titânia com o amido de mandioca, apresenta um pico próximo de 55 °C, provavelmente de alguma partícula que gelatinizou antes e provocou um atrito entre a solução e o fuso do viscosímetro.

Já as soluções de titânia com amido de batata (curva preta) e titânia com amido de milho (curva verde) apresentaram somente um pico cada, sendo que a primeira gelatinizou próximo a 60 °C e a segunda próximo de 70 °C, respectivamente. Essas temperaturas conferem com a apresentada na Tabela 1.

A Figura 28 representa o ensaio reológico feito com o titanato de alumínio. Observa-se que o comportamento da solução com os diversos amidos apresenta diferentes resultados, devido, principalmente, ao tamanho do pó da tialita não apresentar regularidade, já que é feito no próprio laboratório.

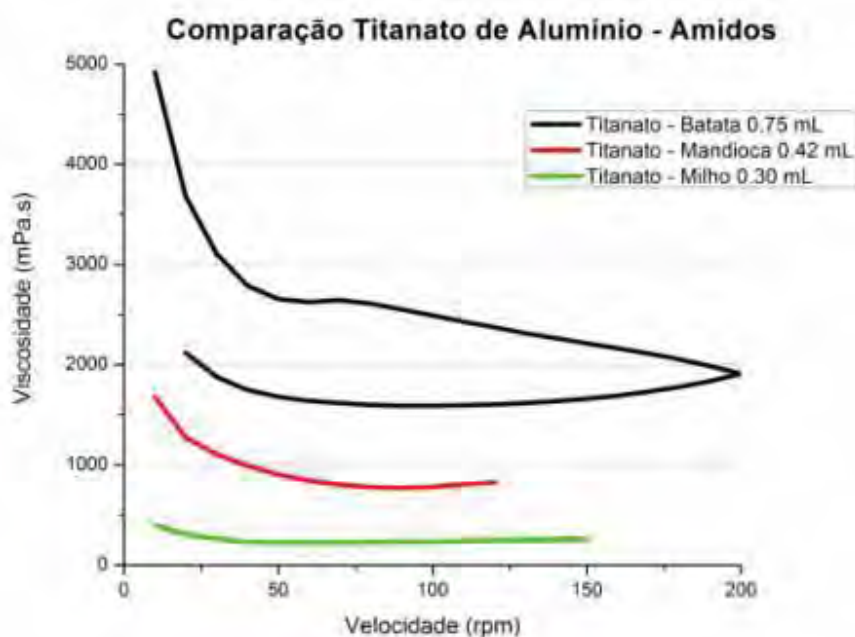


Figura 28 – Gráfico comparando o titanato de alumínio com os amidos comerciais

A Figura 29 mostra a temperatura de gelatinização para o titanato de alumínio com os amidos de batata e mandioca. A aferição da viscosidade com o amido de milho não foi possível porque a barbotina apresentava-se muito líquida, e o aparelho não conseguia registrar a medida. As 2 curvas apresentaram o mesmo valor da temperatura de gelatinização, próximo de 60 °C, sendo correto, pois o titanato é uma mistura entre titânia e alumina, portanto, a temperatura estaria entre os valores destes.

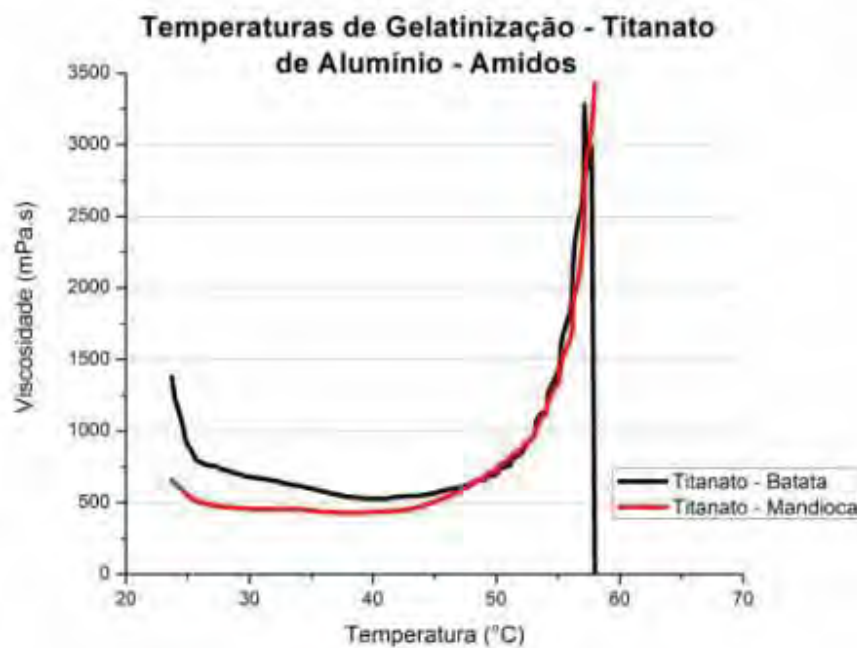


Figura 29 – Gráfico comparando as temperaturas de gelatinização para o titanato de alumínio com os dois amidos

- Ensaio reológico da alumina com o amido de batata

A Figura 30 representa as curvas da barbotina de alumina com amido de batata, e a cada curva uma quantidade fixa do defloculante era adicionada. Foi feito também o ensaio a quente, para confirmar a temperatura de gelatinização.

A composição da barbotina de alumina com amido de batata é a seguinte:

- 50% de teor de sólidos;
- 25% de teor de amido;
- 75% de teor de pó cerâmico;
- 0,45% de defloculante;
- volume total = 150 mL

Normalmente, as curvas da barbotina de alumina com amido de batata paravam à 150 rpm, pois acima dessa velocidade o líquido ficava espesso e impedia o movimento do fuso, e assim não era possível também a leitura da velocidade com a diminuição da velocidade.

Comparando-se as curvas preta e vermelha é possível notar uma discreta diminuição da viscosidade com o aumento da quantidade de defloculante colocada.

Ao comparar a curva verde com a azul nota-se que a viscosidade aumentou na mesma velocidade (160 rpm) em relação a curva verde:

- curva verde: 225.25 mPa

- curva azul: 234.00 mPa.

Na análise viscosimétrica, a viscosidade diminui com o aumento da quantidade de defloculante, porém quando aumenta o resultado é insatisfatório, pois a solução se torna espessa novamente. Desse modo, esta barbotina estabiliza-se com 0.60 mL de defloculante.

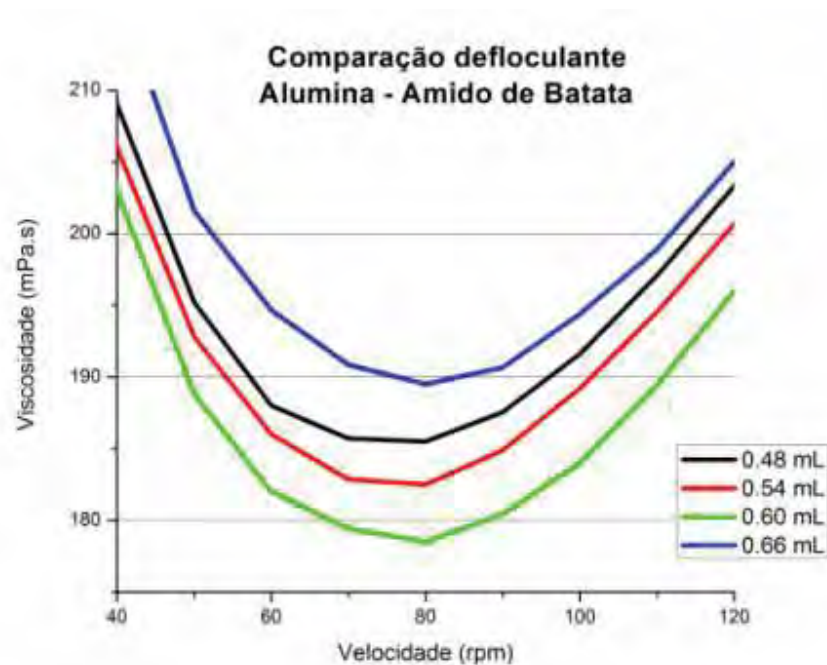


Figura 30 – Gráfico com as curvas anteriores comparando a quantidade de defloculante com a viscosidade

Na Figura 31 é possível observar a temperatura de gelatinização, próximo de 60 °C. Primeiramente a viscosidade cai em 52.85 °C e a partir desta temperatura aumenta rapidamente em 58.90 °C, confirmando dados científicos mostrados anteriormente (GREGOROVÁ et al., 2005).

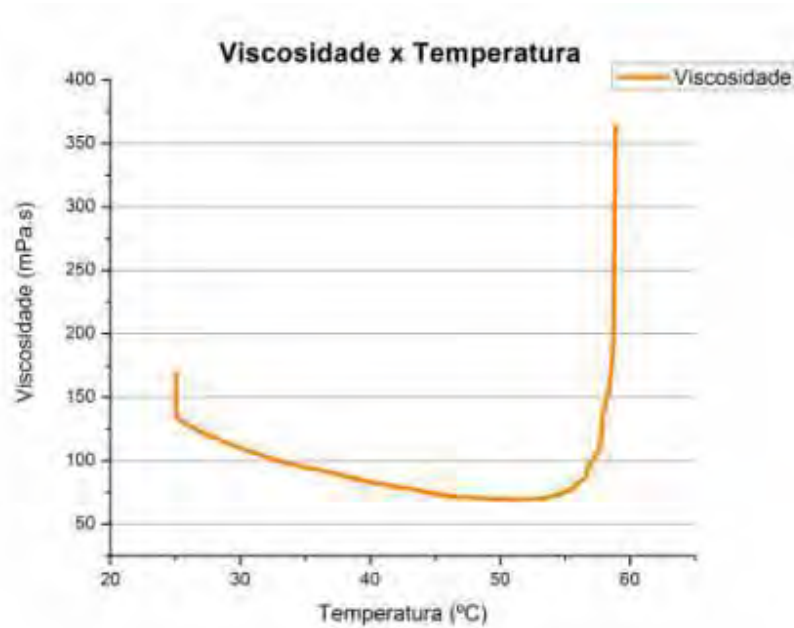


Figura 31 – Gráfico da viscosidade em função do aumento da temperatura para alumina com o amido de batata – fuso SC4-18

- Ensaio reológico da alumina com o amido de mandioca

A Figura 32 representa as curvas da barbotina de alumina com amido de mandioca, e a cada curva uma quantidade fixa do defloculante era adicionada. Foi feito também o ensaio a quente, para confirmar a temperatura de gelatinização.

A composição da barbotina de alumina com amido de mandioca é a seguinte:

- 50% de teor de sólidos;
- 25% de teor de amido;
- 75% de teor de pó cerâmico;
- 0,35% de defloculante;
- volume total = 150 mL.

Na barbotina de alumina com amido de mandioca ocorre o mesmo problema que na solução anterior, ou seja, não é possível fazer a varredura completa da solução, pois esta fica muito viscosa próximo a 150 rpm e o fuso não é capaz de fazer a leitura.

Conforme se adiciona defloculante nota-se que a viscosidade diminui, pois na curva vermelha começa abaixo de 500.00 mPa, no côncavo da curva aproxima-se de 200.00 mPa, e

termina somente um pouco acima de 250 mPa, diferentemente da curva preta, pois a viscosidade inicial é acima de 500.00 mPa, com o cômcasto próximo de 250.00 mPa, e termina próximo de 300.00 mPa.

A curva verde é muito semelhante a curva vermelha, pois as viscosidades lidas são muito próximas, mostrando que a barbotina já está quase estável.

Na curva azul escuro é possível notar que a leitura chega até 150.00 rpm, sendo este um gráfico fiel ao comportamento dilatante com tensão de escoamento.

Finalmente, na curva azul claro, a viscosidade aumenta, indicando que esta tornando-se viscosa outra vez, pois se compararmos com a curva azul escuro, temos a 140.00 rpm:

- curva azul claro: 253.14 mPa
- curva azul escuro: 279.14 mPa.

Assim, a barbotina de alumina com amido de milho estabiliza com 0.57 mL de defloculante.

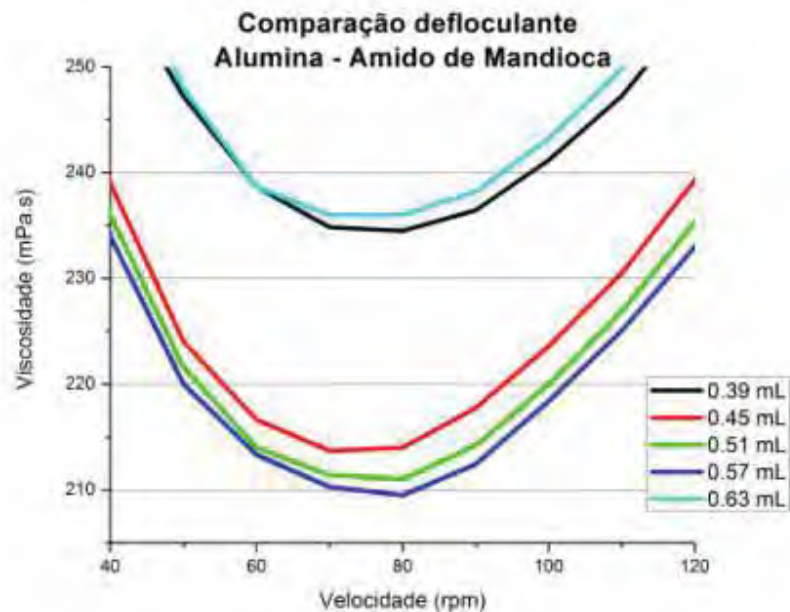


Figura 32 – Gráfico com as curvas anteriores para comparação da quantidade de defloculante com a viscosidade

Na Figura 32 observa-se claramente o aumento da viscosidade para 0,63 mL de defloculante, pois a barbotina com 0.63 mL de defloculante tem aproximadamente a mesma viscosidade que a com 0.39 mL, sendo a curva verde (0.57 mL) com menor viscosidade.

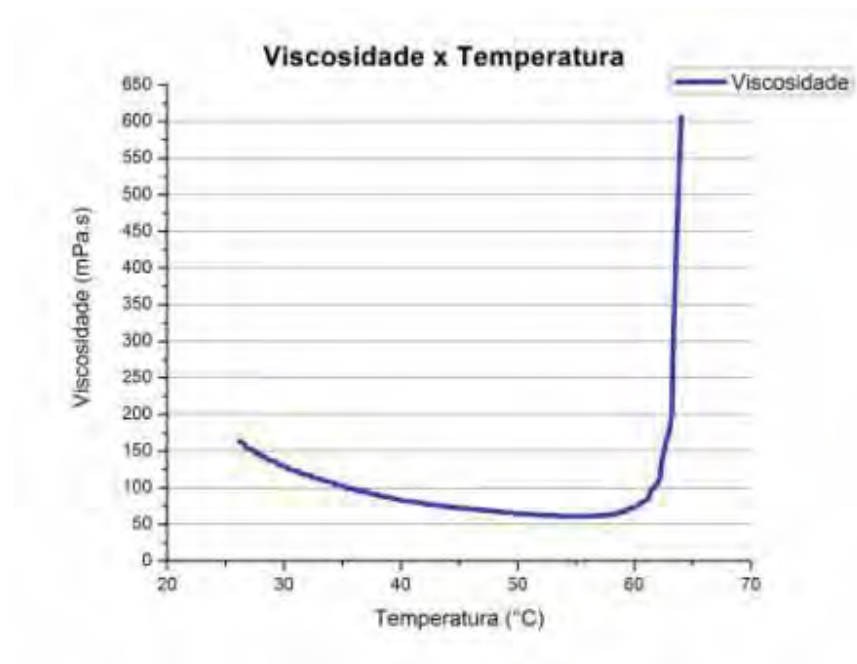


Figura 33 – Gráfico da viscosidade em função do aumento da temperatura para a alumina com o amido de mandioca – fuso SC4-18

A Figura 33 mostra a temperatura de gelatinização para a solução, que ocorre à 64.03°C, e no gráfico corresponde ao pico da curva. A 57.25 °C a viscosidade começa a aumentar, iniciando assim o processo de gelatinização.

- Ensaio reológico da alumina com o amido de milho

A Figura 34 representa as curvas da barbotina de alumina com amido de milho, e a cada curva uma quantidade fixa do defloculante era adicionada. Foi feito também o ensaio a quente, para confirmar a temperatura de gelatinização.

A composição da barbotina de alumina com amido de mandioca é a seguinte:

- 50% de teor de sólidos;

- 25% de teor de amido;
- 75% de teor de pó cerâmico;
- 0,45% de defloculante;
- volume total = 150 mL.

A primeira curva (preta) da barbotina de alumina com amido de milho é possível ver que, novamente, a leitura completa da viscosidade não foi realizada, indo somente até 170 rpm. A solução encontrava-se muito densa e o fuso não era compatível para a leitura.

Ao comparar a curva preta com a curva vermelha é possível notar a diminuição da viscosidade, pois no primeiro começa muito próximo de 450.00 mPa, o cômeco da curva está próximo de 200.00 mPa, e a 170.00 rpm a viscosidade é quase 260 mPa, já a curva vermelha apresenta menores valores para os mesmos locais citados anteriormente.

A curva verde é semelhante ao anterior, pois as medidas de viscosidades são próximas, informando que a solução está ficando estável.

Na curva azul a viscosidade tem um ligeiro aumento, pois ao compararmos com a curva anterior, à 160.00 rpm, temos:

- curva verde: 223.75 mPa
- curva azul: 227.00 mPa.

Na curva rosa está claro que a viscosidade aumentou, pois tem início com 500 mPa.s e término em 250 mPa.s, assim a quantidade de defloculante está em excesso e a solução não apresenta mais a viscosidade adequada.

A Figura 34 reúne todas as curvas mostradas da barbotina de alumina com amido de milho, notando-se que a curva verde (0.63 mL) é, portanto, a que representa a estabilidade da solução e a correspondente quantidade de defloculante, pois as curvas seguintes, azul (0.69 mL) e rosa (0.75 mL) tiveram a viscosidade aumentada.

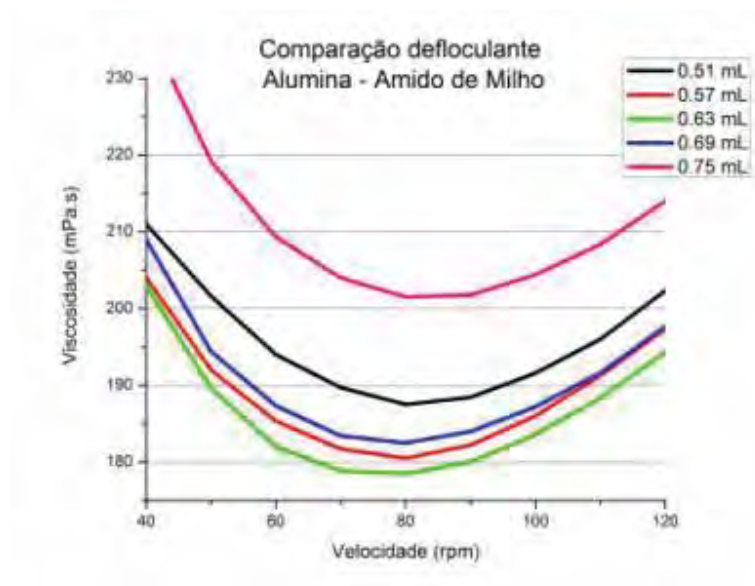


Figura 34 – Gráfico com as curvas anteriores comparando a quantidade de defloculante com a viscosidade

A curva da barbotina sendo aquecida esta representada pela Figura 35, sendo que a partir de 61.63 °C a solução começa a aumentar novamente a viscosidade, tendo o pico de gelatinização a 69.35 °C, e a partir dessa temperatura o viscosímetro não realiza mais a leitura da solução.

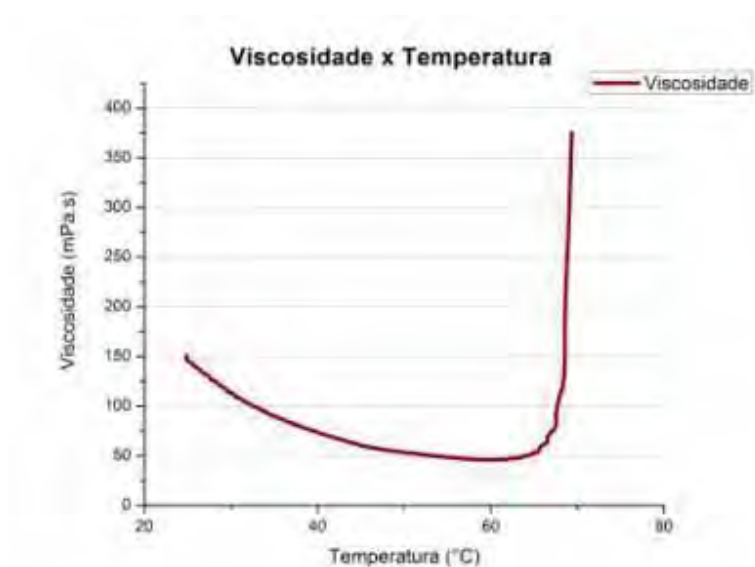


Figura 35 – gráfico da viscosidade em função do aumento da temperatura para a alumina com o amido de milho – fuso SC4-18

Nos resultados da titânia com os amidos foi possível confirmar a tixotropia com comportamento plástico de Bingham, sendo que esta comparação pôde ser feita com a Figura 7.

- Ensaio reológico da titânia com o amido de batata

A Figura 36 representa as curvas da barbotina de titânia com amido de batata, e a cada curva uma quantidade fixa do defloculante era adicionada. Foi feito também o ensaio a quente, para confirmar a temperatura de gelatinização.

A composição da barbotina de alumina com amido de mandioca é a seguinte:

- 50% de teor de sólidos;
- 25% de teor de amido;
- 75% de teor de pó cerâmico;
- 0,35% de defloculante;
- volume total = 150 mL.

Na primeira curva (preta) da solução de titânia com amido de batata a viscosidade encontra-se muito elevada, e não sendo possível também fazer toda a sua leitura.

A próxima curva (vermelha) da barbotina foi possível a leitura completa da solução. Apresenta, então, tixotropia, ou seja, quando a velocidade esta decrescendo a viscosidade tem um valor menor com relação a um mesmo ponto de velocidade de ida, e assim a curva da velocidade decrescente esta abaixo da velocidade crescente. O comportamento característico da curva é o comportamento plástico de Bingham, pois o final da curval não apresenta uma ascendência, continua em linha reta.

Na curva verde é visível a diminuição da viscosidade com o aumento da quantidade de defloculante.

Na curva azul não foi possível fazer toda a leitura da viscosidade na solução, parando a 70.00 rpm, porém comparando-se esta curva com a anterior, à 60.00 rpm, temos:

- curva verde: 708.33 mPa
- curva azul: 630.00 mPa.

Temos então uma diminuição da viscosidade na mesma velocidade, aumentando-se a quantidade de defloculante.

Na curva laranja não foi possível a leitura completa também, porém ao compararmos a viscosidade das curvas verde e azul, a 60.00 rpm, temos 705.33 mPa, assim a solução tornou-se novamente mais viscosa, portanto é estável com 0.66 mL de defloculante.

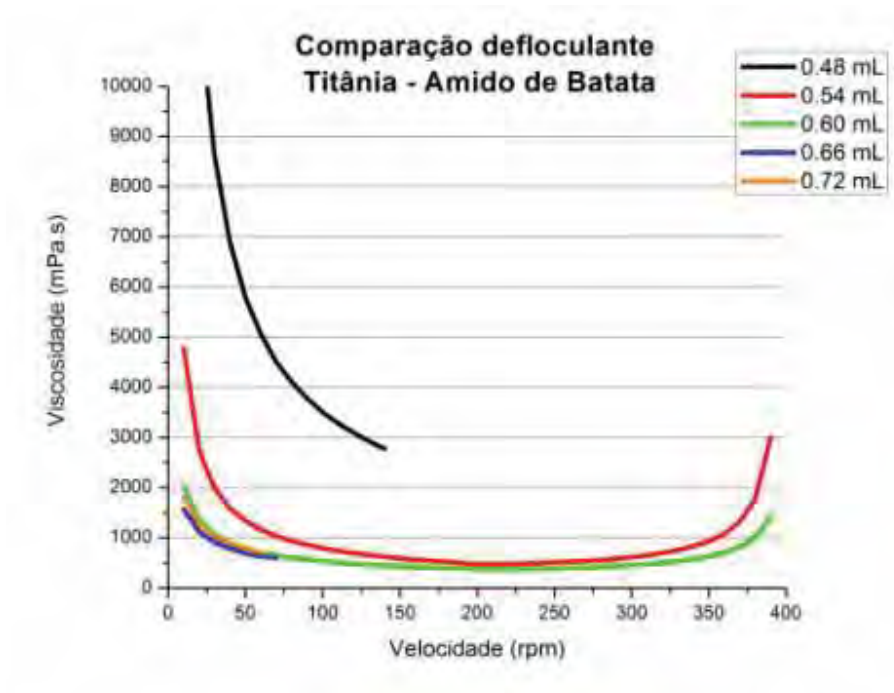


Figura 36 – Gráfico com as curvas anteriores comparando a quantidade de defloculante com a viscosidade

A Figura 36 mostra as curvas da viscosidade da barbotina de titânia com amido de batata em função da adição de defloculante. Observa-se que a curva azul tem a menor viscosidade em relação às demais, indicando que a quantidade adequada de defloculante para essa mistura é de 0,66 mL



Figura 37 – Gráfico da viscosidade em função do aumento da temperatura para a titânia com o amido de batata – fuso SC4-18

Na Figura 37 está o gráfico da viscosidade com o aumento da temperatura, sendo que a 51.10°C a viscosidade começa a aumentar novamente, e 59.95°C ocorre a gelatinização, representada pelo pico.

- Ensaio reológico da titânia com o amido de mandioca

A Figura 38 representa as curvas da barbotina de titânia com amido de mandioca, e a cada curva uma quantidade fixa do defloculante era adicionada. Foi feito também o ensaio a quente, para confirmar a temperatura de gelatinização.

A composição da barbotina de alumina com amido de mandioca é a seguinte:

- 50% de teor de sólidos;
- 25% de teor de amido;
- 75% de teor de pó cerâmico;
- 0,35% de defloculante;
- volume total = 150 mL.

A primeira curva lida (preta) da barbotina de titânia com amido de mandioca temos a leitura completa da viscosidade, e esta tem os mesmos valores até 20 rpm, e a partir dessa velocidade a viscosidade diminui, ficando abaixo da outra curva, afirmando o estado de tixotropia.

A curva vermelha mostra a viscosidade diminui muito com a nova quantidade de defloculante, e confirmando a tixotropia, pois a partir de 80 rpm a viscosidade, com o decréscimo da velocidade, diminui, com relação a lida quando a velocidade aumentava.

Na curva verde a partir de 70 rpm a viscosidade diminui, confirmando a tixotropia.

A curva roxa é igual a verde, pois a barbotina ficou estável com 0.75 mL de defloculante, e quando a quantidade foi aumentada não apresentou diferença na viscosidade, assim, ela está realmente estável.

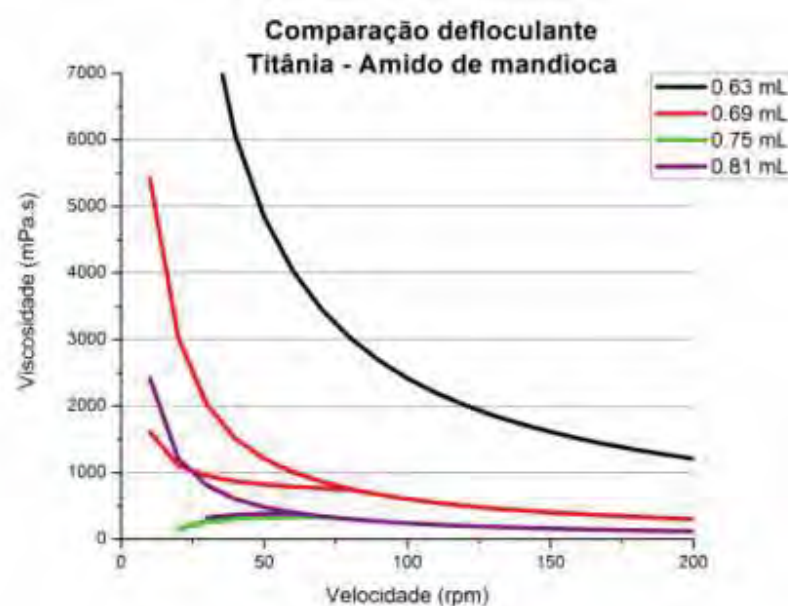


Figura 38 – Gráfico com as curvas anteriores para comparação da quantidade de defloculante com a viscosidade

Como dito anteriormente, as viscosidades são iguais, visto claramente que as curvas roxa (0.81 mL) e verde (0.75 mL) se sobrepõem.

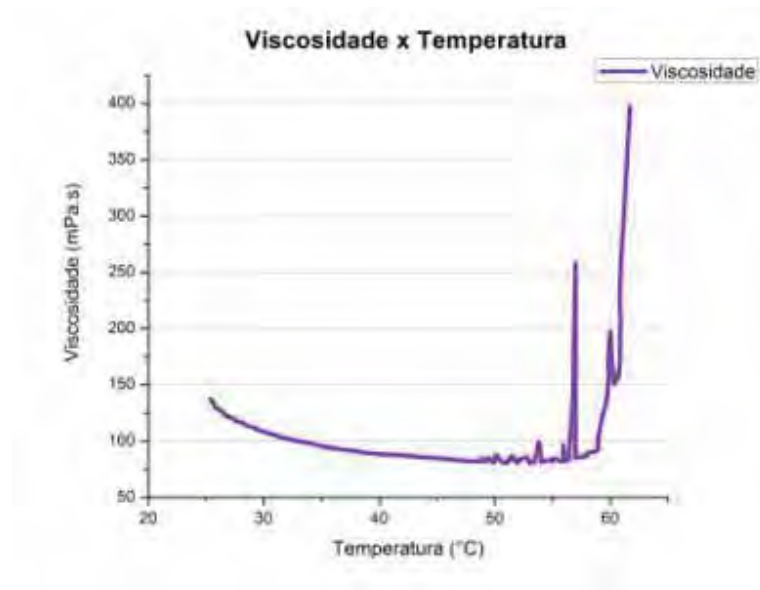


Figura 39 – Gráfico da viscosidade em função do aumento da temperatura para a titânia com o amido de mandioca – fuso SC4-18

A temperatura de gelatinização ocorre entre 60 °C e 65 °C, percebido pelo pico do gráfico. Há outro pico, entre 55 °C e 60 °C, provavelmente a amostra já começava o processo de gelatinização e poderia haver uma pequena quantidade aderida ao fuso, aumentando o atrito entre a amostra e o aparelho.

- Ensaio reológico da titânia com o amido de milho

A Figura 40 representa as curvas da barbotina de titânia com amido de milho, e a cada curva uma quantidade fixa do defloculante era adicionada. Foi realizado o ensaio a quente, para confirmar a temperatura de gelatinização.

A composição da barbotina de alumina com amido de mandioca é a seguinte:

- 50% de teor de sólidos;
- 25% de teor de amido;
- 75% de teor de pó cerâmico;
- 0,35% de defloculante;
- volume total = 150 mL.

A primeira curva (preta) da barbotina de titânia com amido de milho. Foi possível fazer a varredura completa da amostra, ou seja, aumentou-se a velocidade até 200 rpm e depois diminuiu-se, chegando a zero. É possível ver o estado tixotrópico da solução, pois a 10 rpm a viscosidade ficou abaixo da primeira leitura, na mesma velocidade.

A curva vermelha mostra que as viscosidades medidas são exatamente iguais em cada leitura da velocidade, assim, a leitura foi total, porém tem-se a impressão de que está não ocorreu, devido aos valores idênticos. Isso é justificado pela estabilidade de barbotina.

Na curva verde é possível notar a tixotropia, que acontece a 40.00 rpm, pois acima dessa velocidade, as viscosidades medidas eram iguais. A solução ainda não está estável.

Na curva azul a viscosidade diminui drasticamente, atingindo o estado estável com 0.60 mL de defloculante.

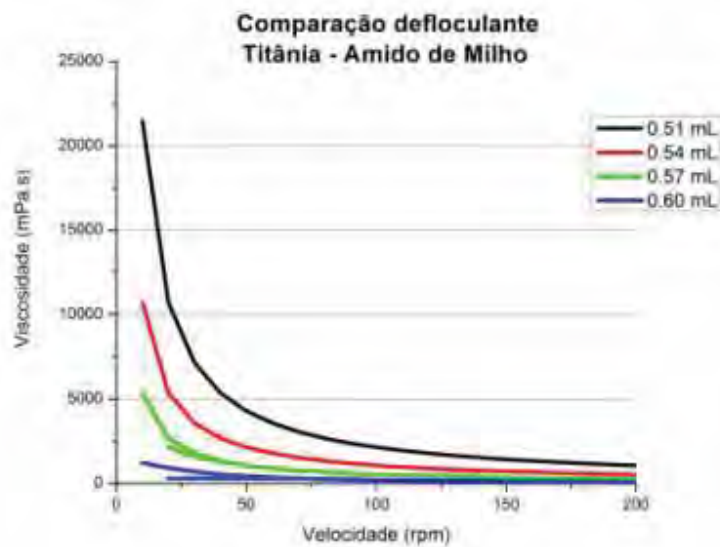


Figura 40 – Gráfico com as curvas anteriores comparando a quantidade de defloculante em função da viscosidade

Na Figura 40 todas as curvas estão juntas, e é possível ver que a curva azul (0.60 mL) possui menor viscosidade.



Figura 41 – Gráfico da viscosidade em função do aumento da temperatura para a titânia com o amido de milho – fuso SC4-18

A Figura 41 apresenta a temperatura de gelatinização para a titânia com o amido de milho, sendo que esta ocorre próxima de 70 °C.

- Ensaio reológico da titanato de alumínio

Não foi possível fazer a leitura da viscosidade da barbotina de titanato de alumínio, pois a mesma decantava, e a medição aferida seria errada, não seria da solução, apenas da água com pouco titanato de alumínio diluído.

As soluções analisadas de titanato de alumínio junto com os amidos continham a seguinte composição:

- 50% de teor de sólidos;
- 25% de teor de amido;
- 75% de teor de pó cerâmico;
- 0,45% de defloculante;
- volume total = 100 mL.

- Ensaios reológicos do titanato de alumínio com o amido de batata

A Figura 42 representa as curvas da barbotina de titanato de alumínio com amido de batata, e a cada curva uma quantidade fixa do defloculante era adicionada. Foi feito também o ensaio a quente, para confirmar a temperatura de gelatinização.

As curvas desta solução apresentaram comportamento dilatante e tixotrópico, pois a viscosidade diminuía quando lida na mesma velocidade, porém ora aumentando a velocidade, ora diminuindo-a.

Na curva preta podemos ver exatamente este comportamento. A viscosidade lida no início é quase 5000 mPa.s, já quando aferida no término do ensaio ela é aproximadamente 2000 mPa.

Entre, aproximadamente, 25 rpm e 75 rpm a solução apresenta uma queda brusca na viscosidade, e ambos os ensaios apresentaram esse comportamento, assim, provavelmente, o titanato de alumínio com o amido de batata possuem esse comportamento típico.

A curva vermelha apresenta alguns valores de viscosidade menores que o gráfico anterior, como a viscosidade inicial que é aproximadamente 4500 mPa.s, e a 200 rpm que também é menor que a anterior.

A partir dessa quantidade de defloculante a viscosidade passou a aumentar.

Na curva azul escuro mostra um gráfico incompleto. Aqui não foi possível continuar o ensaio, pois a viscosidade subiu e mesmo trocando o fuso do viscosímetro a leitura não era possível.

Na curva azul claro notamos a diminuição da viscosidade, sendo este o comportamento normal, pois ao ir adicionando defloculante a viscosidade diminui, chega ao seu ponto ideal, porém acima da quantidade ideal de defloculante, a viscosidade aumenta.

Na Figura 42 vimos que a partir de 0,75 mL de defloculante a viscosidade aumenta, e assim comparando esses valores podemos concluir que a quantidade ideal de defloculante estaria entre 0,63 mL (dado obtido em um dos ensaios da suspensão de titanato de alumínio e amido de batata) a 0,75 mL para a amostra.

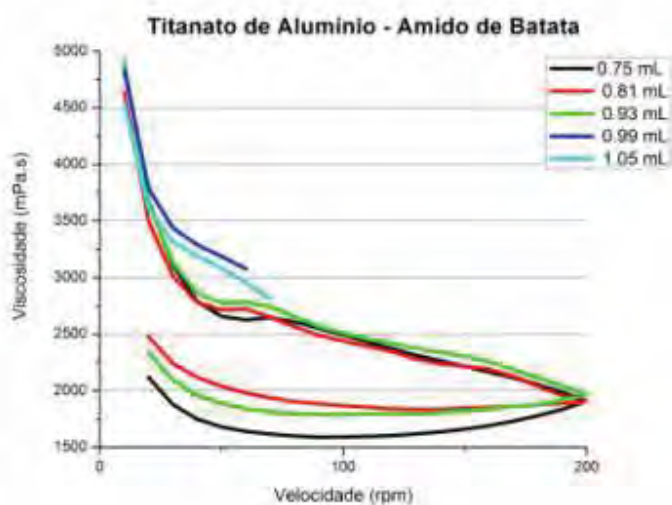


Figura 42 – Gráfico com as curvas anteriores comparando a quantidade de defloculante em função da viscosidade

Na Figura 43 temos a temperatura de gelatinização, próxima a 60 °C, sendo então compatível com os outros pós cerâmicos, e como o titanato de alumínio é uma mistura entre a titânia e a alumina sua temperatura de gelatinização será intermediária aos dois.

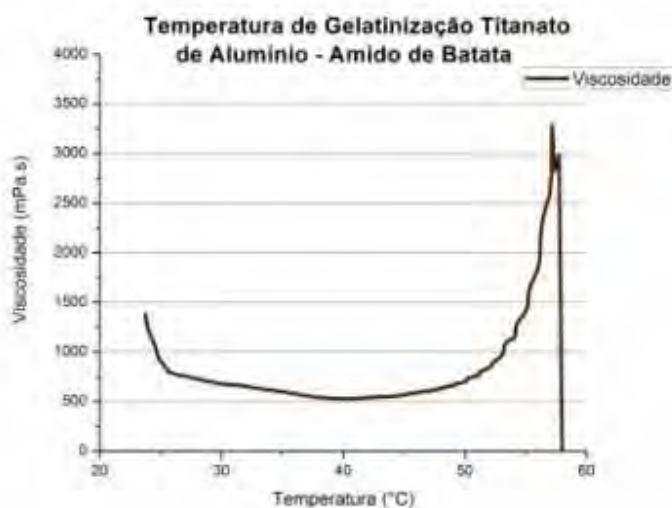


Figura 43 – Gráfico da viscosidade em função do aumento da temperatura para o titanato de alumínio com o amido de batata – fuso SC4-27

- Ensaios reológicos do titanato de alumínio com o amido de mandioca

A Figura 44 representa as curvas da barbotina de titanato de alumínio com amido de mandioca, e a cada curva uma quantidade fixa do defloculante era adicionada. Foi feito também o ensaio a quente, para confirmar a temperatura de gelatinização.

Essa solução também apresenta comportamento dilatante e tixotrópico.

Na curva preta notamos que a viscosidade inicial é muito maior que a final, comparando na mesma velocidade (10 rpm).

Na curva vermelha notamos que a viscosidade diminui com a quantidade de defloculante adicionada na amostra.

Na curva verde apresenta uma discreta diminuição da viscosidade com o aumento da quantidade de defloculante.

A curva azul mostra que o ensaio não foi completo, porém podemos notar uma grande diminuição da viscosidade na solução.

A curva amarela apresenta a viscosidade da solução com 0,48 mL de defloculante, e é possível constatar que a mesma aumentou com relação às curvas anteriores.

Na Figura 44 temos todas as curvas reunidas no gráfico, e assim notamos as diferentes viscosidades com o aumento do defloculante.

O ensaio foi repetido 2 vezes, sendo que em um deles entre 0,45 mL e 0,51 mL de defloculante a viscosidade diminuiu, e neste esse intervalo ocorreu entre 0,42 mL e 0,48 mL, desse modo a melhor quantidade de defloculante a ser adotada para a amostra seria entre 0,42 mL a 0,45 mL de defloculante.

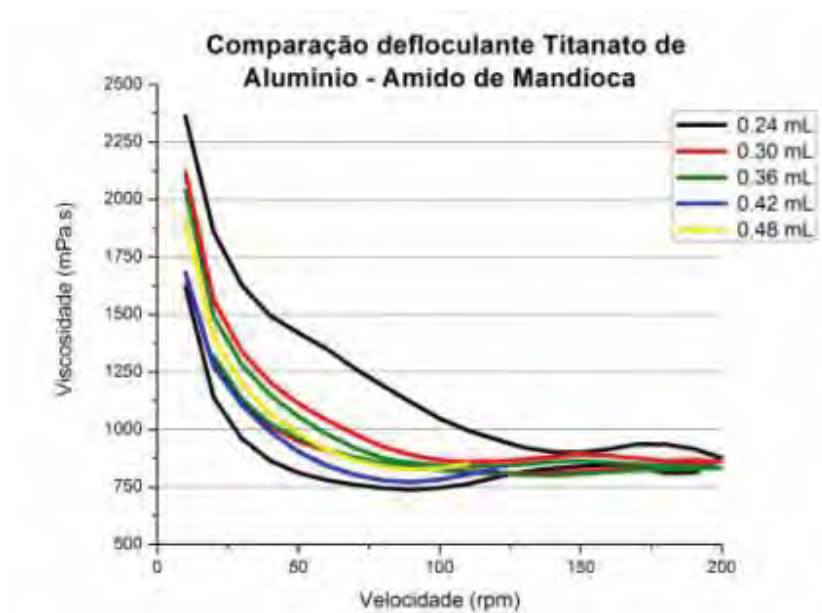


Figura 44 – Gráfico com as curvas anteriores comparando a quantidade de defloculante em função da viscosidade

A Figura 45 mostra o gráfico da temperatura de gelatinização, que ocorre próximo a 60 °C.

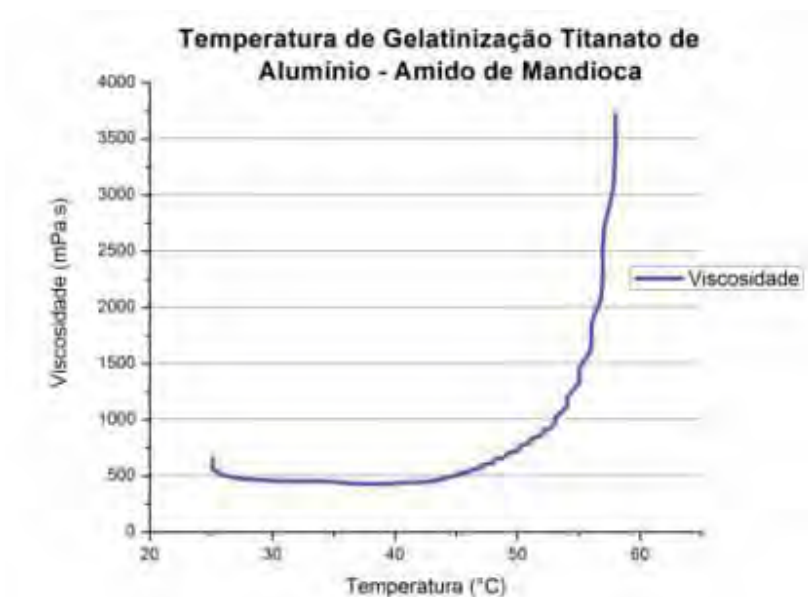


Figura 45 – Gráfico da viscosidade em função do aumento da temperatura para o titanato de alumínio com o amido de mandioca – fuso SC4-27

- Ensaios reológicos do titanato de alumínio com o amido de milho

A Figura 46 representa as curvas da barbotina de titanato de alumínio com amido de milho, e a cada curva uma quantidade fixa do defloculante era adicionada. Não foi possível fazer o ensaio a quente, para confirmar a temperatura de gelatinização, pois a viscosidade da solução era muito baixa, incompatível com o aparelho.

Essa solução também apresenta comportamento dilatante, porém não foi possível determinar se era tixotrópico ou reopético.

A curva vermelha mostra que com o aumento da quantidade de defloculante houve a diminuição da viscosidade no início, pois próximo de 150 rpm apresentou um ligeiro aumento da mesma.

Na curva verde houve uma diminuição significativa da viscosidade, com o aumento da quantidade de defloculante.

Já na curva azul a viscosidade diminuiu, porém discretamente.

A Figura 46 apresenta todas as curvas anteriores reunidas. É notável a diminuição da viscosidade com o aumento da quantidade de defloculante, e também que os resultados das curvas com 0,24 mL e 0,30 mL são próximos, desse modo, a quantidade melhor de defloculante para esse volume de amostra seria este intervalo.

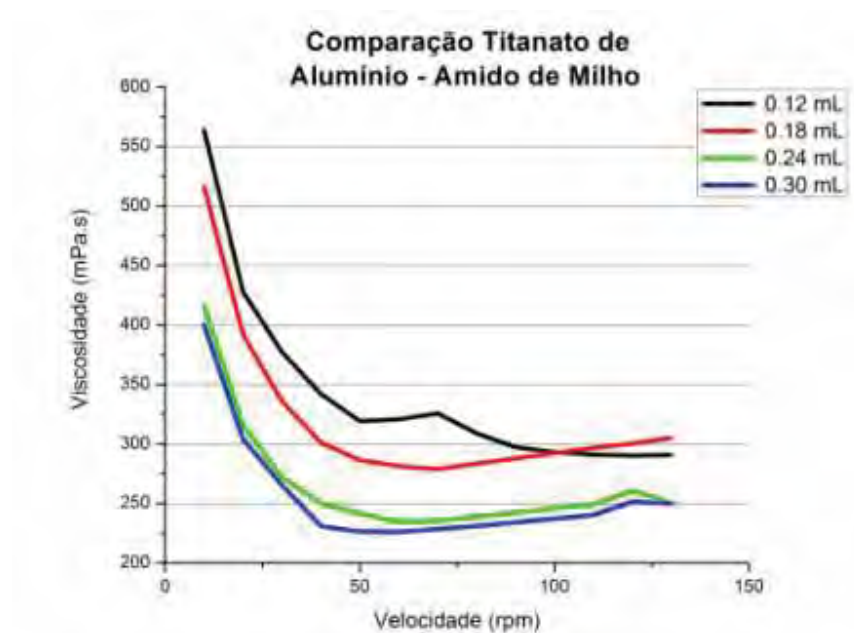


Figura 46 – Gráfico com as curvas anteriores comparando a quantidade de defloculante em função da viscosidade

4.2. Ensaio dilatométrico

Foram realizados os ensaios dilatométricos com as respectivas amostras de alumina e titânia, sendo possível traçar gráficos da variação da temperatura versus dilatação para cada composto com diferentes composições de amido de milho.

Nas figuras 47 e 48 as porcentagens citadas nas legendas dos gráficos referem-se à quantidade de amido de milho, em porcentagem.

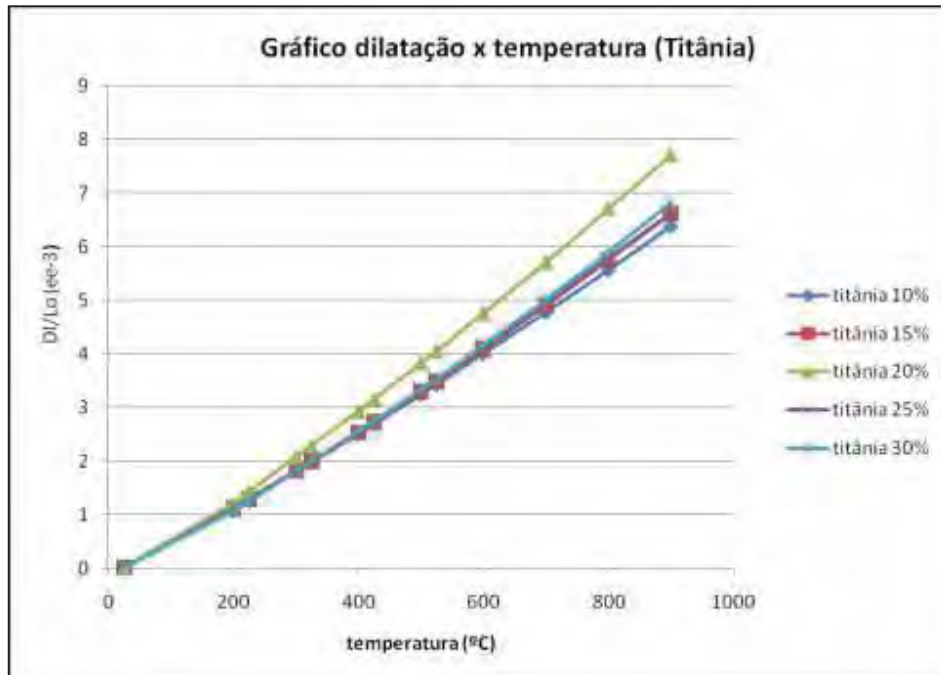


Figura 47 – Comportamento dilatométrico da titânia

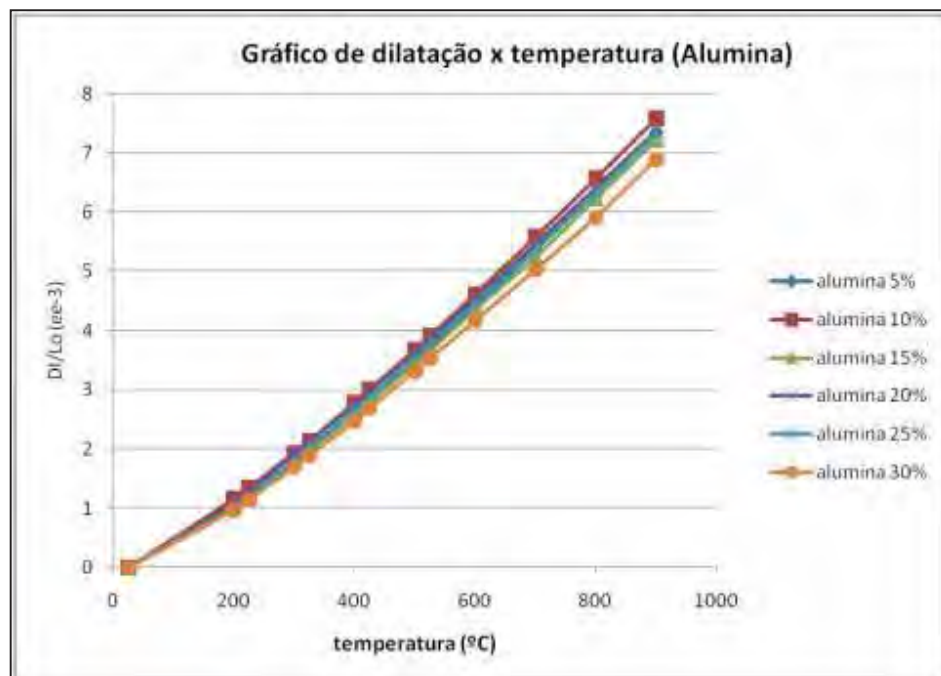


Figura 48 – Comportamento dilatométrico da alumina

Com as informações obtidas nos gráficos de temperatura \times expansão térmica, para a titânia e a alumina, foi possível através da seguinte fórmula encontrar o coeficiente linear de dilatação térmica (α):

$$\alpha = \frac{\Delta l}{L_0(T_2 - T_1)} \quad (7)$$

Onde:

- ✓ α é o coeficiente linear de dilatação térmica;
- ✓ L_0 é o comprimento inicial do corpo de prova;
- ✓ T_1 e T_2 são referentes à variação de temperatura;
- ✓ Δl é a variação de comprimento entre as temperaturas T_1 e T_2 .

A tabela a seguir mostra a porcentagem de amido de cada amostra de barbotina, tanto da titânia quanto da alumina e seus respectivos coeficientes de expansão nas temperaturas de 325°C e 900°C. Estes coeficientes foram encontrados através da equação (7).

Na Tabela 11 o amido usado foi o de milho.

Tabela 11 – Comparação entre os coeficientes de expansão térmica da alumina e da titânia a 325 e a 900°C

% amido	Titânia 325°C	Titânia 900°C	Alumina 325°C	Alumina 900°C
5	X	X	66,9 10^{-7}	84 10^{-7}
10	65,8 10^{-7}	72,9 10^{-7}	71,4 10^{-7}	86,6 10^{-7}
15	66,3 10^{-7}	75,7 10^{-7}	66 10^{-7}	82,6 10^{-7}
20	76,0 10^{-7}	88,2 10^{-7}	71 10^{-7}	84,3 10^{-7}
25	66,0 10^{-7}	75,8 10^{-7}	67,8 10^{-7}	84 10^{-7}
30	66,2 10^{-7}	77,9 10^{-7}	62,9 10^{-7}	78,7 10^{-7}

Foi analisado, especificamente, o coeficiente de dilatação dos dois materiais na temperatura de 1000°C, pois nesta temperatura ocorre a pré-sinterização, e durante esta etapa do processo de

obtenção das barbotinas ocorrem mudanças químicas e físicas que influenciam nas propriedades da amostra final.

Pode-se observar que os coeficientes não variam muito com a porcentagem de amido adicionado a cada barbotina, independente do pó cerâmico utilizado neste processo. Também foi observado que o coeficiente de dilatação da alumina é sempre maior do que o da titânia, comparando barbotinas com mesma porcentagem de amido.

É importante lembrar que a amostra de alumina deve ser mais densa que a de titânia para fornecer maior resistência mecânica à pastilha multicamada, e a titânia deve apresentar maior porosidade que a alumina, pois nesta condição a ação bactericida da titânia é mais bem aproveitada.

4.2.1. Resultados da análise termomecânica (TMA)

Na análise termomecânica traçaram-se gráficos de variação da temperatura versus deformação para cada composto com diferentes composições de amido. E partir deles foram calculados os coeficientes de expansão térmica linear para cada porcentagem de amido.

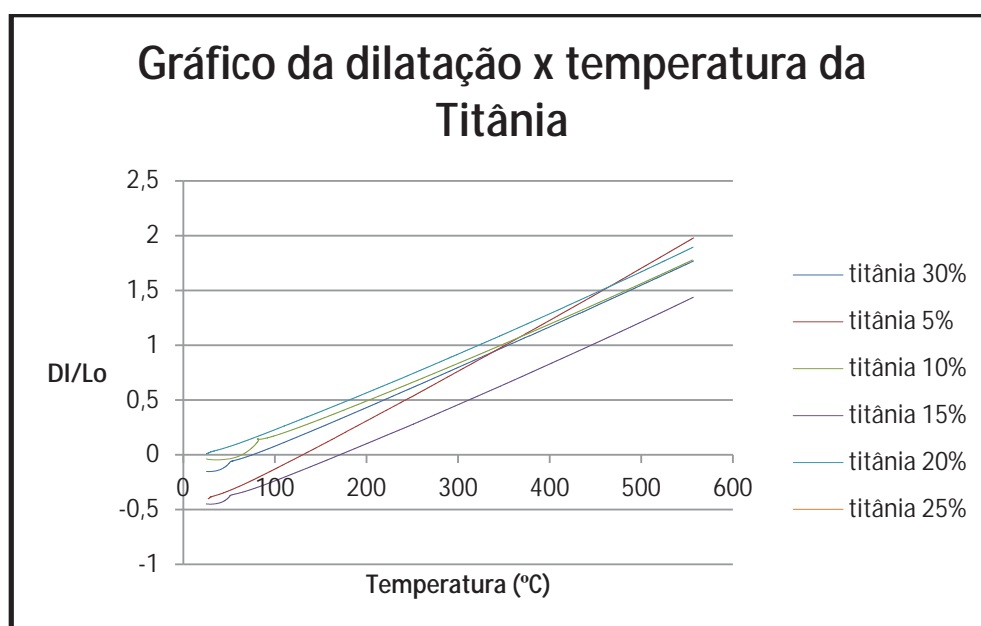


Figura 49 – Comportamento dilatométrico da Titânia

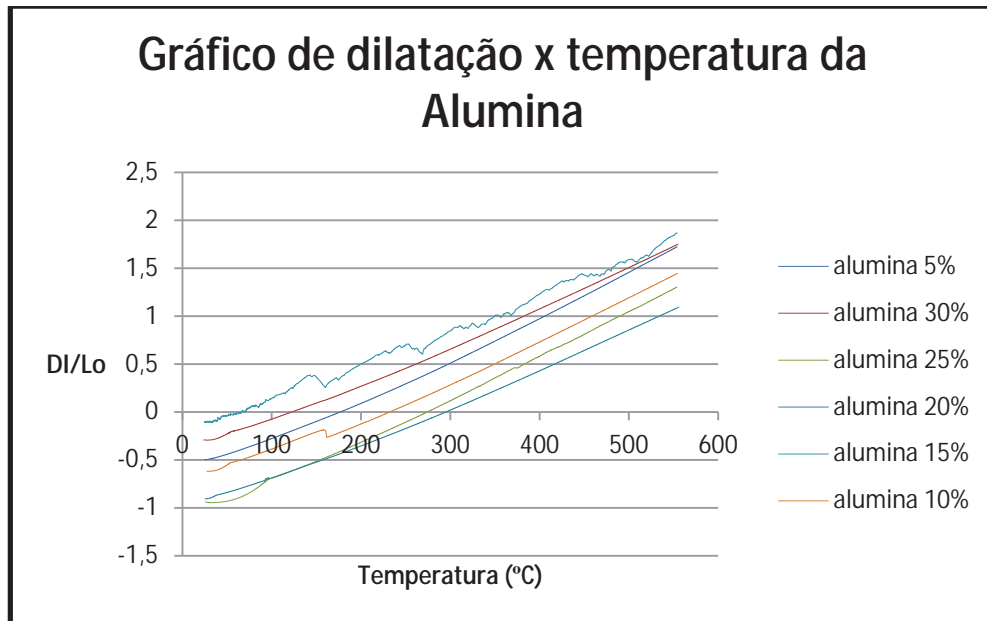


Figura 50 – Comportamento dilatométrico da Alumina

Para o cálculo da máxima tensão térmica sobre a superfície de uma peça utiliza-se a seguinte equação (EMSE 201)

$$\sigma = \frac{E \cdot \alpha}{1 - \nu} \cdot (T_i - T_f) \quad (8)$$

Onde, E é o Módulo de Young [Pa], α é o coeficiente de expansão térmica linear, ν é o coeficiente de Poisson, $T_i - T_f$ é o gradiente de temperatura ao qual o corpo de prova será submetido, que no caso é 1450°C .

O coeficiente de Poisson usado é de 0,33. Para a alumina o módulo de elasticidade vale 298,5 GPa e para a titânia vale 192 GPa.

Nas figuras 49 e 50 e nas tabelas 12 e 13 as porcentagens citadas nas legendas referem-se à quantidade de amido de milho usada.

Tabela 12 – Resultados da análise termomecânica para a alumina e tensões sobre a superfície

Alumina (% amido)	Coefficiente de expansão térmica linear (α) [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]	Máxima tensão térmica sobre a superfície (σ) [GPa]
5	$6,1 \cdot 10^{-6}$	3,940646
10	$5,83 \cdot 10^{-6}$	3,766224
15	$5,72 \cdot 10^{-6}$	3,695163
20	$5,48 \cdot 10^{-6}$	3,540121
25	$5,62 \cdot 10^{-6}$	3,630562
30	$2,97 \cdot 10^{-7}$	1,918642

Tabela 13 – Resultados da análise termomecânica para a titânia e tensões sobre a superfície

Titânia (% amido)	Coefficiente de expansão térmica linear (α) [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]	Máxima tensão térmica sobre a superfície (σ) [GPa]
5	$7,31 \cdot 10^{-6}$	3,037469
10	$5,79 \cdot 10^{-6}$	2,405875
15	$5,31 \cdot 10^{-6}$	2,206424
20	$5,86 \cdot 10^{-6}$	2,434961
25	$5,79 \cdot 10^{-6}$	2,405875
30	$2,86 \cdot 10^{-7}$	1,188394

Quando há a união ou colagem de pastilhas de dois materiais diferentes (material 1 e material 2), as tensões podem ser calculadas da seguinte forma:

$$\sigma_1 = E_1 \cdot (\alpha_2 - \alpha_1) \cdot \Delta T \quad (9)$$

$$\sigma_2 = E_2 \cdot (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot \Delta T \quad (10)$$

As tensões entre diferentes pastilhas formadas por camadas de alumina e titânia de diferentes porcentagens de amido foram calculadas através das equações (9) e (10), estes dados estão dispostos nas tabelas 14 a 19.

Tabela 14 – Tensão entre camadas de alumina (5% amido fixo) e titânia

Pastilha	Material das Camadas	Tensão (σ) [GPa]
1	Alumina 5% / Titânia 5%	0,1868
2	Alumina 5% / Titânia 10%	-0,0479
3	Alumina 5% / Titânia 15%	-0,1220
4	Alumina 5% / Titânia 20%	-0,0371
5	Alumina 5% / Titânia 25%	-1,2555
6	Alumina 5% / Titânia 30%	-0,5003

Tabela 15 – Tensão entre camadas de alumina (10% amido fixo) e titânia

Pastilha	Material das Camadas	Tensão (σ) [GPa]
1	Alumina 10% / Titânia 5%	0,2285
2	Alumina 10% / Titânia 10%	-0,0062
3	Alumina 10% / Titânia 15%	-0,0803
4	Alumina 10% / Titânia 20%	0,0046
5	Alumina 10% / Titânia 25%	-0,0062
6	Alumina 10% / Titânia 30%	-0,4586

Tabela 16 – Tensão entre camadas de alumina (15% amido fixo) e titânia

Pastilha	Material das Camadas	Tensão (σ) [GPa]
1	Alumina 15% / Titânia 5%	0,2455
2	Alumina 15% / Titânia 10%	0,0108
3	Alumina 15% / Titânia 15%	-1,6604
4	Alumina 15% / Titânia 20%	0,0216
5	Alumina 15% / Titânia 25%	0,0108
6	Alumina 15% / Titânia 30%	-0,4416

Tabela 17 – Tensão entre camadas de alumina (20% amido fixo) e titânia

Pastilha	Material das Camadas	Tensão (σ) [GPa]
1	Alumina 20% / Titânia 5%	0,2826
2	Alumina 20% / Titânia 10%	0,0479
3	Alumina 20% / Titânia 15%	-0,0263
4	Alumina 20% / Titânia 20%	0,0587
5	Alumina 20% / Titânia 25%	0,0479
6	Alumina 20% / Titânia 30%	-0,4046

Tabela 18: Tensão entre camadas de alumina (25% amido fixo) e titânia

Pastilha	Material das Camadas	Tensão (σ) [GPa]
1	Alumina 25% / Titânia 5%	0,2610
2	Alumina 25% / Titânia 10%	0,0263
3	Alumina 25% / Titânia 15%	-0,0479
4	Alumina 25% / Titânia 20%	0,0371
5	Alumina 25% / Titânia 25%	0,02625
6	Alumina 25% / Titânia 30%	-0,4262

Tabela 19 – Tensão entre camadas de alumina (30% amido fixo) e titânia

Pastilha	Material das Camadas	Tensão (σ) [GPa]
1	Alumina 30% / Titânia 5%	0,6702
2	Alumina 30% / Titânia 10%	0,4355
3	Alumina 30% / Titânia 15%	0,3614
4	Alumina 30% / Titânia 20%	0,4463
5	Alumina 30% / Titânia 25%	0,4206
6	Alumina 30% / Titânia 30%	0,8544

4.3 Produção de pastilhas

4.3.1 Via barbotina

As primeiras pastilhas foram produzidas por barbotinas, onde cada camada gelatinizava 2 horas, e após era feita a secagem, seguida da pré-sinterização.

- Pastilhas produzidas com o primeiro lote do titanato de alumínio, via barbotina:

As fotos destas peças seguem para que seja possível analisar os empenamentos e trincas que surgiram:

As figuras 51 e 52 mostram as pastilhas após a pré-sinterização, sendo estas representam o lote em que cada camada só gelatinizou durante 2 horas e a secagem foi feita após a última camada gelatinizar.



Figura 51 – Pastilhas cerâmicas produzidas por conformação com amido após a pré-sinterização (1000°C)

Após esse processo as pastilhas foram retiradas do forno para serem levadas a outro forno para fazer a sinterização destas, porém quando foram tiradas do forno a camada de titanato de alumínio aderiu na camada de alumina e separou-se da camada de titânia em todas as pastilhas, e assim não foi possível fazer a sinterização destas.

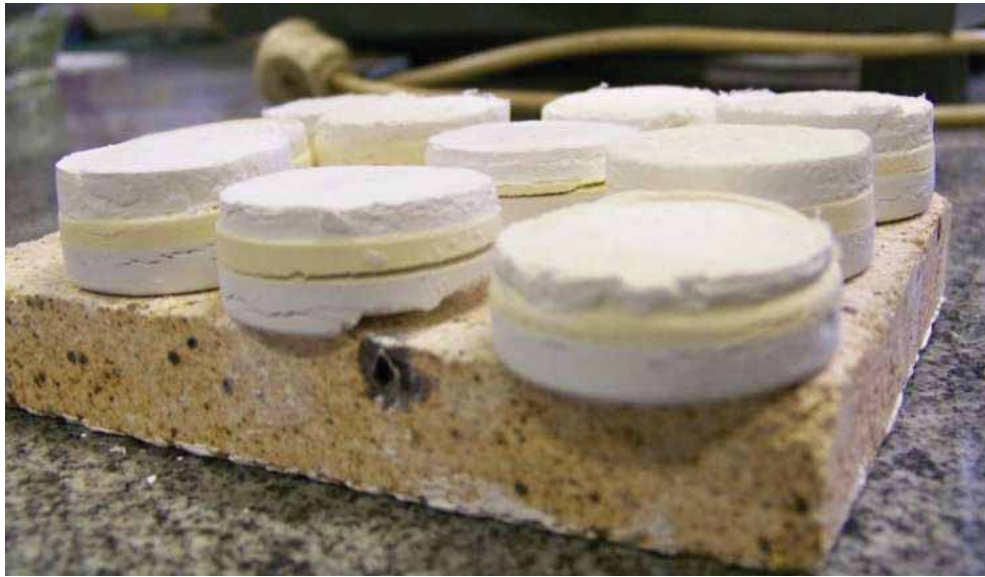


Figura 52 – Pastilhas cerâmicas produzidas por conformação com amido após a pré-sinterização (1000°C)

Como não houve resultados adequados, novas pastilhas foram produzidas, misturando o titanato de alumínio com alumina ou titanato de alumínio com titânia, mudando também a rota de secagem.

Na Figura 53, as pastilhas foram separadas em dois lotes, sendo um com a camada intermediária com titanato de alumínio e alumina, e o outro com titanato de alumínio e titânia, com o propósito de aderir as camadas. Houve mudança também na rota de gelatinização e secagem, pois cada camada gelatinizou por 2 horas e secou por 2 horas, antes da próxima ser vertida.

Neste lote houve algumas pastilhas que ficaram parcialmente inteiras, como mostrado na figura 94, e outras que se desintegraram totalmente, como na figura 54.

Essas pastilhas foram fotografadas após a última secagem, e desse modo não foi possível fazer a etapa seguinte, que era a pré-sinterização.



Figura 53 – Pastilhas após a última secagem com as camadas não aderidas

A Figura 54 mostra o lote das pastilhas quando foram retiradas dos moldes e sofreram o processo de fragmentação.



Figura 54 – Pastilhas fragmentadas após a última secagem

Houve também o aparecimento de uma película fina, provavelmente da água que era liberada na gelatinização.

A Figura 55 mostra a película que se separou da camada de alumina após esta ter passado pelos processos de gelatinização e secagem. Todas as pastilhas tinham essa película, sendo possível retirá-las com uma pinça, e em algumas a película inteira foi retirada, sem causar dano a pastilha.



Figura 55 – Película retirada da camada de alumina após a secagem desta

4.3.2 Via prensagem

Como as pastilhas produzidas por barbotinas não tiveram resultados adequados para posterior ensaio mecânico, mudou-se o método de preparação, quantidade de camadas e composição destas.

Abaixo constam diversas imagens, mostrando as mudanças que ocorreram durante o preparo e o conseqüente resultado.

- Pastilhas produzidas com a segunda composição do titanato de alumínio

Na Figura 56 as pastilhas foram prensadas e colocadas para pré-sinterizarem. Após essa etapa, foram retiradas do forno e foi possível ver o descolamento entre elas e o aparecimento de trincas. Essas pastilhas foram produzidas com duas camadas, sendo uma de alumina e a outra de titânia. Essas pastilhas foram feitas para confirmar se há ou não necessidade da camada

intermediária de titanato de alumínio, pois havia a hipótese de que entre as camadas poderia ser formada uma película de titanato de alumínio, e assim não seria necessária a sua produção.



Figura 56 – Pastilhas prensadas de alumina com titânia

A Figura 57 mostra os corpos de prova feitos por prensagem após a pré-sinterização, com diferentes tipos de camadas intermediárias.

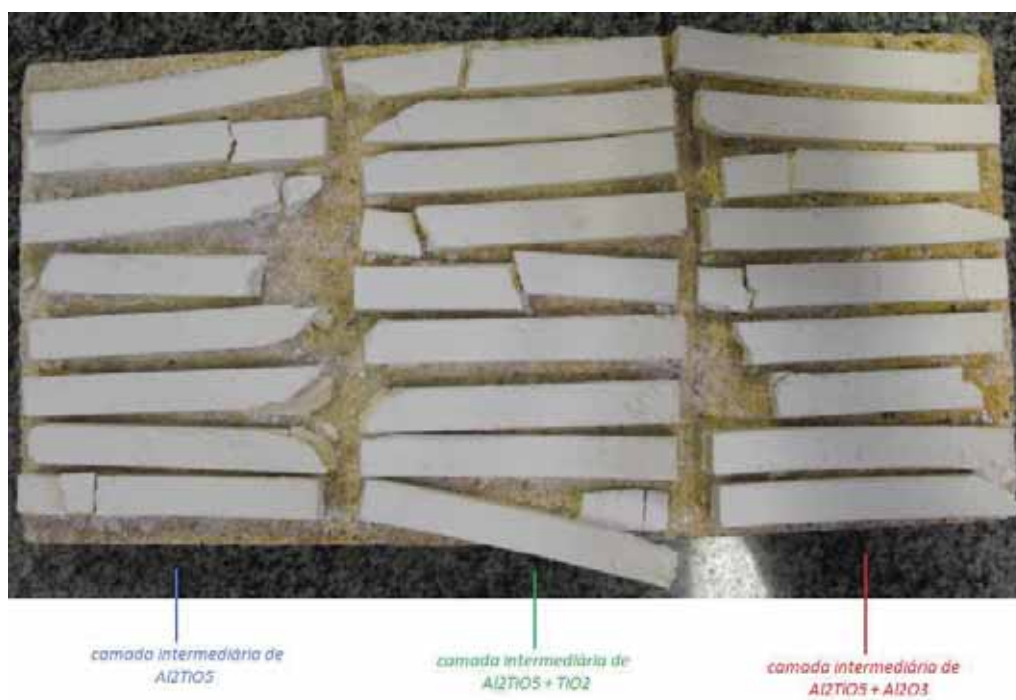


Figura 57 – Pastilhas prensadas nas três camadas

A Figura 58 mostra as pastilhas retiradas da pré-sinterização.



Figura 58 – Pastilhas prensadas uma única vez

A Figura 59 mostra o perfil das mesmas pastilhas da Figura 58, revelando o empenamento e a não aderência entre as camadas após a pré-sinterização.



Figura 59 – Pastilhas prensadas uma única vez com ligeiro descolamento das camadas e empenamento

A Figura 60 mostra as pastilhas dentro do forno, já sinterizadas, sendo que as fórmulas químicas mostradas representam a composição da camada intermediária. Pode-se observar que a camada intermediária composta de titanato de alumínio com titânia apresentou a maior deformação, ficando com a forma circular, porém elas não se descolaram, tiveram boa ancoragem, somente a camada externa, que é a alumina, apresentou trincas visíveis a olho nu.

As pastilhas com forma circular (formando um anel) até as que se encontram no fundo do forno foram prensadas a cada camada de pó cerâmico colocado, já as pastilhas que estão à frente das circulares passaram por apenas uma prensagem.



Figura 60 – Pastilhas sinterizadas dentro do forno

Como o resultado para a produção de pastilhas não foi satisfatório não houve a possibilidade de realizar os ensaios de choque térmico e mecânico.

Para poder diminuir o efeito de canto vivo dos corpos de prova, devido a forma ser no formato retangular, novas pastilhas foram feitas, no formato circular, e os resultados obtidos seguem-se:



Figura 61 – Vista frontal da pastilha com o titanato errado

Pastilha (Figura 61) feita com o titanato de alumínio pelo processo de mistura de pós, porém com diferentes quantidades de pó cada camada, assim a camada de titania tinha 3 g (amarela) e as outras duas camadas, alumina e titanato, tinham 1 g. Essa mudança foi feita pensando em aumentar a quantidade de titania, para que quando esta contraísse, o efeito seria menor sobre as demais. Houve o descolamento total de todas as pastilhas, entre a camada de titanato e a titania, ou às vezes, entre a camada de titanato e a de alumina.



Figura 62: Vista superior das camadas separadas da pastilha

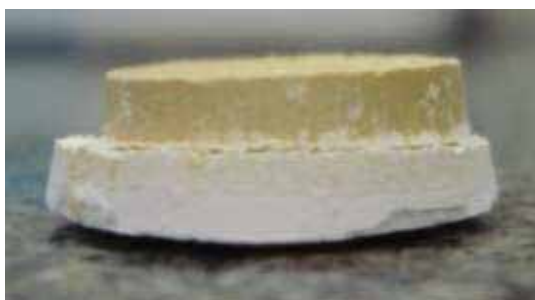


Figura 63 – Vista frontal

Pastilha (Figuras 62 e 63) do segundo lote de composição do Al_2TiO_5 , feito pelo processo de mistura de pós.

- Pastilhas produzidas com a terceira composição do titanato de alumínio:

Desta vez as camadas permaneceram aderidas, porém a camada de titânia contraiu muito, devido à diferença de gradiente de contração ser elevado, mas não se separou da camada de titanato de alumínio. Das 50 pastilhas produzidas, apenas em 6 pastilhas a camada de titânia despreendeu-se totalmente.



Figura 64 – Pastilhas após a sinterização à 1450°C

- Pastilhas produzidas com a quarta composição do titanato de alumínio:



Figura 65 – Vista superior da pastilha

Observa-se na Figura 65 a pastilha com a composição do titanato de alumínio do quarto lote. Há grande redução da camada de titânia, devido ao alto coeficiente de dilatação que esta apresenta.



Figura 66-a – Camadas separadas da pastilha

As figuras 66-a e 66-b mostram que a separação ocorreu entre as camadas de titanato de alumínio e titânia.



Figura 66 - b – Camadas separadas da pastilha

Pastilha (Figura 67) feita com titanato de alumínio pelo processo de barbotina. A quantidade usada entre as camadas foi pequena (1 g), e desse modo, houve o descolamento destas camadas. Na foto, é possível observar aos diferentes coeficientes de contração. As camadas de titanato e de alumina continham 1 g, enquanto a camada de titânia continha 2 g.



Figura 67 – Vista lateral com titanato de alumínio do quarto lote

A Figura 68 mostra a separação das camadas, que aconteceu devido à falha na camada de titanato de alumínio. Observa-se que o titanato de alumínio permaneceu aderido às demais camadas, indicando que houve aderência nas interfaces.



Figura 68 – Vista lateral - titanato de alumínio correto

Outra vista lateral da pastilha, mostrando a declinação da camada de titanato e de titania.



Figura 69 – Vista superior das camadas separadas

A maior quantidade de titanato concentrou-se nas bordas.

Pastilhas feitas com 3 gramas de titanato de alumínio do quarto lote, não apresentaram descolamento entre as camadas, mas algumas apresentam fraturas entre a camada de titânia e de titanato, e a camada de alumina apresentou trincas superficiais. As camadas de titânia e de alumina continham 1 g. Abaixo algumas imagens feitas com o estereoscópio.



Figura 70 – Fratura na camada de titanato de alumínio (8X)



Figura 71 – Perfil das camadas da pastilha (8X)

A Figura 70 mostra a fratura entre a camada de titânia e a de titanato de alumínio, provocada pelo alto coeficiente de contração desta última, e a Figura 71 mostra o perfil das camadas da pastilha. A camada inferior (1 g) é composta de alumina, a intermediária de titanato de alumínio (3 g), e a superior, marrom claro, composta de titânia (1 g).



Figura 72 – Trincas na camada de alumina (8X)

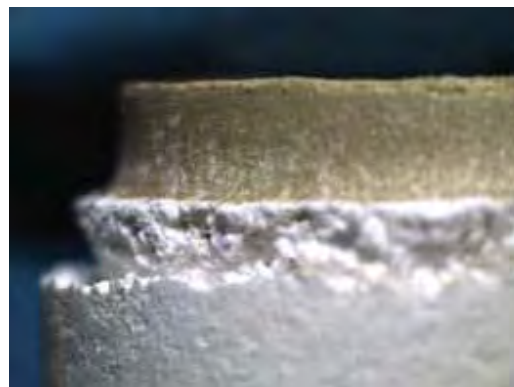


Figura 73 – Perfil das camadas (8X)

A Figura 72 mostra as trincas superficiais na camada de alumina que ficou em contato com o tijolo de alumina do forno, e a Figura 73 mostra outra região da pastilha e as diferentes contrações das camadas.



Figura 74 – Vista frontal da fratura (8X)



Figura 75 – Vista frontal da camada de titânia (8X)

A Figura 74 é a imagem vista de cima da pastilha com detalhe da trinca entre a camada de titânia e a de titanato de alumínio, e a Figura 75 mostra a camada de titânia.



Figura 76 – Vista lateral da pastilha (8X)



Figura 77 – Vista lateral da fratura na camada (8X)

A Figura 76 mostra a vista lateral da pastilha, mostrando mais uma vez a diferença entre coeficientes de contração, e a Figura 77 mostra outra trinca na camada de titânia, causada pela contração irregular da camada, provavelmente.

As figura 78 e 79 mostram uma fratura na camada de alumina que fica em contato como forno, a qual apareceu após a sinterização. As fotos foram tiradas com o estereoscópio e após o choque térmico.



Figura 78 – Trinca na camada de alumina



Figura 79 – Trinca na camada de alumina
pós choque térmico

Na figura 80 é mostrada uma trinca que apareceu devido à contração no processo de sinterização, pois ela já havia aparecido após este processo, e não após o choque térmico.



Figura 80 – Trinca surgida na sinterização

4.4 Ensaio de compressão

O ensaio de compressão foi realizado com a Shimadzu – AG-X 50 kN.

As pastilhas foram colocadas no sentido vertical para que fosse avaliada a tensão na interface, porém não foi possível obter qualquer resultado, pois a única camada a sofrer o impacto foi a de alumina. Desse modo as interfaces não eram avaliadas.

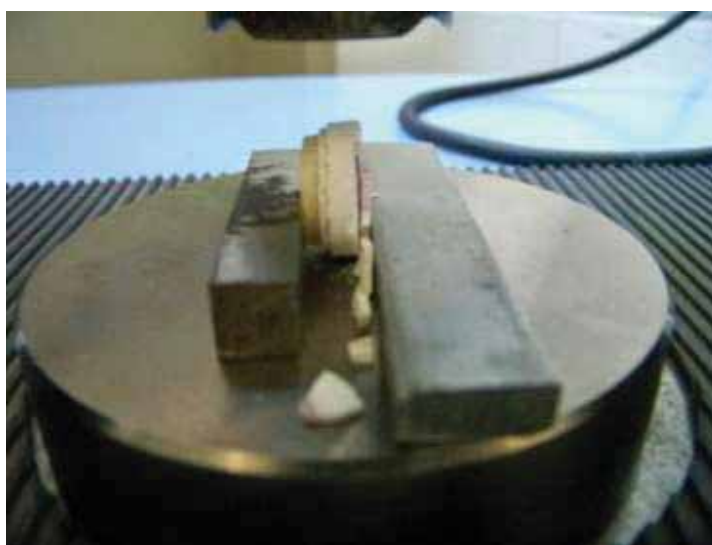


Figura 81 – Pastilha sob ensaio de compressão

As figuras 81 e 82 mostram a falha da camada de alumina da pastilha submetida ao ensaio de compressão. Assim que as barras de apoio foram separadas a camada de titânia separou da camada de alumina.

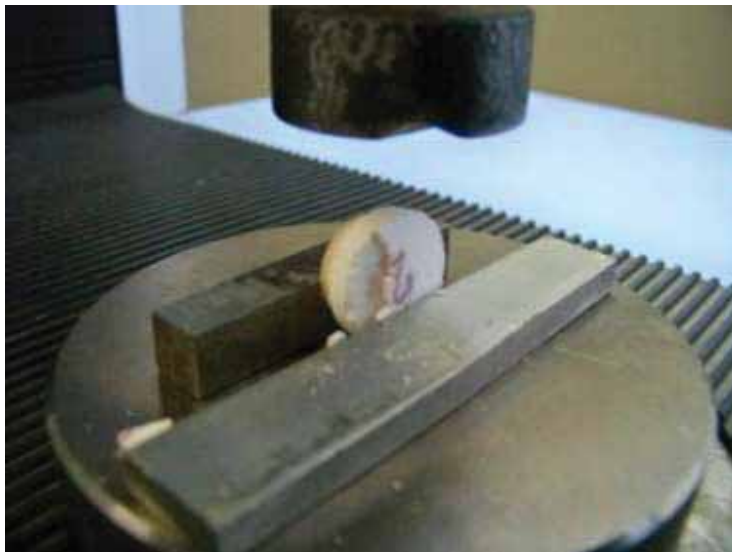


Figura 82 – Camada de alumina fragmentada

Para transpor a diferença existente entre os diâmetros das camadas tentou-se nivelar a pastilha, cortando-a, com um disco para cerâmica (15 LC Diamond – Buchler) com a ISOMET 1000 (Buchler), para que toda a pastilha ficasse do tamanho da camada de titânia, de um dos lados, e assim o ensaio fosse feito. Após o corte, não foi possível utilizar a pastilha, pois as camadas separaram e fragmentaram em seguida.

Devido a essas dificuldades, o ensaio mecânico não foi feito.

4.5 Choque térmico

Em seguida, as pastilhas sofreram um choque térmico, permanecendo 1 hora a 300 °C, e em seguida foram imersas em água a temperatura ambiente. Todas as pastilhas permaneceram 24 horas na estufa para secarem.

Algumas pastilhas separaram-se completamente, outras permaneceram ancoradas. De um total de 30 pastilhas, 22 pastilhas ficaram intactas, mostradas nas figuras 83, 84 e 85.



Figura 83 – Pastilhas que ficaram intactas após o choque térmico



Figura 84 – Vista superior das pastilhas após o choque térmico



Figura 85 – Vista frontal das pastilhas após o choque térmico

A Figura 86 mostra as dimensões da pastilha, aproximadamente 20 mm.



Figura 86 – Tamanho da pastilha

A Figura 87 mostra a diferença de diâmetros existente entre as camadas.

Já a Figura 88 mostra as camadas separadas após o choque térmico.



Figura 87 – Vista vertical da pastilha



Figura 88 – Camadas separadas da pastilha

As figuras 89 a 94, feitas no esteroscópico, comparam a mesma pastilha antes e após o choque térmico.



Figura 89 – Pastilha antes do choque térmico (8X)



Figura 90 – Pastilha depois do choque térmico (8X)

Com o choque térmico as pastilhas não apresentaram trincas, somente mudança de coloração, sendo que a camada de titânia ficou mais escura e a camada de alumina amarelada, no entanto, não houve alteração aparente na quantidade de trincas nessa camada.



Figura 91 – Camada de alumina antes do choque térmico (8X)



Figura 92 – Camada de alumina pós choque térmico (8X)



Figura 93 – Lateral da pastilha antes do choque térmico (8X)



Figura 94 – Lateral da pastilha após o choque térmico (8X)

Na lateral das pastilhas, mostradas nas figuras 93 e 94, também não surgiram trincas e o vão entre as pastilhas, devido a camada de titanato de alumínio, permaneceu inalterada.

Nas figuras 95 e 96 é mostrada uma trinca que havia numa pastilha após a sinterização. As imagens foram feitas depois do choque térmico com o estereoscópio. As imagens possuem diferentes ampliações para que a fratura fosse vista detalhadamente.



Figura 95 – Trinca na lateral da pastilha



Figura 96 – Detalhe da trinca com aumento de 32X

A figura 96 mostra que houve um rompimento da camada de titânia com a de titanato de alumínio e entre a própria camada de titânia.

As figuras 97 a 102 mostram uma pastilha quando as camadas foram separadas após o choque térmico.



Figura 97 – Camada de titanato de alumínio com titânia aderida (8X)



Figura 98 – Camadas separadas (8X)

A camada de titanato de alumínio ficou impregnada com titânia. Todas as pastilhas que sofreram separação após o choque térmico apresentaram essa característica, indicando que o choque térmico afeta a camada de titânia e não sua interface com o titanato de alumínio. Portanto, pode-se dizer que a titânia é a camada mais suscetível ao choque térmico.

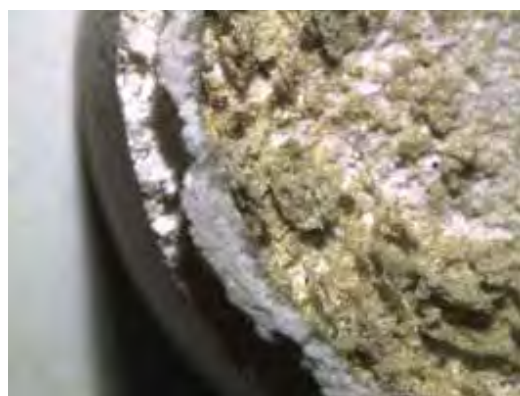


Figura 99 – Detalhe da titânia aderida no titanato de alumínio (8X)



Figura 100 – Centro da camada de titanato de alumínio com menos titânia aderida (8X)

As bordas da camada de titanato de alumínio ficaram com maior quantidade de titânia que o centro, como visto na figura 100.



Figura 101 – Camada de titânia não aderida à pastilha (8X)



Figura 102 – Detalhe da camada de titânia (8X)

As figuras 101 e 102 mostram a camada de titânia separada das demais sem titanato de alumínio, ou seja, a titânia ficou ancorada à camada de titanato de alumínio, e não o contrário.

4.6 Análise dos pós cerâmicos e dos amidos

Para delimitar as imagens obtidas dos pós três fatores foram considerados: circularidade, razão de aspecto e solidez. Após análise, os valores dos parâmetros delimitados foram:

- razão de aspecto: 1.0 – 1.8

- circularidade: 0.8 – 1.0

-solidez: 0.8 – 1.0

Os limites foram obtidos analisando a forma circular dos pós e se continha apenas uma partícula de pó na imagem, e assim muitas partículas aglomeradas ou que estavam sob a sombra da objetiva foram eliminadas.

As figuras 103 a 114 representam a área dos poros e o parâmetro Feret, que determina o diâmetro dos mesmos. Para cada pó cerâmico e amidos há dois gráficos.

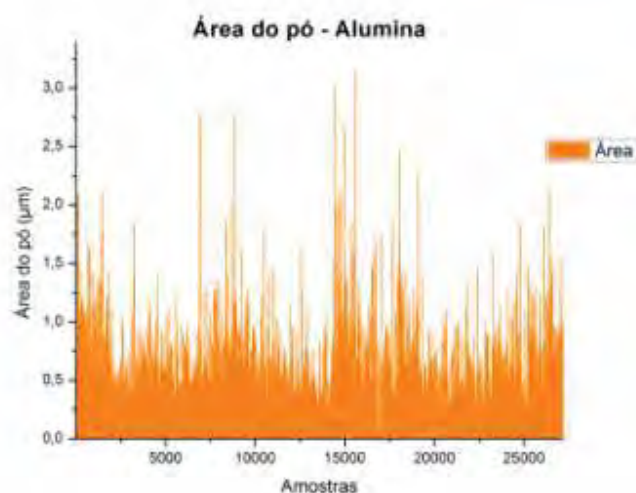


Figura 103 – Área das partículas de pó de alumina

A Figura 103 da área do pó da alumina apresenta muitos picos, chegando até ao valor 3, porém a maior concentração das partículas encontra-se com área entre 0.5 e 1.

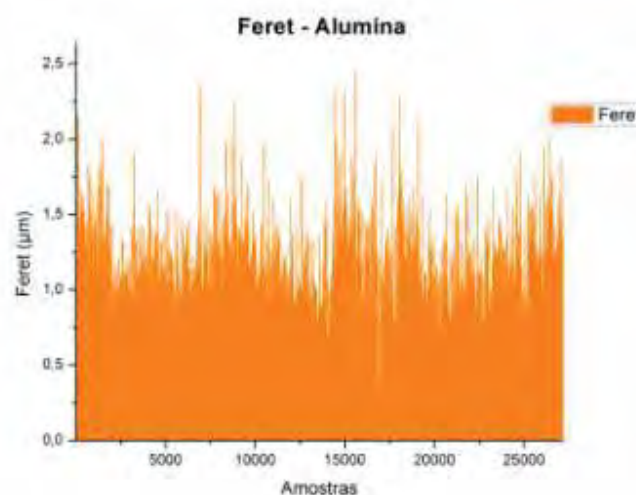


Figura 104 – Diâmetro das partículas de pó de alumina

Na Figura 104 encontramos o diâmetro das partículas, com muitos picos também, mas a maioria está com o valor próximo de 1, assim, são grãos que apresentam a forma circular bem definida.

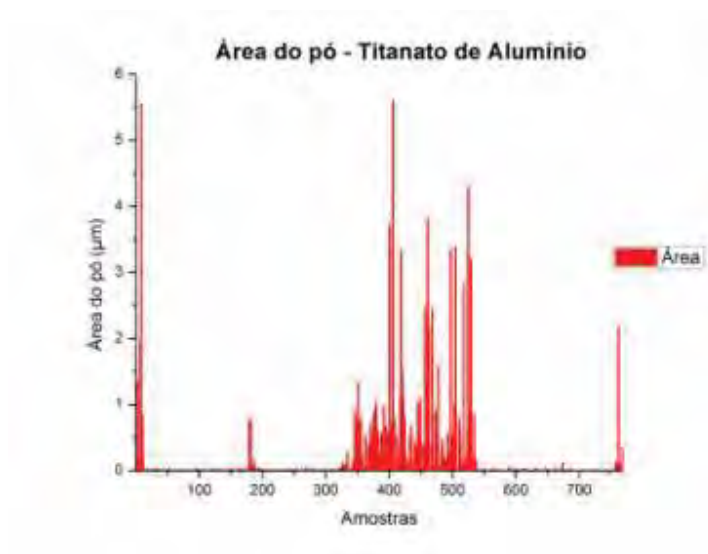


Figura 105 – Área das partículas de pó de titanato de alumínio

O titanato de alumínio apresenta muitos picos, concentrados em uma região. É um pó com caráter muito antagônico, pois apresenta valores de área menores que 1 até aproximadamente 6, porém são justificados, pois o pó é produzido no próprio laboratório, e desse modo deveria ser melhorado o processo de trituração deste.

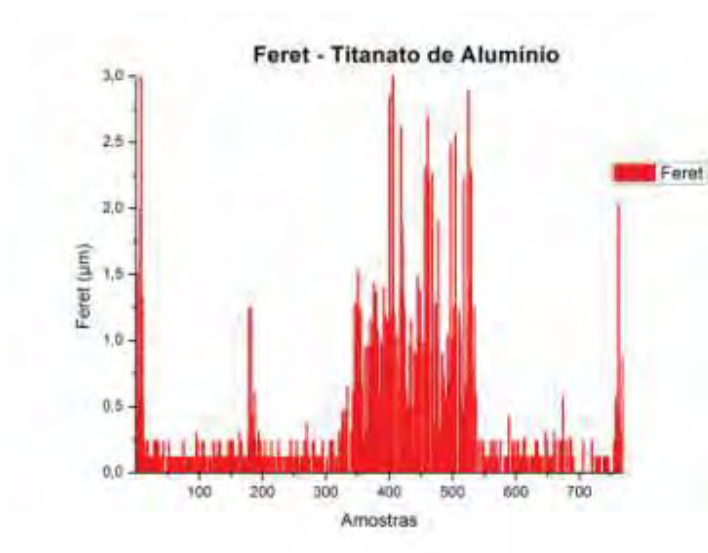


Figura 106 – Diâmetro das partículas de pó de titanato de alumínio

Assim como a Figura 105, a Figura 106 que representa o tamanho do diâmetro das partículas também é antagônico, apresentando diferença muito alta entre os valores, também justificada pela produção manual do pó.

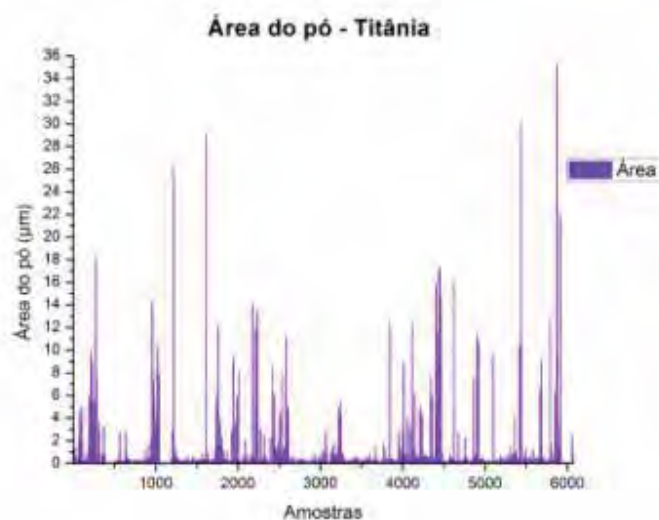


Figura 107 – Área das partículas de pó de titânia

Na Figura 107 apresenta o tamanho da área das partículas, e são muito contrastantes, pois há picos com valor 35, e outras que estão próximas de zero. Isso mostra que havia partículas aglomeradas no momento do ensaio.

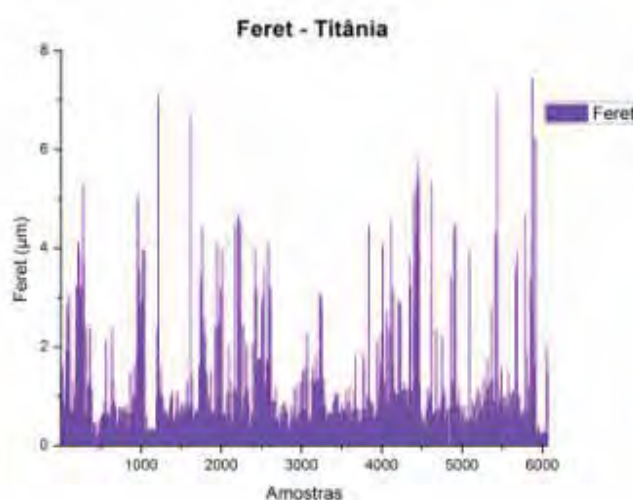


Figura 108 – Diâmetro das partículas de pó de titânia

A Figura 108 representa o diâmetro das partículas do pó da titânia, e nota-se que são muito pequenas, aproximadamente, 1. Apresenta muitos picos, que podem ser partículas aglomeradas.

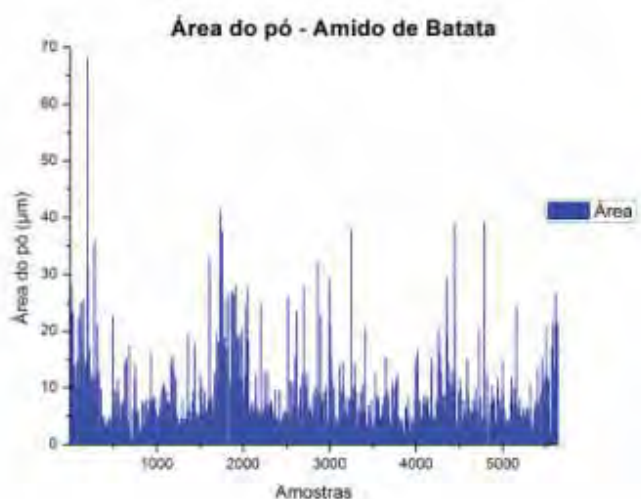


Figura 109 – Área das partículas de pó de amido de batata

A Figura 109 apresenta a área das partículas de amido de batata, que são maiores que os pós cerâmicos, apesar dos picos, a maioria tem um valor de área próximo de 10.

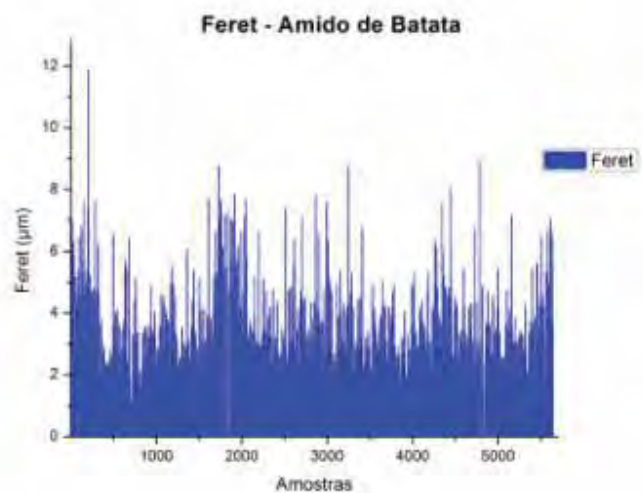


Figura 110 – Diâmetro das partículas de pó de amido de batata

Na Figura 110 constata-se que o tamanho da partícula do amido de batata é quase o dobro do tamanho da partícula de cerâmica. Desse modo, confirmamos que o amido de batata deixa o maior tamanho de poro assim que é queimado na sinterização, como já dito anteriormente.

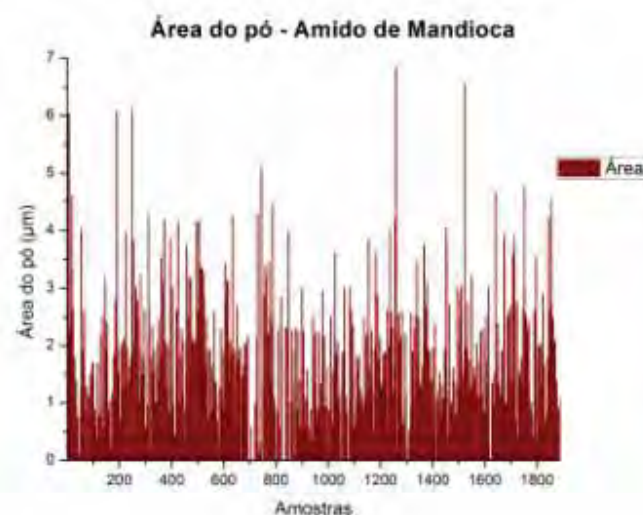


Figura 111 – Área das partículas de pó de amido de mandioca

O amido de mandioca possui valores bem menores da área, com alguns picos e vales, mas a maior quantidade está concentrada entre 1 e 2 da Figura 163.

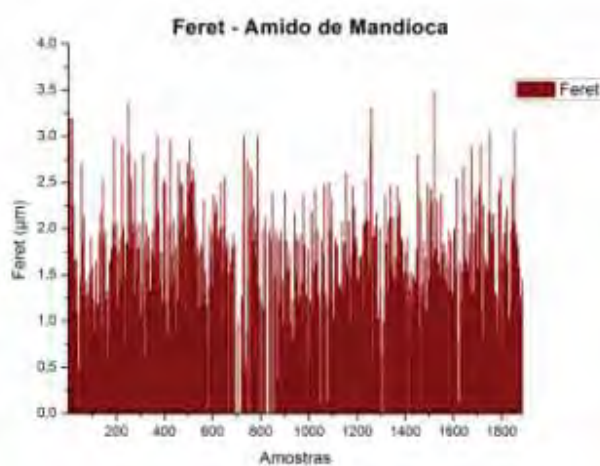


Figura 112 – Diâmetro das partículas de pó de amido de mandioca

O diâmetro da partícula de amido de mandioca, conseqüentemente, também é menor, aproximando-se dos valores apresentados no gráficos dos pós cerâmicos, e a maior quantidade das partículas tem valor 1 para o parâmetro Feret.

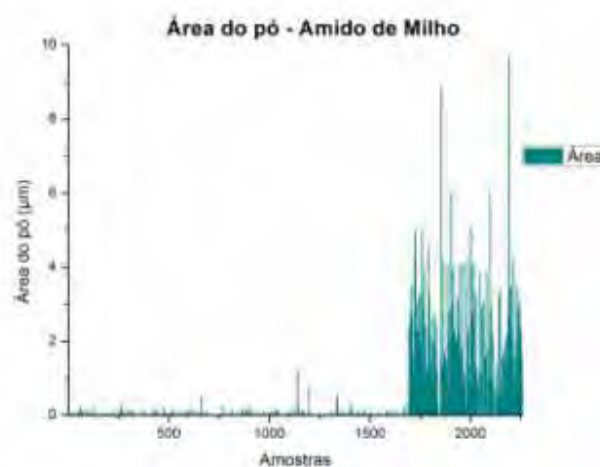


Figura 113 – Área das partículas de pó de amido de milho

Na Figura 113 notamos que o amido de milho é realmente o menor dentre os três amidos estudados, pois a maior quantidade das partículas apresentou valor de área igual a 1.

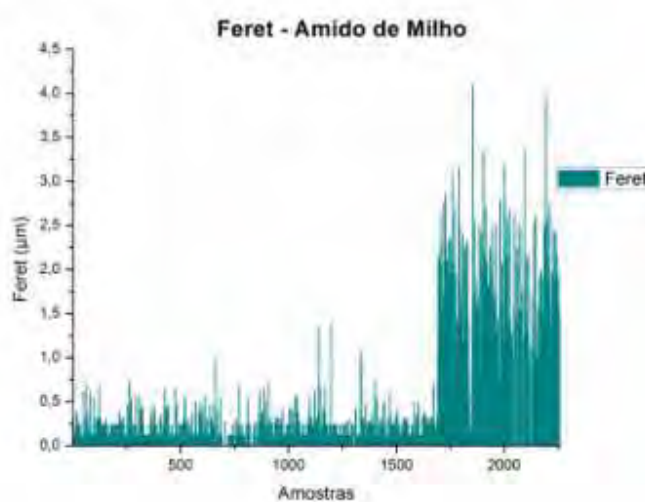


Figura 114 – Diâmetro das partículas de pó de amido de milho

Na Figura 114 grande quantidade de partículas de amido de milho possuem diâmetro menor que 0,5, e uma pequena quantidade, provavelmente particular aglomeradas, tem diâmetro próximo de 1,5

4.7 Cinética de Gelatinização dos Amidos (SIQUEIRA, 2009)

O experimento apresentou bons resultados, onde se pode visualizar o processo de gelatinização e seu intervalo de temperatura. Algumas dificuldades foram observadas, como a secagem da água próxima a temperatura de gelatinização, devido à competição dos grãos de amido por ela e pela evaporação. Outro problema encontrado foi com relação ao ajuste do foco do microscópio, pois os amidos estavam passando por um processo de modificação e todo sistema estava sofrendo alterações. A quantidade de água livre estava diminuindo com o tempo e, por conseqüência, a altura da lamínula oscilou e, com isso, o foco estava sob constante variação.

Durante o aquecimento, o amido parece ser inerte ao aumento de temperatura. Somente às temperaturas muito próximas à temperatura inicial de gelatinização, são observadas alterações no

tamanho do grão, devido ao processo de intumescimento. Após o início do processo de intumescimento, passando ao rompimento do grânulo, a liberação do gel e o fim da gelatinização, levam-se alguns minutos (aproximadamente 5 min).

Os amidos de mandioca e batata apresentaram temperaturas de gelatinização bem próximas de 70°C. Já o amido de milho apresentou temperatura de gelatinização mais baixa, em torno de 60°C. A diferença de temperatura de gelatinização está relacionada à concentração das moléculas de amilose e amilopectina no grânulo, bem como a proporção das moléculas solúveis e insolúveis, pois o processo de gelatinização consiste na interação das moléculas de amilose e amilopectina e, para existir esta interação, é necessário o rompimento e o estabelecimento de novas ligações. Os grânulos que apresentam maior concentração de moléculas solúveis necessitam de menor energia para a formação do gel, pois as ligações (pontes de hidrogênio, por exemplo) das moléculas insolúveis necessitam de uma maior quantidade de energia para seu rompimento e para o estabelecimento de novas ligações. Portanto, podemos concluir que os amidos de milho apresentam maior concentração de amilose e amilopectina solúvel que os amidos de batata e mandioca.

A alteração no tamanho dos grãos de amidos ocorre próximo a temperatura de gelatinização e as imagens abaixo mostram a seqüência com que essa mudança acontece.

As figuras 115 a 120 mostram a gelatinização do amido de milho e a mudança no tamanho do grão com o intumescimento.

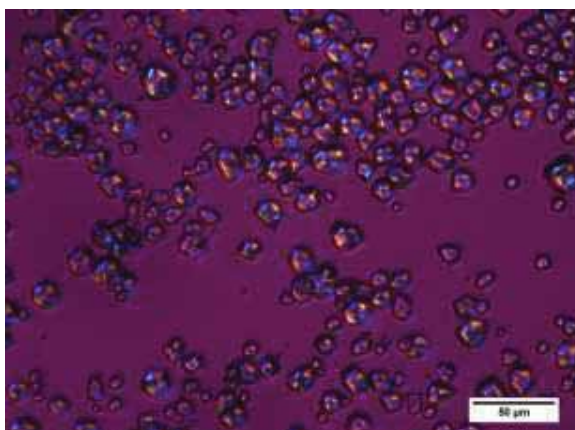


Figura 115 – Cinética de gelatinização do amido de milho, temperatura de 23 °C

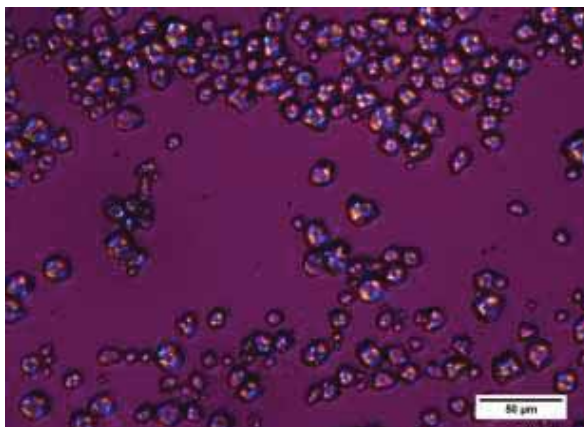


Figura 116 – Cinética de gelatinização do amido de milho, temperatura de 33 °C

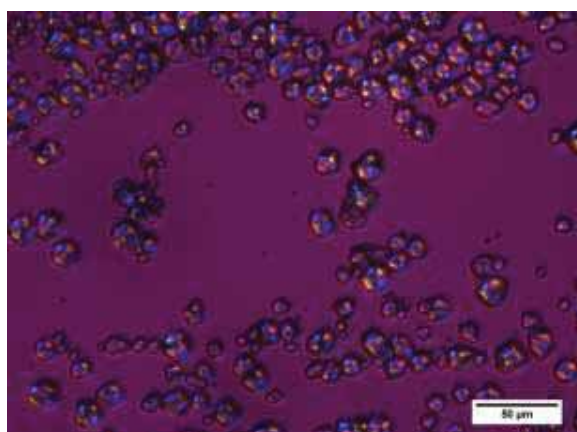


Figura 117 – Cinética de gelatinização do amido de milho, temperatura de 42 °C

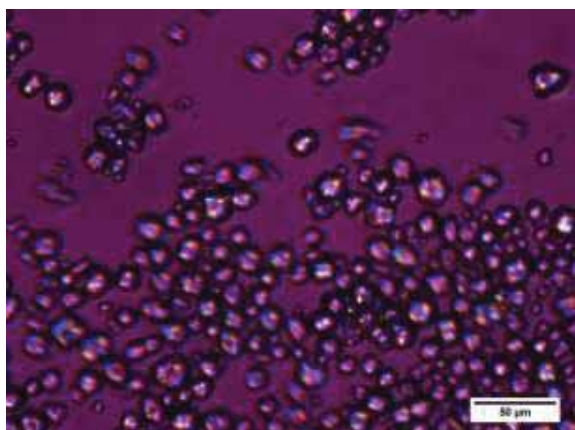


Figura 118 – Cinética de gelatinização do amido de milho, temperatura de 49 °C

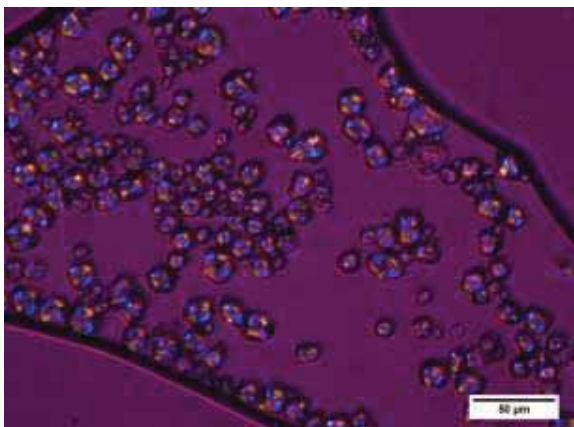


Figura 119 – Cinética de gelatinização do amido de milho, temperatura de 59 °C, início da gelatinização

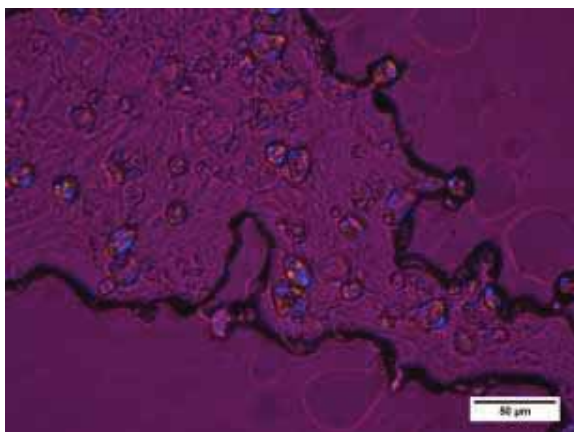


Figura 120 – Cinética de gelatinização do amido de milho, temperatura de 65 °C, final da gelatinização

As imagens 121 a 126 mostram a gelatinização do amido de mandioca e a mudança com o aumento da temperatura dos respectivos grãos.

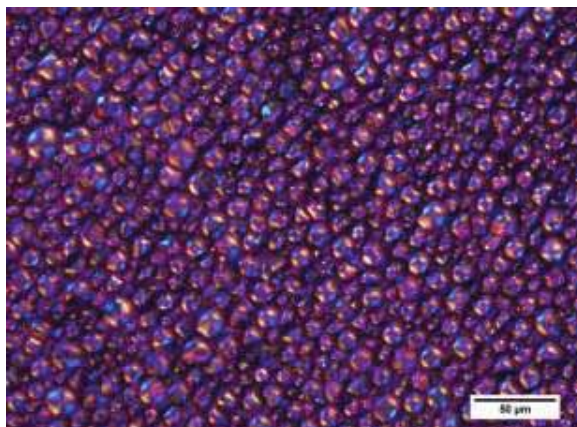


Figura 121 – Cinética de gelatinização do amido de mandioca, temperatura de 27 °C

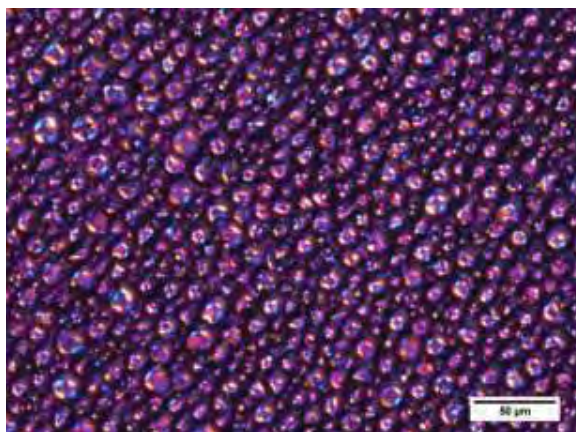


Figura 122 – Cinética de gelatinização do amido de mandioca, temperatura de 37 °C

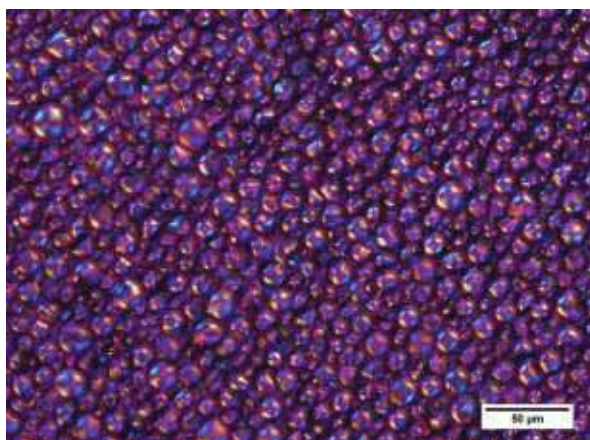


Figura 123 – Cinética de gelatinização do amido de mandioca, temperatura de 43 °C

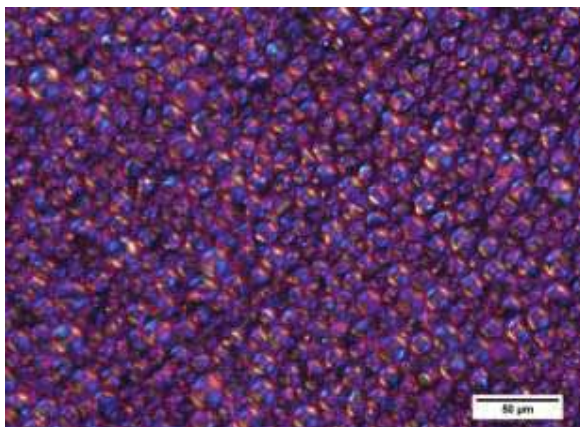


Figura 124 – Cinética de gelatinização do amido de mandioca, temperatura de 56 °C

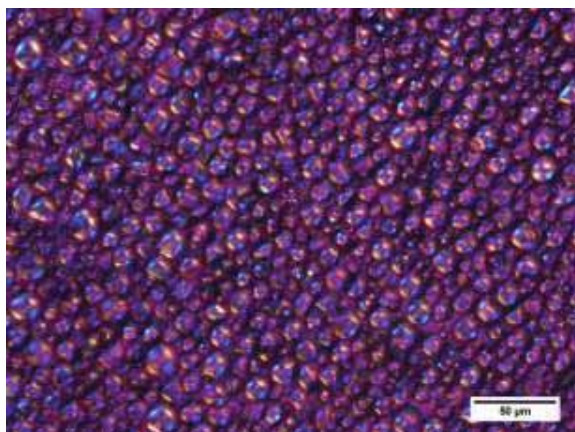


Figura 125 – Cinética de gelatinização do amido de mandioca, temperatura de 66 °C

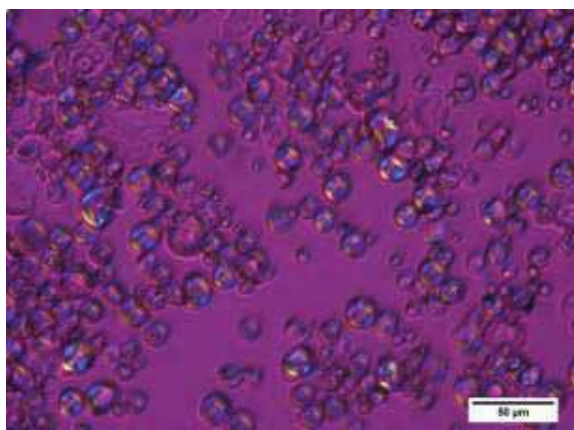


Figura 126 – Cinética de gelatinização do amido de mandioca, temperatura de 72 °C, início da gelatinização

As próximas imagens (127 a 133) mostram a gelatinização dos grãos de amido de batata e a modificação no tamanho dos seus grãos.

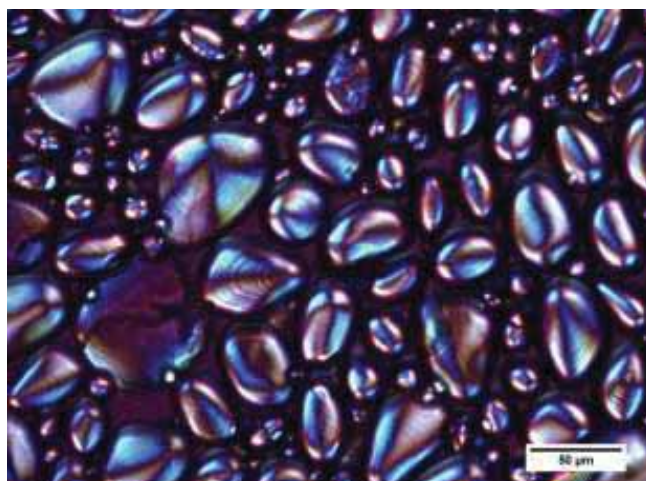


Figura 127 – Cinética de gelatinização do amido de batata, temperatura de 17 °C

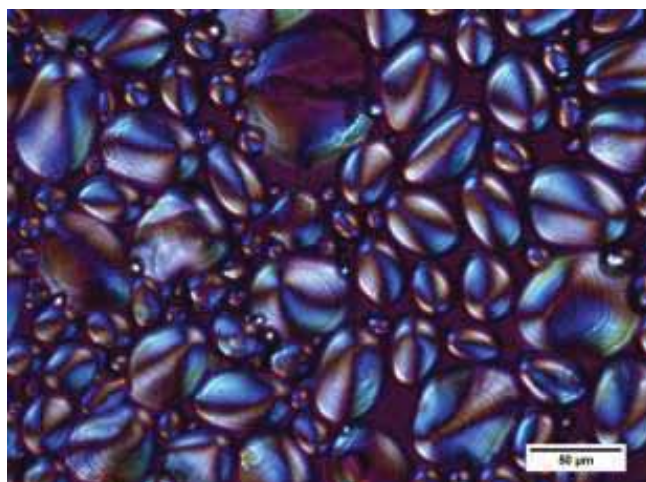


Figura 128 – Cinética de gelatinização do amido de batata, temperatura de 31 °C

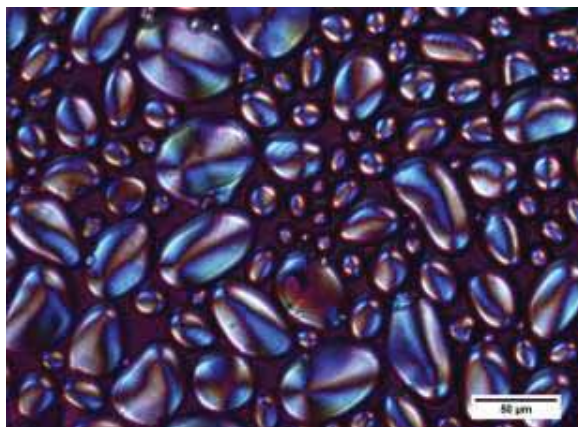


Figura 129 – Cinética de gelatinização do amido de batata, temperatura de 48 °C

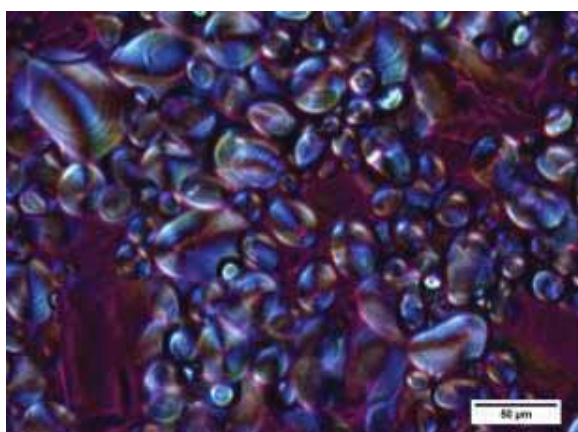


Figura 130 – Cinética de gelatinização do amido de batata, temperatura de 75 °C, início da gelatinização

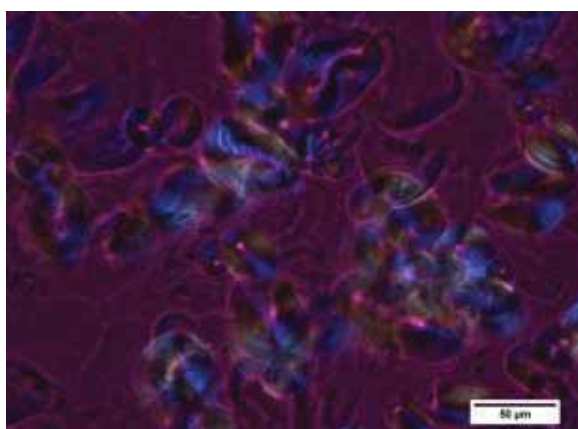


Figura 131 – Cinética de gelatinização do amido de batata, temperatura de 80 °C

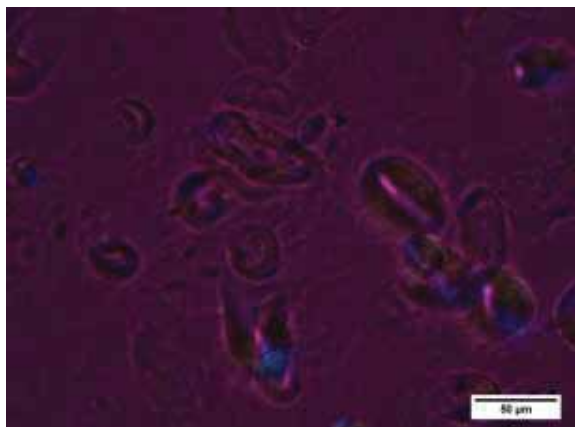


Figura 132 – Cinética de gelatinização do amido de batata, temperatura de 81 °C

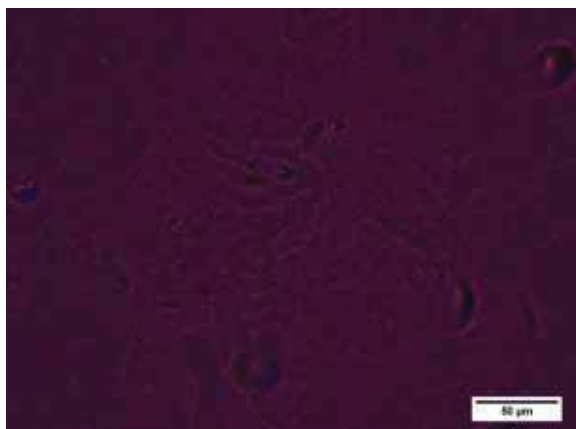


Figura 133 – Cinética de gelatinização do amido de batata, temperatura de 83 °C, final da gelatinização

Assim, foi possível a nítida visualização de que os grãos do amido de batata são maiores que os demais amidos estudados aqui, e menos circulares.

4.8 Cinética de gelatinização da titânia com o amido de milho

Como a camada de titânia era a única porosa na pastilha, as figuras 134 a 140 mostram como o amido de milho reagiu a presença da titânia.

A análise cinética de gelatinização, com presença de dióxido de titânio, observou-se (após o término do processo de gelatinização) regiões cristalinas, com coloração violeta. Estas regiões

são atribuídas principalmente à amilopectina e não à amilose que, embora seja linear, apresenta uma conformação que dificulta sua associação com outras cadeias.

O dióxido de titânio é, normalmente, um agente catalisador, no entanto, para o grão de amido ele trabalhou como um agente retardador, evitando assim a completa gelatinização.

Devido ao empacotamento das cadeias de amilopectina, existe dificuldade de penetração das moléculas de água nessas cadeias e, por conseqüência, reagirem. Portanto, no caso da solução de água, amido de milho e titânia, é necessário maior energia, devido a presença do agente retardador (dióxido de titânio) para a gelatinização completa dos grânulos. Para o completo processo de gelatinização, o fornecimento de energia não poderá ser gradual, mas instantâneo, evitando a retrogradação.

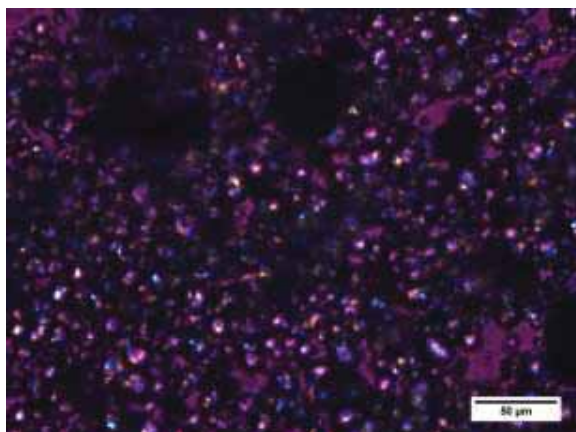


Figura 134 – Cinética de gelatinização do amido de milho com TiO_2 , temperatura de 23 °C

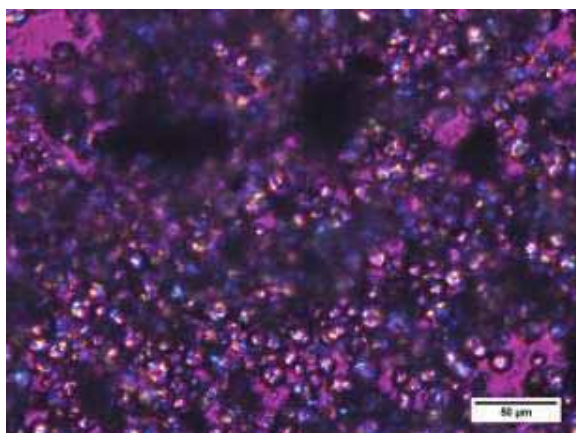


Figura 135 – Cinética de gelatinização do amido de milho com TiO_2 , temperatura de 36 °C

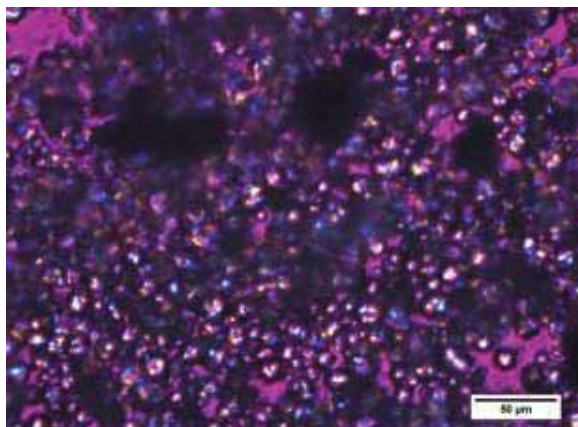


Figura 136 – Cinética de gelatinização do amido de milho com TiO_2 , temperatura de 56 °C

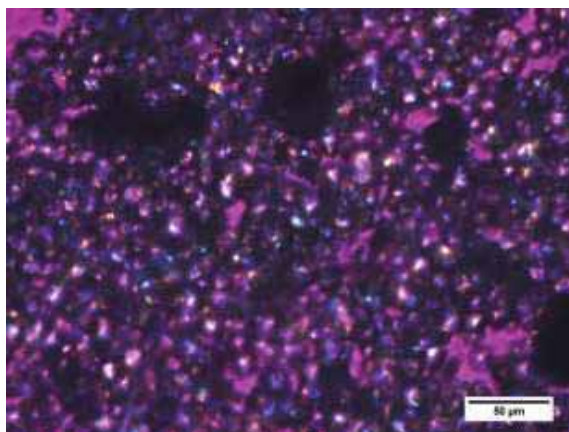


Figura 137 – Cinética de gelatinização do amido de milho com TiO_2 , temperatura de 65 °C

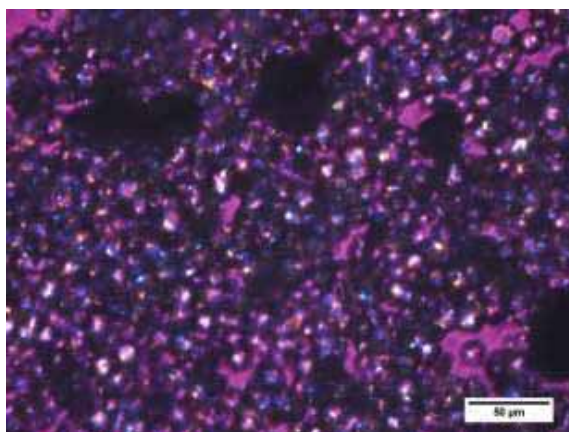


Figura 138 – Cinética de gelatinização do amido de milho com TiO_2 , temperatura de 68 °C, início da gelatinização

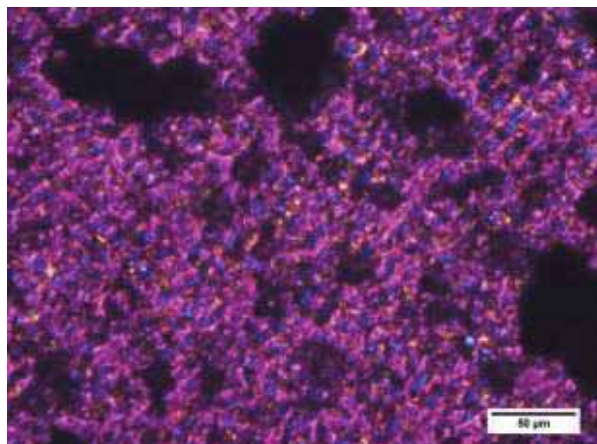


Figura 139 – Cinética de gelatinização do amido de milho com TiO_2 , temperatura de 80 °C, final da gelatinização

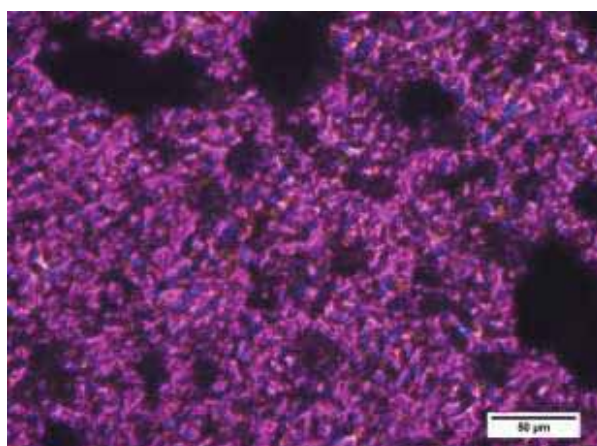


Figura 140 – Cinética de gelatinização do amido de milho com TiO_2 , temperatura de 91 °C

4.9 Caracterização MEV

Para a análise a camada de titânia foi separada das camadas de alumina e titanato de alumínio.

Na Figura 141 notamos que as partículas estão bem aderidas e houve fratura intergranular, e não houve fratura intragranular. As partículas maiores, do lado esquerdo da foto, são de alumina, e as menores de titanato de alumínio.

A ampliação da Figura 141 foi de 1000x, enquanto que a da Figura 194 foi de 2000x, para fazer a comparação.

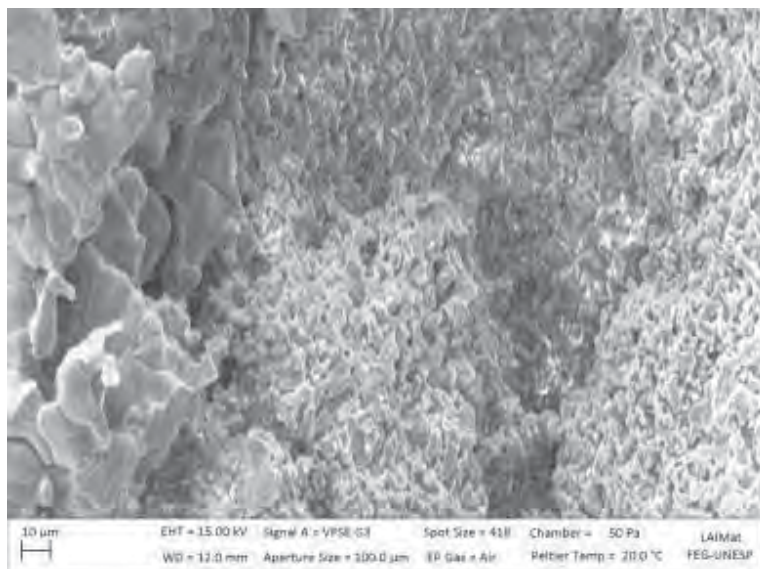


Figura 141 – Titanato de alumínio e alumina - 1000x

Comparando a mesma região com ampliações diferentes. Notam-se como as partículas de titanato de alumínio possuem menores dimensões.

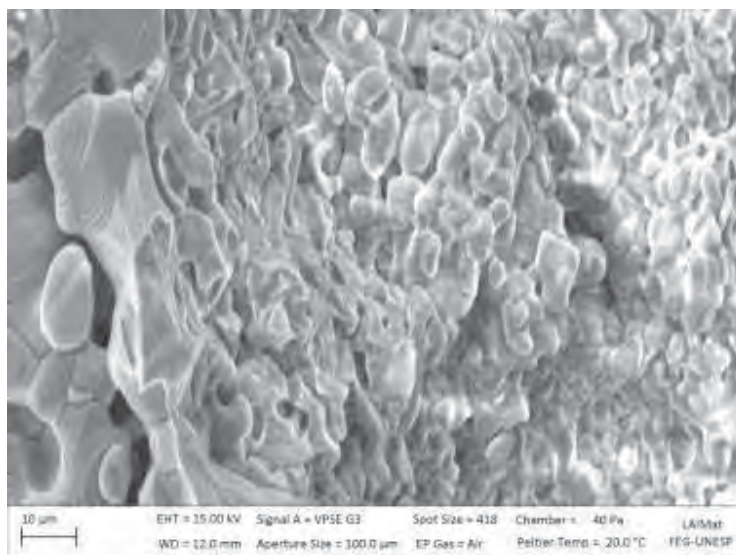


Figura 142 – Titanato de alumínio e alumina - 2000x

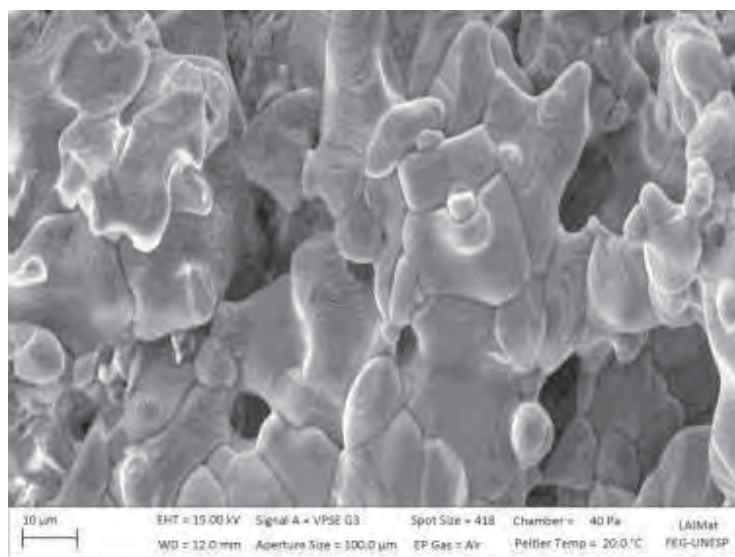


Figura 145 – Titanato de alumínio - 2000x

Na Figura 145 temos apenas a região de titanato de alumínio, com ampliação de 2000x. As partículas estão bem interligadas, e não houve fraturas intragranulares.

Na Figura 146 temos a região da titânia, onde é possível constatar a presença dos poros, devido ao amido de milho, e as partículas também estão interligadas, e não apresentaram fraturas.

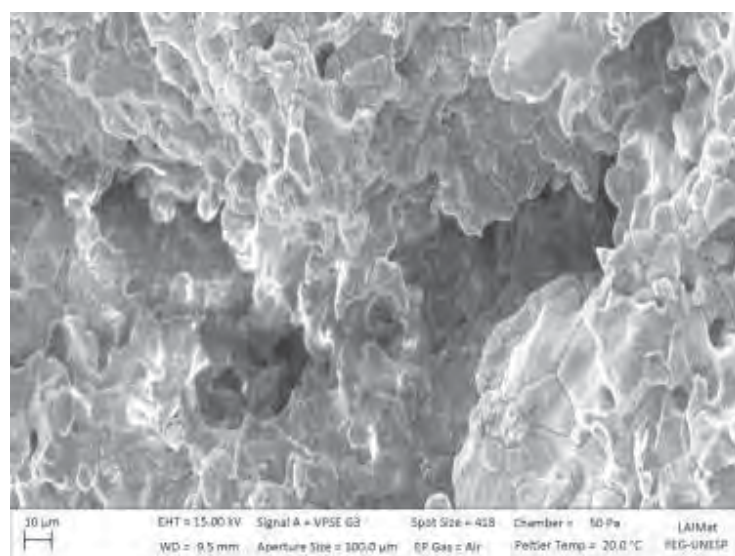


Figura 146 – Titânia - 1000x

A Figura 147 também mostra a região da titânia, porém com ampliação de 2000x. Os poros mostram-se interconectados.

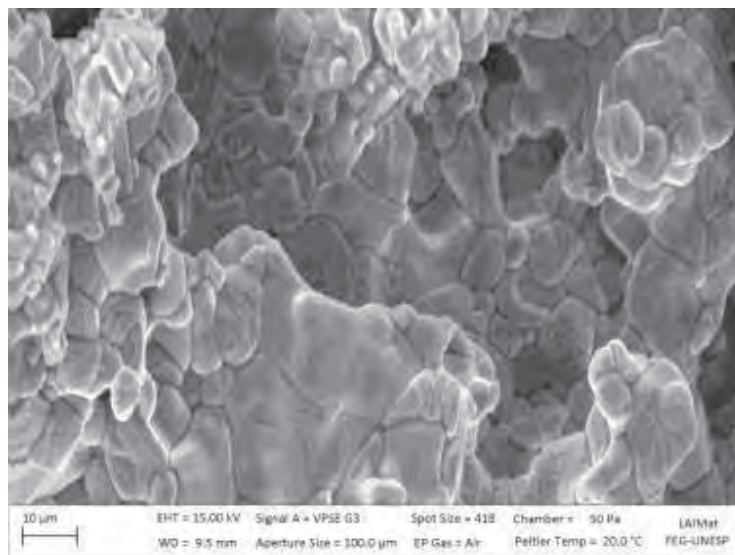


Figura 147 – Titânia - 2000x

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para a temperatura de gelatinização confirmam os dados da literatura (GREGOROVÁ et al., 2005) entre 60 °C e 70 °C.

As curvas para as barbotinas de alumina com os amidos confirmaram o caráter tixotrópico da viscosidade, com comportamento dilatante com tensão de escoamento.

As suspensões de titânia com os amidos comerciais apresentam comportamento reológico de Bingham, se comparados com a Figura 7.

A partir de todos os dados obtidos é possível concluir que a porcentagem de amido de milho nas barbotinas de titânia e alumina não alteram os valores do coeficiente de dilatação térmico consideravelmente, pois os resultados são próximos, tanto nos obtidos pelo dilatômetro quanto por TMA.

No ensaio dilatométrico considera-se o erro experimental de 0,05, desse modo todos os resultados são aceitáveis, assim pode-se confirmar que a expansão de peças porosas é igual à de peças não porosas, ou seja, a porosidade não afeta o coeficiente de expansão, confirmando os dados da literatura.

Em todas as pastilhas de titânia com 5% de amido e alumina com diferentes porcentagens de amido (5% a 30%), a camada de titânia em todas as combinações apresentou tensão de compressão e a camada de alumina apresentou tensão de tração, isto porque o coeficiente de dilatação térmico linear da titânia em todos estes casos foi menor. No caso da pastilha de titânia com 30% de amido e alumina com variação na porcentagem de amido, o resultado foi o contrário do citado anteriormente, e a titânia apresentou tensão de tração e a alumina tensão de compressão. (Figura 120 mostra esta situação)

Nas demais combinações houve uma mudança no comportamento, tração e compressão, dependendo da composição de cada camada da pastilha.

Com relação às pastilhas, pode-se notar que após o choque térmico não houve fraturas entre as camadas e no interior das mesmas.

A diferença entre os coeficientes de dilatação da titânia, titanato de alumínio e alumina levou aos seguintes efeitos: abaulamento da camada de titanato, especialmente em função da camada de titânia, causando eventuais descolamentos completos da camada de titânia e

descolamentos parciais, a partir das bordas, da camada de alumina. Em muitos casos, a camada de titanato suportou o choque térmico, mantendo todas as camadas aderidas.

Os testes usando uma placa de aquecimento em microscópio óptico mostraram que o titanato de alumínio, ao invés de atuar como um catalisador do processo de intumescimento e gelatinização de amidos, causa o efeito oposto, elevando a temperatura de gelatinização. Já a alumina é relativamente inerte, apenas sendo um sorvedouro suave de temperatura durante o aquecimento da mistura, o que explica a relativa estabilidade dos processos de conformação com alumina em relação à titânia em suspensões com amidos.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E855**: Standard Test Methods for Bend Testing of Metallic Flat Materials for Spring Applications Involving Static Loading. USA, 2008

ANDREOLA, F., CASTELLINI, E., LUSVARDI, G., MENABUE, L., ROMAGNOLI, M. Release of ions from kaolinite dispersed in deflocculant solutions. **Applied Clay Science**, Modena, v.36, n. 4, p. 271-278, nov. 2006.

AWATI, P.S., AWATE, S.V., SHAH, P.P., RAMASWAMY, V. Photocatalytic decomposition of methylene blue using nanocrystalline anatase titania prepared by ultrasonic technique. **Catalysis Communications**, Pune, v.4, n.8, p. 393-400, aug. 2003.

BECHER, P. F. Microstructural Design of Toughened Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Estados Unidos, v. 74, n. 2, p. 255-269, feb. 1991.

BEYERS, E., COOL, P., VANSANT, E.F. Stabilisation of mesoporous TiO₂ by different bases influencing the photocatalytic activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.99, n. 1-2, p. 112-117, feb. 2007.

BUENO, S., MORENO, R., BAUDÍN, C. Reaction sintered of Al₂O₃/Al₂TiO₅ microcrack-free composites obtained by colloidal filtration. **Journal of the European Ceramic Society**, Madrid, v. 24, n. 9, p. 2785-2791, aug. 2004.

CALLISTER, W. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 7. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.

CARTER, C. BARRY; NORTON, M. GRANT. **Ceramic Materials – Science and Engineering**. 1. ed. Nova York: Ed. Springer, 2007. 716p.

CARVALHO, K.C.C; BUENO, F.T; CALTABIANO, P.C.R.O; BROCKS, T., **Caracterização do processo de obtenção de compostos cerâmicos de titânia/tialita/alumina**. 2008. 166p. Monografia (graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

CEREDA, M. P. **Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas - Volume 1 : Propriedades Gerais do Amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. 300p.

CHEMISTRY for Biologists. **Carbohydrates**: Monosaccharides – Polyssacharides. Disponível em: < <http://rsc.org/Education/Teachers/Resources/cfb/carbohydrates.htm> >. Acesso em: 21jan. 2011.

ĆURKOVIĆ, L., JELAČA, M.F. Dissolution of alumina ceramics in HCl aqueous solution. **Ceramics International**, Zagreb, v.35, n. 5, p. 2041-2045, july. 2009.

GRÄTZEL, M. Mesoporous oxide junctions and nanostructured solar cells. **Colloid & Interface Science**, Lausanne, v4, n. 4, p. 314-321, aug. 1999.

GREGOROVÁ, E., PABST, W., BOHAČENKO, I. Characterization of different starch types for their application in ceramic processing. **Journal of the European Ceramic Society**, Praga, v. 26, n. 8, p. 1301-1309, may, 2006.

GREGOROVÁ, E., PABST, W. Porosity and pore size control in starch consolidation casting of oxide ceramics – Achievements and problems. **Journal of the European Ceramic Society**, Praga, v.27, n. 2-3, p. 669-672, may. 2007.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2. ed. Nova York: Ed., Wiley, 1976. 526p.

LYCKFELDT, O., FERREIRA, J.M.F. Processing of porous ceramics by starch consolidation. **Journal of the European Ceramic Society**, Aveiro, v.18, n. 2, p.131-140, july. 1998.

LUBE, T., PASCUAL, J., CHALVET, F., PORTU, G. Effective fracture toughness in Al₂O₃-Al₂O₃/ZrO₂ laminates. **Journal of the European Ceramic Society**, Faenza, v. 27, n. 2-3, p. 1449-1453, may. 2006.

MARK R. DE GUIRE. **EMSE 201. Introduction to Materials Science & Engineering**. Disponível em: <<http://dmseg5.case.edu/classes/emse201/overheads/Thermal.pdf>>. Acesso em: 20ago. 2009.

NORTON, F. H. **Introdução à Tecnologia Cerâmica**. 1. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda, 1973. 324p.

OLIVEIRA I. et al, **Dispersão e Empacotamento de Partículas – Princípio e Aplicações em Processamento Cerâmico**. 18° ed. São Paulo: Ed Fazenda Arte, 2000. 224p.

PABST, W., GREGOROVÁ, E., TICHÁ, G. Elasticity of porous ceramics – A critical study of modulus – porosity relations. **Journal of the European Ceramic Society**, Praga, v. 26, n. 7, p. 1085-1097, feb. 2006.

PARK, S.Y., JUNG, S.W., CHUNG, Y.B. The effect of starting powder on the microstructure development of alumina - aluminum titanate composites. **Ceramics International**, Kangwondo, v. 29, n. 6, p. 707-712, march. 2003,

PERRY, P.A., DONALD, A.M. SANS study of the distribution of water within starch granules. **International Journal of Biological Macromolecules**, Cambridge, v. 28, n. 1, p. 31-39, oct. 2000.

RODRÍGUEZ-LORENZO, L.M., FERREIRA, J.M.F. Development of porous ceramic bodies for applications in tissue engineering and drug delivery systems. **Materials Research Bulletin**, Aveiro, v. 39, n. 1, p. 83-91, jan. 2004.

RUIZ, A.M., CORNET, A., SHIMANOE, K., MORANTE, J.R., YAMAZOE, N., SAKAI, G., Cr-doped TiO₂ gas sensor for exhaust NO₂ monitoring. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Barcelona, v. 93, n. 1-3, p. 509-518, aug. 2003.

SAVAGE, N., CHWIEROTH, B., GINWALLA, A., PATTON, B.R., AKBAR, S.A., DUTTA, P.K. Composite n-p semiconducting titanium oxides as gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Columbus, v. 79, n. 1, p. 17-27, sep. 2001.

SINGH, J., SINGH, N. Studies on the morphological and rheological properties of granular cold water soluble corn and potato starches. **Food Hydrocolloids**, Punjab, v. 17, n. 1, p. 63-72, april. 2003.

SIQUEIRA, R.H.M., **Estudo da estrutura e do comportamento térmico de amidos na conformação cerâmica com alumina e titânia**. 2009. 52p. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

TOMASZEWSKI, H., WEGLARZ, H., WAJLER, A., BONIECKI, M., KALINSKI, D. Multilayer ceramic composites with high failure resistance. **Journal of the European Ceramic Society**, Varsóvia, v. 27, n. 2-3, p. 1373-1377, may. 2006.

SALVINI, V. R., INNOCENTINI, M. D. M., PANDOLFELLI, V. C. Choque térmico em filtros cerâmicos do sistema Al₂O₃-SiC. **Cerâmica**, São Carlos, v. 48, n. 305, march. 2002.

XUE, T., YU, L., XIE, F., CHEN, L., LI, L. Rheological properties and phase transition of starch under shear stress. **Food Hydrocolloids**, Melbourne, v. 22, n. 6, p. 973-978, may. 2008.

WIKIPEDIA. **Álcool polivinílico**. Disponível em:

< http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81lcool_polivin%C3%ADlico>. Acesso em: 19jan. 2011.

ZHANG, X.C., XU, B.S., WANG, H.D., JIANG, Y., WU, Y.X. Prediction of three-dimensional residual stresses in the multilayer coating-based systems with cylindrical geometry. **Composites Science and Technology**, Beijing, v. 66, n. 13, p. 2249-2256, jan. 2006.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

ANANTHAKUMAR, S.; WARRIER, K.G.K. Extrusion characteristics of alumina-aluminium titanate composite using boehmite as a reactive binder. **Journal of the European Ceramic Society**, Trivandrum, v. 21, n. 1, p. 71-78, jan. 2001.

ANANTHAKUMAR, S.; MENON, A.R.R.; PRABHAKARAN, K.; WARRIER, K.G.K. Rheology and packing characteristics of alumina extrusion using boehmite gel as a binder. **Ceramics International**, Trivandrum, v. 27, n. 2, p. 231-237, feb. 2001.

ASHBY, M.F.; JONE, D.R.H. **Engenharia de Materiais: uma introdução a propriedades, aplicações e projetos**, volume 2. 3 ed. Rio de Janeiro: Ed. Campus, 2007. 436p.

BARSOUM, M.W. **Fundamentals of ceramics**. 1. ed. Philadelphia: IOP, 2003. 604p.

BUENO, S.; BERGER, M.H.; MORENO, R.; BAUDÍN, C. Fracture behavior of microcrack-free alumina-aluminium titanate ceramics with second phase nanoparticles at alumina grain boundaries. **Journal of the European Ceramic Society**, Madrid, v. 28, n. 10, p. 1961-1971, jan. 2008.

CHADWICK, M.D.; GOOWIN, J.W.; VINCENT, B.; LAWSON, E.J.; MILLS, P.D.A. Rheological behaviour of titanium dioxide (uncoated anatase) in ethylene glycol. **Colloids and surfaces**, Bristol, v. 196, n. 2-3, p. 235-245, jan. 2002.

CHEN, Y.; XIE, Z.; YANG, J.; HUANG, Y. Alumina casting based on gelation of gelatin. **Journal of the European Ceramic Society**, Beijing, v. 19, n. 2, p.271-275, feb. 1999.

CHEN, Y.; BURBIDGE, A.; BRIDGWATER, J. Effect of carbohydrate on the rheological parameters of paste extrusion. **Journal of the American Ceramic**, Cambridge, v. 80, n. 7, p. 1841-1850, jan. 2005.

GAUTIER, S.; CHAMPION, E.; BERNACHE-ASSOLANT, D.; CHARTIER, T. Rheological characteristics of alumina platelet-hydroxyapatite composite suspensions. **Journal of the European Society**, Limoges Cedex, v. 19, n. 4, p. 469-477, sep. 1998.

HABIBI, K.A.; SAURA, J.J.; FERRER, C.; DAMRA, M.S.; GIMÉNEZ, E.; CABEDO, L. Comparison of flame sprayed Al₂O₃/TiO₂ coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behaviour. **Surface & Coatings Technology**, Valencia, v. 201, n. 3-4, p. 1436-1443, oct. 2006.

HULLEMAN, S.H.D.; FRANK, H.P.J.; FEIL, H. The role of water during the plasticization of native starches. **Polymer**, Wageningen, v. 39, n. 10, p. 2043-2048, may. 1998.

KRITIKAKI, A.; TSETSEKOU, A. Fabrication of porous alumina ceramics from powder mixtures with sol-gel derived nanometer alumina: Effect of mixing method. **Journal of the European Society**, Athens, v. 29, n. 9, p. 1603-1611, june. 2009.

LEMKE, T.; BAGUSAT, F.; KÖHNKE, K.; HUSEMANN, K.; MÖGEL, H.J. Time dependent viscosity of concentrated alumina suspensions. **Colloids and Surfaces**, Freiberg, v. 150, n. 1-2, p. 283-287, sep. 1998.

KOLE, M.; DEY, T.K. Viscosity of alumina nanoparticles dispersed in car engine coolant. **Experimental thermal and fluid science**, Kharagpur, v. 34, n. 6, p. 677-683, dec. 2009.

MIKULÁŠEK, P.; WAKEMAN, R.J.; MARCHANT, J.Q. The influence of pH and temperature on the rheology and stability of aqueous titanium dioxide dispersions. **Chemical Engineering Journal**, Pardubice, v. 67, p. 97-102, jan. 1997.

MORRIS, G.E.; SKINNER, W.A.; SELF, P.G.; SMART, R. St. C. Surface chemistry and rheological behavior of titania pigment suspensions. **Colloids and Surfaces**, Mawson Lakes, v. 155, n. 1, p. 27-41, sep. 1999.

PHONTHAMMACHAI, N.; CHAIRASSAMEEWONG, T.; GULARI, E.; JAMIESON, A.M.; WONGKASEMJIT, S. Structural and rheological aspect of mesoporous nanocrystalline TiO₂ synthesizes via sol-gel process. **Microporous and mesoporous materials**, Bangkok, v. 66, n. 2-3, p. 261-267, dec. 2003.

PONTON, A.; BARBOUX-DOEUFF, S.; SANCHEZ, C. Rheology of titanium oxide based gels: determination of gelation time versus temperature. **Colloids and Surfaces**, Paris, v. 162, n. 2-3, p. 177-192, march. 2000.

SINGH, B.P.; MENCHAVEZ, R.; TAKAI, C.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions. **Colloid and interface science**, Tajimi, v. 291, n. 1, p. 181-186, nov. 2005.

STUDART, A.R.; GONZENBACH, U.T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. Processing routes to macroporous ceramics: a review. **Journal of the American Ceramic Society**, Zurich, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, june. 2006.

TONG, J.; CHEN, D. Preparation of alumina by aqueous gelcasting. **Ceramics International**, Beijing, v. 30, n. 8, p. 2061-2066, july. 2003.

URIBE, R.; BAUDÍN, C. Formación de titanato de aluminio por reacción en estado sólido de alumina y titania. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, Madrid, v. 39, n. 2, p. 221-228, april. 2008.

YANG, H-G.; LI, C-Z.; GU, H-C.; FANG, T-N. Rheological behaviour of titanium dioxide suspensions. **Journal od colloid and interface science**, v. 236, n. 1, p. 96-103, april. 2001.