

RODRIGO SAMPAIO FERNANDES

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO ALTERNATIVO PARA FABRICAÇÃO
DE MATERIAIS CERÂMICOS ENVOLVENDO AS TÉCNICAS DE
CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO E COLAGEM

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
do Campus de Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista, para a obtenção do título
de Doutor em Engenharia Mecânica na Área
de Projetos e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota
Co-Orientador: Prof. Dr. Élon de Campos

Guaratinguetá
2008

DADOS CURRICULARES

RODRIGO SAMPAIO FERNANDES

NASCIMENTO	13.08.1980 – CUNHA / SP
FILIAÇÃO	Roque Alves Fernandes Elza Alves Sampaio Fernandes
2003/2004	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
1998/2003	Curso de Graduação em Licenciatura em Física, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

de modo especial, à milha esposa Jussara que esteve ao meu lado em todas as horas e cujo amor e apoio foram indispensáveis para que conseguisse realizar este trabalho.

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. Rogério Pinto Mota* que jamais deixou de me incentivar. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível.

ao meu co-orientador, *Prof. Dr. Élson de Campos* que me apoiou e me incentivou em todas as horas, e cuja ajuda foi indispensável para a realização deste trabalho.

ao amigo Prof. Dr. Emerson Ferreira de Lucena por todo tempo despendido ao meu favor.

aos meus pais *Roque e Elza* e ao meu irmão *Renato*, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos.

ao meu sogro Dirceu, minha sogra Yeda e cunhada Luana, pelo incentivo e confiança que em mim depositaram.

aos professores Maurício Algatti e Roberto Yuzumi Honda pelo apoio e contribuição no desenvolvimento desse trabalho.

aos colegas de doutorado Minatti e Jerusa, por todo conhecimento adicionado à esse trabalho.

aos técnicos Neto, Manoel, Wilson e Célio, pela enorme dedicação para o desenvolvimento experimental desse trabalho, em relevância ao amigo Neto que me apoiou e ajudou mesmo atarefado, com muita calma e dedicação.

à Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, que permitiu que nela pudesse embasar meu futuro profissional, em alicerce forte o suficiente que me possibilitou ir além.

à Pós-Graduação, aos funcionários da secretária dessa instituição, por estarem sempre disponíveis e com simpatia em todos os momentos que precisei.

à FAPESP, pelo apoio financeiro, pois sem o mesmo não seria possível a execução desse trabalho.

Este trabalho contou com apoio da seguinte entidade

FAPESP – através do contrato nº 04/06592-8

"Nas grandes batalhas da vida, o primeiro passo para a vitória é o desejo de vencer!"
(Mahatma Gandhi)

FERNANDES, R S. **Desenvolvimento de processo alternativo para fabricação de materiais cerâmicos envolvendo as técnicas de conformação por consolidação com amido e colagem. 2008.** 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

RESUMO

A conformação por consolidação com amido é uma técnica que utiliza o amido como ligante e elemento formador de poros e é usada geralmente para confecção de cerâmicas porosas. Essa técnica pertence à família dos métodos de conformação direta que utilizam moldes impermeáveis. Por outro lado, a obtenção de cerâmicas pelo método da colagem de barbotinas é extremamente conhecido e amplamente utilizado na indústria. Baseia-se no ato de verter a barbotina em moldes porosos de gesso. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um novo método para a obtenção de cerâmicas de alumina, que consiste na junção dos processos de colagem e de conformação com amido. Ou seja, suspensões contendo amido foram vertidas em moldes porosos de gesso e submetidas ao processo de gelatinização, visando a consolidação das peças e futura sinterização. Para atingir esta meta, o trabalho foi dividido em três etapas: a primeira, um estudo detalhado da conformação por consolidação com amido; posteriormente, uma análise de peças cerâmicas produzidas com a utilização de um molde com base porosa e laterais impermeáveis, a fim de gerar um gradiente de porosidade; por fim, um estudo das cerâmicas obtidas a partir do vertimento de suspensões contendo amido no teor de 10% a 40%, em moldes de gesso de consistência 70 e 90. As cerâmicas produzidas na primeira e terceira etapas foram caracterizadas por meio do ensaio de flexão por três pontos, e em determinados casos os resultados foram tratados estatisticamente pelo método de Weibull, pela determinação da porosidade aparente, baseado no Princípio de Arquimedes, por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Uma análise comparativa mostrou que as cerâmicas produzidas por este novo método proposto apresentaram

maior resistência mecânica que as obtidas somente por conformação por consolidação amido ou somente por colagem.

PALAVRAS CHAVES: Conformação por Consolidação com Amido, Colagem, Alumina, Amido, Resistência Mecânica, Gradiente de Porosidade.

FERNANDES, R S. Development of an alternative process for making ceramics involving the formation techniques by starch consolidation and slip casting. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

ABSTRACT

The formation by starch consolidation is a technique which uses the starch as a binder and porous form element and is generally used to make porous ceramics. This technique belongs to the direct consolidation methods that use mould impermeable. On the other hand, the ceramic obtained by the slip casting method is extremely known and largely used in the industry. It is based on the act of pouring the slip in cast porous moulds. This work was intended to develop a new method for obtaining alumina ceramics, that consists on joining of slip casting processes and starch consolidation, that is, suspensions containing starch were poured in cast porous moulds and submitted to the gelling process, in order to obtain the sample consolidation and future sintering. For reaching this purpose, the work was divided in three stages: the first one, a detailed study of the starch consolidation; later, an analysis of ceramic samples produced by using a mould porous base and impermeable laterals, in order to generate a porosity gradient; finally, a study of the ceramics obtained from suspension flowing containing starch of 10% to 40% content in cast mould of 70 and 90 consistence. The ceramics produced in the first and third stage were characterized by means of three-point flexural test and in certain cases the results were statistically treated by the Weibull method, by the determination of the apparent porosity, based on Archimedes principle, by optical microscopy and scanning electronic microscopy. The comparative analysis showed that the ceramics produced by this new proposed method presented better mechanical resistance than the ones obtained only by starch consolidation or only by slip casting.

KEYWORDS: Starch Consolidation, Slip Casting, Alumina, Starch, Mechanical Resistance, Porosity Gradient

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS
LISTA DE TABELAS
Resumo

Abstract

CAPÍTULO 1	1
1 INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	3
2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	3
2.1 INTRODUÇÃO A CERÂMICA	3
2.2 PRINCIPAIS ETAPAS NO PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMCIOS	4
2.3 PROCESSOS UTILIZADOS NA CONFECÇÃO DAS PEÇAS CERÂMICAS	7
2.3.1 COLAGEM DE BARBOTINA	8
2.3.2 PRÁTICA E MECÂNICA DO PROCESSO DE COLAGEM	9
2.3.3 CONTROLE DE DEFEITOS EM CORPOS OBTIDOS POR COLAGEM	15
2.3.4 GESSO	18
2.4 CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO (“STARCH CONSOLIDATION”)	19
2.5 ESTABILIDADE DE SUSPENSÕES	23
2.5.1 AGENTE ATIVO DE SUPERFÍCIE OU TENSOATIVO	24
2.5.2 EFEITO DE POLÍMERO	25
2.6 DISPERSANTES	26
2.7 SINTERIZAÇÃO POR FASE SÓLIDA	27
2.7.1 MECANISMO DE SINTERIZAÇÃO POR FASE SÓLIDA PARA SISTEMAS MONOFÁSICOS	28
2.7.2 RESULTADO ESPERADO DA SINTERIZAÇÃO	28
2.8 MICROESTRUTURA DE MATERIAIS CERÂMICOS	34
2.8.1 TAMANHO DE GRÃO	33
2.9 PROCESSO DE DENSIFICAÇÃO	36
2.9.1 AGLOMERADOS E AGREGADOS	36
2.9.2 FORMA DAS PARTÍCULAS	38
2.9.3 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS	39
2.9.4 MUDANÇAS MICROESTRUTURAIS	39
2.10 MATERIAIS COM GRADIENTES FUNCIONAIS	40

2.10.1 METALURGIA DO PÓ-----	42
2.11 EXPRESSÕES MATEMÁTICAS RELEVANTES NA COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA VERSUS POROSIDADE-----	44
CAPÍTULO 3-----	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS-----	46
3.1 MATERIAIS-----	47
3.1.1 ALUMINA A 1000SG-----	47
3.1.2 AMIDOS-----	48
3.1.3 DEFLOCULANTE-----	50
3.1.4 GESSO-----	54
3.1.5 DETERMINAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES-----	54
3.2 PROCESSAMENTO-----	56
3.2.1 CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO- PRIMEIRA ETAPA-----	57
3.2.2 CERÂMICAS OBTIDAS A PARTIR DE UMA BASE POROSA- SEGUNDA ETAPA-----	60
3.2.3 CONFORMAÇÃO COM AMIDO/COLAGEM- TERCEIRA ETAPA-----	62
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PEÇAS CERÂMICAS-----	63
3.3.1 POROSIDADE E DENSIDADE APARENTE-----	63
3.3.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA-----	66
3.3.3 MICROSCOPIA ÓPTICA-----	69
3.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)-----	70
3.3.5 MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO-----	70
CAPÍTULO 4-----	73
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES-----	73
4.1 RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA-----	73
4.1.1 COMPORTAMENTO DA POROSIDADE DOS MATERIAIS PROCESSADOS VIA CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO-----	73
4.1.2 ESTUDO DAS PROPRIEDADES DOS CORPOS CONFORMADOS VIA CONSOLIDAÇÃO POR AMIDO-----	87
4.2 RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA-----	104
4.2.1 ESTUDO DO GRADIENTE DE POROSIDADE PARA CORPOS PROCESSADOS DEVIDO À JUNÇÃO DOS PROCESSOS DE COLAGEM E CONSOLIDAÇÃO POR AMIDO, EM BASE POROSA----	104
4.3 RESULTADOS DA TERCEIRA ETAPA-----	108

4.3.1 ANÁLISE DA POROSIDADE DE CERÂMICAS DE ALUMINA OBTIDAS PELA ASSOCIAÇÃO DO PROCESSO DE CONFORMAÇÃO DE AMIDO COM O PROCESSO DE COLAGEM----	109
4.3.2 ANÁLISE DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DE CERÂMICAS DE ALUMINA OBTIDAS PELA ASSOCIAÇÃO DO PROCESSO DE CONFORMAÇÃO DE AMIDO COM O PROCESSO DE COLAGEM----	114
4.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA-----	118
CAPÍTULO 5-----	127
5 CONCLUSÕES-----	127
CAPÍTULO 6-----	129
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS-----	126
CAPÍTULO 7-----	131
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	131

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Dentro da categoria dos materiais cerâmicos, os processados via colagem de barbotina (*slip casting*) e conformação por consolidação com amido (*starch consolidation*) têm se destacado muito na fabricação de novos materiais (LYCKFELDT, 1998; LEMOS, 2000; BLANCHARD, 1990; BOSCHINI, 2006; MEI, 2003; MINATTI, 2008).

O processo de colagem tem uma grande aplicabilidade na indústria, uma vez que se obtêm peças com formato complexo, diferentemente, por exemplo, dos processos de prensagem, conformação plástica e extrusão (HOTTA, 2003; OLHERO, 2002).

Já o processo de conformação por consolidação com amido é uma técnica relativamente nova, com grandes possibilidades de aplicações tecnológicas, que recebeu grande ênfase a partir de trabalhos publicados em 1998, provenientes de estudos realizados na Universidade de Aveiro (Portugal), os quais utilizavam, principalmente, o amido de batata quimicamente modificado (LYCKFELDT, 1998; ALVES, et. al, 1998).

Na UNESP, e mais especificamente na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG), os estudos envolvendo a conformação por consolidação com amidos tiveram início em 2001, com a publicação de uma série de trabalhos relevantes dando ênfase à utilização de amidos e proteínas comerciais (CAMPOS, 2001; MINATTI, 2004; SANTANA, 2005; FERNANDES, 2008).

O presente trabalho tem como objetivo principal desenvolver um novo processo de obtenção de materiais cerâmicos, pela junção dos dois processos mencionados (colagem e conformação por consolidação com amido). Por se tratarem de dois processos que produzem pequeno impacto ambiental e apresentarem baixo custo, espera-se conseguir materiais cerâmicos que poderão ser utilizados em tecnologias de ponta e de fácil reprodutividade.

Este trabalho é dividido em três etapas distintas. A primeira delas corresponde ao estudo do processo de conformação por consolidação com amido, no qual se procura caracterizar a resistência mecânica e a porosidade em função dos teores e do tipo de amido usado, milho e batata, dando um enfoque à análise matemática destes parâmetros. Esta primeira etapa é uma continuidade do trabalho de Campos (2001). Na segunda etapa, é realizado o estudo da porosidade em corpos cerâmicos produzidos em uma base porosa, que tem como objetivo o estudo do gradiente de porosidade. Por fim, será realizado o estudo da resistência mecânica das peças obtidas em um molde poroso, procurando obter uma análise matemática análogo ao realizado para o processo de conformação por consolidação de amido, a fim de que se possam comparar as duas técnicas.

A primeira parte deste texto apresenta, no Capítulo 2, os aspectos teóricos acerca dos processos de colagem e conformação por amido, destacando o princípio e as características de cada processo envolvido. No Capítulo 3, procurou-se destacar os materiais utilizados e os métodos de análise empregados para a caracterização dos corpos cerâmicos obtidos. O Capítulo 4 apresenta os resultados das análises realizadas, bem como as discussões pertinentes sobre esses resultados, procurando dar um enfoque especial à parte quantitativa dos resultados, envolvendo modelos matemáticos representativos acerca da porosidade e da resistência mecânica. Os Capítulos 5, 6 e 7 apresentam, respectivamente, as conclusões, as considerações finais e as referências pertinentes ao projeto desenvolvido.

CAPÍTULO 2

2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 INTRODUÇÃO À CERÂMICA

A confecção de peças cerâmicas data dos primórdios da humanidade, sendo difícil precisar o seu início e local exato de origem, porém seu uso se estende até os dias atuais (HABER, 1991; KINGERY, 1976; NORTON, 1973). Os materiais cerâmicos ou cerâmicas compreendem todos os materiais inorgânicos não-metálicos de emprego em engenharia ou produtos químicos inorgânicos (exceto os metais e suas ligas), que são utilizáveis geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas.

Os primeiros artefatos cerâmicos foram feitos a partir de matérias primas naturais, como por exemplo, as argilas, que, em contato com a água, tornam-se plásticas e podem ser moldadas. As peças moldadas sofriam secagem ao sol e, após ganharem resistência mecânica, eram levadas ao fogo (NORTON, 1975).

Na década que envolveu os anos de 1940, surgiu um novo grupo de materiais chamados **cerâmicas avançadas**, com o aparecimento de capacitores cerâmicos de titanato de bário (BaTiO_3) e de velas de ignição de alumina (Al_2O_3) em substituição à porcelana, para utilização em equipamentos de laboratório. Devido às suas excelentes propriedades mecânicas, óticas, elétricas, magnéticas, refratárias e elevada resistência química, as cerâmicas avançadas adquiriram grande importância em uma variedade de aplicações industriais, sendo amplamente utilizadas como componentes estruturais ou de engenharia (sujeitos a cargas mecânicas) e, principalmente, como componentes funcionais (EOM, 2007; LIU, 2005; GREMILLARD, 2006).

Os campos de aplicações das cerâmicas avançadas tornam-se cada vez mais promissores e efetivos, estando hoje presentes em praticamente todas as áreas produtivas como: automobilística, mecânica, eletrônica, química, têxtil, papel, informática e outras.

Dentre os produtos existentes no mercado, podemos citar (RUMBAO, 2000; MACEÁ, 2000; AREMCO PRODUCTS, 2000; KERATEC, 2000):

- revestimentos e isolamentos para fornos, ferramentas, instrumentos e eletrodomésticos;
- queimadores e tubos para queimadores;
- mobília para fornos (suporte, vagonetas e carros);
- cadinhos, parafusos, porcas, arruelas, bocais, rolos, esferas, tubos, placas, barras, bastões, etc;
- ferramentas de corte;
- elementos de torneiras, tubulações e válvulas;
- próteses cirúrgicas e dentárias;
- cerâmicas eletrônicas, semicondutoras, supercondutoras, condutores iônicos, entre muitas outras.

2.2 PRINCIPAIS ETAPAS NO PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS

As principais etapas do processamento de materiais cerâmicos ocorrem em geral a partir de sistemas particulados. Na Figura 1, estão representadas as principais rotas de processamento dos materiais cerâmicos. O fluxograma baseia-se na idéia de que o formato final desejado para a peça pode ser obtido através da movimentação e organização espacial das partículas (PANDOLFELLI, et. al, 2000).

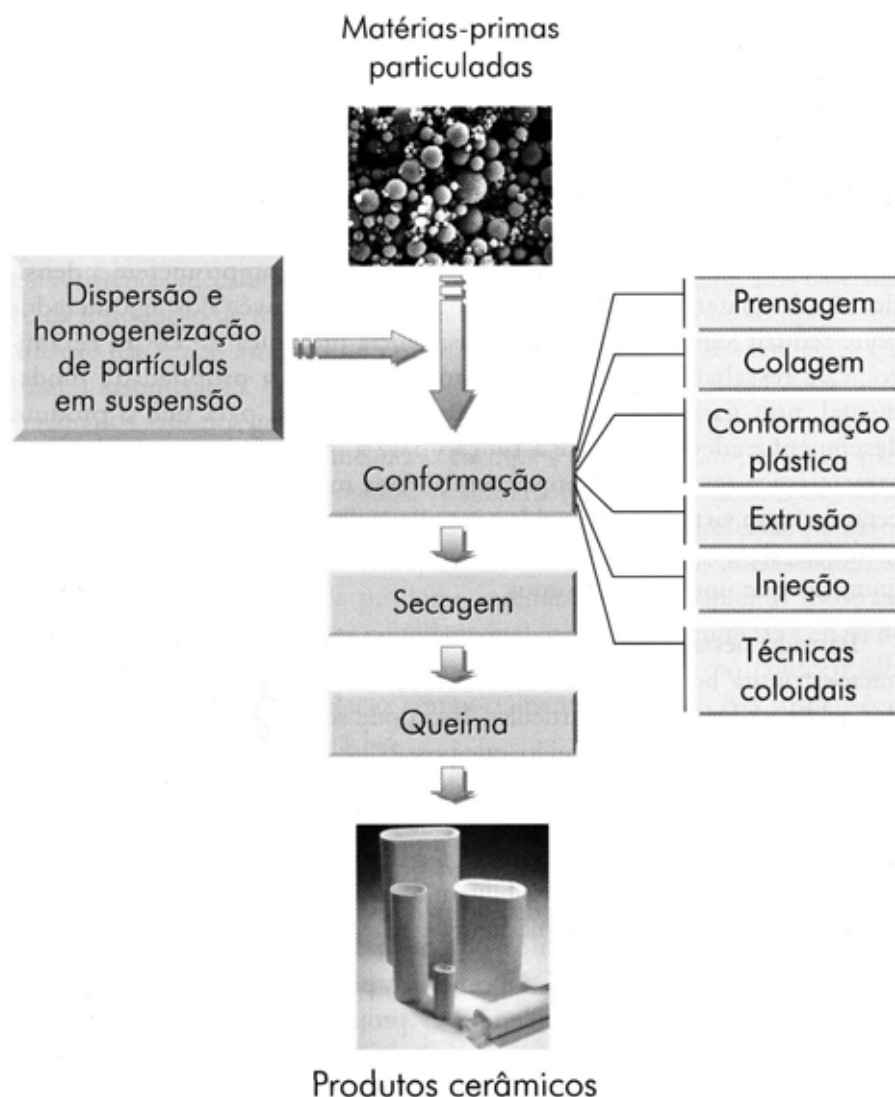


Figura 1: Principais etapas usualmente envolvidas no processamento de materiais cerâmicos (PANDOLFELLI, et. al, 2000).

Portanto, as matérias-primas particuladas passam por um processo de caracterização do pó e, posteriormente, pela etapa de conformação, em que se procura dar ao objeto cerâmico a forma mais próxima do produto final. Os métodos de conformação de peças cerâmicas são geralmente divididos nas classes: prensagem a seco, colagem de barbotina, moldagem plástica, extrusão, injeção e técnicas coloidais. De acordo com o objetivo e o processo, deve-se preparar de maneira diferente o pó, envolvendo mistura e moagem.

No processo de prensagem a seco, as partículas das matérias-primas são comprimidas em um volume tão pequeno quanto possível, através da aplicação de pressão, obtendo-se dois efeitos: empacotamento e agregação das partículas. Esse método é empregado na fabricação de pequenos isolantes elétricos, ladrilhos, azulejos, telhas e tijolos refratários. O teor de água varia de 5 a 15 %, e a pressão muda de algumas unidades de MPa para massas contendo apenas argilas até 700 MPa para refratários especiais (NORTON, 1973).

O processo de colagem (*slip casting*) consiste essencialmente em verter uma suspensão coloidal, também chamada **barbotina**, em um molde seco de gesso, o qual absorve água. Após a formação de uma camada com a espessura desejada, a barbotina restante é drenada, e após secar parcialmente e se destacar do molde a peça é então removida (REED, 1988; XU, 2004; MEI, 2003; TAKAGI, 2004). Este método é usado normalmente em cerâmicas artísticas e em peças de grande porte na indústria de encanamentos e sanitários, para a confecção de grandes recipientes e para revestimentos de tanques industriais (VAN VLACK, 1973).

A conformação de massas plásticas é o método mais antigo de conformação de argilas, podendo ser efetuado manualmente na fabricação de vasos, como é ainda feito em “cerâmicas primitivas”, ou em tornos de oleiro (NORTON, 1973).

Na conformação por extrusão emprega-se uma massa plástica, porém mais rígida que a anterior, que, de um modo geral, é forçada através de um molde para formar uma coluna contínua, a qual pode ser cortada em comprimentos apropriados (NORTON, 1973).

Na conformação por injeção, um polímero termoplástico é adicionado ao material cerâmico. Por meio de uma injetora, aplica-se a massa fundida em um molde metálico, conformando-se a peça que adquire resistência mecânica à verde após o resfriamento (TAKAGI, 2004).

Uma das últimas etapas do processamento de um material cerâmico é a secagem, sendo esta muito importante, principalmente nos materiais confeccionados por conformação hidrolástica e colagem. Nos produtos fabricados por prensagem a seco, é menor a importância devido à pequena

quantidade de água presente nos corpos. O tempo de secagem deve ser precisamente determinado a fim de que se evite danificar a peça com trincas ou empenamento. O projeto de um processo eficiente de secagem de um produto cerâmico exige o conhecimento da distribuição do líquido no interior da peça e também da cinética que rege a movimentação desses líquidos para fora dela (PANDOLFELLI, et al. 2000).

Depois de secos, os produtos cerâmicos são normalmente queimados em altas temperaturas, entre 700 e 1800°C, sendo que existem processos em que a queima é feita em temperaturas mais elevadas, dependendo da composição e das propriedades desejadas. Esse processo é denominado sinterização, que visa ligar fortemente as partículas, formando uma massa mais “coerente” (SILVA, 1998), o que será descrito mais detalhadamente no Capítulo 3.

A sinterização provoca várias alterações no produto cerâmico, entre as quais pode-se destacar (KINGERY, 1976; SILVA, 1998; SCHNEIDER, 1991):

- redução na superfície específica total das partículas;
- redução do volume aparente total-densificação; e
- aumento na resistência mecânica.

2.3 PROCESSOS UTILIZADOS NA CONFEÇÃO DAS PEÇAS CERÂMICAS

O presente trabalho tem como base os processos de colagem de barbotina e conformação por consolidação com amido, cujo objetivo principal é a obtenção de peças cerâmicas através da conjugação destes dois processos, dando um enfoque mais quantitativo, principalmente através de modelos matemáticos.

2.3.1 Colagem de barbotina

Entre as várias técnicas de conformação existentes, a técnica da colagem de barbotina (*slip casting*) é uma técnica que possui grande aplicabilidade e

versatilidade na confecção de cerâmicas de geometria complexa (BOSCHINI, 2006; BONEKAMP, 2001; SUZUKI, 2005).

O processo de colagem consiste em verter, ou seja, lançar de modo lento uma barbotina em um molde seco de gesso com uma “consistência porosa¹” definida. Na colagem por drenagem (*drain casting*), a barbotina é vertida no molde e, depois da formação da espessura desejada, a parte em excesso é retirada, para que então se tenha a peça desejada; em seguida, o sólido formado sofre um processo de secagem que pode ser realizado total ou parcialmente dentro do próprio molde (REED, 1988).

O processo de colagem ocorre pelo fenômeno de capilaridade da água no molde, que concentra e coagula as partículas da barbotina perto da superfície do molde, dando, assim, a forma desejada ao corpo. Pressão pode ser aplicada à barbotina, por meio de uma baixa pressão aplicada ao molde, ou pela centrifugação, para acelerar ou aumentar a taxa de formação da parede sólida (YATES, 2001).

A obtenção de peças cerâmicas utilizando o “solid casting” ocorre a partir da conformação de um objeto sólido, utilizando-se uma barbotina. Esta é vertida em um molde poroso, sendo que a mesma permanece neste molde, até que a completa solidificação da suspensão ocorra, onde então ela é retirada do molde.

O “*drain casting*” e o “*solid casting*” são usados para a produção de uma grande variedade de produtos cerâmicos, devido às suas capacidades de obtenções de formas complexas, como refratários densos e refratários estruturais, dentre outros materiais (NORTON, 1973). Refratários estruturais com granulação grosseira e produtos de concreto são produzidos amplamente através de colagem de sólidos (NORTON, 1973). A colagem realizada utilizando-se vácuo é usada para formar refratários isolantes de vários tamanhos e formas. Outro processo utilizado recentemente é o processo denominado de “*gel casting*”, que consiste em pressionar a barbotina contra o molde, estando esta em forma de gel (YOUNG, 1991, VANDEPERRE, 2003).

Pode-se ter como vantagens do processo de colagem uma maior dispersão do pó cerâmico dentro de um líquido de baixa viscosidade, além da obtenção de

¹-Consistência Porosa: relação entre água e gesso, para a confecção de um molde para produção de peças cerâmicas, usando-se o processo de colagem.

corpos com formas mais complexas e baixo custo na confecção deles. Já as desvantagens do processo de colagem residem no fato de se ter baixas taxas de produção e uma baixa precisão dimensional obtida na confecção da peça.

2.3.2 Prática e mecânica do processo de colagem

A formação de um corpo através da técnica de colagem por drenagem é mostrada na Figura 2. Os passos envolvidos na colagem são:

- A preparação da barbotina;
- O enchimento do molde de gesso;
- A secagem parcial da peça no molde; e
- A separação da peça do molde.



Figura 2: Representação esquemática da técnica de colagem por drenagem (*drain casting*)

A Figura 3 mostra um fluxograma para o processo de colagem. De uma forma idealizada, a barbotina não deve apresentar variações devido à composição química ou à distribuição do tamanho das partículas. Esta deve ter certa estabilidade ao ser armazenada. Os principais parâmetros a serem controlados na

barbotina são: as proporções e dispersões dos componentes, a reologia durante o processo de enchimento do molde, a contração e a liberação do corpo do molde (REED, 1988).

A Figura 4 mostra como o processo de colagem ocorre no molde de gesso, ou seja, o líquido da barbotina é “drenado” para o interior do molde de gesso, formando duas regiões distintas, L_1 e L_2 , respectivamente, onde ocorre um maior empacotamento das partículas e onde as partículas ficam mais dispersas.

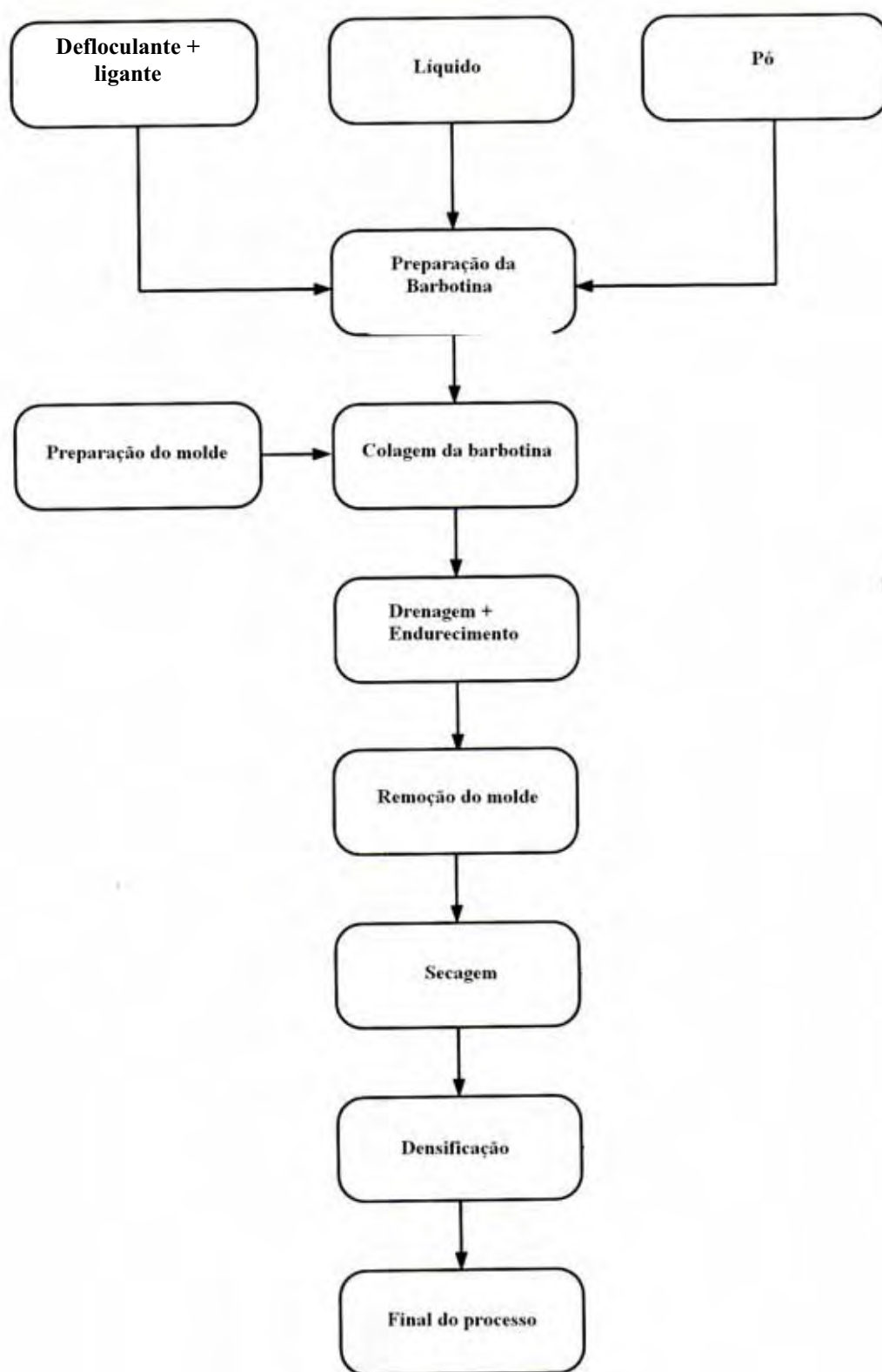


Figura 3: Fluxograma representativo do processo de colagem de barbotina (adaptado de REED, 1988).

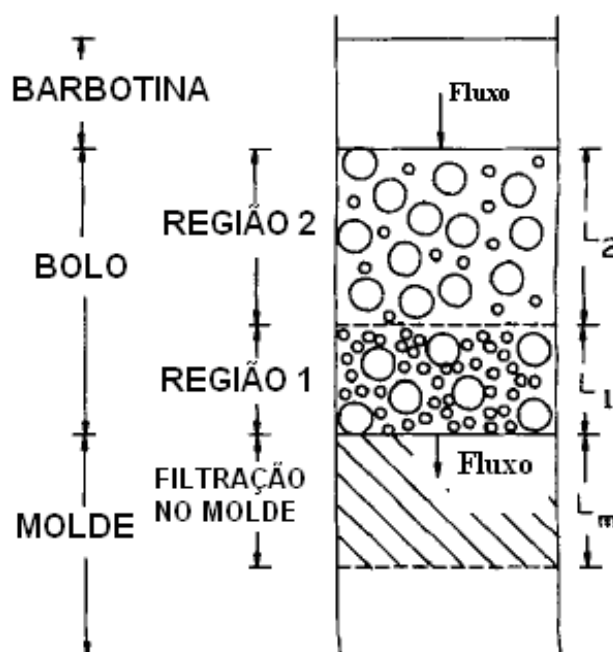


Figura 4: Representação esquemática da ação do molde de gesso sobre a barbotina, para a formação do corpo cerâmico (HAMPTON, 1988)

Exemplos de barbotinas que contêm líquidos, sólidos e elementos aditivos do processo são mostrados na Tabela 1, e elas podem ser preparadas em uma grande variedade de moinhos de bolas e vibratórios. Uma moagem, intensiva diminui o número de aglomerados, encurtando o tempo de mistura. Durante o processo de moagem são freqüentemente adicionados elementos como ligantes de médio para alto peso molecular, que serão degradados durante o processo de mistura (ANJOS, 2005; JERONYMO, 2005).

Tabela 1: Representação de algumas composições para o processo de colagem (REED, 1988).

Material	Concentração (% Vol)	
	Porcelana	Alumina
Alumina	-	40 – 50
Sílica	10 – 15	-
Feldspato	10 – 15	-
Argila	15 – 25	-
Água	45 – 60	50 – 60
Aditivos no Processo (%wt)		
<i>Defloculante</i>	-	-
Silicato de sódio	< 0,5	-
Poliacrilato de amônio	-	0,5 – 2
Citrato de sódio	-	0,0 – 0,5
<i>Coagulante</i>		
Carbonato de cálcio	< 0,1	-
Carbonato de bário	< 0,1	-
<i>Ligante</i>		
Carboximetilcelulose (CMC) - sódico	-	0,0 – 0,5

As barbotinas são geralmente formadas com uma viscosidade aparente abaixo de 2 Pa.s. O preenchimento do molde normalmente ocorre a uma taxa de cisalhamento de $1-10\text{s}^{-1}$.

Durante a preparação das barbotinas surgem normalmente bolhas, que interferem diretamente na confecção da peça final. Quando se quer eliminar bolhas de forma rápida, utilizam-se barbotinas com viscosidades abaixo de 1Pa.s, ou um sistema de vácuo (CAMPOS, 2001). A densidade e a viscosidade aparente devem ser altas o bastante para minimizar as partículas que se sedimentam durante a colagem.

Os moldes permeáveis para colagem são comumente feitos de gesso com porosidade entre 40 e 50 % e um tamanho de poro efetivo de $1,5\text{ }\mu\text{m}$ (ABREU, 2003; ZENDOM, 2000; SCHROEDER, 1970). O tempo para a colagem pode variar de alguns minutos, para uma colagem fina da ordem de alguns milímetros, a aproximadamente 1 hora, para uma colagem mais espessa, da ordem de

centímetros. Já o tempo de colagem para um sólido refratário denso pode durar até várias semanas para se obter uma espessura de 30 cm, por exemplo.

No processo de colagem, a camada formada de partículas na superfície do molde ocorre pelo processo de filtração. Para uma filtração uniaxial, a espessura da colagem é dada como uma função do tempo de colagem (REED, 1988).

Com o propósito de realizar uma comparação quantitativa, verifica-se que a taxa de colagem é dependente do tempo, sendo expressa convenientemente como L^2/t (SOUZA, 2002), sendo L a espessura do corpo e t o tempo de colagem. A Tabela 2 mostra a taxa de colagem de uma porcelana. Taxas para uma pressão de 140 kPa são para colagem ordinárias em um molde de gesso. Nota-se que a taxa de colagem, quando se usa 0,5% em volume de ligante incluído na barbotina, é aproximadamente 0,1 vez mais rápida que uma barbotina sem ligante orgânico para o caso da alumina.

Tabela 2: Representação da taxa de colagem (L^2/t) para cerâmicas de alumina, zircônia e porcelana

Tempo (min)	Taxa de Colagem (mm^2/min)			
	Porcelana ^(a)	Alumina ^(b)	Alumina ^(c)	Zircônia ^(d)
1	2,0	2,4	0,3	-----
2	3,1	4,9	-----	-----
3	5,2	10	-----	0,1
4	-----	25	-----	0,3
5	-----	50	-----	0,8

(a) corpo de porcelana semivítrea;

(b) pó de alumina, sem ligante;

(c) pó de alumina, com 0,5 % em massa de ligante PVA;

(d) tamanho de partícula < 50 nm.

2.3.3 Controle de defeitos em corpos obtidos por colagem

O corpo cerâmico produzido pelo processo de colagem deve possuir uma resistência tal que possa ser retirado do molde sem que ocorram tensões causadoras de trincas. A Tabela 3 mostra, de uma forma bastante resumida, os principais defeitos encontrados em corpos processados via colagem.

Tabela 3: Principais defeitos encontrados nos corpos obtidos via colagem de barbotina

Defeitos Macroscópicos	Defeitos Microscópicos
Espessura variável da parede	Grandes poros
Formas distorcidas	Segregação de partículas
Trincas macroscópicas	Pequenas trincas
Bolhas no corpo	
Drenagem desigual da superfície	
Buracos	

Os defeitos descritos na Tabela 3 podem ser mais bem descritos dando ênfase aos seguintes itens:

1- Controle inadequado da espessura do corpo. A espessura variável de um corpo produzido via colagem de barbotina é causada comumente por um transporte de líquido no molde ou uma taxa de colagem variável (SATOS, 1998). A taxa de absorção de um molde varia inversamente com seu tamanho de poro, que por sua vez é influenciado pela relação água/gesso, temperatura e eletrólitos na água (SANTOS, 1988). O tamanho do poro de um molde aumenta com seu uso constante, devido à dissolução lenta do gesso e seu transporte para a superfície. Uma taxa de colagem variável é comumente causada pela condição de defloculação, pela distribuição no tamanho das partículas e pelo envelhecimento da barbotina antes de se começar o processo de colagem.

Uma espessura desigual é comumente originada pela sucção heterogênea de certas porções do molde devido a uma diferença no conteúdo líquido no molde e/ou uma diferença no tamanho dos poros durante a vida dele. Uma espessura heterogênea também é causada por partículas que se sedimentam em uma barbotina com uma viscosidade insuficiente, causando seções horizontais grossas.

2 - Distorção na forma. As distorções na forma são causadas pelo surgimento de tensões mecânicas controladas ou pelo peso do produto, que provoca no molde

uma distorção na forma devido à atuação da força peso, ou devido a uma secagem heterogênea do corpo produzido.

Cada peça colada deve possuir uma resistência suficiente para apoiar seu peso, além de que deve ser capaz de resistir a cargas externas. A resistência do molde varia diretamente com o fator de empacotamento das partículas, volume de ligante/volume de partículas e coagulação das partículas.

Deformações por tensões mecânicas são causadas pela contração diferente ao secar, decorrente de gradientes no fator de empacotamento, tamanhos de partículas classificadas segundo o tamanho e a orientação anisotrópica. Ao se verter uma barbotina, surge um gradiente de empacotamento e um gradiente de concentração no líquido de forma concomitante. Isto ocorre devido ao aparecimento de um gradiente de pressão. Esse efeito aumenta quando a pressão imposta na barbotina é mais alta e quando o molde é mais compressível. As deformações são minimizadas, reduzindo-se a contração comum, o gradiente no líquido, e a segregação de partículas por tamanho ou forma.

3 - Trincas macroscópicas. Elas são causadas quando o produto no molde tiver sua contração restringida, devido à adesão em alguma região do molde ou ao atrito devido ao apoio do molde. A contração de uma parte ao redor de um encaixe rígido pode aumentar a dificuldade de remoção; o encaixe da peça no molde e a força de tração que surge podem causar uma trinca no corpo paralelo ao eixo do encaixe. Podem ser requeridos moldes com várias seções removíveis e encaixes para formas complexas.

Trincas grandes são causadas pela contração diferente de volume entre regiões que diferem em conteúdo líquido (um diferente fator de empacotamento) ou tamanho de partícula. A contração é mais baixa quando a dimensão das partículas for grande devido às menores superfícies das partículas; a contração também é mais baixa quando o conteúdo líquido for mais baixo e a separação das partículas for menor. As causas de uma contração diferente incluem: (1) uma coagulação heterogênea e um assentamento da barbotina muito grande com o tempo e (2) um diferente conteúdo líquido médio entre seções espessas e finas

causadas com o passar do tempo por uma sucção diferente devido a uma maior profundidade de penetração líquida no molde.

Efeitos de orientação de partículas são aumentados através de mudanças súbitas na orientação da superfície do molde. Orientação de partícula diferente também ocorre perto das juntas dos moldes. Em geral, qualquer controle que reduza a contração média ao secar e melhorar a uniformidade da contração reduzirá a tendência para trincas.

4 – Bolhas. Elas são causadas dentro do corpo por bolhas na barbotina ou por gás produzido durante o processo de verter a barbotina no molde. Bolhas de ar são eliminadas adicionando-se um surfatante para melhorar a molhabilidade das partículas ou um elemento aditivo antiespuma, ou ainda evacuando o ar da barbotina, através de uma bomba de vácuo (CAMPOS, 2001).

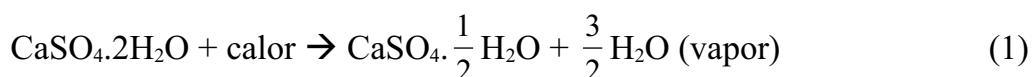
5 - Defeitos microscópicos. Os defeitos microscópicos são produzidos por dispersão incompleta de material durante o processo de mistura, baixa defloculação, migração de partículas coloidais e elementos aditivos durante o processo de verter a barbotina.

2.3.4 Gesso

O gesso é o insumo preferencial para a produção de moldes destinados à fabricação de produtos cerâmicos através do processo de colagem de barbotina. A rocha, quando pura, consiste do material gipsita, que é um mineral composto fundamentalmente de sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) geralmente associado à anidrite e à halite (salgema), interestratificado em calcários e argilitos margas. Cristaliza no sistema monoclinico, com clivagem em uma direção, formando cristais de diferentes espessuras, habitualmente chamados de selenita. A gipsita pode ser encontrada ainda sob a forma de agregados granulares (granulação inferior a 0,05mm) e translúcidos, quando recebe o nome de

alabastro, ou em veios fibrosos, com o nome de espato-de-cetim, em virtude do brilho sedoso ou na forma cristalina e transparente, resultado do crescimento de cristais aciculares paralelos. Há depósitos contendo 99 % de gesso, porém outros depósitos podem conter até 65 %, com impurezas de calcário, quartzo e folheio argiloso (SANTOS, 1988).

O processo para a produção do gesso passa, de uma maneira geral, pelas seguintes etapas: a mineração realizada a céu aberto; a moagem da rocha e calcinação em caldeirões de ferro, denominados industrialmente como forno de panela ou forno “marmita”, a uma temperatura entre 160°C e 180 °C. A maioria do gesso é de “primeira pega”, isto é, é aquecido acima do ponto em que os primeiros gases se desprendem. Nessas condições, a principal reação química segue representada pela equação 1 (PEREIRA, 1973).



Em alguns casos, a calcinação é realizada em temperaturas mais altas para produzir o sal anidro, CaSO_4 , chamado anidrita. O gesso é um importante insumo na indústria cerâmica para a fabricação de moldes, pois apresenta baixo custo, facilidade para fundir moldes com ótimo estado de superfícies e detalhes, grande porosidade, curto tempo para produção com técnicas simples a partir de modelos padrões e pouca expansão dimensional. A qualidade e performance do molde de gesso são essenciais para o sucesso do processo de colagem de barbotina. A velocidade de absorção de água e a qualidade final de acabamento das peças coladas são influenciadas pela distribuição de tamanho dos poros dos moldes de gesso. Os estampos de gesso são responsáveis pela forma da peça e espessura da parede através da absorção parcial da água contida na barbotina. Essa capacidade de absorção determina a vida útil do molde, geralmente em torno de 85 estampas (PERES, 2001).

2.4 CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO (“*STARCH CONSOLIDATION*”)

Existem atualmente várias técnicas para a obtenção de cerâmicas porosas, entre elas destacam-se (LYCKFELDT, 1998):

- esponja polimérica: onde a barbotina é forçada a penetrar na esponja;
- “*foaming*” (espumante): um agente espumante é adicionado à suspensão cerâmica e pela agitação forma-se uma espuma que, após a remoção da fase líquida, cria uma estrutura porosa;
- aditivos Orgânicos Fugitivos e/ou Interações de Partículas: aditivos são utilizados na composição dos pós cerâmicos, antes do processo de conformação.

Essas técnicas normalmente envolvem a dispersão dos pós em líquidos e a modelagem é feita por colagem, injeção ou “*tape casting*” (MORENO, 1992; GEFFROY, 2007; GURAUSKIS, 2007). Porém existem técnicas chamadas de conformação direta em que os moldes são impermeáveis. São exemplos dessa família:

- reação de polimerização (“*gel casting*”);
- desestabilização (consolidação por coagulação direta, DCC);
- reações de policondensação (solidificação assistida por hidrólise, HAS);
- refrigeração ou glacial (“*Quick Set*”).

Cada uma dessas técnicas apresentam vantagens e desvantagens. Dentre as vantagens, destaca-se o melhor controle da contração durante a sinterização e das dimensões finais dos corpos de prova. Entre as desvantagens pode se destacar, por exemplo, o uso de elementos tóxicos na solução líquida precursora do “*gel casting*” (LYCKFELDT, 1998). Porém, em sua maioria requer equipamentos de alto valor e custos razoáveis para a produção.

A consolidação por conformação com amido é da família dos métodos de conformação direta, que se baseia nas propriedades fundamentais do amido e na

sua capacidade de formação de gel em água, o que o torna viável o seu uso como ligante e elemento formador de poros (LYCKFELDT, 1998).

Os trabalhos existentes nesta área mostram que esta forma de obtenção de cerâmicas porosas apresenta um grande potencial para aplicação em vários ramos da ciência e da tecnologia (LEMOS, 2000; VASCONCELOS, 2000; GREMILLARD, 2006; SHQAU, 2006, CAMPOS, 2001; MINATTI, 2004).

Para uma melhor compreensão desse método, é preciso conhecer o comportamento geral dos amidos. O amido é um dos principais componentes da maioria dos vegetais, pois desempenha o papel de reserva de carboidrato na maior parte dos vegetais superiores (MINATTI, 2004).

Os amidos comerciais podem ser divididos em três grupos:

- tubérculos (batata), raízes (mandioca, batata-doce), rizomas (araruta) e cernes (sagu);
- cereais comuns (milho, trigo, sorgo e arroz);
- amidos híbridos ou “*waxy*” (encerado)- (milho, sorgo e arroz) cujas propriedades físicas são similares aos amidos de raízes.

O amido é um carboidrato de estrutura complexa sendo armazenado como um grão semicristalino ordenado de cadeia α -D-glicose e composto por dois polímeros: **amilose** e **amilopectina**.

- a) **Amilose:** é composta de unidades de glicose com ligações α -1,4 e forma cadeias lineares com uma estrutura secundária em forma de hélice. Em presença de iodo, este se aloja no interior da hélice e produz um composto de cor azul intensa. A amilose é responsável por o amido possuir propriedades de gel em suspensão aquosa. As unidades de glicose que constituem as cadeias poliméricas no amido expõem um grande número de grupos hidroxilas e, portanto, conferem ao grão um caráter fortemente hidrofílico.
- b) **Amilopectina:** fração altamente ramificada, composta de unidades de glicose unidas em α -1,4. Essas cadeias são conectadas entre si a cada 20 e 25

unidades de glicose por acoplamentos α -1,6. Possui uma estrutura secundária semelhante à amilose, porém seu polímero é maior e mais irregular e reage fracamente com o iodo, dando origem a um complexo de cor violeta (BOBBIO, 1989; BOGRACHEVA, 1998; CEREDA, 2001; PENNA, 2002).

As proporções desses polímeros variam conforme o tipo e o grau de maturação da planta, influenciando na viscosidade e no poder de gelificação do amido, sendo que essa proporção varia entre amidos procedentes de diferentes espécies vegetais e mesmo entre amidos provenientes da mesma espécie, de acordo com o grau de maturação das plantas. Na Tabela 4, temos o teor de amilose de alguns amidos comerciais, segundo (a) Bobbio e Bobbio (1989) e (b) “*Starch Index*” (2004).

Tabela 4: Teor de amilose de diferentes amidos

Fontes de Amido	Teor de Amilose (%)	
	(a)	(b)
Arroz	16	-
Batata	18	20
Mandioca	18	17
Milho	25	28
Trigo	24	26
Araruta	-	21

O amido, de todas as espécies, tem uma fração muito pequena de grupos de fosfato na amilose, sendo o amido de batata o que têm a porcentagem mais alta conhecida (100 vezes mais). Em decorrência do método de extração e purificação, os amidos comerciais apresentam substâncias oriundas da planta de origem, como 10% de glúten no amido de trigo e 2 % de lipídios no caso do amido de milho. Essas substâncias e as alterações sofridas durante o beneficiamento afetam suas propriedades funcionais (CEREDA, 2001, PARKER, 2001; ALMEIDA, 2003).

O amido também possui a capacidade de engrossar, gelatinizar, aderir e formar filmes. Essas propriedades tornam o amido amplamente utilizado (GREGOROVÁ, 2006; ROMANO, 2003; ALMEIDA, 2003). Tais propriedades

podem ser modificadas por tratamento químico, físico ou mesmo ação de certas enzimas para a obtenção de novas características para aplicações específicas.

O amido granular é normalmente branco, denso e insolúvel em água a temperatura ambiente, variando em tamanho de 2 a 170 μm .

A insolubilidade do amido em água abaixo de 50°C permite que ele seja processado em temperatura ambiente sem impacto significativo em sua estrutura. Entretanto, quando grãos de amido são suspensos em água e a temperatura é aumentada gradualmente, nada acontece até que se atinja um intervalo de temperatura, que é chamada de **temperatura de gelatinização**. Nessa faixa, específica para amidos de diferentes origens, as ligações de hidrogênio mais fracas entre as cadeias de amilose e de amilopectina são rompidas. Assim os grãos de amido nessas regiões começam a intumescer e formar soluções consideravelmente viscosas (MUNHOZ, 2004; PARKER, 2001).

Para obtenção de peças cerâmicas, pelo método da conformação com amido, as suspensões aquosas de pós cerâmicos e amido são derramadas em moldes e elevadas a temperaturas entre 55 e 80°C, em que ocorre o crescimento das partículas de amido, através da absorção de água da barbotina, promovendo a aglomeração das partículas cerâmicas e, conseqüentemente, a conformação de um sólido. Além disso, essas partículas, ao incharem, agem como ligante, o que permite retirar o corpo sólido do molde após a secagem (LYCKFELDT, 1998).

2.5 ESTABILIDADE DE SUSPENSÕES

O estudo da estabilidade de suspensões é uma parte extremamente relevante, pois, uma vez que se trabalha com processos coloidais, as partículas devem ser dispersas primeiramente em um líquido, habilitando assim a homogeneização e promovendo a dispersão de agregados. Assim, torna-se necessário adequar as condições da solução no líquido de forma que a suspensão seja estável, criando um ou mais mecanismos de forças repulsivas para superar principalmente a atração de Van der Waals entre as partículas (ORTEGA, 1997). Durante a mistura e moagem, o movimento da suspensão leva muitas partículas a

colisões, que conduzem à formação de aglomerados. Portanto, deve existir uma preocupação muito grande com relação ao surgimento desses aglomerados.

A eliminação dos aglomerados de partículas pode resultar em uma série de benefícios com relação tanto à reologia das suspensões como às características de corpos conformados e sinterizados.

Quanto à reologia das suspensões, verifica-se que a redução da distância de separação entre as partículas finas (PANDOLFELLI, 2000) provocada pelo aprisionamento de água (ou líquido) no interior dos aglomerados, eleva o número de colisões entre elas e, com isto, a viscosidade da suspensão. Além disso, os aglomerados podem ser considerados unidades significativamente maiores que as partículas primárias que as originam e, por isso, causam uma maior perturbação das linhas de fluxo do líquido durante o escoamento da suspensão, aumentando a viscosidade. Tal aumento de viscosidade acarreta desvantagens no processamento cerâmico, uma vez que suspensões altamente viscosas dificultam os processos de transporte e conformação.

Suspensões dispersas, por outro lado, além de apresentarem baixa viscosidade, permitem a utilização de maiores concentrações de sólidos no processo, reduzindo os custos envolvidos nas etapas posteriores de eliminação da água das suspensões. Além disso, em suspensões dispersas as partículas encontram-se individualizadas e, por isso, são pouco influenciadas pela força da gravidade, permitindo que as suspensões permaneçam homogêneas e estáveis por um maior período. No caso de suspensões que contêm partículas aglomeradas, a sedimentação dos aglomerados é favorecida, o que promove uma rápida separação entre as fases sólida e líquida da suspensão, prejudicando sua homogeneidade e estabilidade.

Muitas vezes as forças eletrostáticas repulsivas induzidas entre as partículas não são suficientes para manter as partículas dispersas em uma suspensão. Por exemplo, em barbotinas contendo uma grande quantidade de sólidos, em que muitas vezes o uso de ácidos ou bases fortes para formar a dispersão não é desejável. Um método efetivo alternativo e/ou adicional de dispersão é mudar a

superfície natural e/ou as propriedades superficiais de cargas das partículas, pela adição de um agente superficial ativo: o defloculante (dispersante).

2.5.1 Agente ativo de superfície ou tensoativo

A palavra tensoativo, ou também surfactante, indica uma interação de agente ativo na superfície (dependendo da natureza). É um termo que elucida a tendência dessas moléculas para adsorverem-se à superfície devido ao fato de possuírem uma cabeça hidrofílica (ou polar) e uma cauda (não-polar) hidrofóbica (TARI, 1999). Quando dissolvido em uma suspensão, o surfactante é adsorvido na superfície da partícula.

Partículas hidrofóbicas em água poderiam ter uma baixa carga de superfície e poderiam reunir-se pela atração de forma a se agregarem tornando difícil a formação de uma suspensão estável. Porém uma quantidade apropriada de tensoativo iônico dissolvida na água iria adsorver-se às partículas com sua cauda hidrofóbica, formando uma monocamada e expondo grupos carregados (cabeças) para a fase aquosa. Isso removeria a interação hidrofóbica, somaria uma repulsão de dupla camada elétrica e estabilizaria a suspensão.

O mesmo tensoativo poderia ter o efeito inverso se fosse adicionado a uma suspensão estável de partículas hidrofílicas, cuja carga fosse de polaridade oposta; iria adsorver com sua cabeça polar, neutralizando a carga de superfície, criando uma superfície hidrofóbica, de modo que houvesse uma aglomeração das partículas.

2.5.2 Efeito de polímeros

Soluções poliméricas têm sido usadas extensivamente para estabilizar suspensões. A presença de polímeros pode afetar as forças de superfície de modos variados e sutis. Considerando forças entre superfícies separadas por uma solução de polímeros, é importante saber se há ou não adsorção de moléculas do polímero para a superfície.

O efeito mais simples da adsorção de polímeros é o recobrimento de partículas com uma capa polimérica. Se o polímero adsorve bastante, a espessura da camada é suficiente para manter as partículas separadas por repulsões estéricas entre as capas poliméricas.

A estabilização estérica requer adsorção de uma capa de polímeros razoavelmente densa em cada partícula, que por sua vez requer uma quantidade suficiente de polímeros na solução.

Segundo PANDOLFELLI et al (2000) e ORTEGA et al (1997), sistemas estabilizados estericamente apresentam certas vantagens:

- independe da concentração iônica do meio líquido, uma vez que a estabilização não envolve a geração de potenciais elétricos ao redor das partículas;
- permite a estabilização de suspensões em valores intermediários de pH, enquanto, com o mecanismo eletrostático, obtém-se alta densidade de carga nas superfícies das partículas em valores extremos de pH;
- exibe reversibilidade da aglomeração, pois sistemas estabilizados estericamente são termodinamicamente estáveis, o que permite que uma suspensão aglomerada seja facilmente redispersa; em contrapartida, suspensões estabilizadas eletrostaticamente estão em equilíbrio metaestável, e o estado aglomerado é sempre o de menor energia, o que dificulta a redispersão das partículas.

2.6 DISPERSANTES

Como já mencionado anteriormente, muitas vezes, para manter a estabilidade da suspensão, existe a necessidade de utilização de um agente dispersante, ou seja, um defloculante. Neste trabalho, como será utilizado o amido como agente ligante, o uso de um defloculante é essencial.

Dentre os dispersantes utilizados para promover a estabilização de suspensões aquosas que contêm alumina, destacam-se os compostos orgânicos à

base de polímeros acrílicos, como o ácido poliacrílico (APA) e o ácido polimetacrílico (APMA), o ácido cítrico e alguns compostos inorgânicos à base de fosfatos, como os sais de hexametáfosfato e tripolifosfato de cátions monovalentes.

Existem vários estudos sobre o ácido cítrico e sobre ácidos à base de polímeros acrílicos como dispersantes de suspensões de alumina (CAMPOS, 2001). Pelo fato de normalmente apresentarem peso molecular bastante distinto, esses aditivos podem ser considerados casos representativos de dispersantes de cadeias longas (polímeros acrílicos) e cadeias curtas (ácido cítrico).

De modo geral, nos produtos comerciais, os grupos ácidos do APA e APMA são neutralizados com bases como NaOH e NH_4OH . Quando a neutralização é efetuada com NaOH, os sais poliacrilato de sódio (PA-Na) e o polimetacrilato de sódio (PMA-Na) são formados.

O uso de defloculantes permite obter suspensões com teores de sólidos mais elevados, porém, com o aumento do teor de sólidos, a estabilização se torna mais difícil, uma vez que as forças repulsivas necessárias para superar a atração entre as partículas precisa ser maior que em suspensões com menor teor de sólidos. Isso ocorre porque o aumento do teor de sólidos também eleva a concentração de íons (ou força iônica) da solução, reduzindo a espessura da dupla camada (intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada) e, com isto, favorecendo a atuação das forças atrativas de Van der Waals. O defloculante atua no sentido de romper essas forças atrativas (PANDOLFELLI, 2000).

2.7 SINTERIZAÇÃO POR FASE SÓLIDA

Dentre as etapas envolvidas em um processo de formação de um corpo cerâmico, a sinterização é uma das mais importantes ou, pelo menos, uma das mais relevantes no processamento de materiais por metalurgia do pó e cerâmica. É nessa etapa que a massa das partículas já conformadas ganha resistência mecânica e adquire quase todas as suas propriedades finais (GERMAN, 1996).

Existem basicamente dois tipos de sinterização, denominados sinterização por **fase sólida** e sinterização por **fase líquida**. Embora ambas atuem no sentido

de densificar a estrutura, os mecanismos que produzem tal densificação são totalmente distintos. Nesse caso será estudada basicamente a sinterização por fase sólida, uma vez que as peças sinterizadas usaram essa técnica.

2.7.1 Mecanismo de sinterização por fase sólida para sistemas monofásicos

Sistemas monofásicos são aqueles de um só constituinte. Esse tipo de sistema passa por um processo de sinterização mais simples, uma vez que reações entre constituintes estão descartadas e este é o principal elemento complicador.

Embora a razão da área da superfície e do volume da partícula dependa, até certo ponto, da sua forma, em geral ela varia inversamente com o diâmetro da partícula. A energia livre total de um grande número de partículas finas é então maior que a de um número menor de partículas maiores ou a de um bloco sólido de igual volume. É então razoável supor que a força impulsora da sinterização de pó fino é a redução da área total da superfície e da energia livre total (BROPHY, 1972).

O mecanismo de sinterização por fase sólida ocorre primeiramente pela força motriz do processo, ou seja, a diminuição da energia livre via diminuição da superfície. Para que isto ocorra, é necessário o deslocamento de matéria das partículas em direção à porosidade, preenchendo-a, o que resulta na diminuição da porosidade e em densificação. Ao se analisar o que ocorre com massa de partículas que se desloca, deve-se considerar, entretanto, todos os outros possíveis processos e suas forças motrizes correspondentes. Se o sistema caminha para o estado de mínima energia a determinadas condições, então é válido-a equação 2 (JUNIOR, 1998):

$$\Delta G = \Delta G_s + \sum \Delta G_l < 0 \quad (2)$$

sendo:

ΔG = variação de energia livre total experimentada pelo sistema;

ΔG_s = variação da energia interfacial;

ΔG_l = variação de energia devido a algum outro processo.

A sinterização por fase sólida ocorre por um mecanismo de transporte de massa como é mostrado na Figura 5.

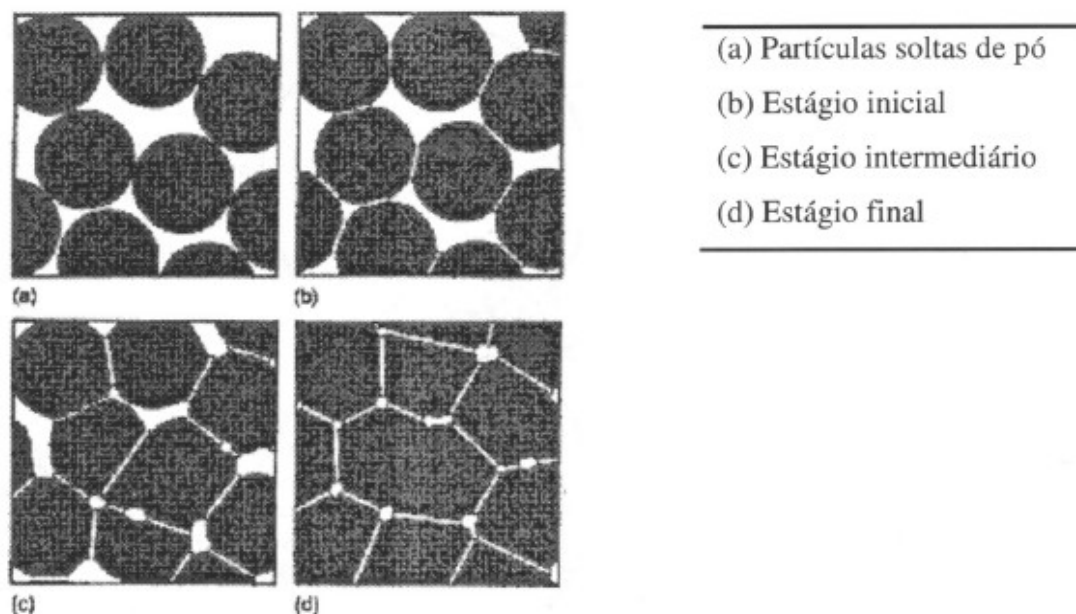


Figura 5: Estágios do processo de sinterização por fase sólida (VAN VLACH, 1973)

Primeiramente ocorre uma aproximação das partículas até entrarem em um contato, o que reduz a porosidade, Figura 5a. A força motriz é conseguida pela diminuição da energia superficial total, que diminui devido ao contato e crescimento de grãos. Os átomos dos grãos pequenos são transferidos para os maiores, e os poros são substituídos por matéria sólida (VAN VLACH, 1973). Na Figura 5b observa-se o estágio inicial de sinterização, em que há o rearranjo das partículas de pó e formação de uma ligação forte ou pescoço nos pontos de contato entre partículas. A densidade relativa nesse estágio aumenta cerca de 10%. No estágio intermediário mostrado na Figura 5c, o tamanho dos contatos aumenta, conseqüentemente a porosidade diminui e as partículas se aproximam,

levando à retração da peça; os contornos de grão (e grãos) são formados e crescem lentamente. A densidade relativa pode chegar, nesse estágio, a aproximadamente 90%, sendo que esta fase termina quando os poros estão isolados. No estágio final ilustrado na Figura 5d, os poros se fecham e são eliminados lentamente com pouca densificação.

A Figura 6 ilustra esquematicamente os mecanismos de sinterização. Cada um dos mecanismos citados pode predominar num dado material. O mecanismo remanescente pode estar presente, porém em uma extensão menor ou insignificante.

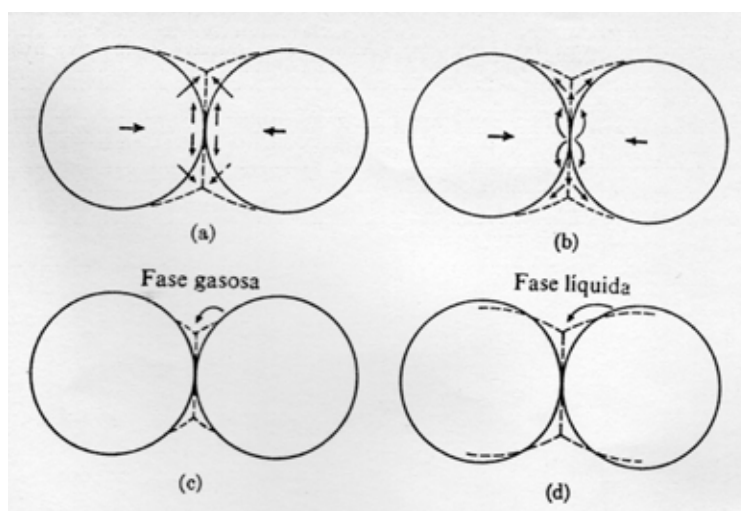


Figura 6: Esquema dos mecanismos de sinterização: (a) escoamento viscoso ou plástico das partículas; (b) difusão; (c) vaporização e condensação; (d) solução e precipitação (VAN VLACH, 1973)

O escoamento viscoso predomina no processo de sinterização das partículas. A temperatura elevada aumenta intensamente a velocidade de sinterização, pois a velocidade do fluxo está relacionada logaritmicamente com o inverso da temperatura.

A difusão mostrada na Figura 6b é aparentemente o principal mecanismo de sinterização no estado sólido dos produtos cerâmicos com fases simples. Tal difusão envolve o movimento dos átomos e o movimento, em sentido contrário, dos vazios do reticulado. Há uma redução do volume total devido ao aumento do

contato entre as partículas, de modo tal que os centros dos grãos fiquem mais próximos uns dos outros. Esta contração pode ser expressa pela equação 3:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = kt^n \quad (3)$$

sendo:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \text{contração linear};$$

k = constante de proporcionalidade dependente da temperatura;

t = tempo;

n = constante próxima a 0,4.

A constante k se comporta segundo a equação 4:

$$\frac{k}{k_0} = e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (4)$$

sendo:

Q = energia de ativação da difusão;

R = constante dos gases;

T = temperatura.

Combinando-se as equações 3 e 4, tem-se a chamada equação de BURKE (1998):

$$\ln\left(\frac{t_1}{t_2}\right) = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (5)$$

Sendo:

T₁ e T₂ temperaturas no estágio 1 e 2 respectivamente;

t₁ e t₂ tempo inicial e final respectivamente.

Com a equação 5, podem-se comparar os tempos necessários para ocorrer as contrações especificadas nas várias temperaturas de queima. Embora tais

equações teóricas tenham sido comprovadas experimentalmente, deve-se estar a par de suas limitações. Especificamente, as relações não são aplicáveis quando a densidade teórica (porosidade de 0%) está aproximada; e também não são aplicáveis nos processos muito lentos de eliminação dos poros internos que se tornam isolados dos contornos dos grãos.

Entretanto as relações descritas são utilizáveis nas fases iniciais da sinterização, em que se desenvolve a resistência mecânica do produto queimado.

2.7.2 Resultados esperados da sinterização

O processo de sinterização tem como objetivo principal promover microestruturas adequadas para um dado material, provocando usualmente muitas mudanças nas suas propriedades. Em cerâmica, em geral, aumentam a resistência mecânica, a condutividade térmica, a transparência e a translucidez. Em materiais poliméricos crescem a densidade e a resistência mecânica (KINGERY, 1976).

Nos metais, aumentam a condutividade, a resistência mecânica e a ductibilidade; o crescimento ou diminuição da densidade depende de detalhes da preparação do metal.

A resistência mecânica de um material relaciona-se inversamente com sua porosidade e tamanho de grão, isto é, maior resistência é obtida quando há, simultaneamente, baixa porosidade e pequeno tamanho de grão.

Quanto mais demorada a queima, maior será a resistência dielétrica, pois uma queima adicional conduz a um produto mais denso; assim haverá poucos caminhos internos disponíveis para a fuga de corrente elétrica. Desta forma o processo de sinterização é de extrema relevância no processamento de materiais cerâmicos, pois é por meio deste que os materiais começam a ganhar suas propriedades finais.

2.8 MICROESTRUTURA DE MATERIAIS CERÂMICOS

Se uma cerâmica contém mais que um composto, a estrutura cristalina pode tornar-se mais complexa. Um dos pontos mais importantes são as ligações iônicas e covalentes que determinam a fragilidade e a elevada resistência a ataques químicos.

As diversas estruturas formadas são de grande importância, pois, modificando-se a estrutura cristalina, podem-se alterar significativamente as propriedades finais das cerâmicas obtidas. Um exemplo disso é o nitreto de boro, que é “macio e frágil” na estrutura cristalina hexagonal, mas na forma cúbica é um dos mais duros materiais conhecidos.

As propriedades das cerâmicas podem também ser afetadas pelas composições, pelas fases presentes e pela microestrutura. As ligações covalentes em cerâmicas são somente entre dois átomos adjacentes. Isso pode levar a propriedades direcionais, ou anisotropia. Cerâmicas podem ser multifásicas, se formadas por vários óxidos ou por um óxido e uma segunda fase, podendo ser uma mistura de óxidos.

O volume relativo das fases presentes pode ser determinado por diagramas de equilíbrio de fases.

Provavelmente os pontos mais importantes são *porosidade*, *tamanho de grão* e *fases presentes*. A maioria das cerâmicas de engenharia são uma mistura de microestruturas policristalinas. O tamanho de grão pode afetar as propriedades. Normalmente cerâmicas feitas de grãos policristalinos finos são mecanicamente mais fortes que aquelas formadas por grãos grosseiros.

Se a superfície cerâmica for polida e atacada, ela poderá ser analisada por microscopia óptica, com aumento de dezenas ou centenas de vezes. Algumas cerâmicas apresentam quatro ou mais fases distintas ou componentes homogêneos por toda a microestrutura. Uma estrutura vitrificada pode apresentar

partículas unidas com alguma fase vitrificada. Abrasivos são geralmente vitrificados.

Umas das microestruturas mais estudadas atualmente são desenvolvidas com reforços de fibras ou “*whiskers*”. Por exemplo, nitreto de silício é usado com reforço de carbetos de silício. Uma forma recente de reforço são os nanocompósitos. Por exemplo, alumina com reforço de nanocompósitos de carbetos de silício.

2.8.1 Tamanho de Grão

Um grão pode ser considerado como sendo um cristal individual interno ao material. Muitas vezes um grão é considerado como sendo uma partícula separável, podendo ou não ser um monocristal. Geralmente um grão apresenta contorno irregular, que é consequência de sua justaposição a outros grãos (KINGERY, 1976).

Devido ao fato de os materiais cerâmicos poderem apresentar microestruturas variando desde o nível submicroscópico até grosseiramente macroscópicos, pode haver variações nos tamanhos dos grãos no interior de qualquer material. Os tamanhos dos grãos podem também variar em decorrência de tratamentos térmicos.

Para a determinação do tamanho de grão, uma técnica usual é medir o “diâmetro” dos grãos com o auxílio de um microscópio. Além de permitir uma análise quantitativa do tamanho de grão, é útil e rápido. Entretanto não deve ser considerada uma medida absoluta, a menos que se tomem cuidados quanto à variação estatística.

Na prática, o que apresenta interesse é geralmente o tamanho relativo dos grãos de duas estruturas diferentes. Portanto, a escolha das técnicas de medidas não é tão crítica quanto se pode pensar, pois, comparando valores, podem-se estar comparando dados obtidos de um mesmo procedimento (VAN VLACK, 1973).

No tocante ao crescimento isotérmico do grão, este ocorre por ação da “força motriz” da energia de interface. Um material de granulação grosseira apresenta menor área interfacial e, portanto, menor energia livre superficial. A Figura 7 mostra um exemplo de crescimento de grão, no qual os grãos de wustita (FeO) sólida estão crescendo em uma matriz líquida FeO-SiO₂. Os átomos ao longo da interface, com raio de curvatura menor (grãos menores), são menos estáveis que os átomos do contorno de um grão grande. Portanto o grão pequeno é dissolvido pelo líquido, e os átomos precipitam-se na superfície dos grãos maiores.

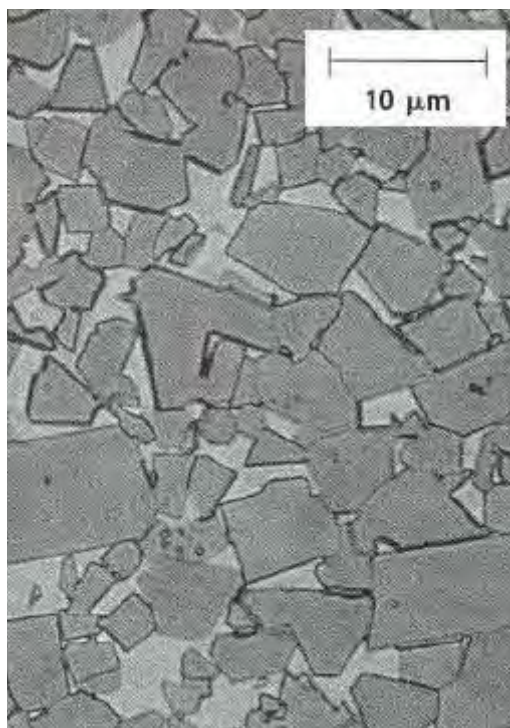


Figura 7: Crescimento do grão (150x; luz refletida) wustita (FeO) em uma matriz líquida de FeO-SiO quatro horas a 1200°C (VAN VLACK, 1973).

Os materiais cerâmicos monofásicos também apresentam crescimento de grão. Quando tal material é isento de poros, o crescimento verifica-se pela transferência de átomos através do contorno de grão, a partir da superfície convexa de maior energia, em direção à superfície côncava de menor energia, como pode ser visto na Figura 8.

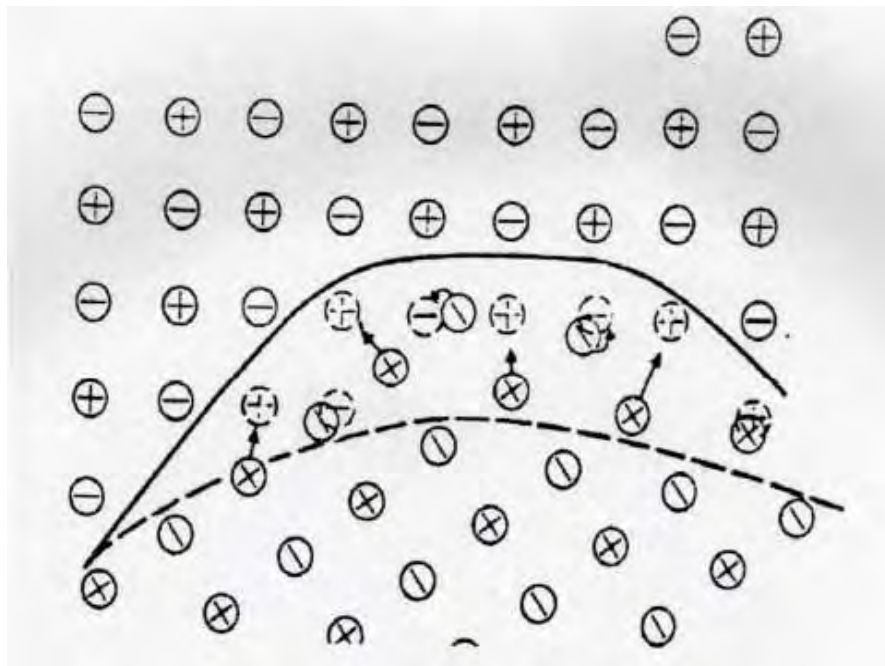


Figura 8: Movimento do contorno de grão. A área da interface é reduzida, e o raio de curvatura do contorno é aumentado, resultando em redução da energia livre (VAN VLACK, 1973).

O mecanismo de crescimento de grão nos materiais cerâmicos porosos é mais complexo. Os átomos precisam mover-se dos grãos pequenos para os grandes através de migração superficial ou através de difusão no estado sólido. Ambos os mecanismos são possíveis, porém são lentos quando comparados com o crescimento do grão em presença de uma fase líquida. Frequentemente os poros retardam o crescimento do grão, pois a curvatura é invertida se o contorno tende a mover-se através dos poros. Em tal situação, o crescimento pode dar-se mais rapidamente se os poros puderem ser removidos ou eliminados.

2.9 PROCESSO DE DENSIFICAÇÃO

2.9.1 Aglomerados e agregados

Ambos surgem em vários estágios do processamento e são grupos de partículas ligadas por forças superficiais, porém nos aglomerados as ligações são fracas, e nos agregados são fortes. O maior problema gerado são os vazios entre os aglomerados e agregados, que são muito maiores que os existentes entre as partículas, portanto requerem maior tempo de sinterização e maior dificuldade para sua eliminação (YAN, 1987).

Tratamentos de desaglomeração melhoram sensivelmente a sinterização do pó cerâmico. Como exemplo, a Figura 9 apresenta um gráfico da densidade relativa pela temperatura, em que o TiO_2 preparado por hidrólise, desaglomerado por moinho de bolas em solução aquosa de HCl e tendo passado por um processo de sedimentação para a remoção de agregados, consegue uma sinterização a 840°C , com uma densidade de 99% da teórica, enquanto o comercial só sinteriza a 1230°C , com uma densidade de 96% da teórica.

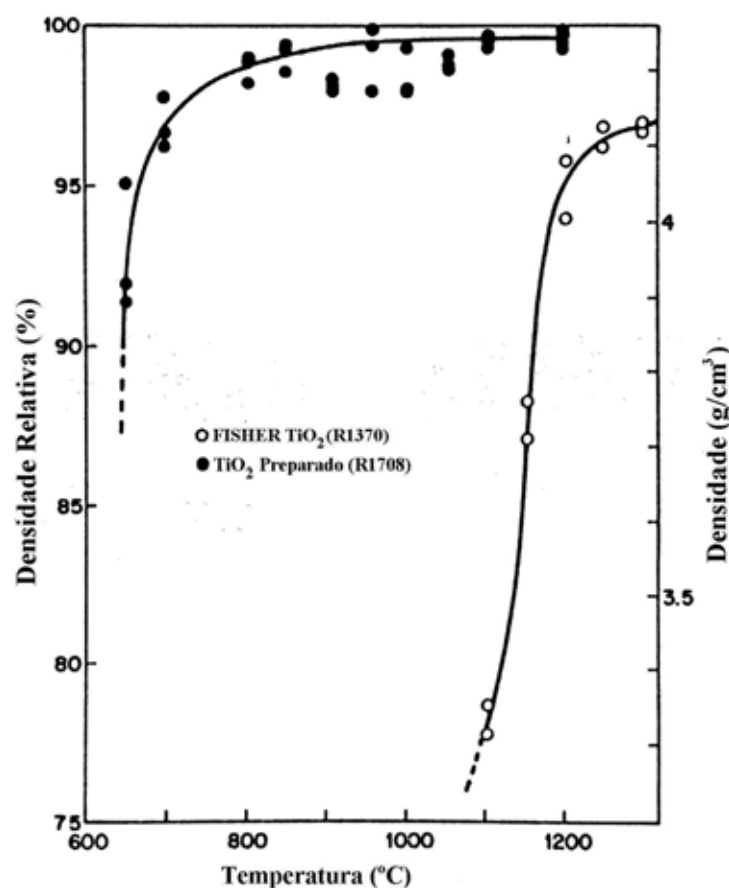


FIGURA 9: Curva da densidade relativa de TiO_2 , em função da temperatura de sinterização (VAN VLACK, 1973).

2.9.2 Forma das partículas

Pós com formas isotrópicas são desejáveis para aumentar a densificação. A Figura 10 mostra a microestrutura de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. No processo 1, o pó com forma de agulha e razão de aspecto aproximadamente 20 foi sinterizado a 1200°C, com uma densificação inferior a 85%. No processo 2, as partículas com formas isotrópicas e tamanho médio de 0,01 μm sofreram sinterização a aproximadamente 900°C. Essa diferença se deve ao alinhamento pobre dessas partículas em forma de agulha, gerando um número muito maior de poros, com tamanhos médios maiores.

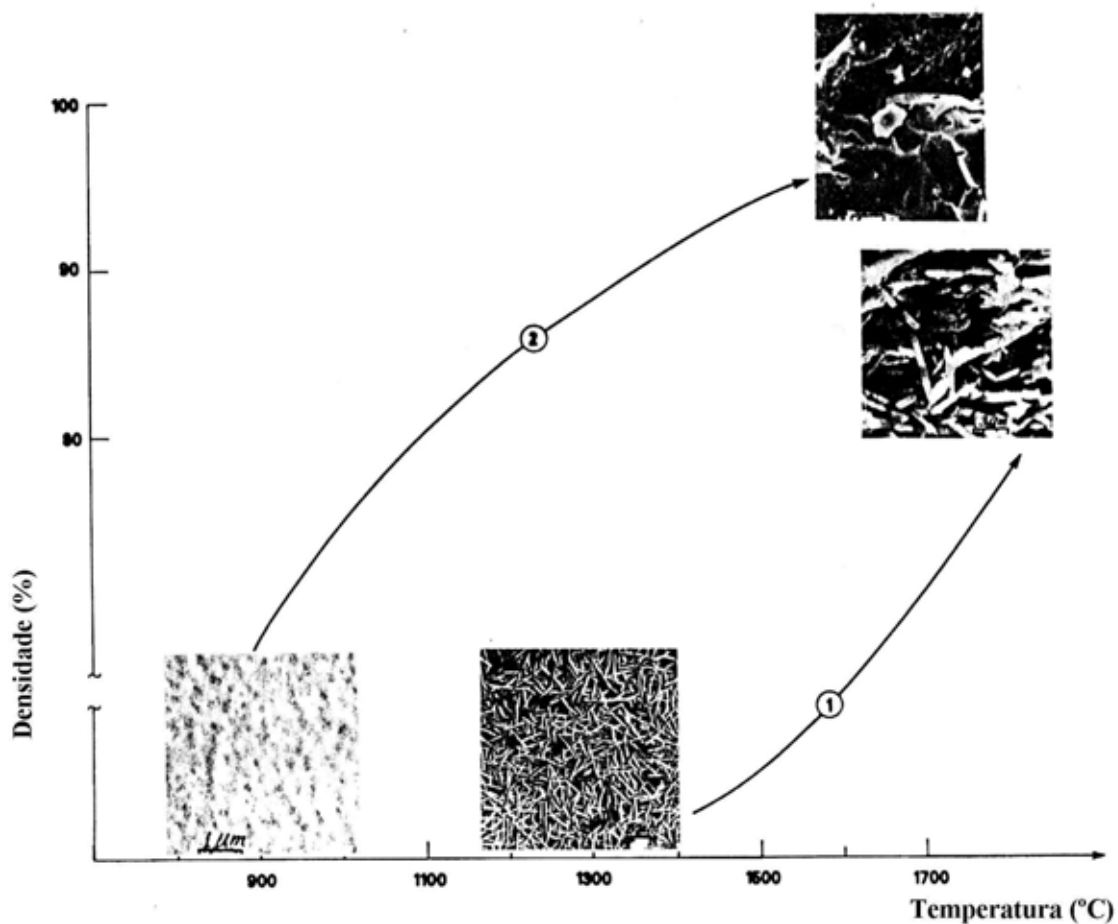


FIGURA 10: Microestrutura de β - Al_2O_3 observada a partir de partículas de formas diferentes (VAN VLACK, 1973).

2.9.3 Distribuição do tamanho das partículas

O efeito da distribuição do tamanho de partículas sobre a densidade final pode ser estudado analisando o balanceamento entre o arraste de poros e a força de movimento do crescimento dos grãos nos compactos com diferentes distribuições de tamanhos de grãos. A distribuição no estágio final da sinterização é similar à distribuição inicial do pó, se nenhuma modificação extraordinária ocorrer. Para uma faixa estreita de distribuição de partículas, é normal se esperar densificação superior a 99%, enquanto para distribuições não uniformes se obtêm sinterizações com densidades próximas de 91% (YAN, 1987; TARI, 1999).

2.9.4 Mudanças microestruturais

Durante o processamento do pó, antes de aquecer, as características do pó podem ser consideradas como um grupo de parâmetros constantes. Contudo, mudanças microestruturais significativas, como já foi mencionado, podem ser observadas com o processo de densificação durante a sinterização (YAN, 1987).

A Figura 11 ilustra curvas de densidade e de tamanho de grãos em função da temperatura, para o crescimento de grãos de TiO_2 , durante a sinterização.

Na temperatura abaixo de 1300°C , o compacto densificou prontamente a um valor superior a 85% da densidade teórica, com pequeno crescimento de grãos, que se mantêm entre 1 e 2 μm . Em altas temperaturas, a taxa de densificação reduziu consideravelmente, enquanto os grãos aumentaram significativamente, chegando a 9 μm .

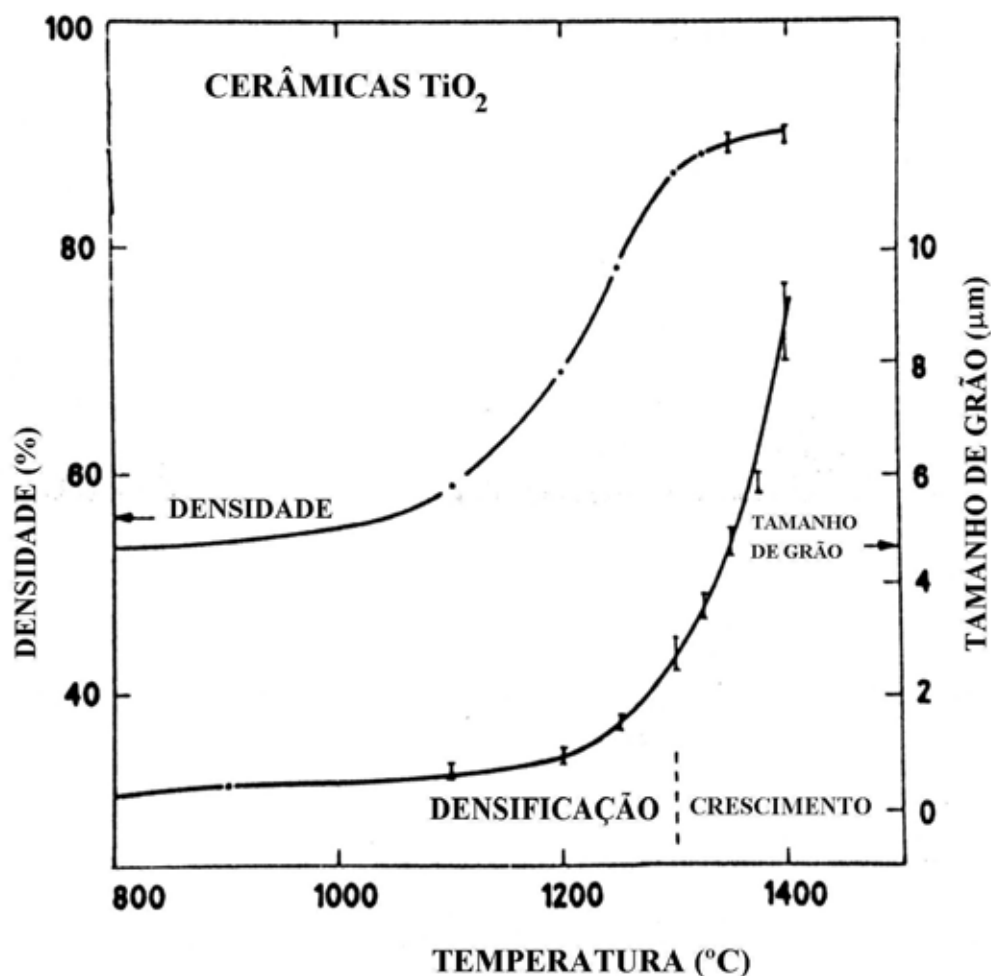


FIGURA 11: Curvas de densidade e de tamanho de grãos do TiO₂, em função da temperatura de sinterização

2.10 MATERIAIS COM GRADIENTES FUNCIONAIS

O grupo de materiais com gradientes funcionais é uma classe de novos materiais que apresentam variação gradativa e contínua de microestrutura e/ou composição ao longo de uma seção, proporcionando uma variação gradativa de suas propriedades. Tal característica minimiza problemas decorrentes da existência de interfaces, tais como tensões térmicas residuais e adesão, além de melhorar a resistência ao choque térmico do material (PARAMESWARAN, 2000).

Dentre as várias aplicações de materiais com gradientes funcionais, os materiais cerâmicos com gradientes de porosidade apresentam perspectivas promissoras para serem utilizados como suportes para membranas porosas, principalmente pela possibilidade de serem utilizados em elevadas temperaturas (SHEN, 1972; MORTENSEN, 1995; NEUBRAND, 1997; MIYAMOTO, 1999).

Nos materiais com gradientes funcionais, as propriedades mudam gradualmente em função da posição. As propriedades dos materiais com gradientes funcionais dependem basicamente da composição química, da microestrutura ou de ordenação atômica, sendo que essas propriedades sofrem variações em função da posição. Para o caso da dependência da composição química em função da posição, o gradiente é definido através da função de transição $c_i(x, y, z)$, sendo que a concentração do componente c_i é função da posição (KIEBACK, 2003).

O processo de manufatura do material com gradiente funcional é usualmente dividido em duas fases: na construção da estrutura espacial não-homogênea (gradação) e na transformação dessa estrutura dentro de todo o material (consolidação). O processo de gradação pode ser classificado em 3 tipos: **constitutivo**, **homogeneização** e **segregação**. Os processos constitutivos são baseados na construção de uma série de passos, ocorrendo de forma ascendente na estrutura dos materiais precursores ou pós. O avanço na tecnologia de automação durante as últimas décadas tem mostrado o processo constitutivo como o mais viável tecnológica e economicamente. No processo de homogeneização, a interface entre dois materiais é convertida em um gradiente por transporte de material. O processo de segregação inicia-se como um material macroscopicamente homogêneo que é convertido em um material com gradiente, por meio do transporte de material causado por um campo externo (por exemplo, um campo gravitacional ou elétrico). Os processos de homogeneização e segregação produzem gradientes contínuos, mas possuem limitações devido ao tipo de gradiente que é produzido.

Usualmente, a secagem e a sinterização ou a solidificação seguem os passos da gradação. Esses processos de consolidação necessitam de adaptação para a

produção de materiais com gradientes funcionais: as condições de processamento devem ser escolhidas de tal modo que o gradiente não seja destruído ou alterado de uma forma descontrolada. Atenção também deve ser dada à contração desigual dos materiais com gradientes funcionais durante a sinterização livre, já que a sinterização influencia na porosidade, no tamanho e forma das partículas e na composição dos pós misturados. Esses problemas necessitam ser controlados para cada combinação e tipo de material gradiente que recorre individualmente ao conhecimento existente sobre os mecanismos de sinterização (SCHATT, 1992).

2.10.1 Metalurgia do pó

A metalurgia do pó (MP) ou tecnologia cerâmica é direcionada para o processamento de materiais, incluindo produção de pós, processamento, operações de conformação e sinterização ou consolidação. Os pós para metalurgia do pó são considerados como numerosas partículas em escala nanométrica, sendo que para a indústria são acessíveis apenas na escala micrométrica, sendo estas produzidas pelos métodos desenvolvidos durante décadas no campo da metalurgia do pó (SCHATT, 1992) ou cerâmicas. Considerando que parte do material usado para a sinterização seja dispersa em porções muito pequenas de partículas de pó individuais, existem condições ideais para obtenção de materiais com gradiente ascendente, com variação química ou microestrutural. Na prática existem processos eficientes para a obtenção de cerâmicas com gradientes funcionais que propõem o uso de misturas de pós com mudanças no valor médio do tamanho de partículas ou composição durante a deposição.

Na rota utilizada na metalurgia do pó, existe a formação de alguns tipos de gradiente. Os principais são:

i) Gradientes de porosidade: podem ser criados pela deposição de misturas de pó com formas diferentes de partículas ou variando os parâmetros de deposição,

inclusive o uso de propriedades espaciais. Gradientes de porosidade geralmente são produzidos por variação do tamanho das partículas. O comportamento diferente dos pós durante a sinterização exige atenção especial para administrar os problemas de distorção, mas isso também pode ser usado para produzir um gradiente de porosidade.

ii) Gradientes na composição química de materiais monofásicos: a deposição de pós como uma mudança contínua na composição da mistura durante a sinterização determina a forma do material monofásico com uma mudança regular na distribuição dos elementos no diagrama de fase. A condição principal a ser cumprida é que a difusão dos átomos diferentes seja maior que o tamanho da partícula comum ou a largura característica da estrutura de camadas. Os pós-precusores podem ser elementares ou escolhidos na gama de composições entre as quais o gradiente deverá ser formado.

iii) Gradientes no volume contendo as fases e grãos para materiais de duas ou mais fases: muitas publicações na literatura focam o gradiente volumétrico para diferentes fases. Os diagramas de fases de tais componentes multifásicos não são caracterizados pelo limite de solubilidade. No caso posterior ao crescimento do grão da fase solúvel, durante o tratamento térmico tem que ser levado em conta, em particular, se uma fase líquida é usada para a sinterização ativa. A microestrutura resultante consiste em duas ou mais fases com gradientes de volume ou em tamanho de grão, que foi predeterminado durante a deposição dos pós. A combinação de fases no sistema inclui metal-metal, metal-cerâmica e cerâmica-cerâmica. Os gradientes microestruturais são produzidos pelo controle das fases durante o equilíbrio líquido-fase na sinterização com os gradientes dos componentes (MARPLE, 1993; RICHTER, 2002; CHEN, 1999; CHEN, 2000; CHATFIELD, 1987; SPACIL, 1997). A técnica de obtenção de materiais gradientes direciona a metalurgia do pó (NEUBRAND, 1997; KOIZUMI, 1990, ILSCHNER, 1990; CHERRADI, 1995; GASIK, 1996; GASIK, 1999), sendo que

essas técnicas são classificadas segundo a capacidade de produção de camadas contínuas de carga na composição de pós compactos.

2.11 EXPRESSÕES MATEMÁTICAS RELEVANTES NA COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA VERSUS POROSIDADE

O estudo da porosidade em materiais cerâmicos tem ganho cada vez mais destaque no estudo de novos materiais, uma vez que a principal rota de processamento desses materiais é a tecnologia do pó.

Poros podem surgir de uma forma involuntária nos materiais cerâmicos, em consequência do processo de densificação, na sinterização ou da otimização tecnológica de custo/benefício, ou ainda de uma forma proposital para alguns tipos de aplicações, como filtros. Sendo assim, a possibilidade de controle da porosidade para controlar e otimizar as propriedades é de suma importância no processo de obtenção de materiais cerâmicos. Dentre as propriedades envolvidas nesse processo, podem-se destacar as propriedades mecânicas, em especial a resistência mecânica. Existem duas vertentes de modelos que prevêm esse efeito (RICE, 1996; RICE, 1977). Esses modelos são baseados em geometrias ou área da seção transversal que suporta o carregamento e modelos baseados em micromecanismos que envolvem a concentração de tensão ao redor dos poros, que pode ser expressa através de equações de natureza empírica ou semi-empírica (YOSHIMURA, 2005). Neste trabalho foram utilizadas as equações de números 6 a 8, desenvolvidas por Yoshimura (2005), Knudsen (1959) e Spriggs (1961) com a finalidade de verificar os ajustes encontrados, comparados com trabalhos apresentados por estes autores.

$$\sigma = \sigma_0(1 - bP) \quad (6)$$

$$\sigma = \sigma_0[(1 - b_1)P + (1 - b_2)P^2] \quad (7)$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-bP} \quad (8)$$

Sendo:

P = porosidade;

σ = resistência mecânica;

σ_0 = indica a propriedade do material sem poros;

b, b_1, b_2 , são determinados pelos ajustes nos resultados experimentais;

A interpretação dos ajustes geralmente é realizada com base em uma geometria de distribuição de poros ou de partículas sólidas. A regra da mistura (modelo de Voight), que é uma forma particular da equação 6, supondo $b=1$, relaciona a propriedade diretamente com a fração volumétrica, ou fração em área média da seção, da parte sólida. Entretanto a maioria das propriedades mecânicas apresenta diminuição mais acentuada ($b>1$) com a porosidade do que a prevista pela regra das misturas.

Dentre as equações 6, 7 e 8, a exponencial tem sido a mais utilizada para os ajustes das propriedades em função da porosidade. Rice (1996) defende a utilização dessa equação, pois o parâmetro b , na faixa de baixa porosidade, pode indicar o tipo de empacotamento de partículas e a estrutura dos poros.

O melhor dos ajustes a ser utilizado em cada caso depende basicamente da geometria de distribuição dos poros ou de partículas sólidas. Normalmente, a maioria das propriedades mecânicas sofre uma diminuição com a porosidade.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo central deste trabalho é desenvolver um processo novo para obtenção de cerâmicas, por meio da junção de processos já conhecidos, e demonstrar que as cerâmicas obtidas apresentam características diferentes das confeccionadas unicamente por conformação por consolidação com amido e por colagem. Portanto, para atingir esta meta, optou-se por um caminho longo, mas que envolvia um amplo conhecimento da conformação por consolidação por amido e uma comparação deste e do processo de colagem com o novo método. Assim, decidiu-se dividir o projeto em **três etapas** bem definidas.

Na **primeira etapa** optou-se por fazer um amplo levantamento sobre o processo de conformação por consolidação com amido, procurando responder questões como a influência da quantidade de sólidos (pó cerâmico e amido) na porosidade e resistência final das cerâmicas, a influência do percentual de amido na porosidade das peças obtidas, o efeito da morfologia dos amidos na resistência mecânica das cerâmicas, entre outras. Essa etapa foi de suma importância, uma vez que o amplo conhecimento dessa fase permitiu definir os parâmetros que seriam utilizados nas etapas posteriores, tais como o tipo de amido, a quantidade de sólidos e os métodos de caracterização a serem adotados. Nessa fase, para a caracterização das peças, optou-se por utilizar a determinação da densidade pelo princípio de Arquimedes, o Ensaio de Flexão de Três Pontos e a Microscopia Eletrônica por Varredura, seguida por processamento digital de imagens.

A **segunda etapa** já foi uma etapa de verificação da eficiência e veracidade do processo. Procurou-se verter suspensões cerâmicas com amido em molde com base porosa (base de gesso). A intenção dessa etapa foi de demonstrar que a exposição de uma barbotina, contendo elementos orgânicos, em uma base não-permeável produziria cerâmicas com gradiente de porosidade. Isso demonstrou que a possibilidade de desenvolvimento do novo processo era claro e

evidente. Nessa etapa, as caracterizações se restringiram à determinação da porosidade ao longo das peças. Para isso foram feitas medidas de porosidade pelo Princípio de Arquimedes e análise por microscopia óptica. As cerâmicas foram confeccionadas na forma de cilindros, que foram posteriormente seccionados em forma de discos, de maneira a garantir a determinação da porosidade ao longo da peça.

Na **terceira etapa** finalmente foram obtidas as cerâmicas em molde poroso (molde gesso). Para essa fase, optou-se por produzir cerâmicas variando a consistência do molde de gesso (70 e 90), a quantidade de sólidos (40 e 50 vol%) e a quantidade de amido de milho (10, 20, 30 e 40%). A caracterização das peças, desta vez, foi mais detalhada, em função da inovação do processo, constando de método de Arquimedes, teste de flexão de três pontos, medição do ângulo de contato e microscopia eletrônica por varredura.

Para a realização das três etapas foi produzido um total de **820 peças cerâmicas**, visando garantir confiabilidade aos resultados e atender aos critérios estatísticos.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Alumina A 1000 SG

Dentre os materiais utilizados como precursores para a confecção de peças cerâmicas de alta tecnologia, a alumina tem apresentado muitas aplicações devido às suas excelentes propriedades de natureza físico-químicas. A alumina é um material cujo pó pode ser encontrado comercialmente com pequenos tamanhos de partícula, estreita distribuição de tamanhos e alto teor de pureza, condições ideais para a densificação.

Dentre as principais razões para o grande número de aplicações, pode-se destacar: alta pureza, alta dureza, alta resistência mecânica, alta resistência ao ataque químico a altas e baixas temperaturas (CAMPOS, 2001).

A alumina calcinada A 1000 SG, produzida pela ALCOA SA, possui 99,8 % de pureza, apresenta fase alfa, e sua classificação SG indica que esta foi supermoída. As impurezas presentes na alumina A-1000 SG estão listadas na Tabela 5, de acordo com o fabricante.

Tabela 5: Impurezas da Alumina A-1000 SG

Impurezas	% em peso
Na ₂ O	0,07
Fe ₂ O ₃	0,02
MgO	0,04
SiO ₂	0,03
CaO	0,02

3.1.2 Amidos

Os amidos utilizados na confecção dos corpos são provenientes de milho, produzidos pela Unilever Bestfoods Brasil LTDA, e têm densidade de 1,52 g/cm³; e o amido oriundo de batata é produzido pela YOKI Alimentos S.A., com densidade de 1,54g/cm³ (CAMPOS, 2001).

Os amidos estudados não sofreram nenhuma modificação física ou química, visando principalmente ter um baixo custo, proporcionar fácil reprodutividade e evitar a presença de possíveis aditivos tóxicos que pudessem vir a contaminar os corpos produzidos.

O objetivo foi buscar descrever o comportamento das peças cerâmicas obtidas em função da quantidade e tipo de amido utilizado, podendo, dessa forma, verificar as reais mudanças que ocorreram nas cerâmicas obtidas pela associação dos processos por consolidação com amido/colagem. Como o método de conformação é baseado nas propriedades físicas e químicas do amido, outra questão de grande relevância residia na determinação da forma e tamanho dos grãos, sendo que tais grandezas estão diretamente ligadas à porosidade final do material. Dessa maneira, foi necessário quantificar morfologicamente as partículas, e foram feitas análises quantitativas das imagens por microscopia óptica. A Figura 12 apresenta as imagens obtidas por microscopia óptica dos grãos de amido de milho e de batata.

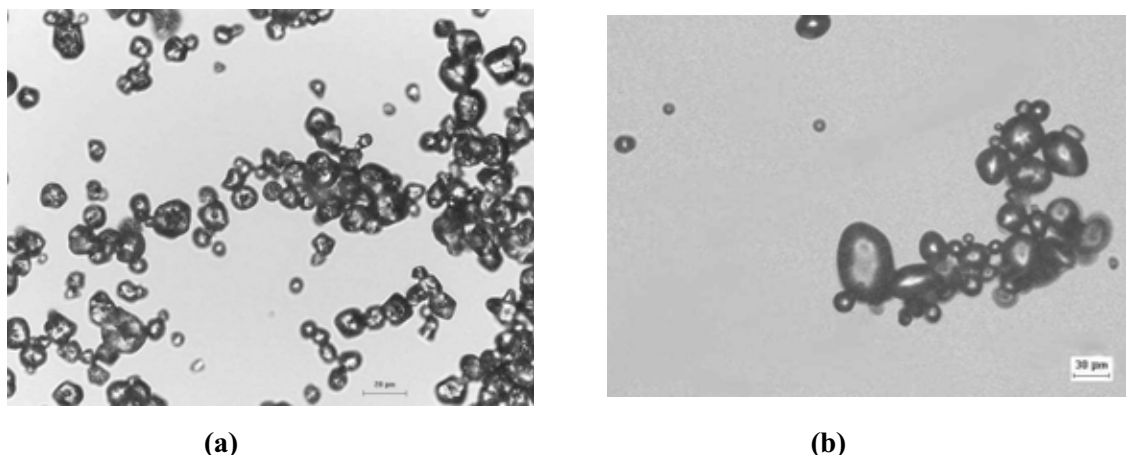


Figura 12: Microscopia óptica dos amidos de milho (a) e batata (b)

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados do processamento das imagens obtidas por microscopia óptica dos grãos de amido de milho e de batata.

Tabela 6: Resultados da análise das imagens obtidas por microscopia óptica do amido de milho e batata.

Amido de Milho	Área ($\mu\text{ m}^2$)	Razão de aspecto	Comprimento ($\mu\text{ m}$)
Média	66,747	1,259	9,718
Desvio Padrão	54,781	0,209	4,137
Amido de Batata	Área ($\mu\text{ m}^2$)	Razão de aspecto	Comprimento ($\mu\text{ m}$)
Média	219,91	1,318	16,519
Desvio Padrão	288,913	0,467	9,651

Pode-se observar que os grânulos do amido de batata são maiores (maior comprimento), cerca de 38% maior, e mais alongados (maior razão de aspecto), cerca de 54% maior em relação ao amido de milho. Isto indica claramente estruturas morfológicas bem diferentes para ambos os tipos de amido empregados.

3.1.3 Defloculante

O defloculante utilizado foi o BIO 300, um poliacrilato de amônio produzido pela “Denver Resinas”. Esse defloculante foi escolhido em função de seu conhecido poder de dispersão sobre a alumina (SILVA, 2001).

Segundo informações técnicas do fabricante, o BIO 300 é um defloculante orgânico, cujo pH varia de 5 a 7 e a densidade está entre 1,14 e 1,18 g/ml. Ele apresenta ainda como características técnicas a redução no tempo de moagem e a controle da tixotropia; mantém inalteradas as suas características também em altas temperaturas e, devido à sua composição, ele não interfere nas propriedades elétricas do produto.

A dosagem desse defloculante, indicada pelo fabricante, é de 0,05 a 0,50% do produto, calculada sobre a quantidade de material seco na carga, diretamente no moinho, no início da moagem. Vale ressaltar que, com o aumento no teor de sólidos, a estabilização se torna mais difícil, uma vez que as forças repulsivas necessárias para superar a atração entre as partículas precisam ser maiores do que em suspensões com menores teores de sólidos. Isso ocorre porque o aumento do teor de sólidos também eleva a concentração de íons da solução, reduzindo a espessura da dupla camada e, com isso, favorecendo a atuação das forças atrativas de Van der Waals (PANDOLFELLI, 2000). Dessa forma, faz-se necessário aumentar a quantidade de defloculante em suspensões com maior quantidade de sólidos.

GELFUSO (2003), em seu trabalho, mostra que a determinação da quantidade ideal de dispersante pode ser baseada em medidas de pH e viscosidade.

Utilizando-se um viscosímetro, foi possível obter as curvas da viscosidade em função da quantidade de defloculante para diferentes quantidades de sólidos e amido. Como exemplo, pode ser vista na Figura 13 a curva da viscosidade em função da quantidade de defloculante para uma suspensão com 50% de sólidos e 40% de amido. As medidas foram realizadas com taxa de cisalhamento constante. O resultado mais importante dessa observação foi verificar que o

defloculante é eficiente e determinar uma quantidade mínima de defloculante a partir da qual o valor de viscosidade se estabiliza, fato semelhante ao que foi observado em outros trabalhos com polietrólitos similares (SALES, 2007; GOMIDE, 2005; GELFUSO, 2003)

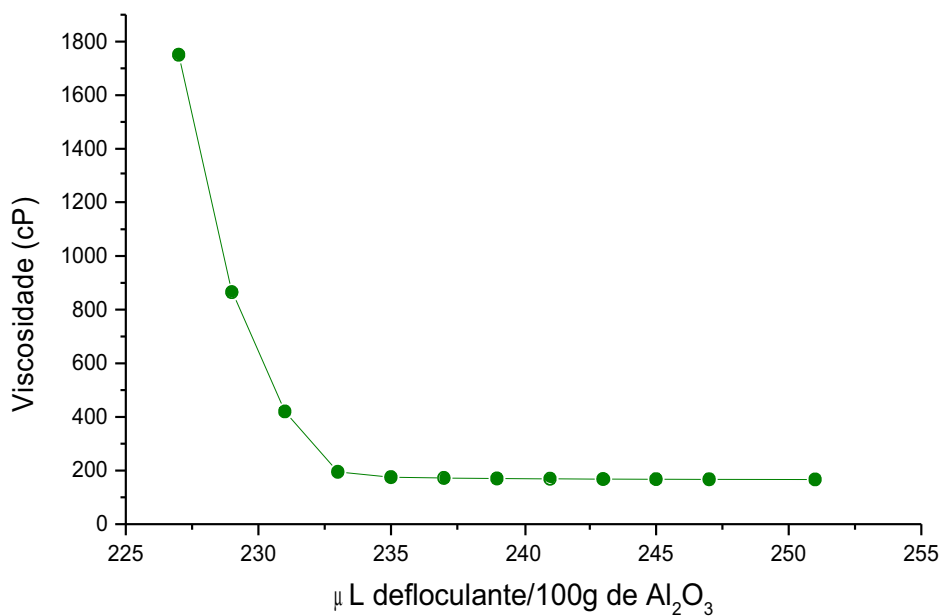


Figura 13: Viscosidade da suspensão de alumina (50% em volume de sólidos e 40% de amido) em função da quantidade de defloculante

Segundo Pandolfelli (2000), existe uma influência do pH sobre o comportamento reológico das suspensões. O desenvolvimento de cargas na superfície dos óxidos depende do pH da suspensão, e a densidade de carga é determinada por um balanço entre os sítios positivos e negativos existentes na superfície. A quantidade de defloculante utilizado atua diretamente no pH da suspensão. A viscosidade das suspensões de alumina diminui à medida que se ajusta o pH das suspensões para valores maiores ou menores que o pH do ponto isoelétrico (pie), ou seja, valores para os quais existe uma equivalência entre as cargas positivas e negativas na dispersão. Isso ocorre devido à repulsão entre as partículas causada pelo aumento da densidade de cargas em suas superfícies (PANDOLFELLI, 2000). O ponto isoelétrico, medido da alumina A1000 (família

da A1000SG), encontra-se com pH igual a 8,3 (SALES, 2007). De acordo com (CATAFESTA, 2007) este valor é de $\sim 8,8$.

Segundo Catafesta (2007), as suspensões devem possuir valores de pH intermediários, de modo a evitar o desgaste do molde de gesso por corrosão.

Para a determinação do pH da suspensão, utilizou-se um pHômetro digital microprocessado atuando na faixa de 0-14, com um eletrodo combinado, produzido pela empresa Tecnal, para a realização de medidas nas barbotinas contendo 40% e 50% de sólidos respectivamente, como podem ser vistos nas Figuras 14 e 15.

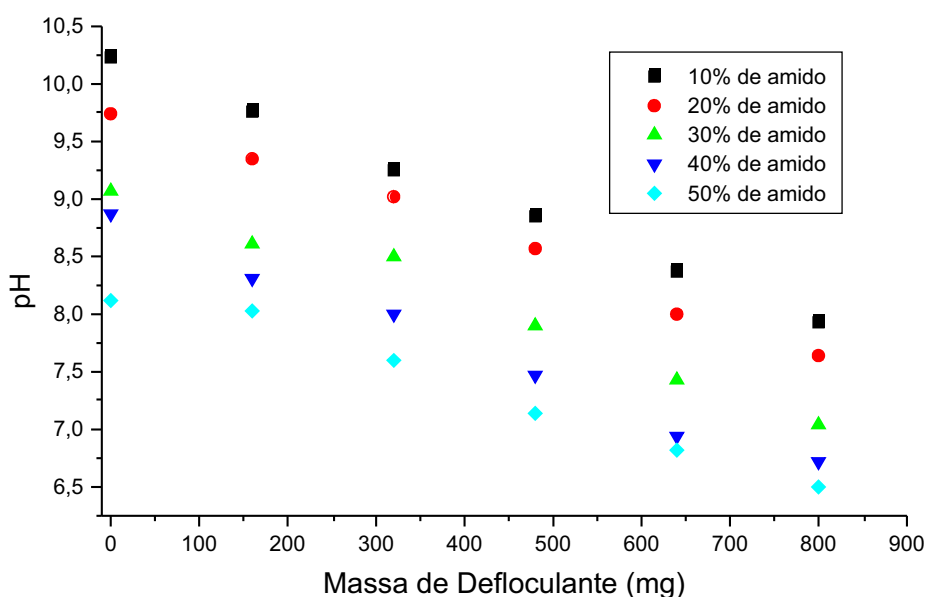


Figura 14: Comportamento do pH em função da adição de defloculante, para barbotinas com teores de amido variando de 10 a 50% e teor de sólido de 40%

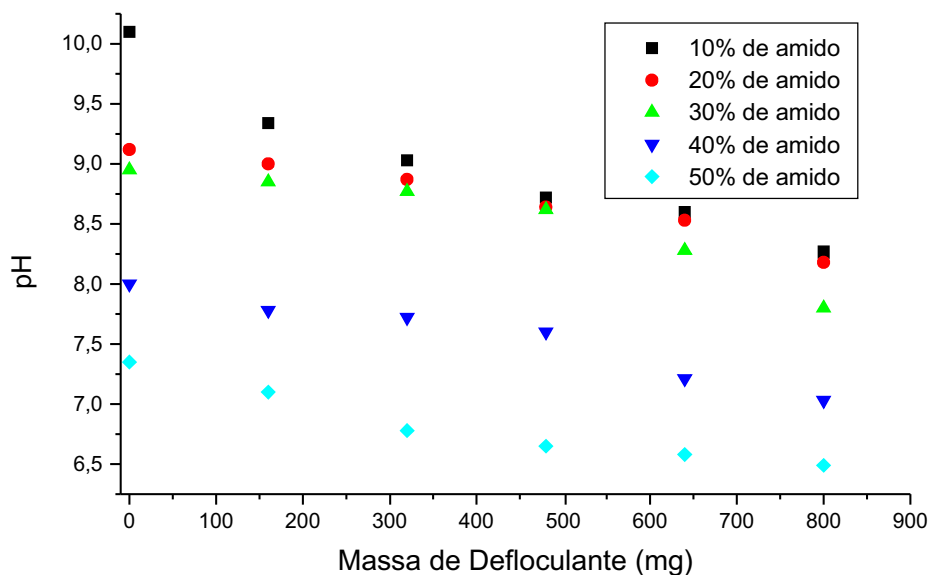


Figura 15: Comportamento do pH em função da adição de defloculante, para barbotinas com teores de amido variando de 10 a 50% e teor de sólido de 50%

Os resultados demonstram que o BIO 300 diminui o pH da suspensão e que as dispersões contendo menor quantidade de amido, ou seja, maior quantidade de óxido, apresentam inicialmente maiores valores de pH. Isso ocorre em função da maior quantidade de cargas elétricas na suspensão. Para as suspensões contendo maior quantidade de sólidos (50 vol%), a tendência de redução é menor, porém praticamente todos os valores diminuem com o aumento da quantidade de defloculante. Assim, fica evidente que essa diminuição deve ter como referência a obtenção de valores distantes do *pie*. O fato de, em algumas condições, o pH ficar pouco acima de 7 não gera grandes dificuldades.

Segundo Gomide (2003), determinado tipo de polieletrólito é mais eficiente quando a suspensão apresenta pH acima de 7, pois nesse caso as partículas de alumina têm predomínio de cargas negativas. Com a adição de defloculantes aniônicos, a viscosidade da suspensão diminui, não apenas pelo efeito estérico, mas principalmente pelo fato de às cargas negativas da superfície repelirem as cargas negativas do defloculante polieletrólito.

3.1.4 Gesso

Para a confecção dos moldes de gesso, utilizou-se o processo de hidratação do gesso, da empresa MOSSORÓ S.A. Para isso, uma certa quantidade de gesso é adicionada à água e em seguida misturada, para obter a trabalhabilidade. Quando o semi-hidrato é misturado com água, há uma dissolução parcial e uma recristalização do gesso acompanhada de uma reação exotérmica, conhecida como fenômeno de pega (ABREU, 2003). Essa água de hidratação permite uma fluidez suficiente de operação, por exemplo, para o enchimento das matrizes em que foram utilizados recipientes retangulares de 10 cm de comprimento, 5 cm de altura e 7 cm de largura, totalizando um volume de 350 ml.

Para a produção dos moldes, foram utilizadas consistências variáveis de gesso a fim de se estudar a influência dele nos corpos finais.

3.1.5 Determinação das composições

Baseado na densidade da alumina e dos amidos, o volume dos componentes pode ser calculado, e o total de sólidos carregados é fixado em porcentagem do volume.

O volume total de sólidos (V_S) a ser utilizado para a confecção das barbotinas é dado pela expressão 9:

$$V_S = \%_{0sv} \cdot V_t \quad (9)$$

Sendo:

$\%_{0sv}$ = porcentagem de sólidos, em volume;

V_t = volume total da barbotina.

Já o volume total de líquido é dado pela expressão 10:

$$V_L = V_t - V_S \quad (10)$$

Tal que:

V_L = volume total de líquido;

V_t = volume total da barbotina;

V_s = volume total de sólidos.

As massas de amido (m_{amido}), de alumina ($m_{alumina}$) e de água ($m_{água}$) são determinadas através das expressões 11, 12 e 13:

$$m_{amido} = (V_s \cdot \%_{amido}) \cdot me_{amido} \quad (11)$$

$$m_{alumina} = (V_s \cdot \%_{alumina}) \cdot me_{alumina} \quad (12)$$

$$m_{água} = V_L \cdot me_{água} \quad (13)$$

Sendo:

m_{amido} = massa do amido utilizada;

$\%_{amido}$ = porcentagem de amido utilizada;

me_{amido} = massa específica do amido;

$m_{alumina}$ = massa de alumina utilizada;

$\%_{alumina}$ = porcentagem de alumina utilizada;

$me_{alumina}$ = massa específica da alumina;

$m_{água}$ = massa de água utilizada;

$me_{água}$ = massa específica da água.

Considerando que:

$$\%_{amido} + \%_{alumina} = 100\% \quad (14)$$

A massa específica final (me_F) de cada composição pode ser obtida através da massa total (m_T):

$$m_T = m_{alumina} + m_{amido} + m_{água} \quad (15)$$

Fazendo:

$$\%_{\text{alumina}} = (m_{\text{alumina}} \cdot 100)/m_T \quad (16)$$

$$\%_{\text{amido}} = (m_{\text{amido}} \cdot 100)/m_T \quad (17)$$

$$\%_{\text{água}} = (m_{\text{água}} \cdot 100)/m_T \quad (18)$$

Utilizando a regra da mistura e sabendo que a água destilada e a alumina utilizada apresentam massas específicas de aproximadamente 1,00 (a 25°C) e 3,85 g/cm³, respectivamente, teremos:

$$\frac{100\%}{me_F} = \frac{\%A}{me_A} + \frac{\%B}{me_B} + \frac{\%C}{me_C} \quad (19)$$

Ficando:

$$\frac{100\%}{me_F} = \frac{\%_{\text{alumina}}}{3,85} + \frac{\%_{\text{amido}}}{1,52} + \frac{\%_{\text{água}}}{1,00} \quad (20)$$

Assim, para se obter a massa específica final, basta informar os percentuais a serem utilizados, pois as densidades dos amidos já são conhecidas.

Foram processados corpos com teores de amido entre 10 e 50% e teores de sólidos entre 50 e 60%, a fim de se estudar a influência desses materiais nos corpos cerâmicos finais.

3.2 PROCESSAMENTO

O processamento dos corpos cerâmicos foi diferente para as três etapas consideradas. Relembrando: a primeira delas foi a obtenção das peças cerâmicas usando o processo de conformação por consolidação com amido. Na seqüência,

foi realizada a obtenção das peças usando uma base porosa. Por fim a obtenção das peças usando a junção dos processos de colagem e conformação por consolidação com amido.

3.2.1 Conformação por consolidação com amido - **Primeira etapa**

a) Mistura dos pós: Na preparação da barbotina, as massas do amido de milho ou batata e da alumina juntamente com a água e o dispersante foram colocadas em um moinho de bolas de alta energia, sendo moídos por 15 minutos, a fim de se obter uma melhor homogeneização. A Figura 16 mostra uma fotografia do moinho utilizado para o processo de mistura dos pós.



Figura 16: Moinho de bolas usado para homogeneização da barbotina

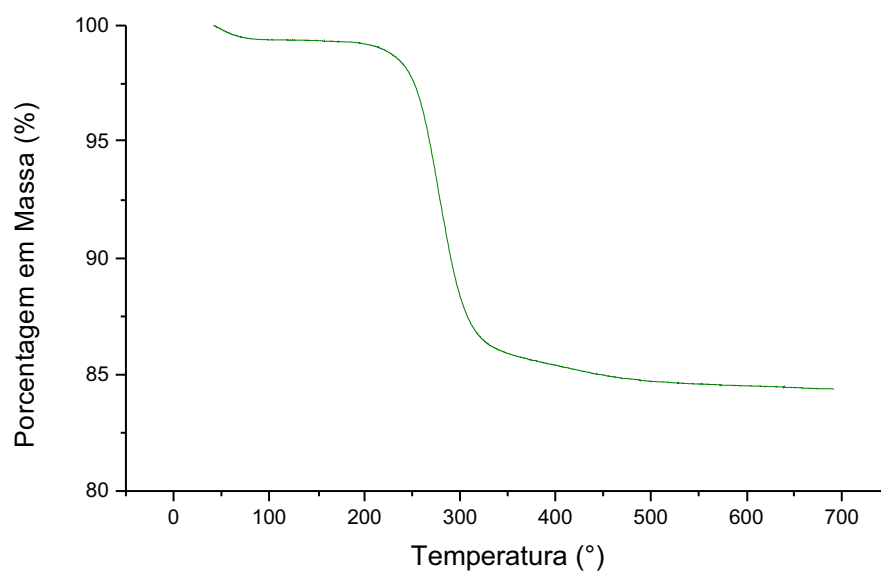
b) Moldagem: A barbotina, após ser retirada do moinho de bolas, foi vertida em um molde impermeável de plástico, o qual foi levado para a estufa para iniciar o processo de gelatinização do amido. O conjunto, após ter sido colocado na estufa a uma temperatura de 65°C, para o amido de milho, nela permaneceu por 2 horas, a fim de que ocorresse o processo de gelatinização. Já para o amido de batata, a temperatura foi de 60°C, permanecendo na estufa também por 2 horas.

c) Secagem: Após o processo de gelatinização, os corpos de prova foram mantidos na estufa a uma temperatura de 100°C, para que ocorresse a completa secagem das peças. É de suma importância que o processo de secagem seja realizado de forma sistemática, uma vez que peças com secagem incompleta podem produzir defeitos nos corpos durante os processos de pré-sinterização e sinterização.

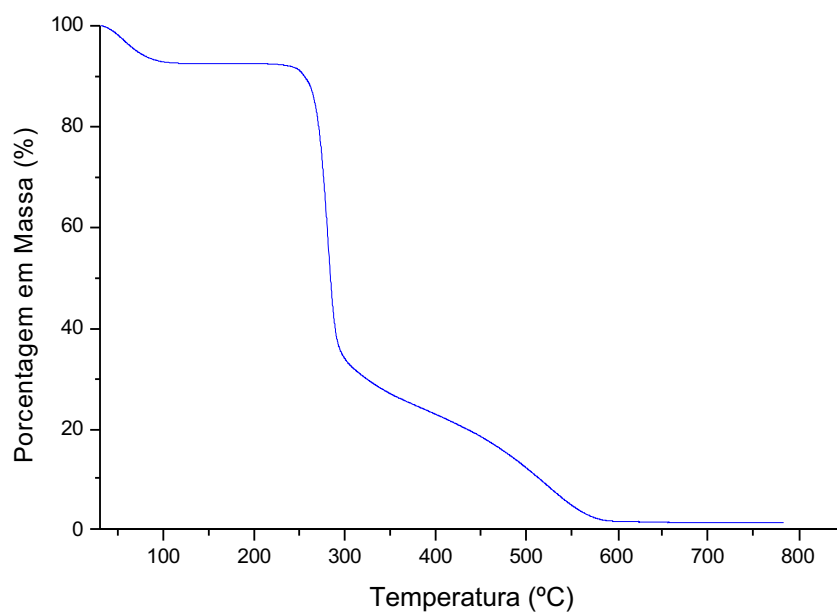
d) Pré-sinterização e sinterização: O emprego de ciclos diferentes para a pré-sinterização e sinterização constitui um recurso de baixo custo e de melhor controle das taxas de aquecimento.

No processo de obtenção de cerâmicas porosas utilizando composições contendo amido, necessita-se de uma baixa taxa de pré-sinterização, de 1 a 3°C/min, para permitir a eliminação de material orgânico, sem danos à peça cerâmica.

Na Figura 17 (a e b) são apresentados os gráficos com a análise termogravimétrica (ATG) realizada em um aparelho marca Perkin Elmer, modelo Pyris 1, com o aquecimento de 30 a 800 °C, a uma taxa de 10°C/min, usando o ar a uma vazão de 20 ml/min. Nessa análise, a massa de uma amostra, em uma atmosfera controlada, é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo, enquanto a temperatura é aumentada (normalmente, linearmente com o tempo). A curva da massa, ou porcentagem da massa, em função do tempo é chamada *termograma*, ou *curva de decomposição térmica*.



(a)



(b)

Figura 17: Análise termogravimétrica: (a) amido de milho; (b) amido de batata

Com base nos resultados obtidos pela análise termogravimétrica, fica evidente que, acima de 800 °C, praticamente não se tem a presença de matéria orgânica, portanto optou-se por realizar uma pré-sinterização, em um forno elétrico, numa temperatura de 1000°C, por cerca de 1 hora, a uma taxa de aquecimento de 3°C/min. Nessa temperatura também as peças verdes adquirem maior resistência mecânica, para que possam ser manuseadas e posteriormente sinterizadas.

A sinterização foi realizada a 1600°C, em um forno elétrico modelo EDG 7000, com patamar de 60 minutos. A taxa de aquecimento, por recomendação do fabricante do forno, foi realizada em três estágios, visando um rápido aquecimento sem comprometer a integridade do forno.

3.2.2 Cerâmicas obtidas a partir de uma base porosa- **Segunda etapa**

Na segunda etapa do trabalho, foram obtidas peças cerâmicas usando-se uma base porosa, a fim de se realizar o estudo do gradiente de porosidade produzido nos corpos devido à ação da base porosa sobre a barbotina. As etapas do processamento das peças no tocante à mistura dos pós e de pré-sinterização e sinterização foram idênticas às realizadas na primeira etapa. Já as etapas que se diferenciaram foram:

a) Preparação dos moldes: Os moldes de gessos utilizados para a confecção das peças foram feitos usando o processo de hidratação do gesso obtido da empresa Mossoró S.A. Para isso, certa massa de gesso é adicionada à água e em seguida misturados por aproximadamente dois minutos para se obter uma melhor homogeneização, melhorando assim a trabalhabilidade do produto.

Os moldes utilizados apresentaram uma base de gesso de formato retangular de 10 cm de comprimento, 5 cm de altura e 7 cm de largura. A Figura 18 ilustra uma fotografia do molde utilizado para a confecção das peças, cujas laterais cilíndricas foram formadas por materiais impermeáveis.



Figura 18: Fotografia do molde com base de gesso, utilizado na confecção das peças cerâmicas

Os moldes de gesso foram confeccionados usando-se uma consistência 70, ou seja, 70 partes de água para 100 partes de gesso, e uma consistência de 90, a fim de se estudar o efeito da consistência sobre os corpos conformados.

b) Secagem: A secagem do conjunto (molde + barbotina) foi realizada em temperatura ambiente, por 24 horas. Em seguida, o conjunto foi colocado em uma estufa a uma temperatura de 60°C por mais 5 horas. Esse procedimento foi adotado para evitar uma secagem muito rápida, o que poderia causar trincas no material, devido às diferenças repentinas de temperatura.

c) Corte das peças: Para o estudo do gradiente de porosidade, as peças cerâmicas cilíndricas foram cortadas em fatias de 5 mm cada, a partir da peça original de aproximadamente 30 mm. As peças foram cortadas após a pré-sinterização, uma vez que, após sinterizadas, adquiriam uma resistência muito elevada, dificultando o processo de corte. O corte foi realizado utilizando-se uma serra de 12” por 18”, modelo RS 1218, produzida pela Starrett Brasil, e ainda, para alguns cortes, uma serra de mármore de 110mm(4-3/8”) acoplada em a maquina modelo DW861BS.

3.2.3 Conformação com amido/colagem- **Terceira etapa**

A terceira e última etapa deste projeto consistiu em estudar os efeitos produzidos nos corpos cerâmicos obtidos em um molde poroso, não apenas sobre uma base porosa. Para a realização dessa etapa, foram preparados diversos moldes de gesso na consistência 70 e 90. A preparação desses moldes seguiu as rotinas da etapa anterior. A Figura 19 mostra a fotografia dos moldes de gesso bipartidos utilizados nesta terceira etapa.



Figura 19: Fotografia dos moldes de gesso

A quantidade de sólido ficou definida em 40 e 50 vol%, valores escolhidos para realizar uma comparação não só da consistência mas também entre os teores de sólidos. Seguindo a metodologia adotada para a preparação das cerâmicas, também na primeira etapa, a quantidade de amido variou de 10, 20, 30 e 40%. Nessa etapa não foi possível obter cerâmicas com 50% de amido, pois as peças apresentavam baixa resistência mecânica, sem condições de serem manipuladas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PEÇAS CERÂMICAS

3.3.1 Porosidade e densidade aparente

O método utilizado está de acordo com a norma ASTM C20-00, que se baseia no princípio de Arquimedes. Esse método é usado para avaliar e comparar materiais porosos e/ou de geometria irregular que não são atacados por água.

Segundo o princípio de Arquimedes, determinado corpo de massa (m), submerso total ou parcialmente num fluido de densidade (ρ), sofre a ação de uma força dirigida de baixo para cima (contrária à força gravitacional), denominada empuxo ($\vec{E}$), cuja intensidade é igual ao peso da massa de fluido deslocada pelo corpo (quando tanto o corpo quanto o fluido estiverem em equilíbrio estático).

O empuxo ($\vec{E}$), dado pela equação 21 e ilustrado na Figura 20, não depende do material constituinte do corpo submerso, mas somente de seu volume (V) submerso e da densidade (ρ) do fluido que o envolve.

$$\vec{E} = \rho \cdot V \cdot \vec{g} \quad (21)$$

sendo, $\vec{g}$ a aceleração da gravidade local.

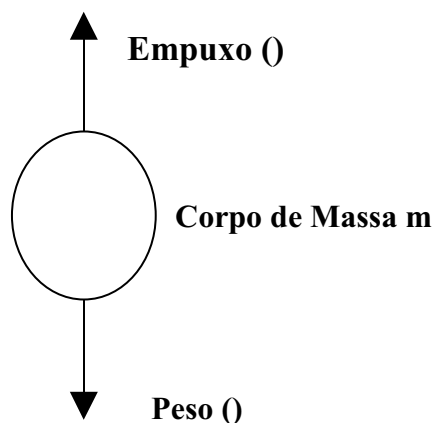


Figura 20: Representação do empuxo e da força peso atuando sobre um corpo de massa m

A força peso efetiva ou peso imerso ($\vec{P}_i$) “experimentada” por um corpo submerso é a diferença de seu peso seco ($\vec{P}_s$) pelo empuxo ($\vec{E}$), como mostra a equação 22. $\vec{P}_i$ pode ser positivo ou negativo, indicando que o tal corpo irá submergir ou flutuar, respectivamente.

$$\vec{P}_i = \vec{P}_s + \vec{E} \quad (22)$$

Como $\vec{P} = m \cdot \vec{g}$, substituindo os termos e considerando apenas os módulos dos vetores envolvidos, tem-se:

$$m_i \cdot g = m_s \cdot g - \rho \cdot g \cdot V \quad (23)$$

Como g se anula e $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, tem-se que:

$$V = m_s - m_i \quad (24)$$

Se o corpo em questão apresentar alguma porosidade, as equações 22, 23 e 24, deverão levar em consideração a diferença de peso oriundo dos poros. Isso é obtido pela ebulição do corpo no líquido para que o ar dos poros seja substituído pela água. Uma pesagem úmida ($\vec{P}_u$) desse corpo irá fornecer, então, o peso seco do corpo mais o peso da água ($\vec{P}_{\text{água}}$) contida nos poros, como mostra a equação 25:

$$\vec{P}_u = \vec{P}_s + \vec{P}_{\text{água}} \quad (25)$$

Substituindo o peso seco pelo peso úmido na equação 23 e considerando apenas os módulos dos vetores envolvidos, tem-se:

$$m_i g = m_u g - \rho g V \quad (26)$$

E o volume do corpo será dado pela equação 27:

$$V = m_u - m_i \quad (27)$$

As amostras foram medidas em diferentes situações, como segue:

- Massa Imersa (m_i): A amostra é colocada em água destilada e ferve por 2 horas, dentro de um recipiente sem contato com as paredes. Após a fervura, a amostra esfria, em temperatura ambiente e por 24 horas, sempre dentro da água, sendo então medida a massa. Essa medida é realizada em um suporte imerso em uma vasilha com água destilada, sobre uma balança analítica.
- Massa Úmida (m_u): Após a determinação da massa imersa, a superfície da amostra é levemente enxugada com um pano umedecido, e então obtém-se a massa.
- Massa Seca (m_s): Após essas etapas, seca-se a amostra em estufa a 110°C por 1 hora e, após 15 minutos de repouso em um dessecador, determina-se sua massa.

Todas as medidas foram realizadas usando-se uma balança analítica e assumindo 1,0 g/cm³ a densidade da água destilada. Esse valor para a densidade da água é de grande importância para a definição da porosidade aparente, uma vez que o volume está diretamente relacionado com a densidade do líquido utilizado. A equação 28 mostra a expressão utilizada para a determinação da porosidade aparente.

$$P_{ap} = \frac{(m_u - m_s)}{(m_u - m_i)} \times 100 \quad (28)$$

3.3.2 Resistência mecânica

Para a determinação da resistência mecânica das cerâmicas, utilizou-se o ensaio de flexão de três pontos, uma vez que este é relativamente barato e fácil de ser conduzido, além de gerar resultados confiáveis.

Os corpos de prova utilizados para a realização dos ensaios de flexão apresentaram um tamanho aproximado de 5 x 5 x 30 mm. Para a realização desse ensaio, usou-se um equipamento para ensaios mecânicos (EMIC), com um vão de 21mm e uma taxa de deformação de 0,5 mm/min, baseado na norma ASTM C674-88.

Para a determinação da tensão de ruptura (σ), foi utilizada a expressão 29 extraída da teoria da elasticidade, que está de acordo com a maioria dos textos técnicos (PIORINO, 1990; CAIRO, 1990; SHACKELFORD, 1992).

$$\sigma = \frac{3Q}{2bh^2}(L - d) \quad (29)$$

Sendo:

Q = carga aplicada;

h = espessura da amostra;

b = largura da amostra;

L = vão maior;

d= vão menor.

Na Figura 21 está representado um esquema dos parâmetros apresentados pela equação 29. Para a determinação da resistência mecânica, como já foi mencionado, fez-se uso do ensaio de flexão de 3 pontos. Dessa forma tem-se d=0.

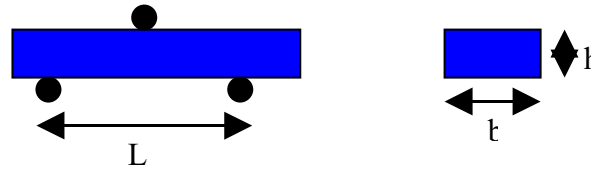


Figura 21: Esquema dos parâmetros para o ensaio de flexão de três pontos

Como dificilmente, em amostras diferentes do mesmo material, o tamanho, a localização e a orientação dos defeitos críticos serão os mesmos, tem-se que suas resistências mecânicas serão diferentes. Por isso, em um material cerâmico, os valores medidos de resistência mecânica apresentam um grande espalhamento, dependendo da distribuição estatística de defeitos em cada corpo de prova. Esse fato constitui-se um grande inconveniente no emprego de materiais cerâmicos (CAIRO, 1990).

Várias tentativas têm sido feitas para desenvolver uma teoria estatística para a resistência de materiais frágeis. A teoria estatística mais adequada aos materiais cerâmicos foi desenvolvida por Weibull.

Ele assumiu que a probabilidade de ruptura (P) é proporcional a uma função da tensão $f(\sigma)$ e do volume do corpo, isto é (CHIANG, 1997):

$$P = \int_V f(\sigma) dV \quad (30)$$

Weibull propôs uma forma particular para $f(\sigma)$, como mostrado na expressão 31:

$$f(\sigma) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \quad (31)$$

Sendo:

σ_0 = resistência característica do material que depende da função de distribuição;

m = módulo de Weibull, que é relacionado à homogeneidade do material.

A partir da equação 31, Weibull obteve a expressão 32 para a probabilidade de fratura acumulada.

$$P = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m} \quad (32)$$

Essa expressão pode ser transformada em uma equação da reta segundo um sistema de eixos $\ln\left\{\ln\left[\frac{1}{1-P}\right]\right\}$ x $\ln\sigma$, ficando:

$$\ln\left(\ln\frac{1}{1-P}\right) = m(\ln\sigma) - m(\ln\sigma_0) \quad (33)$$

Usando regressão linear, é possível determinar os parâmetros m e σ_0 . O parâmetro m é a inclinação da reta, e $m\ln\sigma_0$ o coeficiente linear.

Para a aplicação da estatística de Weibull, é importante saber que o valor de m , segundo Piorino (1990), estabiliza em função do número de amostras. Portanto, como é o caso neste trabalho, é importante um número alto de amostras, um número em torno de 30. O estimador escolhido, e o mais utilizado, é dado por $P = j - 0,5 / N$, onde N é o número de amostras.

3.3.3 Microscopia óptica

Na segunda etapa do trabalho, foi necessária uma análise da variação da porosidade ao longo das peças. Para isso, foi utilizada a caracterização por microscopia quantitativa.

Para essa caracterização, as amostras foram seccionadas radialmente em máquina de corte com disco diamantado.

O processo de lixamento foi realizado em lixadeira rotativa, utilizando lixas de SiC (granulometria 600, 1000, 1200 e 1500). Ao final de cada etapa, as

peças foram cuidadosamente lavadas e secas. Posteriormente, foram observadas em microscópio óptico (utilizando ampliação de 50 vezes) com o intuito de verificar possíveis retiradas de material por arrancamento ou riscos. Após execução de todo o processo, efetuou-se a limpeza das peças em banho de ultra-som por 10 minutos.

As amostras foram polidas em politriz rotativa utilizando-se pano com pasta de diamante (granulometria de 6 e 1 μm) e, como polimento final, feltro com solução de OPU (solução de sílica para polimeto), diluída em água na proporção 1:2. Ao final de cada etapa, foi realizado banho de ultra-som durante 10 minutos, seguido de secagem das peças e posterior observação no microscópio óptico.

O ataque térmico foi realizado a uma temperatura de 1100°C, com taxa de aquecimento de 3°C/min e patamar de 15 minutos. Esse procedimento tornou os elementos da microestrutura mais visíveis, facilitando o processamento das imagens.

Na aquisição das imagens das amostras, utilizou-se o microscópio óptico Zeiss modelo Stemi SV 11 (ampliações de 100 e 200 vezes), acoplado a uma câmara digital Spot Insight QE, e os softwares Spot (captura das imagens). O processamento e a análise quantitativa das imagens foram realizadas por meio do software de domínio público ImageJ.

Um dos pontos mais importantes na caracterização de cerâmicas é a distribuição dos poros para se estabelecer em quais condições de processamento se obtêm cerâmicas com porosidades controladas e interconectadas. Normalmente, utiliza-se a porosidade aparente para estimar a quantidade de poros. No entanto, este método é limitado a poros conectados à superfície. Para complementar a análise por porosidade aparente, adota-se o seccionamento das amostras e posterior estudo microscópico. A razão disso reside no fato de os poros poderem ser visualizados no interior e em determinadas regiões (extremos e centro) da amostra.

Dentre os parâmetros existentes, utilizou-se o tamanho médio dos poros e fração porosa. A escolha desses parâmetros deve-se à constatação de que duas

amostras com a mesma fração porosa (percentual de pixels que representam poros em uma imagem em relação à área total) podem ter quantidade e tamanhos diferentes de poros, podendo indicar diferentes distribuições de poros.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na primeira e na terceira etapas do projeto, foram obtidas imagens utilizando microscópio eletrônico de varredura. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que apresenta uma boa condição de análise qualitativa das amostras, que neste trabalho foi utilizado para observar a superfície de fratura, após o ensaio de flexão por 3 pontos e regiões seccionadas. A preparação das amostras seguiu a mesma rotina descrita no item anterior. Todas as imagens foram obtidas pelo microscópio eletrônico LEO 1450 VPi, com as superfícies das amostras não metalizadas e através de elétrons secundários e retroespalhados, com a tensão do feixe ajustada para 15 keV.

3.3.5 Medida de ângulo de contato

Para verificar a ocorrência de modificações superficiais nas amostras, decidiu-se utilizar a determinação de medidas envolvendo ângulo de contato θ . Esse ensaio complementa o ensaio de porosidade no sentido de apontar a capacidade ou não de esse material ser molhado. O fenômeno de um sólido ser ou não molhado por um líquido é mais bem compreendido através do que é conhecido por *ângulo de contato*, θ . Considerando uma gota de um dado líquido depositada sobre uma superfície sólida, como mostra a Figura 22, θ é definido como o ângulo incluído entre um plano tangente à superfície do líquido e um plano tangente à superfície do sólido em qualquer ponto ao longo da linha de contato entre esses planos.

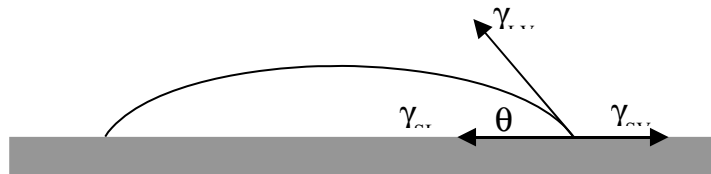


Figura 22: Representação da seção reta de uma gota depositada sobre uma superfície sólida (ADAMSON; GAST, 1997)

A gota pode ser considerada em repouso devido ao equilíbrio de três forças: as tensões interfaciais entre sólido e líquido, γ_{SL} , entre sólido e vapor, γ_{SV} e entre líquido e vapor, γ_{LV} . A tensão de ruptura superficial do sólido favorece o espalhamento do líquido. Entretanto essa tendência ao espalhamento sofre oposição de γ_{SL} e da componente da tensão interfacial do líquido no plano da superfície do sólido. Com isso, o ângulo de contato pode ser escrito como (ADAMSON; GAST, 1997; CHIANG et al, 1997):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (34)$$

A molhabilidade de uma superfície sólida é, portanto, caracterizada em termos dos valores dos ângulos de contato e, conseqüentemente, em adesões relativas entre sólido-líquido e do líquido para com ele mesmo. Mais especificamente, a medida de ângulo de contato com água é um método quantitativo de medição da polaridade de uma superfície sólida. Admite-se que uma superfície sólida está completamente molhada quando $\theta = 0^\circ$. É comum definir que um líquido tem caráter hidrofílico quando $\theta < 90^\circ$, e hidrofóbico quando $\theta > 90^\circ$.

As medidas foram feitas utilizando um goniômetro de marca RAMÉ-HART, cujo sistema está mostrado na Figura 23.



Figura 23: Goniômetro marca Ramé–Hart usado neste trabalho

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e as discussões aqui apresentados serão divididos em três etapas, como já foi feito anteriormente. A primeira etapa diz respeito ao estudo da conformação por consolidação com amido (milho/batata). A segunda etapa é o estudo dos efeitos da base porosa sobre os corpos conformados. E, por fim, a terceira etapa diz respeito à análise realizada sobre os corpos de prova obtidos via junção dos processos de colagem e conformação por amido.

4.1 RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

Neste item serão apresentadas as análises da porosidade e da resistência mecânica em função do teor de sólidos e da quantidade de amido. Além disso, serão analisados dois amidos com morfologias diferentes.

4.1.1 Comportamento da porosidade dos materiais processados via conformação por consolidação com amido

Na primeira fase do trabalho, foi realizado um estudo sobre a porosidade das peças conformadas por consolidação com amido (milho/batata). Na Figura 24 está representado o comportamento da porosidade aparente como função do teor de amido de milho para teores de sólidos de 50, 55 e 60%.

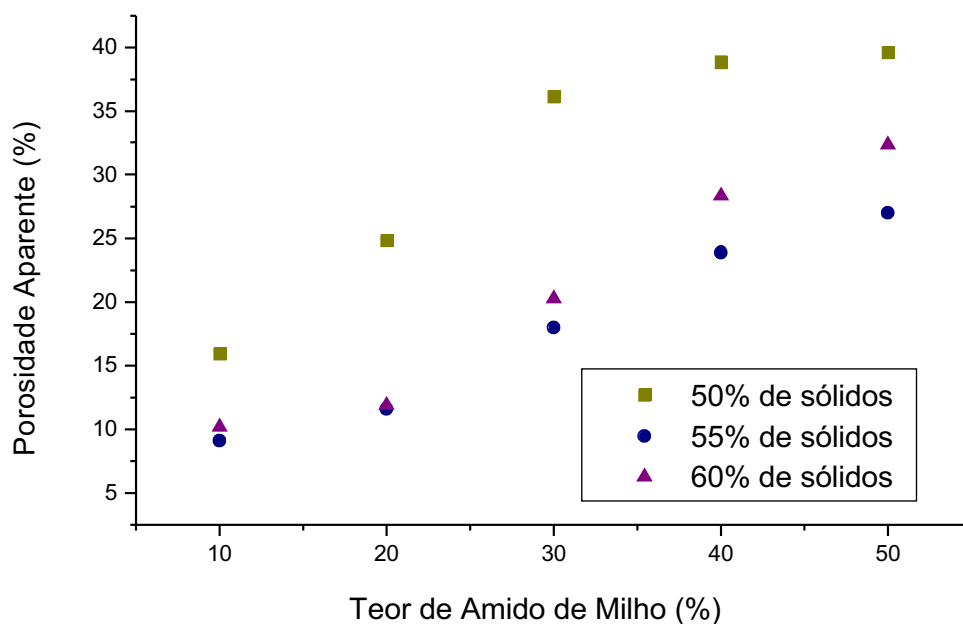


Figura 24: Comportamento da porosidade em função do teor de amido de milho variando de 10 a 50% e teor de sólido de 50, 55 e 60%

Observa-se, em uma análise na Figura 24, que os comportamentos dos pontos obtidos se assemelham entre si, ou seja, um aumento no teor de amido de milho ocasiona, mesmo que para teores de sólidos diferentes, um aumento gradual na porosidade aparente. Os pontos para cada porcentagem de sólidos na Figura 24 apresentam uma tendência a se estabilizarem a partir de um determinado valor de porosidade aparente. O aumento nos valores da porosidade ao se aumentar o teor de amido é esperado (CAMPOS, 2001), pois o amido age como agente formador de poros, ou seja, a queima desse material orgânico na etapa de pré-sinterização deixa vazios que não são totalmente recobertos na fase de sinterização, originando, portanto, a porosidade.

Quando a quantidade de amido é maior, aumenta também a probabilidade de surgimento de aglomerados (grânulos), o que gera poros com tamanhos maiores. As imagens obtidas por MEV com ampliação de 2000 vezes e ilustradas nas Figuras de 25 a 27 mostram que o tamanho dos poros aumenta com o aumento no teor de sólidos e que ainda estes estão interligados entre si.

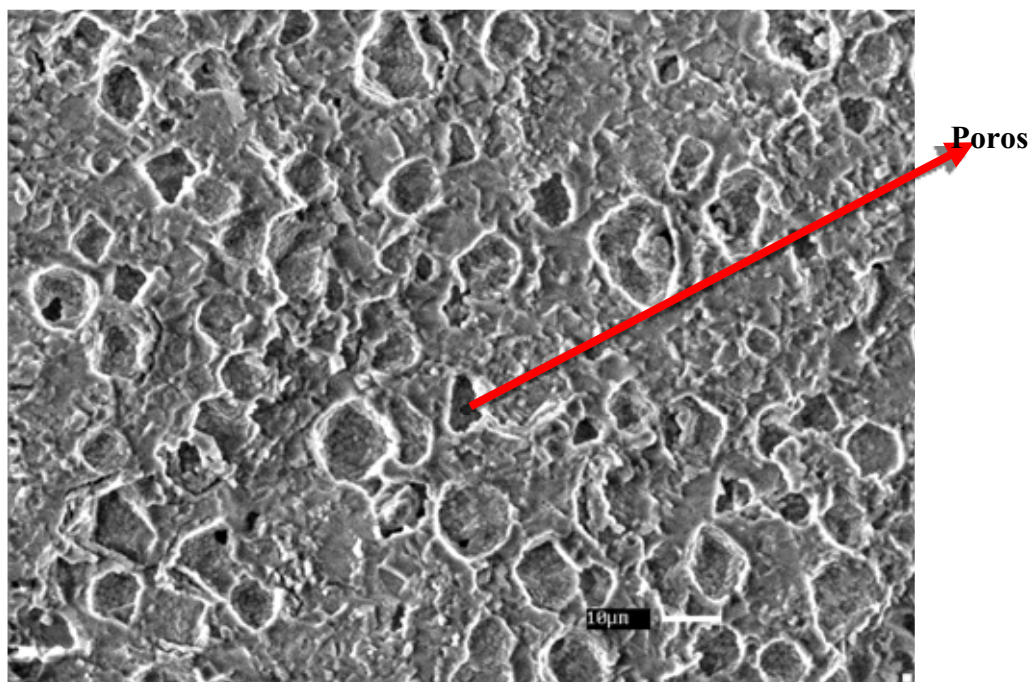


FIGURA 25: Imagem MEV cerâmica com 50% de sólidos, em volume, e 20% amido de milho

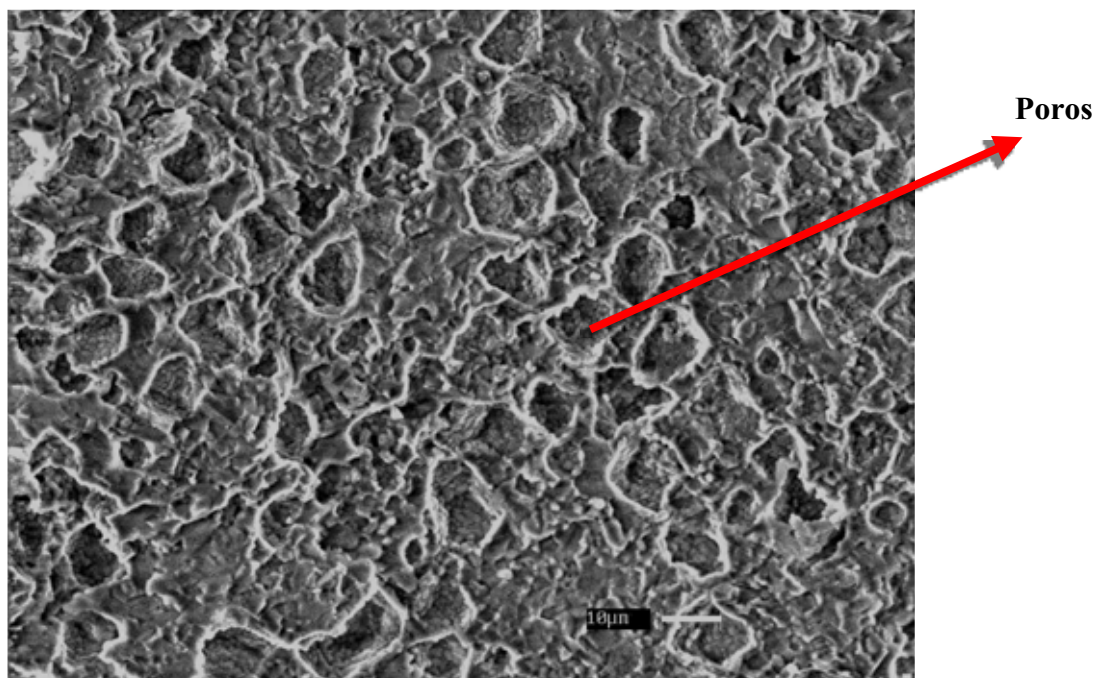


FIGURA 26: Imagem MEV cerâmica com 55% de sólidos, em volume, e 20% amido de milho

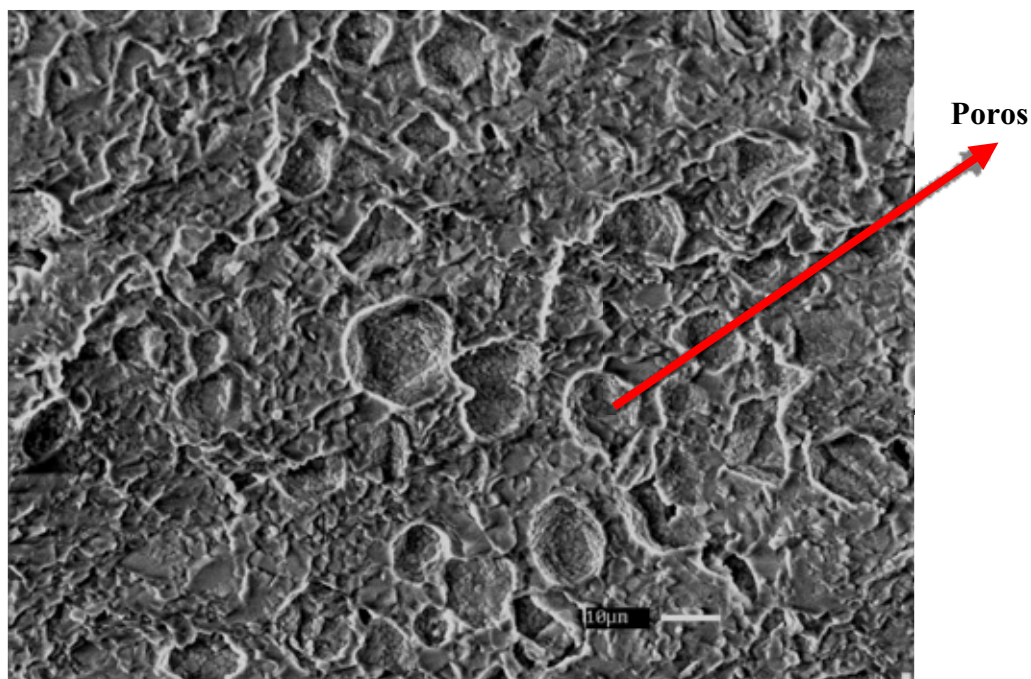


FIGURA 27: Imagem MEV cerâmica com 60% de sólidos, em volume, e 20% amido milho

Para se obter uma relação matemática para o comportamento da porosidade aparente em função do teor de amido de milho, foi feito um modelamento empírico sobre os dados (pontos experimentais) da Figura 24. As Figuras 28, 29 e 30 mostram os resultados obtidos para esses dados, bem como as respectivas expressões aproximadas para os comportamentos em questão.

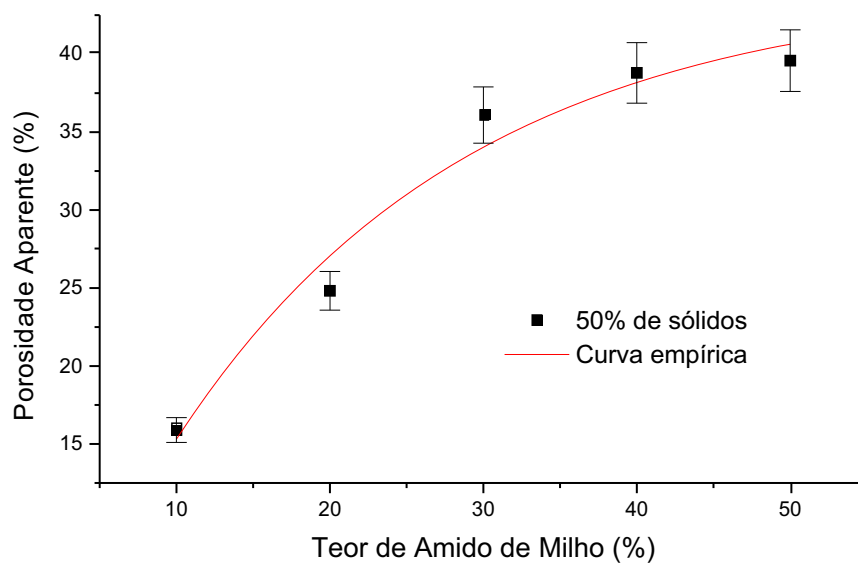


Figura 28: Comportamento da porosidade em função do teor de amido de milho, juntamente com a representação da curva empírica do comportamento apresentado, para 50% de sólidos

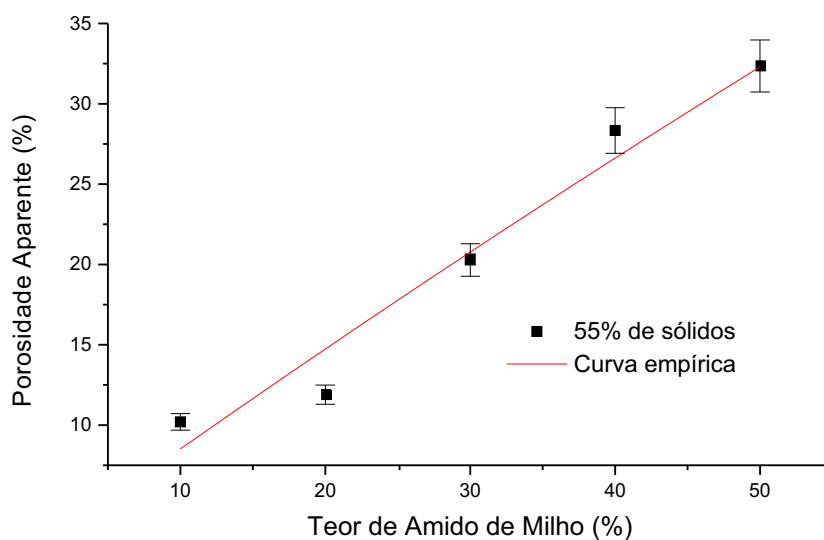


Figura 29: Comportamento da porosidade em função do teor de amido de milho, juntamente com a representação da curva empírica do comportamento apresentado, para 55% de sólidos

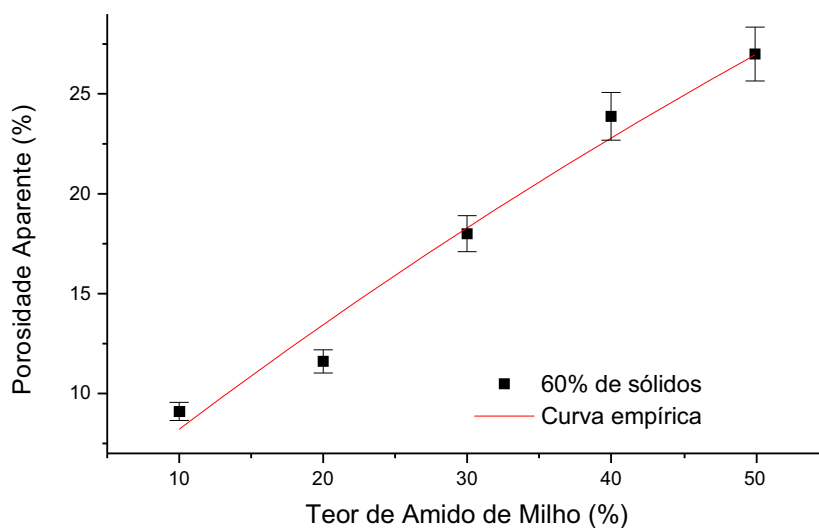


Figura 30: Comportamento da porosidade em função do teor de amido de milho, juntamente com a representação da curva empírica do comportamento apresentado, para 60% de sólidos

A partir dos resultados apresentados nas Figuras de 28 a 30, e utilizando o software ORING 5.0, foram obtidas as expressões empíricas para a representação do comportamento da porosidade em função do teor de amido de milho, para teores de sólidos variando de 50 a 60% em volume. Para cada expressão obtida, foi determinado o termo R^2 , ou seja, o grau de ajuste da curva empírica. Os valores de R^2 são 0,97, 0,95 e 0,97, para 50%, 55% e 60% de sólidos em volume. Os resultados mostram uma excelente aproximação para o comportamento da porosidade, pois os valores de R^2 são bem próximos de 1. Além do termo R^2 , foi calculado o coeficiente de variabilidade da porosidade nos três casos utilizados, ou seja, 50, 55 e 60% de sólidos, e os valores foram, respectivamente, 0,29, 0,38 e 0,42. Esses valores nos fornecem a possibilidade de comparar os valores da porosidade e a correlação com o teor de sólidos, ou seja, se houve algum tipo de relação entre esses dois parâmetros. Como pode ser observado, o coeficiente de variabilidade sofreu um aumento com o aumento do teor de sólidos. Isso se deve provavelmente à formação de aglomerados, pois o aumento no teor de sólidos

pode ocasionar o surgimento de aglomerados, o que influencia diretamente no resultado da porosidade.

As expressões são transcritas da seguinte forma:

$$P = 42,77 - 31,40e^{-\frac{(a-10)}{15,23}} \quad 50\% \text{ de sólidos} \quad (34)$$

$$P = 48,67 - 43,88e^{-\frac{(a-10)}{55,33}} \quad 55\% \text{ de sólidos} \quad (35)$$

$$P = 104,71 - 99,14e^{-\frac{(a-10)}{123,62}} \quad 60\% \text{ de sólidos} \quad (36)$$

Sendo:

P= porosidade aparente (%);

a = teor de amido de milho (%).

De acordo com os modelos matemáticos utilizados, as curvas de aproximação em todos os casos, ocorreu um comportamento tipicamente exponencial de primeira ordem $e^{-(x/2)}$, cujas funções apresentam “comportamento” crescente $y = y_0 - e^{-x/2}$, indicando uma tendência para estabilização das curvas com aumento do teor de amido. Essas expressões são válidas para teores de sólidos de 50, 55 e 60%.

Na Figura 24 observa-se que, a partir de 55% no teor de sólidos, os valores apresentados pela porosidade das peças cerâmicas se tornam muito próximos, mostrando que, para teores de sólidos acima de 55%, a tendência é de uma estabilização da porosidade em seu comportamento em função do teor de amido, ou seja, a porosidade apresenta praticamente os mesmos valores a partir de 55% de sólidos. Daí se conclui que é possível trabalhar com teores de sólidos inferiores a 55% de sólidos, o que está de acordo com os resultados obtidos por Campos (2001).

A Figura 24 apresenta, nos três casos estudados, uma variação praticamente linear da porosidade para teores de amido de até 30%, ou seja, o aumento nos valores da porosidade aparente é diretamente proporcional ao aumento no teor de amido de milho na barbotina. Nesse intervalo no entanto, a partir de 30% de amido, o comportamento deixa de ser proporcional e passa a apresentar um comportamento próximo de “estabilização”. Isso se deve ao fato de o amido envolvido no processo não ser capaz de absorver toda água do sistema, ou seja, não ser capaz de inchar durante a gelatinização isso faz com que a porosidade tenda a se estabilizar.

Para o amido de batata, tem-se o comportamento da porosidade em função do teor de amido apresentado na Figura 31.

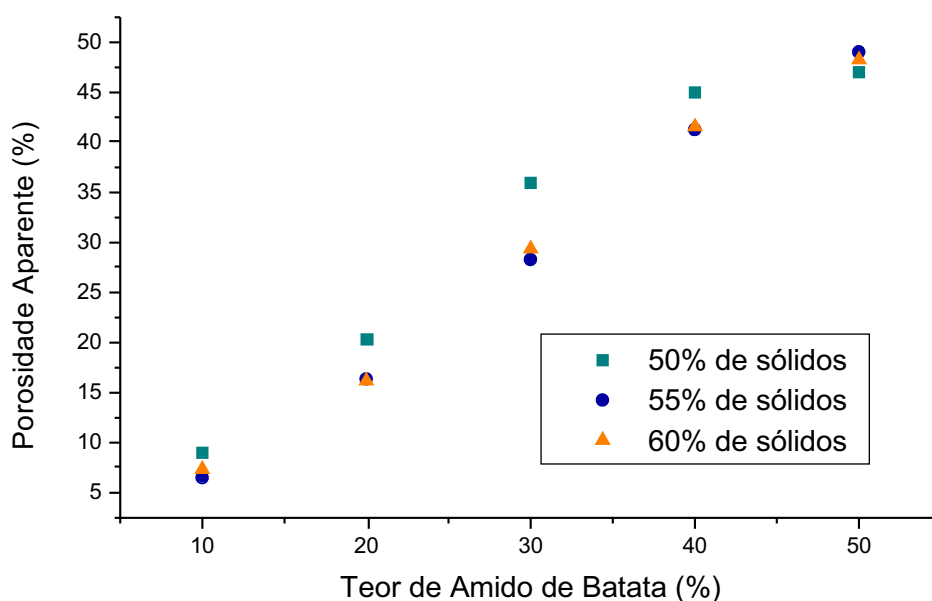


Figura 31: Porosidade aparente para corpos cerâmicos conformados com amido de batata em função do teor de amido para o processo de consolidação por amido

Na Figura 31, observa-se um comportamento semelhante ao apresentado para o amido de milho, porém os valores obtidos se tornam mais próximos para os três teores de sólidos estudados, o que nos leva a crer que a natureza morfológica diferente dos dois amidos (milho e batata) é um dos fatores

responsáveis por isso, em especial o tamanho de grão dos dois. O amido de batata apresenta um tamanho de grão maior que o amido de milho, cerca de 41%, o que ocasiona um comportamento diferente nos valores da porosidade aparente.

Como foi dito anteriormente, o teor máximo de sólidos que se quer trabalhar até o ponto a partir do qual os valores da porosidade se apresentam praticamente os mesmos é de 55% de sólidos. Nas Figuras de 32 a 34, estão representadas as curvas obtidas com os dados experimentais juntamente com as curvas obtidas teoricamente através do software Oring 5.0.

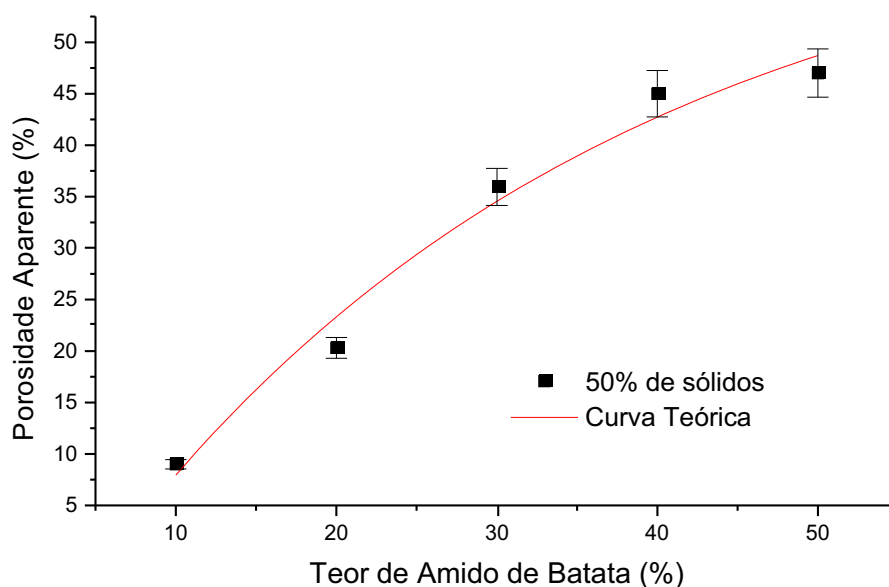


Figura 32: Comportamento da porosidade em função do teor de amido de batata, juntamente com a representação da curva experimental do comportamento apresentado, para 50% de sólidos

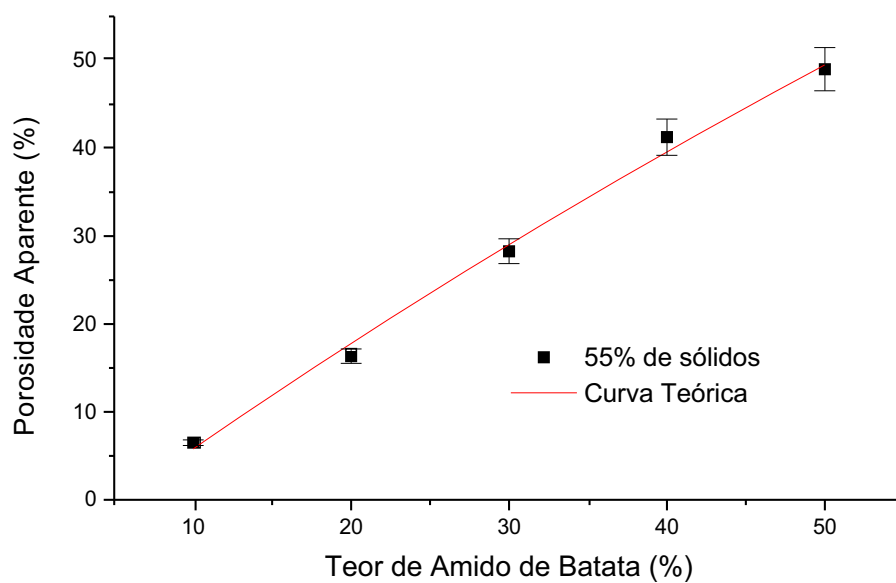


Figura 33: Comportamento da porosidade em função do teor de amido de batata, juntamente com a representação da curva experimental do comportamento apresentado, para 55% de sólidos

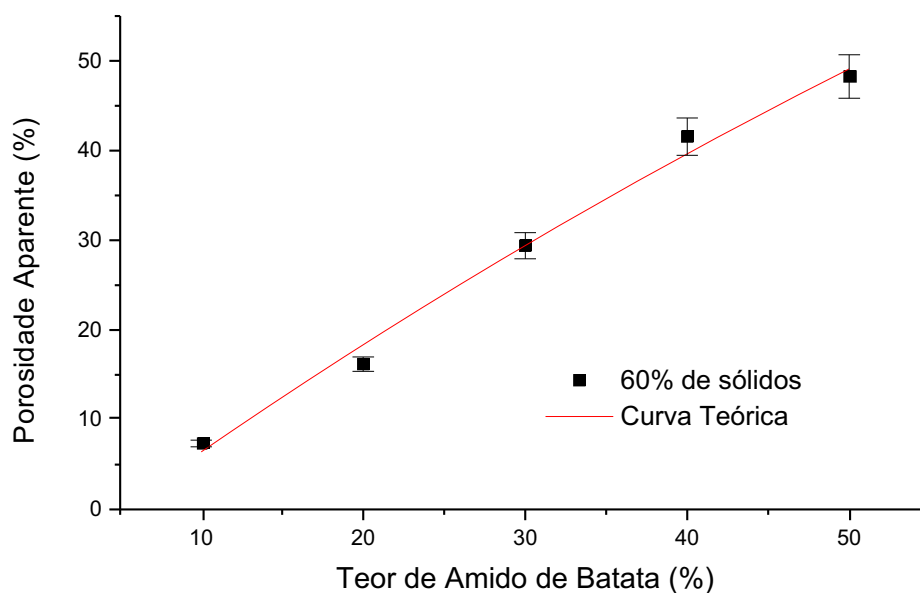


Figura 34: Comportamento da porosidade em função do teor de amido de batata, juntamente com a representação da curva experimental do comportamento apresentado, para 60% de sólidos

Nos corpos produzidos com o amido de milho, com o aumento da quantidade de sólidos surge um número maior de poros. Isso ocorreu também para os corpos processados com o amido de batata, como mostram as fotografias das Figuras de 35 a 37 feitas por MEV, ampliadas mil vezes. Esse aumento no número de poros com o aumento do teor de amido, como já foi comentado, está associado à maior quantidade de matéria orgânica e na aglomeração dela.

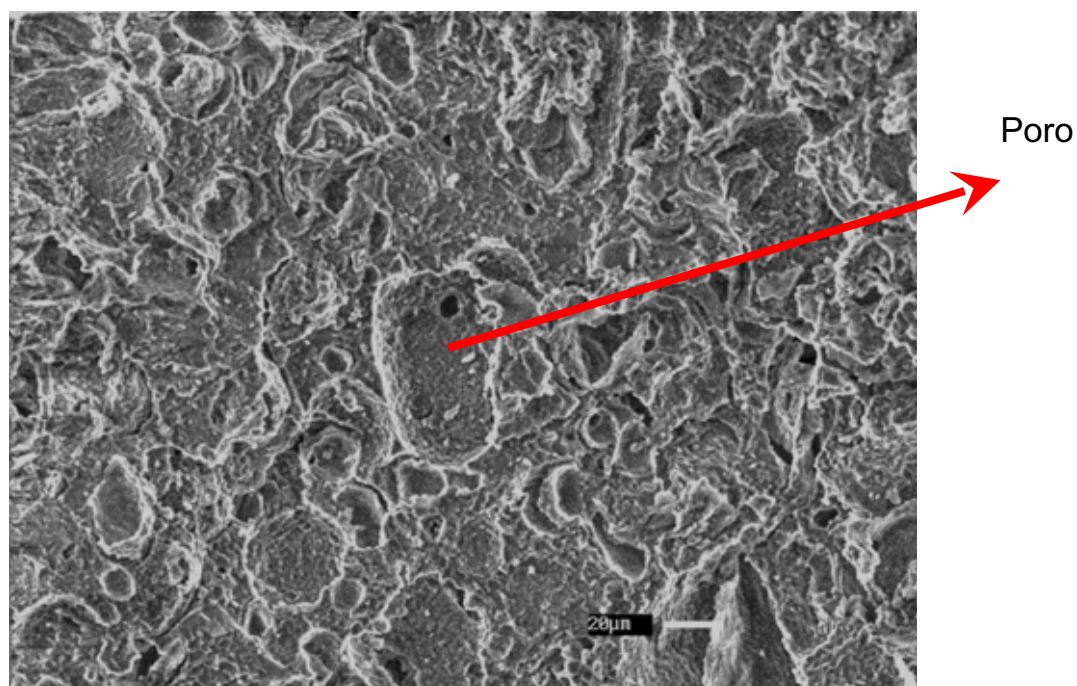


Figura 35: Imagem MEV cerâmica com 50% de sólidos, em volume, e 20% de amido de batata

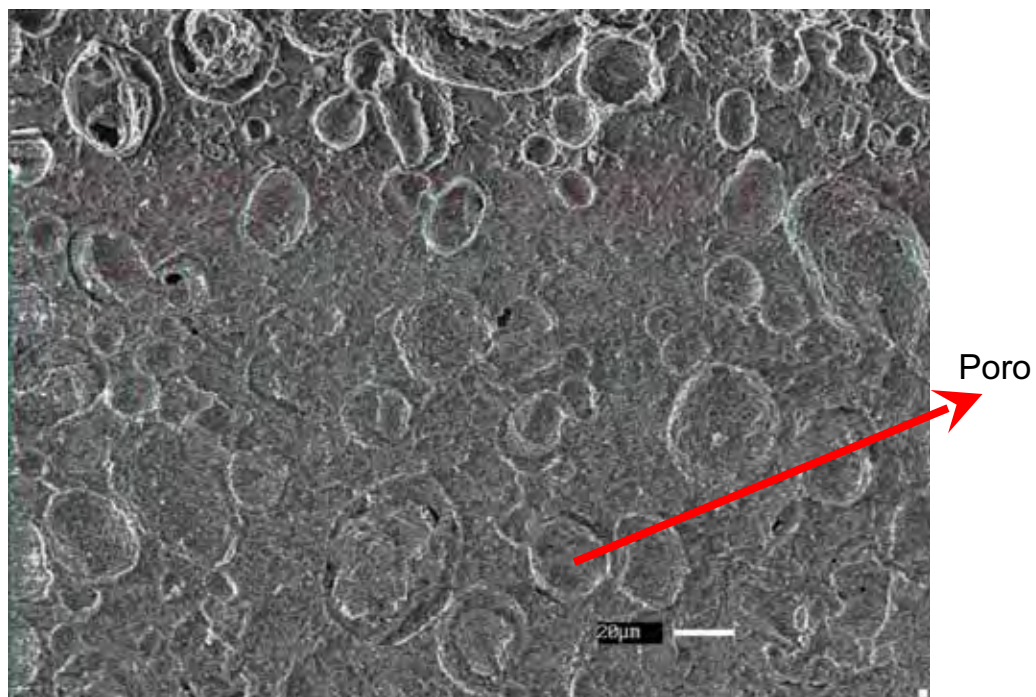


Figura 36: Imagem MEV cerâmica com 55% de sólidos, em volume, e 20% de amido de batata

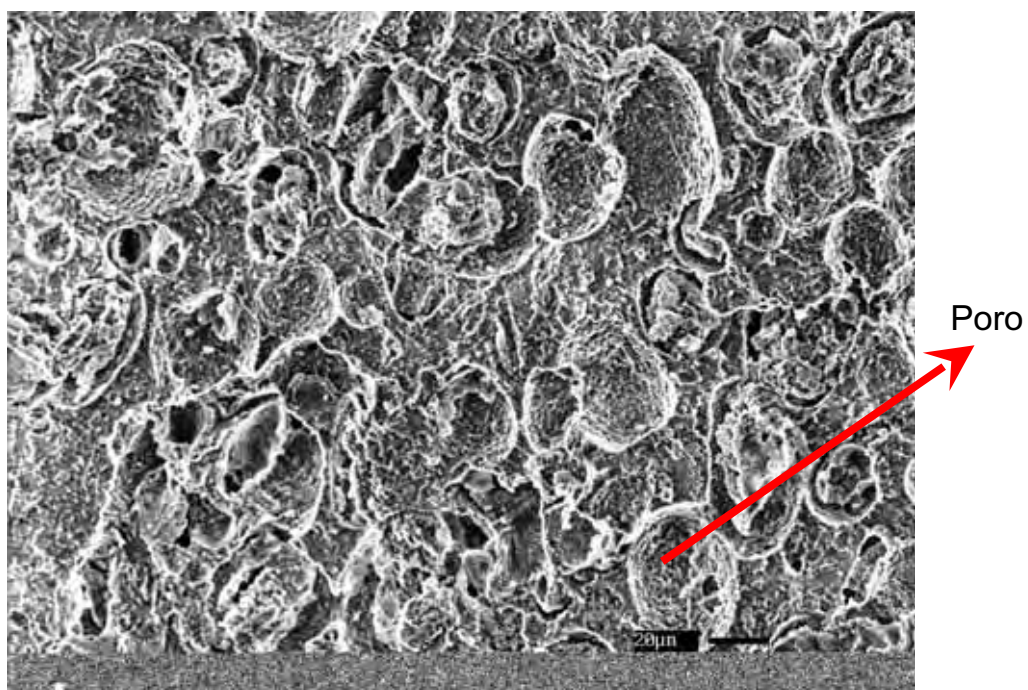


Figura 37: Imagem MEV cerâmica com 60% de sólidos, em volume, e 20% de amido de batata

Como foi feito para o amido de milho, obtiveram-se também para o amido de batata as expressões empíricas características da Figura 31, tendo estas, como o amido de milho, uma validade para teores de sólidos entre 50 e 60%. De modo análogo ao amido de milho, foi realizado um tratamento estatístico para os corpos obtidos usando o amido de batata, e obtiveram-se os valores de R^2 , que foram iguais para as três curvas em questão, e seu valor é de 0,99, uma excelente aproximação para a porosidade. Os coeficientes de variabilidade também foram obtidos e os valores foram 0,47, 0,55 e 0,53, para 50, 55 e 60% de sólidos, respectivamente. Este resultado mostra que a porosidade nos corpos obtidos usando o amido de batata foi mais “homogêneo”, uma vez que os coeficientes de variabilidade foram mais próximos do que os apresentados para o amido de milho. Isso se deve ao fato de os corpos obtidos com esse amido apresentar em poros mais bem distribuídos, como pode ser visto nas Figuras de 32 a 34.

$$P = 64,95 - 57,00e^{-\frac{(b-10)}{31,84}} \quad 50\% \text{ de sólidos} \quad (38)$$

$$P = 197,85 - 192,06e^{-\frac{(b-10)}{155,01}} \quad 55\% \text{ de sólidos} \quad (39)$$

$$P = 165,65 - 159,24e^{-\frac{(b-10)}{128,16}} \quad 60\% \text{ de sólidos} \quad (40)$$

Sendo:

P= porosidade aparente (%);

b= teor de amido de batata (%).

Como se pode esperar, as expressões obtidas para o amido de batata se assemelham às obtidas para o amido de milho, em sua estrutura matemática. Para o amido de batata, também ocorre para cada teor de sólido um ponto a partir do qual a porosidade permanece praticamente inalterada. Para 50% de sólidos, esse ponto é de 61,57%; para 55% de sólidos, o valor é de 90,38%; e por fim, para 60% de sólidos, é de 86,75%. Esses valores são bem maiores que os apresentados pelo amido de milho. Isso se deve, como já foi dito a estrutura morfológica dos

dois amidos em questão. Na Tabela 7 são apresentados os resultados das análises microscópicas das cerâmicas.

Tabela 7: Tamanho médio dos poros das cerâmicas obtidas com amidos de milho e batata, para teores de amido de 20, 30 e 40% respectivamente, e tamanhos de poros em μm

AMIDO DE MILHO			AMIDO DE BATATA			
Teor de Amido	50% de sólidos	55% de sólidos	60% de sólidos	50% de sólidos	55% de sólidos	60% de sólidos
20%	1,03	0,49	0,38	1,10	1,13	0,87
30%	1,20	0,63	0,60	2,20	2,23	1,13
40%	1,74	0,70	0,68	2,40	2,30	1,64

Observa-se que os tamanhos médios dos poros tendem a aumentar com o aumento da quantidade de amido e com a diminuição da quantidade de sólidos, ou seja, com o aumento da quantidade de amido quando da sua “queima”, os poros deixados são maiores. Além disso, em média, os poros obtidos com amido de batata são maiores.

4.1.2- Estudo das propriedades mecânicas dos corpos conformados via consolidação por amido

Para a determinação da resistência mecânica, foram realizados ensaios de flexão por três pontos, e nas amostras contendo 50% de sólidos adotou-se o método estatístico de Weibull, visando uma comparação entre os amidos e a utilização desses dados para comparação com os obtidos pelo método de junção (starch consolidation/slip casting). A Figura 38 mostra os diagramas de Weibull para 50 %vol de sólidos, obtidos usando amido de milho na proporção de 30% e 40%.

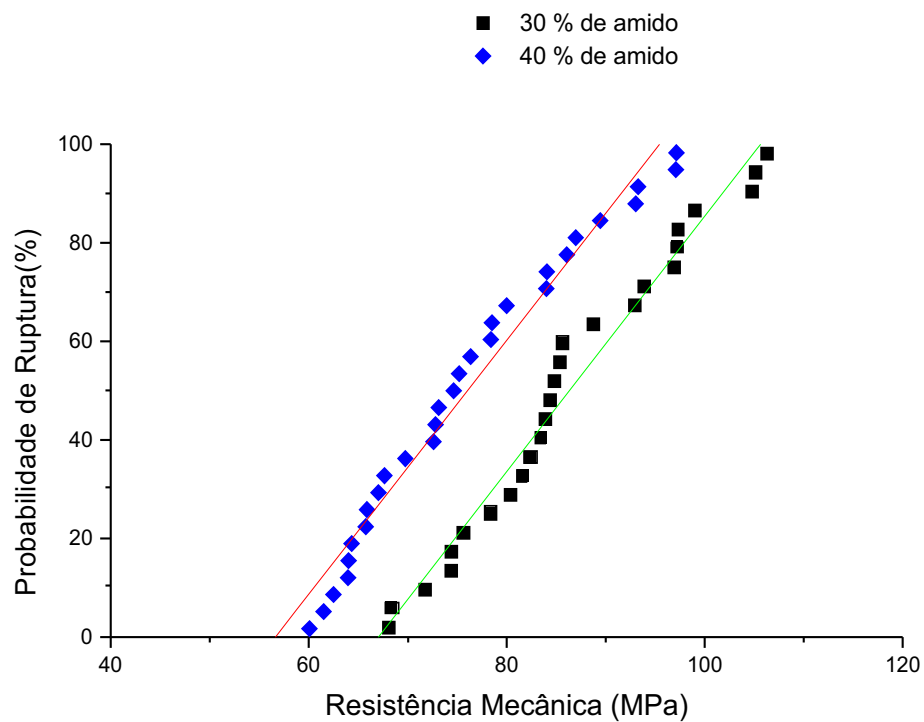


Figura 38: Modulo de Weibull para cerâmicas conformadas com 30 e 40% de amido de milho e 50 %vol de sólidos

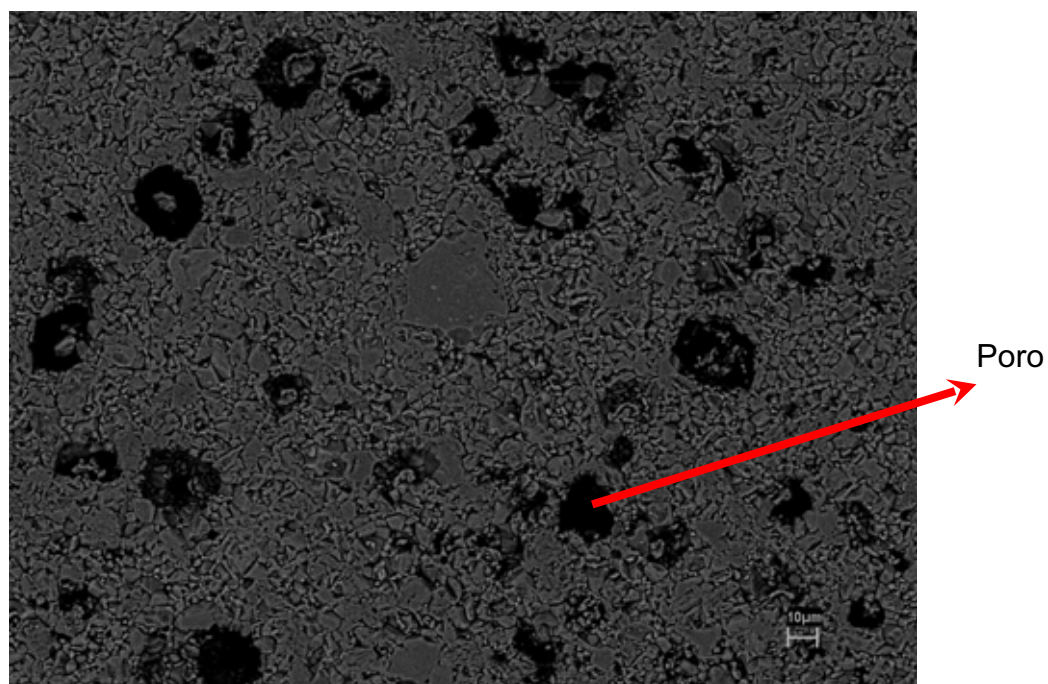
E na tabela 8 são apresentados os valores de resistência mecânica obtidos para 50 vol% e os módulos de Weibull para todas essas amostras.

Tabela 8: Representação dos valores da resistência mecânica, para corpos de provas conformados com 50% de sólidos e teores de amido variando de 10 a 50%, para os amidos de milho e batata

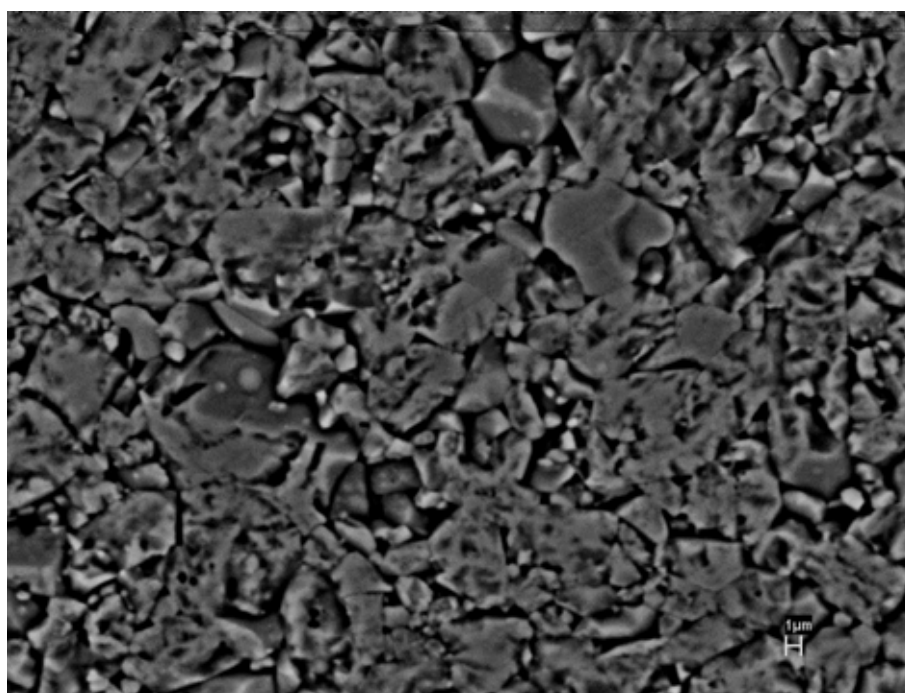
50% de sólidos			
Quantidade de amido de milho na composição	σ_0	σ_{50}	m
10%	135,60	125,23	5,5
20%	118,40	109,54	6,3
30%	85,32	83,20	6,3
40%	76,04	67,23	7,5
50%	69,70	68,23	8,0
Quantidade de amido de batata na composição	σ_0	σ_{50}	m
10%	95,30	86,57	6,0
20%	77,70	70,21	6,2
30%	53,50	52,36	8,0
40%	46,10	41,02	8,5
50%	43,20	40,00	9,0

Reiterando o que foi observado pela análise da porosidade, as peças obtidas utilizando amido de milho apresentam maior resistência mecânica que as obtidas a partir das cerâmicas utilizando como material orgânico o amido de batata. Um resultado interessante, nos dois casos, é o fato de as cerâmicas que tiveram maior quantidade de amido adicionados às suas suspensões se mostraram mais homogêneas, ou seja, maior módulo de Weibull (m). O menor valor de m significa que, dependendo da aplicação, não se trata de uma cerâmica conveniente, pois não tem boa homogeneidade, indicando que existem pontos com valores de resistência mecânica muito abaixo da média.

Para corroborar essa observação, as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras, lixadas e polidas, de cerâmicas que foram confeccionadas a partir da inclusão de 10% de amido de batata, revelam a presença de uma quantidade grande de poros distribuídos pela superfície imageada, como mostra a Figura 39 (a e b). Além disso, uma ampla distribuição do tamanho de grãos é apresentada.



(a)



(b)

Figura 39: Imagem MEV cerâmica com 10% de amido de batata: (a) ampliação de 1000 vezes e (b) ampliação de 2000 vezes

A resistência mecânica dos corpos processados via conformação por consolidação por amido apresentou um comportamento descrito nas Figuras 40 e

41, para o amido de milho e batata, respectivamente. A resistência mecânica, como pode ser visto, apresenta a mesma tendência no seu comportamento, ou seja, de um decaimento com o aumento no teor de amido tanto de milho quanto de batata. Esse comportamento já era esperado uma vez que, ao se aumentar o teor de amido, tem-se um aumento na porosidade. Como já foi discutido anteriormente, materiais com porosidades maiores tendem a ter resistências mecânicas menores, pois os porosos tornam mais suscetíveis a trincas, uma vez que nesses poros há concentração de tensões, ficando os materiais mais frágeis sob a ação de forças de flexão.

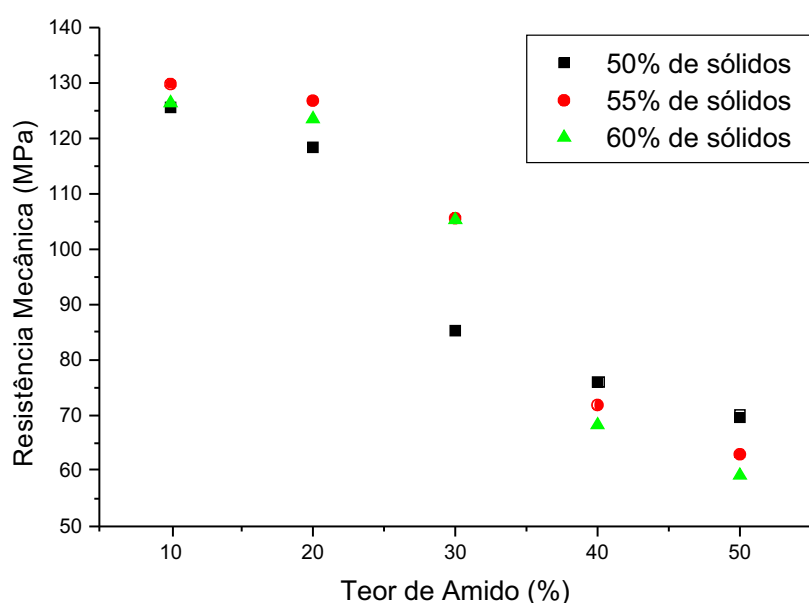


Figura 40: Comportamento da resistência mecânica para corpos processados via consolidação por amido para teores de sólidos variáveis de 50 a 60% e teor de amido de milho variando de 10 a 50%

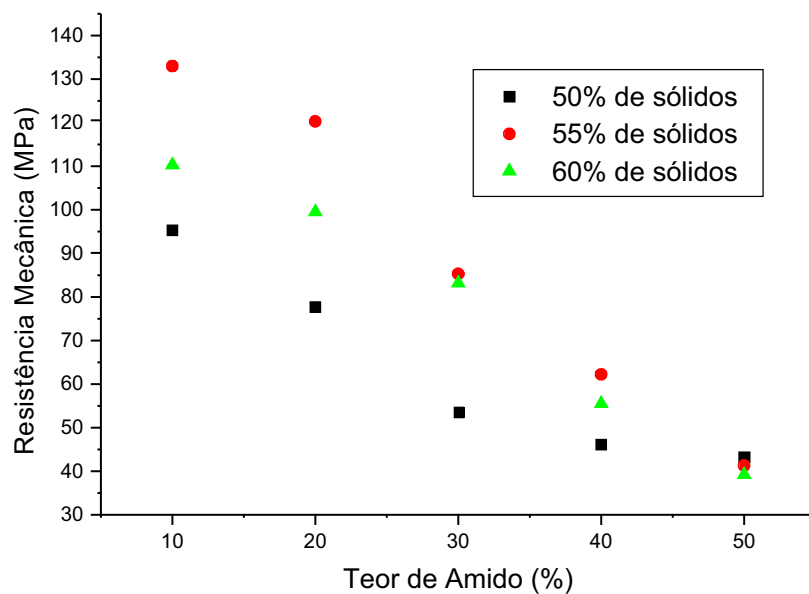


Figura 41: Comportamento da resistência mecânica para corpos processados via consolidação por amido para teores de sólidos variáveis de 50 a 60% e teor de amido de batata variando de 10 a 50%

Nas Figuras de 42 a 44, são apresentadas de forma separada as respectivas curvas experimentais e teóricas da resistência mecânica em função do teor de amido de milho, com as respectivas equações obtidas para as curvas teóricas através do método de regressão.

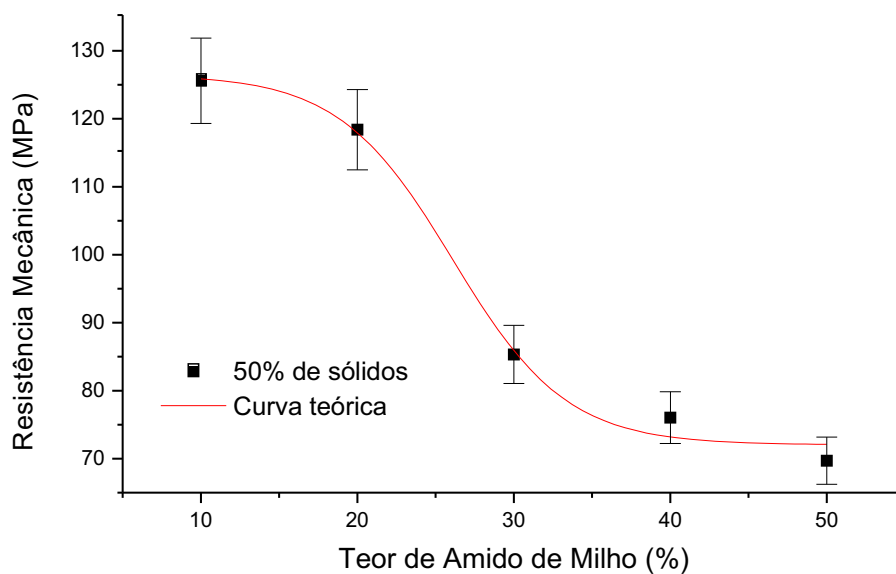


Figura 42: Comportamento da resistência mecânica para corpos processados via consolidação por amido para 50% em teor de sólidos e teor de amido de milho variando de 10 a 50%

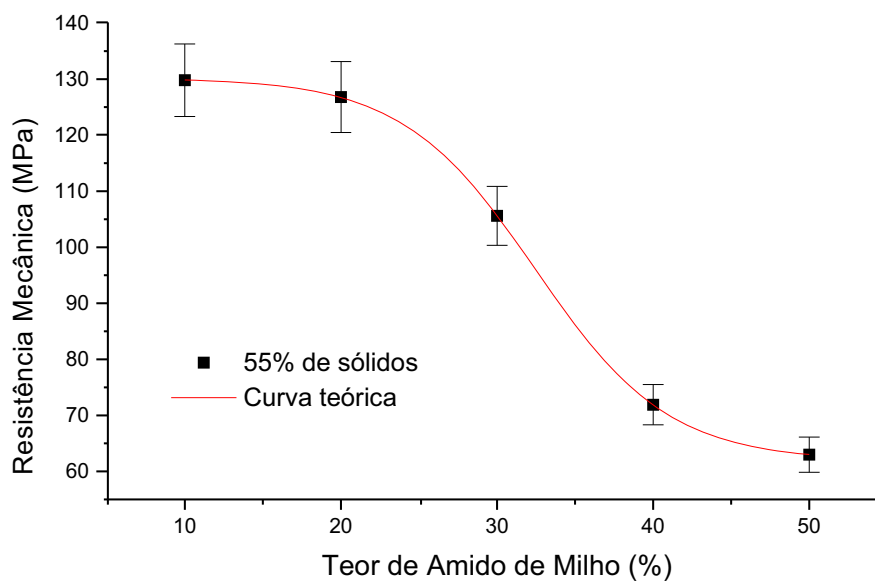


Figura 43: Comportamento da resistência mecânica para corpos processados via consolidação por amido para 55% em teor de sólidos e teor de amido de milho variando de 10 a 50%.

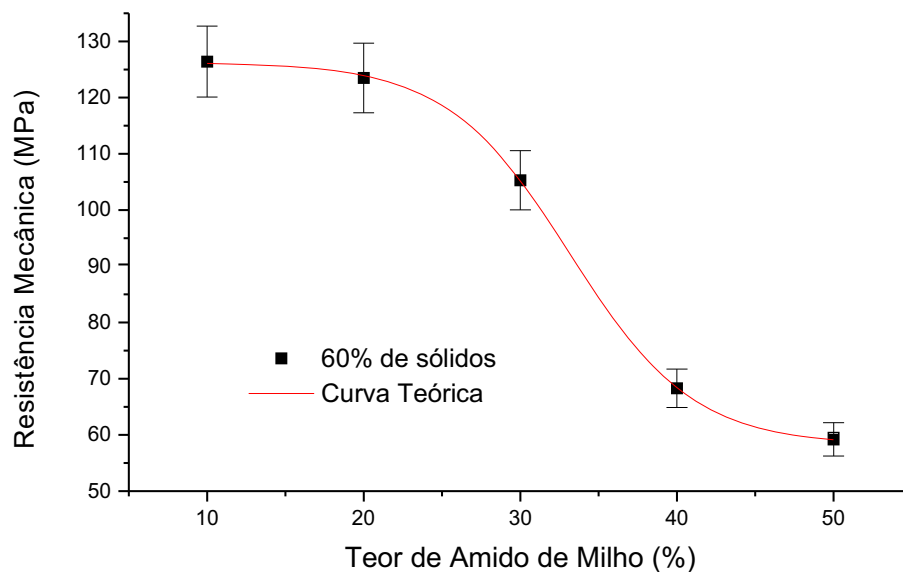


Figura 44: Comportamento da resistência mecânica para corpos processados via consolidação por amido para 60% em teor de sólidos e teor de amido de milho variando de 10 a 50%

Usando o método da regressão, foram obtidas as respectivas expressões representativas para o comportamento da resistência mecânica em função do teor de amido de milho para os teores de sólidos de 50, 55 e 60%. As equações obtidas apresentaram, em todos as situações, um valor de R^2 de 0,98, o que é um resultado muito satisfatório para o intervalo estudado, ou seja, para teores de amido de 10 a 50% e teor de sólido de 50 a 60%. As expressões são as seguintes:

$$\sigma = 72,04 + \frac{54,49}{1 + e^{(a-26,09)3,63}} \quad \text{50\% de sólidos} \quad (53)$$

$$\sigma = 61,92 + \frac{68,29}{1 + e^{(a-32,45)4,26}} \quad \text{55\% de sólidos} \quad (54)$$

$$\sigma = 58,19 + \frac{68,06}{1 + e^{(a-33,16)3,94}} \quad \text{60\% de sólidos} \quad (55)$$

Sendo:

σ = resistência mecânica (MPa);

a= teor de amido (%).

Para o amido de batata, o comportamento da resistência mecânica em função do teor de amido é representado pelas Figuras de 45 a 47, com as respectivas curvas teóricas.

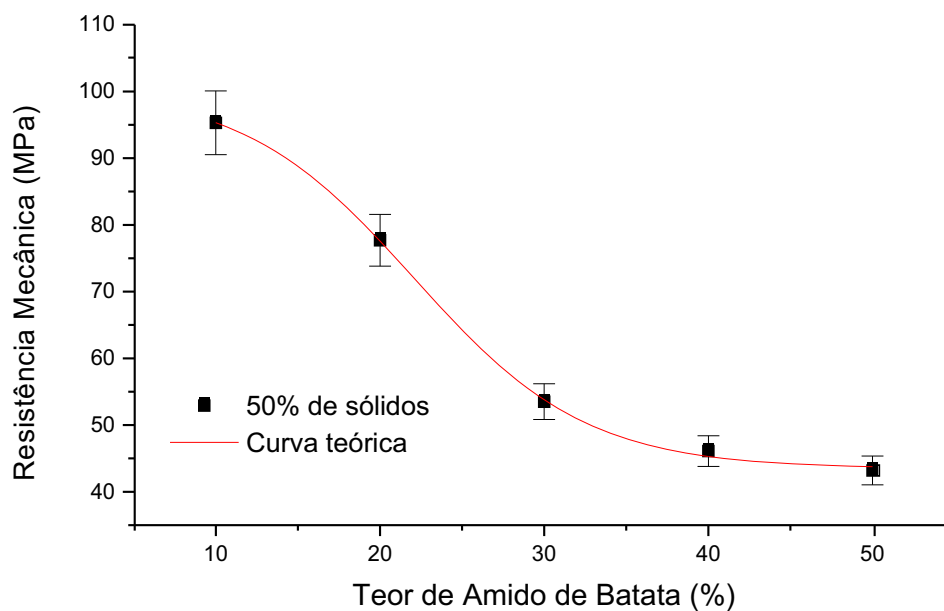


Figura 45: Comportamento da resistência mecânica para corpos processados via consolidação por amido para 50% em teor de sólidos e teor de amido de batata variando de 10 a 50%

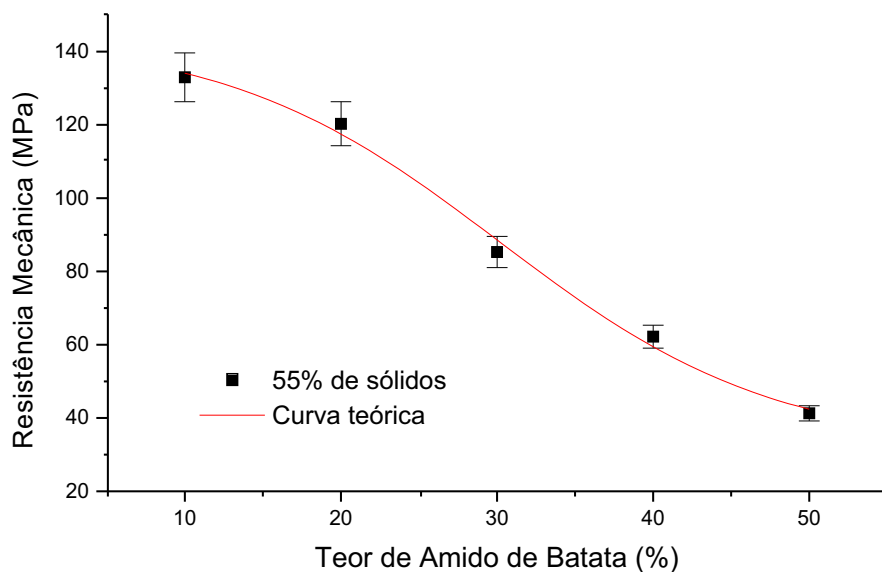


Figura 46: Comportamento da resistência mecânica para corpos processados via consolidação por amido para 55% em teor de sólidos e teor de amido de batata variando de 10 a 50%

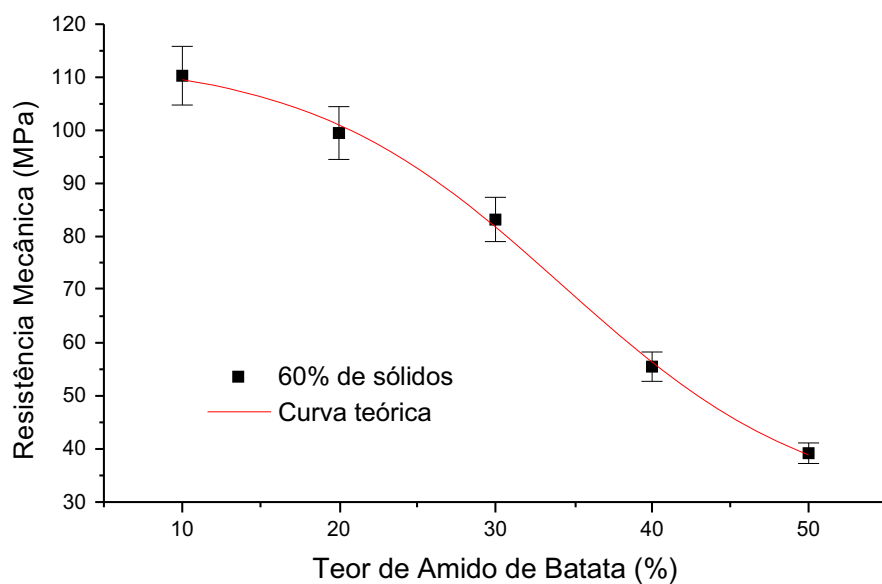


Figura 47: Comportamento da resistência mecânica para corpos processados via consolidação por amido para 60% em teor de sólidos e teor de amido de batata variando de 10 a 50%

Analogamente ao que foi feito para o amido de milho, foram obtidos as equações para o comportamento da resistência mecânica em função do teor de amido de batata, e em todos os casos o valor de R^2 foi de 0,99.

$$\sigma = 43,50 + \frac{56,98}{1 + e^{(b-22,08)5,23}} \quad 50\% \text{ de sólidos} \quad (42)$$

$$\sigma = 31,74 + \frac{112,74}{1 + e^{(b-30,17)8,77}} \quad 55\% \text{ de sólidos} \quad (43)$$

$$\sigma = 28,08 + \frac{85,62}{1 + e^{(b-34,25)8,13}} \quad 60\% \text{ de sólidos} \quad (44)$$

Sendo:

σ = resistência mecânica (MPa);

b = teor de amido de batata (%).

O amido de milho proporcionou peças cerâmicas mais “homogêneas” no que concerne ao comportamento da resistência mecânica, como pode ser visto na Figura 40. Isso se deve ao fato de a estrutura morfológica do amido de milho ser diferente da estrutura do amido de batata, como pode ser visto na Figura 12. O amido de milho, possuindo um tamanho menor que o amido de batata, faz com que, durante o processo de conformação, haja um maior empacotamento das partículas, contribuindo para que ocorra uma menor formação de poros na estrutura do corpo conformado. Isso faz com que a resistência apresente um comportamento mais homogêneo ao longo dos vários teores de amido utilizados.

Para se completar o estudo do comportamento da resistência mecânica e da porosidade, foram plotados os gráficos das Figuras 48 e 49, as quais mostram a relação entre a resistência em função da porosidade e, por fim, foi feito um modelamento utilizando o método da regressão para o comportamento apresentado, com o intuito de se obter uma expressão matemática que relacione a resistência mecânica das peças com sua porosidade das mesmas.

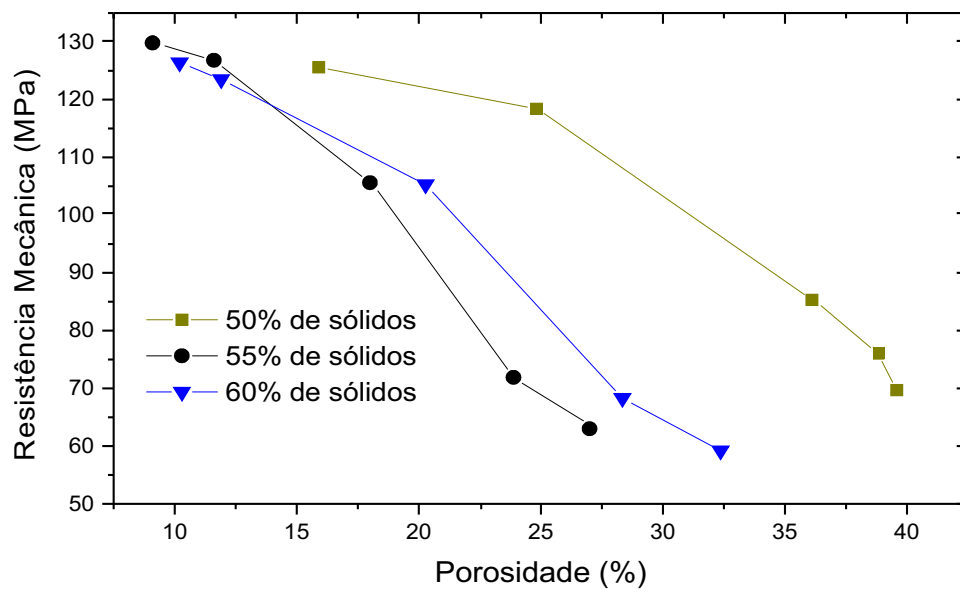


Figura 48: Representação da resistência mecânica em função da porosidade para teores de sólido de 50, 55 e 60% para o amido de milho

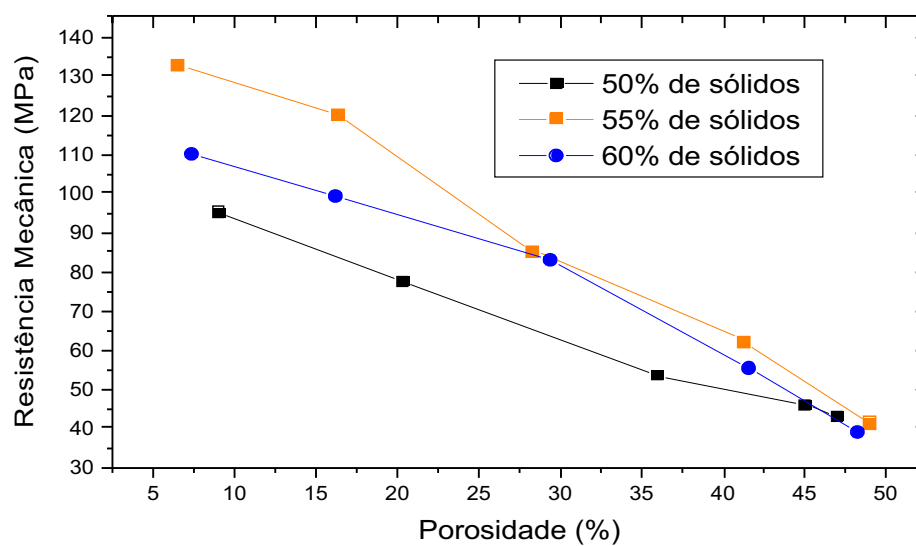


Figura 49: Representação da resistência mecânica em função da porosidade para teores de sólido de 50, 55 e 60% para o amido de batata

Para a realização do processo de “modelagem” matemática, as Figuras 48 e 49 foram divididas, cada uma delas em 3 outras novas figuras e sobre estas realizado o processo de regressão.

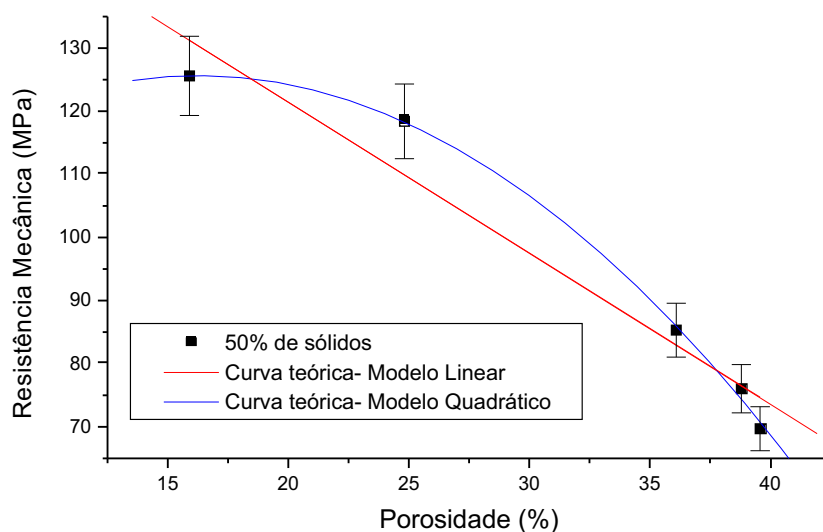


Figura 50: Comportamento da resistência mecânica em função da porosidade para um teor de sólidos de 50%, com processamento utilizando amido de milho. São apresentadas ainda as curvas teóricas obtidas via regressão.

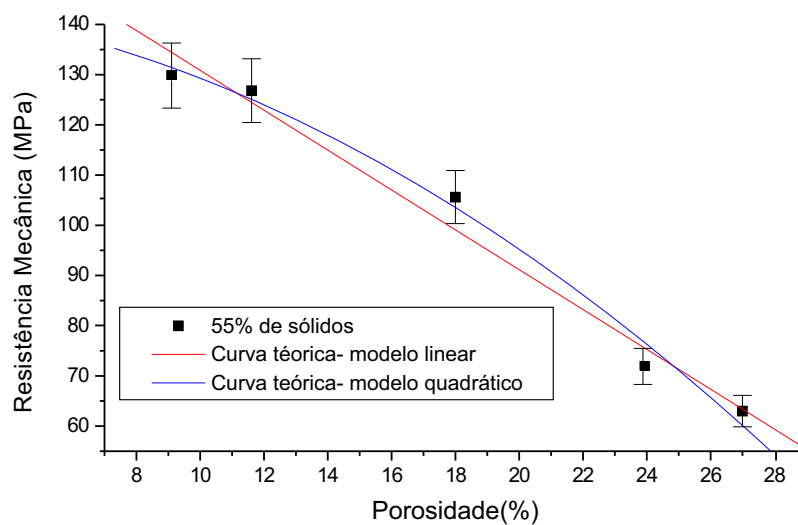


Figura 51: Comportamento da resistência mecânica em função da porosidade para um teor de sólidos de 55%, com processamento utilizando amido de milho. São apresentadas ainda as curvas teóricas obtidas via regressão

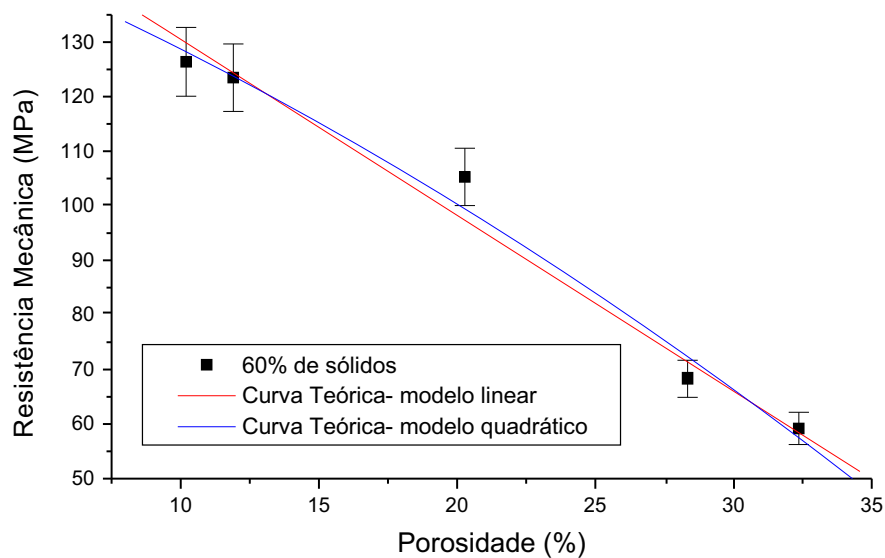


Figura 52: Comportamento da resistência mecânica em função da porosidade para um teor de sólidos de 60%, com processamento utilizando amido de milho. São apresentadas ainda as curvas teóricas obtidas via regressão

Foram realizados dois ajustes em cada curva apresentada nas Figuras 48 a 50, a fim de se obter o ajuste mais adequado em cada caso. Devido às formas das curvas experimentais, foi realizado o ajuste linear e o quadrático, e nos três casos estudados o modelo quadrático foi o que apresentou os melhores resultados, com valores de R^2 em torno de 0,99, enquanto no linear o valor de R^2 era 0,98. Na Tabela 9, estão representadas as expressões obtidas a partir das Figuras de 50 a 52.

Tabela 9: Resultados das curvas linear e quadrática ajustadas sobre os valores obtidos experimentalmente, para o amido de milho

TEOR DE SÓLIDOS	MODELO	EQUAÇÃO	
50%	Linear	$\sigma = 169,29 - 2,39P$	(42)
	Quadrático	$\sigma = 98,83 + 3,29P - 0,10P^2$	(43)
55%	Linear	$\sigma = 170,52 - 3,96P$	(44)
	Quadrático	$\sigma = 144,49 - 0,57P - 0,09P^2$	(45)
60%	Linear	$\sigma = 162,74 - 3,22P$	(46)
	Quadrático	$\sigma = 151,59 - 2,00P - 0,03P^2$	(47)

Para o amido de batata, temos as Figuras de 53 a 55, que representam os modelos linear e quadrático bem como os resultados experimentais.

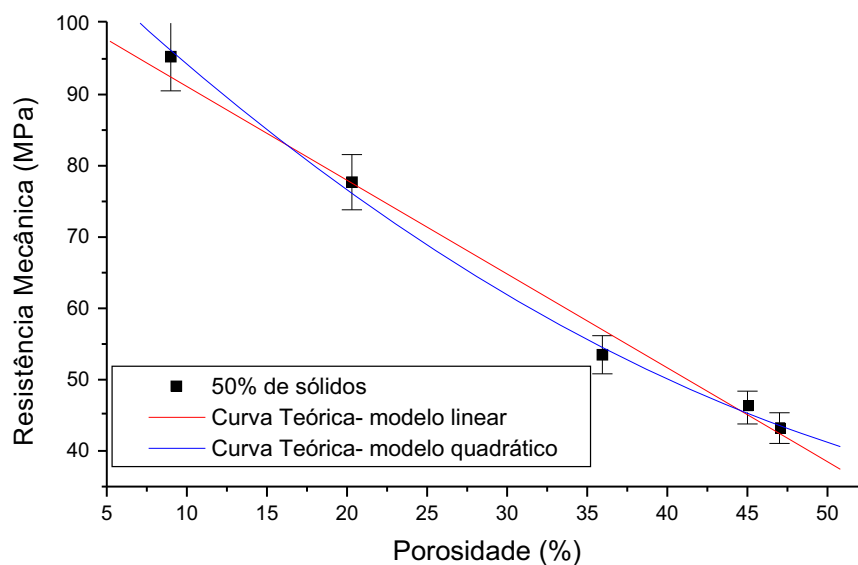


Figura 53: Comportamento da resistência mecânica em função da porosidade para um teor de sólidos de 50%, com processamento utilizando amido de batata. São apresentados ainda as curvas teóricas obtidas via regressão

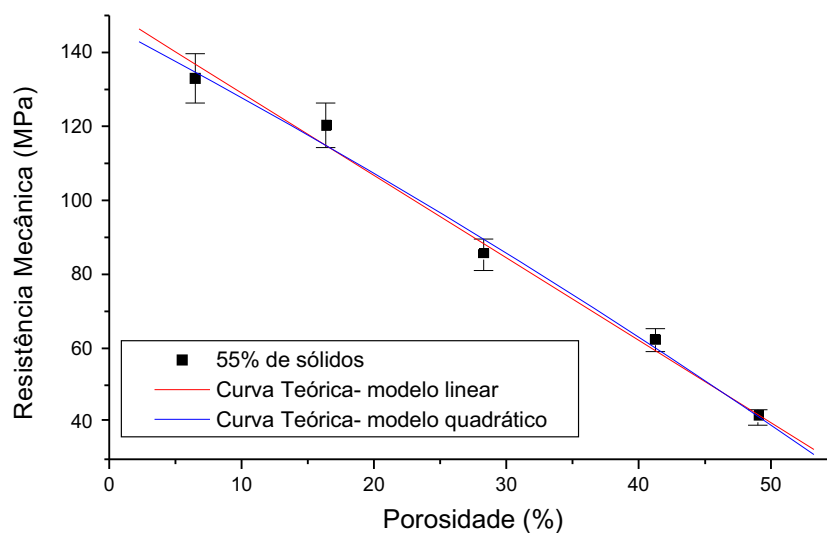


Figura 54: Comportamento da resistência mecânica em função da porosidade para um teor de sólidos de 55%, com processamento utilizando amido de batata. São apresentadas ainda as curvas teóricas obtidas via regressão

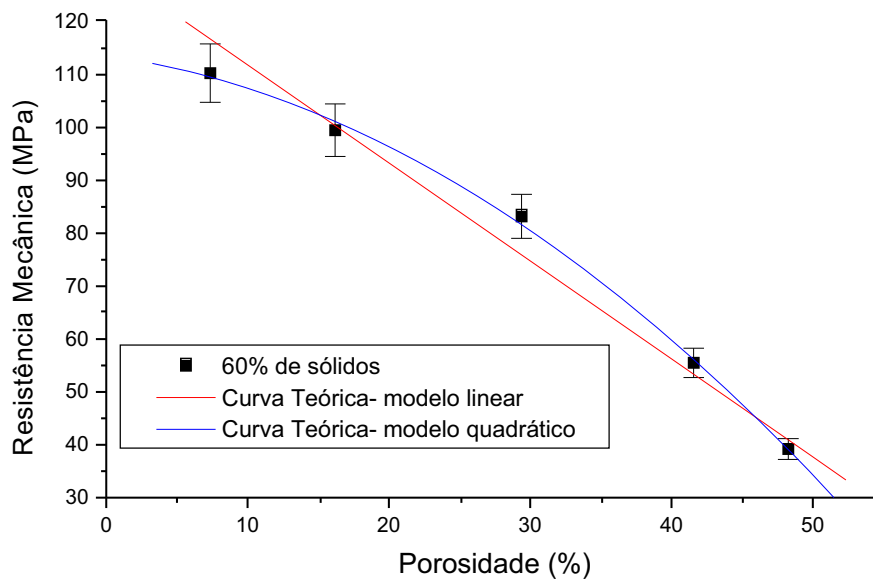


Figura 55: Comportamento da resistência mecânica em função da porosidade para um teor de sólidos de 60%, com processamento utilizando amido de batata. São apresentadas ainda as curvas teóricas obtidas via regressão

Semelhantemente ao que ocorreu com o amido de milho, tem-se que, para o amido de batata, as curvas que mais se ajustaram foram as quadráticas, com R^2 igual a 0,98, se comparado com o valor de R^2 igual a 0,97 para o modelo linear. Na Tabela 10 estão representadas as expressões obtidas para os modelos linear e quadrático, para a resistência mecânica.

Tabela 10: Resultados das curvas linear e quadrática ajustadas sobre os valores obtidos experimentalmente para o amido de batata

TEOR DE SÓLIDOS	MODELO	EQUAÇÃO	
50%	Linear	$\sigma = 104,29 - 1,31P$	(48)
	Quadrático	$\sigma = 114,83 - 2,20P - 0,014P^2$	(49)
55%	Linear	$\sigma = 151,36 - 2,23P$	(50)
	Quadrático	$\sigma = 147,16 - 1,87P - 0,0056P^2$	(51)
60%	Linear	$\sigma = 130,40 - 1,85P$	(52)
	Quadrático	$\sigma = 113,67 - 0,38P - 0,024P^2$	(53)

Este tipo de análise foi também realizado por Yoshimura (2005), porém ele obteve como melhor ajuste o modelo exponencial para a resistência mecânica em função da porosidade. Para o caso das peças obtidas tanto com o amido de milho quanto com o amido de batata, o melhor ajuste foi o quadrático, o qual apresentou uma melhor aproximação para os valores da resistência mecânica em função da porosidade.

4.2 RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

Nesta segunda etapa do trabalho, foi realizado o estudo da junção parcial dos dois processos (conformação por consolidação por amido e colagem). Esta etapa consiste em analisar o processo em relação a uma base porosa, que foi confeccionada em gesso com diferentes consistências, a fim de se estudar os possíveis gradientes de porosidade que poderiam se formar nos corpos através dessa técnica, bem como a influência do amido no surgimento dos gradientes.

4.2.1 Estudo do gradiente de porosidade para corpos processados devido à junção parcial dos processos de colagem e consolidação por amido, em base porosa

Nesta etapa foi realizado o estudo do comportamento da porosidade em função da posição, para corpos de prova obtidos em um molde de base porosa,

com consistência 70 e 90. Para esta fase usou-se apenas o amido de milho devido à sua maior plasticidade.

Na Figura 56, apresenta-se o gráfico da porosidade aparente em função da distância a partir da base porosa, onde cada curva está relacionada ao teor de amido, sendo todas as curvas obtidas com 50% de sólidos em volume.

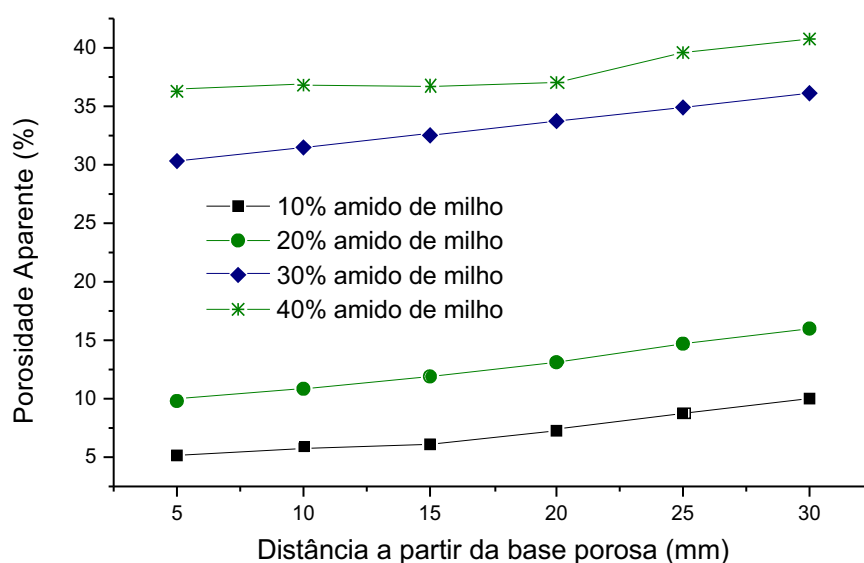


Figura 56: Representação do gradiente de porosidade para corpos de prova obtidos via junção dos processos de consolidação por amido e colagem de barbotina em molde de gesso de consistência 70

Na Figura 56 pode-se observar que, em todos os casos estudados, surge um gradiente de porosidade em torno de 5%, o que indica um resultado promissor. Afinal, ficou evidente que existe uma direção e um sentido preferencial para o aumento da porosidade. Na Figura 57 são mostrados por microscopia ótica com aumento de 80 vezes as imagens do aumento da porosidade à medida que se afasta da base porosa.

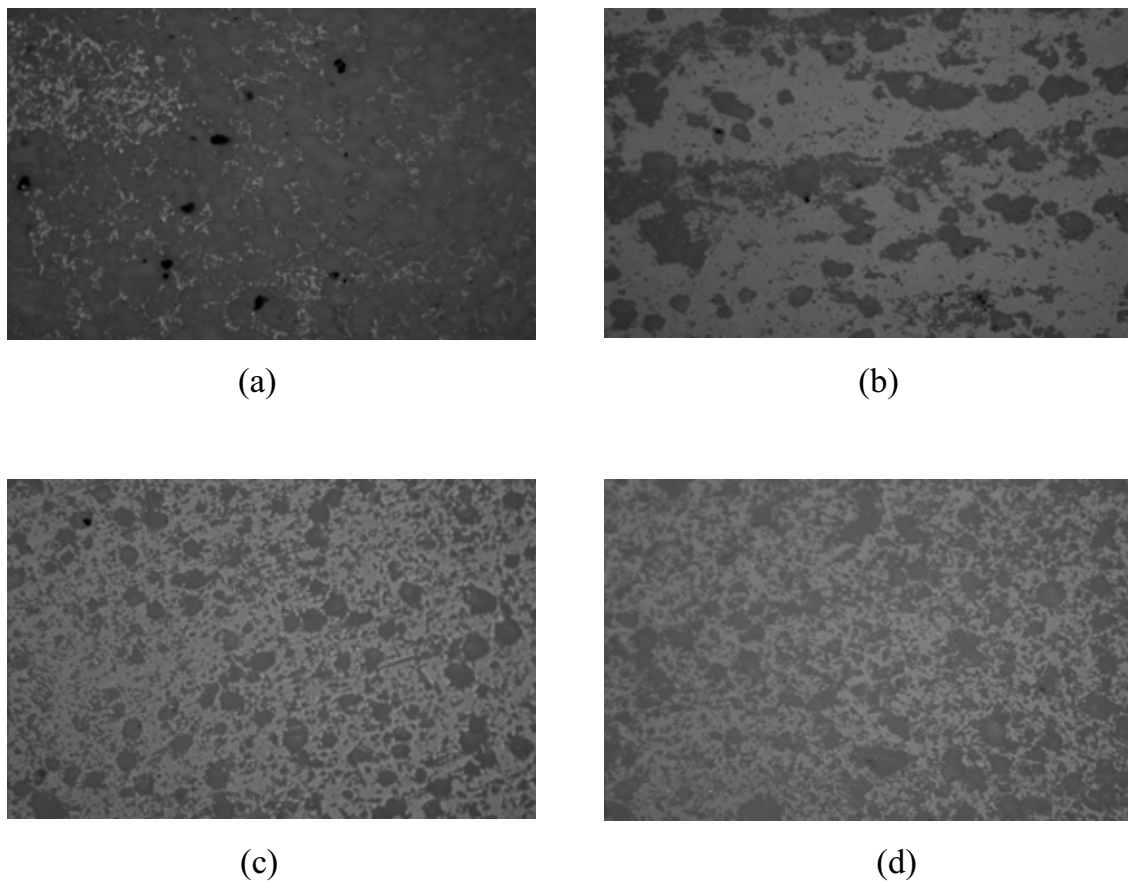


Figura 57: Imagens das superfícies seccionadas evidenciando o gradiente de porosidade obtido para 10% de amido e 50% de sólidos: (a) base; (b) 10 mm da base; (c) 15mm da base e (d) 20mm da base

Como pode ser visto na Figura 57 (de a a d), há o surgimento de um gradiente de porosidade, que inicia a partir dela porosa e aumenta a partir da mesma, como pode ser observado na tabela 11. A tabela 11 foi obtida após o processamento digital das imagens. Nela ocorre uma diminuição no valor da porosidade a medida que se aproxima da base da peça.

Tabela 11: Valores de fração porosa, para os corpos cerâmicos com 10% de amido de milho e 50% vol. de sólidos

POSIÇÃO (MM)	BASE	10	15	20
Porosidade (%)	6,37	8,48	12,35	18,12

Os comportamentos dos gradientes de porosidade dos corpos processados usando-se uma base de gesso de consistência 90 estão mostrados na Figura 58.

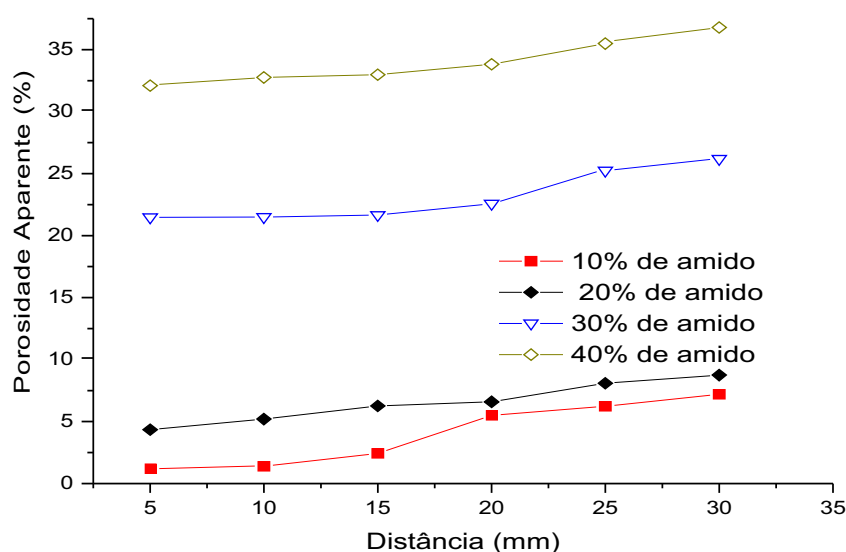


Figura 58: Representação do gradiente de porosidade para corpos de prova obtidos via junção dos processos de consolidação por amido e colagem de barbotina em molde de gesso de consistência 90

Em ambas as consistências do molde poroso empregado para a confecção das peças, há a formação de um gradiente de porosidade, o que mostra que, através desse novo processo, há a possibilidade de se obter peças com gradientes de porosidades.

Esse comportamento apresentado pelo gradiente de porosidade, ou seja, a base ter uma porosidade menor que no topo do corpo de prova, deve-se ao fato de haver uma maior aglomeração de partículas na base do corpo devido à “sucção” provocada pelo molde de gesso e, além disso, ao efeito da gravidade, que “atrai” os grãos de amido e alumina para a base, enquanto no topo do corpo de prova há

mais água, e os grãos de amido absorvem mais essa água, aumentando, assim, o tamanho dos grãos. Então, após a sinterização, como o amido age como formador de poros, a porosidade no topo é maior que na base.

A Tabela 12 apresenta uma comparação entre os valores de porosidade aparente obtidos para cerâmicas conformadas por consolidação com amido e base porosa. Os maiores valores de porosidade encontrados para as amostras conformadas por consolidação com amido devem-se provavelmente à maior quantidade de água no sistema, o que garante maior “crescimento” do amido no momento da gelatinização. No entanto, os grãos de alumina que são menores e mais densas devem sedimentar mais rapidamente.

Tabela 12: Comparação entre os valores de porosidade aparente obtidos para cerâmicas conformadas por consolidação com amido e base porosa

Teor de amido (%)	POROSIDADE MÉDIA APARENTE (%)		
	Conformação com amido	Base porosa de consistência 70	Base porosa de consistência 90
10	12,5 ± 1,8	6,0 ± 1,9	4,0 ± 2,6
20	25,0 ± 2,0	12,5 ± 2,3	6,5 ± 1,7
30	36,0 ± 2,4	32,5 ± 2,2	23,1 ± 2,1
40	37,0 ± 1,7	36,0 ± 1,8	34,0 ± 1,8

A consistência do molde de gesso influi diretamente na porosidade dos corpos cerâmicos obtidos, pois há materiais mais porosos para a consistência 70 se comparados com os corpos obtidos com um molde de consistência 90. Assim, quanto maior a consistência, mais poroso é o molde (ABREU, 2003), ou seja, há maior sucção de água das barbotinas.

4.3 RESULTADOS DA TERCEIRA ETAPA

Nesta terceira etapa, são apresentados os resultados da porosidade e da resistência mecânica em função da quantidade de amido e da consistência do molde de gesso. Por ser o grande diferencial deste trabalho a criação de um novo

processo para a obtenção de cerâmicas, todas as peças obtidas foram analisadas pelo método estatístico de Weibull.

4.3.1 Análise da porosidade de cerâmicas de alumina obtidas pela associação do processo de conformação de amido com o processo de colagem

Nas Figuras 59 e 60, são apresentados os valores da porosidade em função do teor de amido. De acordo com a Figura 59, para cerâmicas obtidas utilizando um molde de consistência 70, fica evidente que as cerâmicas com 50%vol de sólidos tendem a ser mais densas, com exceção de 40% de amido. No molde de consistência 70, há 70 partes de água para 100 de gesso, portanto esse molde apresenta de acordo com ZENDRON (2000) deve apresentar porosidade menor que o molde de consistência 90. Desta forma, a quantidade de água disponível para o sistema (amido/ Al_2O_3) é maior, permitindo maior inchamento do amido na fase de gelatinização, que deverá ser responsável por gerar poros maiores.

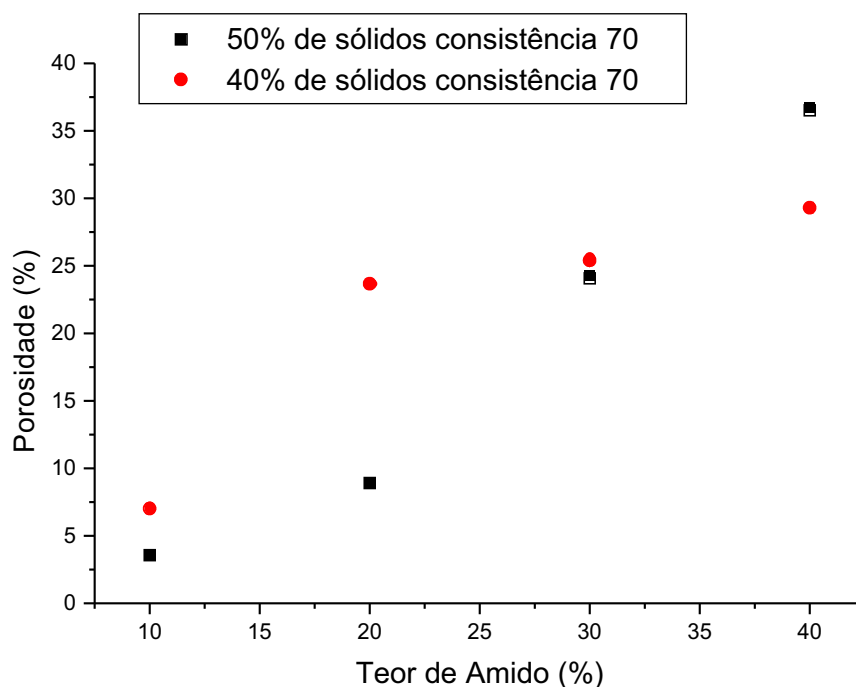


Figura 59: Porosidade em função do teor de amido utilizado para obtenção de cerâmicas em moldes de gesso consistência 70.

No gráfico da Figura 60, não ficou evidente a diferença de porosidade como foi observado na Figura 59. É provável que a quantidade maior de sólidos no sistema produza maior disputa pela água disponível no sistema, de tal forma que não permita um maior inchamento dos amidos. Vale ressaltar que, durante o processamento das cerâmicas, os moldes com as barbotinas são colocados na estufa para a gelatinização. Isso gera uma disputa pela água disponível no sistema. No molde de gesso, a água da barbotina é drenada por capilaridade, e na barbotina o amido absorve a água para que ocorra o inchamento do grão e posterior formação do gel.

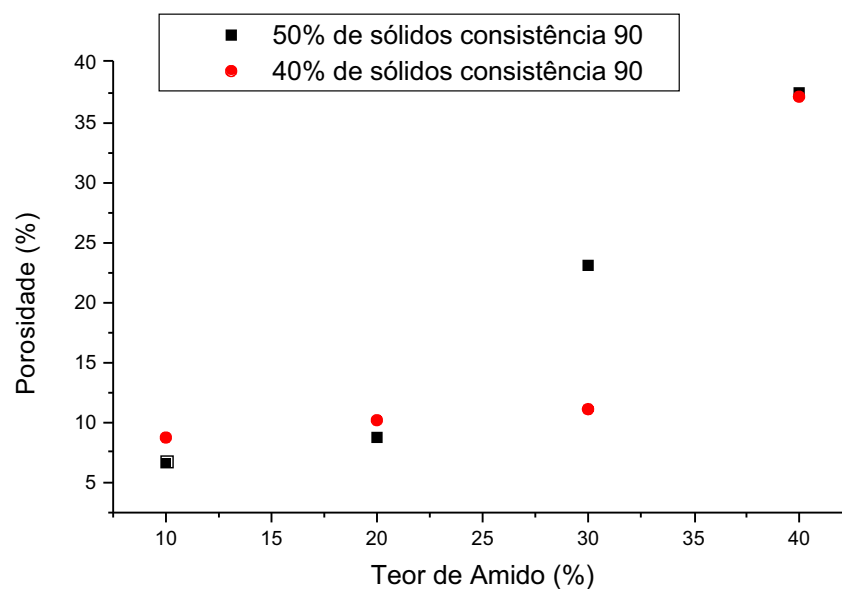


Figura 60: Porosidade em função do teor de amido utilizado para obtenção de cerâmicas em molde de gesso de consistência 90 e teor de sólidos de 40 e 50% vol. de sólidos.

Na Figura 61 apresenta-se um gráfico da porosidade em função do teor de amido para composições contendo 50% vol. de sólidos, para os processos de conformação com amido e o novo processo estudado.

Comparando com a conformação com amido, fica evidente que as cerâmicas obtidas nesse novo processo são mais densas. Essa maior densificação deve-se à menor quantidade de água disponível no sistema.

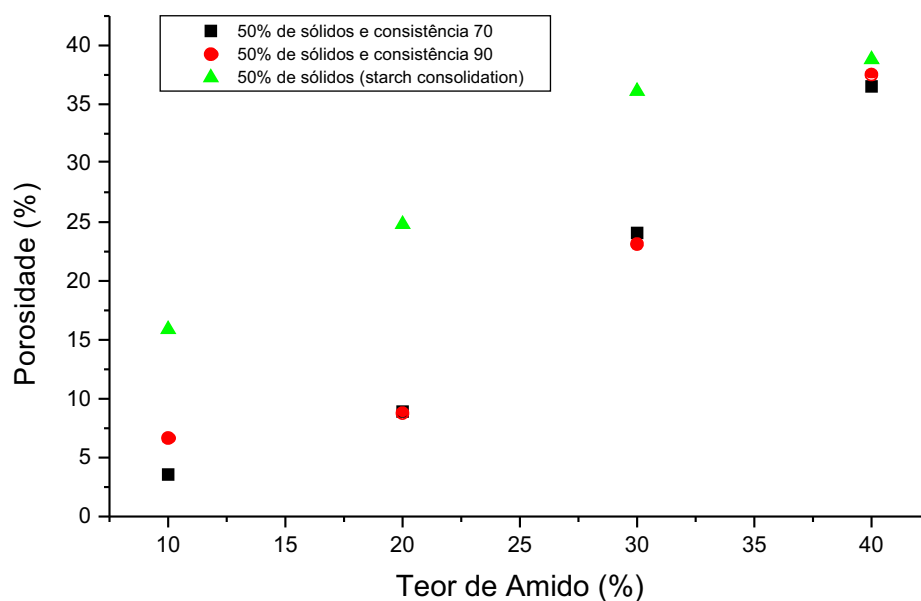


Figura 61: Porosidade em função do teor de amido utilizado para obtenção de cerâmicas em molde de gesso 70 e 90 e 50% de sólidos, juntamente com o processo de conformação por consolidação de amido

Para confirmar os resultados de porosidade, foram realizadas medidas de molhabilidade sobre a superfície das cerâmicas. Nas Figuras 62 e 63, são mostradas imagens das gotas no instante em que estas interagem com a superfície das cerâmicas.

Porém, praticamente não existe diferença em termos de porosidade, das cerâmicas obtidas com o molde de consistência 70 e 90. Vale ressaltar que a cerâmica mais densa foi obtida com o molde de consistência 70.

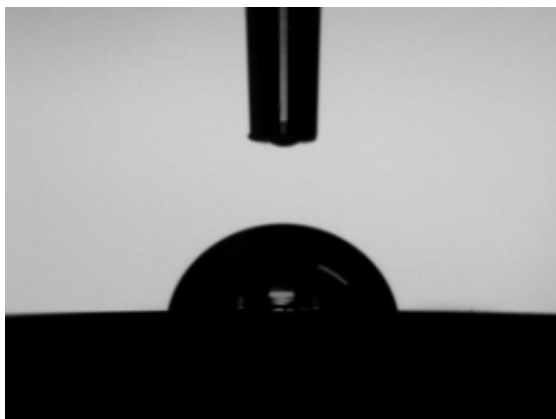


Figura 62: Imagem da gota sobre a superfície da cerâmica obtida com 20% amido em molde de consistência 90

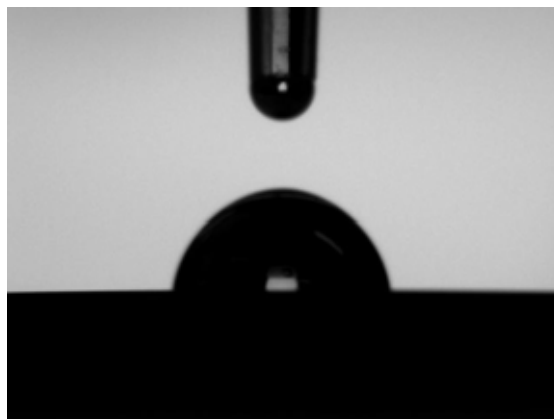


Figura 63: Imagem da gota sobre a superfície da cerâmica obtida com 10% amido em molde de consistência 90

Nas Figuras 64 e 65, estão apresentados os valores dos ângulos de contato medidos para todas as amostras. Normalmente, quando uma cerâmica é mais porosa que a outra, a absorção de líquido é maior. Portanto, esta deve apresentar um menor ângulo de contato, ou seja, maior molhabilidade. Em uma análise comparativa, fica evidente que as cerâmicas produzidas com 50 vol.% de sólidos são mais densas que as cerâmicas produzidas com 40%, tanto para o molde de consistência 70 como para 90, idêntico ao comportamento observado na conformação por consolidação com amido.

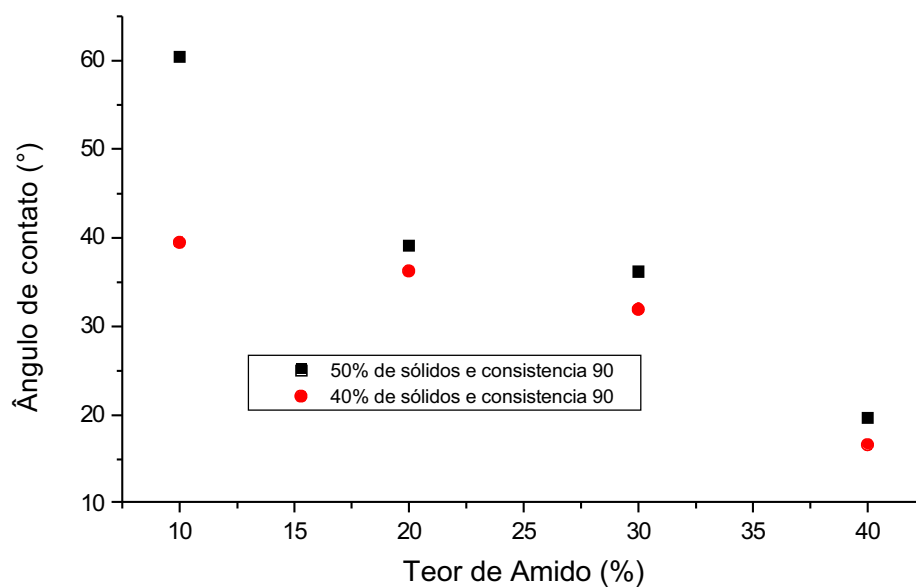


Figura 64: Ângulo de contato em função do teor de amido de milho, para amostras com 40 e 50% de sólidos e consistência do gesso 90.

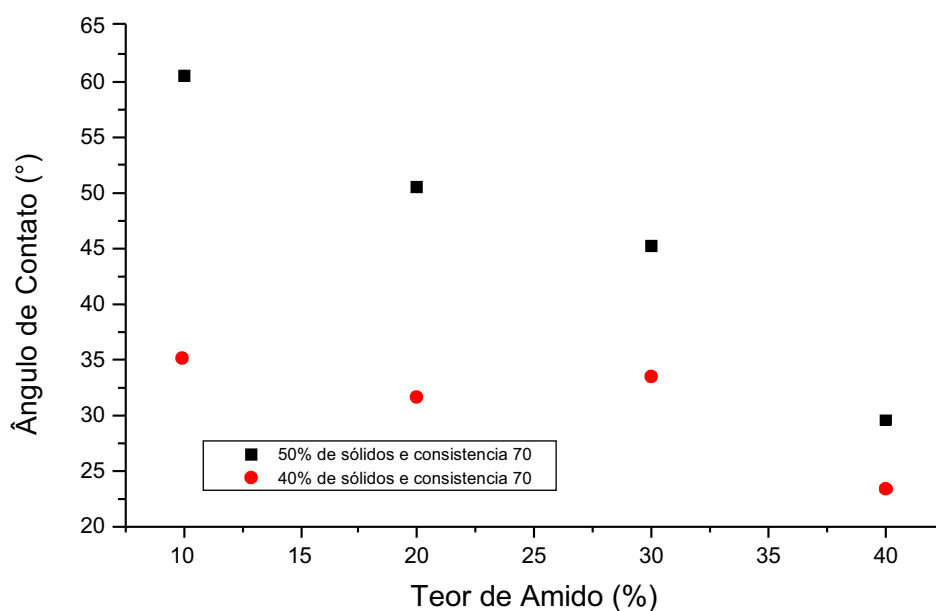


Figura 65: Ângulo de contato em função do teor de amido de milho, para amostras com 40 e 50% de sólidos e consistência do gesso 70.

4.3.2 Análise da resistência mecânica de cerâmicas de alumina obtidas pela associação do processo de conformação de amido com o processo de colagem

Nas Figuras 66 e 67, são apresentados os diagramas de Weibull obtidos após os ensaios de flexão por três pontos.

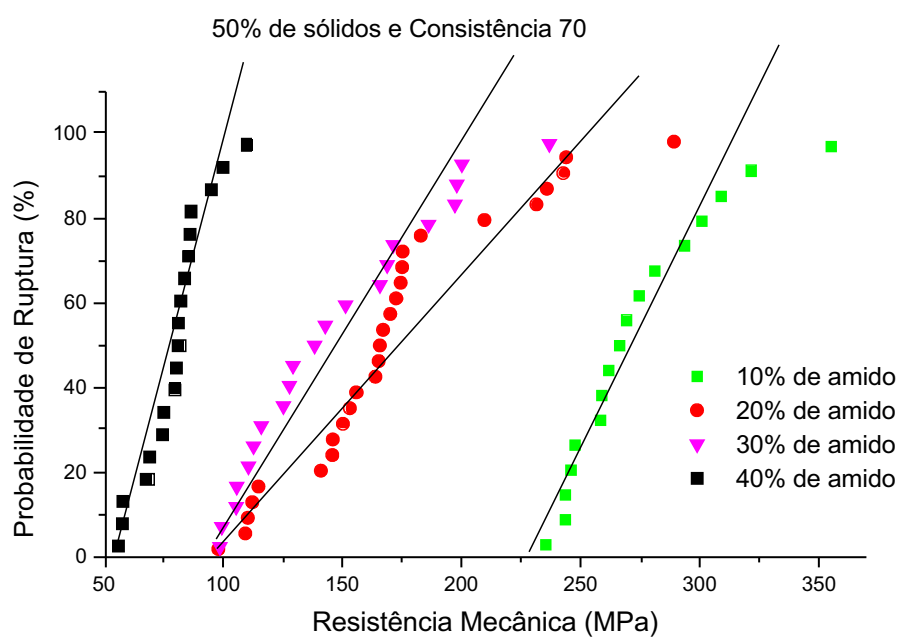


Figura 66: Diagrama de Weibull das cerâmicas produzidas com 50 vol.% de sólidos e molde de gesso consistência 70.

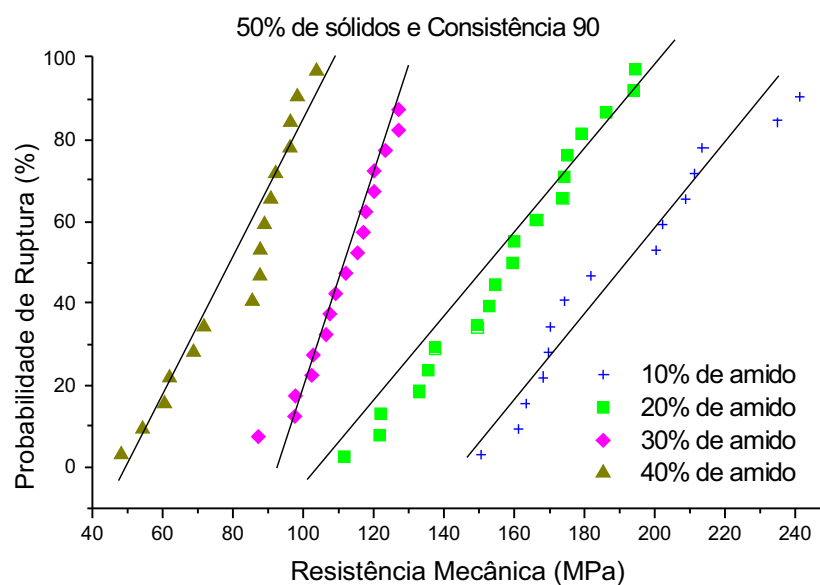


Figura 67: Diagrama de Weibull das cerâmicas produzidas com 50 vol.% de sólidos e molde de gesso consistência 90.

Na tabela 13 são apresentados todos valores da resistência mecânica e os módulos de Weibull. Para efetuar uma análise comparativa, são apresentados os valores obtidos no processo de conformação com amido, neste caso usando 50 vol.%.

Tabela 13: Comparação do σ_0 e de m para as cerâmicas obtidas pelos processos analisados (SCC, SSC70 e SSC90).

50 vol% de sólidos								
Amido (%)	σ_0 (resistência característica)				m (módulo de Weibull)			
	SCC	SSC70	SSC90		SCC	SSC70	SSC90	
	10	125,6	288,8		210,6	5,5	9,9	6,5
	20	118,4	197,2		171,3	6,3	4,4	7,5
	30	85,32	161,7		122,4	6,3	4,4	6,4
40	76,04	85,19	95,1	7,5	6,7	5,2		
40 VOL% DE SÓLIDOS								
Amido (%)	σ_0 (resistência característica)			m (módulo de Weibull)				
	SSC70	SSC90		SSC70	SSC90			
	10	254,1		242,6	4,2	4,4		
	20	187,7		170,0	3,4	5,5		
	30	173,5		114,8	5,8	3,8		
40	91,47	93,99	9,5	7,1				

*Conformação por consolidação com amido (SCC – starch consolidation casting)

**Colagem + SCC, no molde de consistência 80 (SSC80 – slip/starch consolidation)

***Colagem + SCC, no molde de consistência 90 (SSC90 – slip/starch consolidation)

Em todos os casos se verifica que o aumento na quantidade de material orgânico na barbotina produz cerâmicas com menor resistência mecânica, além disso, como que já fora visto na Figura 61, as cerâmicas obtidas pelo método SSC são mais resistentes que as obtidas unicamente pela conformação com amido (SCC).

Na Figura 61 foi possível observar que as cerâmicas obtidas com 10% de amido e no molde de consistência 70 eram as menos porosas, e, portanto, pode-se ver que foram as que apresentavam maior resistência mecânica.

Nas cerâmicas onde o teor de amido esteve entre 10 e 30%, pode-se notar que as peças obtidas usando um molde de consistência 70, alcançavam maiores valores de resistência mecânica. Desta forma, é possível afirmar que uma drenagem maior da água, que é esperado no molde de consistência 90, reduza a resistência mecânica das cerâmicas. Provavelmente esta redução maior da quantidade de água disponível no sistema comprometa a gelatinização, reduzindo a agregação entre as partículas de pó, que ocorre devido à mesma.

Como a presença da parede permeável do molde gera um gradiente de porosidade na peça cerâmica, conforme foi demonstrado na segunda etapa desse trabalho, o fato da barbotina ser vertida em um molde todo de gesso deve gerar uma diminuição de pó cerâmico no centro da peça. Desta maneira as cerâmicas devem apresentar pouca homogeneidade, o que pode ser confirmado pelos valores, em geral, relativamente baixos do módulo de Weibull.

Para comparação com o processo de obtenção de cerâmicas de alumina por colagem de barbotina, foram feitas duas composições em moldes de gesso de consistências 70 e 90.

A tabela 14 apresenta os valores obtidos da aplicação do método estatístico de Weibull nas peças cerâmicas obtidas por colagem.

Tabela 14: Resultados da análise estatística aplicada às cerâmicas de alumina obtidas pelo método da colagem

Consistência do molde utilizado	σ_0	σ_{50}	m
70	190,5	177,8	6,8
90	158,8	147,0	5,7

No molde de consistência 70 foram obtidas as cerâmicas com maiores valores de resistência mecânica. Porém, cerâmicas obtidas a partir da junção dos métodos de conformação por consolidação com a colagem (SCC) com uma quantidade de amido de 10%, produzem cerâmicas com uma resistência mecânica muito maior. Vale salientar que a consistência 70 é um valor típico utilizado na indústria cerâmica (ABREU, 2002; ZENDRON, 2000).

4.3.3 Microscopia eletrônica

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica que apresenta uma boa condição de análise semi-qualitativa das amostras. Nesse trabalho ela foi utilizada para observar as superfícies lixadas e polidas das amostras.

As imagens foram obtidas utilizando ampliações de 1000, 2000 e 5000 vezes. A aquisição das imagens foi realizada de forma aleatória, utilizando tensão do feixe de 15kV e usando retro-espalhamento (“*backscattered*”).

Os parâmetros medidos no processamento digital das imagens foram a fração porosa e o tamanho médio dos poros. As Figuras de 68 a 73 mostram as imagens obtidas das cerâmicas com 40 e 50 vol.% (30 e 40% de amidos), em moldes de gesso de consistência 70 e 90.

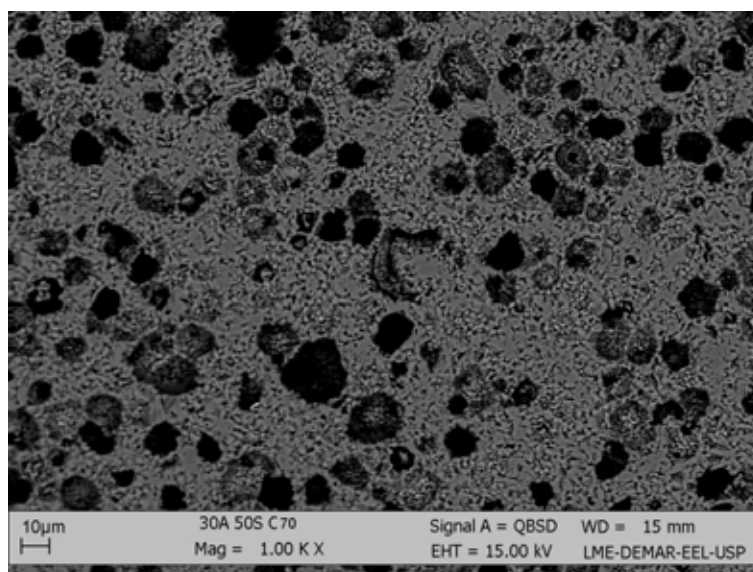


Figura 68: Imagem do MEV, para corpos processados com 30% de amido, 50% vol. de sólidos e consistência 70, ampliação de 1000x

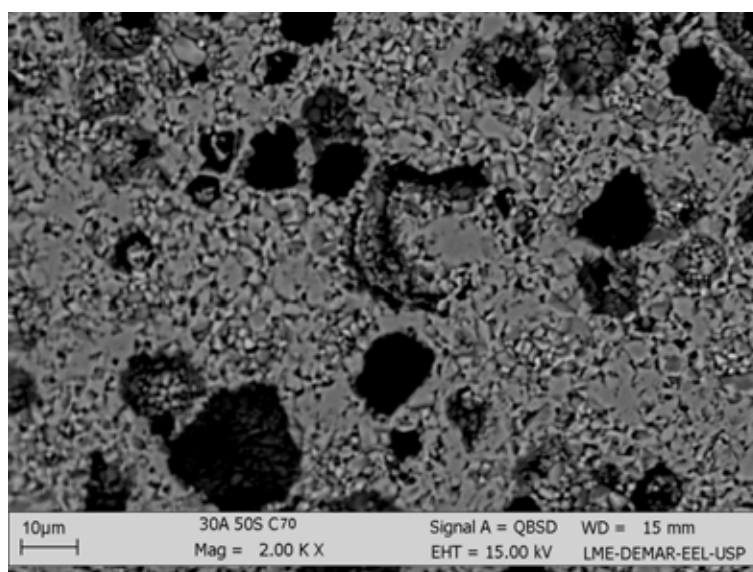


Figura 69: Imagem do MEV, para corpos processados com 30% de amido, 50% vol. de sólidos e consistência 70, ampliação de 2000x

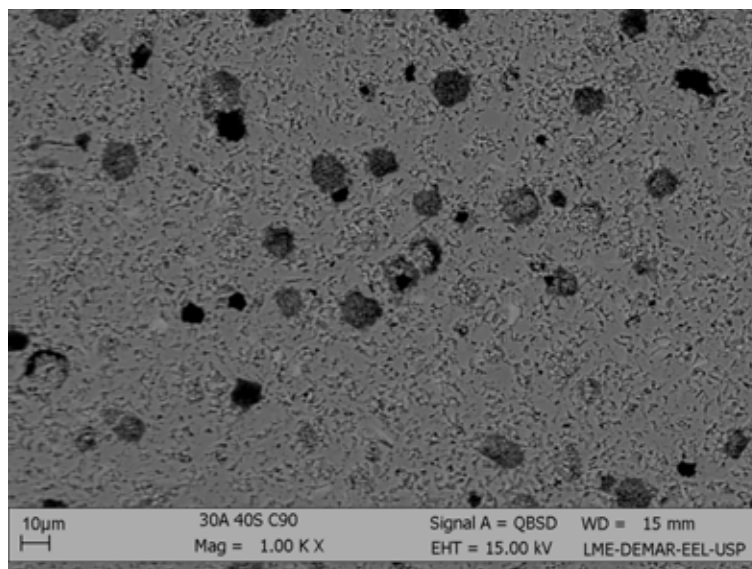


Figura 70: Imagem do MEV, para corpos processados com 30% de amido, 40% vol. de sólidos e consistência 90, ampliação de 1000x

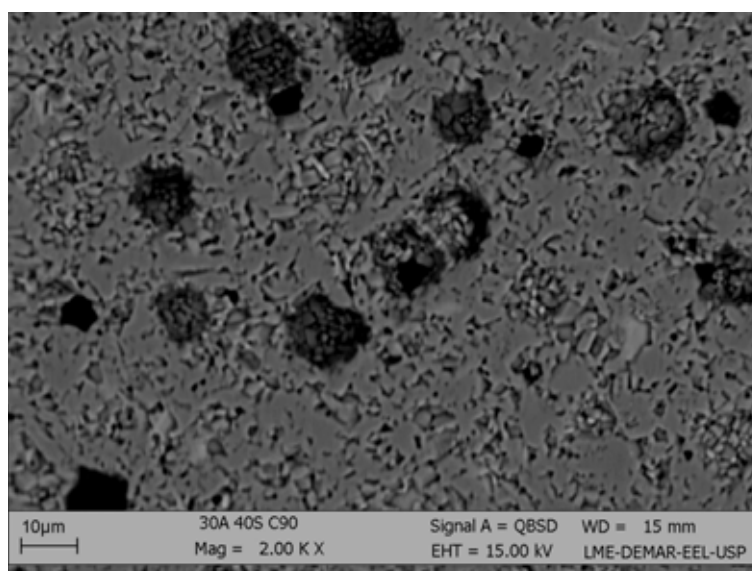


Figura 71: Imagem do MEV, para corpos processados com 30% de amido, 40% vol. de sólidos e consistência 90, ampliação de 2000x

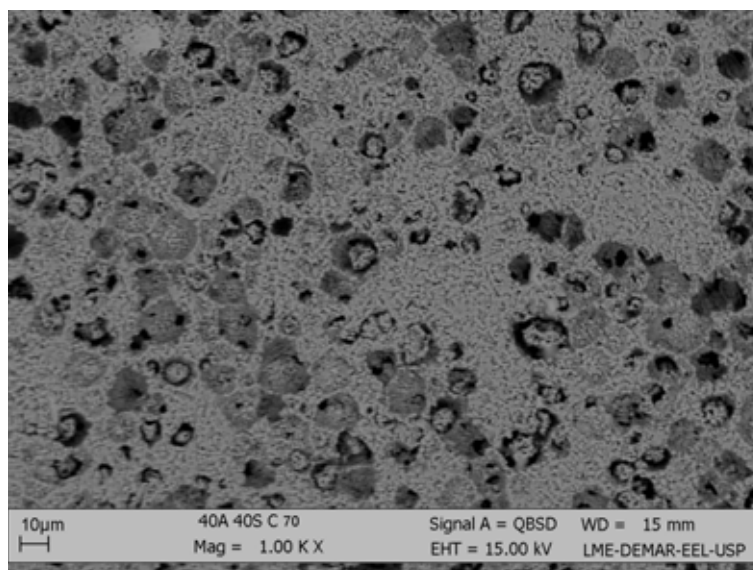


Figura 72: Imagem do MEV, para corpos processados com 40% de amido, 40% vol. de sólidos e consistência 70, ampliação de 1000x

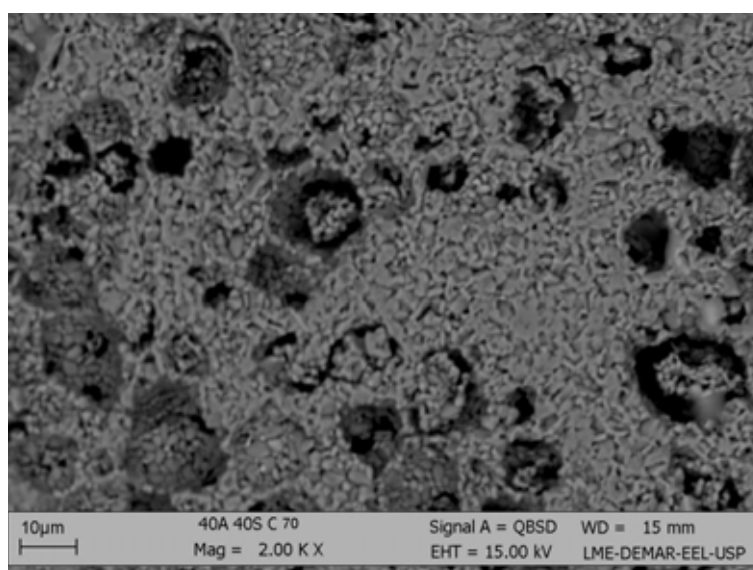


Figura 73: Imagem do MEV, para corpos processados com 40% de amido, 40% vol. de sólidos e consistência 70, ampliação de 2000x

Para o processamento digital das imagens, foi utilizado um software de domínio público o ImageJ. Para a realização das medidas, inicialmente foi realizada uma limiarização (threshold), tornando as imagens binarizadas (passam a ter brilho igual a 0 ou 1). Após essa etapa, faz-se a segmentação dos poros e

dos grãos. Logo em seguida, são feitas as medidas de tamanho e determinação da fração porosa. A fração porosa é a quantidade de brilho igual a 1 em relação ao fundo branco. Para demonstrar como ocorreu o processamento descrito, na Figura 74 tem-se uma imagem obtida da superfície da cerâmica processada com 40% de sólidos em um molde de consistência 70.

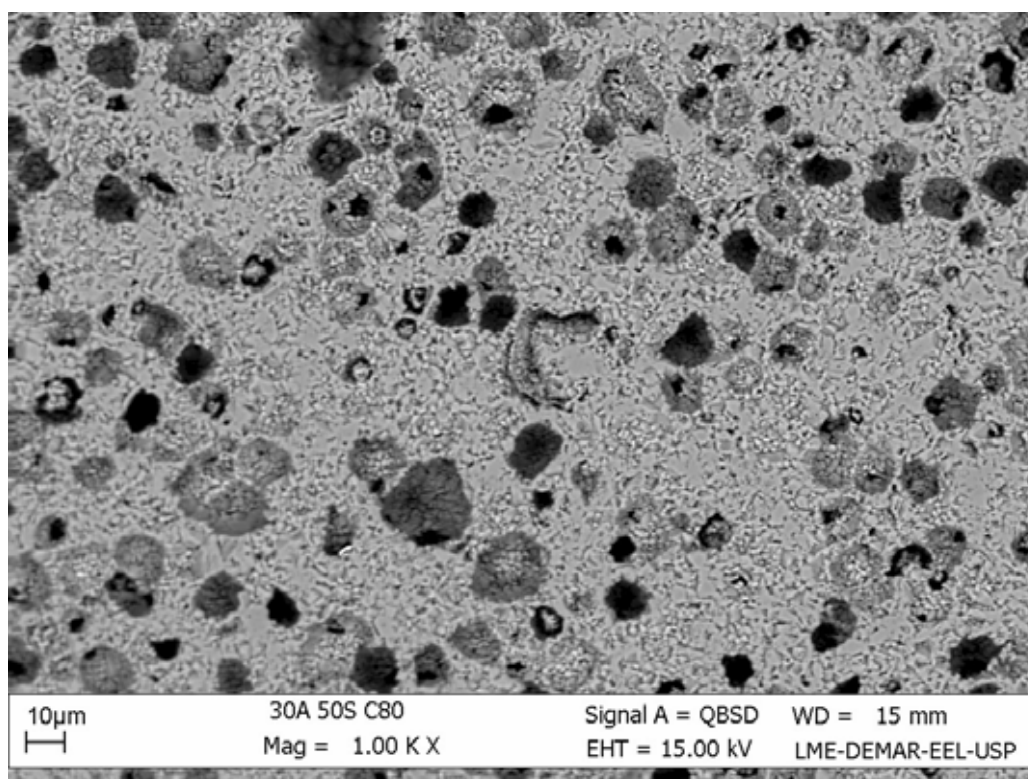


Figura 74: Imagem cerâmica com 40 vol.% sólidos, obtida em molde de consistência 70

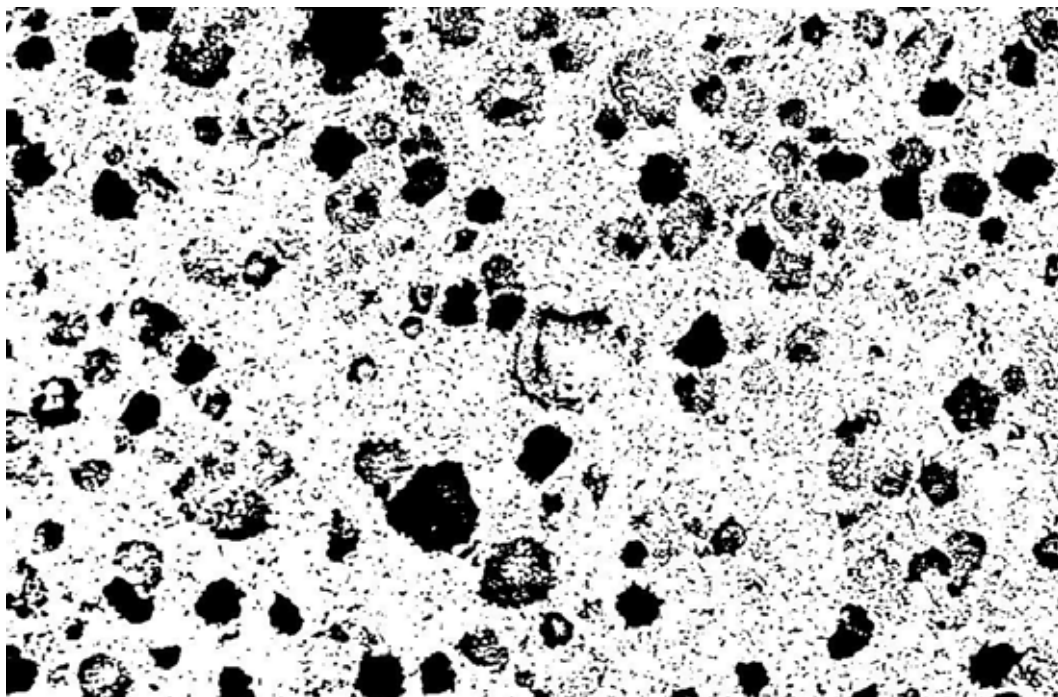


Figura 75: Após o processamento digital da Figura 74

Pode-se observar que, na Figura 75, não aparece a tarjeta que descreve a forma de aquisição das imagens. A remoção dessas informações é imprescindível para a correta medição dos parâmetros. Na tabela 15 são apresentados os resultados após o processamento digital das imagens.

Tabela 15: Representação dos dados obtidos após a análise digital das imagens, para cerâmicas com 40 e 50% vol. de sólidos, teor de amido de 30 e 40% e consistência do molde de gesso igual a 70 e 90

40% vol. de sólidos			
Teor de Amido (%)		Fração Porosa (%)	Tamanho do Poro (μm)
C. 70	30	$26,60 \pm 1,21$	$3,33 \pm 0,74$
	40	$28,90 \pm 1,10$	$2,42 \pm 0,85$
C. 90	30	$28,70 \pm 0,87$	$2,37 \pm 0,72$
	40	$28,90 \pm 0,97$	$2,42 \pm 0,70$
50% VOL. DE SÓLIDOS			
Teor de Amido (%)		Fração Porosa (%)	Tamanho do Poro (μm)
C.70	30	$27,44 \pm 2,01$	$2,12 \pm 0,57$
C.90	30	$23,20 \pm 1,04$	$1,33 \pm 0,63$
	40	$25,50 \pm 1,12$	$4,23 \pm 0,59$

A Figura 76 representa a imagem obtida para a cerâmica com amido de milho. O que se observa para altos teores de amido é que os valores de porosidade são muito próximos e com poros praticamente de mesmo tamanho.

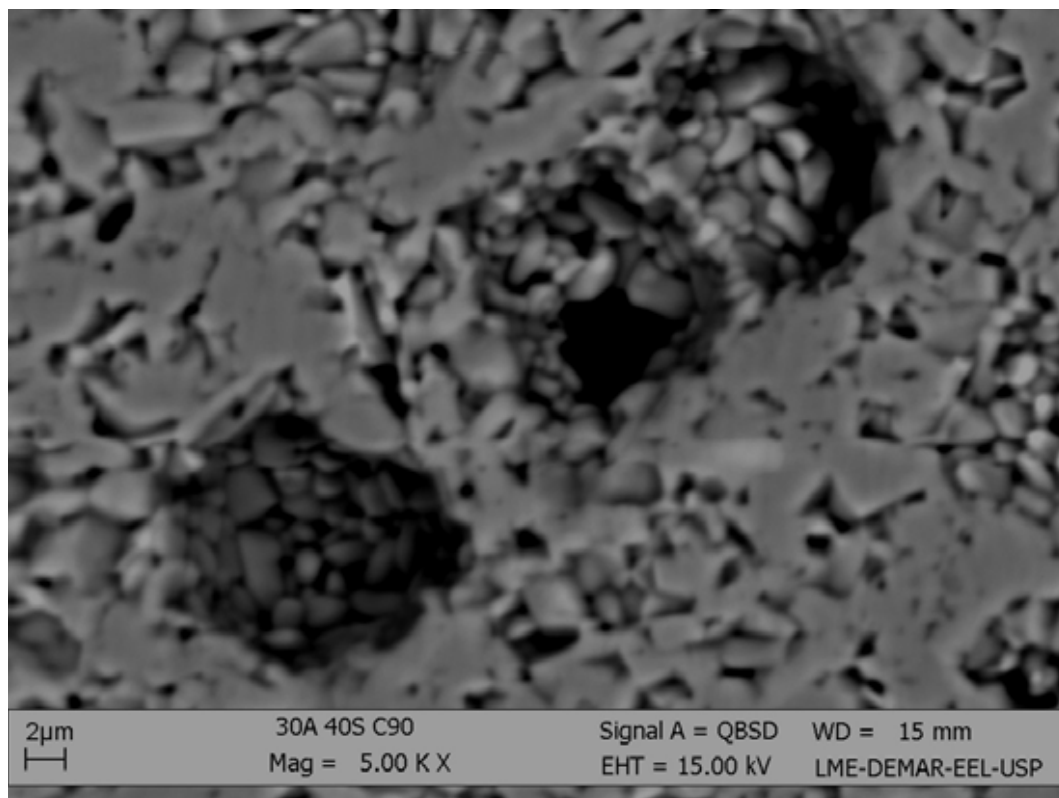
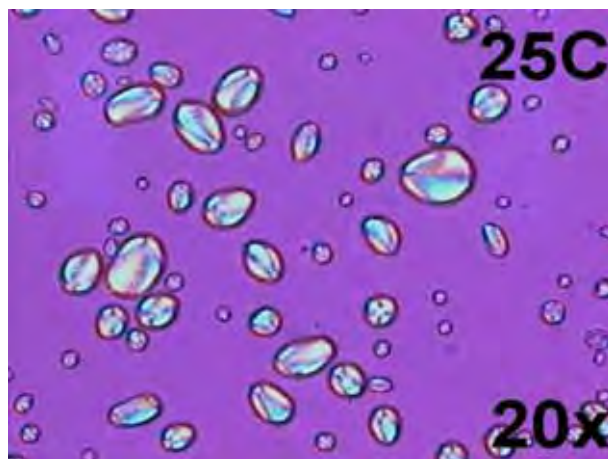
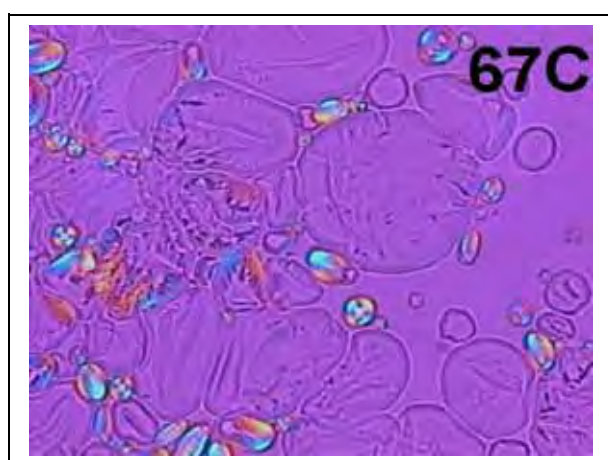


Figura 76: Imagem de uma cerâmica com 30% de amido, 40% vol. de sólidos e consistência do molde igual a 90, com uma ampliação de 5000 vezes

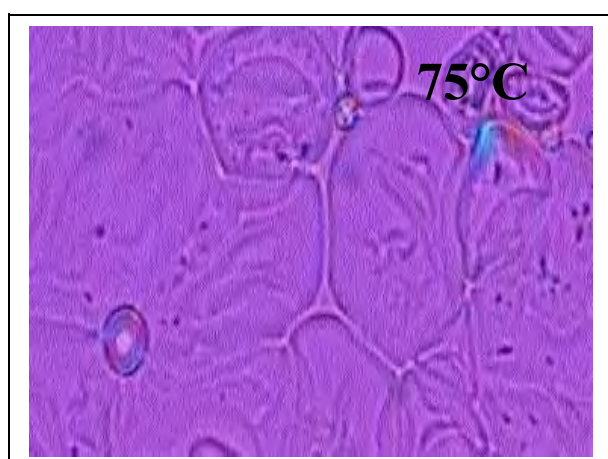
Pode-se observar, em todas as imagens, o grande número de poros quase circulares (0,788), gerados em função da queima do amido. O fato de existir um grande número desse tipo de poro demonstra que os amidos não tiveram uma quantidade suficiente de água a ponto de formar um gel. Na Figura 77 (a, b e c) extraída do trabalho de Cruz (2003), pode-se observar que, com o aumento da temperatura e com a quantidade suficiente de água, o amido se gelatiniza, portanto não se espera grande quantidade de poros circulares.



(a)



(b)



(c)

Figura 77: Representação esquemática do processo de gelatinização para o amido de milho: (a) temperatura 25°C; (b) temperatura de 65°C; (c) temperatura de 75°C (CRUZ, 2003)

A Figura 78 mostra, numa ampliação de 5000 vezes, que os poros dos corpos cerâmicos são quase circulares (circularidade igual a 0,89) e, como se pode observar, são interconectados, permitindo analisar a formação dos grãos na profundidade dos poros.

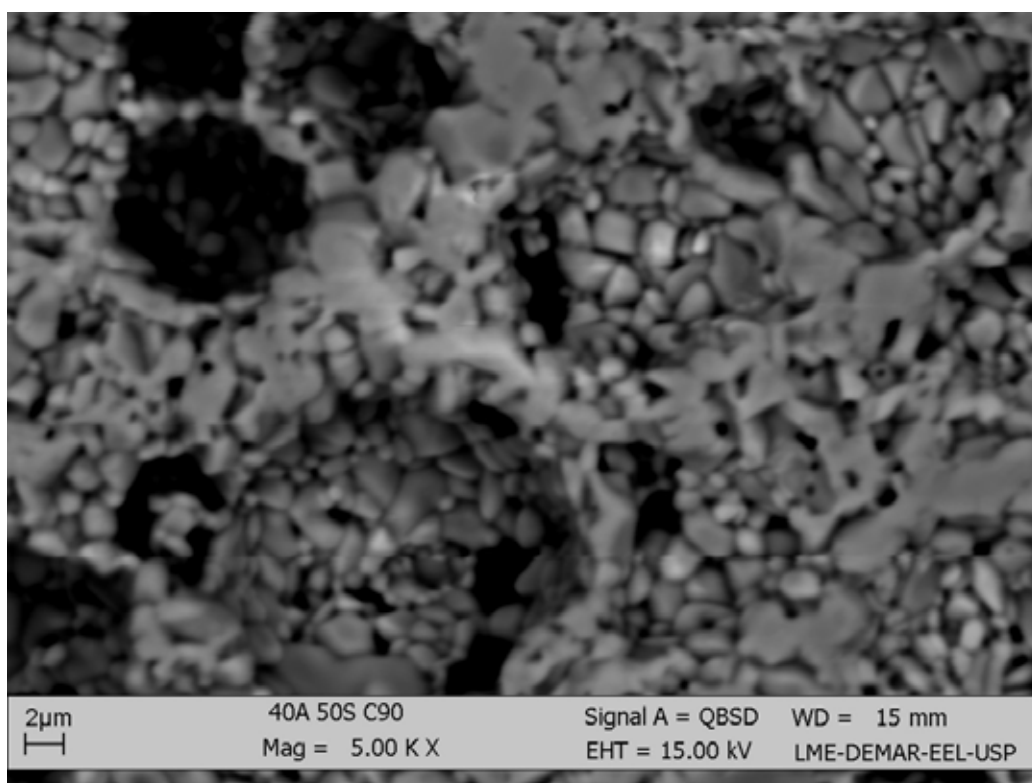


Figura 78: Imagem de MEV, obtida de uma peça com 30% de amido, 50% vol. de sólidos e consistência do gesso de 90, com uma ampliação de 5000 vezes

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES

Como este trabalho foi dividido em três etapas, nas conclusões será mantida a mesma sistemática, mencionando cada etapa separadamente e, no final, concluindo com uma comparação entre essas etapas.

Primeiramente, foi analisado o comportamento da porosidade de cerâmicas de Al_2O_3 obtidas via conformação por consolidação com amido, em função do teor de amido (milho/batata). O comportamento apresentado pela porosidade em todos os casos analisados é similar, independentemente do tipo de amido utilizado, e a curva que melhor representa esse comportamento é de uma exponencial de primeira ordem, o que nos leva a concluir que o comportamento da porosidade, em sua estrutura matemática, independe do tipo de amido utilizado. Dando prosseguimento, obteve-se a resistência mecânica das peças cerâmicas e, como já havia ocorrido com a porosidade, o comportamento também foi análogo para os dois tipos de amidos utilizados. A curva característica para a resistência mecânica mostra uma tendência é a diminuição da resistência com o aumento no teor de amido, ou seja, para se obter materiais mais resistentes, através do processo de conformação por consolidação com amido, deve-se trabalhar com baixos teores de amido. Já para aplicações que envolvam a utilização de peças com menor resistência mecânica e mais porosas, podem-se utilizar teores mais elevados de amido. Através das expressões matemáticas obtidas, dentro do limite utilizado, podem-se obter com uma margem de erro de 5%, valores tanto de resistência quanto de porosidade. Quanto ao comportamento da resistência em função da porosidade, ela apresentou uma curva bastante simples, sendo que o comportamento em ambos os tipos de amidos utilizados foi o de uma função tipo quadrática.

Na segunda etapa, o estudo da base porosa mostrou ser viável a obtenção de materiais com gradiente de porosidade, que surgiram devido à ação do molde de gesso e da gravidade. Esse gradiente sofreu uma variação de 5%, o que mostra a

consistência influi nessa variação. Há ainda a possibilidade de se aumentar esse valor do gradiente de porosidade, utilizando uma sobreposição de barbotinas de diferentes teores de sólidos e amidos.

Na terceira etapa, ou final, foi possível observar que é plena e viável a obtenção de peças cerâmicas por meio da junção entre os processos de conformação por consolidação com amido e de colagem.

Um resultado extremamente promissor, com enorme possibilidade de aplicações industriais, é o fato de se obter, com o método associado, resistência mecânica superior aos processos de colagem e de conformação por consolidação com amido.

Uma das grandes inovações trazidas pelo método de conformação por consolidação com amido é a facilidade de produção de cerâmicas e capacidade de produzir cerâmicas com formas geométricas complexas. Porém esse método produz, em geral, cerâmicas com baixa resistência mecânica. Sendo assim, é promissora a possibilidade de se utilizar um molde poroso, também com forma geométrica complexa, obtendo peças idênticas às produzidas pela conformação com amido e com maior resistência.

Além disso, existe a possibilidade de se adaptar os atuais processos de colagem adicionando o amido na suspensão. Essa adição irá garantir maior resistência às peças cerâmicas e deve reduzir o tempo de produção das cerâmicas, pois muitas vezes é necessária uma quantidade grande de água para realizar a dispersão do pó cerâmico, que precisa ser drenado pelo molde de gesso. Nesse caso, a quantidade de água para a dispersão não sofre alteração, porém, no momento da drenagem, parte da água disponível é utilizada pelo amido, que está realizando o processo de gelatinização.

CAPÍTULO 6

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Deste trabalho, resultaram as seguintes publicações:

- 1- FERNANDES, Rodrigo Sampaio ; CAMPOS, E. ; MINATTI, J. L. ; GOES, J. A.; MOTA, Rogério Pinto. **Alumina Porous Ceramics: Mathematical Behavior at Different Commercial Starch Concentration**. Materials Science Forum, v. 591-53, p. 442-447, 2008.
- 2- FERNANDES R. S., CAMPOS E., KAYAMA M. E., HONDA R. Y., MOTA R. P.. Study of alumina ceramics with porosity gradient obtained by slip/starch consolidation method, Journal of Physics: Conference Series, 2008 e aceito para apresentação no XIX SLAFES.
- 3- FERNANDES, Rodrigo Sampaio; CAMPOS, E.; MINATTI, J. L. ; MOTA, Rogério Pinto ; GOES, J. A. **Análise das propriedades de cerâmicas porosas de alumina obtidas por variações no processamento**. In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço. XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007.
- 4- FERNANDES, Rodrigo Sampaio; MOTA, Rogério Pinto; CAMPOS, E.; MINATTI, J. L. . **Análise comparativa da ação de proteínas de diferentes origens na obtenção de cerâmicas porosas de TiO₂**. 2006. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- 5- FERNANDES, Rodrigo Sampaio; CAMPOS, E. ; MINATTI, J. L.; MOTA, Rogério Pinto. **Estudo da Variação da Porosidade em cerâmicas de Al₂O₃ por "Starch Consolidation" visando um modelamento matemático**. 2006. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

6- FERNANDES, Rodrigo Sampaio; CAMPOS, E. ; MOTA, Rogério Pinto; GOES, J. A. **Influência da temperatura de gelatinização na determinação das propriedades das cerâmicas de TiO_2 aditivadas com proteína de soja. 2006.** (Apresentação de Trabalho/Congresso).

7- FERNANDES, Rodrigo Sampaio; CAMPOS, E. ; MINATTI, J. L.; GOES, J. A. **Obtenção de Cerâmicas de Alumina via colagem a partir de suspensão de diferentes densidades. 2006.** (Apresentação de Trabalho/Congresso).

Como perspectivas futuras deve-se considerar que o presente trabalho foi realizado em colagem sólida e estudos com colagem por drenagem podem ser feitos, buscando avaliar as espessuras das cerâmicas obtidas em funções de parâmetros como: consistência do molde, teores de sólidos, tipos de amidos, tempos de contato da barbotina com o molde, buscando entre outros aspectos, maiores resistências mecânicas para as peças.

CAPÍTULO 7

7 REFERÊNCIAS

ABREU, E. M. X., BARROS, J. V., FERREIRA, R. A. S., YADAVA, Y. P., SILVA, C. L., SOUZA, D. P. F., **Análise microestrutural do efeito de diferentes pós hemitratado no desempenho dos moldes de gesso**, Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa-PB, 2003.

ABREU, E. M. X., BARROS, J. V., FERREIRA, R. A. S., JUNIOR, A. R., YADAVA, Y. P., **Um estudo comparativo da estrutura e características térmicas do gesso utilizado nas indústrias de louças sanitárias da região nordeste**, Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo- SP, 2002.

ADAMSON, A. W., GAST A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6 ed. New York: Wiley Interscience, 1997. p. 353.

ALMEIDA, F., CRUZ, T.G., et. al. **Influência do Aquecimento e do Tempo na Etapa de Gelatinização das Cerâmicas de Alumina conformadas por Consolidação com amido**, Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, pág. 1908-1918, 2003.

ALVES, H. M., TARI, G., FONSECA, A. T., FERREIRA, J.M.F., **Processing of Porous Cordierite Bodies by Starch Consolidations**. Research Bulletin. v.33, issue:10,p.1439-1448, (1998).

ANJOS, R.D., SALOMÃO, R., PANDOLFELLI, V. C., **Novas Técnicas de Reometria Aplicadas a Suspensões Cerâmicas**. Cerâmica 51(2005) 173-179.

AREMCO PRODUCTS, INC. Machinable & Dense ceramics- Typical Applications. Technical Bulletin A1, (2002).

BLANCHARD, E.G. (1990) Ceram. Eng. Sci. Proc.,11, 1797-1803.

BOBBIO, F.O., BOBBIO, P.A., **Introdução à Química de Alimentos**. 5ªed. São Paulo: Livraria Varela, 1989. p.11, 51-55.

BOGRACHEVA, T.Y. et al. **The Granular Structure of C-type Peã Starch and its Role in Gelatinisation**. Biopolymers V.45, p.323-332.1998.

BONEKAMP, B.C., SCHOUTE, M.J., GORIS, M.J.A. A., **Euro-Ceramics Vol.1: Processing of Ceramics**, (eds G. De With, R.A. Terpstra and R. Metselaar), Elsevier Science Publishers, London, pp. 1223-1227.

BOSCHINI, F., GUILLAUME, B., RULMONT, A., CLOOTS, R., MORENO., **Slip Casting of Barium Zirconate Aqueous Concentrated Suspensions**, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 26, pag. 1591-1598, 2006.

BROPHY, J.H., **Ciência dos materiais e propriedades termodinâmicas**, vol.2; ed. Livros técnicos e científicos, Rio de Janeiro, 1972, p. 113-118.

BURKE, J.E., **Recrystallizations and sintering in ceramics**, Ceramic Fabrication Processes, New York: John Wiley & Sons, 1998.

CAIRO, C. A. A., **Otimização de parâmetros de prensagem isostática para minimização de defeitos de compactação de corpos cerâmicos**. São Carlos, 1990. p. 18-30, 42, 53-56. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)- Centro de Ciências e Tecnologia- Universidade Federal de São Carlos.

CAMPOS, E., **Obtenção e Análise de Cerâmicas Porosas com amidos comerciais**. 2001.170f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica- Projetos e Materiais)-Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP.

CHEN L., LENGAUER, W., ETTMAYER, P., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 18 (2000) p. 307- 322.

CATAFESTA J, et al. **Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais** *Cerâmica* **53** (2007) 29-34

CEREDA, M.P. (a) **Culturas de tuberosas Amiláceas Latino Americanas. Propriedades Gerais do Amido**. Cap. 8- Propriedades do Amido. São Paulo. Fundação Cargill, V.1.p-141-184, 2001.

CHATFIELD, C., *Scand. J. Metall.* 16 (1987) p. 9-15.

CHEN, L., LENGAUER, W., DREYER, K., **in: Proceedings of the Euro PM 99**, Turin, Italy, 8-10 November, 1999, p. 338-351.

CHERRADI, N., **Production and Applications of Functionally Graded Materials by Powder Metallurgy- European Activities**, in : *Proceedings of the Euro PM'95*, Birmingham, UK, 23-25 October 1995, p. 632-638.

CHIANG, Y. M., BIRNE III, D. P., KINGERY, W. D., **Physical ceramics: Principles for ceramic science and engineering**. 1 ed. New York: John Wiley & Sons/MIT, 1997. p. 32-34, 360, 361, 413-421, 485-486.

CORRÊA, W.L.P., AMARANTE JR, A., NAKAGAKI, S., **Estudo sobre a Influência de água de diferentes origens sobre uma barbotina cerâmica-** Cerâmica 30(175), 169-74(1984).

CRUZ, T. G. **Técnicas de Microscopia Óptica e Processamento Digital de Imagens na Caracterização Microestrutural de Cerâmicas Porosas Conformadas por Consolidação com Amido.** 2003. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,

EOM, J. H., KIM, Y. W., SANG, I. H., KIM, H. D., **Microstructure and Properties of Porous Silicon Carbide Ceramics Fabricated by Carbothermal Reduction and Subsequent Sintering Process,** Materials Science and Enginnering A, Vol. 464, pag. 129- 134, 2007.

FERNANDES, Rodrigo Sampaio ; CAMPOS, E. ; MINATTI, J. L. ; GOES, J. A.; MOTA, Rogério Pinto. **ALUMINA POROUS CERAMICS: MATHEMATICAL BEHAVIOR AT DIFFERENT COMMERCIAL STARCH CONCENTRATION.** Materials Science Forum, v. 591-53, p. 442-447, 2008.

GASIK, M., CHERRADI, N., KAWASAKI, A., **Metal Powder Rep.** 12 (1996) p. 28-31.

GASIK, M., KAWASAKI, A., UEDA, S., in: Schultz, L., Herlach, D. M., Wood, J. V., (eds). **Materials Processing and Development**, EUROMAT'99, vol. 8, Munich, Germany, 27-30 September 1999, p. 258-264.

GEFFROY, P. M., CHARTIER, T., SILVAIN, J. F., **Preparation by Tape Casting and Hot Pressing of Copper Carbon Composites Films**, Journal of the European Ceramics Society, Vol. 27, pag. 291-299, 2007.

GELFUSO, M. V., PEREIRA, F. J., THOMAZINI, S. D. **Influência do defloculante na deposição de alumina por eletroforese**. 228 Cerâmica 49 (2003) 228-231

GERMAN, R.M., **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley; 1996.

GOMIDE V. S., FAGURY-NETO, E., MENEZEZ, R.R., ZAVAGLIA, C.A.C. Estudo da Utilização do Dispersante Darvan C no Processamento da **a-Alumina e do Compósito Biocerâmico Hidroxiapatita-Zircônia**. Revista Matéria, v. 10, n. 1, pp. 37 – 42, Março de 2005

GREGOROVÁ, E., PABST, W., BOHACENKO, I., **Characterization of different Starch Types for Their Application in Ceramic Processing**, J. Europ. Ceram. Soc., Vol. 26, pag. 1301- 1309, 2006.

GREMILLARD, L., CASADEI, R., **Elaboration of Self-Coating Alumina-Based Porous Ceramics**, J. Mater. Sci., pag. 5200-5207, 2006.

GURAUSKIS, J., BAUDÍN, C., SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J., **Tape Casting of Y-TZP with Low Binder Content**, Ceramics International, Vol. 33, pag. 1099-1103, 2007.

HABER, R.A; SMITH, P. A. **“Overview of traditional ceramics. In SCHNEIDER, S.J.”** Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses. 1^a edition. New York: ASM International, v.4,1991.

HAMPTON, J. H. D., SAVAGE, S. B., DREW, R. A.L., **Experimental Analysis and Modeling of Slip Casting**, Journal American Ceramic Society, 71 [12] 1040-1045 (1988).

ILSCHNER, B., :Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I., (eds), FGM'90, **Proceedings of the 1st International Symposium on Functionally Gradient Materials**, Sendai, 1990, FGM Forum, Tokyo, 1990,P. 101-106.

ISHIZAKI, K., KOMARNENI, S., NANKO, M., **Porous Materials: Process Technology and Applications**. Kluwer Academic Publishers (1998)., p.32.

JERONYMO, G., ZANDONADI, A. R., **Influência do Poder de Cisalhamento do Agitador na Viscosidade de Barbotinas**. 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica (2005)- São Pedro- SP.

JUNIOR, C. A., SILVA, A. G. P., **Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação**, Cerâmica, vol. 44, nº 289, São Paulo, 1998.

KERATEC ADVANCED MATERIALS, S.A. Campos de Aplicación Industrial para las Cerámicas Avanzadas.

KIEBACK, B., NEUBRAND, A., RIEDEL, H., **Processing Techniques for Functionally Graded Materials**, Materials Science and Engineering, A 362 (2003) p. 81-105.

KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R. **Introduction to Ceramics** 2^a ed. New York. John Wiley & Sons. p.3, 66,787,788,1976.

KOIZUMI, M., in: Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I., (eds), **FGM'90, Proceedings of the 1st International Symposium on Functionally Gradient Materials**, Sendai, 1990, FGM Forum, Tokyo, 1990, p.3.

LEMOS, A.F., FERREIRA, J.M.F., **Porous bioactive calcium carbonate implants processed by starch consolidation**. *Materials Science and Engineering: C*, v.11, issue: 1, p. 35-40, 2000.

LIU, J., MIAO, X., **Porous Alumina Ceramics Prepared by Slurry Infiltration of Expanded Polystyrene Beads**, *Journal of Materials Science*, Vol. 40, pag. 6145- 6150, 2005.

LYCKFELDT, O., FERREIRA, J.M.F. **Processing of. Porous Ceramics by "Starch Consolidation"**. *Journal of the European Ceramic Society*, V.18, p.131-140, 1998.

MARPLE, B. R., GREEN, D. J., *J. Mater. Sci.* 28 (1993) p. 4637-4643.

MACEÁ Cerâmica Técnica Ltda. Linha de Produtos.

MEI, S., YANG, J., FERREIRA, J. M. F., **Comparasion of Dispersants Performance in Slip Casting of Cordierite-Based Glass-Ceramics**, *Ceramics International*, Vol. 29, pag. 785-791, 2003.

MINATTI, J.L. **Desenvolvimento de Cerâmicas de Alumina Densas, através da Conformação por Consolidação com Amido**. Guaratinguetá, 2004. 170p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

MIYAMOTO, Y., KAYSSER, W. A., RABEIN, B. H., KAWASAKI, A., FORD, R. G., **Functionally Graded Materials**, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1999.

MORENO, R., **The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology: Part I- Solvents and Dispersants**, Am. Ceram. Soc. Bull., 71(10), 1521-1531 (1992).

MORTENSEN, A., SURESH, S., Int. Mater. Rev. 40 (1995) p. 239-265.

NEUBRAND, A., RÖDEL, J., METALLKD, Z., 88 (1997) p. 358-371.

NORTON, F.H. **Cerámica Fina: Tecnología y Aplicaciones**. 1ª ed. Barcelona: Ediciones Omega S.A., 1975.p.-18.

OLHERO, S. M., FERREIRA, J. M. F., **Particle Segregation Phenomena Occurring During the Slip Casting Process**, Ceramics International Vol 28, pág. 377-386, 2002.

ORTEGA, F.S., **Aspectos de Reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte I: Fundamentos**. Cerâmica. v.43, n.279, p.5-10, 1997.

PANDOLFELLI, et.al. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo. Fazendo Arte Editorial, 2000.p.19-79,119-137.

PARAMESWARAN, V., SHUKLA, A., **Processing and Characterization of a Model Functionally Gradient Material**, Journal of Materials Science 35 (2000) p. 21-29.

PARKER, R., RING, S. G., **Aspects of the Physical Chemistry of Starch**, Journal of Cereal Science, Vol. 34, pag. 1-17, 2001.

PENNA, A.L.B. **Hidrocolóides- Usos em Alimentos. Caderno de Tecnologia de Alimentos & Bebidas** Depto. De Engenharia de Alimentos da Unesp de São José do Rio Preto/SP.

PEREIRA, E.P., **Perfil Analítico da Gipsita**, Boletim do Departamento Nacional de Produção Mineral, Rio de Janeiro, RJ, 1973.

PERES, L., **O gesso: Produção e Utilização na Construção Civil**, Bagaço, Recife, PE, 2001.

PIORINO, F. N., **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. São Carlos, 1990. p. 4, 7-11, 21, 39, 55-58, 114. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)- Centro de Ciências e Tecnologia- Universidade Federal de São Carlos.

REED, J.S. **Introduction to the Principles of Ceramic Processing**, John Wiley & Sons (1988), NY, p. 492.

REMPES, P.E., WEBER, B.C., SCHWARTZ, M.A., **Slip Casting of Metals, Ceramics and Cements**. Am. Ceram. Soc. Bull., 37(7), 334-338 (1958).

RICE, R. W., **Journal Material Science** 31 pag. 102, 1996.

RICE, R.W., in **Treatise on Materials Science and Technology**, vol. 11, ed. R. K. MacCrone, Academic Press, New York, pag. 199-381, 1977.

RICHTER, V., VON RUTHENDORF, M., Final Report, DFG-Programme 322733, Project Gradient Formation in Hardmetals During Sintering, 2002.

RUMBAO, A. H. **Estudos de Densificação do Compósito Al_2O_3 -NBC**. In: Congresso Brasileiros de Cerâmica, 44, 2000, São Pedro. Anais. São Paulo. ABCERAM, 2000.p.925401-925410.

Sales, L. L. M, et al , **Influência do pH Sobre a Estabilidade de Suspensões de Alumina Estabilizadas, Eletrostericamente**, *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 1, 70-74, 2007

SANTOS, I.S.S., **Influência da relação água-gesso nas propriedades mecânicas do fibrogesso**, São Paulo, 1988.

SPACIL, J., in: **Proceedings of the 14th International Plansee Seminar**, vol. 2, Reutte, Austria, 12-16 May 1997, p. 338-351.

SATOS, I.M.G., LEITE, E.R., et.al. **Sinterização de cadinhos de óxido de estanho obtidos por colagem de barbotina**. Anais do 13ºCongresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Curitiba, PR.(1998).

SCHNEIDER Jr, S. J., et.al. **Ceramics and Glasses. Engineered Materials Handbook**. United States of America: ASM International, 1991.v.4, p. 260-269, 1007-1009.

SCHROEDER, H.J., **Gypsum in Mineral Facts and Problems**, Us Bureau Mines Bull, Washington, Estados Unidos, 1970, Vol. 650, p.1039-1048.

SHACKELFORD, J. F., **Introduction to materials science for engineers**. 3 ed. New Jersey: Prencite Hall, 1992. p. 389-394.

SCHATT, W., **Sintervorgänge**, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992, p.275.

SHEN, M., BEVER, M. B., Journal Materials Science 7 (1972) p. 741-746.

SHQAU, K., MOTTERN, M. L., YU, D., VERWEIJ, H., **Preparation and Properties of Porous α -Al₂O₃ Membrane Supports**, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 89, pag. 1790-1794, 2006.

SILVA, A.G.P., JÚNIOR, C.A., **A Sinterização Rápida: sua aplicação, na análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização** -Cerâmica. v.44, 290 p. 225-232, 1998.

SOUZA, L.P., MANSUR, H.S., **Reologia de Suspensões de Ardósia e sua Influência em Peças Produzidas pela técnica de colagem de Barbotina**, CBCIMAT- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal (2002), p. 1211-1218.

SUZUKI, T., SAKKA, Y., **Preparation of Oriented Bulk 5 wt% Y₂O₃-AlN Ceramics by Slip Casting in a High Magnetic Field and Sintering**, Scripta Materialia, Vol. 52, pag. 583-586, 2005.

TAKAGI, O., KURAMOTO, N., OZAWA, M., SUZUKI, S., **Adsorption/Desorption of Acidic and Basic Proteins on Needle-Like Hydroxyapatite Filter Prepared by Slip Casting**, Ceramics International, Vol. 30, pag. 139- 143, 2004.

TARI, G. **Advances in Colloidal Processing of Alumina**. Aveiro, 1999. p.5-20, 77-87. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro.

VAN VLACK, L.H., **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**, São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1973 p. 211-259.

VANDEPERRE, L. J., WILDE, A. M., LUYTEN, J., **Gelatin Gelcasting of Ceramic Components**, Journal of Materials Processing Technology, vol. 135, pag. 312-316, 2003.

XU, X., FU, R., FERREIRA, J. M. F., **Effect of Homogenizing Procedures on the Slip Casting of Reaction Sialon Suspensions**, Ceramics International, Vol. 30, pag. 745-749, 2004.

YAN, M. F., Solid-state sintering. Ceramic Powder Science, American Ceramic Society. V. 21. p. 635-669, 1987.

YOSHIMURA, H. N., et. al. **Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza**, Cerâmica 51, p. 239-251 (2005).

YOUNG, A. C., OMATETE, O. O., JANNEY, and MENCHHOFFER, **Gelcasting of Alumina**, J.Am.Ceram.Soc., 74 (3), 612-618 (1991).

ZENDOM, G.A., GOUVÊA, D., TOFFOLI, S.M., **Estudo Comparativo de Técnicas de Determinação de Porosidade de Moldes de Gesso**, 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro, SP, Maio de 2000, em CD-Rom.