



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Campus de Guaratinguetá

LUÍZA DOS SANTOS CONEJO

**VITROCERÂMICAS POROSAS VIA CONFORMAÇÃO
POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO**

Guaratinguetá

2012

LUÍZA CONEJO

VITROCERÂMICAS POROSAS VIA CONFORMAÇÃO
POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO

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: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira

Guaratinguetá

2012

C747v	Conejo, Luíza dos Santos Vitrocerâmicas porosas via conformação por consolidação com amidos / Luíza dos Santos Conejo – Guaratinguetá : [s.n], 2012. 41 f. : il. Bibliografia: f. 39-41 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012. Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira 1.Cerâmica 2. Amidos I. Título CDU 666.3
-------	---

**VITROCERÂMICAS POROSAS VIA CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM
AMIDOS**

LUÍZA DOS SANTOS CONEJO

ESTA MONOGRAFIA FOI JULGADA ADEQUADA COMO PARTE DO
REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE **“GRADUADO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS”**

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



Prof. Dr. Marcos Valério Ribeiro

Coordenador de Curso

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Orientador/UNESP-FEG



Profa. Dra. Michelle Leali Costa
UNESP-FEG



Dr. Rogerio Lago Mazur
UNESP-FEG

Novembro de 2012

DADOS CURRICULARES

LUÍZA DOS SANTOS CONEJO

NASCIMENTO	02.09.1988 – CAMPINAS/ SP
FILIAÇÃO	Antonio Aquilono Conejo Sara dos Santos Conejo
2004/2006	Curso Técnico em Química ETECAP – ETE Centro Paula Souza – Campinas/SP
2007/2012	Curso de Graduação em Engenharia de Materiais Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Guaratinguetá.

Dedico este trabalho ao meu namorado, minha família e aos amigos,
que me acompanharam nessa etapa.

Luíza dos Santos Conejo

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo, pois sem ele nada seria possível. Aos meus pais pelo apoio moral e financeiro, já que sem eles eu nem existiria. A minha família, em especial a minha avó, que sempre acreditou que eu conseguiria.

Aos professores que contribuíram para minha formação, em especial meu orientador Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho e meu co-orientador Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira que guiaram meus passos e me ajudaram muito nessa jornada.

Ao meu namorado, Fernando, que me incentiva e me apoia. Aos meus amigos da universidade e de fora dela, que sempre acompanharam meus passos.

Ao técnico Domingos Hamman Neto pela paciência e simpatia, ao Dr. José Luis Minatti pela grande ajuda ao longo desse trabalho e ao Alan, pela parceria ao longo dessa pesquisa.

*“Se um dia tiver que escolher entre o mundo e
o amor... lembre-se: se escolher o mundo
ficará sem amor, mas se escolher o amor,
com ele você conquistará o mundo”.*

Albert Einstein

CONEJO, L. S. **Vitrocerâmicas Porosas via Conformação por Consolidação com Amidos**, 2012. 41 f. Trabalho de Graduação. (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

RESUMO

Buscar novos métodos de fabricação de vitrocerâmicas com porosidade e permeabilidade controladas é interessante do ponto de vista industrial e comercial, e um desafio de grande complexidade. Vitrocerâmicas porosas produzidas a partir da sinterização e cristalização controlada de vidros podem encontrar diversas aplicações como, por exemplo, filtros, materiais com propriedades bactericidas, bioimplantes, suportes catalíticos e de enzimas, entre outras. Um método alternativo e de baixo custo para a obtenção de cerâmicas com diferentes níveis de porosidade é a conformação com adição de amidos, mais conhecida como consolidação com amidos. O objetivo do presente projeto é estudar o processo de conformação por consolidação com amidos para fabricação de vitrocerâmicas porosas a partir de um vidro comercial no sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$, cujas cinéticas de sinterização por fluxo viscoso e cristalização superficial são conhecidas. A utilização do método de conformação por consolidação com amidos é inovadora para vitrocerâmicas e o desenvolvimento dessa tecnologia abre caminho para a obtenção de uma nova classe de materiais. Foi encontrada uma rota possível de processamento para a produção de compactos porosos de vidro, da preparação do pó à retirada do amido. Observou-se que o pó de vidro obtido por moagem a seco em moinho de jarro e bolas de alumina por 24 h, posteriormente misturado com água sem adição de defloculantes e agitado em moinho de bolas excêntrico por 2 h, e finalmente misturado com amido, também em moinho de bolas excêntrico por 5 min, resulta em barbotinas estáveis contra a sedimentação.

PALAVRAS-CHAVE: Vitrocerâmicas, consolidação com amidos, cerâmicas porosas.

CONEJO, L. S. **Porous Glass-ceramics Conformed by Consolidation with Starch**, 2012. 41 f. Undergraduate Final Work. (Bachelor in Material Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

ABSTRACT

The search for new methods of manufacture of glass-ceramics with controlled porosity and permeability is interesting of the industrial and commercial point of view, and a challenge of great complexity. Porous glass-ceramics produced by sintering and crystallization of glasses can find applications, for example, as filters, materials with bactericidal properties, bio-implants, as catalytic and enzymes supports, among others. An alternative and low cost method of ceramic manufacture reaching different levels of porosity, for diverse purposes, is the conformation assisted by addition of starch, known as consolidation with starch. The objective of this project is to study the process of conformation with starch for making porous glass-ceramics from a commercial glass in the system $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$, whose kinetics of sintering by viscous flow and surface crystallization are known. The method of conformation with starches is innovative for glass-ceramics and its development opens the way for obtaining a new class of materials. We found a possible route for the production of porous compacts of glass particles, from the powder preparation to the removal of starch. It was observed that a glass powder obtained by dry milling in a ball mill with alumina balls for 24 h, afterwards mixed with water in an eccentric ball mill for 2 h, without the addition of a deflocculant, and subsequently mixed with starch also in an eccentric ball mill for 5 min resulted in slurries stable against sedimentation.

KEYWORDS: Glass-ceramics, consolidation with starch, porous ceramics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico esquemático do volume específico pela temperatura.....	15
Figura 2 - Amostras resultantes de diferentes barbotinas e diferentes tratamentos de gelatinização e sinterização.....	25
Figura 3 - Molde cilíndrico desmontável.....	26
Figura 4 - Testes de sedimentação com defloculante POLYMIN SK SA	28
Figura 5 - Amostras sinterizadas: (a) maior volume, colapsada; (b) menor volume	31
Figura 6 - Fotos das peças [a] peça utilizada para ATG, secas dentro do molde. [b] peça seca fora do molde.....	33
Figura 7 - Gráfico 1: ATG. 25 a 500 °C, 2 °C/min.....	33
Figura 8 - Gráfico 2: ATG. 25 a 500 °C, 5 °C/min.....	34
Figura 9 - Gráfico 3: ATG. 25 a 500 °C, 10 °C/min.....	34
Figura 10 - Gráfico 4: ATG. 25 a 500°C, 10 °C/min; isotérmica em 500 °C, por 6 h	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teor retido em massa da separação granulométrica em peneiras	22
Tabela 2 – Testes preliminares	23

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Objetivo.....	17
2	MATERIAIS E MÉTODOS	18
2.1	Materiais	18
2.2	Métodos	18
2.2.1	Britagem.....	18
2.2.2	Moagem.....	18
2.2.3	Peneiramento.....	19
2.2.4	Obtenção das barbotinas	19
2.2.5	Viscosímetro Brookfield	20
2.2.6	Teste de sedimentação	20
2.2.7	Análise termogravimétrica.....	21
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
3.1	Preparação inicial das amostras	22
3.2	Conformação por consolidação	23
3.3	Testes de sedimentação.....	27
3.4	Análise termogravimétrica.....	32
3.5	Definição das condições mais adequadas do processamento de vitrocerâmicas via conformação direta com amidos.....	36
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	38
	REFERÊNCIAS	39

1. INTRODUÇÃO

Vidros são sólidos amorfos (Doremus, 1994) – essa definição relativamente simples foi aceita na época de sua publicação para explicar a natureza desse material tão complexo e, por isso mesmo, interessante. Entretanto ainda não existe consenso sobre a natureza exata do estado vítreo (Langer, 2007; Kivelson, 2008). Para todos os fins práticos, pode-se considerar os vidros como materiais com estrutura amorfa, parecida com a de líquidos, mas que se comporta como um sólido elástico, e nenhuma relaxação espontânea de sua estrutura é observada em tempos humanos. Além disso, os vidros apresentam o fenômeno da transição vítrea, que é uma mudança de comportamento do material, passando de um sólido elástico para um líquido viscoso, no aquecimento, em temperaturas abaixo da temperatura de fusão ou da *liquidus* de equilíbrio da composição correspondente; e vice-versa no resfriamento (Fish, 1990).

A princípio qualquer substância pode ser transformada em vidro se resfriada do estado líquido a uma taxa rápida o suficiente para que não haja cristalização. Até mesmo a água pode ser vítrea, porém neste caso, a taxa de resfriamento necessária para que isso ocorra é da ordem de 10^7 K/s (MacMillan, 1979). Este exemplo mostra que apenas algumas substâncias são transformadas em vidro por questões tecnológicas.

Metais vítreos vêm sendo estudados há algum tempo. Devido à sua facilidade em formar arranjos cristalinos, em geral os metais necessitam de elevadas taxas de resfriamento (10^6 K/s) para que se tornem vítreos e, mesmo quando a taxa é alta o suficiente, pequenas regiões do material invariavelmente se cristalizam. Metais vítreos, também chamados de metais amorfos, são interessantes comercialmente por possuírem elevados valores de rigidez e de resistência à corrosão, além de apresentarem propriedades magnéticas únicas. Os sensores anti-furto acoplados aos produtos em exposição em grandes lojas, por exemplo, são feitos de um metal vítreo devido à maneira com que o mesmo interage com campos magnéticos fracos (Fish, 1990).

Polímeros também podem ser encontrados no estado vítreo. Por possuírem estruturas formadas por longas cadeias moleculares que, mesmo em condições ideais, necessitam de longos tempos para se movimentarem, os polímeros necessitam de taxas de resfriamento relativamente baixas para se tornarem vítreos, sendo esta geralmente da ordem de 10 K/s (MacMillan, 1979).

Os vidros mais comuns e atualmente mais estudados são os vidros cerâmicos (inorgânicos não-metálicos), formados principalmente por silicatos (Zanotto, 1991). Dentre estes, uma das classes historicamente mais utilizadas é a dos vidros soda-cal ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$), encontrados em janelas de edifícios, de carros e em muitas outras aplicações (Prado, 2000). Por ser de fácil obtenção e já ter sido vastamente estudado (Cardoso, 1988; Zanotto, 1988), este é o vidro utilizado na presente pesquisa.

A estrutura de um vidro encontra-se entre a de um arranjo cristalino e a de um líquido. Esta é relativamente mais organizada que a apresentada por um líquido de mesma composição, porém, esta não chega a apresentar ordem de longo alcance (daí a definição como material amorfo). O vidro tradicional obtido a partir de óxidos pode ser entendido como sendo formado, basicamente, por duas classes de compostos: os formadores de rede e os modificadores de rede (MacMillan, 1979). Os formadores de rede formam a base do vidro (na maioria dos casos, a sílica). Pode-se pensar na sílica como formadora da matriz do vidro, pois estão sempre em grandes porcentagens e ligam-se entre si formando estruturas tridimensionais. Os compostos modificadores de rede são aqueles que quebram as ligações entre os formadores de rede da matriz, alterando a natureza das novas ligações formadas e conferindo, assim, novas propriedades ao material. São esses compostos, modificadores de rede, que facilitam a formação dos vidros ao, por exemplo, diminuírem a temperatura de trabalho, a temperatura de formação de líquido no sistema, que pela baixa temperatura, por sua vez, resulta em um líquido viscoso e facilmente congelável no estado sólido sem cristalização. No caso do sistema soda-cal-sílica, a soda e a cal são modificadores de rede, enquanto a sílica é considerada como formadora de rede.

Para um entendimento da habilidade de formação de vidros a partir de óxidos, foram formuladas quatro regras gerais, conhecidas como regras de Zachariasen, devido ao nome de seu autor, que explicam quais estruturas tendem a formar vidros (Zachariasen, 1932). As regras são:

1. um átomo de oxigênio deve estar ligado a não mais que dois átomos formadores de rede;
2. o número de coordenação dos átomos formadores de rede deve ser pequeno;
3. os poliedros de oxigênio ao redor dos cátions formadores de rede devem compartilhar apenas os vértices entre si, não arestas nem faces;
4. os poliedros devem estar ligados em uma rede tridimensional.

Essas regras permitiram um grande avanço na pesquisa de novos vidros e a partir delas podem-se destacar os seguintes óxidos como bons formadores de vidros: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , P_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 (Zachariasen, 1932).

De forma mais moderna, pode-se resumir, de maneira simplificada e prática, os fatores que favorecem a formação de vidros:

1. não existência de locais preferenciais para nucleação heterogênea (trincas, poros, superfícies, impurezas ou outras áreas energeticamente favoráveis);
2. alta energia de interface cristal-líquido, que reduza a taxa de nucleação;
3. baixa taxa de crescimento de cristais.

Em sistemas multicomponentes, é comum observar que a formação de vidros é facilitada pela existência de um “eutético profundo”, pois os líquidos a baixas temperaturas apresentam maior viscosidade. Uma baixa entropia de fusão também favorece a formação de vidros, pois quanto menor a entropia, mais próximo do equilíbrio o vidro formado se encontrará e menor será a força motriz para cristalização (MacMillan, 1979).

Termodinamicamente, um vidro pode ser considerado como um material em equilíbrio metaestável. Portanto, sua formação ocorre fora do equilíbrio, ou seja, depende da cinética das transformações envolvidas. De maneira mais refinada, pode-se definir vidros como materiais que passaram pelo fenômeno da transição vítrea no resfriamento sem cristalização.

Em um gráfico do volume específico em função da temperatura (Figura 1), por exemplo, pode-se observar esquematicamente que, durante o resfriamento, na temperatura de fusão (T_m) o material sofre uma grande mudança de volume devido à cristalização, no equilíbrio (caminho ABC na Fig. 1). Esse é um processo exotérmico e a temperatura se mantém constante até o fim da transformação de fase. Esse fenômeno é comumente observado ao se solidificar a maioria dos materiais. A solidificação ou cristalização é regida por um mecanismo de relaxação estrutural, ou seja, com o resfriamento a estrutura do material se ajusta a uma dada taxa à estrutura estável à temperatura correspondente. Quanto mais baixa a temperatura, maior a viscosidade e, conseqüentemente, menor a taxa de relaxamento. Caso a taxa de resfriamento seja rápida o suficiente, ou seja, maior que a taxa de relaxamento (caminho AD na Fig. 1), a estrutura do material não alcança a estrutura de equilíbrio da temperatura em questão. Se a alta taxa de resfriamento for mantida, em temperaturas relativamente baixas, quando não houver mais energia para o movimento

atômico ou molecular para cristalização, o material permanecerá indefinidamente em um estado fora do equilíbrio. Tem-se então um vidro. Este estado se encontra no resfriamento após uma faixa crítica de temperaturas, onde um atraso estrutural é observado em relação à estrutura de equilíbrio correspondente, caracterizada pela temperatura limite da transformação chamada de transição vítrea (T_g). Esta temperatura é convencionalmente tomada na intersecção das tangentes às linhas de volume específico por temperatura do vidro e do líquido, por exemplo, antes e após a transição vítrea, como pode ser observado no gráfico da Figura 1. A linha AD apresenta, então, a formação do vidro. Caso o vidro seja reaquecido acima de sua T_g e abaixo de sua T_m , e mantido nessa temperatura por tempo suficiente, sua estrutura se rearranjará por um processo de nucleação e crescimento de cristais em um estado cristalino. Esse fenômeno é utilizado para a fabricação de vitrocerâmicas.

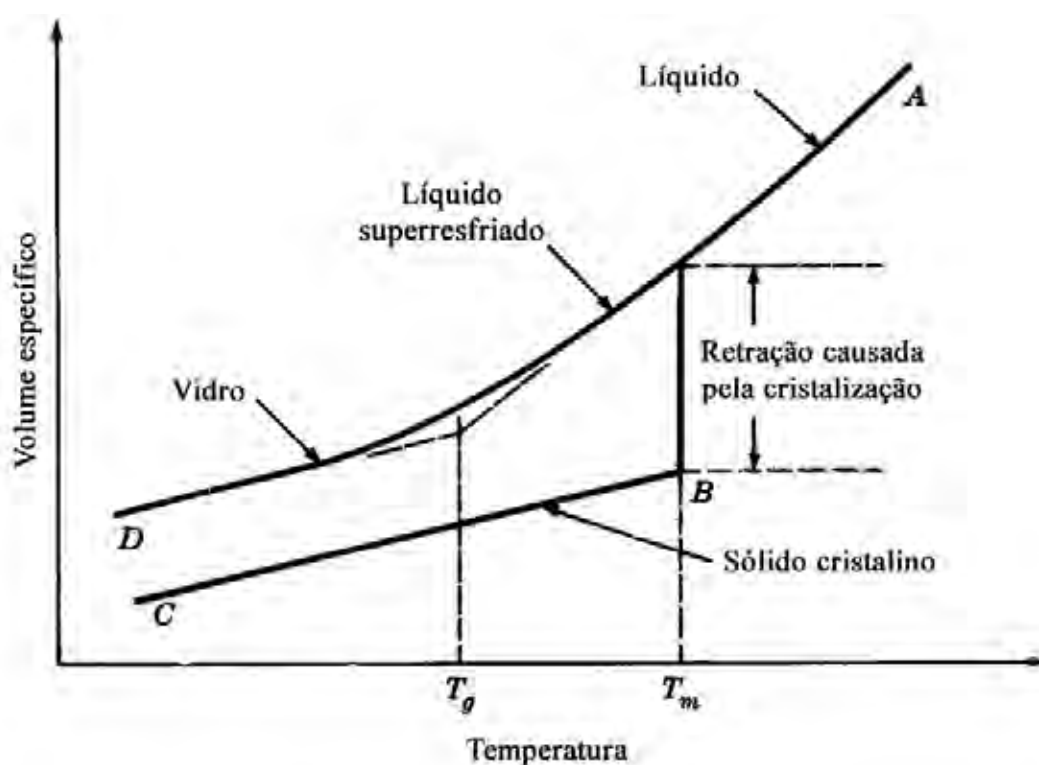


Figura 1 – Gráfico esquemático do volume específico pela temperatura (Prado, 2005).

Vitrocerâmicas são cerâmicas obtidas a partir da cristalização controlada de vidros. A nucleação dos cristais, que corresponde ao estágio inicial da organização dos átomos ou moléculas em pequenos clusters cristalinos, pode ser homogênea ou heterogênea. A

nucleação é homogênea quando os núcleos se formam através do agrupamento de átomos ou moléculas do próprio material, por todo o volume do mesmo, sem que haja locais preferenciais para tal agrupamento. Por outro lado, a nucleação heterogênea ocorre em regiões energeticamente mais favoráveis do material, tais como na superfície e sobre defeitos ou impurezas. Apenas algumas composições formadoras de vidro apresentam nucleação homogênea, na prática. Para as demais, para induzir a cristalização no volume é necessário adicionar compostos catalisadores, chamados agentes de nucleação. Como a superfície do vidro é um local onde a energia livre é maior em relação ao volume, a cristalização sempre ocorre preferencialmente nessa região (MacMillan, 1979).

Devido à possibilidade de se obter uma série de materiais com diferentes e interessantes propriedades, as vitrocerâmicas podem ser utilizadas para diversas aplicações, das quais podem-se destacar o uso em espelhos para telescópios, painéis de uso doméstico de baixo coeficiente de expansão térmica e, conseqüentemente, alta resistência a choques térmicos, substratos para discos rígidos de computadores e superfícies de aquecimento para fogões elétricos, dentre outras (Panhorst, 1997).

As vitrocerâmicas podem ser obtidas, basicamente, por dois processos: pela cristalização no volume (Panhorst, 1997; MacMillan, 1979) e por sinterização (Prado, 2005). Pela cristalização no volume, artigos de vidro fabricados já no formato final para utilização são submetidos a tratamentos de cristalização controlada, visando a obtenção de vitrocerâmicas. A grande maioria dos vidros, no entanto, não cristaliza facilmente no volume, por não apresentar nucleação homogênea. Quando é interessante promover a cristalização dispersa por todo o volume do material, agentes de nucleação são adicionados à composição do vidro, aonde os cristais irão posteriormente se desenvolver. Como para cada composição é necessário encontrar um agente de nucleação específico, com frequência esse método torna-se de difícil aplicação.

Alternativamente, a sinterização e a posterior cristalização de vidros em pó possibilitam sempre obter vitrocerâmicas com cristais no volume, devido à nucleação heterogênea na superfície das partículas em um compacto. A sinterização de vidros ocorre por fluxo viscoso com simultânea cristalização superficial das partículas. Entretanto, a cristalização superficial pode limitar o processo de sinterização e densificação. Tanto a cinética de sinterização por fluxo viscoso como a de cristalização superficial das partículas

precisa ser conhecida e controlada para a obtenção de vitrocerâmicas por esse processo. Diversos modelos que visam descrever a cinética da sinterização e cristalização de vidros são conhecidos, dentre tais modelos podem-se destacar os modelos de Clusters (Prado, 2000; Prado, 2002) de sinterização de partículas de vidros com cristalização concorrente e o de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) (Kolmogorov, 1937; Johnson, 1939; Avrami, 1939-1941) de cinética de transformação de fases.

O processo de sinterização e cristalização de vidros é interessante para a fabricação de vitrocerâmicas porosas, que podem encontrar aplicações em filtros, materiais com propriedades bactericidas, bioimplantes e como suportes catalíticos e de enzimas (Hosono, 1995; Kasuga, 1997; Bobkova, 2000). A porosidade pode ser obtida pela limitação da densificação através da interrupção da sinterização por fluxo viscoso ou pela utilização de aditivos geradores de poros ou pré-formas porosas. A utilização de precursores vítreos para a obtenção de cerâmicas é interessante, pois parte de materiais bastante homogêneos, quando comparados às misturas de matérias-primas típicas de cerâmicas tradicionais. Além disso, a evolução das fases cristalinas e do vidro residual pode ser intimamente acompanhada e mesmo projetada pela escolha da composição do vidro e do controle do tratamento térmico de cristalização.

1.1 Objetivo

O objetivo da presente pesquisa é estudar o processo de consolidação com amidos para conformação de compactos de vidros, para posterior sinterização e cristalização, obtendo-se, assim, vitrocerâmicas sinterizadas porosas.

Para se atingir tal objetivo será necessário determinar 1) as variáveis controladoras do processo de conformação de compactos de vidro de janela, em pó, através da consolidação com amidos; e 2) os níveis efetivos e os limites das variáveis do processo para produção de vitrocerâmicas sinterizadas com diferentes níveis de porosidade.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Para o desenvolvimento do processo de conformação de vidros em pó por consolidação com amidos, foi utilizado um vidro plano comercial no sistema soda-cal-sílica, de janela, tipo *float*, fabricado pela empresa Pilkington, com 3 mm de espessura.

2.2 Métodos

2.2.1 Britagem

Para a britagem do vidro, placas com dimensões aproximadas de 10 cm x 3 cm foram submetidas a choques térmicos, tendo sido aquecidas em um forno elétrico EDG modelo F-1800 a 650 °C, por 15 minutos e, em seguida, mergulhadas em água à temperatura ambiente. Esse método produziu trincas em todo o vidro, que foi então facilmente britado com a ajuda de um pistilo em um almofariz de porcelana de laboratório.

2.2.2 Moagem

Para a moagem, os fragmentos obtidos com a britagem foram colocados junto com esferas de alumina em um recipiente de porcelana dura e então submetidos à rotação excêntrica, em um moinho BP, por 30 minutos. Assim foi obtido um pó fino de vidro.

2.2.3 Peneiramento

O pó de vidro foi então colocado em um conjunto de quatro peneiras granulométricas de malha de aço inoxidável (Solotest), empilhadas na seguinte ordem (mesh): 100 (150 μm), 150 (106 μm), 200 (75 μm) e 270 (53 μm) (a de maior abertura no topo). Esse sistema foi colocado sobre uma mesa vibratória Bertel, onde foi deixado por 15 minutos em nível de vibração 5.

Após a vibração, um pincel macio foi passado sobre o pó em cada peneira para auxiliar a separação das partículas nos tamanhos correspondentes. Uma alternativa para auxiliar a separação seria aumentar o tempo de vibração, mas esse método foi preterido, pois, ao ser vibrado, o pó de vidro seco se agrega em pelotas, impedindo a separação granulométrica efetiva. Após a separação, as diferentes faixas granulométricas obtidas foram pesadas. Após a separação, a fração com a maior quantidade de massa retida, foi escolhida para a preparação de suspensões com o pó resultante.

2.2.4 Obtenção das barbonitas

Diferentes quantidades de amido (entre 40 e 60% do volume sólido total) e pó de vidro foram pesadas em uma balança Marte, modelo AL 200, misturadas a diferentes quantidades de água para obtenção de barbotinas, com diferentes concentrações de sólidos (pó de vidro + amido, em relação à quantidade de água), que foram então homogeneizadas por 10 minutos utilizando-se um agitador de suspensões Metrohm, tipo E381. As barbotinas resultantes foram vertidas em moldes cilíndricos de polietileno de alta densidade, de 30 mm de diâmetro por 48 mm de altura, com tampa, posteriormente fechados e colocados em uma estufa Odontobrás, modelo EL 1.1, aquecidos até a temperatura de gelatinização do amido, entre 60 a 80 °C, e deixados nessa temperatura por até duas horas.

Os moldes foram então retirados da estufa e resfriados à temperatura ambiente, abertos e recolocados na estufa para secagem a uma temperatura média de 70 °C, por tempos que variaram de 15 a 24 horas. Após a secagem, os compactos foram retirados dos moldes

sem dificuldade, devido à contração causada pela secagem, e colocados em um forno elétrico EDG F-1800 para sinterização. O procedimento para obtenção das vitrocerâmicas seguiu o descrito por Gouvêa (2007) para alumina, que inclui: preparação da barbotina pela mistura de amido, alumina e defloculante; vertimento da barbotina em moldes posteriormente tampados para que não haja perda de água durante a gelatinização; gelatinização do amido em estufa com temperatura entre 60 e 80 °C, por 2 h; resfriamento do material gelatinizado à temperatura ambiente; secagem, com o molde aberto, na estufa, em aproximadamente 115 °C por 2 h; pré-sinterização a 1100 °C, com aquecimento a 3 °C/min e patamar de 1 h; e sinterização a 1450 °C, com taxa de 3 °C/min e patamar de 1 h. O método foi adaptado para vidros, como será discutido adiante.

2.2.5 Viscosímetro Brookfield

Foram realizadas tentativas de medida de viscosidade das suspensões contendo vidro particulado utilizando-se um viscosímetro Brookfield com sistema de aquecimento, modelo RVDV-II+P, variando a taxa de rotação e a temperatura.

2.2.6 Teste de sedimentação

Testes de sedimentação foram realizados visando encontrar a quantidade de defloculante necessária para dispersar as partículas de vidro e mantê-las em suspensão na barbotina. Para isso foram misturados 5 g de pó de vidro com tamanhos de partícula da ordem de 25 µm com 5 mL de água em sete tubos de ensaio, e defloculantes foram adicionados a essas suspensões em diferentes porcentagens (0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1,6, 3,2 e 6,4, em % massa). As suspensões foram então agitadas por 30 segundos e colocadas em um banho de ultrassom por mais 15 minutos. As soluções preparadas foram deixadas em repouso por 24 h. A avaliação foi visual.

Após os ensaios iniciais descritos anteriormente, um novo lote de pó de vidro foi obtido, por meio de moagem em um moinho de jarros Solab SL-35, em um jarro com

capacidade de 2 litros e bolas de alumina. Após uma moagem por 24 h, o pó obtido foi peneirado em uma peneira com mesh 100 (150 μm) e esse pó foi utilizado ao longo do restante deste trabalho.

Um novo ensaio de sedimentação foi realizado com as barbotinas após mistura do pó de vidro com a água em um moinho de bolas excêntrico por 2 h, adição do amido e nova mistura na suspensão no moinho excêntrico, durante 5 minutos. A avaliação, neste caso, também foi visual.

2.2.7 Análise termogravimétrica

Testes de análise termogravimétrica também foram realizados, em um equipamento (Solab SL-35). Foram realizados ensaios isotérmicos e dinâmicos, para avaliação da retirada do amido das peças conformadas. Três ensaios dinâmicos de 25 a 500°C com taxas de aquecimento de 2°C/min, 5°C/min e 10°C/min, e um isotérmico (inicialmente de 25 a 500°C/min, com taxa de aquecimento de 10°C/min) mantido por 6 horas a 500°C.

3 Resultados e Discussão

Foram realizadas tentativas de obtenção de vitrocerâmicas sinterizadas pelo processo de conformação por consolidação com amidos, cujos resultados são discutidos à seguir.

3.1 Preparação inicial das amostras

As amostras recebidas na forma de placas de aproximadamente 10 cm x 3 cm, não puderam ser colocadas diretamente no moinho de bolas excêntrico, devido às pequenas dimensões do recipiente disponível. Por esse motivo, tais placas foram submetidas a um choque térmico controlado para cominuição preliminar. Foram testadas diferentes temperaturas de choque térmico sendo estas a 500, 550, 600, 650 e 700 °C, e diferentes tempos de aquecimento: 5 a 20 min. A condição mais adequada de tempo e temperatura encontrada para este procedimento foi de 15 min a 650 °C, uma vez que temperaturas maiores amolecem o vidro e tempos maiores não alteram significativamente o resultado, pois devido às dimensões relativamente pequenas das peças em 15 min as mesmas já se encontravam em equilíbrio térmico com o forno. Após o choque térmico, a britagem pôde ser feita facilmente com o auxílio de um pistilo e um almofariz cerâmico de laboratório, e o vidro pôde então ser moído.

As massas das frações resultantes após o processo de moagem em moinho excêntrico e separação granulométrica entre peneiras são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Teor retido em massa da separação granulométrica em peneiras

Peneira (mesh)	Teor retido (% massa)
100	0
150	43
200	33
270	15
Fundo	9

A fração entre as malhas 100 e 150 mesh e a faixa granulométrica com a maior quantidade de massa retida, foram escolhidas para a preparação de suspensões nos experimentos preliminares, sendo estes realizados com os objetivos de: familiarização com os procedimentos de laboratório; detectar as variáveis importantes para a pesquisa e avaliar as possibilidades de variação da porosidade de vitrocerâmicas com o método adotado.

Desta maneira, cinco experimentos foram realizados de acordo com os parâmetros indicados na Tabela 2.

Tabela 2: Testes preliminares

parâmetro \ experimento	I	II	III	IV	V
% sólidos (vol.)	45,8	60,0	60,0	45,8	45,8
Temperatura de gelatinização (°C)	65-75	75	75	70	70
Tempo de gelatinização (h)	1,5	2	2	1,5	1,5
Temperatura de secagem (°C)	65-75	90	60	100	100
Tempo de secagem (h)	15,5	16	18	24	24
Temperatura de sinterização (°C)	800	800	700	750	500
Taxa de aquecimento (°C/min)	3	3	3	1	3
Tempo de sinterização (h)	1	2	3	2	5

3.2 Conformação por consolidação

O método de conformação por consolidação com amidos foi adaptado para a obtenção de vitrocerâmicas. Os resultados preliminares mostraram que não é necessária uma pré-sinterização, pois o vidro comercial, na granulometria utilizada, já se sinteriza a aproximadamente 800 °C.

A partir dos experimentos anteriormente apresentados, foram obtidas cinco vitrocerâmicas de características muito diferentes, como apresentado na Figura 2. Como pode ser observado, o experimento I (Figura 2a) resultou em uma distribuição pouco uniforme de poros relativamente grandes, visíveis a olho nu, baixa densidade relativa do material e a superfície fechada. As amostras colapsaram pelo próprio peso. Além disso, o interior negro indicou a degradação do amido em atmosfera pobre em oxigênio, devido ao fechamento dos poros antes da eliminação completa do mesmo.

O Experimento II (Figuras 2b e 2c) resultou em materiais mais densos e com baixa porosidade em relação às amostras anteriores (Figura 2b), superfícies mais lisas e de aspecto porcelanizado (Figura 2c), e eliminação completa do amido, deixando o interior das amostras claro. Também se notou heterogeneidade na distribuição dos poros no interior do material.

O Experimento III (Figura 2d) resultou em estados avançados de densificação, pouca porosidade visível a olho nu e pouca cristalização, provavelmente devido à temperatura de sinterização utilizada ter sido mais baixa.

O Experimento IV (Figura 2e) resultou em materiais muito densos, poucos poros visíveis a olho nu e uma superfície lisa com aspecto porcelanizado.

Finalmente, o Experimento V (Figura 2f) resultou em amostras que não chegaram a sinterizar, devido à baixa temperatura a que foram expostas (500 °C). Mesmo após 5 horas a 500 °C o amido não foi removido por completo, como pode ser observado na amostra fraturada (Figura 2f), onde ainda há uma pequena porção enegrecida no centro da peça, como resultado da queima incompleta do amido.

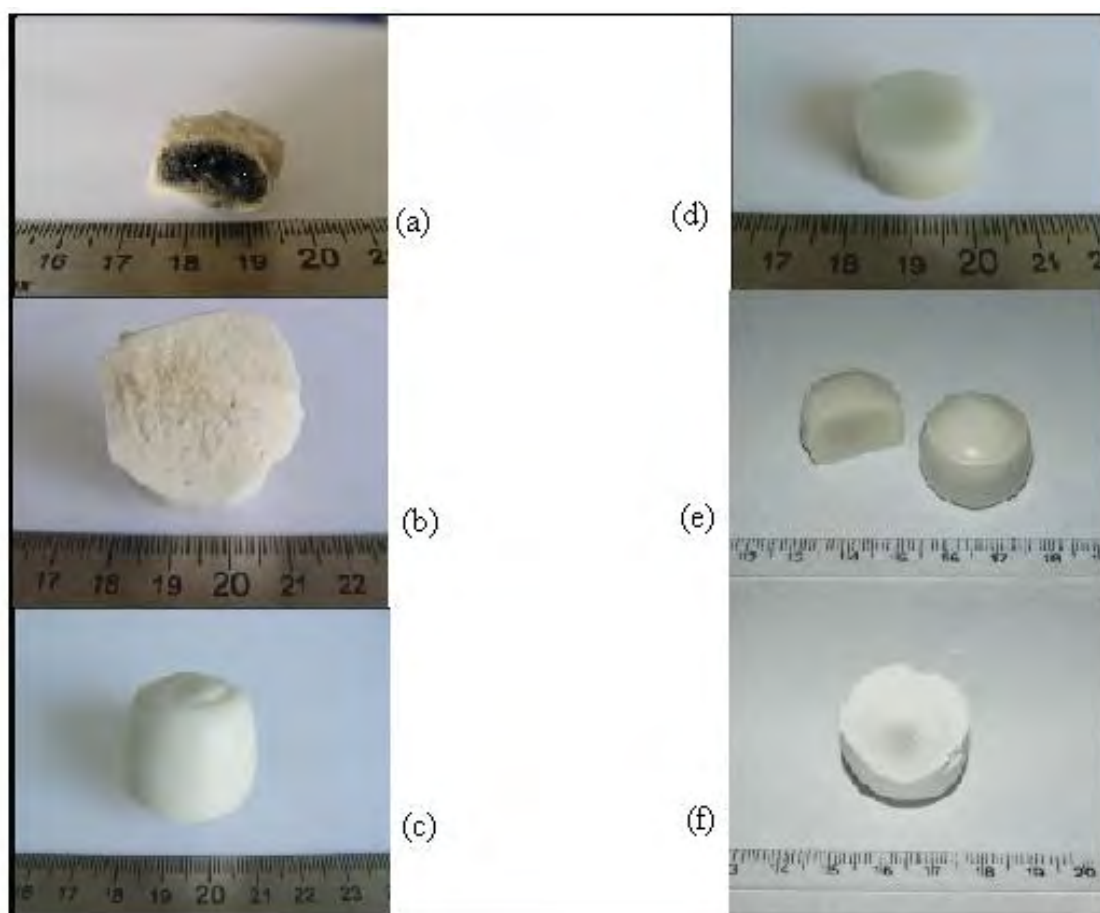


Figura 2: Amostras resultantes de diferentes barbotinas e diferentes tratamentos de gelatinização e sinterização. a) distribuição pouco uniforme de poros relativamente grandes, baixa densidade relativa do material e a superfície fechada. b) materiais mais densos e com baixa porosidade em relação às amostras anteriores. c) superfícies mais lisas e de aspecto porcelanizado. d) estados avançados de densificação, pouca porosidade e pouca cristalização. e) materiais muito densos, poucos poros e uma superfície lisa com aspecto porcelanizado. f) as amostras que não chegaram a sinterizar.

O método descrito por Gouvêa (2007) para a sinterização de cerâmicas utilizando a conformação por consolidação com amidos foi adaptado para a obtenção de vitrocerâmicas a partir do vidro adotado. Para cerâmicas à base de Al_2O_3 , para as quais o método foi desenvolvido, as temperaturas de pré-sinterização e sinterização são muito superiores às necessárias para a decomposição e remoção do amido das peças na forma de gás, CO e CO_2 , permitindo assim a total remoção do mesmo. No presente trabalho, mesmo após 5 h a 500°C havia amido retido na peça (detectado pela cor escura na peça mostrada na Figura 2f). A temperatura de retirada do amido não pode ser aumentada acima de 600°C , aproximadamente, pois o vidro sinteriza-se a partir dessa faixa de temperatura, fazendo com

que os poros interconectados da peça gradualmente se fechem devido ao fluxo viscoso, impedindo assim sua queima total.

Para a conformação por consolidação com amidos foram inicialmente utilizados moldes de polietileno de alta densidade com tampa (recipientes populares de filmes fotográficos adaptados). As amostras foram inicialmente deixadas no recipiente fechado na estufa, para gelatinização do amido. Posteriormente, a tampa foi retirada do recipiente e as amostras deixadas secar no interior da estufa. Como há uma grande retração do material durante a secagem, as peças puderam ser facilmente retiradas dos moldes. No entanto, trincas cônicas foram observadas nas amostras, provavelmente como resultado de secagem heterogênea das mesmas no tubo de polietileno (Figura 2f).

Uma hipótese para a causa do trincamento é a secagem iniciar-se a partir do topo e da superfície lateral das amostras, deixando tais superfícies rígidas, que não mais podem contrair, mas o volume úmido continua retraindo, o que faz surgirem tensões mecânicas na peça, causando empenamentos e trincas. Para evitar a heterogeneidade da secagem, foram projetados e confeccionados, para o desenvolvimento deste trabalho, moldes cilíndricos desmontáveis (Figura 3). Esses moldes permitiram que as peças fossem desmoldadas antes da secagem e secas fora do molde.



Figura 3 – molde cilíndrico desmontável (feito a partir de um tubo de filme fotográfico, nas mesmas dimensões).

Uma nova peça foi então fabricada seguindo o procedimento descrito anteriormente, ou seja, mistura do pó de vidro com o amido, colocação da mistura no molde e gelatinização com o molde tampado por 2 h a aproximadamente 70 °C. Após a gelatinização a peça

apresentou aspecto borrachoso, devido ao estado de gel do amido, e ficou aderida ao molde. Além disso, observou-se que as partículas de vidro concentraram-se em partes da peça, enquanto que o amido segregou principalmente para o topo e a superfície da amostra.

Após a secagem ao ar, a peça resultante apresentou-se fraturada e com aspecto grosseiro. Com isso pode-se perceber que, provavelmente, os resultados grosseiros obtidos anteriormente após a secagem foram mascarados pela etapa posterior de sinterização.

Assim, duas possíveis causas de segregação necessitaram serem testadas: 1) a segregação causada pela própria gelatinização do amido; e 2) a segregação devido à instabilidade da barbotina, que causaria sedimentação antes da gelatinização.

A medida da viscosidade das barbotinas em função da temperatura foi considerada para estudar a cinética de gelatinização e, com isso, serem determinados os melhores parâmetros para essa etapa do processo. No entanto, a viscosidade da barbotina durante o processo de gelatinização aumentou acima do limite de medida do equipamento disponível.

Um teste de sedimentação foi então considerado como possibilidade simples de se avaliar a estabilidade da barbotina antes da gelatinização.

3.3 Testes de sedimentação

Testes de sedimentação foram realizados para avaliar a eficiência dos defloculantes utilizados e encontrar suas quantidades ótimas aproximadas, para obtenção de barbotinas estáveis usando o vidro do sistema soda-cal-sílica em pó. Foram testados dois defloculantes comerciais: DISPERLAN 300 e POLYMIN SK SA, porém nenhum permitiu uma estabilização efetiva da barbotina, ocorrendo sempre a sedimentação do vidro, como pode ser observado na Figura 4 (para o caso do Polymin SK SA – os resultados utilizando DISPERLAN foram similares ou piores).

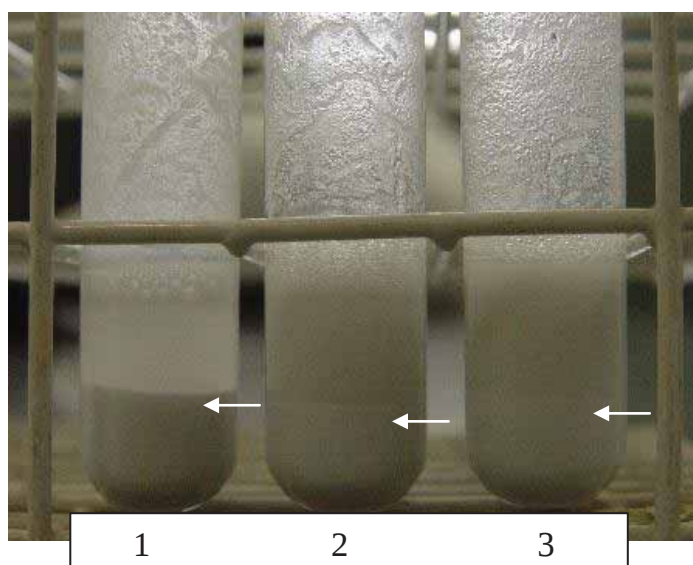


Figura 4: Testes de sedimentação com defloculante POLYMIN SK SA, após 30 min (0,1, 0,8 e 6,4% de defloculante, em massa, 1, 2 e 3, respectivamente). Nível da sedimentação mostrado pelas setas.

Após a realização destes experimentos, concluiu-se que o Disperlan 300 não deflocula o pó de vidro nas condições ensaiadas, bem como notou-se que o aumento na concentração de Polymin SK SA resulta em uma melhor estabilidade da barbotina, embora somente em proporções a princípio muito elevadas (acima de 6% em massa), como mostra a Figura 4.

Para explicar este fenômeno, existem três hipóteses:

- o defloculante não foi homogeneamente adsorvido nas partículas de vidro, relativamente grossas, devido a alguma deficiência da etapa de mistura;
- as partículas de vidro usadas são muito grandes, o que dificulta a formação de uma solução coloidal e, conseqüentemente, a ação de defloculantes;
- os defloculantes utilizados não são adequados para partículas vítreas do sistema em questão.

Métodos de obtenção de vitrocerâmicas sinterizadas a partir de suspensões têm sido estudados, entre eles a colagem de barbotinas (*slip-casting*) (Camerucci, 1998; Mei, 2001; Mei, 2003) e de fitas (*tape-casting*) (Mei, 2002; Mei 2004; Mei, 2006; Ozel, 2008). Esse último vem sendo utilizado, principalmente, para aplicações eletrônicas, pois podem ser

obtidas vitrocerâmicas com baixas constantes dielétricas e baixos coeficientes de dilatação térmica, ideais para o uso como isolantes elétricos. Foi constatado nos artigos citados anteriormente que a estabilização das barbotinas, de primordial importância para ambos os métodos, deve levar em consideração a concentração dos sólidos, o tamanho das partículas em suspensão, o pH da solução e a adição de defloculantes, adição esta que normalmente acarreta uma mudança no pH da solução, que necessita ser cuidadosamente controlado.

Pós finos, cerâmicos ou vítreos, quando suspensos em líquidos, tendem a formar agregados devido a forças de Van der Waals (Oliveira, 2000). Essas forças, que surgem entre as partículas atraindo-as umas às outras, precisam ser sobrepujadas por forças de repulsão para se dispersar o material particulado. A repulsão entre partículas pode ser obtida adicionando-se quantidades adequadas de defloculantes à solução. Sabe-se que a estabilização pode ser atingida por dois mecanismos: eletrostático e estérico. A estabilização eletrostática surge quando as partículas suspensas têm uma carga elétrica superficial de mesmo sinal e magnitude suficiente para a repulsão entre as partículas, enquanto a estabilização estérica resulta da adsorção de polímeros na superfície das partículas, o que impede, mecanicamente, a aproximação entre elas. Alguns tipos de defloculantes atuam com ambos mecanismos simultaneamente, e é difícil identificar qual o dominante; nesses casos, utiliza-se o termo “estabilização eletro-estérica”. As diferenças entre os mecanismos de funcionamento dos defloculantes e a sua relação com o pH da solução explicam a diversidade de comportamento de suspensões de partículas como alumina ou vítreas.

Mesmo que a adição e a escolha de defloculantes seja o tema mais estudado nos artigos citados anteriormente, a concentração dos sólidos tem também grande influência na estabilidade e viscosidade da barbotina, assim como o tamanho das partículas e a distribuição granulométrica do pó utilizado são de grande importâncias, sendo estes assuntos complexos a serem analisados.

Existem métodos sofisticados de análise para o estudo da adsorção de defloculantes às partículas. A espectroscopia ultravioleta pode ser usada para quantificar a adsorção do defloculante por partículas em uma barbotina (Camerucci, 1998). Este método consiste na medida do pico intrínseco do defloculante na solução via espectroscopia ultravioleta. Para isso, é realizada uma curva de calibração em água com diferentes concentrações de defloculante. A suspensão a ser analisada, após a mistura com o defloculante, é centrifugada

e o sobrenadante é analisado. Pela curva de calibração é possível saber quanto defloculante foi adsorvido pelo pó e, com isso, analisar se o mesmo foi efetivo.

Um moinho de jarros modelo SL-35 (Solab) adquirido pelo Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Guaratinguetá, foi então utilizado para uma moagem mais fina do pó cerâmico.

A literatura (Camerucci, 1998; Mei, 2001; Mei, 2002) sugere o Dolapix CE 64, um ácido polimetacrílico (PMAA) fabricado por Zschimmer & Schwarz, Alemanha, cujo peso molecular é de aproximadamente 300 g/mol, como defloculante para a obtenção de barbotinas de partículas de vidro com a composição da cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$).

Como não foi possível obter defloculantes especiais para a presente pesquisa, o método de fabricação das barbotinas foi alterado procurando-se obter suspensões mais homogêneas de partículas de vidro mais finas. O pó do vidro obtido da forma descrita acima foi misturado com água em um moinho de bolas excêntrico BP por 2 h, sem defloculantes. Após esse tempo, o amido foi adicionado e misturado à suspensão no mesmo moinho excêntrico por 5 min. Esse processo se mostrou melhor que o anterior, pois promoveu a estabilidade da barbotina (comprovada em novos testes de sedimentação). Entretanto, ao se adotar esse método, foi preciso diminuir a porcentagem de sólidos na barbotina, pois a mesma, após a mistura com o amido, apresentou um aspecto borrachoso mesmo sem gelatinização a quente impedindo, assim, sua conformação em moldes. Utilizou-se 40% de sólidos em massa ao invés dos 50% usados anteriormente. Já a porcentagem de amidos em relação à porcentagem total de sólidos passou de 60 para 40% esperando-se, com isso, construir uma microestrutura de partículas de vidro sinterizadas em torno de poros formados pela saída do amido, após a queima.

Este novo método se mostrou útil, pois garantiu a estabilidade da barbotina sem a necessidade de adição de defloculantes além do amido. É importante destacar que a mistura com amido deve ser processada rapidamente, para evitar a quebra dos grãos e posterior gelatinização simplesmente pela agitação mecânica.

O amido tem como característica a capacidade de formar gel em água, o que o torna um material com capacidade de ser utilizado como ligante e elemento formador de poros. O amido é constituído de dois polissacarídeos, sendo um de cadeia linear, a amilose, e outro de cadeia altamente ramificada, a amilopectina, que se encontram dentro de grãos. À

temperatura ambiente, esses grãos são insolúveis em água. Ao serem aquecidos (cada amido a temperaturas específicas) esses grãos gelatinizam, ou seja, absorvem água e intumescem. Após determinada temperatura, esses grãos se rompem, liberando a amilose e a amilopectina na solução que, ao polimerizarem, resultam em um gel que mantém a solução estável (Gouvea, 2007).

Utilizando essa nova técnica de obtenção de barbotinas, novos testes foram realizados, de acordo com o seguinte procedimento: preparo da barbotina como descrito acima, vertimento da mesma em moldes cilíndricos que, após fechados, foram levados a uma estufa a 70 °C por 1 a 2 h, para gelatinização. Os moldes foram, então, abertos e a secagem foi realizada em estufa a 100 °C por 24 h. Após a conformação das amostras à verde, as mesmas foram queimadas para retirada do amido e posteriormente sinterizadas e cristalizadas. Essas peças foram queimadas a 10 °C/min, até 750 °C, onde ficaram por 2 h.

Esta rota de processamento resultou em peças que se expandiam com a formação de macroporos, ou seja, cresciam descontroladamente e, desta forma, aumentavam em várias vezes seu volume inicial devido à expansão de gases formados e colapsavam sob o próprio peso, como pode ser observado na Figura 5(a).

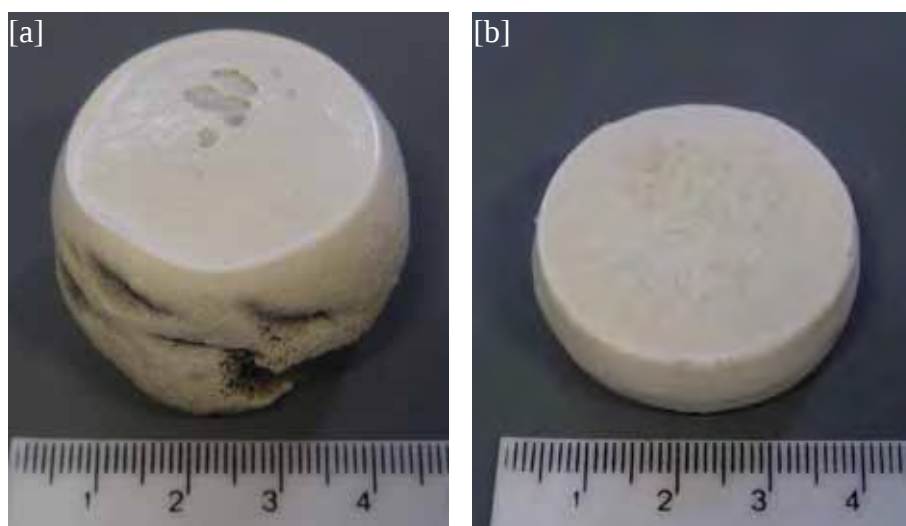


Figura 5: Amostras sinterizadas: (a) maior volume, colapsada; (b) menor volume.

Para verificar o efeito do volume na eliminação de gases, foram produzidas amostras menores (de aproximadamente 4 mL), que não colapsaram após a queima (Figura 5(b)). Apesar de ser um resultado interessante, a consolidação via gelatinização não é o método mais adequado para a obtenção de peças expandidas. Para isso, métodos que utilizam polímeros para a formação de uma emulsão são mais vantajosos (Colombo, 2006). Por esse motivo, tentou-se controlar melhor a saída do amido das peças, para a obtenção de uma estrutura de pó de vidro porosa após a saída do amido, que seria posteriormente sinterizada e cristalizada.

3.4 Análise termogravimétrica

Para analisar a retirada do amido das peças foram realizadas análises termogravimétricas (ATG) dinâmicas e isotérmicas (RB-3000, BP Engenharia), cujos resultados são mostrados nos gráficos 1 a 4, com suas respectivas amostras após a queima. Todas as análises foram processadas utilizando-se peças de 3 mL de volume, como mostra a Figura 6 [a]. Durante este processo, foi observado que as amostras utilizadas para ATG empenaram. Isso provavelmente se deve à secagem das peças ter sido realizada no interior do molde, que faz com que a secagem seja heterogênea, com a superfície secando antes e, por isso, retraindo mais que a base das peças.

Como esse efeito não afeta a concentração de sólidos nas peças, estas foram utilizadas para a análise térmica. Na tentativa de minimizar ou eliminar esse efeito, novas peças foram processadas (Figura 6 [b]), com a gelatinização mais longa (2 h) e secagem fora do molde. Essas peças não empenaram, mostrando que esse processamento resulta em uma secagem mais homogênea.

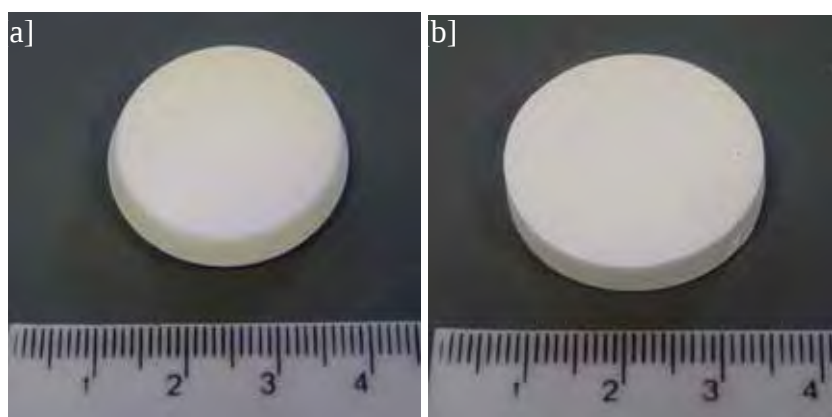


Figura 6: Amostras das cerâmicas: (a) peça utilizada para ATG, secas dentro do molde; (b) peça seca fora do molde.

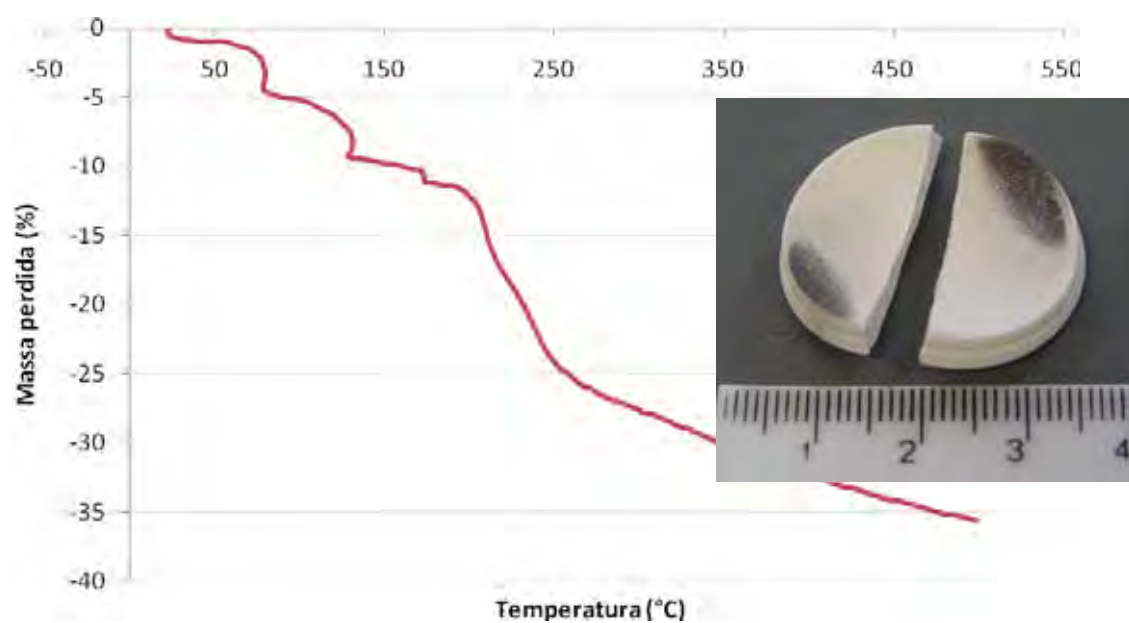


Figura 7: Gráfico 1 – ATG. 25 a 500 °C, 2 °C/min

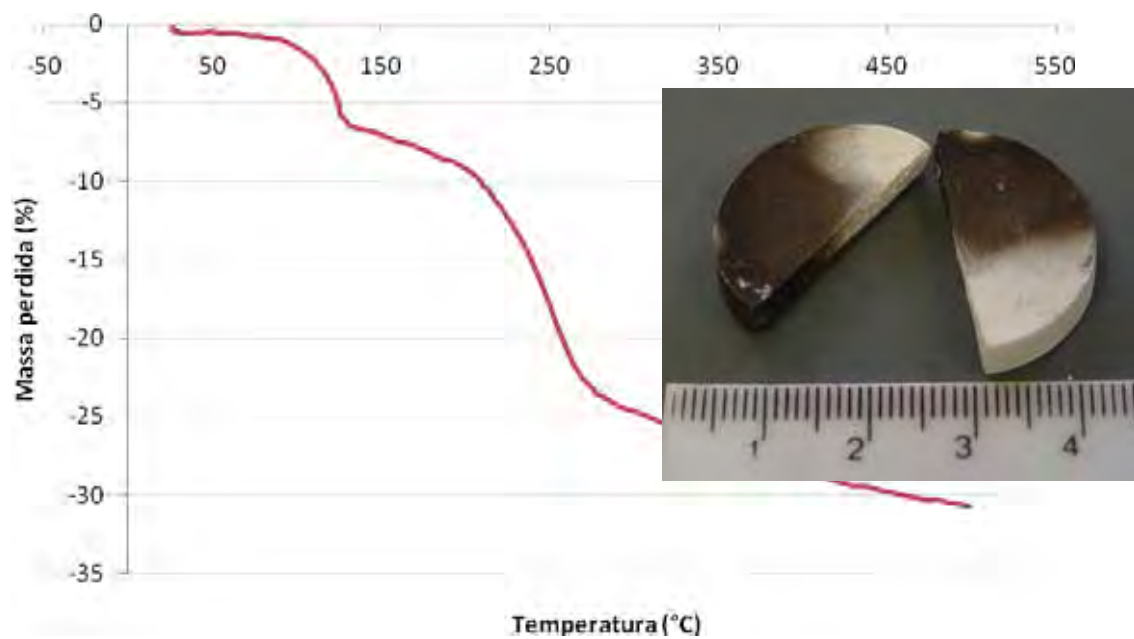


Figura 8: Gráfico 2 – ATG. 25 a 500°C, 5°C/min

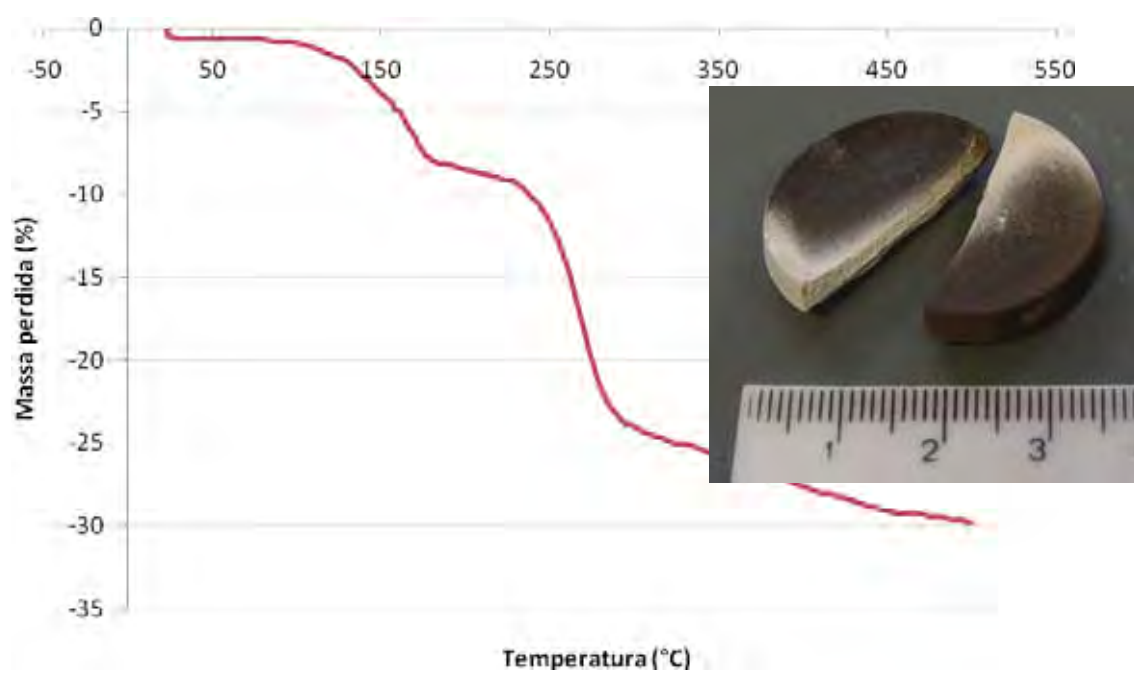


Figura 9: Gráfico 3 – ATG. 25 a 500 °C, 10 °C/min

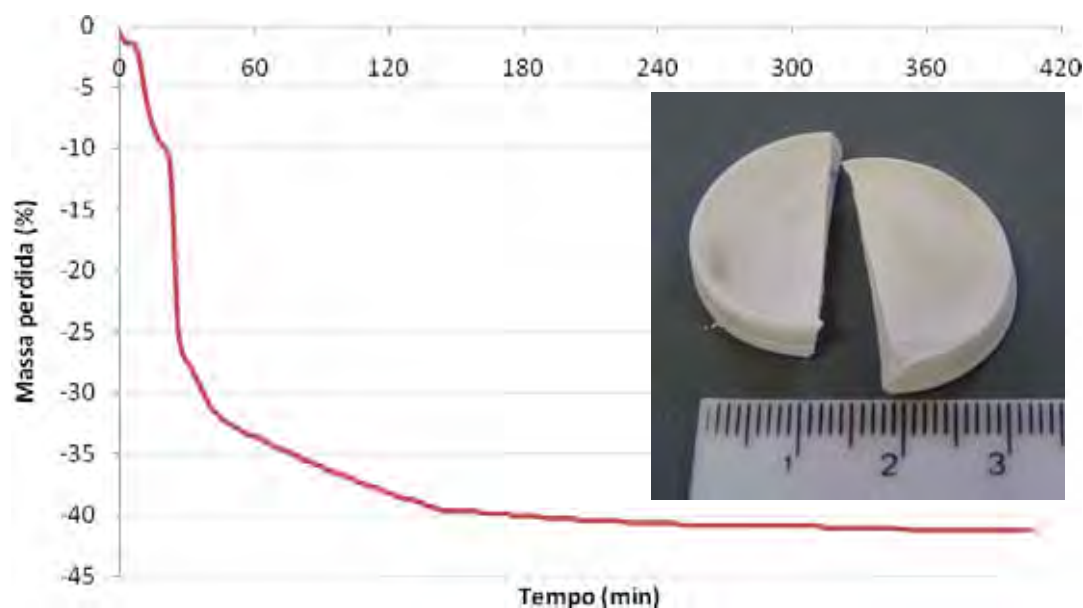


Figura 10: Gráfico 4 – ATG. 25 a 500°C, 10 °C/min; isotérmica em 500 °C, por 6 h

Os gráficos e as fotos mostram que amostras aquecidas a altas taxas de aquecimento (5 e 10°C/min) chegam a 500 °C ainda com amido residual nas peças. Mesmo a 2 °C/min, uma taxa razoavelmente baixa, ainda há um resíduo de amido nas peças após a queima até 500 °C. Por esse motivo, foi realizada uma análise térmica isotérmica. Após um aquecimento a 10 °C/min até 500 °C, as peças foram mantidas nessa temperatura por 6 h. Esta última análise mostrou que somente após aproximadamente 5 h a 500 °C o amido é completamente eliminado da peça, pois não se observa mais perda de massa considerável.

As fotos das amostras após as análises térmicas mostram que taxas mais lentas (2°C/min) permitem uma maior eliminação do amido resultando em peças mais claras. As amostras que foram submetidas a um ensaio isotérmico resultaram aparentemente livres de resíduos da decomposição do amido, o que pode também ser comprovado pelo patamar constante atingido pela curva de perda de massa no ATG (Gráfico 4).

As análises térmicas e os testes anteriores nos permitem traçar uma rota melhor para a produção de vitrocerâmicas porosas via conformação direta com amidos, da moagem à retirada do amido (veja itens abaixo). Estudos posteriores devem ser efetuados para otimizar a taxa e temperatura de sinterização e cristalização das vitrocerâmicas.

3.5 Definição das condições mais adequadas do processamento de vitrocerâmicas via conformação direta com amidos

A partir dos resultados encontrados anteriormente, pode-se concluir que o processamento mais adequado para a obtenção de vitrocerâmicas via conformação direta com amido, deve seguir as seguintes etapas:

- *Obtenção do pó de vidro*
 1. Placas de vidro de 3 mm de espessura cortadas em cacos de aproximadamente 10 x 10 cm aquecidas a 650 °C e submetidas a choque térmico por imersão em água à temperatura ambiente;
 2. Vidro resultante britado em almofariz e pistilo de porcelana de laboratório;
 3. Vidro em cacos de aproximadamente 0,5 cm de aresta moído a seco em um moinho de jarro e bolas de alumina por 24 h;
 4. Pó resultante peneirado e separado em partículas menores que 150 μm .
- *Obtenção da barbotina*
 1. Concentração de sólidos de 40% em volume, dos quais 60% vidro e 40% amido.
 2. Pó de vidro misturado com água em um moinho de bolas excêntrico BP por 2 h.
 3. Amido (fécula de batata) adicionado posteriormente e misturado também em moinho de bolas BP por 5 minutos.
 4. Barbotina vertida em moldes cilíndricos, em volumes entre 3 e 4 mL.
- *Gelatinização e secagem das peças*
 1. Moldes tampados, vedados e levados à estufa por 2 h a 70 °C, para gelatinização;
 2. Resfriamento das peças nos moldes abertos à temperatura ambiente;

3. Desmoldagem;
 4. Secagem à temperatura ambiente por 24 h.
- *Queima das peças à verde*
 1. Retirada do amido por aquecimento a 10 °C/min até 500 °C e 5 a 6 h de patamar;
 2. Obtenção de peças porosas de pó de vidro, livres de amido e prontas para sinterização e cristalização, para a obtenção de vitrocerâmicas.

4. Considerações finais

Os resultados obtidos demonstraram que a técnica de conformação por consolidação com amidos é flexível e promissora para a obtenção de vitrocerâmicas com diferentes níveis de porosidade e distribuições de tamanhos de poros.

Os defloculantes testados, embora indicados para pós cerâmicos, não apresentaram resultados satisfatórios em suspensões com pós de vidro, nas condições ensaiadas, portanto novos defloculantes e parâmetros de processo devem ser testados.

A estabilidade da barbotina é alcançada misturando-se o vidro com água e amido em um moinho de bolas excêntrico, sendo desnecessária a adição de defloculantes.

Pode-se traçar um procedimento para produção de barbotinas de vidro estáveis para a obtenção de vitrocerâmicas porosas via conformação direta com amidos, da moagem das placas de vidro plano à retirada do amido. Estudos posteriores são necessários para mostrar as melhores condições para a sinterização e cristalização do material para a finalidade desejada.

REFERÊNCIAS

- AVRAMI, M. 7, J. Chem. Phys, p. 1103, 1939.
- AVRAMI, M. 8, J. Chem. Phys, p. 212, 1940.
- AVRAMI, M. 9, J. Chem. Phys, p. 177, 1941.
- BOBKOVA, N M e ZAYATS, N I. **Porous glass-ceramic bio-implants**. 11-12, Glass and Ceramics, Vol. 57, 2000.
- CAMERUCCI, M. A., CAVALIERI, A. L. e MORENO, R. Slip casting of cordierite and cordierite-mullite materials. 18, **Journal of the European Ceramic Society**, pp. 2149-2157, 1998.
- CARDOSO, A V, Schwabe, W K e ZANOTTO, Edgar Dutra. Cristalização superficial em vidro do sistema $\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$, **Anais do 8º CBECIMAT**, pp. 414-417, 1998.
- COLOMBO, Paolo. **Conventional and novel processing methods for cellular ceramics**. 369, Phil. Trans. R. Soc. A, pp. 109–124, 2006.
- DOREMUS, R. H. **Glass science**. Nova York: John Wiley, 1994.
- FISH, G E. **Soft Magnetic Materials**. 6, Proceedings of the IEEE, Vol. 78, pp. 947-972. 1990.
- GOUVEA, Tessie Cruz. **Monitoramento por microscopia óptica e processamento digital de imagens do processo de conformação direta por consolidação com amidos comerciais**. [Tese de Doutorado]. Guaratinguetá, SP: UNESP, 2007.
- HOSONO, H e Abe, Y. Porous glass-ceramics composed of a titanium phosphate crystal skeleton: A review. 190, **Journal of Non-Crystalline Solids**, pp. 185-197, 1995.
- JOHNSON, W A e MEHL, R F. 135, **Trans. AIME**, p. 416, 1939.
- KASUGA, T, KUME, H e ABE, Y. Porous glass-ceramics with bacteriostatic properties in silver-containing titanium phosphates: control of release of silver ions from glass-ceramics into aqueous solution. 3, **Journal of the American Ceramics Society**, Vol. 80, pp. 777-780, 1997.
- KIVELSON, Steven A e TARJUS, Gilles. In search of a theory of supercooled liquids. **Nature Materials**, Vol. 7, Novembro de 2008.

KOLMOGOROV. 1, A. Izv. Acad. Sci. URSS Ser. Math., p. 355, 1937.

LANGER, James. The misterious glass transition. **Physics Today**, Fevereiro de 2007.

MACMILLAN, Peter Willian. Glass ceramics. **Londres: Academic Press**, 1979.

MEI, Sen, Yang, Juan e FERREIRA, José M. F. Comparison of dispersants performance in slip casting of cordierite-based glass-ceramics. 29, **Ceramics International**, pp. 785-791, 2003.

MEI, Sen, et al. Aqueous tape casting processing of low dielectric constant cordierite-based glass-ceramics—selection of binder. 26, **Journal of the European Ceramic Society**, pp. 67-71, 2006.

MEI, Sen, Yang, Juan e FERREIRA, José M. F. Effect of Dispersant Concentration on Slip Casting of Cordierite-Based Glass Ceramics. 241, **Journal of Colloid and Interface Science**, pp. 417-421, 2001.

MEI, Sen, et al. Optimisation of parameters for aqueous tape-casting of cordierite-based glass ceramics by Taguchi method. A334, **Materials Science and Engineering**, pp. 11-18, 2002.

MEI, Sen, Yang, Juan e FERREIRA, José M. F. The fabrication and characterisation of low-k cordierite-based glass-ceramics by aqueous tape casting. 24, **Journal of the European Ceramic Society**, pp. 295-300, 2004.

OLIVEIRA, Ivone R. de, et al. **Dispersão e Empacotamento de Partículas**. São Paulo : Fazendo Arte, 2000.

OZEL, Emel e KURAMA, Semra. Production of cordierite ceramic by aqueous tape casting processing. 198, **Journal of Materials Processing Technology**, pp. 68-72, 2008.

PANHORST, W. Glass-ceramics: state-of-the-art. 219, **Journal of Non-Crystalline Solids**, pp. 198-204, 1997.

PRADO, Oscar Miguel, FERREIRA, Eduardo Bellini e ZANOTTO, Edgar Dutra. Sintering kinetics of crystallizing glass particles. A review. 170, **Ceramic Transactions – Melt Chemistry, Relaxation and Solidification Kinetics of Glasses, Proceedings of 106th Annual Meeting of the ACerS**, pp. 163-180, 2005.

PRADO, Oscar Miguel e ZANOTTO, Edgar Dutra. Glass sintering with concurrent crystallization. 11, **Comptes Rendus Chimie**, Vol. 5, pp. 163-180, 2002.

PRADO, Oscar Miguel e ZANOTTO, Edgar Dutra. Concurrent Syntering and Crystalization of Glass Spheres. C1, **Glasstech. Ber. Glass Sci. Technol.**, Vol. 73, pp. 194-196, 2000.

PRADO, Oscar Miguel, FREDERICCI, C e ZANOTTO, Edgar Dutra. Glass sintering with concurrent crystallization. Part II. Non-isothermal sintering of jagged polydispersed particles. 5, **Phys. Chem. Glasses**, Vol. 43, pp. 215-223, 2002.

ZACHARIASEN, W H. The Atomic Arrangement in Glass. 10, **Journal of The American Chemical Society**, Vol. 54, pp. 3841-3851, 1932.

ZANOTTO, Edgar Dutra e GALHARDI, A. Experimental Test of the General Theory of Transformation Kinetics: Homogeneous nucleation in a $\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ glass. 104, **Journal of the American Ceramics Society**, pp. 73-80, 1988.

ZANOTTO, Edgar Dutra. Surface crystallization kinetics in soda-lime-silica glasses. 129, **Journal of Non-Crystalline Solids**, pp. 183-190, 1991.