

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2001



1110000464



***"Obtenção e Análise de
Cerâmicas Conformadas com
Amidos Comerciais"***

ELSON DE CAMPOS

151



**OBTENÇÃO E ANÁLISE DE CERÂMICAS
CONFORMADAS COM AMIDOS
COMERCIAIS**

ELSON DE CAMPOS

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá da
Universidade Estadual Paulista, para
a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo

Co – Orientador: Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda

Guaratinguetá

2001



C198o Campos, Elson de
Obtenção e análise de cerâmicas conformadas com amidos
comerciais / Elson de Campos – Guaratinguetá : [s.n.], 2001
170f.: il.

Bibliografia: f. 150

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade
de Engenharia de Guaratinguetá, 2001

Orientador: Prof. Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda

1. Cerâmica I. Título

CDU 666.3

**“OBTENÇÃO E ANÁLISE DE CERÂMICAS CONFORMADAS
COM AMIDOS COMERCIAIS”**

ELSON DE CAMPOS

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. José Luz Silveira
Coordenador

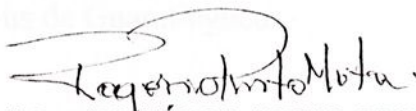
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. FRANCISCO CRISTOVÃO LOURENÇO DE MELO
Orientador / Unesp-Feg



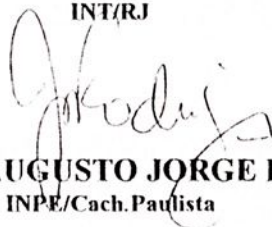
Prof. Dr. LUIS ROGERIO DE OLIVEIRA HEIN
Unesp-Feg



Prof. Dr. ROGÉRIO PINTO MOTA
Unesp-Feg



Prof. Dr. JAMIL DUAILEI FILHO
INT/RJ



Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO JORGE RODRIGUES
INPE/Cach. Paulista

Agosto de 2001

DADOS CURRICULARES

ELSON DE CAMPOS

NASCIMENTO 11.01.1968 – GUARATINGUETÁ / SP

FILIAÇÃO Joaquim de Campos
Aracy Campos

1989/1992 Curso de Licenciatura em Física
Universidade Estadual Paulista – UNESP
Campus de Guaratinguetá

1993/1996 Curso de Pós-Graduação em Física, nível de Mestrado
Universidade Estadual Paulista – UNESP
Campus de Guaratinguetá



Aos meus pais, Joaquim e Aracy, por tudo que representam na minha vida.

Aos meus filhos, Tales e Yuri, que proporcionam à minha vida e ao meu trabalho um significado ainda maior.

Aos meus colegas de trabalho, por tudo que representam na minha vida.

Aos meus amigos, por tudo que representam na minha vida.

Aos meus professores, por tudo que representam na minha vida.

Aos meus pais, Joaquim e Aracy, por tudo que representam na minha vida.

Aos meus filhos, Tales e Yuri, que proporcionam à minha vida e ao meu trabalho um significado ainda maior.

Aos meus colegas de trabalho, por tudo que representam na minha vida.

Aos meus amigos, por tudo que representam na minha vida.

Aos meus professores, por tudo que representam na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo, por sua orientação sempre incentivadora e pela amizade, sem os quais seria impossível a realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda, pela dedicação e presteza que ajudaram em muito a execução desta tese.

Ao Prof. Dr. Luís Rogério de Oliveira Hein, amigo e incentivador, cuja dedicação e apoio foram fundamentais para a execução deste trabalho.

Aos Técnicos, ceramistas e amigos, Domingos Hasmann Neto e Manoel Francisco dos Santos Filho, excelentes profissionais, que mostraram espírito de lealdade.

Ao Prof. Flávio de Paula Santos, o amigo que esteve presente durante todas as etapas do trabalho.

Aos Professores e amigos da Escola de Especialistas de Aeronáutica, símbolos de companheirismo, inteligência, sensatez e respeito.

Aos Professores e Funcionários do DMT e do DFQ, pelo apoio que nunca faltou.

Ao Laboratório de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE de Cachoeira Paulista pelo apoio técnico e colaboração.

A AMR (Divisão de Materiais) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), pela colaboração e apoio técnico.



Este trabalho contou com o apoio da

FAPESP – através do Projeto FAPESP, Processo nº 1997/06287-5



“Que os nossos esforços desafiem as impossibilidades.
Lembraí-vos de que as grandes proezas da história
foram conquistas do que parecia impossível”

Chaplin



Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Abreviaturas e Siglas

Lista de Símbolos

Resumo

Abstract

Capítulo 1 – Introdução	28
Capítulo 2 – Revisão da Literatura	30
2.1 – Introdução a Cerâmica	30
2.2 – Principais Etapas do Processamento de Materiais Cerâmicos	32
2.3 – Cerâmicas Porosas	43
2.3.1 – Conformação com Amido	44
2.3.2 – Processamento Coloidal	50
2.3.2.1 – Forças de Van der Waals	51
2.3.2.2 – Forças Eletrostáticas	54
2.3.2.3 – A Teoria de DLVO e a Estabilidade	55
2.3.2.4 – Forças de Solvatação	58
2.3.2.5 – Forças Capilares	59
2.3.2.6 – Estabilidade nas Suspensões	60
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	64
3.1 – Materiais	64
3.1.1 – Alumina (A-1000)	64
3.1.2 – Amidos	65
3.1.2.1 – Densidade dos Amidos	66
3.1.2.2 – Estabilidade Térmica (Análise Termogravimétrica)	66
3.1.2.3 – Microscopia Óptica dos Amidos	67
3.1.3 – Defloculante	71

Sumário (Continuação)

3.2 – Cerâmicas Porosas Conformadas com Amidos Comerciais ..	73
3.2.1 – Definição das Composições	73
3.2.2 – Processamento	76
3.3 – Densificação dos Corpos Cerâmicos	81
3.4 – Caracterização das Peças Cerâmicas	83
3.4.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura	83
3.4.2 – Rugosímetro	84
3.4.3 – Porosimetria de Mercúrio	85
3.4.4 – Ensaio de Flexão	86
3.4.5 – Balança Analítica	88
3.5 – Cerâmicas com Formas Diversas	90
3.6 – Substrato para Polimerização a Plasma	91
3.6.1 – Análise da Adesão e Ângulo de Contato	97
Capítulo 4 – Resultados e Discussões	99
4.1 – Análise dos Amidos Comerciais	99
4.1.1 – Análise Termogravimétrica dos amidos	99
4.1.2 – Microscopia Óptica dos Amidos	100
4.2 – Análise das Cerâmicas Porosas	104
4.2.1 – Corpos Cerâmicos Resultantes	104
4.2.2 – Contração e Perda de Massa	106
4.2.3 – Análise Termogravimétrica das Cerâmicas	108
4.2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura	110
4.2.5 – Rugosidade	118
4.2.6 – Porosidade	121
4.2.7 – Resistência Mecânica	126
4.2.8 – Massa Específica Aparente	128
4.3 – Análise das Cerâmicas Densas	130

Sumário (Continuação)

4.3.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura e Rugosidade	130
4.3.2 – Massa Específica Aparente e Porosidade	136
4.3.3 – Resistência Mecânica – Determinação do Módulo de Weibull	138
4.4 – Análise da Adesão e Ângulo de Contato do Conjunto Cerâmica-Polímero	142
Capítulo 5 – Conclusões	145
Capítulo 6 – Sugestões para Trabalhos Futuros	148
Referências Bibliográficas	150
Apêndice 1 – Picnometria de Hélio	160
Apêndice 2 – Parâmetros R_a , R_t e R_{3z}	163
Apêndice 3 – Porosimetria de Mercúrio	167
Apêndice 4 – Ângulo de Contato	170

Lista de Figuras

FIGURA 2.1 –	Principais etapas usualmente envolvidas no processamento de materiais cerâmicos	33
FIGURA 2.2 –	Formação do pescoço entre partículas	36
FIGURA 2.3 –	Curva da densidade relativa de TiO_2 , em função da temperatura de sinterização	39
FIGURA 2.4 –	Microestrutura de $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ observado a partir de partículas de formas diferentes	40
FIGURA 2.5 –	TiO_2 a) compacto verde uniforme, b) microestrutura sinterizada a 1050°C	41
FIGURA 2.6 –	Curvas de densidade e de tamanho de grãos do TiO_2 , em função da temperatura de sinterização	42
FIGURA 2.7 –	Amilose	47
FIGURA 2.8 –	Amilopectina	47
FIGURA 2.9 –	Diagrama esquemático da variação da energia de interação com separação de superfície, de acordo com a teoria DLVO. (a) Em baixa concentração; (b) Em alta concentração	57
FIGURA 2.10 –	Vaso capilar pequeno entre duas esferas de raio R_s , formado (por exemplo) por condensação de água entre partículas hidrofílicas, quando o meio circunvizinho é ar úmido	59
FIGURA 2.11 –	Representação esquemática da estrutura de um surfatante	62
FIGURA 3.1 –	Microscopia óptica do amido de milho, com filtro verde para ampliação de contraste	67
FIGURA 3.2 –	Imagem original	68
FIGURA 3.3 –	Remoção do sombreamento do fundo	68

Lista de Figuras (continuação)

FIGURA 3.4 –	Fechamento e inversão da tabela de cinza	68
FIGURA 3.5 –	Limiarização em cinza	68
FIGURA 3.6 –	Watershed	69
FIGURA 3.7 –	Microscopia óptica do amido de batata, com filtro verde para ampliação de contraste	71
FIGURA 3.8 –	Agitador mecânico marca Metrohm, modelo E 381	77
FIGURA 3.9 –	Torno ROMI – HBX utilizado como misturador	78
FIGURA 3.10 –	Bomba de vácuo ESZTERGOM, modelo LV - 202	79
FIGURA 3.11 –	Diagrama de fase da água pura	80
FIGURA 3.12 –	Placas de alumínio utilizadas para conformação de cerâmicas aditivadas com amidos comerciais	80
FIGURA 3.13 –	Forno elétrico marca NABER para temperaturas até 1750°C	81
FIGURA 3.14 –	Microscópio eletrônico de varredura LEO 435Vpi .	83
FIGURA 3.15 –	Equipamento usado para ensaio de flexão	87
FIGURA 3.16 –	Esquema dos parâmetros para o ensaio de flexão ...	88
FIGURA 3.17 –	Balança analítica, marca Metler, usada para determinação da massa específica aparente	89
FIGURA 3.18 –	Peças cerâmicas obtidas por conformação com amidos comerciais	91
FIGURA 3.19 –	Molde de teflon e peça cerâmica em forma de disco	94
FIGURA 3.20 –	Reator usado para a polimerização das cerâmicas, através da impregnação da cerâmica por acetona	94
FIGURA 3.21 –	Reator usado para a polimerização das cerâmicas, através da associação da deposição com a impregnação de íons	96

Lista de Figuras (continuação)

FIGURA 3.22 –	Gerador utilizado para produzir tensão pulsada no reator	97
FIGURA 4.1 –	Análise Termogravimétrica do amido de milho	100
FIGURA 4.2 –	Análise Termogravimétrica do amido de batata	100
FIGURA 4.3 –	Razão de aspecto amido de milho	101
FIGURA 4.4 –	Diâmetro médio de Feret do amido de milho	102
FIGURA 4.5 –	Razão de aspecto do amido de batata	103
FIGURA 4.6 –	Comprimento médio do amido de batata	104
FIGURA 4.7 –	Cerâmicas com 50% de sólidos, em volume, e 50% amido de milho a 1000°C	105
FIGURA 4.8 –	Cerâmicas com 50% de sólidos, em volume, e 70% de amido de milho a 110°C	105
FIGURA 4.9 –	Cerâmicas com 55% de sólidos, em volume, e 50% amido de milho a 1000°C	105
FIGURA 4.10 –	Análise Termogravimétrica da cerâmica conformada com 50% de sólidos, em volume, e 20% amido de milho	109
FIGURA 4.11 –	Análise Termogravimétrica da cerâmica conformada com 50% de sólidos, em volume, e 10% amido de batata	109
FIGURA 4.12 –	Imagem MEV cerâmica com 55% de sólidos, em volume, e 20% amido de milho (2000x)	110
FIGURA 4.13 –	Imagem MEV cerâmica com 55% de sólidos, em volume, e 30% amido de milho (2000x)	110
FIGURA 4.14 –	Imagem MEV cerâmica com 55% de sólidos, em volume, e 40% amido de milho (2000x)	111

Lista de Figuras (continuação)

FIGURA 4.15 – Imagem MEV cerâmica 55% de sólidos, em volume, e 20% amido de batata (1000x)	111
FIGURA 4.16 – Imagem MEV cerâmica com 55% de sólidos, em volume, e 40% amido de batata (1000x)	112
FIGURA 4.17 – Imagem MEV cerâmica com 55% de sólidos, em volume, e 60% amido de batata (1000x)	112
FIGURA 4.18 – Imagem MEV cerâmica com 60% de sólidos, em volume, e 20% amido milho (2000 x)	113
FIGURA 4.19 – Imagem MEV cerâmica com 60% de sólidos, em volume, e 20% amido de milho (5000 x)	113
FIGURA 4.20 – Imagem MEV cerâmica com 60% de sólidos, em volume, e 30% amido de batata (1000 x)	114
FIGURA 4.21 – Imagem MEV cerâmica com 60% de sólidos, em volume, e 30% amido de batata (5000 x)	114
FIGURA 4.22 – Imagem MEV cerâmica com 55% de sólidos, em volume, e 60% amido de batata (5000 x)	114
FIGURA 4.23a - Imagem MEV cerâmica com 50% de sólidos, em volume, e 20% amido de milho (2000 x)	115
FIGURA 4.23b - Imagem após o tratamento	115
FIGURA 4.24a - Tamanho médio dos poros das cerâmicas conformadas com amido de milho	116
FIGURA 4.24b - Tamanho médio dos poros das cerâmicas conformadas com amido de batata	116
FIGURA 4.25a - Razão de aspecto dos poros das cerâmicas com amido de milho	117
FIGURA 4.25b - Razão de aspecto dos poros das cerâmicas com amido de batata	117

Lista de Figuras (continuação)

FIGURA 4.26 – Parâmetro R_a para cerâmicas conformadas com amido de milho	118
FIGURA 4.27 – Parâmetro R_a para cerâmicas conformadas com amido de batata	119
FIGURA 4.28 – Parâmetro R_t para cerâmicas conformadas com amido de milho	119
FIGURA 4.29 – Parâmetro R_t para cerâmicas conformadas com amido de batata	120
FIGURA 4.30 – Parâmetro R_3Z para cerâmicas conformadas com amido de milho	120
FIGURA 4.31 – Parâmetro R_3Z para cerâmicas conformadas com amido de batata	121
FIGURA 4.32 – Diâmetro médio dos poros das cerâmicas conformadas com amido de milho	122
FIGURA 4.33 – Diâmetro médio dos poros das cerâmicas conformadas com amido de batata	122
FIGURA 4.34 – Distribuição do tamanho de poros das cerâmicas conformadas com 50% de sólidos em volume e amido de milho, em função do volume de poros	123
FIGURA 4.35 – Distribuição do tamanho de poros das cerâmicas conformadas com 50% de sólidos em volume e amido de batata, em função do volume de poros.....	124
FIGURA 4.36 – Distribuição do tamanho de poros das cerâmicas conformadas com 55% de sólidos em volume e amido de milho, em função do volume de poros	124

Lista de Figuras (continuação)

FIGURA 4.37 – Distribuição do tamanho de poros das cerâmicas conformadas com 55% de sólidos em volume e amido de batata, em função do volume de poros	125
FIGURA 4.38 – Distribuição do tamanho de poros das cerâmicas conformadas com 60% de sólidos em volume e amido de milho, em função do volume de poros	125
FIGURA 4.39 – Distribuição do tamanho de poros das cerâmicas conformadas com 60% de sólidos em volume e amido de batata, em função do volume de poros	126
FIGURA 4.40 – Tensão de ruptura em função da quantidade de amido de milho	127
FIGURA 4.41 – Tensão de ruptura em função da quantidade de amido de batata	127
FIGURA 4.42 – Massa específica relativa das cerâmicas com amido de milho	129
FIGURA 4.43 – Massa específica relativa das cerâmicas com amido de batata	130
FIGURA 4.44 – Imagem MEV cerâmica com 50% de sólidos, em volume, e 10% amido de milho - 1600°C (2000x) ..	131
FIGURA 4.45 – Imagem MEV cerâmica com 50% de sólidos, em volume, e 10% amido de milho - 1650°C (2000x) ..	131
FIGURA 4.46 – Imagem MEV cerâmica com 50% de sólidos, em volume, e 10% amido de batata - 1600°C (1000x) ..	132
FIGURA 4.47 – Imagem MEV cerâmica com 50% de sólidos, em volume e 10% amido de batata - 1650°C (1000x) ..	132

Lista de Figuras (continuação)

FIGURA 4.48 – Imagem MEV cerâmica com 58% de sólidos, em volume e 5% de amido de milho, após ataque térmico	133
FIGURA 4.49 – Imagem MEV cerâmica A-1000 prensada uniaxialmente, após ataque térmico	133
FIGURA 4.50 – Imagem MEV cerâmica obtida por colagem - 1650°C (1000x)	134
FIGURA 4.51 – Imagem MEV cerâmica obtida por prensagem - 1650 °C (2000x)	134
FIGURA 4.52 – Tamanho médio dos poros para diferentes processos	135
FIGURA 4.53 – Massa específica aparente para os diferentes processos	137
FIGURA 4.54 – Diagrama de Weibull, $\ln(\ln (1/1-P))$ em função do $\ln \sigma$	140
FIGURA 4.55 – Diagrama de Weibull, probabilidade em função da tensão de ruptura	141
FIGURA 4.56 – Imagem obtida através do estereoscópio óptico de um região da cerâmica, com filme depositado, antes do ensaio de adesão	143
FIGURA 4.57 – Imagem obtida através do estereoscópio óptico de um região da cerâmica, com filme depositado, após o ensaio de adesão, 8h em água a 100°C	143
FIGURA 4.58 – Imagem do instante da determinação do ângulo de contato de uma cerâmica conformada com amido de batata	144

Lista de Figuras (continuação)

FIGURA A.1 – Diagrama de bloco simplificado do Picnômetro Multivolume 1305	160
FIGURA B.1 – Comprimento para análise do rugosímetro	163
FIGURA B.2 – Parâmetro R_a	164
FIGURA B.3 – Parâmetro R_t	165
FIGURA B.4 – Parâmetro R_3Z	166
FIGURA D.1 – Representação da seção reta de uma gota depositada sobre uma superfície sólida.	170

Lista de Tabelas

TABELA 2.1 –	Teor de amilose para diferentes fontes de amido	48
TABELA 2.2 –	Intervalos de temperatura de gelatinização de alguns amidos	49
TABELA 3.1 –	Análise química da A – 1000	65
TABELA 3.2 –	Composições cerâmicas contendo amido de milho .	75
TABELA 3.3 –	Composições cerâmicas contendo amido de batata .	76
TABELA 3.4 –	Concentração de defloculante nas composições	76
TABELA 3.5 –	Valores dos ângulos de contato para os materiais usados na confecção dos moldes	91
TABELA 4.1 –	Resultados da análise das imagens obtidas por microscopia óptica do amido de milho	101
TABELA 4.2 -	Resultados da análise das imagens obtidas por microscopia óptica do amido de batata	102
TABELA 4.3 –	Perda de massa e contração das cerâmicas conformadas com amido de milho	107
TABELA 4.4 -	Perda de massa e contração das cerâmicas conformadas com amido de batata	108
TABELA 4.5 –	Massa específica aparente, para corpos conformados com amido de batata	128
TABELA 4.6 –	Massa específica aparente, para corpos conformados com amido de milho	129
TABELA 4.7 –	Resultados dos parâmetros de rugosidade para os diversos processos	135
TABELA 4.8 –	Resultados comparativos para a massa específica aparente	136
TABELA 4.9 –	Valores de σ_0 , σ_{50} e m	141

Lista de Tabelas (Continuação)

TABELA A.1 – Resultado da picnometria de hélio para o amido de batata 162

Lista de Abreviaturas e Siglas

ASTM = American Society for Testing And Materials

ATG = Análise Termogravimétrica

cdp = corpo de prova

DC = corrente contínua

DCC = consolidação por coagulação direta

HAS = solidificação assistida por hidrólise

MEV = Microscópio Eletrônico de Varredura

psi = pound square inch

psia = pound square inch absolute

Pval = álcool polivinílico

PVC = cloreto de polivinila

RF = radio frequência

SEM = *scanning electron microscope*

TEFLON = Politetrafluoroetileno

VdW = Van der Waals



Lista de Símbolos

A = constante de Hamaker

A_a = absorção de água

A_{eff} = constante de Hamaker efetiva

A_{11} = constante de Hamaker para interação partícula – partícula no vácuo

A_{22} = constante de Hamaker para interação líquido - líquido no vácuo

A_{12} = constante de Hamaker para interação partícula – líquido no vácuo

Al_2O_3 = óxido de alumínio (Alumina)

AR = razão de aspecto

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6)_n$ = amido ou celulose

$CV(x)$ = coeficiente de variação

D = distância de separação entre as superfícies das partículas

D_r = diâmetro do recipiente

$d_{\text{máx}}$ = eixo maior

d_{min} = eixo menor

$E(x)$ = média

FD_h = diâmetro horizontal de Feret

FD_v = diâmetro vertical de Feret

HCl = ácido clorídrico

E_{cin} = energia cinética

f_c = frequência crítica de rotação do moinho de bolas

g = aceleração da gravidade

Hg = mercúrio

k = constante de Boltzmann

m = módulo de Weibull

m_e = massa específica

m_{ea} = massa específica aparente

M = peso molecular



Lista de Símbolos (Continuação)

m_i = massa imersa

m_s = massa seca

m_u = massa úmida

$\bar{n}$ = número médio de partículas

n = associado aos mecanismos de transporte de massa, normalmente de 3 a 4

N = número de campos de amostragem

N_A = número de Avogadro

p = porosidade

P = probabilidade de ruptura

P_a = porosidade aparente

pcz = ponto de carga zero

pH = logaritmo negativo da concentração hidrogeniônica

pie = ponto isoelétrico

r = raio da partícula

r_K = raio de Kelvin

R_s = raio da esfera

R_a = rugosidade média

R_t = rugosidade total

R_{3z} = rugosidade média do terceiro pico e vale

t_1 = tempo para sinterizar um arranjo de partículas esféricas de raio r_1

t_2 = tempo para sinterizar um arranjo de partículas esféricas de raio r_2

TiO_2 = óxido de Titânio

U_A = energia potencial de atração

U_R = energia potencial de repulsão

U_T = energia potencial total

V = velocidade de queda (lei de Stoke)

V_{ab} = volume de poros abertos

V_{ext} = volume externo

Lista de Símbolos (Continuação)

ZrO_2 = zirconia

ϵ = constante dielétrica do meio

ϵ_r = nível de confiança

κ = parâmetro de Debye

ψ_δ = potencial elétrico de Stern

ρ = densidade da partícula

ρ_l = densidade do líquido

η_l = viscosidade do líquido

δ = resistência mecânica do material

δ_0 = resistência mecânica do material com porosidade zero

ℓ = constante que depende da forma, orientação e empacotamento dos poros

θ = ângulo de contato

σ = tensão de ruptura

σ_0 = resistência característica do material à tensão de ruptura

σ_{50} = resistência média à tensão de ruptura

$\%_{SV}$ = porcentagem volumétrica de sólidos

Unidades

J = joule

K = kelvin (temperatura absoluta)

kgf = quilograma-força

kV = quilo Volt

keV = quilo eletrovolt

MPa = mega Pascal

nm = nano metro = 10^{-9}m

Å = Angstrom = 10^{-10}m

μm = micro metro = 10^{-6}m



CAMPOS, E. *Obtenção e Análise de Cerâmicas Conformadas com Amidos Comerciais*. Guaratinguetá, 2001. 170p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o de estudar o processo de conformação de materiais cerâmicos, usando amidos comerciais, para obtenção de peças porosas e densas, de formas complexas. As suspensões coloidais foram feitas com alumina (A-1000) e amidos de milho e batata, com tamanhos médios de 9,72 e 16,52 μm e densidades de 1,52 e 1,54 g/cm^3 , respectivamente. As barbotinas foram produzidas com as porcentagens de sólidos iguais a 50, 55 e 60%, com teor de amido variando de 20 a 60%, dependendo do tipo. A porosidade aparente das cerâmicas produzidas com amido de milho variou de 11,61 a 30,24%; as com amido de batata, de 14,35 a 59,30%. A análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e a porosimetria de mercúrio demonstraram que o tamanho médio dos poros tende a aumentar com o aumento da quantidade de amido e com a diminuição da quantidade de sólidos. Para verificar a resistência mecânica, também foram conformadas cerâmicas com 5 e 10% de amido, comparando-se estas com outras obtidas por colagem em gesso e prensagem uniaxial. Após a análise, utilizando a estatística de Weibull, verificou-se que as cerâmicas conformadas com amido apresentam excelente homogeneidade. Para confirmar a viabilidade desta técnica, foram desenvolvidas peças cerâmicas com diferentes formas geométricas, além de discos cerâmicos para serem usados como substrato para polimerização a plasma.

PALAVRAS-CHAVE: Cerâmica, Amidos Comerciais, Conformação com Amido, Processamento Coloidal

CAMPOS, E. *Attainment and Analysis of Consolidated Ceramics with Commercial Starches*. Guaratinguetá, 2001. 170p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista

ABSTRACT

In this work, the commercial starch consolidation was used to obtain two types of porous and dense ceramics. The colloidal suspensions were produced by the blend of alumina with either corn or potato starch. The average particle size of corn starch is about $9.72\ \mu\text{m}$ and the density $1.52\ \text{g/cm}^3$. The potato starch average particle size is about $16.52\ \mu\text{m}$ and the density $1.54\ \text{g/cm}^3$. The ceramics obtained by the mixture of the composition ranged between 50, 55 and 60% of solids with 20 to 60% starch, depending upon the ceramic type. The apparent porosity of the consolidated ceramics with corn starch varies between 11.61 and 30.24% and concerning potato starch the range is between 14.75 and 59.30%. The analysis of the scanning electron microscope images and the Hg porosimetry showed that the average porous size tends to increase with according to the growth in the amount of starch and with the reduction in the amount of solids. In order to check the mechanical strength, the samples of consolidated ceramic with 5 and 10% starch were compared with those obtained by slip casting and by uniaxial pressure. Weibull statistics showed that ceramics with addition of starch presented excellent homogeneity. In order to check the practicability of this technique, ceramic samples with different geometry were obtained besides the disc shape to be used as substrate for plasma polymerization.

KEY-WORDS: Ceramic, Commercial Starch, Starch Consolidation, Colloidal Processing



Capítulo 1 - Introdução

Dentre os principais objetivos deste trabalho, destaca-se o desenvolvimento de um processo capaz de produzir cerâmicas porosas, de formas complexas, através da conformação com amidos comerciais. A obtenção de cerâmicas porosas conformadas com amidos quimicamente modificados é uma técnica relativamente nova, com grandes possibilidades de aplicações tecnológicas, que vem sendo estudada desde 1996, na Universidade de Aveiro, utilizando-se o amido de batata quimicamente modificado (Lyckefeldt & Ferreira, 1998).

Dentre os trabalhos pesquisados (Alves et al, 1998; Lemos & Ferreira, 2000; Vasconcelos et al, 2000; Lyckefeldt & Ferreira, 1998), somente um artigo apresenta conformação com amido de batata comercial. Assim mesmo, esse amido foi utilizado apenas como referência para o amido quimicamente modificado.

O uso de amidos comerciais, no Brasil, apresenta uma grande vantagem econômica. Segundo Cunha (2000), no período de 1990 a 1994, dos 45,2 milhões de hectares cultivados anualmente, 96% foram utilizados por culturas temporárias, dos quais 30% no cultivo do milho. Sendo assim, o uso de amido de milho se mostra extremamente viável devido à grande oferta do produto no mercado.

Para comparar os resultados obtidos com o amido de milho, escolheu-se um segundo, o de batata, que apresenta diferenças significativas em relação ao de milho, tendo representado, no mesmo período, 0,4% da área cultivada com culturas temporárias. A não-modificação química desses grânulos, além da economia de custo de produção, diminui a possibilidade de produção de resíduos tóxicos, tanto na obtenção do amido como na confecção das cerâmicas.

Um outro objetivo de grande destaque neste trabalho é a utilização deste processo de conformação com amido - originalmente desenvolvido para confecção de cerâmicas porosas - para obtenção de peças densas.

Estudou-se também a deposição de um filme polimérico via plasma, visando demonstrar uma forma de aplicação destas cerâmicas. Para tal, utilizaram-se reatores de descarga contínua e radiofrequência, este último associado à implantação de íons.

Com o objetivo de apresentar os processos mais comuns para a obtenção das cerâmicas, no Capítulo 2 é apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre as cerâmicas e as principais etapas de processamento, dando ênfase à sinterização, principalmente à sinterização por fase sólida. Além disso, mostra-se também, nesse capítulo, uma pequena comparação entre os processos de confecções de cerâmicas porosas, mostrando as vantagens da conformação com amidos.

No Capítulo 3, Materiais e Métodos, estão descritos os materiais utilizados para a confecção dos corpos cerâmicos, a forma de cálculo das composições, as etapas do processamento para obtenção das cerâmicas porosas e densas e os métodos utilizados para caracterização das cerâmicas. Nesse capítulo apresenta-se ainda o processamento a plasma.

No Capítulo 4, Resultados e Discussões, apresenta-se a caracterização das peças cerâmicas sinterizadas, através de microscopia eletrônica de varredura, porosimetria de mercúrio, ensaio de flexão por 3 pontos, entre outras técnicas utilizadas para análise.

No Capítulo 5, são apresentadas as conclusões, e no Capítulo 6, as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 – Revisão da Literatura

2. 1 – Introdução a Cerâmica

De acordo com Kingery (1976) define-se que **cerâmica** é a arte, ciência e tecnologia de fabricar e usar peças sólidas, as quais têm como componente essencial, e são constituídas em grande parte, por materiais inorgânicos não metálicos, denominados materiais cerâmicos.

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 em temperaturas elevadas.

Os primeiros artefatos cerâmicos foram feitos a partir de matérias primas naturais. Fragmentos de cerâmica têm sido associados a locais de moradia humana desde os tempos mais antigos. De fato, tais fragmentos têm ajudado aos arqueólogos na determinação de níveis culturais (Norton, 1973; Norton, 1975).

As primeiras civilizações descobriram que as argilas quando em contato com água tornavam-se plásticas e podiam ser moldadas, as peças então sofriam secagem ao Sol e depois eram endurecidas quando colocadas no fogo. A argila queimada surgiu independentemente em diversos povos, ao invés de haver se originado de um determinado local (Norton, 1975).

O estudo das argilas é de fundamental importância para a Engenharia Cerâmica. Sabe-se hoje que as argilas são agregados minerais de granulação fina, contendo principalmente os argilos minerais, e ainda normalmente certo teor de minerais residuais, muitas vezes finamente divididos, como é o caso de certas formas de sílica e de óxidos de ferro e titânio.

A caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) é o argilo mineral mais comum, encontrado na maioria das argilas puras, outros argilos minerais são illita, haloisita, digmita, entre outras. É interessante observar que tanto a caulinita

como os outros argilos minerais são estruturados a partir de silicatos (família cuja raiz é a ligação silício - oxigênio), portanto os silicatos podem ser considerados como a base sobre a qual a cerâmica é construída (Norton, 1973).

Atribui-se ao desenvolvimento dos capacitores cerâmicos de titanato de bário (BaTiO_3) e as velas de ignição de alumina (Al_2O_3), na década de 40, o surgimento de um novo grupo de materiais chamados de cerâmicas avançadas.

São consideradas cerâmicas avançadas (também chamadas cerâmicas de alta tecnologia, ou cerâmicas finas ou cerâmicas especiais) todos os materiais cerâmicos obtidos com matérias-primas puras, normalmente sintéticas processadas em condições muito controladas, afim de fornecer propriedades superiores. São utilizadas normalmente em indústrias que exigem alta tecnologia como: eletrônica, aeroespacial, automobilística e automotiva (Zavaglia, 1991).

A maior parte das fases cerâmicas, da mesma forma que os metais, formam estruturas cristalinas. Entretanto, ao contrário dos metais, suas estruturas cristalinas não contêm um grande número de elétrons livres. Os tipos de ligações predominantes nestes cristais são as ligações iônicas e covalentes, porém é possível a ocorrência de ligações metálicas e ligações devido a força de Van der Waals.

Segundo Norton (1973) para a maioria dos silicatos não se pode supor como força de ligação exclusivamente uma das mencionadas, porque geralmente é uma combinação delas.

As ligações iônicas, provenientes das interações de átomos metálicos (íons positivos) e átomos não-metálicos (íons negativos), produzem geralmente cristais com estabilidade relativamente alta, quebradiços e ponto de fusão variando de médio a elevado (Norton, 1973; Van Vlack, 1977), exemplos Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2 , entre outros.

As ligações covalentes, oriundas do compartilhamento dos elétrons, produzem geralmente materiais duros, resistentes e com pontos de fusão

elevados (Norton, 1973; Van Vlack, 1977), são exemplos SiC, B₄C, BN, Si₃N₄, entre outros.

As ligações metálicas, em cristais compostos por íons positivos, produzem geralmente materiais plásticos com ampla faixa para o ponto de fusão.

As ligações químicas, devido a força de Van der Waals, são fracas e dão clivagens fáceis.

Um fenômeno de grande interesse é o polimorfismo, um composto como, por exemplo, sílica (SiO₂) pode ocorrer em diferentes estruturas cristalinas ou fases. Em cada estrutura, os íons e a relação entre o número de cátions e o número de ânions é a mesma, porém os arranjos cristalinos diferem entre si. As diferentes estruturas são estáveis em diferentes faixas de temperatura. Mesmo em pequenas quantidades, impurezas podem influenciar a ocorrência de uma estrutura particular.

2.2 – Principais Etapas do Processamento de Materiais Cerâmicos

O processamento dos materiais cerâmicos é uma arte antiga, porém uma ciência relativamente nova, que tem por objetivo produzir componentes, a partir de pós, que atendam às especificações de desempenho, confiabilidade, uniformidade e reprodutividade, gerando uma produção com economia de escala. A evolução desta ciência aplicada é o resultado:

1. do aumento da habilidade de refinar, desenvolver e caracterizar os materiais;
2. do desenvolvimento de aditivos que ajudam os sistemas de processamento de partículas duras e frágeis;
3. do desenvolvimento dos equipamentos para processamento destes materiais transformando-os em produtos;

4. dos avanços na compreensão dos fundamentos de processamento.

Segundo Pandolfelli et al (2000) as principais etapas envolvidas no processamento de materiais cerâmicos, a partir de sistemas particulados, que podem ter sido beneficiados ou processados, estão descritos na Figura 2.1. Este fluxograma baseia-se na idéia de que o formato final desejado para a peça pode ser obtido através da movimentação e organização espacial de partículas.

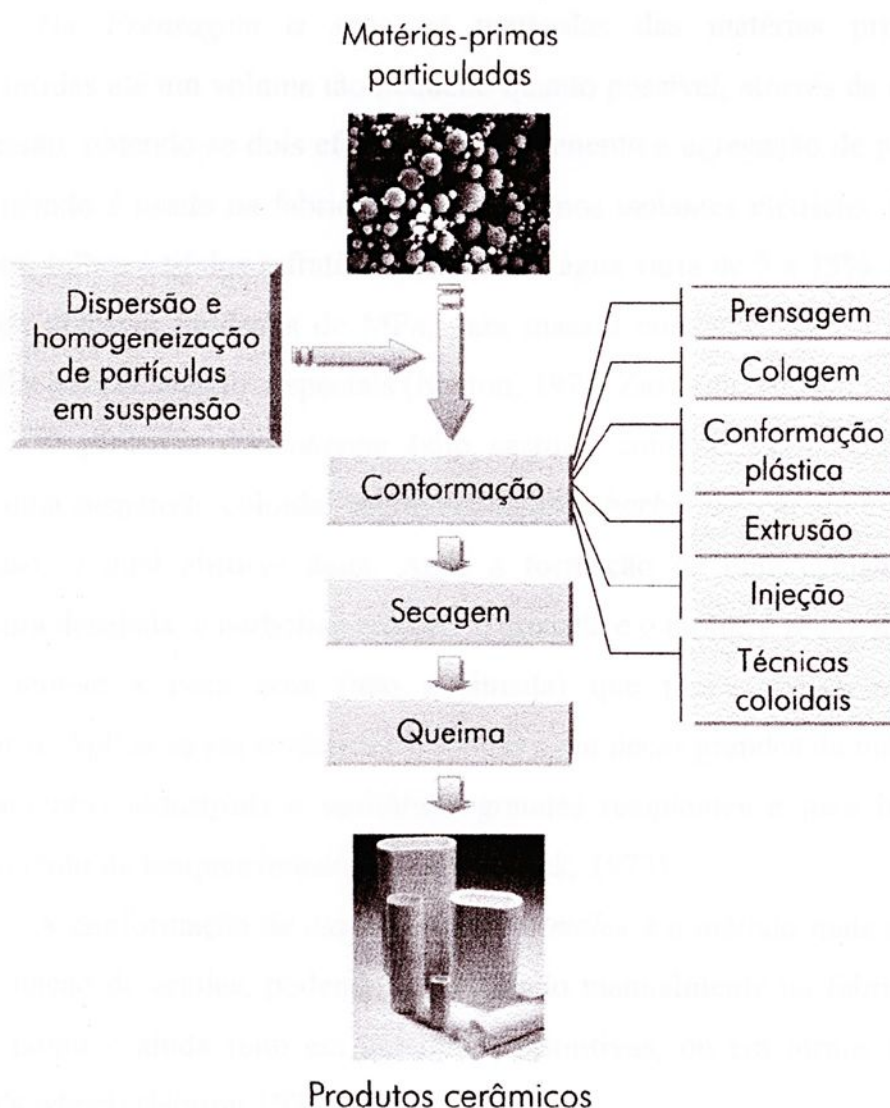


FIGURA 2.1 – Principais etapas usualmente envolvidas no processamento de materiais cerâmicos (Pandolfelli et al, 2000)

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

Na *Prensagem a seco* as partículas das matérias primas são comprimidas até um volume tão pequeno quanto possível, através da aplicação de pressão, obtendo-se dois efeitos: empacotamento e agregação de partículas. Esse método é usado na fabricação de pequenos isolantes elétricos, ladrilhos, azulejos, telhas e tijolos refratários. O teor de água varia de 5 a 15%, a pressão varia de algumas unidades de MPa, para massas contendo apenas argilas, a 700 MPa para refratários especiais (Norton, 1973; Zavaglia, 1991).

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 o molde é removido. Nesse ponto tem-se a peça crua (não queimada) que possui baixa resistência mecânica. Aplica-se em cerâmicas artísticas e em peças grandes da indústria de encanamentos industriais e sanitários, grandes recipientes e para blocos de revestimento de tanques industriais (Van Vlack, 1973).

A conformação de *massas plásticas moles* 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 (potter's wheel) (Norton, 1973).

Na Conformação por *Extrusão* emprega-se uma massa na forma de uma pasta plástica, porém rígida, 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). É utilizado para a confecção de tubos, tijolos furados, manilhas, etc. A extrusão pode ser feita comumente por pistão, marombas e injeção (usado para peças pequenas, como o corpo de alumina sinterizada para velas de ignição).

Na *conformação por injeção* o material cerâmico é adicionado a um polímero termoplástico. Por meio de uma injetora aplica-se a massa fundida em um molde metálico, conformando-se a peça após o resfriamento.

A definição de *colóide* e o *processamento coloidal* serão vistos a diante.

A etapa da **secagem** é muito importante, principalmente para as peças confeccionadas por conformação hidrolástica e colagem. Nos produtos fabricados por prensagem a seco é menor a importância devido à pequena quantidade de água. O tempo de secagem deve ser bem determinado a fim de que se evite danificar a peça com trincas ou empenamento, decorrentes das variações de volume. 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 dos líquidos (Van Vlack, 1973).

Depois de secos os produtos cerâmicos são normalmente "*queimados*" em temperaturas entre 700 e 1800°C, dependendo da composição e das propriedades desejadas. Este processo é denominado **sinterização**, que visa aglomerar as partículas formando uma massa coerente (Silva & Júnior, 1998a).

A sinterização provoca várias alterações no produto cerâmico, entre elas pode-se destacar (Silva & Júnior, 1998 b; Van Vlack, 1973):

- redução na área específica total;
- redução do volume aparente total – densificação;
- aumento na resistência mecânica.



O processo de sinterização é uma das etapas principais do processamento, e de extrema importância para a metalurgia do pó (Pallone, 1995), e também de grande interesse para este trabalho. Portanto, uma atenção maior será dada a esta etapa do processamento.

As mudanças que ocorrem durante a sinterização foram divididas nos seguintes estágios para melhor compreensão desta etapa (Kingery, 1976; Schneider Jr et al, 1991; Oliveira, 1995):

1. *Inicial* – etapa do processo na qual tem-se a formação dos contatos entre as partículas (formação e crescimento do pescoço, Figura 2.2), antes que qualquer crescimento de grãos possa ocorrer. O crescimento do pescoço se dá por difusão de matéria, ocasionado por tensões e gradientes de concentração de vacâncias. Nesse estágio a retração total é no máximo de 5%.

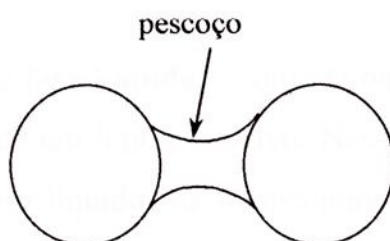


FIGURA 2.2 – Formação do pescoço entre partículas

2. *Intermediário* – é caracterizado por uma elevada densificação do corpo (até 90% da densidade teórica), com o surgimento dos contornos de grãos e um certo crescimento de grão. Neste estágio normalmente os contornos dos grãos se estendem de um poro a outro, mas a inibição de seu movimento não é tão grande quanto no estágio inicial. Os poros se retraem e assumem a forma de canais interconectados, interceptados por contornos dos grãos.

3. *Final* – caracterizado pela transição da fase de poros contínuos para uma fase descontínua. Estes poros fechados, posicionados nas junções dos contornos dos grãos podem ser totalmente eliminados (completa densificação) ou, no caso de ocorrer crescimento anormal dos grãos, poderão ser envolvidos e aprisionados no interior dos mesmos, impossibilitando sua eliminação.

Três diferentes processos de sinterização são descritos a seguir, dando ênfase a sinterização por fase sólida, pois se trata do processo esperado na conformação com amidos comerciais.

Vitrificação – caracterizado pela densificação com o auxílio de uma grande quantidade de fase líquida viscosa. Nesse processo é determinante que a quantidade de líquido seja suficiente para preencher completamente os poros (Kingery, 1976; Schneider Jr et al, 1991; Oliveira, 1995).

Sinterização por fase líquida – consiste na densificação obtida pela sinterização na presença de um líquido reativo. Nesse caso, a fase sólida deve ter alguma solubilidade no líquido, na temperatura de queima, tal que uma parte importante da densificação ocorre por dissolução e reprecitação do sólido. Isso produz o aumento do tamanho das partículas e a mudança de suas formas, para que ocorra maior (Kingery, 1976; Schneider Jr et al, 1991; Oliveira, 1995).

Sinterização por fase sólida – todos os constituintes do compactado permanecem sólidos durante todo o processo. Este processo é extremamente influenciado por diversas variáveis dentre as quais se destaca:

Tamanho das partículas (Yan, 1987) – normalmente as partículas de tamanho menor no pó inicial levam a uma rápida taxa de densificação.



Segundo a lei de Herring, que pode ser aplicada a 2 ou mais sistemas de partículas sólidas idênticas, exceto pela diferença nas dimensões das partículas.

$$t_2 = \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^n t_1, \quad (2.1)$$

onde: t_1 – tempo para sinterizar um arranjo de partículas esféricas de raio r_1 ;
 t_2 – tempo para sinterizar um arranjo de partículas esféricas de raio r_2 ;
 n – associado aos mecanismos de transporte de massa, normalmente com o valor de 3 ou 4.

Portanto, conclui-se que, quando os valores de r_1 e r_2 forem iguais, o tempo de sinterização também será igual. Porém se r_1 for $1 \mu\text{m}$ e r_2 igual a $0,01 \mu\text{m}$, encontra-se $t_2 = 10^{-6}$ ou $10^{-8}t_1$.

Aglomerados e agregados (Yan, 1987) – 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 muitos maiores que os existentes entre as partículas, portanto requerem maior tempo de sinterização e maior dificuldade para eliminação destes.

Tratamentos de desaglomeração melhoram sensivelmente a sinterização do pó cerâmico. Como exemplo, a Figura 2.3 apresenta um gráfico da densidade relativa pela temperatura, onde 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.

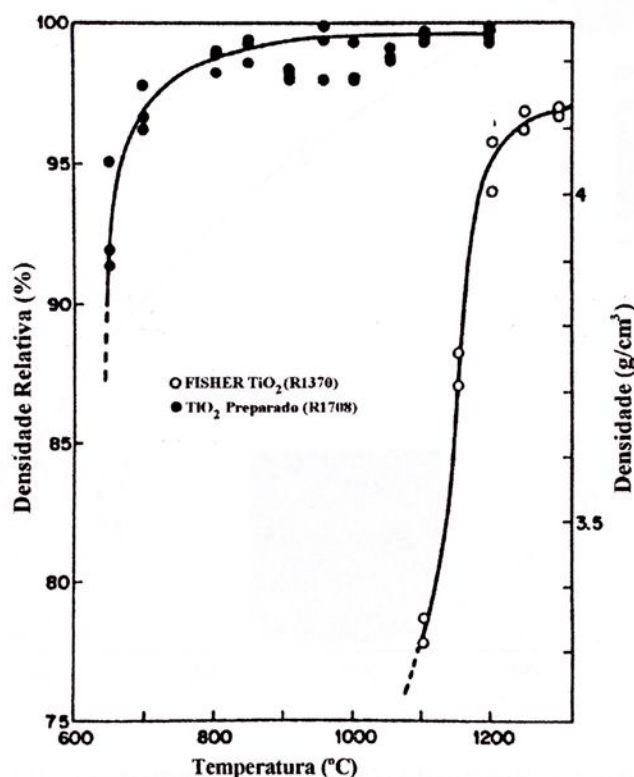


FIGURA 2.3 – Curva da densidade relativa de TiO_2 , em função da temperatura de sinterização

Forma das partículas (Yan, 1987) – pós com formas isotrópicas são desejáveis para aumentar a densificação. A Figura 2.4 mostra a microestrutura de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, no processo 1 o pó, com forma de agulha e razão de aspecto aproximadamente 20, foi calcinado 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 calcinação a aproximadamente 900°C. Esta diferença se deve ao pobre alinhamento dessas partículas em formas de agulha, gerando um número muito maior de poros, com tamanhos médios maiores.

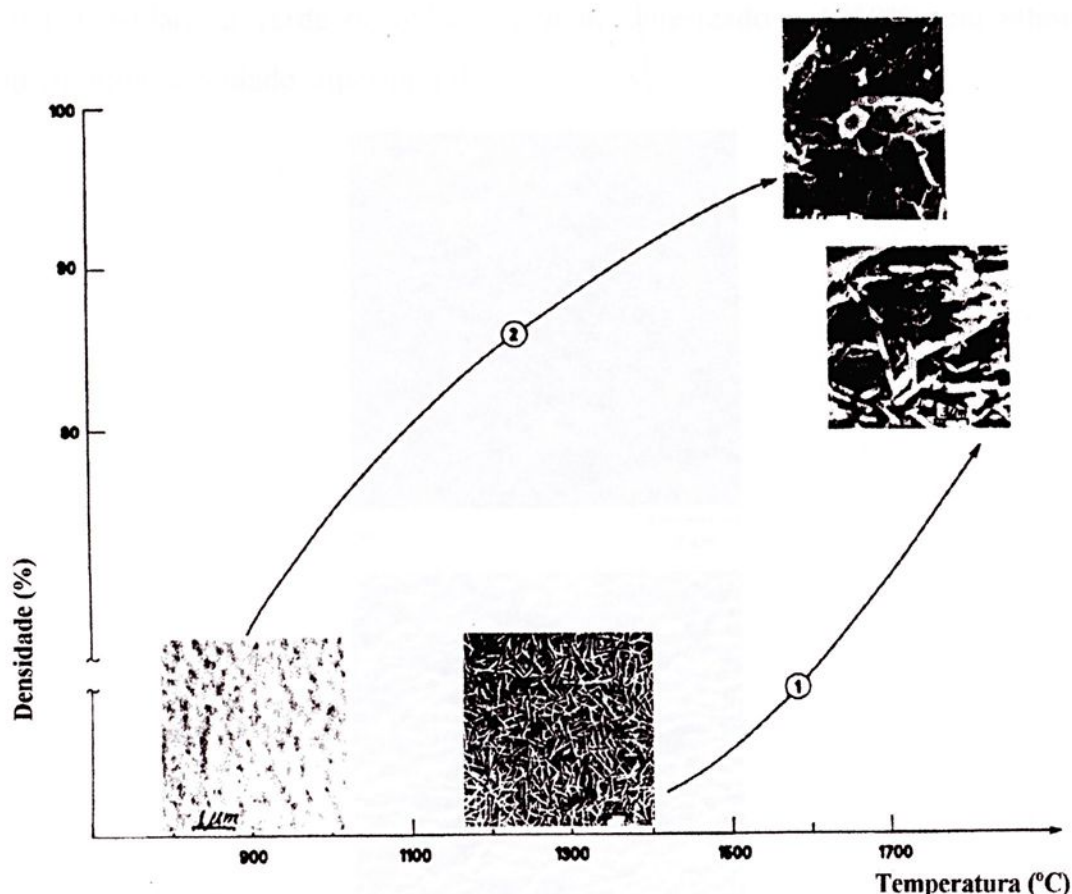


FIGURA 2.4 – Microestrutura de β - Al_2O_3 observado a partir de partículas de formas diferentes

Distribuição do tamanho das partículas (Yan, 1987; Tari, 1999) – 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 distribuição 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 que para distribuições não uniformes se obtém sinterizações com densidades próximas de 91%.

A Figura 2.5 mostra duas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do TiO_2 , preparado com partículas de 0,3 a 0,6 μm , mostrando

uma densidade a verde de 65% e quando sinterizado a 1050°C, em 90min, obtém uma densidade superior a 99%.

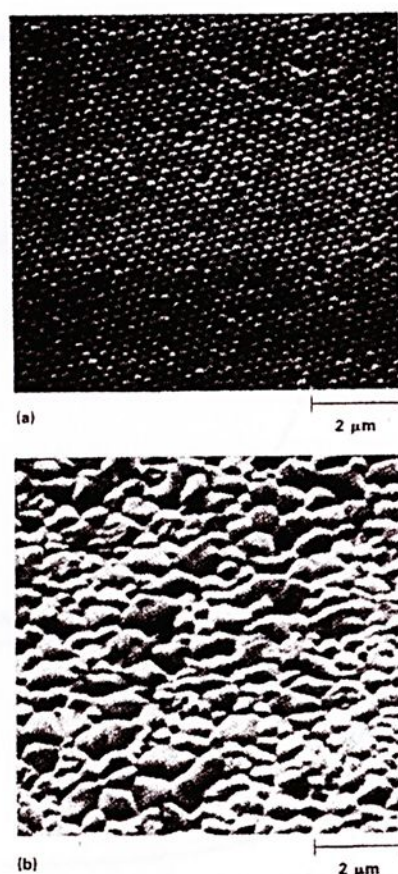


FIGURA 2.5 – TiO_2 a) compacto verde uniforme, b) microestrutura sinterizada a 1050 °C

Mudanças Microestruturais (Yan, 1987) – 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.

Na Figura 2.6, mostra-se as curvas da densidade e do tamanho dos grãos em função da temperatura, para o crescimento dos 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 .

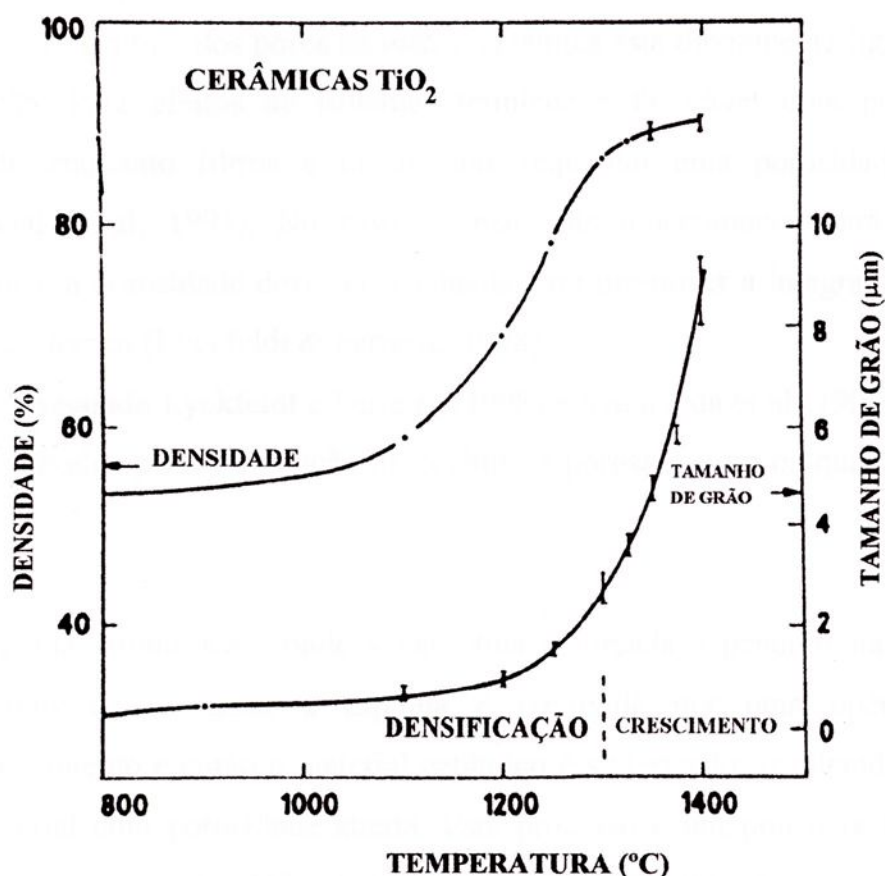


FIGURA 2.6 – Curvas de densidade e de tamanho de grãos do TiO_2 , em função da temperatura de sinterização

Após a sinterização na etapa final do processamento são feitos os acabamentos em determinadas peças cerâmicas, para elevar a qualidade, visando dar a forma final ao produto (**usinagem**).

2.3 - Cerâmicas Porosas

Cerâmicas porosas possuem um grande potencial para aplicações em muitas áreas da Engenharia, da Medicina, da Química e da Física, sendo usualmente empregadas como filtros, membranas ou biomateriais.

A estrutura dos poros na matriz cerâmica está diretamente ligada à sua aplicação. Para efeitos de isolantes térmicos é favorável uma porosidade fechada, enquanto filtros e membranas requerem uma porosidade aberta (Thoraval et al, 1991). No caso de materiais biocerâmicos para uso em implantes, a porosidade deve ser adequada para promover a integração com o tecido biológico (Lyckfeldt & Ferreira, 1998).

Segundo Lyckfeldt e Ferreira (1998) e Sepulveda et al (1998) existem vários métodos para a obtenção de cerâmicas porosas, entre os quais destaca-se:

- Esponja polimérica - onde a barbotina é forçada a penetrar na esponja. Depois da secagem, a esponja é removida por uma operação de aquecimento e então o material cerâmico é sinterizado; resultando em um material com porosidade aberta. Este processo é um pouco restrito com relação às possibilidades para determinar o formato do corpo cerâmico, uma vez que esta forma está diretamente ligada às dimensões da esponja.
- *Foamind* (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. Neste processo, após a sinterização, os resultados são poros fechados.
- *Aditivos orgânicos fugitivos e/ou interações de partículas* – aditivos são utilizados na composição dos pós cerâmicos, antes do processo de

conformação. Este método é mais livre permitindo um número maior de formas finais.

Estas técnicas normalmente envolvem a dispersão dos pós em líquido e a modelagem é feita por colagem, injeção ou “tape casting”. Porém, existem técnicas chamadas de **conformação direta** em que os moldes são impermeáveis, permitindo uma boa homogeneidade do material e logo, melhor controle da contração durante a sinterização e das dimensões finais dos corpos de prova. São exemplos desta 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 destas técnicas tem vantagens e desvantagens, entre as desvantagens pode se destacar, por exemplo, o uso de elementos tóxicos na solução líquida precursora do “gel casting”. Porém, em sua maioria requer equipamentos de alto valor e custos razoáveis para a produção.

2.3.1 – Conformação com Amido

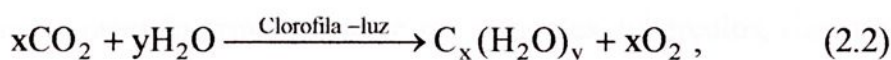
Neste trabalho, para a confecção das cerâmicas porosas e densas será utilizado uma nova técnica, da família dos métodos de conformação direta, baseada nas propriedades fundamentais do amido e na sua capacidade de formação de gel em água, o que torna possível o seu uso como ligante e elemento formador dos poros.

Os trabalhos existentes nessa área mostram que essa forma de obtenção de cerâmicas porosas apresenta um grande potencial para aplicação

em vários ramos da Ciência e da Tecnologia (Alves et al, 1998; Lemos & Ferreira, 2000; Vasconcelos et al, 2000).

Para compreender melhor este método de conformação é preciso conhecer um pouco sobre os amidos. Os Carboidratos abrangem um dos maiores grupos de compostos orgânicos encontrados na natureza, e juntamente com as proteínas formam os constituintes principais do organismo vivo, além de serem as mais abundantes e econômicas formas de energia para o homem (Bobbio & Bobbio, 1989).

A natureza, através do processo da fotossíntese, a partir de dióxido de carbono e água, sintetiza carboidratos, principalmente amido, celulose e sacarose, dos quais, por hidrólise, são obtidas a glicose e a frutose.



sendo :

$$x = \text{ou} \neq y$$

A designação “carboidratos” foi dada inicialmente a estes compostos, por se acreditar que eles eram na realidade hidratos de carbono, como a glicose: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_6$; sacarose: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = \text{C}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{11}$ ou ainda amido ou celulose: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n = [\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_5]_n$.

No entanto, baseados neste conceito, um grande número de carboidratos não seriam “hidratos de carbono”, como os poliois (ex. glucitol = $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$), ou desoxiaçúcares (ex. ramnose $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5$), enquanto outros compostos, como o ácido acético $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH} = \text{C}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, poderiam ser considerados como tal.

Pigman e Horton definem os carboidratos de uma maneira geral e simplificada como “poli-hidroxi aldeídos, poli-hidroxicetonas, poli-

hidroxiálcoois, poli-hidroxiácidos, e seus derivados simples, e polímeros desses compostos unidos por ligações hemiacetálicas” (Bobbio & Bobbio, 1989).

Os carboidratos são classificados em mono, oligo e polissacarídios. Monossacarídios são compostos que não podem ser hidrolisados a compostos mais simples, e como exemplo podemos citar a glicose e a frutose. Embora não seja possível uma separação nítida entre oligo e polissacarídios, podemos considerar como oligossacarídios, os carboidratos de cuja hidrólise total resultam até dez unidades de monossacarídios, como por exemplo a sacarose, que é um dissacarídio. Polímeros de alto peso molecular, formados por um grande número de monossacarídios, são denominados polissacarídios.

O amido constitui a mais importante reserva de nutrição de todas as plantas superiores ocorrendo principalmente em sementes, tubérculos, rizomas e bulbos. Ocorre também em algas e, pelo fato de ser facilmente hidrolisado e digerido, é um dos alimentos mais importantes da alimentação humana (Bobbio & Bobbio, 1989).

As capacidades de engrossar, gelatinizar, aderir e formar filmes são importantes propriedades dos amidos que os tornam amplamente utilizados (Menezes, 1996). Tais propriedades podem ser modificadas por tratamento químico, físico ou mesmo ação de certas enzimas para 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 μ m. O amido é constituído de dois polissacarídios, sendo um de cadeia linear, a amilose (Figura 2.7), e outro de cadeia altamente ramificada, a amilopectina (Figura 2.8).



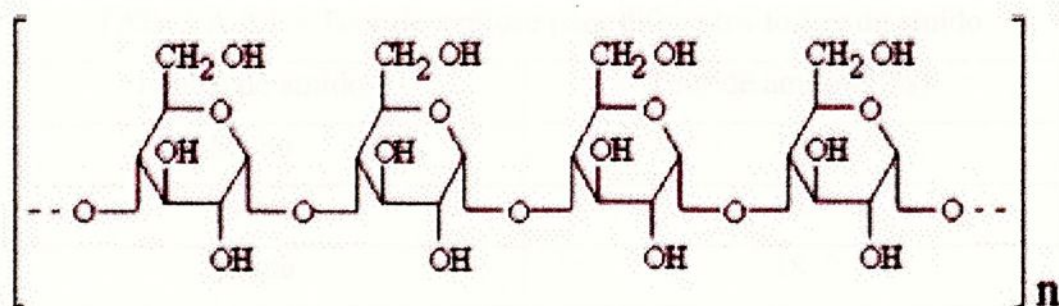


FIGURA 2.7 – Amilose

A amilose confere ao amido suas 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.

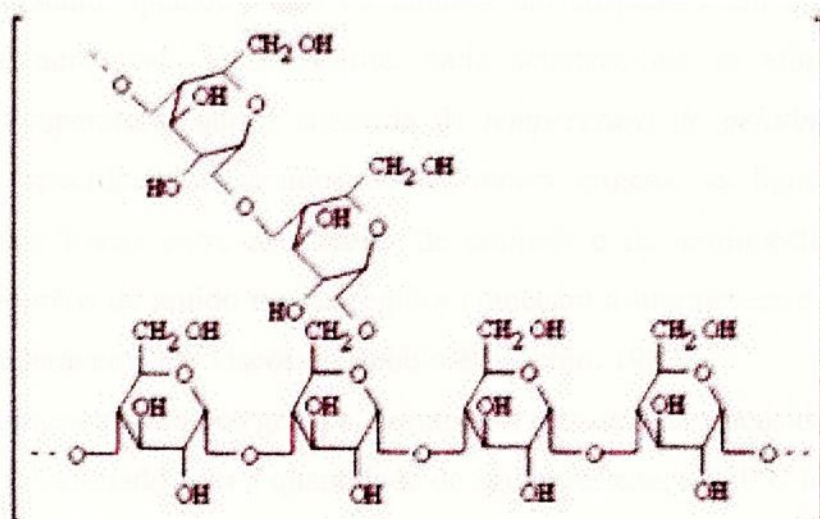


FIGURA 2.8 – Amilopectina

As proporções entre estes polissacarídeos influem na viscosidade e na capacidade de gelatinização do amido, sendo que esta razão varia entre os amidos procedentes de diferentes espécies vegetais, e mesmo entre amidos provenientes da mesma espécie variando de acordo com o grau de maturação das plantas. A Tabela 2.1 apresenta as proporções de amilose para amidos de diferentes fontes.

TABELA 2.1 – Teor de amilose para diferentes fontes de amido

Fontes de amido	Teor de amilose (%)
Milho	25
Arroz	16
Batata	18
Mandioca	18
Banana	21
Trigo	24
Ervilha	30

A insolubilidade do amido em água abaixo de 50°C permite que este seja processado em temperatura ambiente sem impacto significativo em sua estrutura. Entretanto, quando grãos de amidos são suspensos em água e a temperatura é aumentada gradualmente, nada acontece até se atingir um intervalo de temperatura, que é chamada de *temperatura de gelatinização*. Nesta faixa, específica para amidos de diferentes origens, as ligações de hidrogênio mais fracas entre as cadeias de amilose e de amilopectina são rompidas e os grãos de amido nessas regiões começam a intumescer e formar soluções consideravelmente viscosas (Bobbio & Bobbio, 1989).

O intumescimento dos grãos e, portanto, o aumento da viscosidade das soluções está relacionado com a quantidade de água presente; a 120°C todos os grãos estarão dissolvidos. Durante este processo de gelatinização os grânulos sofrem um rápido e irreversível crescimento pela absorção da água, que resulta em um aumento de tamanho de muitas vezes o original (Lyckefeldt & Ferreira, 1998).

Segundo Lyckefeldt & Ferreira (1998) dependendo do tipo e da concentração a temperatura de gelatinização pode variar de 55 a 80°C; segundo Bobbio & Bobbio (1989) os valores da temperatura de gelatinização segue a Tabela 2.2.

TABELA 2.2 – Intervalos de temperatura de gelatinização de alguns amidos

Amido	Intervalo de temperatura de gelatinização (°C)
Batata	55 – 66
Mandioca	58 – 70
Milho	62 – 72
Trigo	52 – 63
Arroz	61 – 77

Quando soluções de amido são resfriadas à temperatura ambiente, ou mesmo a temperaturas mais baixas, haverá a formação de géis ou de precipitados microcristalinos, dependendo da concentração das soluções e da velocidade de resfriamento. Soluções concentradas e resfriadas rapidamente tendem a formar géis, enquanto soluções mais diluídas, deixadas em repouso, tendem a precipitar (Bobbio & Bobbio, 1989).

Embora o grânulo de amido seja insolúvel em água abaixo da temperatura de gelatinização existe uma limitada absorção de água quando o grânulo é exposto à umidade. Isto resulta em um ligeiro inchaço que é reversível na secagem. Sob condições atmosféricas normais a maioria dos amidos comerciais apresenta de 10 a 17% de umidade (Lyckefeldt & Ferreira, 1998).

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

Após a queima do amido e sinterização da matriz cerâmica o material obtido tem porosidade correspondente ao tamanho, forma e quantidade original da partículas de amido, incluindo o crescimento durante sua consolidação.

Além da capacidade de gelatinização e da fácil queima, os amidos ainda são baratos, principalmente os adquiridos no varejo, e praticamente não produzem poluentes.

2.3.2 – Processamento Coloidal

A Conformação com amidos é um processamento coloidal para fabricação de cerâmicas. Entre as categorias das misturas homogêneas e heterogêneas existe uma intermediária, a *dispersão coloidal* ou, simplesmente, *colóide*. As partículas dispersas de um colóide não se sedimentam, nem podem ser separadas por filtração comum (Russel, 1982). O limite superior para materiais coloidais pode ser da ordem de 5 μm , e o limite mínimo aproxima-se do tamanho molecular.

Partículas coloidais podem ser liofóbicas (repelem o solvente) ou liocráticas. Supõe-se ainda que cada partícula coloidal suspensa em água esteja rodeada por uma liosfera; isto é, um envoltório de moléculas de água que fica atraído pela superfície da partícula (Norton, 1973).

Os tipos diferentes de colóides incluem o *sol* (dispersão de partículas sólidas em um líquido), a *emulsão* (dispersão de gotas de um líquido em outro líquido), a *fumaça* (partículas sólidas dispersas em um gás) e o *nevoeiro* (gotas de um líquido em um gás). Fumaças e nevoeiros são chamados, também, de *aerossóis* (Russel, 1982).

Um outro tipo de colóide é o *gel*, no qual ambas as fases dispersa e dispersante se distribuem uniformemente pelo sistema. No gel a fase dispersa forma filamentos finos ou um retículo denso que mantém a fase dispersante em uma estrutura semi-rígida. As geléias são exemplos de géis. A estrutura tridimensional da fase dispersa em alguns géis pode ser temporariamente

rompida pela aplicação de força ou agitação. Tal gel, em seguida, se reverte a sol, o qual não é mais viscoso ou semi-rígido mas pode fluir livremente. Mantido sem perturbação, o sistema reconstitui o gel. Este fenômeno é conhecido como *tixotropia* (Russel, 1982).

Passos típicos envolvidos em um processo coloidal são a preparação e a dispersão dos pós. Partículas sólidas tem geralmente alta densidade e depositam-se no líquido usado para formar a suspensão, porém podem se manter suspensas se forem suficientemente pequenas, tornando a solução estável. Para que haja estabilidade na suspensão é necessário considerar as forças de atração e repulsão entre as partículas.

Em termos simples, se as forças são de repulsão as partículas mantêm-se separadas, e pequenas partículas podem permanecer suspensas por um longo período. Por outro lado, se as forças forem de atração, as partículas pequenas unem-se formando aglomerados, que se sedimentam na solução (Yziquel et al, 1999).

Assim, a estabilidade da suspensão e as forças de superfície são fatores vitais no processo coloidal da cerâmica. A força entre dois corpos resulta da soma de todas as forças inter-atômicas que agem entre todos os átomos dos materiais envolvidos.

2.3.2.1 - Forças de Van der Waals

Talvez a força mais familiar entre partículas seja a força de Van der Waals. Também é uma das mais importantes pois determina a estabilidade das dispersões. As forças de Van der Waals são sempre atrativas entre as partículas surgindo da interação de dipolos elétricos, atômicos e moleculares, cujas orientações resultam numa atração. Podem ser distinguidos três tipos de interações (Russel, 1982; Tari, 1999):



1. dipolo / dipolo: são interações elétricas entre moléculas polares. Também chamado de interação de Keesom;
2. dipolo / dipolo induzido: são interações em que um dipolo em um átomo polarizado induz outros átomos à polarização e por estes é atraído. Também chamado de interação de Debye;
3. dipolo induzido / dipolo induzido: surgindo de uma flutuação na distribuição de cargas eletrônicas, um dipolo momentâneo do primeiro átomo induz um dipolo momentâneo no segundo átomo, resultando, daí, uma atração. Também conhecido como forças de London, ou forças de dispersão.

As forças de Van der Waals são relativamente fracas e de pequeno alcance, somente algumas dezenas de nanômetros (nm). Contudo, sistemas coloidais consistem de milhões de átomos, tal que aumenta significativamente a contribuição desta interação (Tari, 1999).

Segundo Pandolfelli et al (2000) para melhor visualização do estado de equilíbrio do sistema, costuma-se associar à força de Van der Waals um valor de energia potencial de atração (U_A) cuja dependência com a distância entre as partículas obedece, para o caso de partículas esféricas, a expressão:

$$U_A(D) = -\frac{Ar}{12D}, \quad (2.3)$$

onde A é a constante de Hamaker (característica do material), r o raio da partícula e D a distância de separação entre as superfícies das partículas.

A constante de Hamaker é um fator importante na determinação da intensidade do potencial atrativo entre as partículas e depende das propriedades

específicas do material sólido. Seu valor, para medidas efetuadas no vácuo, é dado por:

$$A = \left[\frac{\rho N_A \pi}{M} \right]^2 \beta , \quad (2.4)$$

onde ρ é a densidade da partícula, N_A é o número de Avogrado, M é o peso molecular do sólido e β é um termo que inclui valores de momento de dipolo, polarizabilidade, frequência de vibração eletrônica, etc.

Quando as partículas são imersas em um meio, o valor de A depende desse meio e passa a ser denominada constante de Hamaker efetiva (A_{eff}), dada por:

$$A_{\text{eff}} = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} , \quad (2.5)$$

onde A_{11} é a constante para interação partícula – partícula no vácuo, A_{22} para interação líquido – líquido no vácuo e A_{12} para interação partícula – líquido no vácuo.

Um ponto importante, demonstrado por Tari (1999), refere-se a dependência das interações atrativas com relação ao tamanho médio das partículas, considerando-se duas partículas coloidais e duas pedras feitas do mesmo material e imersas no mesmo fluido, atraindo cada um com uma força linearmente proporcional ao seu tamanho. Observa-se que as partículas coloidais são usualmente encontradas aglomeradas, enquanto as pedras estão naturalmente presentes como unidades independentes.

O comportamento diferente de um sistema coloidal e um grupo de pedras é evidente quando estas partículas começarem a se mover. Para que

uma esfera de raio r e densidade ρ , mova-se com velocidade v é necessária uma energia cinética dada por:

$$E_{\text{cin}} = \frac{1}{2} \rho \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) v^2 \Rightarrow E_{\text{cin}} = f(r^3). \quad (2.6)$$

Pandolfelli et al (2000) também cita um exemplo no qual considera um sistema de duas esferas de alumina, com raio de $1 \mu\text{m}$, imersas em água a temperatura de 300 K , separadas por uma distância de $0,1 \mu\text{m}$ e que apresenta um valor de $5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ como a constante de Hamaker efetiva, a energia de atração calculada pela equação (2.3) é igual a $-4,17 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, isto é, aproximadamente, 10 kT . Portanto, a energia de atração para esse sistema é aproximadamente dez vezes maior que a agitação térmica média das partículas (kT). Ou seja, a agitação térmica não é suficiente, nesse caso, para evitar a formação de aglomerados decorrentes da atuação das forças de Van der Waals.

2.3.2.2 - Forças Eletrostáticas

Quando um sólido é submerso em um solvente polar como água, normalmente adquire uma carga superficial, ou por adsorção (na adsorção, a substância adsorvida adere à superfície do sólido adsorvente e não é arrastada para o interior, como na absorção) ou por desorção de íons de acordo com um equilíbrio químico com a solução circunvizinha. O estado de ionização da superfície depende da natureza do óxido e do valor do pH da solução aquosa em que está em equilíbrio, assim a superfície é carregada positivamente em pH baixo e fica negativo a pH alto.

Existe um pH, chamado de ponto de carga zero (pcz), ou o ponto de isoeletrico (pie), onde a carga total na superfície é zero e a repulsão elétrica entre as duas superfícies é eliminada. As superfícies óxidas contém ionizações locais provenientes da H^+ (dissociação ácida) ou OH^- (dissociação básica) que

pode ser liberada, aumentando a carga superficial e a diferença de potencial (zeta potencial) entre a superfície do óxido e o meio líquido. Por exemplo, no caso da suspensão aquosa de Al_2O_3 , a carga superficial deriva da ionização do grupo OH^- que normalmente cobre a superfície da partícula.

Íons de cargas opostas que são dissolvidos em um meio polar, são atraídos para a superfície, porém não se aderem a ela. Como consequência do equilíbrio entre a energia eletrostática e considerações de entropia, estes íons formam uma camada difusa de carga adjacente a superfície. A carga da superfície mais a camada difusa de carga oposta constituem uma capa de **dupla camada elétrica**.

Logo, quando duas partículas são colocadas juntas e como as camadas difusas nas duas partículas possuem a mesma carga elétrica isto produz uma força repulsiva entre as partículas.

2.3.2.3 – A Teoria de DLVO e a Estabilidade

Na década de 1940, os cientistas russos Derjaguin e Landau e os cientistas holandeses Verwey e Overbeek sugeriram que a estabilidade coloidal era determinada pela soma das forças de atração de Van der Waals e repulsão de dupla camada (Hiemenz, 1986). A teoria resultante, hoje conhecida como teoria de DLVO, ou “Teoria da Estabilidade de Colóides Liofóbicos”, é a teoria fundamental da ciência de colóides, apontando com sucesso considerável a estabilidade das suspensões.

Segundo Pandolfelli et al (2000) na teoria de DLVO o estado de dispersão de um sistema de partículas carregadas eletricamente em um líquido é governado pela soma (U_T) das energias potenciais de atração e repulsão envolvidas no sistema conforme a equação:

$$U_T = U_A + U_R . \quad (2.7)$$

A energia potencial de repulsão (U_R) foi estimada por Derjaguin (McCartney & Levine, 1969) integrando-se, em função da distância, a força de repulsão, originada pela superposição das duplas camadas elétricas, que, para o caso de partículas esféricas e baixos valores do potencial de Stern, pode ser expressa como:

$$U_R(D) = \frac{r\epsilon\psi_\delta^2}{2} \ln[1 + \exp(-\kappa D)], \quad (2.8)$$

onde ϵ representa constante dielétrica do meio; κ o parâmetro de Debye, cujas principais variáveis que influenciam este parâmetro são a valência e a concentração volumétrica dos íons e ψ_δ o potencial elétrico de Stern, que é o potencial elétrico que surge dos íons de cargas opostas que se adsorvem ao redor da partícula.

A energia potencial total do sistema é então obtida por:

$$U_T = -\frac{Ar}{12D} + \frac{r\epsilon\psi_\delta^2}{2} \ln[1 + \exp(-\kappa D)], \quad (2.9)$$

A combinação de uma função exponencial positiva (repulsiva) de separação, cujo alcance depende da ligação iônica, com uma função negativa (atrativa), baseada nas forças de Van der Waals (Equação 2.3), leva ao comportamento ilustrado nas Figuras 2.9a e 2.9b, para baixa e alta concentração.

Em separações pequenas e grandes, para alta concentração, a atração sempre domina, enquanto na separação intermediária a repulsão exponencial pode exceder à atração, dependendo da espessura da dupla camada e/ou da ligação iônica do meio envolvido.

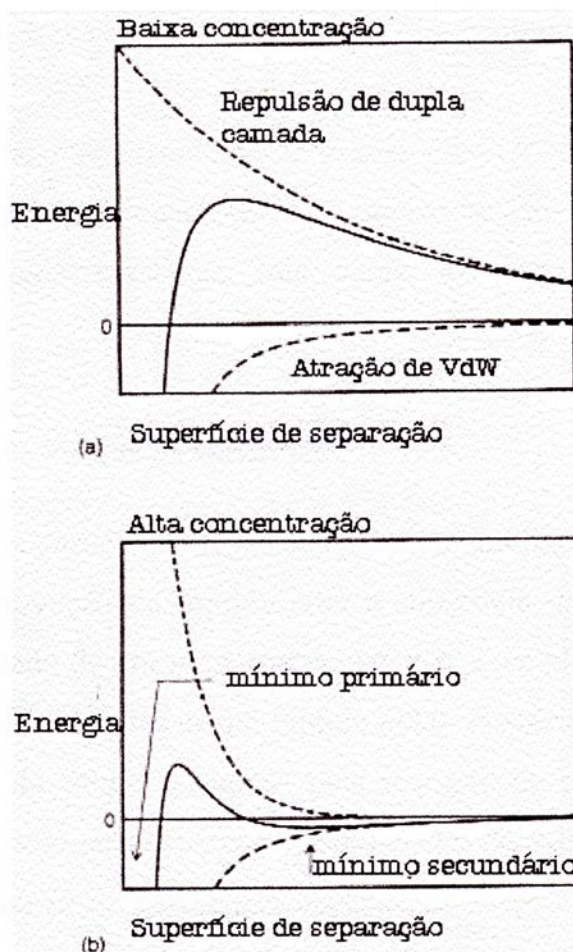


FIGURA 2.9 - Diagrama esquemático da variação da energia de interação com separação de superfície, de acordo com a teoria DLVO. (a) Em baixa concentração; (b) Em alta concentração.

Três áreas distintas caracterizam a dependência da energia de interação das partículas como função da distância. Em distâncias pequenas a atração se sobrepõe a repulsão, o que corresponde a um estado irreversível de coagulação das partículas. Nas distâncias intermediárias onde a repulsão sobrepõe a atração ocorre a estabilidade coloidal. Estas duas regiões são separadas por uma barreira de potencial que governa a estabilidade da suspensão (mínimo primário).

Em certas condições o mínimo secundário pode também existir, o que corresponde a um estado de floculação reversível. Este mínimo secundário

normalmente aparece quando a força de ligação iônica da suspensão é mais intensa.

O limite reconhecido da teoria de DLVO está relacionado a pouca aplicabilidade para suspensões densas, devido ao fato de não conter todas as forças superficiais presentes, tais como as forças descritas nos itens subseqüentes.

2.3.2.4 - Forças de solvatação

Quando partículas são submergidas em um líquido, a força entre elas é afetada pela interação do líquido com a superfície da partícula. A partícula pode ser solvatada de um modo particular; por exemplo, uma superfície polar pode orientar as moléculas de um líquido polar. A solvatação é um processo no qual a quebra do soluto é seguida pela inserção de partículas do soluto em cavidades formadas pela separação de moléculas do solvente (Russel, 1982).

A natureza da solvatação depende da força e tipo da perturbação, e suas densidades dependem de como a perturbação é propagada pelo líquido. Geralmente, resulta em uma região onde a estrutura líquida não é homogênea. O conhecimento de forças de solvatação é quase completamente baseado em evidências experimentais. Assim, partículas fortemente solvatadas podem formar suspensões mais estáveis que a teoria de DLVO prediria.

Não há nenhuma teoria geral de forças de solvatação, pois tais forças dependem de características específicas da superfície da partícula e do solvente envolvido.

Recentemente, experiências revelaram a existência de outra força de longo alcance que acontece entre superfícies hidrofóbicas macroscópicas submergidas em água, chamada *força hidrofóbica*.

A atração observada pode ser relacionada bem ao efeito hidrofóbico familiar no qual entidades hidrofóbicas pequenas tendem a agregar-se quando

submergidas em água. A atração hidrofóbica apresenta-se como um tipo especial de força de solvatação

2.3.2.5 – Forças Capilares

Sabe-se que um vapor pode condensar-se em um buraco estreito ou capilar e isto também pode acontecer entre duas superfícies sólidas em proximidade íntima.

Na presença de um vapor, cujo líquido molha as superfícies (ângulo θ é menor que 90° - Figura 2.10), uma ponte líquida se formará entre as duas superfícies quando estão próximas, a uma certa distância. A distância crítica depende do raio de Kelvin (r_K).

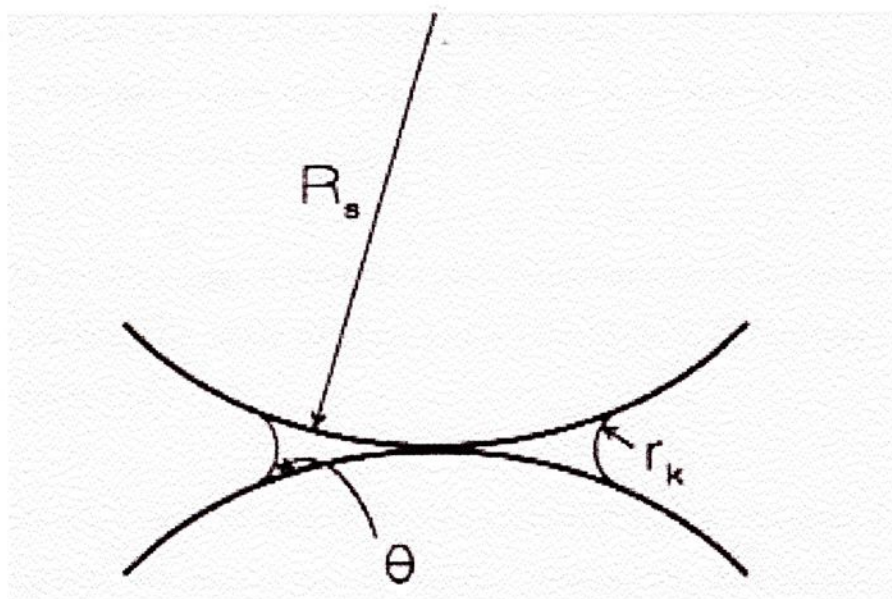


FIGURA 2.10 - Vaso capilar pequeno entre duas esferas de raio R_s , formado (por exemplo) por condensação de água entre partículas hidrofílicas, quando o meio circunvizinho é ar úmido

O resultado é que, com o vapor condensado, há uma força de atração elevada quando as superfícies estão próximas o suficiente para formar um

“pescoço”. A força capilar é normalmente maior que as outras forças de superfície discutidas.

2.3.2.6 - Estabilidade nas Suspensões

No processo coloidal de cerâmica, as partículas devem ser dispersadas primeiramente em um líquido, habilitando a homogeneização e provocando a dispersão de agregados. Assim, torna-se necessário organizar 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 (Ortega et al, 1997a). Durante a mistura e moagem, devido aos movimentos, muitas partículas são levadas a colisões, que conduzem a formação de aglomerados, portanto deve existir uma preocupação muito grande com relação ao surgimento destes aglomerados.

As principais fontes que podem provocar os movimentos recíprocos das partículas em suspensão, segundo Tarì (1999) são:

- Agitação mecânica, que representa a mais importante causa do movimento. Se uma partícula de massa m adquire uma velocidade v , sua energia é dada pela equação (2.6).
- Força gravitacional que atua na direção vertical e, para uma esfera de raio R_s , densidade ρ e imersa em um líquido Newtoniano de viscosidade η_l , densidade ρ_l e num local onde a aceleração da gravidade é igual a g . De acordo com lei de Stokes (Tarì, 1999; Eisberg & Lerner, 1982), adquire uma velocidade de queda V , dada por:

$$V = \frac{2gR_s^2(\rho - \rho_l)}{9\eta_l} . \quad (2.10)$$

- Movimento Browniano, que é particularmente importante para as partículas coloidais, e deriva do constante bombardeamento das moléculas do líquido nos sólidos em todas as direções. Demonstra-se que um corpo, de massa m , imerso em um líquido, possui em uma dada direção, uma energia da ordem de $3/2 kT$, onde T é a temperatura absoluta e k é a constante de Boltzmann. E a velocidade expressa por (Tari, 1999; Reif, 1965):

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (2.11)$$

A expressão (2.10) demonstra que a estabilidade das suspensões coloidais depende, entre outros fatores, da temperatura. E a tendência para a coagulação dos colóides esta relacionada com as componentes de velocidade do sistema.

Muitas vezes as forças repulsivas entre as partículas induzidas eletrostaticamente não são suficientes para manterem as partículas em suspensão. Por exemplo, em barbotinas contendo grande quantidade de sólidos, em que muitas vezes o uso de ácidos ou bases fortes para formar a dispersão não são desejáveis, 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).

Agente Ativo de Superfície ou Tensoativo

A palavra tensoativo, ou também chamado surfatante, indica uma interação de agente ativo na superfície (dependendo da natureza), um termo que elucida a tendência destas moléculas para adsorverem-se à superfície devido ao fato de possuírem uma cabeça hidrofílica (ou polar) e uma cauda

(não polar) hidrofóbica (Figura 2.11) (Tari, 1999). Quando dissolvido em uma suspensão o surfatante é adsorvido na superfície da partícula.

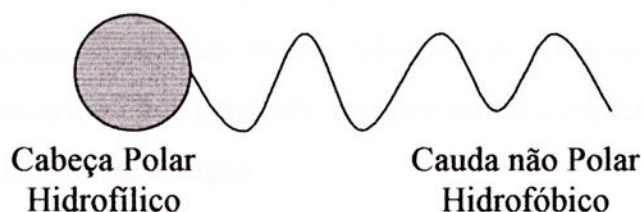


FIGURA 2.11 – Representação esquemática da estrutura de um surfatante

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. Isto removeria a interação hidrofóbica e somaria uma repulsão de dupla camada elétrica e estabilizaria a suspensão.

O mesmo tensoativo poderia ter o efeito inverso se for adicionado a uma suspensão estável de partículas hidrofílicas, cuja carga seja da polaridade oposta, iria adsorver com sua cabeça polar, neutralizando a carga de superfície, criando uma superfície hidrofóbica fazendo que as partículas se aglomerem.

Efeitos 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 as superfícies.

O efeito mais simples de 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. (1997b) 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 que, com o mecanismo eletrostático, obtem-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.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

3.1 - Materiais

Após a revisão da literatura, neste capítulo apresenta-se os materiais e métodos utilizados neste trabalho.

3.1.1 – Alumina (A-1000)

Para se desenvolver as cerâmicas, através da conformação com amido, o material cerâmico escolhido foi o óxido de alumínio (Al_2O_3), coríndon ou alumina, que apresenta uma série de aplicações para os mais diversos segmentos da indústria. O óxido de alumínio ocorre em pequenas proporções na natureza como componente de muitas rochas e minerais. A alumina é obtida principalmente pelo processo conhecido como Bayer. Através desse processo pode ser produzida com pureza superior a 99,5%, apresentando dureza 9 na escala Mohs, densidade aproximada de $3,98 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão de 2040°C (Oliveira, 1995).

A alumina é muito utilizada como matéria prima. Dentre as principais razões para o grande número de aplicações pode-se destacar:

- alta pureza;
- excelente consistência;
- alta dureza;
- alta resistência ao ataque químico;
- alta resistência mecânica a altas e baixas temperaturas.

Como o objetivo deste trabalho é produzir cerâmicas porosas e densas é importante que a solução precursora coloidal seja estável. Sendo assim, o tamanho, a forma e a distribuição são parâmetros de grande importância, tanto

no controle da suspensão, como no instante da sinterização (Roosen & Bowen, 1988). Portanto, optou-se pela A-1000, produzida pela ALCOA ALUMÍNIO S/A, que possui tamanho médio de $0,45\mu\text{m}$, com desvio padrão de 0,7, determinada por um aparelho Sedigraph 5000, da Micromeritics e massa específica, em torno, de $3,98\text{ g/cm}^3$. Além destas características, a análise química, fornecida pelo Fabricante, está apresentada na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 – Análise química da A – 1000.

Análise Química (%)	
Al_2O_3	99,9
Na_2O	0,06
SiO_2	0,01
Fe_2O_3	0,02
CaO	0,04
B_2O_3	0,003
MgO	0,03

3.1.2 – Amidos

No trabalho do Lyckefekdt & Ferreira (1998) foram utilizados dois tipos de amido de batata; um nativo (Ramazzotti Ltda) com tamanho médio das partículas igual a $55\mu\text{m}$ e outro quimicamente modificado. Esse quimicamente modificado em duas versões o TRECOMEX AET 1 com tamanho médio das partículas igual a $55\mu\text{m}$ e o MICROLYS com partículas de $20\mu\text{m}$. Todos os amidos baseados em uma densidade de $1,43\text{g/cm}^3$.

Com base nesse artigo optou-se neste trabalho por utilizar dois tipos de amidos comerciais. Um de milho, fabricado pela Refinações de Milho, Brasil Ltda, e outro de batata, produzido pela YOKI Alimentos S.A. Estes não sofreram nenhuma modificação física ou química, visando principalmente o

baixo custo, a fácil reprodutividade e evitando a presença de possíveis aditivos tóxicos.

3.1.2.1 – Densidade dos Amidos

As densidades dos amidos foram determinadas através da picnometria de hélio, usando um picnômetro modelo 1305, fabricado pela Micromeritics (Apêndice 1). O tratamento térmico realizado foi de 105°C, por 1 h, tempos de purga e de vácuo de 30min, sendo realizadas 10 medidas para cada pó estudado. Os valores obtidos demonstraram que amido de batata apresenta densidade igual a 1,542 g/cm³ e o de milho igual 1,524 g/cm³.

3.1.2.2 – Estabilidade Térmica (Análise Termogravimétrica)

Com o objetivo de determinar a perda de massa dos amidos com o aumento da temperatura, podendo desta forma encontrar a faixa de temperatura na qual se elimina o amido da cerâmica, fez-se uso da Análise Termogravimétrica (ATG). Nesta 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*.

Instrumentos modernos de termogravimetria consistem de uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás, para purga e para promover uma atmosfera inerte (algumas vezes reativos), e um microcomputador/microprocessador para controle dos instrumentos e amostragem e aquisição dos dados (Skoog & Leary, 1992).

As análises foram realizadas em um instrumento 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 (Silva et al, 1999).



3.1.2.3 – Microscopia Óptica dos Amidos

Como o método de conformação é baseado nas propriedades físicas e químicas do amido, outra questão de grande importância reside na determinação da forma e tamanho dos grãos, sendo que tais grandezas estão diretamente ligadas com a porosidade final do material. Desta maneira, foi necessário quantificar morfologicamente as partículas, onde foram feitas análises quantitativas das imagens obtidas por microscopia óptica.

Partículas secas de amido foram dispersas sobre lâminas de vidro, com espessura de 0,152 mm, e observadas sobre iluminação de campo claro transmitido, usando filtro de intensidade verde e limitando a abertura do diafragma, com a tensão da lâmpada de halogênio – tungstênio mantida em 10V. Estes processos visavam acentuar o contornos dos grãos, ocultar determinados detalhes da superfície e diminuir a saturação de brilho no centro das partículas, Figura 3.1.

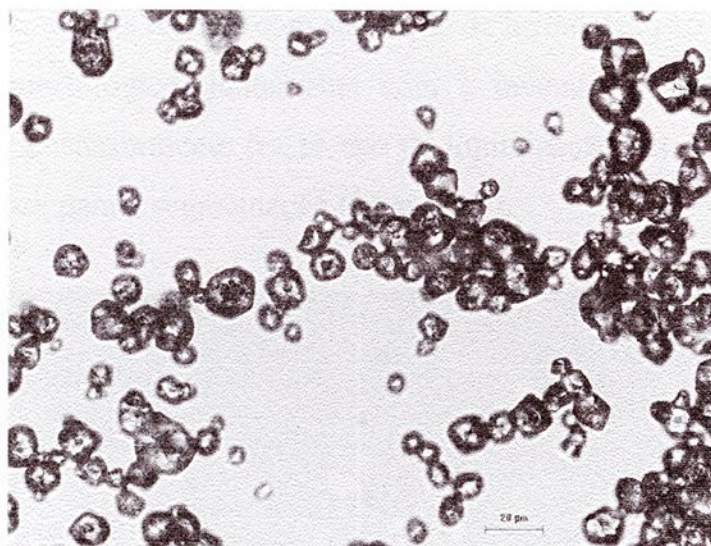


FIGURA 3.1 – Microscopia óptica do amido de milho, com filtro verde para ampliação de contraste

As imagens foram adquiridas, de forma aleatória, usando uma câmara digital Pixera Profissional, montada em um microscópio óptico APOPHOT da

NIKON, analisadas e processadas usando o Image-Pro Plus 4.0 (com o módulo Materials Pro Analyzer 3.1), um software desenvolvido pela Media Cybernetics. A rotina adotada para as imagens após serem capturadas, em escala de cinza (Figura 3.2), seguiu os seguintes passos: primeiro a correção da variação da luminosidade (Remoção do sombreamento do fundo) Figura 3.3.

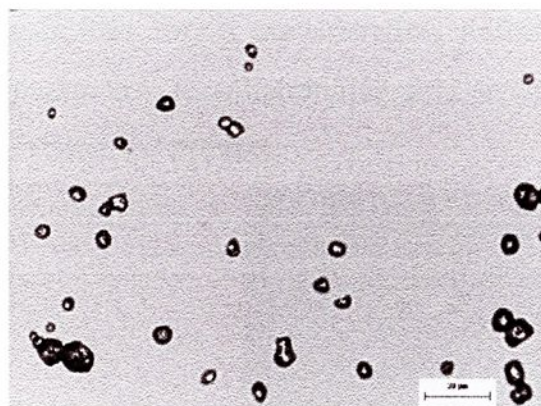


FIGURA 3.2 – Imagem original

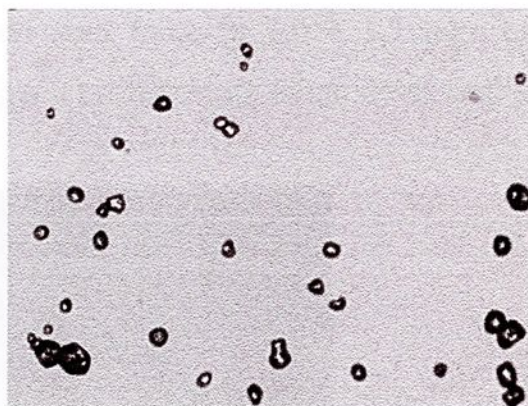


FIGURA 3.3 – Remoção do sombreamento do fundo

Para corrigir as regiões com saturação de brilho usou-se o fechamento, um operador morfológico, juntamente com a inversão da tabela de cinza (Figura 3.4). E posteriormente fez se uso da limiarização em cinza, definindo os níveis de cinza para a segmentação (Figura 3.5).

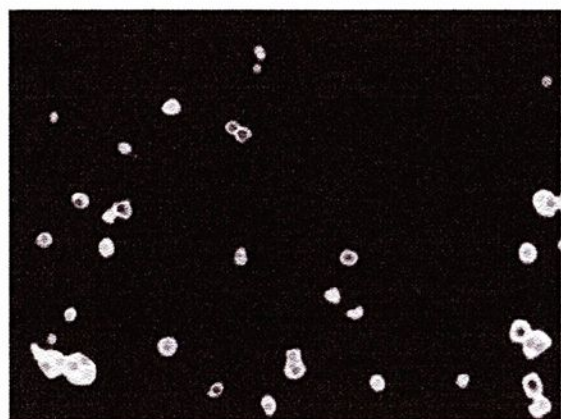


FIGURA 3.4 – Fechamento e inversão da tabela de cinza



FIGURA 3.5 – Limiarização em cinza

Finalmente foi aplicado o watershed (Russ, 1992), um operador utilizado para separar as partículas de amido (Figura 3.6). Como poderiam eventualmente acontecer regiões onde as separações não ficassem corretamente definidas surgiu a necessidade de se adotar um parâmetro de forma, a circularidade, para evitar a contagem de falsos aspectos.

Desta forma, somente as partículas com formas esféricas ou quase esféricas foram consideradas, definindo uma faixa de 1,0 a 1,5 para este parâmetro, ressaltando que para se chegar a estes valores foram feitas análises estatísticas prévias.



FIGURA 3.6 – Watershed

Portanto, pode-se afirmar que o controle da medição pelo parâmetro de circularidade associado ao processo de filtragem proporciona uma análise quantitativa confiável e de baixo custo.

A determinação do número de campos de amostragem (N) a serem investigados foi realizado através do número médio de partículas ($\bar{n}$), segundo Mainy (1995), isto é possível desde que se defina um nível de confiança (ϵ_r) e que se trate de uma distribuição de Poisson.

Esta distribuição discreta, produz um modelo realístico para muitos fenômenos aleatórios, sendo possível sua aplicação entre outros casos na obtenção do número de emissões de partículas radiativas por unidade de

tempo, o número de organismos por unidade de volume de algum fluido, o número de defeitos por unidade de algum material e o número de falhas por unidade de comprimento de um fio (Mood et al, 1974). Portanto, é viável se adotar

$$N > \frac{4}{\varepsilon_r} \frac{1}{\bar{n}} \quad (3.1)$$

Estimando $\varepsilon_r = 0,05$ e tendo encontrado $\bar{n} = 28$ obtém-se o valor de $N > 53$, portanto ficou estabelecido que seria 60 o número total de campos de amostragem.

Onde a Razão de Aspecto (AR) é definida como a razão do eixo maior pelo eixo menor de uma elipse equivalente ao objeto

$$AR = \frac{d_{\text{máx}}}{d_{\text{min}}} \quad (3.2)$$

e o diâmetro médio de Feret (q_m) é dado pela soma entre o diâmetro horizontal e vertical de Feret, dividido por 2.

$$\bar{q}_m = \frac{FD_h + FD_v}{2} \quad (3.3)$$

Para se determinar a homogeneidade dos grãos utilizou-se o coeficiente de variação, que é dado pela razão entre o desvio padrão $SD(x)$ e a média $E(x)$:

$$CV(x) = \frac{SD(x)}{E(x)} \quad (3.4)$$



Para a determinação da morfologia do amido de batata o procedimento foi praticamente idêntico, entre as poucas modificações ocorridas pode se destacar; a menor tensão da lâmpada de halogênio (6V), devido a maior saturação de brilho no centro dos grãos (Figura 3.7), a menor ampliação e o número maior de campos de amostragem.

Pois, seguindo a inequação (3.1), repetindo o nível de confiança igual a 0,05 e neste caso tendo o número médio de partículas igual a 26, encontrou-se $N > 62$, portanto optou-se por 70 campos de amostragem

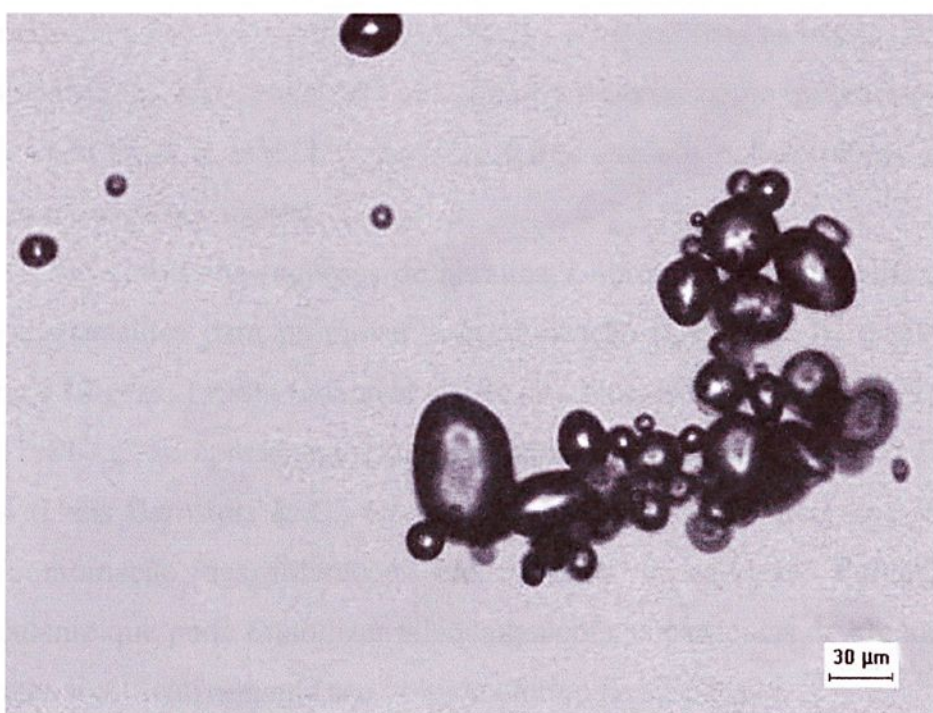


FIGURA 3.7 –Microscopia óptica do amido de batata, com filtro verde para ampliação de contraste

3.1.3 - Defloculante

Como já foi mencionado antes, muitas vezes para manter a estabilidade da suspensão existe a necessidade de um defloculante. Neste trabalho onde, além de se tratar de uma suspensão densa, o amido atua como ligante, ou seja, o uso do defloculante se torna essencial.

Estabilização estérica pura é normalmente limitada para sistemas não aquosos. Em sistemas aquosos, a dispersão das partículas normalmente ocorre quando são combinados mecanismos de estabilização eletrostática e estérica (eletroestérica), por exemplo defloculante tipo polieletrólito.

Utilizando uma definição extremamente rigorosa o polieletrólito não pode ser considerado surfatante, isto é, definido como formado por uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica, porque eles são polímeros, isto é, macromoléculas formadas pelas repetições de unidades estruturais. Sendo que o comprimento dos monômeros são normalmente pequenos, não permitindo uma real separação entre partes hidrofóbicas e hidrofílicas na cauda. Portanto, os polieletrólitos não podem ser considerados apenas como surfatantes (Tari, 1999). Pandolfelli et al (2000) também define que nos polieletrólitos o efeito estérico é mais significativo.

Em suspensões aquosas de alumina é normal o uso de polieletrólitos como dispersantes para promover a estabilização (Cesarano III et al, 1998; Cesarano III et al, 1998b; Ortega et al 1997 c). Nos textos de Tari (1999) e Tari et al (1998) estão apresentados um defloculante comercial chamado Dolapix CE 64 (Hans Barnstorf & C., Germany), um ácido poliacrílico, que atua por uma combinação das interações eletrostáticas e estéricas. Portanto, um defloculante que pode estabilizar adequadamente as partículas de alumina sem aumentar significativamente seu volume efetivo na suspensão.

Porém, o Dolapix não é comercializado no Brasil, existindo a necessidade da sua importação, o que encarece o preço final da cerâmica. Visando manter uma das metas deste trabalho, que é o baixo custo, encontrou-se um substituto, com características equivalentes o *Disperlam LA*.

Segundo informações do fabricante o Disperlam LA é um defloculante orgânico, cuja natureza química é um polieletrólito sintético, com pH entre 8 e 9 (20 °C) e densidade entre 1,13 e 1,18 g/cm³.

Suas principais características são:

- redução no tempo de moagem;

- controle da tixotropia;
- mantém inalteradas as suas características também em altas temperaturas;
- devido à sua composição não interfere nas propriedades elétricas do produto.

A dosagem deste defloculante, indicada pelo fabricante, é de 0,05 a 0,50% do produto calculada sobre a quantidade de material seco na carga.

3.2 – Cerâmicas Porosas Conformadas com Amidos Comerciais

3.2.1 – Definição das Composições

Com os valores da densidade da alumina conhecida e dos amidos já obtidos, com o auxílio do Picnômetro, tornou-se possível a determinação das composições para confecção dos corpos cerâmicos. Com o volume total de sólidos (V_s) dado por:

$$V_s = \%_{SV} \cdot V_T \quad (3.5)$$

onde :

$\%_{SV}$ – porcentagem de sólidos, em volume

V_T – volume total da barbotina.

Volume de líquido, $V_L = V_T - V_s$.

As massas de amido, de alumina e de água são dadas por:

$$\begin{aligned} m_{\text{amido}} &= (V_s \cdot \%_{\text{amido}}) \cdot me_{\text{amido}}, \\ m_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= (V_s \cdot \%_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \cdot me_{\text{Al}_2\text{O}_3}, \\ m_{\text{H}_2\text{O}} &= V_L \cdot me_{\text{H}_2\text{O}}. \end{aligned} \quad (3.6)$$



Lembrando que $\%_{\text{amido}} + \%_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 100\%$. Para se determinar a massa específica final de cada composição, parte-se da definição da massa total (m_T):

$$m_T = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{amido}} + m_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (3.7)$$

$$\text{fazendo: } \%_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{(m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot 100)}{m_T};$$

$$\%_{\text{amido}} = \frac{(m_{\text{amido}} \cdot 100)}{m_T};$$

$$\%_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 100)}{m_T}.$$

Utilizando a regra da mistura, conforme a expressão a seguir (3.8), e sabendo que a água destilada apresenta massa específica igual a $1,00 \text{ g/cm}^3$, obtêm-se:

$$\frac{100\%}{me_F} = \frac{\%A}{me_A} + \frac{\%B}{me_B} + \frac{\%C}{me_C}, \quad (3.8)$$

ficando

$$\frac{100\%}{me_F} = \frac{\%_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{3,98} + \frac{\%_{\text{amido}}}{me_{\text{amido}}} + \frac{\%_{\text{H}_2\text{O}}}{1,00}. \quad (3.9)$$

Para a obtenção de cerâmicas **porosas**, as composições, de volume igual a 100 cm^3 , foram realizadas com a porcentagem volumétrica de sólidos variando de 50 a 65% e a de amido variando de 20 a 70% na fase sólida.

Lembrando que dois fatores importantes que proporcionam o aumento da viscosidade da suspensão são: a concentração de sólidos e o teor máximo de partículas que o fluido pode suportar.

Para utilizar como referência, no trabalho do Lyckefeldt & Ferreira (1998) as composições foram feitas com a quantidade de sólidos, em volume, variando de 52 a 59%, com a quantidade de amido variando de 17 a 66%. As cerâmicas obtidas apresentaram, segundo os resultado da porosimetria de mercúrio, poros com tamanho médio que variaram de 0,5 a 9,5 μm , com uma porosidade final entre 23 e 70%.

A Tabela 3.2 apresenta as composições estudadas contendo amido de milho comercial.

TABELA 3.2 – Composições cerâmicas contendo amido de milho

Comp.	%sv.	V.liq.(cm ³)	%Al ₂ O ₃	%amido	Al ₂ O ₃ (g)	amido(g)	água (g)	me _F (g/cm ³)
1	50	50	80	20	159,20	15,20	50	2,24
2	50	50	70	30	139,30	22,80	50	2,12
3	50	50	60	40	119,40	30,40	50	1,99
4	50	50	50	50	99,50	38,00	50	1,87
5	50	50	40	60	79,60	45,60	50	1,75
6	50	50	30	70	59,70	53,20	50	1,62
7	55	45	80	20	175,12	16,72	45	2,36
8	55	45	70	30	153,23	25,08	45	2,23
9	55	45	60	40	131,34	33,44	45	2,09
10	55	45	50	50	109,45	41,8	45	1,96
11	55	45	40	60	87,56	50,16	45	1,82
12	55	45	30	70	65,67	58,52	45	1,69
13	60	40	80	20	191,04	18,24	40	2,49
14	60	40	70	30	167,16	27,36	40	2,34
15	60	40	60	40	143,28	36,48	40	2,19
16	60	40	50	50	119,40	45,60	40	2,05
17	60	40	40	60	95,52	54,72	40	1,90
18	60	40	30	70	71,64	63,84	40	1,75
19	65	35	80	20	206,96	19,76	35	2,61
20	65	35	70	30	181,09	29,64	35	2,45
21	65	35	60	40	155,22	39,52	35	2,29
22	65	35	50	50	129,35	49,40	35	2,13
23	65	35	40	60	103,48	59,28	35	1,97
24	65	35	30	70	77,61	69,16	35	1,81

A Tabela 3.3 apresenta as composições estudadas contendo amido de batata.

TABELA 3.3 – Composições cerâmicas contendo amido de batata

Comp	% _{SV}	V.liq(cm ³)	%Al ₂ O ₃	%Amido	Al ₂ O ₃ (g)	amido (g)	água (g)	me _F (g/cm ³)
1	50	50	80	20	159,20	15,40	50	2,24
2	50	50	70	30	139,30	23,10	50	2,12
3	50	50	60	40	119,40	30,80	50	2,00
4	50	50	50	50	99,50	38,50	50	1,88
5	50	50	40	60	79,60	46,20	50	1,75
6	50	50	30	70	59,70	53,9	50	1,63
7	55	45	80	20	175,12	16,94	45	2,37
8	55	45	70	30	153,23	25,41	45	2,23
9	55	45	60	40	131,34	33,88	45	2,10
10	55	45	50	50	109,45	42,35	45	1,96
11	55	45	40	60	87,56	50,82	45	1,83
12	55	45	30	70	65,67	59,29	45	1,69
13	60	40	80	20	191,04	18,48	40	2,49
14	60	40	70	30	167,16	27,72	40	2,34
15	60	40	60	40	143,28	36,96	40	2,20
16	60	40	50	50	119,40	46,20	40	2,05
17	60	40	40	60	95,52	55,44	40	1,90
18	60	40	30	70	71,64	64,68	40	1,76
19	65	35	80	20	206,96	20,02	35	2,61
20	65	35	70	30	181,09	30,03	35	2,46
21	65	35	60	40	155,22	40,04	35	2,30
22	65	35	50	50	129,35	50,05	35	2,14
23	65	35	40	60	103,48	60,06	35	1,98
24	65	35	30	70	77,61	70,07	35	1,82

Sendo que o defloculante, Disperlam LA, foi usado de acordo com a massa seca total e concentração de sólidos, conforme a Tabela 3.4.

TABELA 3.4 – Concentração de defloculante nas composições

Porcentagem de sólidos	Porcentagem média da massa seca total
50 e 55	0,45
60	0,50

3.2.2 - Processamento

As confecções dos corpos cerâmicos seguiram as seguintes etapas: os pós, inicialmente secos (amidos a 30°C), foram peneirados, visando diminuir

aglomerados e agregados, e depois juntamente com a água e o defloculante, foram colocados por 30 min em um agitador mecânico (Figura 3.8).

As hastes do equipamento que eram inicialmente de vidro ou alumínio precisaram ser substituídas, de maneira que foram confeccionadas novas em aço inox, visando um menor desgaste destas e evitando a inclusão de impurezas a composição.

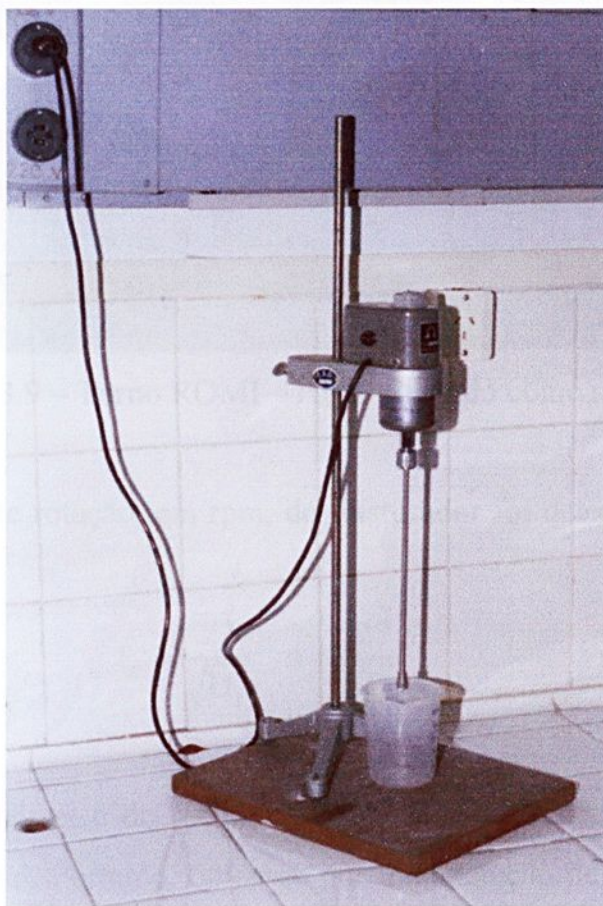


FIGURA 3.8 – Agitador mecânico marca Metrohm, modelo E 381

Após esta etapa a barbotina, que possui um volume de 100 cm^3 , foi colocada num moinho de bolas, com o objetivo de obter uma melhor homogeneização da suspensão. O tempo de moagem ficou estabelecido em 30 min, estipulado com o objetivo de evitar quebras acentuadas das partículas de amido.

Na função de misturador utilizou-se um torno ROMI – HBX, e um recipiente de 250 cm³, acoplado a uma base de madeira (Figura 3.9).

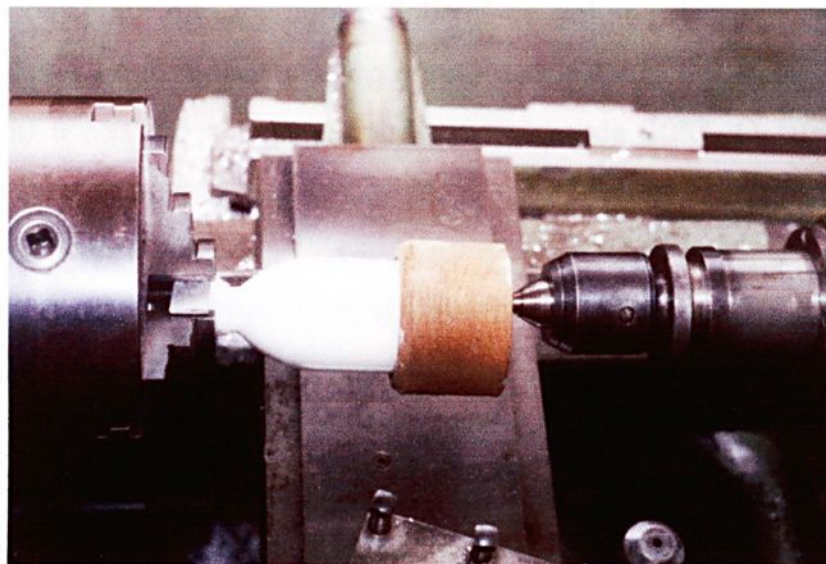


FIGURA 3.9 – Torno ROMI – HBX utilizado como misturador

A faixa de rotação, em rpm, do misturador foi determinado usando a expressão:

$$f_c = \frac{23}{\sqrt{D_r}} \quad \text{a} \quad \frac{27}{\sqrt{D_r}} \quad (3.10)$$

Com o diâmetro do recipiente de 59,7 mm, a faixa ficou estipulada entre 94 e 110 rpm. Portanto, optou-se por uma rotação de 100 rpm, com as esferas ocupando 50% do volume do misturador ou, com o fator de empacotamento (0,74), 92,5 cm³. Portanto, a barbotina e as esferas ocupam no total 77% do misturador.

Nos primeiros testes realizados as barbotinas retiradas do moinho, antes de serem colocadas nos moldes, apresentaram sempre um número muito alto de bolhas superficiais, que deveriam ser reduzidas. A adição de qualquer elemento para mudar a tensão superficial da suspensão poderia alterar as características dos corpos cerâmicos. Portanto, a solução encontrada foi

efetuar, após a etapa de homogeneização, uma operação a baixa pressão, provocando o rompimento das bolhas superficiais na barbotina.

As suspensões então passaram a ser colocadas em uma câmara cilíndrica com 5mm de espessura e 850cm^3 de volume. Usando uma bomba mecânica de vácuo foi possível se obter no interior da câmara uma pressão em torno de 50 a 55Torr, a uma temperatura média de 20°C . O tempo médio necessário para atingir este valor foi de 1,5 min. A Figura 3.10 apresenta a bomba mecânica e a câmara de vácuo, e a Figura 3.11 apresenta o diagrama da pressão, em função da temperatura (Lange, 1967), para a água pura, onde se observa que de acordo com a pressão atingida e a temperatura média, não ocorre uma vaporização significativa da água. Portanto não se verifica uma alteração significativa na quantidade de água da barbotina, apenas o normal esperado pelo fenômeno da evaporação.

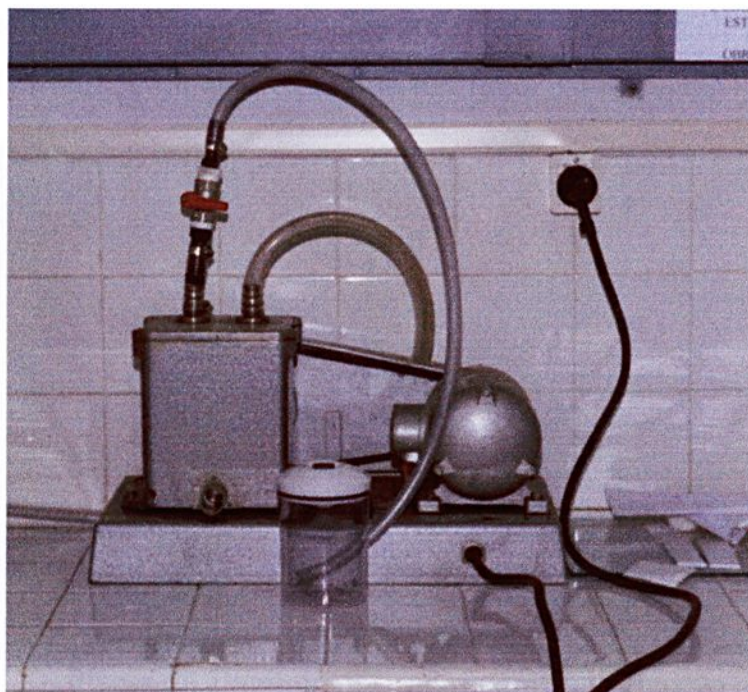


FIGURA 3.10 – Bomba de vácuo ESZTERGOM, modelo LV - 202

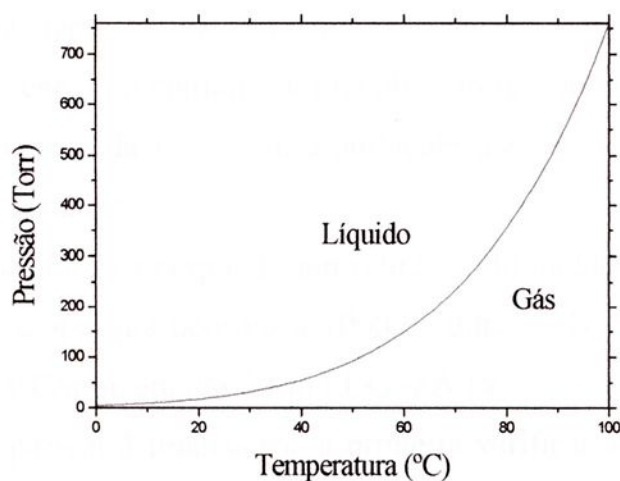


FIGURA 3.11 – Diagrama de fase da água pura

Para conformar os corpos cerâmicos, que foram usados como corpos de prova, as barbotinas foram colocadas dentro de sacos plásticos (140 mm x 35 mm) e fechados, e depois prensados por duas placas paralelas de alumínio (155 mm x 117 mm), com quatro parafusos (Figura 3.12).

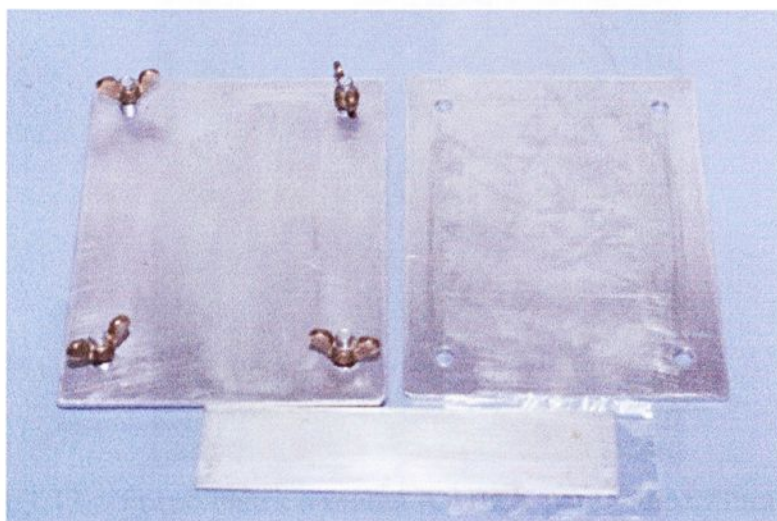


FIGURA 3.12 – Placas de alumínio utilizadas para conformação de cerâmicas aditivadas com amidos comerciais

Para o processo de gelatinização do amido o conjunto foi colocado em uma estufa, onde ocorria um aquecimento da temperatura ambiente até 65°C,

permanecendo durante 2h, para o amido de milho e 60°C, também por 2h, para o amido de batata, depois ocorrendo um resfriamento.

Para a secagem o conjunto foi recolocado na estufa, só que desta vez aquecendo o conjunto da temperatura ambiente até 115°C, e permanecendo durante 2h neste patamar.

Após esta fase os corpos foram retirados do molde e enviados para a pré-sinterização, etapa que ocorreu a 1000°C, durante 1h, com uma taxa de aquecimento de 3°C/min, em um forno EDG -FA IV.

Esta etapa tem 2 finalidades: a primeira verificar a perda de massa e contração até esta fase e a segunda dar condições para o transporte das peças para a sinterização no forno (Figura 3.13) a 1600°C, durante 1h, com taxa de 3°C/min.

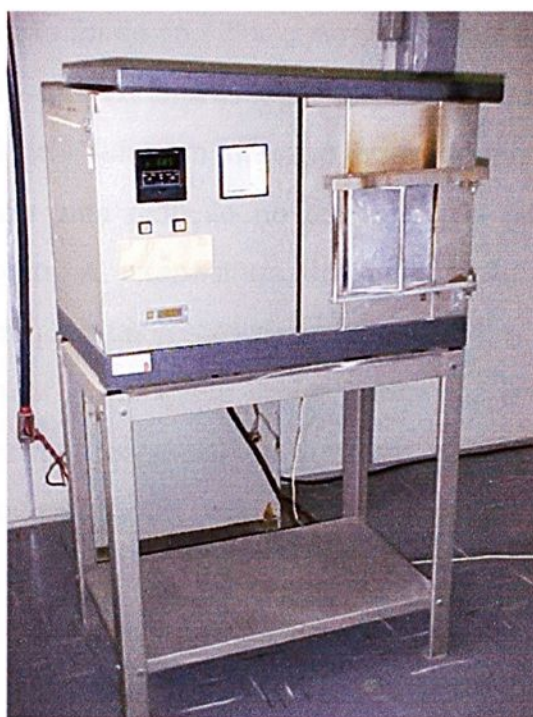


FIGURA 3.13 – Forno elétrico marca NABER para temperaturas até 1750°C

3.3 - Densificação dos Corpos Cerâmicos

Com o objetivo de descobrir novas aplicações para este método de processar cerâmicas com amidos comerciais, foram desenvolvidos neste

trabalho corpos de prova com 50% sólidos, em volume, e 10% de amido, de milho e de batata, e com 58% de sólidos e 5% de amido de milho.

As amostras, com 50% de sólido em volume, que equivalem a **78,87%** de sólidos em massa, foram confeccionadas da mesma forma como já foi descrito anteriormente, seguindo as mesma etapas: gelatinização, secagem, pré-sinterização e sinterização. Somente a temperatura de sinterização sofreu mudanças, passando a ter cerâmicas sinterizadas a 1600°C e a 1650°C, possibilitando comparar a influência da temperatura nas condições finais das amostras.

A primeira observação foi a perda de massa e a contração, nas fases iniciais os valores são iguais, surge uma pequena diferença na fase da sinterização. No caso das cerâmicas conformadas com 10% amido de milho para 1600°C a contração foi de 16,12% contra 16,22% a 1650°C.

Na obtenção das cerâmicas com 58% de sólidos em volume, que equivalem a **84,19%** de sólidos em massa, o tempo no misturador passou de 30 para 130 min, visando uma redução no tamanho das partículas de amido e maior homogeneização. A temperatura de sinterização destas peças foi de 1650°C, fazendo com que a contração chegasse a 12,84%.

Para confirmar a qualidade destas cerâmicas tornou-se necessária a comparação com outros processos de conformação cerâmicos conhecidos. Neste trabalho optou-se por 2 métodos: colagem em gesso e prensagem uniaxial.

A barbotina para conformação por colagem em molde de gesso, foi obtida utilizando A- 1000, com 0,5% de solução de PVal (álcool polivinílico), como ligante e mais Disperlam LA, como defloculante, a razão de 2 ml/l. Para a obtenção da barbotina, os componentes foram colocados por 30min no agitador mecânico e 30min no moinho de bolas. A massa específica final determinada para suspensão foi de 2,0 g/cm³.

Fez-se uma pré-sinterização a 1000°C, durante 1h, a uma taxa de 3°C/min e sinterização a 1650°C, durante 1h, a taxa de 3°C/min.



As cerâmicas conformadas por prensagem uniaxial foram feitas com A-1000 e 4% de solução de PVal, como ligante. Para a conformação, o pó foi peneirado e depois adicionado o ligante, novamente peneirado, e então foram prensados em um molde de aço 4340, com uma pressão uniaxial de 40 MPa.

A sinterização ocorreu a 1650°C, com uma taxa de 3°C/min e patamar de 1h.

3.4 - Caracterização das peças cerâmicas

3.4.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura 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. Todas as imagens foram obtidas pelo microscópio eletrônico LEO534VPi (Figura 3.14), com as superfícies das amostras não metalizadas e através de elétrons secundários, com a tensão do feixe ajustada para 15 keV.



FIGURA 3.14 – Microscópio eletrônico de varredura LEO 435VPi

O LEO 435 VPi é um microscópio eletrônico de varredura (MEV), ou *scanning electron microscope* (SEM), onde a área a ser examinada ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um feixe de elétrons finamente focalizado, que pode ser estático ou pode fazer uma varredura através da superfície da amostra.

Os tipos de sinais produzidos quando o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra incluem para o espalhamento elástico: elétrons retro espalhados (retro-espalhamento-backscattered); e para espalhamento inelástico: elétrons secundários, Auger elétrons, raio x característico e fótons de energia variada (Goldstein et al, 1992).

3.4.2 – Rugosímetro

Os defeitos de superfície são importantes na determinação da resistência mecânica de um material frágil, desta forma a especificação do acabamento superficial através da sua rugosidade tem grande importância quando da aplicação estrutural de um material cerâmico (Piorino,1990).

A rugosidade é formada por marcas provenientes do processo de fabricação, tais como ranhuras, estrias, escamas e crateras, ou por modificações na superfície por ação química ou corrosão (Guimarães, 1999).

Neste trabalho a medição da rugosidade foi realizada utilizando um rugosímetro da Mitutoyo, SURFTEST 301, onde uma ponta de diamante percorre uma trajetória retilínea na superfície da peça. A trajetória, incluindo as irregularidades, analisada pelo aparelho indica um valor numérico ou imprime um gráfico com o perfil da rugosidade.

De acordo com Mitutoyo (1994) as ondulações e outros desvios macroscópicos são desconsiderados pelo aparelho, que analisa somente os desvios de rugosidade. Neste trabalho escolheram-se três parâmetros para a análise Ra (rugosidade média), Rt (profundidade total da rugosidade) e R_{3z} (rugosidade média do terceiro pico e vale), de acordo com o Apêndice 2.



3.4.3 – Porosimetria de Mercúrio

Segundo Cairo (1990) a equação desenvolvida por Knudsen determina que a resistência mecânica de um material cerâmico, δ , varia com a porosidade p , segundo a expressão:

$$\delta = \delta_0 e^{-\ell p}, \quad (3.11)$$

sendo:

δ_0 : a resistência mecânica do material com porosidade zero;

ℓ : uma constante que depende da forma, orientação e empacotamento dos poros; por exemplo para poros cilíndricos 1,4; quadrados 2,0; losangos 3,0; etc.

Esta equação prevê que a resistência mecânica decresce exponencialmente com o aumento da porosidade, e que a resistência está diretamente relacionada ao tamanho do defeito mais crítico. Esta expressão é válida para valores de porosidade de 20 a 50%.

O defeito mais crítico é aquele que, devido ao seu tamanho, orientação e localização no volume testado, apresenta a maior probabilidade de iniciar a fratura, ou seja, aquele defeito cuja extremidade se encontra o maior fator de intensidade de tensão, que provocará assim o início da sua propagação.

Para a determinação da porosidade foi utilizada a porosimetria de mercúrio, um método prático para obter, neste trabalho, o diâmetro médio dos poros e a distribuição do tamanho dos mesmos. O mercúrio além de não molhar a maioria das cerâmicas, entre elas a alumina, tem baixa reatividade.

O porosímetro usado foi da marca Quantachrome, modelo Autoscan-33, que admite uma pressão máxima de 33.000 psia permitindo medições de diâmetros de poros na faixa de 10 μ m a 100 Å (Apêndice 3). Todas as amostras foram tratadas a 200°C por 1h antes de ser analisadas.

É importante ressaltar que a porosimetria de mercúrio determina somente os poros abertos conectados à superfície externa da amostra. Grandes poros conectados à superfície por canais de menor diâmetro, terão seus respectivos volumes indicados por pressões que correspondem à dos canais de comunicação (Pallone, 1995).

3.4.4 – Ensaio de Flexão

O estudo da resistência mecânica em cerâmicas porosas se mostra importante porque, segundo Salvini et al (2000), os principais critérios de avaliação dos filtros cerâmicos são a permeabilidade, a eficiência da retenção de impurezas e a resistência mecânica.

Idealmente, o filtro cerâmico deveria remover o máximo de impurezas com a mínima resistência ao fluido de arraste. Esta característica pode ser obtida pelo aumento do volume de vazios na estrutura (porosidade). Contudo, essa opção, geralmente compromete a resistência mecânica da estrutura.

Na maioria das aplicações, os filtros cerâmicos são submetidos a cargas de compressão. Normalmente os materiais cerâmicos apresentam baixa resistência e tenacidade à fratura sendo, desse modo, sensíveis a tensões estruturais (Salvini et al, 2000).

A resistência mecânica de um material pode ser descrita como o nível de tensão no qual ocorre a fratura. Uma vez que os materiais fraturam em diferentes níveis de tensão, sob carregamentos diferentes (compressão, tração ou flexão), é necessário especificar o teste utilizado na obtenção de um determinado valor (Piorino, 1990).

O ensaio de flexão é muito utilizado, por ser relativamente barato e fácil de ser conduzido, além de produzir resultados confiáveis. Os 2 métodos normalmente utilizados para o ensaio são os carregamentos de 3 e 4 pontos.



Neste trabalho usamos o ensaio de flexão de 3 pontos, com um vão de 16 mm e velocidade de 0,5 mm/min, em um instrumento INSTRON, modelo 4301 (FIGURA 3.15), acoplado a um célula de carga de 4900N.



FIGURA 3.15 – Equipamento usado para ensaio de flexão

Para determinar a tensão de ruptura (σ), foi utilizada uma relação extraída da teoria da elasticidade e de acordo com a maioria dos textos técnicos (Callister Jr, 1999; Shackelford, 1992; Piorino, 1990; Piorino & Silva, 1998):

$$\sigma = \frac{3}{2} \frac{Q}{bh^2} (L-l), \quad (3.12)$$

onde, de acordo com o esquema apresentado na Figura 3.16, tem-se:

Q = carga aplicada

h = espessura da amostra

b = largura da amostra

L = vão maior

l = vão menor

Para o ensaio de flexão de 3 pontos basta igualar l (vão menor) a zero.

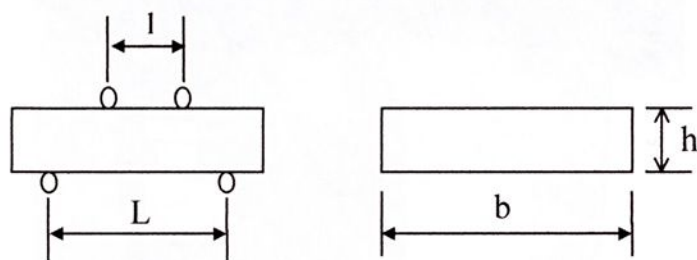


FIGURA 3.16 – Esquema dos parâmetros para o ensaio de flexão

3.4.5 – Balança Analítica

O método utilizado foi retirado da norma ASTM C20-87. Baseado no princípio de Arquimedes, esse método é usado para avaliar e comparar produtos que não são atacados por água.

As amostras foram medidas em diferentes situações, como segue:

- Massa imersa (m_i) – a amostra é colocada em água destilada e ferve por 2h, dentro de um recipiente sem contato com as paredes. Depois da fervura, a amostra esfria, em temperatura ambiente e por 24h, sempre dentro da água, sendo então medida a massa.
- Massa úmida (m_u) – após a determinação da massa imersa, as superfícies da amostra são enxugadas com um pano levemente umedecido, e então obtida a massa.
- Massa seca (m_s) – após estas etapas, seca-se a amostra em estufa a 110°C por 1h e após 15min de repouso em um dessecador determina-se a massa.

Todas as medidas foram realizadas usando-se uma balança analítica Marca Metler (Figura 3.17) com precisão de $\pm 0,001$ g e assumindo a densidade da água destilada $1,0 \text{ g/cm}^3$.



FIGURA 3.17 – Balança analítica, marca Metler, usada para determinação da massa específica aparente

Este valor para a densidade da água é de grande importância para a definição de todos os parâmetros a seguir:

1 – Volume externo (cm^3) - V_{ext}

$$V_{\text{ext}} = m_u - m_i \quad (3.13)$$

2 – Volume de poros abertos (cm^3) - V_{ab}

$$V_{\text{ab}} = m_u - m_s \quad (3.14)$$

3 – Porosidade aparente (%) – P_a

$$P_a = \frac{m_u - m_s}{m_u + m_i} 100 . \quad (3.15)$$

4 – Absorção de água (%) - A_a

$$A_a = \frac{m_u - m_s}{m_s} 100 . \quad (3.16)$$

5 – Massa específica aparente (g/cm^3) - m_{ca}

$$m_{ca} = \frac{P_a}{A_a} = \frac{m_s}{m_u - m_i} . \quad (3.17)$$

3.5 – Cerâmicas com Formas Diversas

Esta técnica de conformação com amido, que apresenta excelente homogeneidade, possibilita um número enorme de aplicações para estas cerâmicas. Procurando demonstrar esta capacidade a Figura 3.18 mostra objetos confeccionados por este método, usando moldes de borracha, de silicone e de PVC. Todos os moldes apresentam baixa molhabilidade, a Tabela 3.5 apresenta os valores dos ângulos de contato (Apêndice 4) medido por um goniômetro RAMÉ – HART, para os materiais utilizados na confecção dos moldes (Campos et al, 2001c).

Ressaltando que para objetos com volumes maiores, ou seja, grande quantidade de massa, deve existir um cuidado especial com a secagem, no nosso caso, 5 dias de secagem, com 1 dia ao Sol.



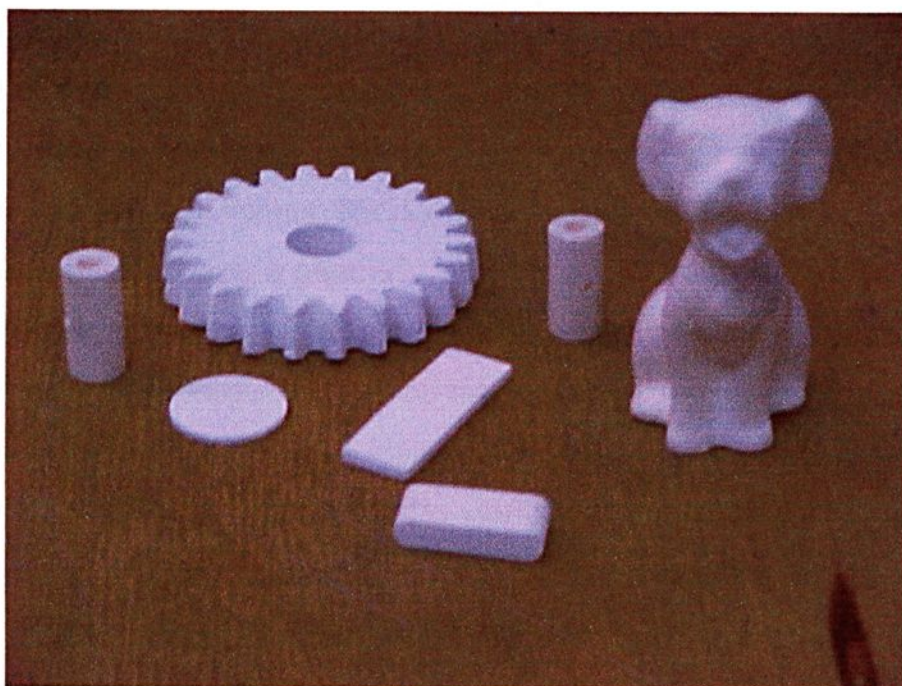


FIGURA 3.18 – Peças cerâmicas obtidas por conformação com amidos comerciais

TABELA 3.5 – Valores dos ângulos de contato para os materiais usados na confecção dos moldes

Material	Ângulo de Contato (°)
Nylon	96
PVC	90
Silicone	115
Teflon	120

3.6 – Substrato para Polimerização a Plasma

As características superficiais de uma peça cerâmica podem ser modificadas através do recobrimento com uma determinada substância. Por exemplo, a alumina, sob determinadas condições apresenta um caráter bioinerte (Cahn et al, 1992; Schneider Jr, 1991), porém esta característica pode

ser melhorada através da deposição de um material biocompatível, que deve apresentar excelente adesão à superfície e homogeneidade.

Com esse objetivo, neste capítulo, procura-se estudar as condições para promover uma melhor adesão de polímeros sobre a cerâmica porosa através da polimerização a plasma.

O termo plasma é utilizado para descrever uma grande variedade de substâncias macroscopicamente neutras, contendo muitos elétrons livres e átomos e moléculas ionizadas interagindo, que exibem um comportamento coletivo devido a presença de forças coulombianas, de longo alcance. Nem todo o meio contendo partículas carregadas, contudo, pode ser classificado como plasma. Para que um grupo de partículas neutras e carregadas interagindo exiba um comportamento de plasma é necessário satisfazer certas condições, ou critérios (Bittencourt, 1986).

Neste trabalho a aplicação do plasma visa à produção de um revestimento que venha a modificar as características superficiais da cerâmica, podendo alterar algumas propriedades desta.

Dentro da câmara de um reator de plasma ocorrem interações, que podem ser de deposição ou de remoção. Os processos de remoção recebem o nome genérico de ablação e são de dois tipos. No primeiro processo, a remoção de materiais, átomos ou moléculas ocorre devido ao “sputtering”, processo de remoção através da transferência de momentum entre as espécies ionizadas e o material em contato com o plasma. Ao segundo processo dá-se o nome de “etching”, remoção de material através da reação química entre espécies reativas e uma superfície cujo resultado é um material muito volátil que será expelido pelo sistema de bombeamento caso não se fragmente ou se recombine novamente (Chapman, 1980; Manos & Flamm, 1989; Yasuda 1985; Lucena, 2000)

Na polimerização ocorre a deposição de partículas sob a forma de polímeros, diferente dos polímeros convencionais, onde ocorrem repetições de uma estrutura denominada monômero, os polímeros a plasma apresentam uma

estrutura complexa e desordenada, em nada lembrando a estrutura de partida. Nos processos assistidos a plasma, tanto o termo polímero quanto monômero são generalizações daqueles utilizados na química convencional.

Monômero é simplesmente a substância a partir da qual é produzido o plasma, resultando num produto sólido depositado, quando este, ou fragmentos das moléculas iniciais, entram em contato com uma superfície.

O polímero é o resultado sólido depositado ou precipitado sobre as superfícies em contato com o plasma. Os polímeros formados a plasma podem constituir um filme com excelente adesão aos materiais do substrato e forte resistência a ataques químicos (Yasuda, 1985).

Na geração do plasma, pode-se utilizar reatores de descargas elétricas, seja por tensões contínuas ou frequências variáveis como, radiofrequência (RF) e microondas. Os reatores que utilizam plasma no processo, por exemplo, de deposição de materiais, trabalham sob condições de uma atmosfera rarefeita - vácuo. Além disto o reator deve possuir um sistema de "blindagem" que permita o confinamento do volume do plasma na região entre os eletrodos garantindo que a potência injetada fique distribuída neste volume bem definido, possibilitando uma avaliação da energia total transferida, viabilizando o estudo dos diversos processos coexistentes (Santos, 1998).

Com o intuito de buscar um método eficiente para realizar a deposição de um filme polimérico sobre a cerâmica, fez-se duas tentativas: a primeira, uma nova técnica de deposição excitada por descarga contínua, utilizando uma cerâmica impregnada de acetona, e uma segunda utilizando um método de deposição associado a uma implantação de íons.

Para ambas as deposições foram desenvolvidas peças cerâmicas, por conformação com amido de batata comercial, em forma de disco, com diâmetro médio de 62 mm, espessura de 2mm e sinterizadas a 1600 °C. O molde para tais peças foi confeccionado em Teflon (Figura 3.19).

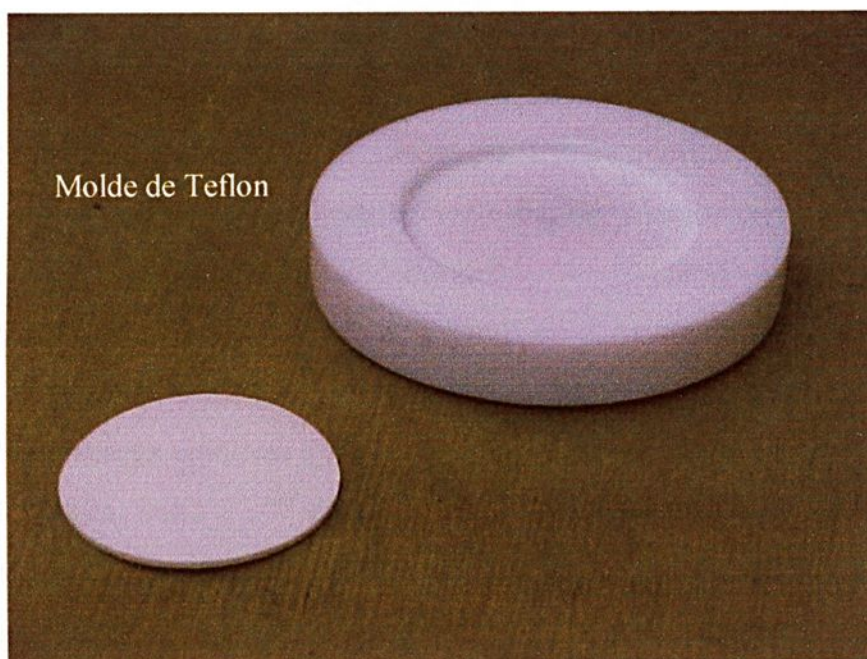


FIGURA 3.19 – Molde de teflon e peça cerâmica em forma de disco.

Na deposição feita através da impregnação da cerâmica por acetona (CH_3COH_3 – Propanona) o reator utilizado foi um de placas paralelas de alumínio, com diâmetro do eletrodo inferior de 46 mm e o superior de 45 mm. O corpo do reator, com 70 mm de diâmetro, foi confeccionado em Teflon, visando manter o isolamento elétrico, e a sua geometria permite que a separação entre os eletrodos seja igual a espessura da cerâmica (Figura 3.20).

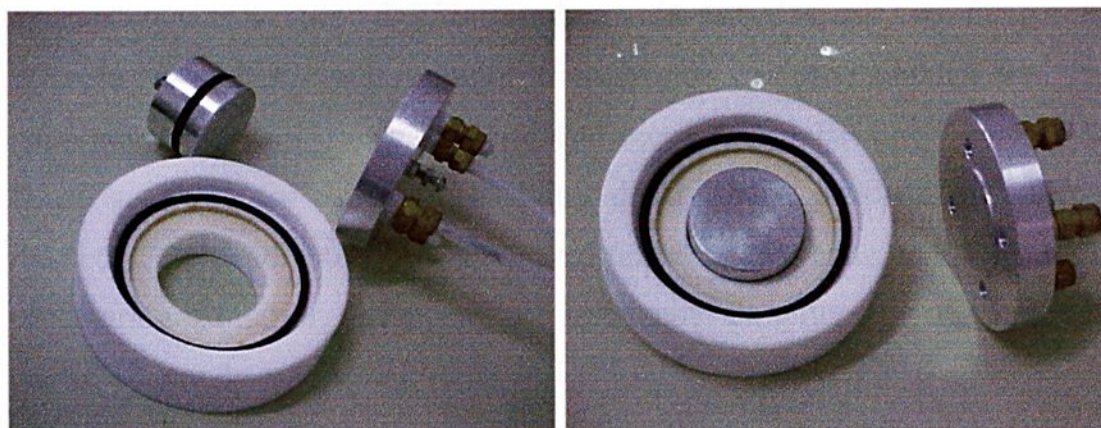


FIGURA 3.20 – Reator usado para a polimerização das cerâmicas, através da impregnação da cerâmica por acetona

Na parte superior foram colocadas entradas para injeção de gás, bem como para o bombeamento, para se efetuar o vácuo do sistema.

Nesse reator o plasma foi gerado por tensão contínua e o gás utilizado foi proveniente da volatilização da acetona. Para que isto ocorresse a cerâmica porosa foi colocada dentro da acetona e imediatamente dentro do reator. Sendo que a cerâmica utilizada foi obtida a partir de uma composição de 55% de sólidos, em volume e 20% de amido.

Na descarga contínua a tensão aplicada entre os eletrodos foi de 1500V, a pressão variou entre $2 \cdot 10^{-2}$ e $4 \cdot 10^{-2}$ Torr. Neste processo surge um problema que limita o tempo de deposição que é a criação de um filme de carbono extremamente frágil no eletrodo superior. Com o passar do tempo este filme começa a se desprender podendo causar danos ao sistema de vácuo, por isso o pequeno tempo de polimerização, entre 15 e 20 min.

A ruptura do filme se deve à diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do filme polimérico e do eletrodo, o que induz uma forte tensão mecânica no filme levando-o à ruptura. Este problema pode ser minimizado com a refrigeração do eletrodo superior.

Na outra deposição utilizou-se metano (CH_4) e o experimento foi realizado em uma câmara de aço inox, com as paredes internas apresentando um grau de acabamento espelhado, de 210 mm de diâmetro e 225 mm de altura. Soldados ao corpo da câmara existem oito entradas, seis com flanges de vedação por o-rings e outras duas com flanges de vedação Conflat® NW 75, para adaptação dos sistemas de diagnósticos e bomba turbo molecular (Lucena, 2000). Os eletrodos são feitos de aço inox, possuem 89 mm de diâmetro, o eletrodo superior, que possui refrigeração à água, tem 30 mm de espessura e o inferior, que possui um isolamento de teflon na parte inferior, possui 12 mm de espessura (Figura 3.21).



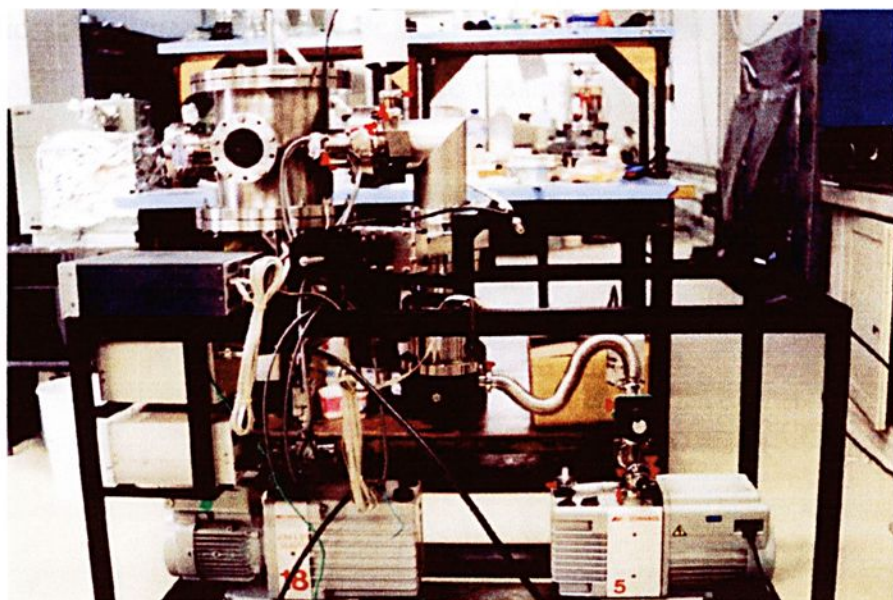


FIGURA 3.21 – Reator usado para a polimerização das cerâmicas, através da associação da deposição com a impregnação de íons

Através de uma das entradas laterais do reator é feito o bombeamento por uma bomba mecânica e em outra entrada lateral é utilizado uma bomba turbo molecular. Para a limpeza da câmara inicialmente se utiliza a bomba mecânica e posteriormente a turbo molecular, atingindo no experimento uma pressão de base da ordem de 10^{-5} Torr.

Para a deposição do material polimérico sobre a cerâmica, fechou-se a bomba turbo molecular e passou-se a operar apenas com uma bomba mecânica numa pressão total de $1,15 \cdot 10^{-2}$ Torr, de metano.

A cerâmica utilizada como substrato foi conformada a partir de uma composição contendo 55% de sólidos em volume e 40% de amido de batata comercial.

A deposição do material polimérico foi realizada num intervalo de tempo de 80min. A radiofrequência (13,56 MHz) foi acoplada capacitivamente ao plasma através do eletrodo superior numa potência de 50 watts; concomitantemente, um pulso de tensão de 25kV negativo (Figura 3.22) foi aplicado no eletrodo inferior, que suportava o substrato de cerâmica. Tal pulso

era aplicado à uma frequência de 15 Hz, objetivando a inserção de íons no filme polimérico durante a deposição do mesmo.



FIGURA 3.22 – Gerador utilizado para produzir tensão pulsada no reator

3.6.1 – Análise da Adesão e Ângulo de Contato

Para verificar que realmente ocorreu uma modificação superficial na amostra e adesão de um filme polimérico, após o tratamento a plasma, definiu-se utilizar: a determinação do ângulo de contato θ (Apêndice 4), através de um goniômetro RAMÉ-HART (Ratner et al, 1987); a análise da adesão pela fita Scotch® 600 e a verificação por estereoscopia óptica da cerâmica, após 8h em água destilada a 100 °C.

Dupouy (1997) e Ramalho (1997), baseados nas normas da ASTM, definem a adesão como a condição na qual duas superfícies se mantêm unidas, seja por força de valência, como as de Van der Waals, por ancoragem ou por ambas. Os métodos utilizados para determinar o grau de adesão entre duas superfícies podem se classificados entre mecânicos ou não mecânicos, podendo ambos apresentar medidas qualitativas ou quantitativas. Nos métodos

qualitativos a adesão é referenciada como comparativa, sendo classificada como ruim, média ou excelente.

O “Scotch Tape”, que é um teste mecânico qualitativo, é o mais simples de se utilizar. Consiste em pressionar um pedaço de fita adesiva, padrão Scotch ® 600, sobre o filme e em seguida puxá-la. Ao arrancar a fita o filme pode ser completamente removido, parcialmente removido ou pode permanecer aderido ao substrato (Dupouy,1997; Ramalho,1997).

O teste de imersão na água em ebulição é um método não mecânico qualitativo, relativamente simples, no qual o conjunto é imerso em água em ebulição e passa a ser examinado periodicamente. Caso ao final de 8 horas de imersão não tenha ocorrido deslocamento do filme, a adesão é considerada excelente (Dupouy,1997; Ramalho,1997).



Capítulo 4 – Resultados e discussões

Neste capítulo estão descritos vários testes e resultados visando comparar as diversas composições obtidas, podendo desta forma verificar, entre outras observações, a influência do aumento da quantidade de amido na barbotina, a modificação causada na estrutura dos corpos cerâmicos com o aumento da porcentagem de sólidos e as diferenças finais resultantes da conformação com diferentes tipos de amido.

4.1 – Análise dos Amidos Comerciais

4.1.1 – Análise Termogravimétrica dos amidos

Observou-se ao final do teste que os dois materiais são bem parecidos, acontecendo uma perda inicial de massa a 100°C, devido à água existente no material. Porém, as perdas mais significativas ocorrem nas faixas de 239 a 311°C e 232 a 295°C, com os picos em 289,5 e 280,3°C, respectivamente para os amidos de milho e batata, onde a massa se reduz a 28,8 e 35,5%, e finalmente a 800°C a massa chega a 0,75 e 1,63% do total.

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as curvas da perda de massa, em porcentagem, e sua derivada, em função da temperatura.

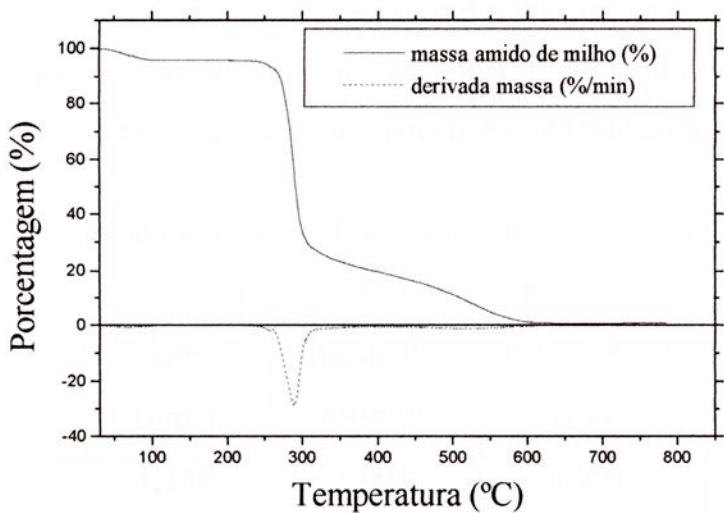


FIGURA 4.1 – Análise Termogravimétrica do amido de milho

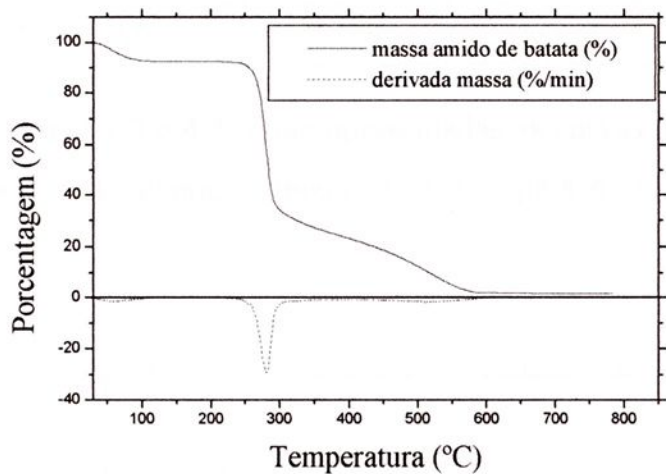


FIGURA 4.2 – Análise Termogravimétrica do amido de batata

4.1.2 – Microsopia Óptica dos Amidos

Após o processamento das imagens obtidas por microscopia óptica dos grãos do amido de milho, os resultados estão apresentados na Tabela 4.1.

Kurzydłowski & Ralph (1995) citam um exemplo de material homogêneo cujo coeficiente de variação apresenta um valor aproximado de 0,1. Desta maneira é correto dizer que os grãos deste amido apresentam uma homogeneidade razoável, apesar de um pouco discrepante com relação a área.

TABELA 4.1 – Resultados da análise das imagens obtidas por microscopia óptica do amido de milho

	Área (μm^2)	Razão de aspecto	Feret Médio (μm)	Comprimento (μm)
Mínimo	1,158	1,001	1,291	1,350
Máximo	474,630	2,629	24,214	29,375
Média	66,747	1,259	8,364	9,718
Desvio Padrão	54,781	0,209	3,412	4,137
Coef. de variação	0,821	0,166	0,408	0,426

Nas Figuras 4.3 e 4.4, estão apresentadas as curvas de distribuição da razão de aspecto e do diâmetro médio de Feret, para os grãos de amido de milho.

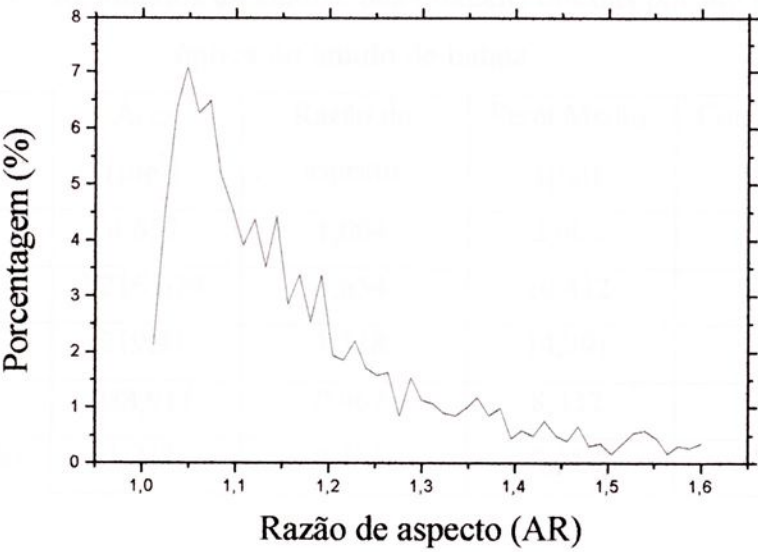


FIGURA 4.3 – Razão de aspecto amido de milho

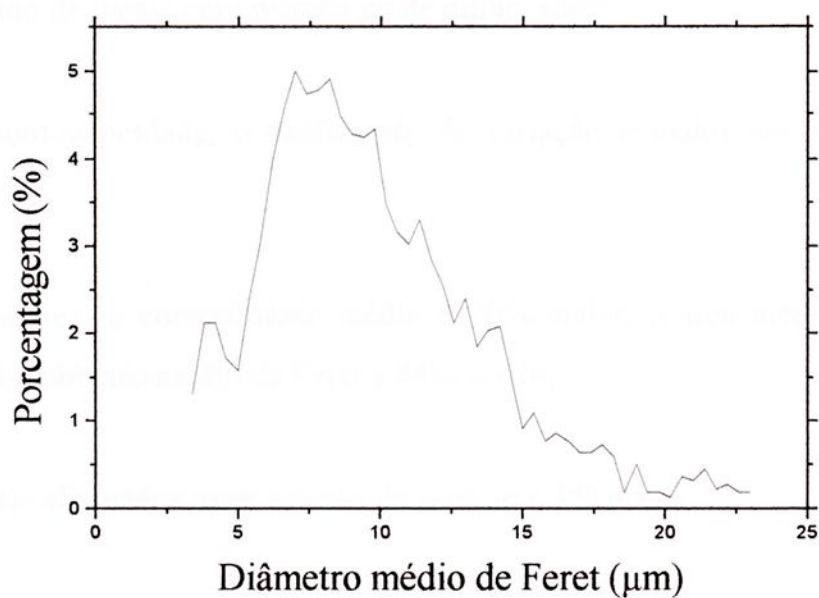


FIGURA 4.4 – Diâmetro médio de Feret do amido de milho

Os resultados obtidos após o processamento das imagens adquiridas por microscopia óptica dos grânulos do amido de batata estão apresentados na Tabela 4.2

TABELA 4.2 - Resultados da análise das imagens obtidas por microscopia óptica do amido de batata

	Área (µm²)	Razão de aspecto	Feret Médio (µm)	Comprimento (µm)
Mínimo	4,657	1,004	2,002	2,200
Máximo	3216,679	5,654	70,432	77,930
Média	219,91	1,318	14,991	16,519
Desvio Padrão	288,913	0,467	8,432	9,651
Coef. de variação	1,316	0,355	0,557	0,584

Pode se verificar que as diferenças morfológicas mais importantes dos grãos do amido de batata com relação ao de milho, são:

- menor homogeneidade, o coeficiente de variação é maior em todos os parâmetros;
- grãos maiores, o comprimento médio é 70% maior, a área média 230% maior e o diâmetro médio de Feret é 44% maior;
- grãos mais alongados, pois a razão de aspecto é 4% maior.

As curvas da razão de aspecto e do tamanho médio para os grãos dos amidos de batata estão apresentadas nas figuras 4.5 e 4.6.

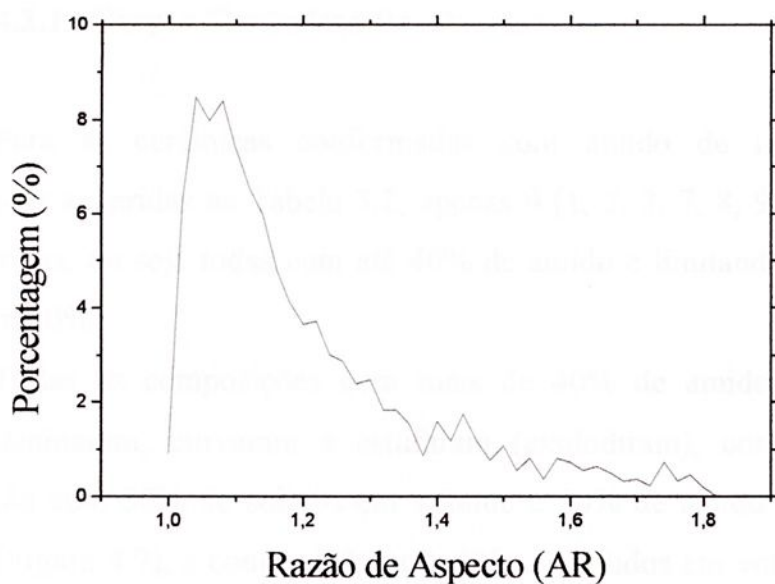


FIGURA 4.5 – Razão de aspecto do amido de batata

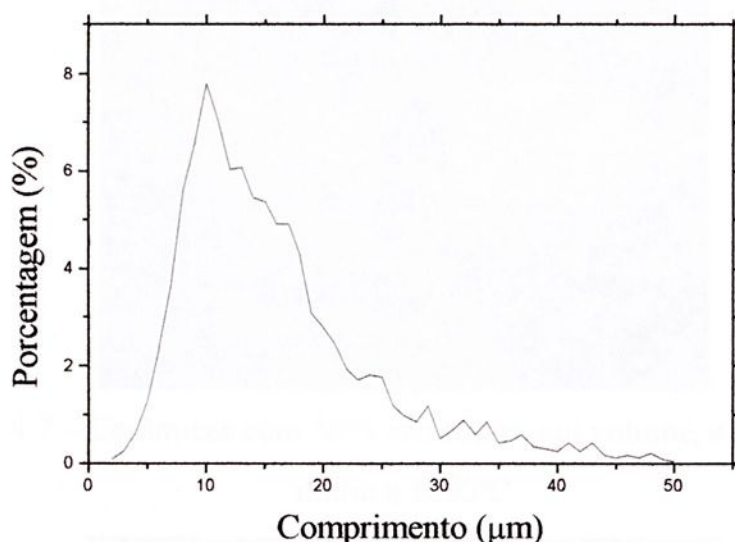


FIGURA 4.6 – Comprimento médio do amido de batata

4.2 – Análise das Cerâmicas Porosas

4.2.1– Corpos Cerâmicos Resultantes

Para as cerâmicas conformadas com amido de milho, das 24 composições sugeridas na Tabela 3.2, apenas 9 (1, 2, 3, 7, 8, 9, 13, 14, e 15) foram obtidas, ou seja todas com até 40% de amido e limitando o volume de sólidos em 60%.

Todas as composições com mais de 40% de amido apresentaram trincas, laminaram, curvaram e estufaram (explodiram), como exemplo a composição com 50% de sólidos em volume e 50% de amido que a 1000°C laminou (Figura 4.7), a composição com 50% de sólidos em volume e 70% de amido, que após 110°C quando retirado do conjunto começou a curvar e laminar (escamar) (Figura 4.8) e a composição com 55% de sólido em volume e 50% de amido que a 1000°C curvou e apresentou regiões que estufaram - explodiram - (Figura 4.9) (Campos et al, 2001a).

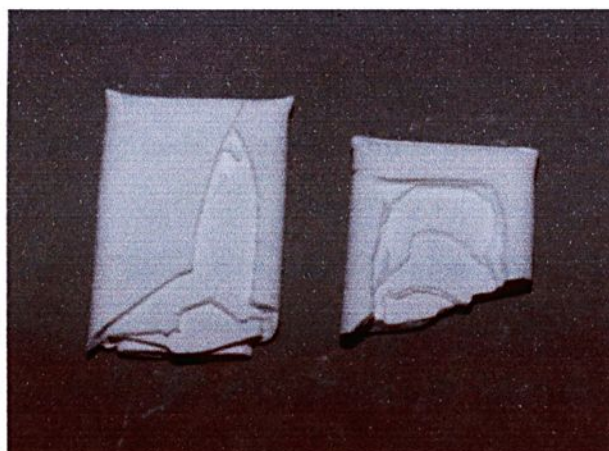


FIGURA 4.7 – Cerâmicas com 50% de sólidos, em volume, e 50% amido de milho a 1000°C

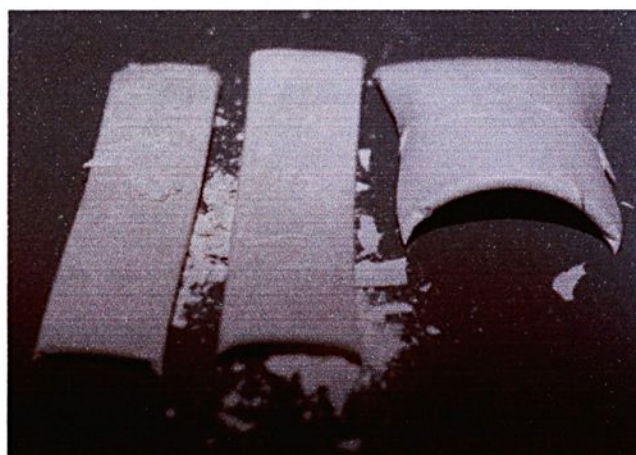


FIGURA 4.8 – Cerâmicas com 50% de sólidos, em volume, e 70% de amido de milho a 110°C

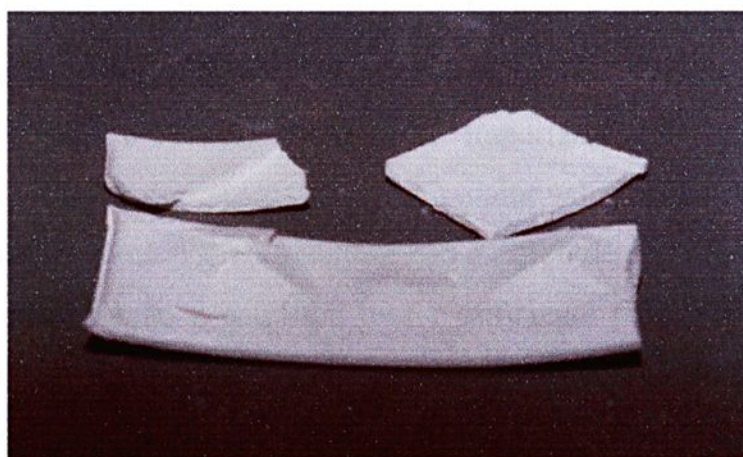


FIGURA 4.9 – Cerâmicas com 55% de sólidos, em volume, e 50% amido de milho a 1000°C

Todas as barbotinas com mais de 65% de sólidos não tiveram condições de conformação, devido a pouca quantidade de água, apresentando uma aglomeração muito grande, mesmo com o aumento significativo no teor de defloculante.

Para os corpos cerâmicos conformados com amido de batata, o resultado final se apresentou consideravelmente diferente, pois com 50% de sólidos é possível o uso de amido até 40 %, para 55 % de sólidos até 60% e para 60% de sólidos até 50% de amido. Para as composições com 65% de sólidos, assim como no caso do amido de milho, não apresentaram condições para serem conformadas.

4.2.2 - Contração e Perda de Massa

Durante todas as etapas do processo foram realizadas as medidas de massa e de comprimento dos corpos de prova, permitindo a elaboração de uma tabela contendo as porcentagens para a perda de massa e contração, durante as fases especificadas.

A Tabela 4.3 apresenta os valores para os corpos cerâmicos conformados com amido de milho, sendo na pré-sinterização a etapa onde ocorre a maior redução de massa, conforme foi visto na ATG. Isto se deve a queima do amido e os resultados demonstram que a medida que a concentração de amido é maior, a redução aumenta. É importante notar que apesar do aumento dos sólidos e diminuição da água, o maior valor obtido foi 31,8%.

A contração na fase de gelatinização é difícil de ser medida, já na fase de secagem a contração é pequena, mas o suficiente para retirar a peça do molde. Na fase de pré-sinterização a contração é um pouco maior, porém ainda pequena. É na sinterização que ocorre a maior contração do material, isto se deve principalmente a diminuição dos poros e crescimento dos grãos, conforme já foi mencionado. Lembrando que se trata de uma sinterização de



fase sólida, uma vez que existe apenas a presença da alumina nesta etapa do processamento.

TABELA 4.3 – Perda de massa e contração das cerâmicas conformadas com amido de milho

Perda de massa (%)									
Sólidos (%)	50			55			60		
Amido (%)	20	30	40	20	30	40	20	30	40
Gelatinização	0,6	0,6	0,2	0,32	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6
Secagem	9,7	8,2	12,0	11,2	6,9	9,1	7,9	6,8	6,1
Pré-sinterização	21,2	28,0	31,8	12,3	26,1	30,1	18,7	23,7	30,4
Sinterização	0,8	0,8	1,0	0,8	0,9	0,8	0,9	0,9	1,0
Contração (%)									
Sólidos (%)	50			55			60		
Amido (%)	20	30	40	20	30	40	20	30	40
Secagem	0,2	0,5	0,5	0,2	0,5	0,7	0,2	0,5	0,6
Pré-sinterização	0,5	1,4	1,5	0,3	0,9	1,3	0,2	0,6	1,1
Sinterização	16,3	15,6	16,6	16,0	15,8	15,7	13,7	13,7	15,0

A Tabela 4.4 apresenta os valores para perda de massa e contração das cerâmicas conformadas com amido de batata, que não apresentam claramente uma etapa de maior perda de massa, variando entre a etapa de secagem e a de pré-sinterização.

A contração se mostra praticamente idêntica à das cerâmicas conformadas com amido de milho, em média, a contração final aumenta com o aumento da quantidade de amido e com a diminuição da quantidade de sólidos. Respeitando as proporções de sólidos e de amido, as peças conformadas com amido de milho apresentam uma contração ligeiramente maior.

TABELA 4.4 - Perda de massa e contração das cerâmicas conformadas com amido de batata

Perda de massa (%)												
Sól %	50			55					60			
Am %	20	30	40	20	30	40	50	60	20	30	40	50
Gel.	0,5	0,3	2,4	0,5	0,4	0,6	0,1	0,2	0,4	0,2	0,8	0,2
Sec.	18,6	22,0	20,3	19,3	18,3	20,6	18,6	24,0	16,6	18,8	11,8	12,8
P/sint	12,8	16,0	24,2	13,3	14,5	12,2	29,1	36,5	8,2	13,1	26,4	28,6
Sint.	1,0	1,0	1,0	0,7	1,1	1,1	1,0	0,9	1,1	1,9	1,2	1,4
Contração (%)												
Sól.%	50			55					60			
Am %	20	30	40	20	30	40	50	60	20	30	40	50
Sec.	0,1	0,2	0,4	0,2	0,2	0,5	0,5	0,7	0,2	0,2	0,6	0,8
P/sint	0,3	0,5	1,1	0,5	0,5	1,9	1,7	2,0	0,4	0,2	0,5	0,4
Sint.	16,4	15,6	15,7	16,8	14,7	14,8	14,8	15,4	12,7	13,5	14,1	14,4

4.2.3 - Análise Termogravimétrica das Cerâmicas

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam as curvas da ATG realizadas com as cerâmicas contendo 50% de sólidos em volume e 20% de amido de milho e 10% de amido de batata, respectivamente.

Na Figura 4.10 nota-se a perda de massa na cerâmica chega a 16% em 700°C, valor que se aproxima do observado na Tabela 4.3. Destaca-se também nas Figuras 4.10 e 4.11 que as curvas são similares as obtidas nas análises termogravimétricas dos amidos (Figuras 4.1 e 4.2), demonstrando não existir mudanças significativas com relação a perda de massa do amido, durante o aquecimento, quando adicionado a cerâmica.

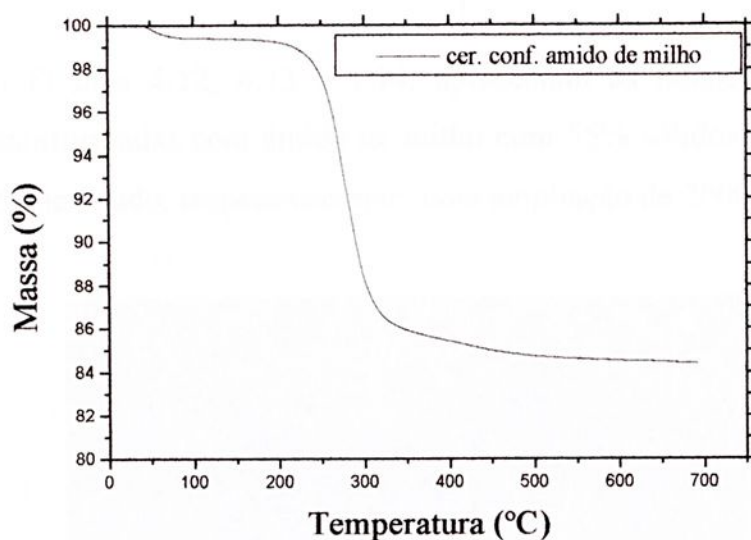


FIGURA 4.10 – Análise Termogravimétrica da cerâmica conformada com 50% de sólidos, em volume, e 20% amido de milho

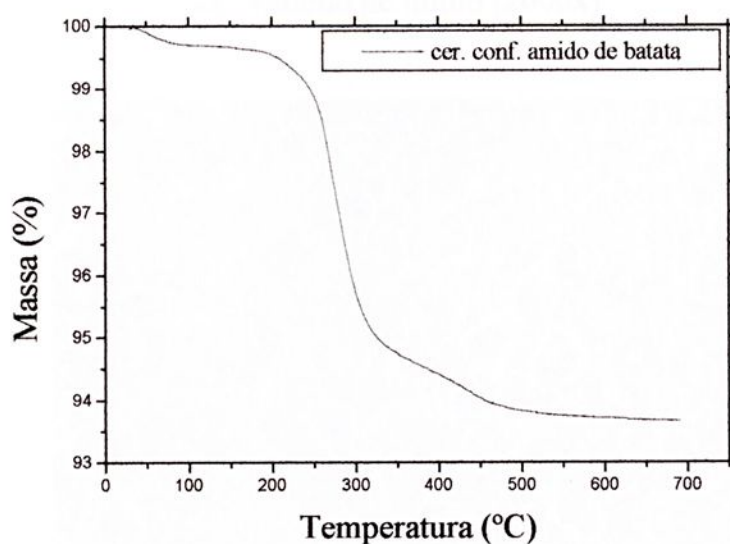


FIGURA 4.11– Análise Termogravimétrica da cerâmica conformada com 50% de sólidos, em volume, e 10% amido de batata

4.2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 4.12, 4.13 e 4.14, apresentam as imagens obtidas das cerâmicas conformadas com amido de milho com 55% sólidos, em volume, e 20,30 e 40% de amido, respectivamente, com ampliação de 2000 vezes.

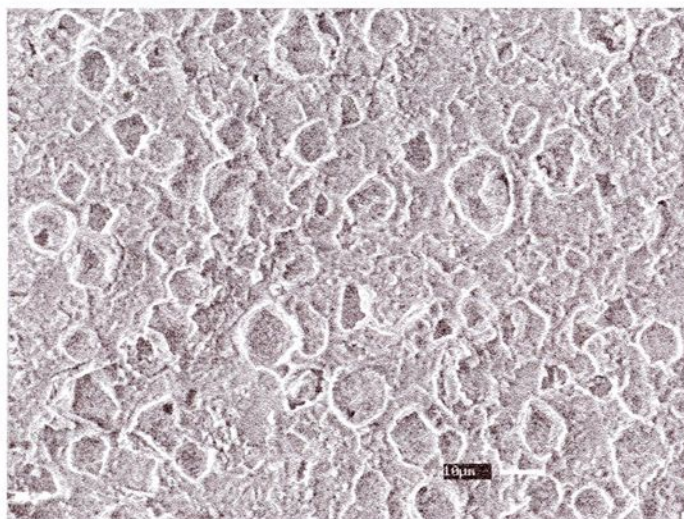


FIGURA 4.12 – Imagem MEV cerâmica com 55% de sólidos, em volume, e 20% amido de milho (2000x)

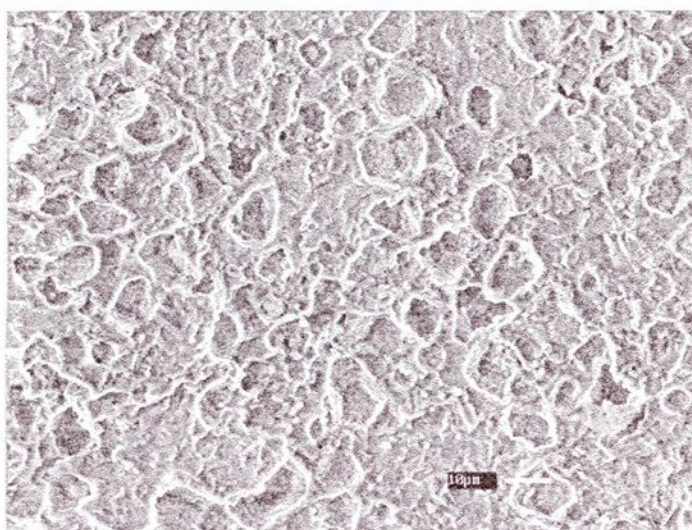


FIGURA 4.13 – Imagem MEV cerâmica com 55% de sólidos, em volume, e 30% amido de milho (2000x)

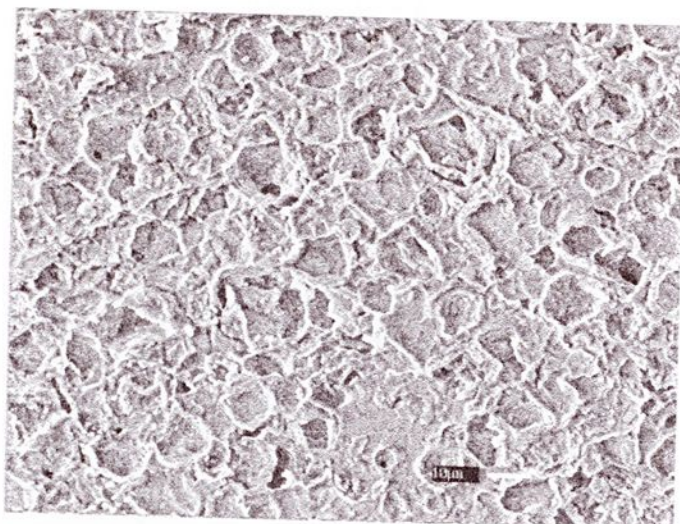


FIGURA 4.14 – Imagem MEV cerâmica com 55% de sólidos, em volume, e 40% amido de milho (2000x)

As Figuras 4.15, 4.16 e 4.17, apresentam as imagens obtidas das cerâmicas conformadas com amido de batata com 55% sólidos e 20,40 e 60% de amido, respectivamente, com ampliação de 1000 vezes.

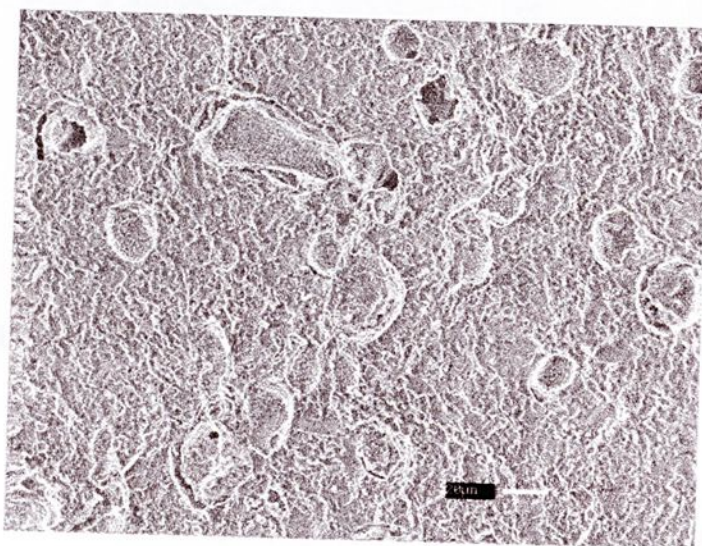


FIGURA 4.15 – Imagem MEV cerâmica 55% de sólidos, em volume, e 20% amido de batata (1000x)

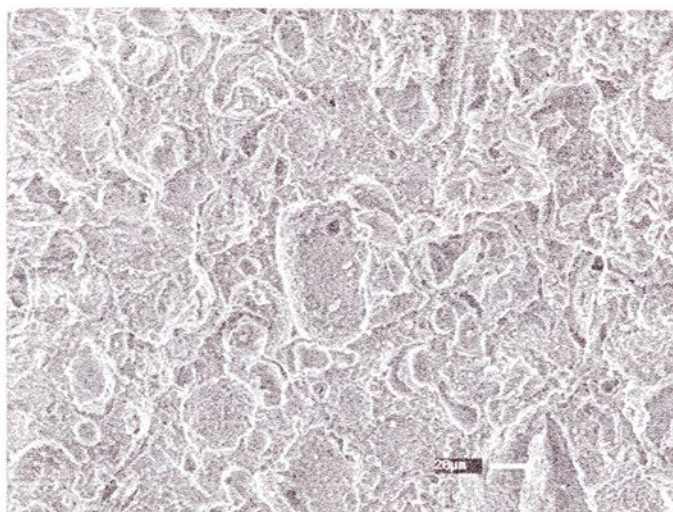


FIGURA 4.16 – Imagem MEV cerâmica com 55% de sólidos, em volume, e 40% amido de batata (1000x)

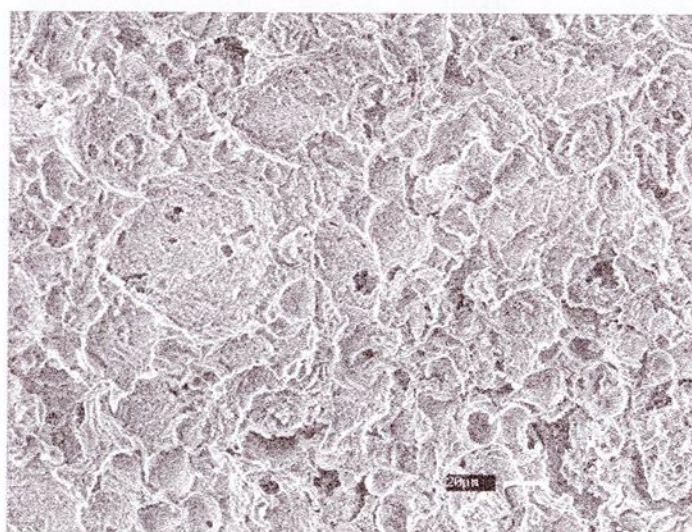


FIGURA 4.17 – Imagem MEV cerâmica com 55% de sólidos, em volume, e 60% amido de batata (1000x)

É possível se observar que com o aumento da quantidade de amidos surge um número maior de poros. Além disto, nota-se também que existem poros interligados e que o número destes também aumenta com a maior quantidade de amido, isto pode ser visto pela Figuras 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22, onde se têm, respectivamente as imagens obtidas das cerâmicas conformadas com 60% de sólidos em volume e 20% de amido de milho, com

ampliação de 2000 e 5000 vezes, respectivamente, 60% de sólidos e 30% de amido de batata, com ampliação de 1000 e 5000 vezes, respectivamente, e 55% de sólidos e 60% de amido de batata, com ampliação de 5000 vezes.

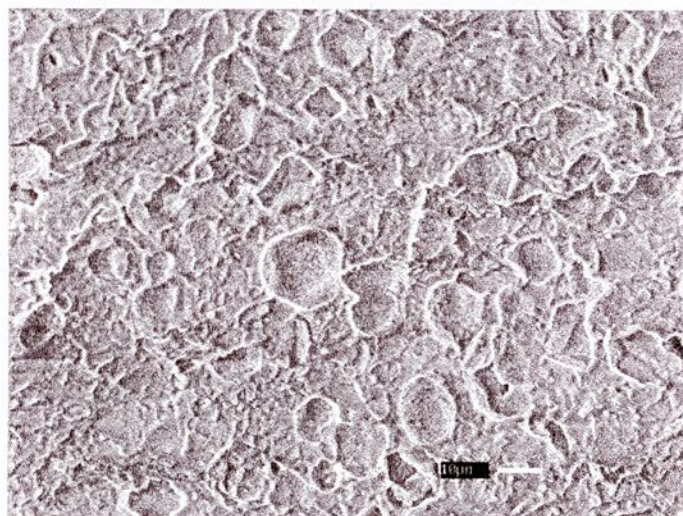


FIGURA 4.18 – Imagem MEV cerâmica com 60% de sólidos, em volume, e 20% amido milho (2000 x)

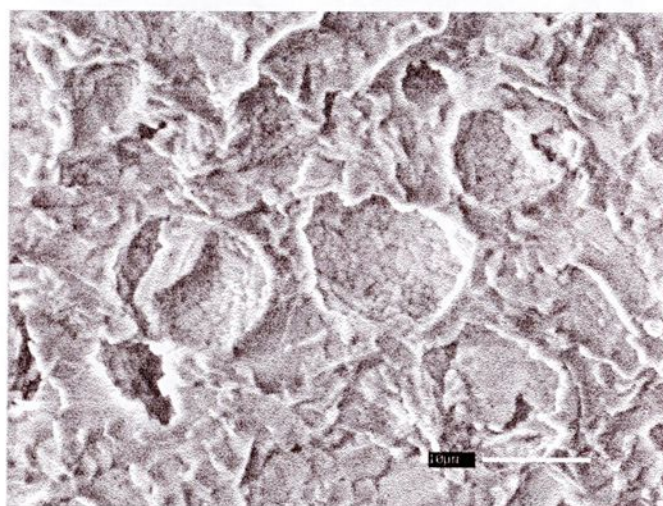


FIGURA 4.19 – Imagem MEV cerâmica com 60% de sólidos, em volume, e 20% amido de milho (5000 x)

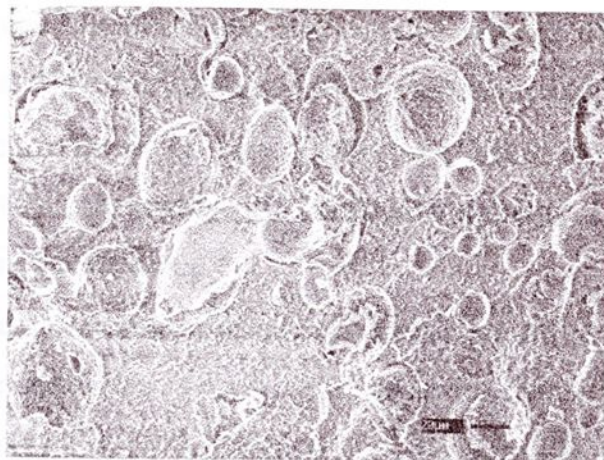


FIGURA 4.20 – Imagem MEV cerâmica com 60% de sólidos, em volume, e 30% amido de batata (1000 x)

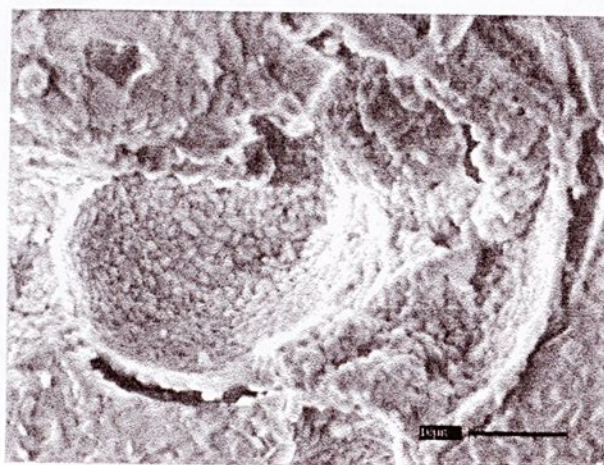


FIGURA 4.21 – Imagem MEV cerâmica com 60% de sólidos, em volume, e 30% amido de batata (5000 x)

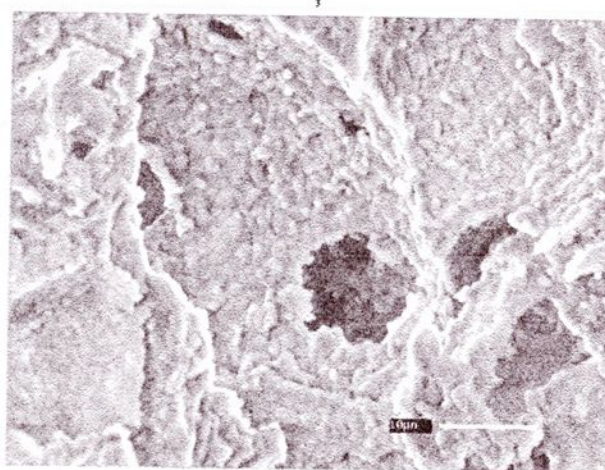


FIGURA 4.22 – Imagem MEV cerâmica com 55% de sólidos, em volume, e 60% amido de batata (5000 x)

As imagens obtidas foram processadas através do Image-Pro Plus, com o módulo Materials Pro Analyzer 3.1, inicialmente fazendo a equalização do histograma, de forma linear, para ajustar o contraste, depois aplicando um filtro mediana (3x3), para atenuar os ruídos. Finalmente, a limiarização para segmentação dos níveis de cinza.

Para a melhor separação dos poros vizinhos usou-se um operador para a separação (watershed). Na Figura 4.23a apresentada-se a imagem obtida da cerâmica conformada com 50% sólidos e 20% de amido de milho e na Figura 4.23b a imagem após o tratamento citado.

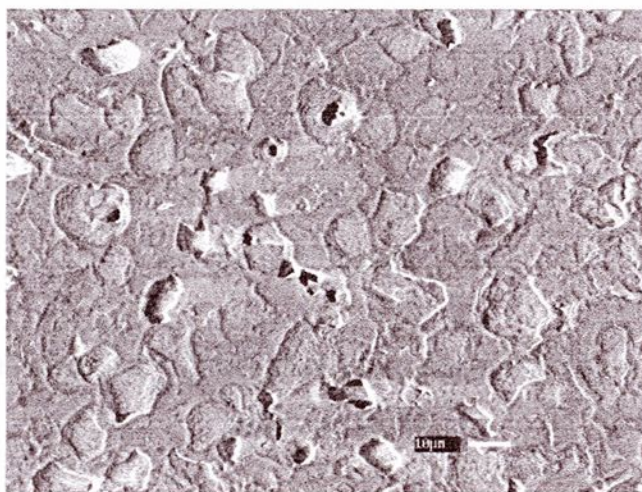


FIGURA 4.23a - Imagem MEV cerâmica com 50% de sólidos, em volume, e 20% amido de milho (2000 x)

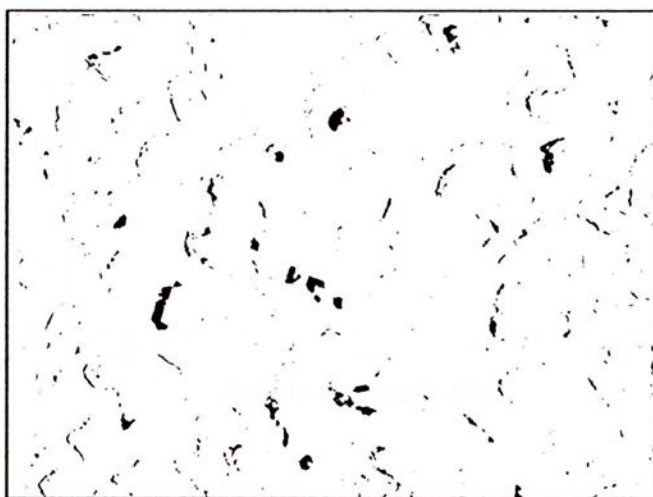


FIGURA 4.23b – Imagem após o tratamento

Os gráficos com os valores do tamanho (comprimento) médio dos poros estão apresentados nas Figuras 4.24a e 4.24b, e a razão de aspecto estão apresentados nas Figuras 4.25a e 4.25b, para as cerâmicas conformadas com amidos de milho e de batata, respectivamente (Campos et al, 2001a).

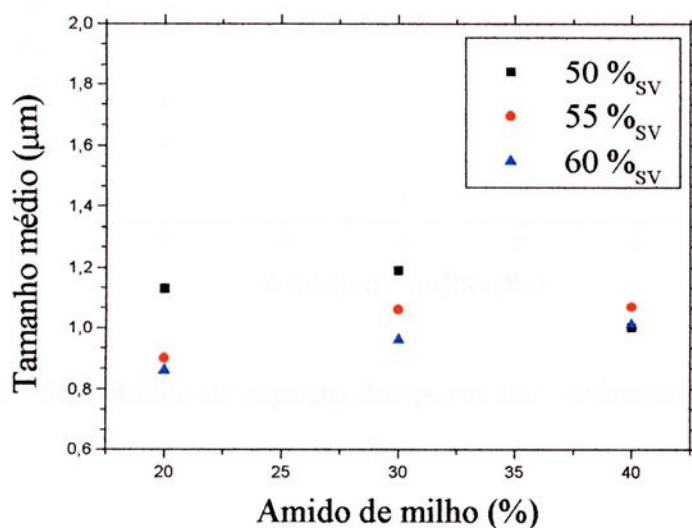


FIGURA 4.24a – Tamanho médio dos poros das cerâmicas conformadas com amido de milho

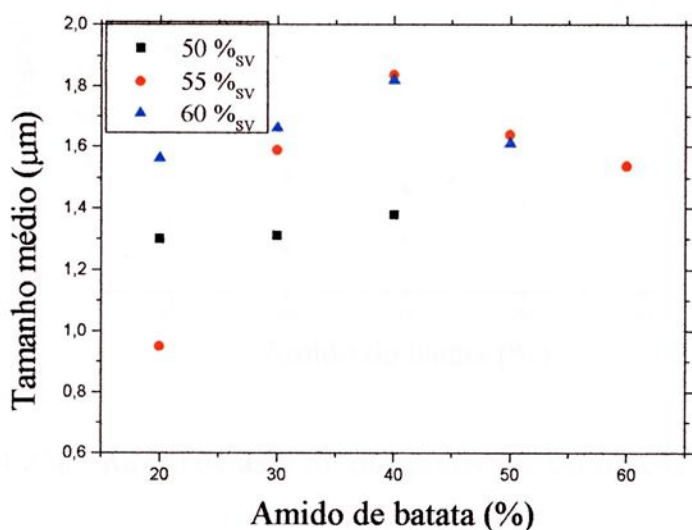


FIGURA 4.24b – Tamanho médio dos poros das cerâmicas conformadas com amido de batata

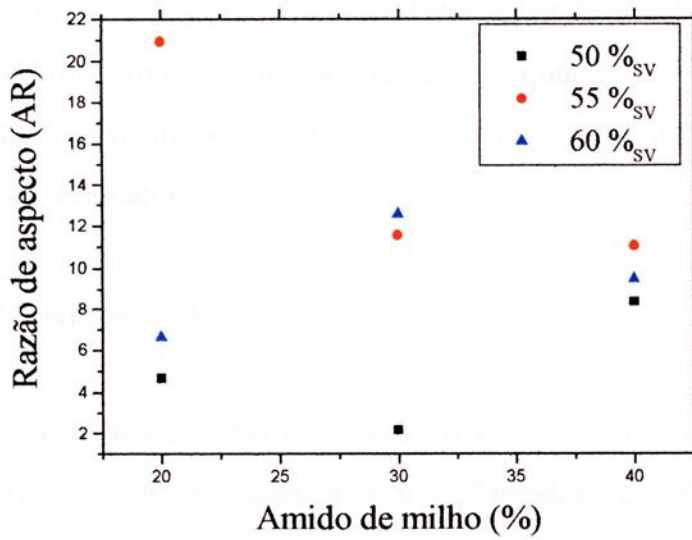


FIGURA 4.25a – Razão de aspecto dos poros das cerâmicas com amido de milho

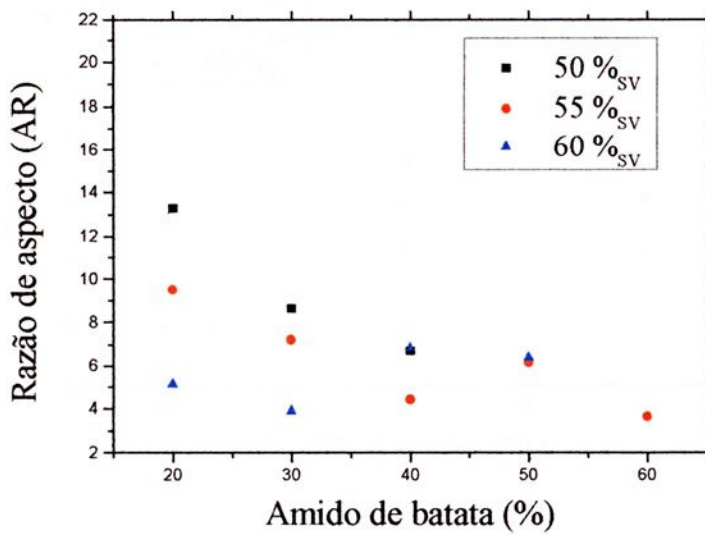


FIGURA 4.25b – Razão de aspecto dos poros das cerâmicas com amido de batata

Observa-se que o tamanho médio 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 disto, em, média, os poros obtidos com amido de batata são maiores.

4.2.5 – Rugosidade

Dos resultados obtidos o parâmetro Ra é o que apresentou menor desvio padrão em média, as Figuras 4.26 e 4.27 mostram os valores de Ra para as cerâmicas conformadas com amido de milho e de batata, respectivamente. O parâmetro Rt, apresentados nas Figuras 4.28 e 4.29, foi o que apresentou o maior desvio padrão e maior variação entre os valores obtidos.

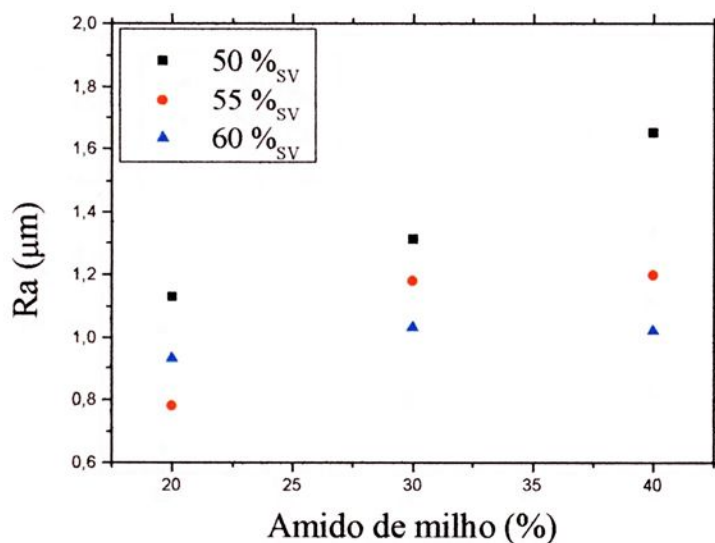


FIGURA 4.26 – Parâmetro Ra para cerâmicas conformadas com amido de milho

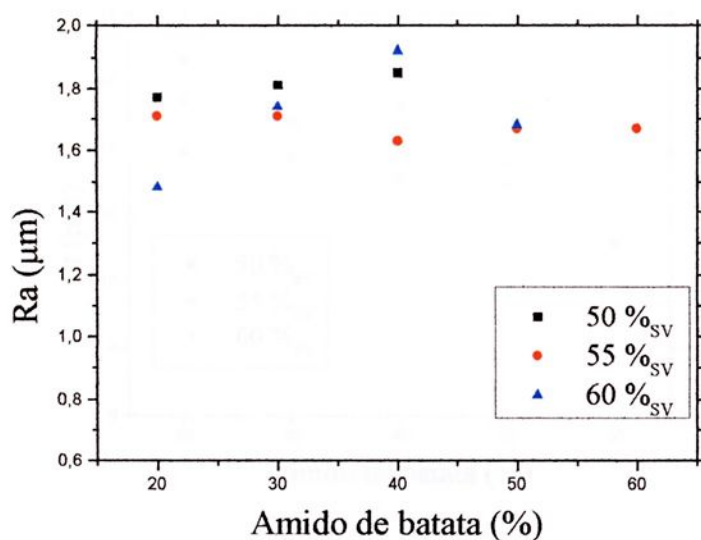


FIGURA 4.27 – Parâmetro R_a para cerâmicas conformadas com amido de batata

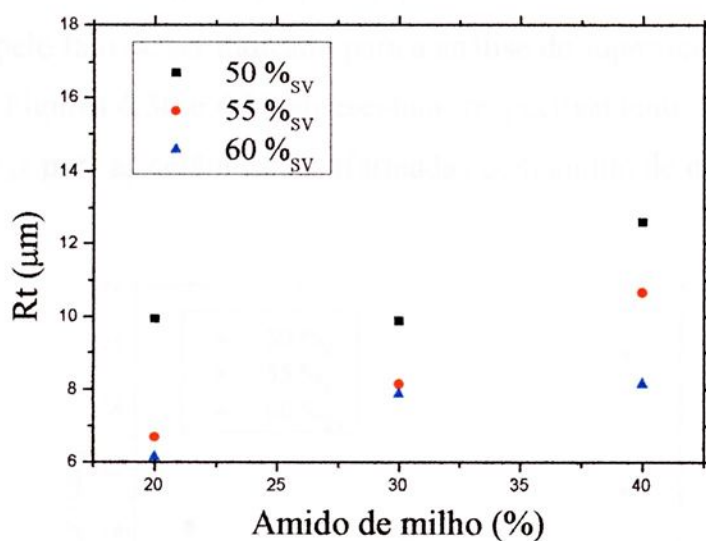


FIGURA 4.28 – Parâmetro R_t para cerâmicas conformadas com amido de milho

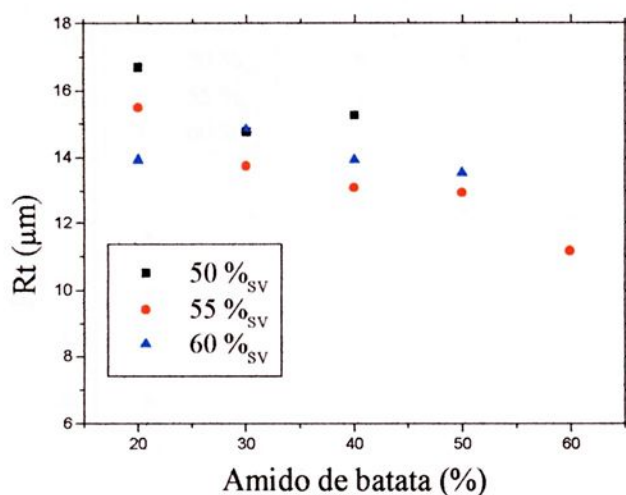


FIGURA 4.29 – Parâmetro R_t para cerâmicas conformadas com amido de batata

O parâmetro R_{3Z} mostrou-se extremamente interessante, além de apresentar um desvio muito pequeno, próximo do R_a , conduz a resultados confiáveis, pelo fato de ser indicado para a análise de superfícies porosas.

As Figuras 4.30 e 4.31 apresentam, respectivamente, os resultados do parâmetro R_{3Z} para as cerâmicas conformadas com amido de milho e de batata.

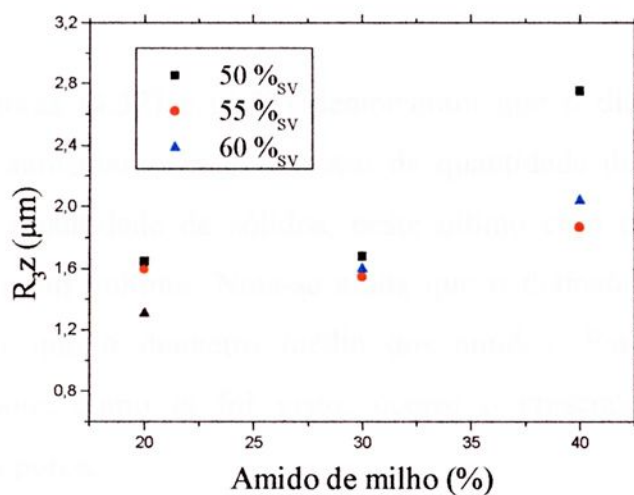


FIGURA 4.30 – Parâmetro R_{3Z} para cerâmicas conformadas com amido de milho

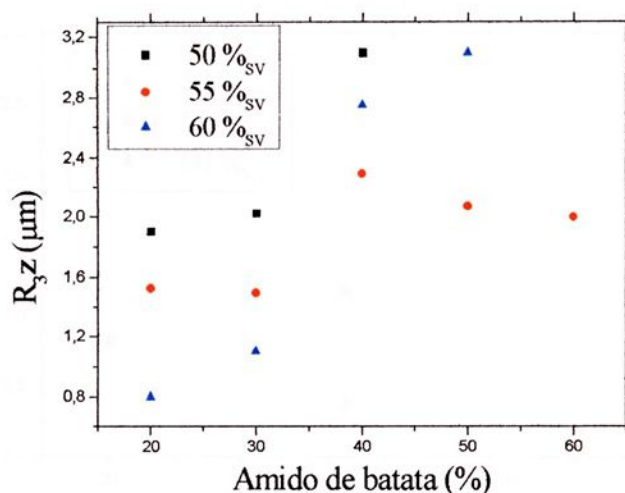


FIGURA 4.31 – Parâmetro R_3Z para cerâmicas conformadas com amido de batata

Os resultados obtidos demonstram que existe um aumento na rugosidade superficial com o aumento da quantidade de amido, isto é esperado devido ao aumento na porosidade. Provocado pela maior eliminação de amido na superfície das peças.

4.2.6 – Porosidade

As Figuras (4.32) e (4.33) demonstram que o diâmetro médio dos poros tende a aumentar com o aumento da quantidade de amidos e com a diminuição da quantidade de sólidos, neste último caso considerando 50 e 55% de sólidos em volume. Nota-se ainda que o diâmetro médio final dos poros é menor que o diâmetro médio dos amidos. Este fato se deve à sinterização, onde como já foi visto, ocorre o crescimento dos grãos e diminuição dos poros.

Estes resultados reforçam as informações já obtidas pela microscopia eletrônica, apesar de tratar de uma análise qualitativa e pela análise da rugosidade (Campos et al, 2001a).

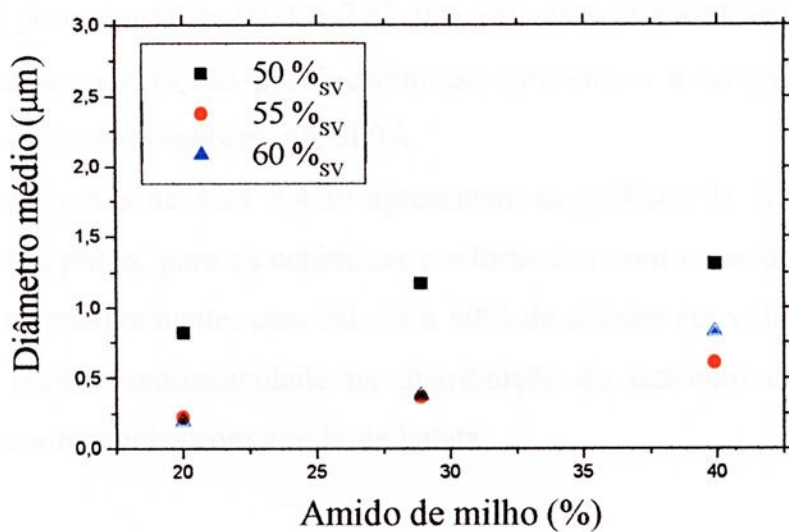


FIGURA 4.32 – Diâmetro médio dos poros das cerâmicas conformadas com amido de milho

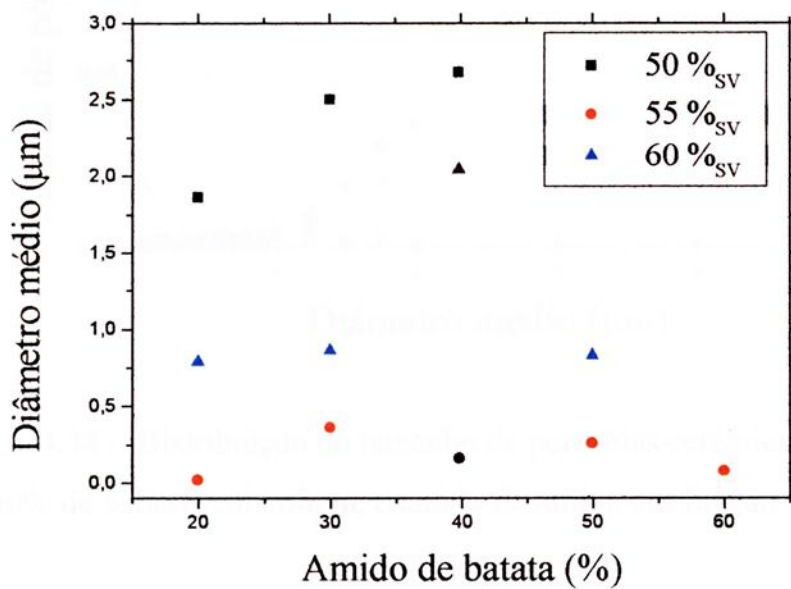


FIGURA 4.33 – Diâmetro médio dos poros das cerâmicas conformadas com amido de batata

Os resultados da porosimetria de mercúrio mostraram que o diâmetro médio dos poros varia de 0,02 a 2,67 μm , ou seja, de acordo com Gregg & Sing (1982) a maioria das peças cerâmicas apresentam macroporos, ou seja poros com diâmetros maiores que 500Å.

As Figuras de 4.34 a 4.39 apresentam os gráficos da distribuição do tamanhos dos poros, para as cerâmicas conformadas com o amido de milho e de batata, respectivamente, com 50, 55 e 60% de sólidos em volume, onde se destaca a maior homogeneidade na distribuição do tamanho dos poros da cerâmicas conformadas com amido de batata.

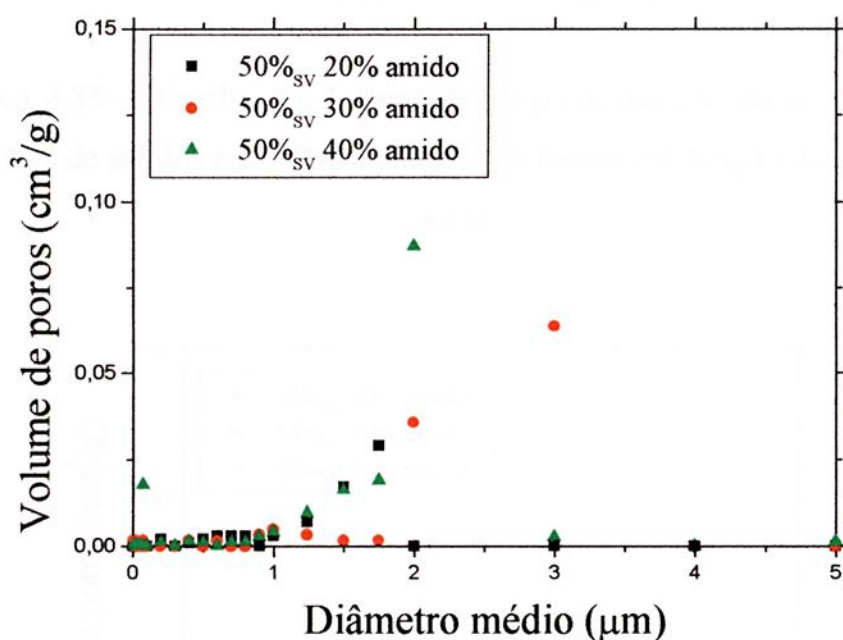


FIGURA 4.34 – Distribuição do tamanho de poros das cerâmicas conformadas com 50% de sólidos em volume e amido de milho, em função do volume de poros

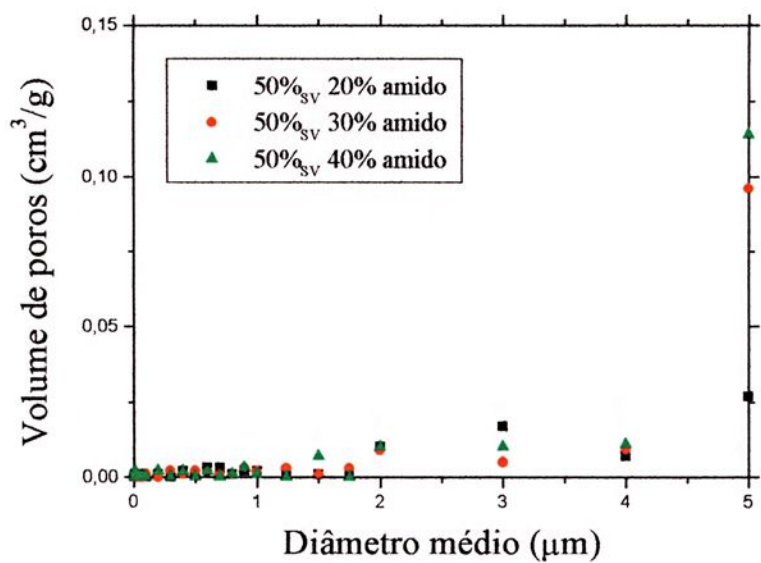


FIGURA 4.35 – Distribuição do tamanho de poros das cerâmicas conformadas com 50% de sólidos em volume e amido de batata, em função do volume de poros

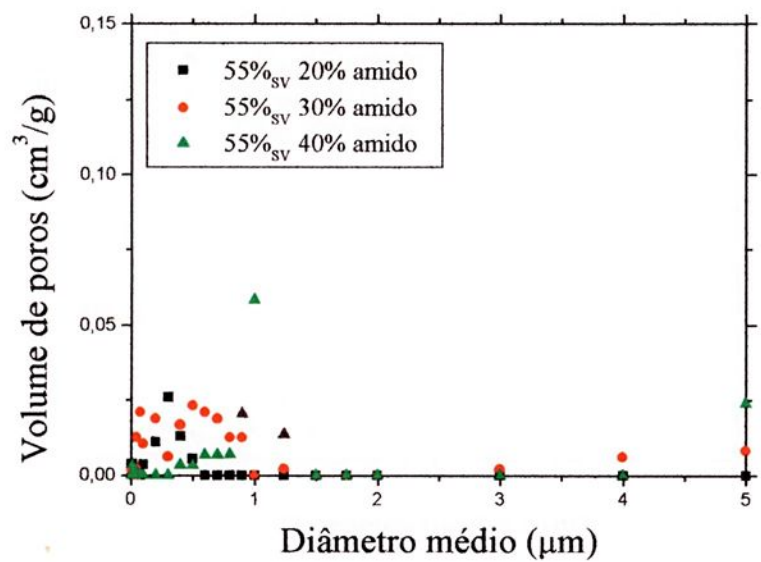


FIGURA 4.36 – Distribuição do tamanho de poros das cerâmicas conformadas com 55% de sólidos em volume e amido de milho, em função do volume de poros

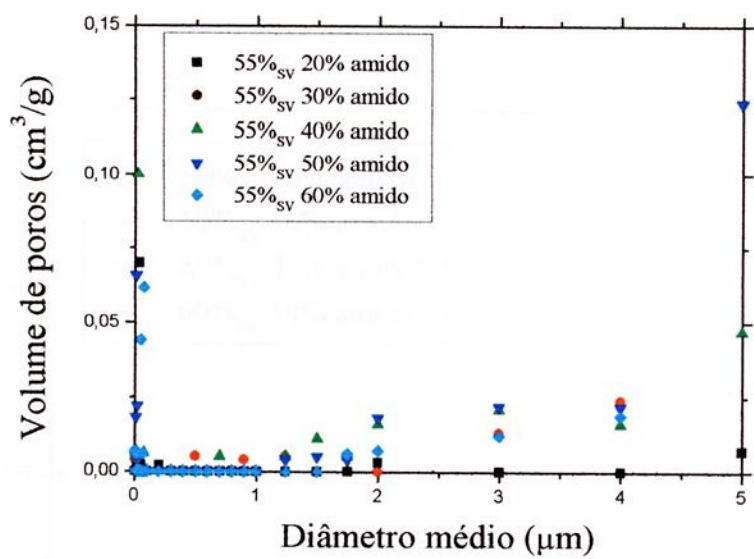


FIGURA 4.37 – Distribuição do tamanho de poros das cerâmicas conformadas com 55% de sólidos em volume e amido de batata, em função do volume de poros

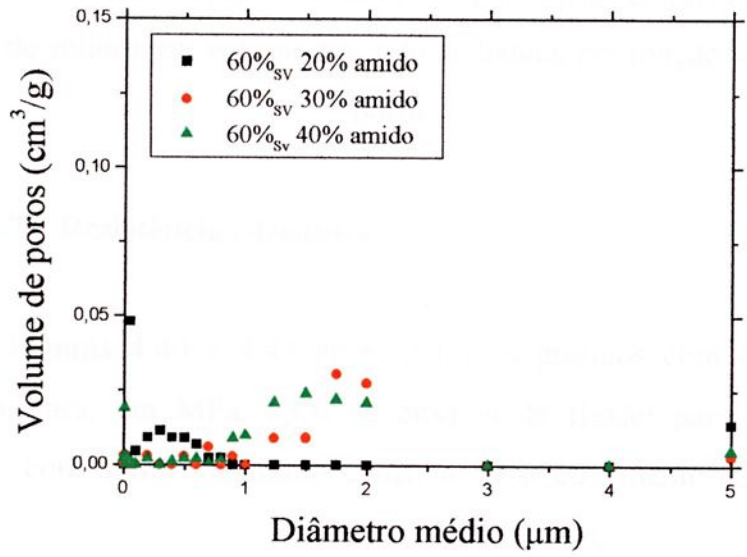


FIGURA 4.38 – Distribuição do tamanho de poros das cerâmicas conformadas com 60% de sólidos em volume e amido de milho, em função do volume de poros

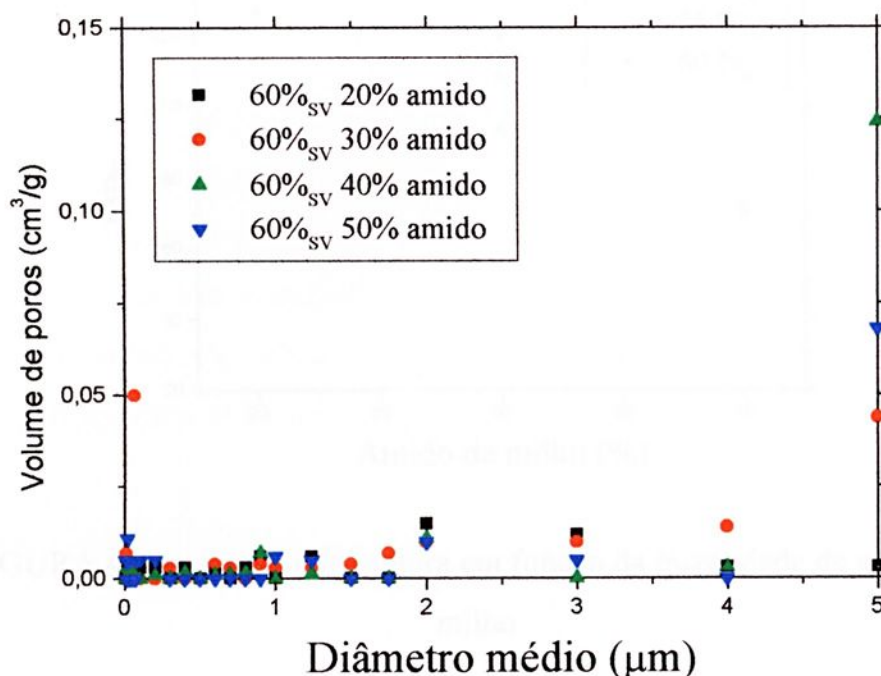


FIGURA 4.39 – Distribuição do tamanho de poros das cerâmicas conformadas com 60% de sólidos em volume e amido de batata, em função do volume de poros

4.2.7 – Resistência Mecânica

As Figuras 4.40 e 4.41 apresentam os gráficos com os valores da tensão de ruptura, em MPa, após os ensaios de flexão para as cerâmicas conformadas com amido de milho e batata, respectivamente (Campos et al, 2001a).

A tensão de ruptura diminui com o aumento da quantidade de amido, ou seja diminui com o aumento da porosidade, sendo que, em média as cerâmicas conformadas com amido de milho apresentaram uma tensão de ruptura maior.

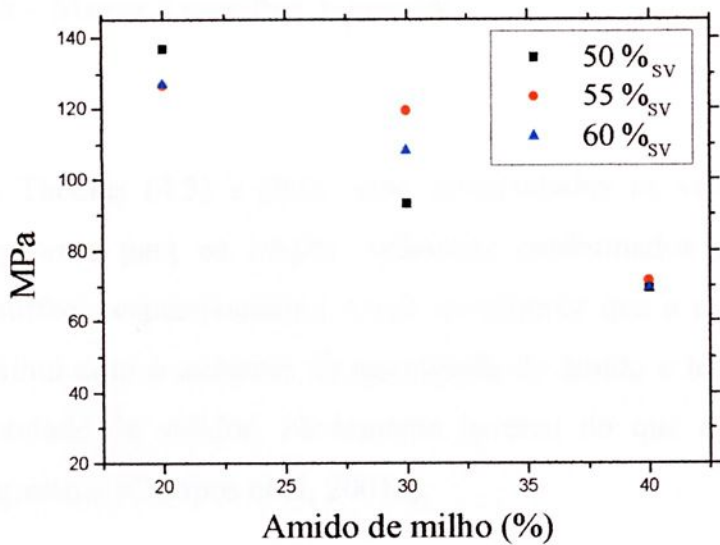


FIGURA 4.40 – Tensão de ruptura em função da quantidade de amido de milho

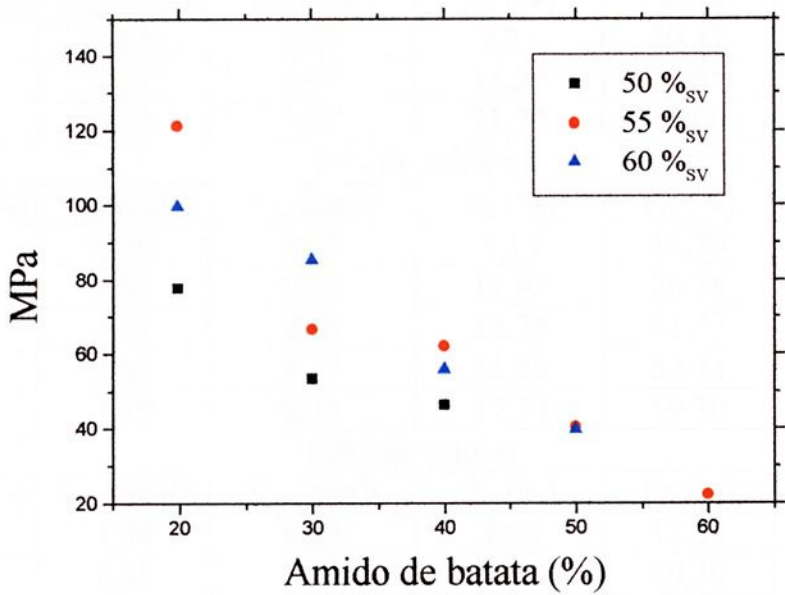


FIGURA 4.41 – Tensão de ruptura em função da quantidade de amido de batata

4.2.8 – Massa Específica Aparente

Nas Tabelas (4.5) e (4.6) estão apresentados os valores da massa específica aparente para os corpos cerâmicos conformados com amido de batata e de milho, respectivamente. Onde se observa que a massa específica aparente diminui com o aumento da quantidade de amido e tende a aumentar com a quantidade de sólidos, obviamente inverso do que acontece com a porosidade aparente (Campos et al, 2001a).

TABELA 4.5 – Massa específica aparente, para corpos conformados com amido de batata

Amido de batata					
50% de sólidos					
Amido (%)	$V_{ext} (cm^3)$	$V_{ab} (cm^3)$	$A_a (%)$	$Pa (%)$	$m_{ca} (g/cm^3)$
20	2,45	0,50	7,33	20,31	2,77
30	2,57	0,92	15,34	35,95	2,34
40	2,29	1,03	21,73	45,00	2,07
55% de sólidos					
Amido (%)	$V_{ext} (cm^3)$	$V_{ab} (cm^3)$	$A_a (%)$	$Pa (%)$	$m_{ca} (g/cm^3)$
20	0,49	0,07	5,15	14,75	2,87
30	2,45	0,69	11,03	28,28	2,56
40	1,67	0,69	18,76	41,27	2,20
50	2,61	1,37	28,56	52,44	1,84
60	1,19	0,71	37,73	59,30	1,57
60% de sólidos					
Amido (%)	$V_{ext} (cm^3)$	$V_{ab} (cm^3)$	$A_a (%)$	$Pa (%)$	$m_{ca} (g/cm^3)$
20	3,08	0,44	4,94	14,35	2,90
30	2,43	0,71	11,62	29,39	2,53
40	2,58	1,07	18,97	41,57	2,19
50	2,61	1,32	26,49	50,62	1,91

TABELA 4.6 – Massa específica aparente, para corpos conformados com amido de milho

Amido de milho					
50% de sólidos					
Amido (%)	$V_{ext} (cm^3)$	$V_{ab} (cm^3)$	$A_a (%)$	Pa (%)	$m_{ca} (g/cm^3)$
20	1,58	0,36	7,65	22,51	2,94
30	1,59	0,39	9,75	24,66	2,53
40	1,34	0,40	12,78	30,24	2,37
55% de sólidos					
Amido (%)	$V_{ext} (cm^3)$	$V_{ab} (cm^3)$	$A_a (%)$	Pa (%)	$m_{ca} (g/cm^3)$
20	2,57	0,30	3,79	11,61	3,06
30	2,06	0,33	5,81	15,78	2,71
40	2,02	0,48	9,85	23,88	2,42
60% de sólidos					
Amido (%)	$V_{ext} (cm^3)$	$V_{ab} (cm^3)$	$A_a (%)$	Pa (%)	$m_{ca} (g/cm^3)$
20	2,45	0,29	3,98	11,90	2,99
30	2,66	0,54	7,63	20,28	2,66
40	2,35	0,55	9,49	23,47	2,47

As Figuras 4.42 e 4.43 mostram os gráficos com os valores determinados da massa específica relativa para as cerâmicas conformadas com amidos de milho e de batata, respectivamente. Demonstrando que a massa específica aparente diminui com o aumento da quantidade de amido.

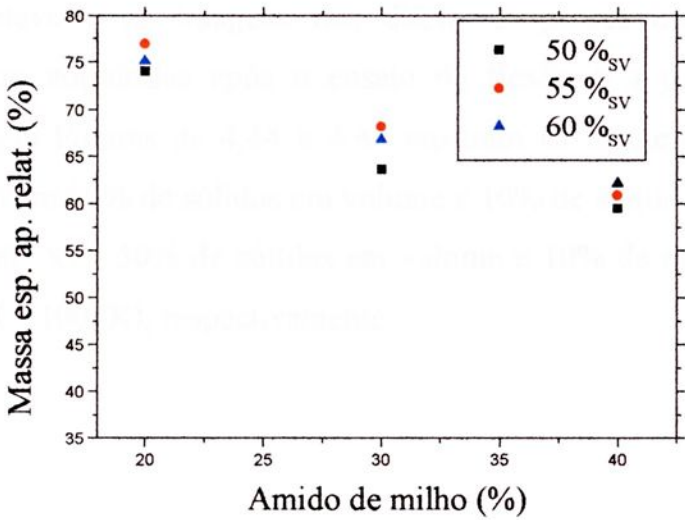


FIGURA 4.42 – Massa específica relativa das cerâmicas com amido de milho

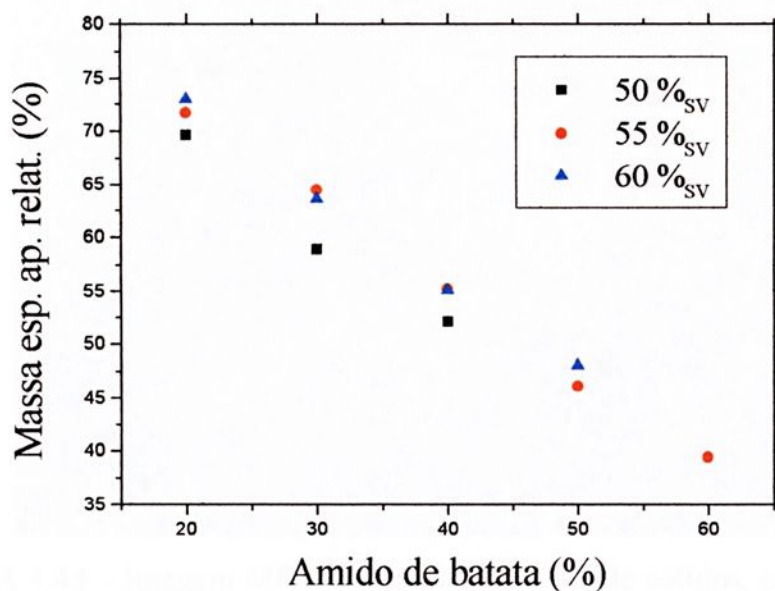


FIGURA 4.43 – Massa específica relativa das cerâmicas com amido de batata

4.3 - Análise das Cerâmicas Densas

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Rugosidade

Novamente utilizando-se do microscópio eletrônico de varredura LEO 435 VPi, obteve-se as imagens dos diferentes processamentos, todas as imagens foram adquiridas após o ensaio de flexão e a partir de elétrons secundários. As Figuras de 4.44 a 4.47 mostram as imagens das cerâmicas conformadas com 50% de sólidos em volume e 10% de amido de milho a 1600 e 1650°C (2000 x) e 50% de sólidos em volume e 10% de amido de batata a 1600 e 1650°C (1000X), respectivamente.

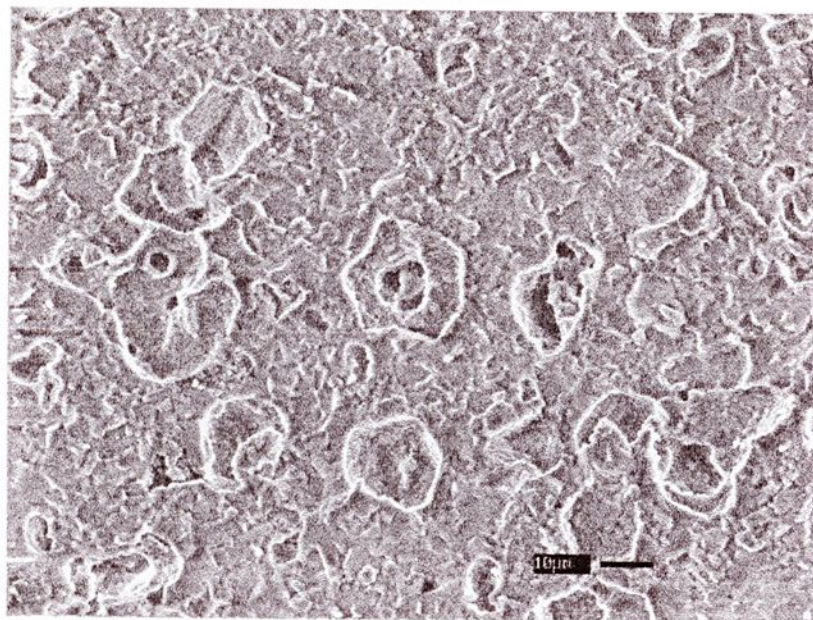


FIGURA 4.44 – Imagem MEV cerâmica com 50% de sólidos, em volume, e 10% amido de milho - 1600°C (2000x)

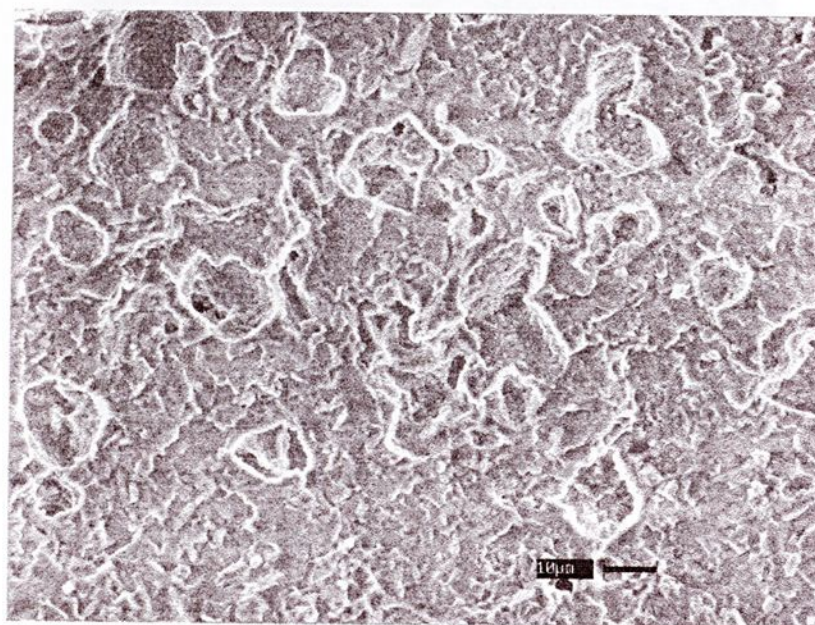


FIGURA 4.45 – Imagem MEV cerâmica com 50% de sólidos, em volume, e 10% amido de milho - 1650°C (2000x)

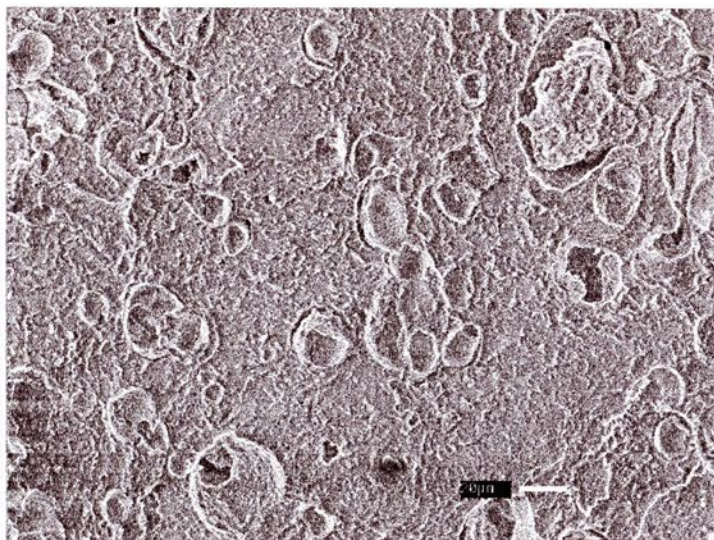


FIGURA 4.46 – Imagem MEV cerâmica com 50% de sólidos, em volume, e 10% amido de batata - 1600°C (1000x)

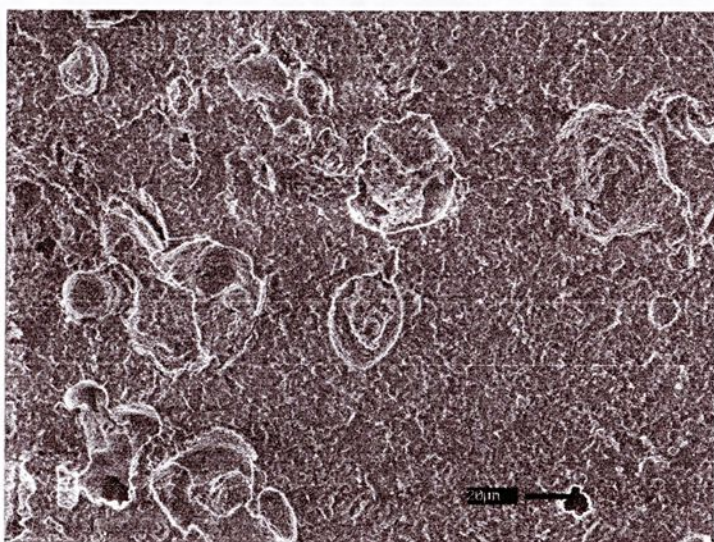


FIGURA 4.47 – Imagem MEV cerâmica com 50% de sólidos, em volume e 10% amido de batata - 1650°C (1000x)

A Figura 4.48 apresenta a imagem obtida da cerâmica conformada com 58% de sólidos em volume e 5% de amido de milho, que equivale a 84,19% de sólidos em massa, após o lixamento, o polimento e o ataque térmico a 1450°C, por 5min. A Figura 4.49 mostra a imagem obtida da cerâmica A-1000 prensada uniaxialmente, após lixamento, polimento e ataque térmico a

1450°C, por 5 min. Destacando nas Figuras as diferenças na morfologia dos grãos, com uma densificação na cerâmica conformada com amido.

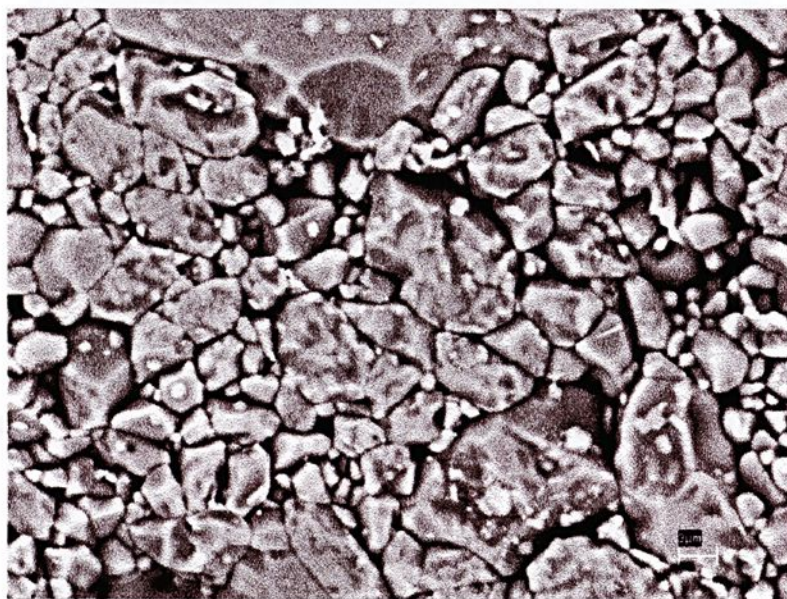


FIGURA 4.48 – Imagem MEV cerâmica com 58% de sólidos, em volume e 5% de amido de milho, após ataque térmico

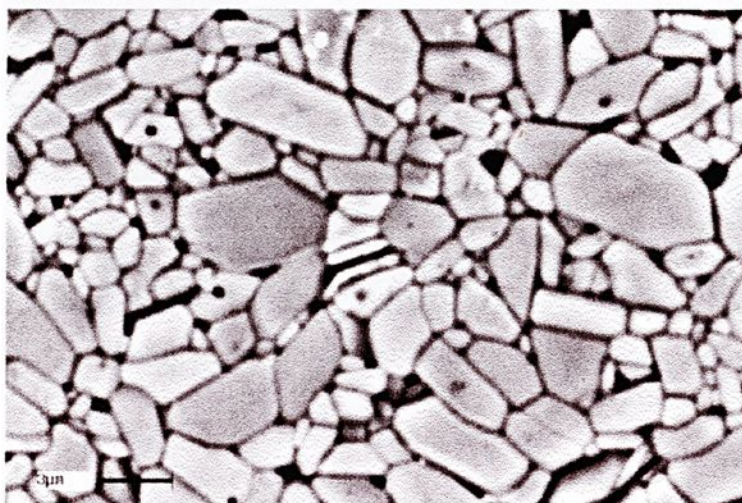


FIGURA 4.49 – Imagem MEV cerâmica A-1000 prensada uniaxialmente, após ataque térmico

As Figuras 4.50 e 4.51 mostram as imagens obtidas das cerâmicas conformadas por colagem (1000 x) e prensagem (2000 x) a 1650°C.

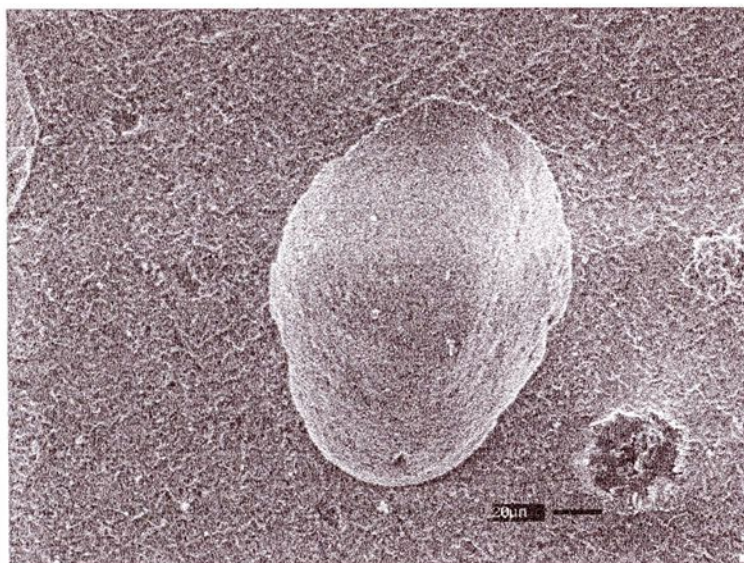


FIGURA 4.50 – Imagem MEV cerâmica obtida por colagem - 1650 °C (1000x)

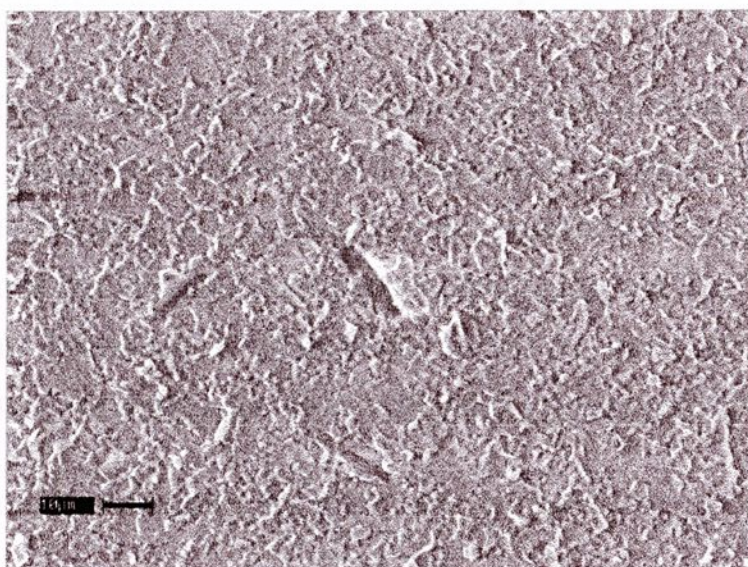


FIGURA 4.51 – Imagem MEV cerâmica obtida por prensagem - 1650 °C
(2000x)

Fez-se uma análise semi - quantitativa das imagens obtidas, utilizando para o processamento, os mesmos softwares (Image Pro Plus, com o módulo Material Pro Analyzer 3.1), similar ao que já foi feito anteriormente. A Figura 4.52 apresenta os gráficos com os valores para o tamanho médio dos poros para as diversas formas de processamento.

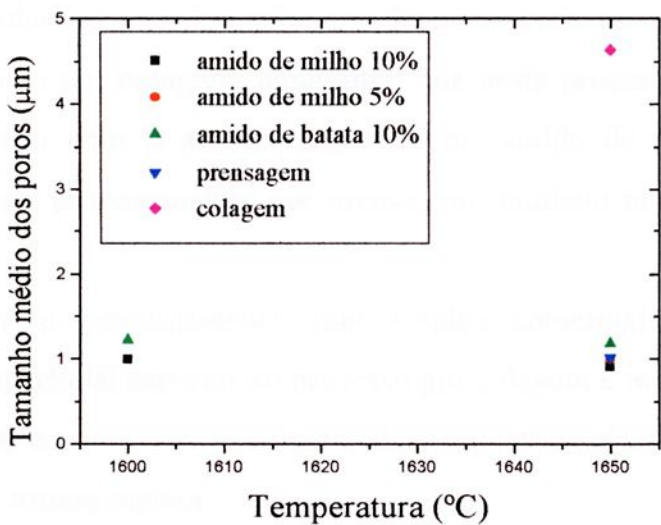


FIGURA 4.52 – Tamanho médio dos poros para diferentes processos

Após o processamento das imagens os resultados demostraram que o aumento de temperatura produz uma diminuição no tamanho dos poros, nas cerâmicas conformadas com amidos. O maior comprimento médio dos poros foi detectado nas cerâmicas obtidas por colagem (Campos et al, 2001b).

Para determinar a **rugosidade** todos os parâmetros analisados anteriormente, novamente estão sendo utilizados, e apresentados na Tabela 4.7.

TABELA 4.7 – Resultados dos parâmetros de rugosidade para os diversos processos

Cerâmicas conformadas por/ com:	Ra (µm)	R3z (µm)	Rt (µm)
10% amido de batata a 1600°C	2,86	3,98	19,13
10% amido de batata a 1650°C	2,07	3,22	15,87
10% amido de milho a 1600°C	2,40	3,20	18,12
10% amido de milho a 1650°C	1,82	2,77	12,18
5% amido de milho a 1650°C	1,19	3,02	11,65
Colagem a 1650°C	3,14	3,40	21,34
Prensagem a 1650°C	1,19	1,60	9,35

Os resultados demonstram que o acabamento superficial mais irregular, considerando os três parâmetros foi encontrado nas cerâmicas obtidas pela conformação por colagem, lembrando que neste processo a superfície se define de acordo com o acabamento final do molde de gesso. O melhor resultado está no processamento por prensagem, também nos três parâmetros medidos.

Porém, o processamento com amidos comerciais apresentou um acabamento superficial superior ao processo por colagem e inferior ao processo por prensagem, e mais com o aumento da temperatura de sinterização o seu acabamento se tornou melhor.

4.3.2 - Massa Específica Aparente e Porosidade

Repetindo o processo que foi realizado anteriormente, obteve-se a Tabela (4.8), onde se verifica que para as amostras com amido de milho e de batata, a porosidade aparente, o volume de poros abertos e a absorção de água diminui com o aumento da temperatura de sinterização.

TABELA 4.8 – Resultados comparativos para a massa específica aparente

Cerâmicas conformadas com/por:	Absorção de água (%)	Porosidade aparente (%)	Massa específica aparente (g/cm ³)	Massa específica relativa (%)
10% amido de batata a 1600°C	14,004	33,560	2,539	63,79
10% amido de batata a 1650°C	5,825	18,180	3,121	78,42
10% amido de milho a 1600°C	5,881	18,353	3,121	78,42
10% amido de milho a 1650°C	0,148	0,491	3,321	83,44
5% amido de milho a 1650°C	0,118	0,444	3,482	87,49
Colagem a 1650°C	0,169	0,620	3,721	93,49
Prensagem a 1650°C	0,082	0,322	3,908	98,19

As massas específicas aparentes mostram um aumento considerável com o aumento da temperatura de sinterização, tanto para as cerâmicas conformadas com amido de milho, quanto conformadas com amido de batata.

Quando das conformações das cerâmicas com 58% de sólidos em volume, que equivale a 84,19% de massa em sólidos, foram confeccionadas peças em forma de discos com 20 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Estas peças apresentaram uma absorção de água igual a 0,114%, porosidade aparente igual a 0,431% e massa específica 3,779 g/cm³, ou seja uma massa específica aparente relativa igual a 94,95%, da massa específica teórica.

A Figura 4.53 apresenta o gráfico com a massa específica relativa, em relação a massa específica teórica (3,98 g/cm³), determinada para os diferentes processos estudados. O maior valor para a massa específica relativa foi encontrado nas cerâmicas conformadas por prensagem e o menor valor se verificou nas cerâmicas conformadas com amido de batata a 1600°C.

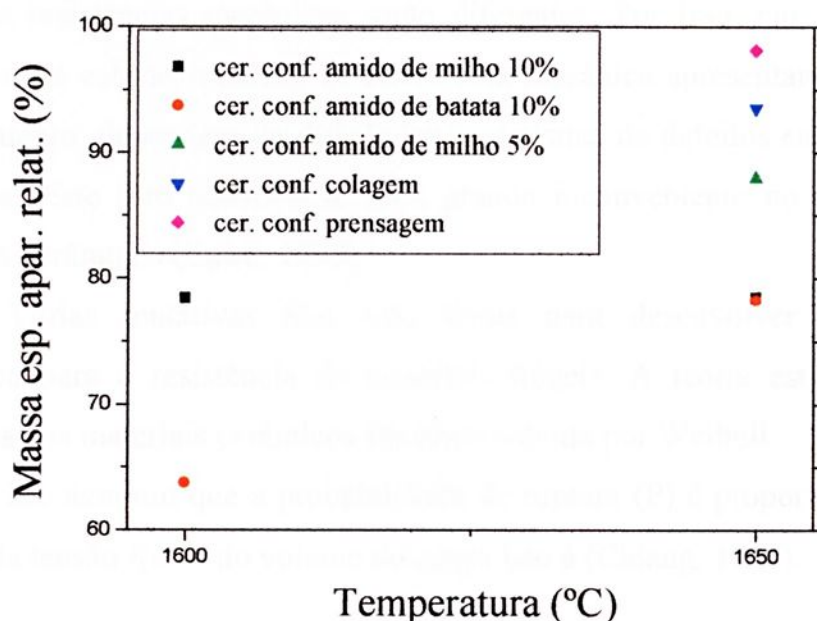


FIGURA 4.53 – Massa específica aparente para os diferentes processos.

Os resultados da **Porosimetria de mercúrio** mostram que as cerâmicas conformadas com 10% amido de milho e 10% de amido de batata, ambas sinterizadas a 1650°C, apresentaram diâmetro médio dos poros igual a 0,65 e 1,31 μm , respectivamente. As cerâmicas obtidas por prensagem e colagem, sinterizadas a 1650°C, apresentaram porosidade, praticamente, zero. Mesmo valor obtido pelas cerâmicas conformadas com 5% de amido de milho, sinterizadas a 1650°C.

4.3.3 - Resistência Mecânica – Determinação do Módulo de Weibull

Para a determinação da resistência mecânica novamente se fez uso do ensaio de flexão de 3 pontos, porém desta vez para cada tipo de processamento ensaiou-se no mínimo 30 corpos cerâmicos.

Como dificilmente em amostras diferentes do mesmo material, o tamanho, localização e a orientação do defeito crítico 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: dependem da distribuição estatística de defeitos em cada corpo de prova. Este fato constitui-se num 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):

$$P = \int_V f(\sigma) dV . \quad (4.1)$$

Weibull propôs uma forma particular para $f(\sigma)$,

$$f(\sigma) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m, \quad (4.2)$$

onde:

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

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

A medida que m tende a zero, $f(\sigma)$ tende a 1, de tal forma que a probabilidade de ruptura será igual a 100% para todos os valores de tensão. Neste caso, o material seria tão frágil que qualquer tensão seria capaz de rompê-lo. À medida que m tende ao infinito, a fratura irá ocorrer somente para valores iguais ou superiores a σ_0 . Neste caso todos os defeitos estariam igualmente distribuídos, e o material cerâmico teria o comportamento semelhante ao de um metal que apresenta tensão de ruptura característica.

Desta forma, Weibull obteve a seguinte expressão para a probabilidade de fratura acumulada:

$$P = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m} \quad (4.3)$$

Esta 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:

$$\ln\left(\ln\frac{1}{1-P}\right) = m(\ln\sigma) - m(\ln\sigma_0) \quad (4.4)$$

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 deste trabalho, o número mínimo de cdp deve ser igual a 30. O estimador escolhido, e o mais utilizado, é dado por $P = j - 0,5 / N$, onde N é o número de amostras.

Os gráficos das Figuras 4.54 e 4.55 mostram os diagramas de Weibull para os corpos de prova obtidos por conformação com amido, prensagem e colagem, todas sinterizadas a 1650°C, apresentando as curvas do $\ln(\ln(1/1-P))$, em função do $\ln \sigma$ e da Probabilidade (P) em função da tensão de ruptura (σ), em MPa, respectivamente (Campos et al, 2001 b).

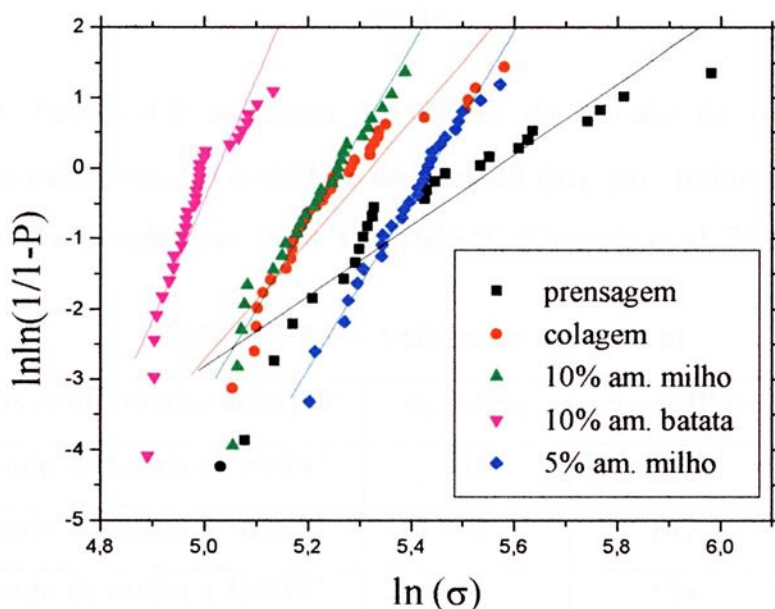


FIGURA 4.54 - Diagrama de Weibull, $\ln(\ln(1/1-P))$ em função do $\ln \sigma$

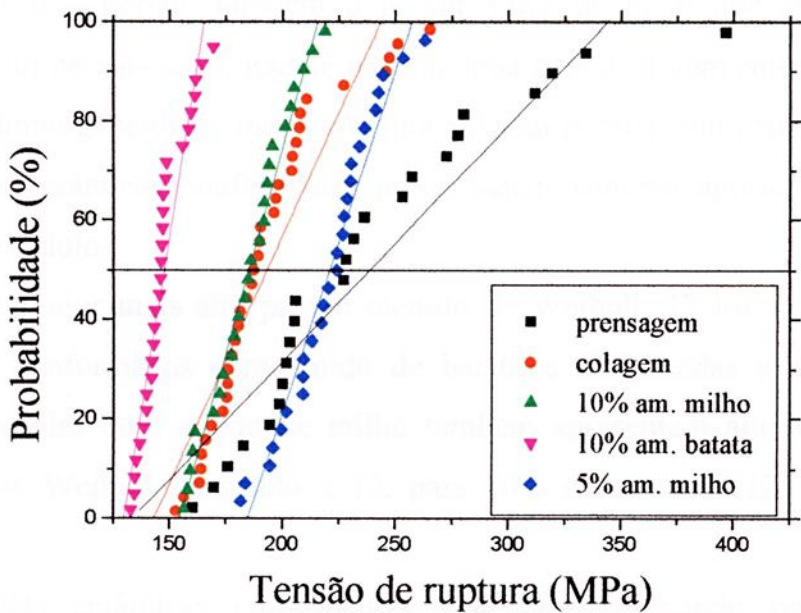


FIGURA 4.55 - Diagrama de Weibull, probabilidade em função da tensão de ruptura

A Tabela 4.9 apresenta os valores da Tensão de ruptura (σ_0), a resistência média (σ_{50}) e o módulo de Weibull (m), para todas as amostras de cerâmicas sinterizadas, em 1600 °C e 1650 °C (Campos et al, 2001b).

TABELA 4.9 – Valores de σ_0 , σ_{50} e m

Cerâmicas conformadas com/por:	σ_0 (MPa)	σ_{50} (MPa)	m
10% amido de batata a 1600°C	118	109	6
10% amido de batata a 1650°C	152	147	17
10% amido de milho a 1600°C	171	158	6
10% amido de milho a 1650°C	193	185	12
5% amido de milho a 1650°C	230	221	12
colagem a 1650°C	205	193	8
prensagem a 1650°C	260	239	5

As amostras obtidas por prensagem apresentaram os maiores valores para σ_0 e σ_{50} , porém, também o menor valor de m , o que significa que, dependendo da aplicação, não se trata de uma cerâmica conveniente, pois não tem boa homogeneidade, indicando que existem pontos com resistência muito baixa. As cerâmicas conformadas por colagem também apresentaram baixo valor do módulo.

O valor mais alto para o módulo de Weibull, 17 foi alcançado pela amostras conformadas com amido de batata e sinterizadas a 1650°C e as confeccionadas com amido de milho também apresentam alto valor para o módulo de Weibull chegando a 12, para 10% de amido e 12, para 5% de amido.

Nas cerâmicas conformadas com amido, quando optou-se pelo aumento da quantidade de sólidos, e na fase sólida pela redução na quantidade de amido, foi possível chegar a tensões de ruptura superiores as obtidas por colagem e próximas às obtida pela conformação por prensagem.

4.4 – Análise da Adesão e Ângulo de Contato do Conjunto Cerâmica-Polímero

Na cerâmica cuja deposição foi proveniente da impregnação por acetona o filme depositado mostrou excelente adesão, quando submetido ao teste da fita Scotch® 600.

As Figuras 4.56 e 4.57 apresentam as imagens, obtida pelo estereoscópio óptico Leica GZ6, com ampliação em torno de 13 vezes, da mesma região da cerâmica, com filme depositado, antes e depois, respectivamente, de 8 h em água destilada a 100 °C. Mostrando que a adesão foi excelente.

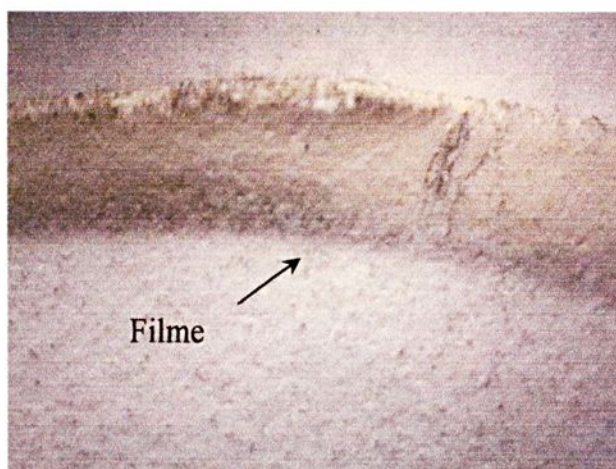


FIGURA 4.56 – Imagem obtida através do estereoscópio óptico de um região da cerâmica, com filme depositado, antes do ensaio de adesão

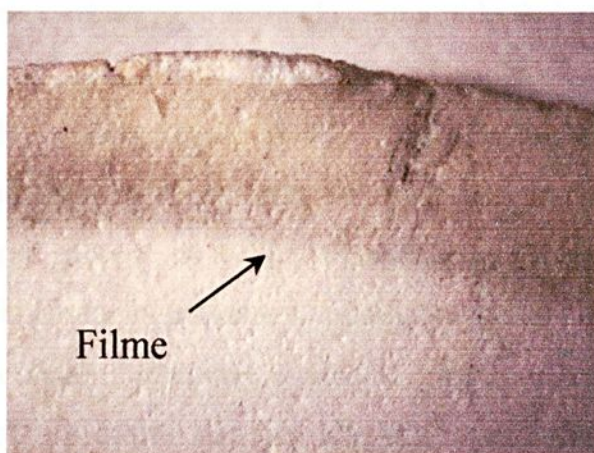


FIGURA 4.57 – Imagem obtida através do estereoscópio óptico de um região da cerâmica, com filme depositado, após o ensaio de adesão, 8h em água a 100°C

As cerâmicas analisadas **antes da deposição** mostraram ser impossível a determinação do ângulo de contato, devido a porosidade, ocorrendo uma absorção imediata do líquido, ou um grande espalhamento.

Porém, imediatamente **após a deposição** a plasma, por descarga DC, o valor medido do ângulo de contato variou entre 51 e 70° (Figura 4.58), e 60 dias depois de efetuada essa medida uma nova medida apresentou um ângulo

de contato variando de 85 a 86°. O que leva a concluir que o conjunto cerâmica - polímero apresenta um caráter hidrofílico.

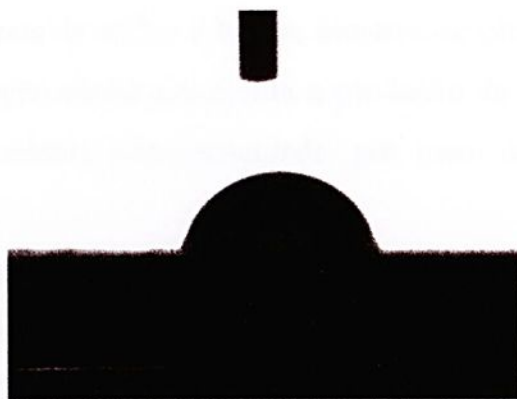


FIGURA 4.58 – Imagem do instante da determinação do ângulo de contato de uma cerâmica conformada com amido de batata

O filme depositado, através de RF em concomitância com o pulso de alta tensão, quando submetido ao teste da fita Scotch® 600 evidenciou uma remoção de material, porém não se pode concluir que a adesão não seja boa, pois a superfície da cerâmica permaneceu uniformemente coberta pelo material polimérico. Na realidade este fato evidencia uma excelente adesão, pois a interface polimérico-cerâmica não foi alterada, apesar da ruptura do filme polimérico, que foi removido pela fita adesiva.

O teste de imersão em água, em ebulição, mostrou que a adesão, neste processo, também é excelente.

A molhabilidade da cerâmica, a exemplo do que ocorrera antes, novamente apresentou mudanças, indo de uma condição que não permitia a determinação do ângulo de contato para outra, onde o ângulo de contato variou no intervalo de 63 a 67°, imediatamente após a deposição. Trinta dias após a deposição o valor do ângulo de contato variou de 81 a 88°, mostrando também um caráter hidrofílico.

Capítulo 5 – Conclusões

A obtenção de cerâmicas porosas e densas, através da conformação com amidos comerciais de milho e batata, mostrou-se plenamente viável. Esta técnica de conformação direta possibilita a produção de cerâmicas de formas complexas, com excelente homogeneidade, por meio do uso de moldes de baixa molhabilidade.

Os dois tipos de amido comerciais utilizados, de milho e de batata, apresentam praticamente a mesma densidade e o mesmo comportamento quanto à Análise Termogravimétrica. Porém, o amido de batata apresenta tamanho médio de partícula maior, é mais alongado e apresenta uma capacidade menor de gelatinização.

A diferença na quantidade de peças cerâmicas obtidas utilizando os amidos comerciais está relacionada com as diferenças de comportamento térmico e de tamanho das partículas entre os amidos. Um outro fator que a isso pode estar relacionado é a maior porcentagem de amilose do amido de milho, o que lhe confere maior capacidade de gelatinização, fazendo com que apareça uma possível camada no interior da cerâmica, impossibilitando a liberação de gás. Uma das causas dessa diferença é o fato de as cerâmicas com amido de batata eliminarem mais água na etapa de secagem, ou seja, como gelatinizam menos, retêm menos água, o que diminui a laminação e o estufamento na fase de pré-sinterização.

Pode-se observar que a contração das peças cerâmicas, após a sinterização, torna-se maior com o aumento da quantidade de amido e com a diminuição da quantidade de sólidos.

Os resultados da porosimetria de mercúrio e a análise semi-quantitativa das imagens, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostraram que o tamanho médio dos poros tende a aumentar com o aumento da quantidade de amido; e os poros obtidos utilizando o amido de batata são maiores.

A análise da rugosidade demonstrou que o acabamento superficial é melhor nas cerâmicas que foram processadas utilizando uma quantidade menor de amido.

A partir dos resultados conseguidos com o uso da balança analítica, foi possível concluir que, por este método de conformação direta, conseguem-se peças com porosidade aparente máxima de **59,30%**.

Além de os resultados das várias análises apontarem que há aumento na porosidade quando se aumenta a quantidade de amidos, pode-se notar uma tendência para o aumento na quantidade e no tamanho dos poros quando da diminuição da quantidade de sólidos.

As cerâmicas porosas apresentaram a tensão de ruptura variando de 22 a 132 MPa, valores que diminuem com o aumento da quantidade de amido. Além disso, as cerâmicas obtidas a partir da adição de amido de milho apresentaram maior tensão de ruptura que as conformadas com amido de batata.

Portanto, juntamente com os resultados já observados, pode-se concluir que as cerâmicas obtidas a partir do amido com menor diâmetro médio e menor razão de aspecto são mais densas, têm melhor acabamento superficial e maior resistência mecânica, justificando a idéia de que a morfologia dos grãos do amido está diretamente relacionada com as propriedades finais da cerâmica. Ressalte-se ainda que, por este método de conformação, é possível, através da escolha adequada dos pós, determinar as características finais da cerâmica.

Dentre as concentrações de sólidos analisadas, 55% de sólidos em volume apresentam-se como uma faixa ótima para conformação das cerâmicas.

As cerâmicas conformadas com 5% de amido de milho, sinterizadas a 1650°C, chegaram a uma massa específica aparente relativa igual a 94,95% da teórica, comprovando a capacidade do método para conformação de cerâmicas densas.



Os resultados da tensão de ruptura e do módulo de Weibull deixam claro que, com esta técnica de conformação com amido, é possível obter peças cerâmicas de formas geométricas complexas, com excelente homogeneidade e boa resistência mecânica, permitindo vislumbrar excelentes possibilidades de aplicações científicas e tecnológicas.

O recobrimento superficial das cerâmicas, através da deposição via plasma, é plenamente viável. As medidas dos ângulos de contato mostram que, após a deposição, as cerâmicas, que inicialmente não apresentavam condições para medição do ângulo de contato, revelaram mudanças superficiais consideráveis, apresentando um caráter hidrofílico. Os testes pertinentes revelaram excelente adesão polímero – cerâmica.

Capítulo 6 – Sugestões para Trabalhos Futuros

Como continuação de trabalho pode-se sugerir:

- Procurar desenvolver novas cerâmicas utilizando outros tipos de amidos, podendo-se destacar nesta busca o uso da casca de arroz que, dependendo da porcentagem de amilose presente, pode ou não ser necessária a adição de amido de arroz. Lembrando que existem trabalhos específicos a respeito do uso da casca de arroz (Moreira, 2001).
- Procurar aumentar a porosidade ou a densificação das cerâmicas através de métodos alternativos, não poluentes, que permitam o controle do teor de amilose nos amidos.
- Realizar uma análise completa da suspensão coloidal, verificando viscosidade, defloculação, tensões superficiais, enfim a reologia deste material.
- Realizar uma análise quantitativa das microestruturas das cerâmicas, procurando definir com clareza a porosidade, a forma dos poros e os dutos de ligação dessas, permitindo, desta forma, uma possível aplicação da expressão de Knudsen.
- Fazer um estudo completo das modificações microestruturais das cerâmicas durante a variação de temperatura, dando ênfase às etapas do processamento (gelatinização, secagem, pré-sinterização e sinterização). Durante a sinterização seria interessante verificar os estágios iniciais, intermediários e finais.
- Utilizar esse método com outros pós cerâmicos, como por exemplo o carbetto de silício, procurando relacionar a resistência do carbetto com a capacidade de produção de peças complexas, podendo ainda fazer uso de maior tempo no misturador, uma seleção prévia no tamanho dos grãos do amido, bem como a moagem destes, o uso do microondas na secagem das

peças, entre outras possibilidades para atingir uma densificação ainda maior.

- Com relação à densificação podem-se procurar aditivos que, colocados junto às composições estudadas, melhorem as propriedades mecânicas das peças.
- Procurar realizar deposições a plasma que possam mudar as características superficiais da alumina, transformando o seu caráter bioinerte em biocompatível.
- Utilizar a cerâmica porosa como suporte para membranas permosseletivas depositadas a plasma.

Referências Bibliográficas

1. ADAMSON, A W., GAST A P. **Physical chemistry of surfaces**. 6 ed. New York: Wiley Intersciene, 1997. p. 353.
2. ALVES, H. M., TARÌ, G, FONSECA, A. T., FERREIRA, J. M. F. Processing of porous cordierite bodies by starch consolidation. **Research Bulletin**. v. 33, issue: 10, p. 1439-1448, 1998
3. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. **Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water.**, v. 15.01, C20-87, 1987.
4. BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. Oxford: Pergamon Press, 1986. p. 1-6.
5. BOBBIO, F. O., BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 5. ed. São Paulo: Livraria Varela, 1989. p. 11, 51-55.
6. 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.
7. CAHN, J. C., HAASEN, P., KRAMER, E.J. **Material science and technology – A comprehensive treatment – Medical and dental materials**. Weinheim: VCH, 1992. v. 14, p 59-62.

8. CALLISTER JR, W. D. **Materials science and engineering an introduction**. 5 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1999. p. 408-410.
9. CAMPOS, E. et al. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com amidos comerciais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45, 2001, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABCERAM, 2001, 1 CD. p. 1502201 – 15022012.
10. CAMPOS, E. et al. Análise comparativa de cerâmicas produzidas por conformação com amidos comerciais, prensagem e colagem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45, 2001, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABCERAM, 2001, 1 CD. p. 1502301 – 15023010.
11. CAMPOS, E. et al. Conformação de Cerâmicas Porosas com Amidos Comerciais em Moldes de Baixa Molhabilidade. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, XXIV São Lourenço. **Anais...** São Lourenço: SBF, 2001. p. 293-294.
12. CESARANO III, J., AKSAY, I. A. Processing of highly concentrated aqueous α -alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes. **Journal of the American Ceramic Society**. v.71, n.12, p. 1062-1067, 1988.
13. CESARANO III, J., AKSAY, I. A., BLEIER, A. Stability of aqueous α -Al₂O₃ suspensions with poly (methacrylic acid) polyelectrolyte. **Journal of the American Ceramic Society**. v.71, n.4, p. 250-255, 1988.

14. CHAPMAN, B. **Glow discharge process**. New York: John Wiley & Sons, 1980. p. 18-22.
15. CHIANG, Y. M., BIRNIE 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.
16. CUNHA, C. O.: Disponível em <<http://develop.mainquad.com/web/c/cunha/index.htm>>, 2000.
17. DUPOUY, B. I. K. **Estudo da adesão e tensão mecânica em polímeros processados a plasma**. Guaratinguetá, 1997. p. 06-10, 33,34. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia - Universidade Estadual Paulista.
18. EISBER, R. M., LERNER, L. S. **Física: Fundamentos e aplicações**. 2 ed. São Paulo: McGraw-Hill, Inc, 1982. v.1 p. 193-196.
19. GOLDSTEIN, J.I. et al; **Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis**. 2 ed. New York: Plenum Press, 1992. p. 69-79.
20. GREGG, S. J., SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2 ed. Florida: Academic Press, Inc, 1982. p. 24-27.
21. GUIMARÃES, V. A. **Controle: dimensional e geométrico – Uma introdução à metrologia industrial**. Rio Grande do Sul: Universidade de Passo Fundo, 1999. p. 85-93.



22. HIEMENZ, P. C. **Principles of colloid and surface chemistry**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1986, p. 815.
23. KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. p. 3, 66, 787, 788.
24. KURZYDŁOWSKI, K. J., RALPH, B. **The quantitative description of the microstructure of materials**. Florida: CRC Press, 1995. p. 33-39, 47-49.
25. LANGE, N. A. **Handbook of Chemistry**. 10 ed. Nova York: McGraw – Hill Book Company, 1967. p. 1470-1473.
26. LUCENA, E. F. **Estudo das reações na fase gasosa em plasmas de Ar e C₆H₆ excitados por RF, utilizando espectroscopias ótica e de massa**. Guaratinguetá, 2000. p. 5-9, 78-85. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Faculdade de Engenharia – Universidade Estadual Paulista.
27. LEMOS, A. F., FERREIRA, J. M. F. Porous bioactive calcium carbonate implants processed by starch consolidation. **Materials Sciende and Engineering: C.**, v. 11, issue: 1, p. 35-40, 2000.
28. 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.

29. MAINY, D. Morphological and analytical characterization of inclusions relation with process parameters and properties of use. **Proceedings of the International Metallography Conference.** p. 161-166, 1995.
30. MANOS, D. M., FLAMM, D. L. **Plasma etching, an introduction.** New York: Academic Press, 1989. p. 10-15.
31. McCARTNEY, L. N., LEVINE, S. An improvement on Derjaguin's expression at small potentials for the double layer interaction energy of two spherical colloidal particles. **Journal Colloid Interface Science.** v. 30, n. 3, p. 345-354, 1969.
32. MENEZES, E. W, et al. Starch availability in brazilian foods. "in vivo" and "in vitro" Assays. **Nutrition Research.** v. 8, p. 1425-1436, 1996.
33. MICROMERITICS, **Multivolume 1305 - Serial 555.** Manual Picnômetro, 1987. p. A.1 – A.3
34. MITUTOYO, Suftest 301: **Rugosidade superficial: uma abordagem prática.** Manual Rugosímetro. 1994. p. 6-31.
35. MOOD, A. M., GRAYBILL, F. A., BOES, D. C. **Introduction to the theory of statistics.** 3 ed. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1974. p. 93-98.



36. MOREIRA, J. S., FREITAS, J. C. C., EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de materiais carbonosos contendo compostos de silício a partir de casca de arroz. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, XXIV São Lourenço. **Anais...** São Lourenço: SBF, 2001. p.296-297
37. NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1973. p. X, 1-21, 85-101.
38. NORTON, F. H. **Cerámica fina: tecnologia y aplicaciones**. 1 ed. Barcelona: Ediciones Omega S. A., 1975. p. 1-18.
39. OLIVEIRA, E. E. M. O. **Estudo de sinterização e análise microestrutural de alumina-carbeto de boro ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_4\text{C}$)**. São Paulo, 1995. p. 21-24, 29-31. Dissertação (Mestrado na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo.
40. ORTEGA, F. S. Aspectos de reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte I: Fundamentos. **Cerâmica**. v. 43, n. 279, p. 5-10, 1997.
41. ORTEGA, F. S. Aspectos de reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte II: Mecanismos de estabilidade eletrostática e estérica. **Cerâmica**. v. 43, n. 280, p. 77-83, 1997.
42. ORTEGA, F. S. Aspectos de reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte III: Mecanismos de estabilização eletroestérica de suspensões com alumina. **Cerâmica**. v. 43, n. 281-282, p. 113-119, 1997.

43. **PALLONE, E. M. J. A. Sinterização de compósitos de matriz cerâmica de alumina e alumina-zircônia com inclusões metálicas de níquel e nióbio.** São Carlos, 1995. p. 3-24. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Universidade Federal de São Carlos.
44. **PANDOLFELLI, V. C, et. al. Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicação em processamento cerâmico.** São Paulo. Fazendo Arte Editorial, 2000. p. 19 – 79, 119 – 137.
45. **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.
46. **PIORINO, F. N. Avaliação mecânica da materiais cerâmicos em temperaturas elevadas – potencial para uso do ensaio de anel (ring test).** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, **Anais...** Poços de Caldas: ABCERAM, 1998. v. 2, p. 784-785.
47. **QUANTACHROME. Autosan 33.** Manual Porosímetro. 1988, p. V.1 – VI.5
48. **RAMALHO, C. M. Z. Estudo de propriedades mecânicas e estruturais de siloxanos e silazanos polimerizados a plasma.** Guaratinguetá, 1997. p. 18-22. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia – Universidade Estadual Paulista.

49. RATNER, B. D., JOHNSTON, A. B., LENK, T. J. Biomaterial surfaces. **Journal of Biomedical Materials Research: Applied Biomaterials**. v. 21. p. 59-90, 1987.
50. REIF, F. **Fundamentals of statistical and thermal physics**. Tokyo: McGraw-Hill, Inc, 1965. p. 251.
51. ROOSEN, A., BOWEN, H. K. Influence of various consolidation techniques on the green microstructure and sintering behavior of alumina powders. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 71. p. 970-977, 1988.
52. RUSSEL, J. B., **Química geral**. 2 ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1982. p. 286-294, 344-347, 352-355
53. SALVINI, V. R., INNOCENTINI, M. D. M., PANDOLFELLI, V. C. Correlação entre permeabilidade e resistência mecânica de filtros cerâmicos no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$. **Cerâmica**. v. 46, 298. p. 97-103. 2000.
54. SANTOS, F. P. **Estudo da cinética química em plasmas polimerizantes utilizando-se diagnósticos ópticos e elétricos**. Guaratinguetá, 1998. p. 14-29, 39-52. Dissertação (Mestrado em Física – Física Aplicada) – Faculdade de Engenharia – Universidade Estadual Paulista.
55. 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.



56. SEPULVEDA, P. et al. Condutividade térmica de alumina porosa preparada por técnicas distintas de processamento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 42, Poços de Caldas, **Anais...** Poços de Caldas: ABCERAM, 1998. v. 2, p.606-609.
57. SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**. 3 ed. New Jersey: Prentice Hall, 1992. p. 389-394.
58. SILVA, S. A. Calorimetric and kinetic parameters of manic derivatives. **Termochimica Acta**. v. 328, p. 177-181, 1999.
59. SILVA, A. G. P., JÚNIOR, C. A. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**. v. 44, 289. p. 171-176, 1998.
60. SILVA, A. G. P., JÚNIOR, C. A. A Sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**. v. 44, 290. p. 225-232, 1998.
61. SKOOG, D. A., LEARY, J. J. **Principles of instrumental analysis**. 4 ed. Florida: Saunders College Publishing, 1992. p. 568-575.
62. TARÌ, 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.
63. TARÌ, G. et. al. Influence of particle size distribution on colloidal processing of alumina. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 18. p. 249-253, 1998.

64. THORAVAL, V. et al. Preparation and characterization of microporous ceramic Media. **Key Engineering Materials**. v. 61 - 62. p. 213-218, 1991.
65. VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1973. p. 211-259.
66. VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciências dos materiais**. 4 ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1977. p. 199-215, 386.
67. VASCONCELOS, P. V., LABRINCHAB, J. A., FERREIRA, J. M. F. Permeability of diatomite layers processed by different colloidal techniques. **Journal European Society**. v. 20, issue: 2, p. 201-207, 2000.
68. YAN, M. F. Solid-state sintering. **Ceramic Powder Science, American Ceramic Society**. v. 21. p. 635-669, 1987.
69. YASUDA, H. **Plasma polymerization**. Florida: Academic Press, Inc, 1985. p. 1-5.
70. YZIQUEL, F., CARREAU, P. J., MOAN, M., TANGUY, P. A. Rheological modeling of concentrated colloidal suspensions. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**. v.86, issue: 1-2, p. 133-115, 1999.
71. ZAVAGLIA, C. A. **Introdução à tecnologia de materiais cerâmicos**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas. 1991. p. 54-76

APÊNDICE 1 – Picnometria de Hélio

Para se determinar as composições a serem estudadas, neste trabalho, uma grandeza de fundamental importância é a densidade dos pós. Com esse objetivo, as densidades dos amidos foram determinadas através da picnometria de hélio, usando um picnômetro Multivolume 1305, fabricado pela Micromeritics, que mede o volume de objetos sólidos de forma regular ou irregular em pó ou peça. Um diagrama de funcionamento do instrumento é mostrada na Figura A.1 (Micromeritics, 1987).

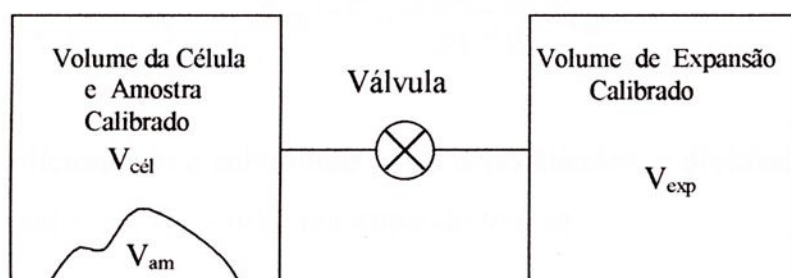


FIGURA A.1 – Diagrama de bloco simplificado do Picnômetro Multivolume 1305

Assumindo que os $V_{cél}$ e V_{exp} estão na pressão e temperatura ambiente (p_a , T_a), e que a válvula esteja fechada, $V_{cél}$ é então carregada para pressão elevada p_1 . A equação dos gases neste volume de controle é:

$$p_1(V_{cél} - V_{am}) = n_c RT_a, \quad (A.1)$$

onde: n_c = o número de moles do gás na célula;

R = a constante do gás;

T_a = a temperatura ambiente.

No volume de expansão tem-se:

$$p_a V_{exp} = n_e RT_a, \quad (A.2)$$

onde: n_e = número de moles do gás no volume de expansão.

Quando a válvula é aberta, a pressão cairá para um valor p_2 , ficando:

$$p_2(V_{\text{cél}} - V_{\text{am}} + V_{\text{exp}}) = n_c RT_a + n_c RT_a, \quad (\text{A.3})$$

Substituindo as equações (A.1) e (A.2) em (A.3), encontra-se:

$$p_2(V_{\text{cél}} - V_{\text{am}} + V_{\text{exp}}) = p_1(V_{\text{cél}} - V_{\text{am}}) + p_a V_{\text{exp}}, \quad (\text{A.4})$$

logo,

$$V_{\text{cél}} - V_{\text{am}} = \frac{p_a - p_2}{p_2 - p_1} V_{\text{exp}}. \quad (\text{A.5})$$

Adicionando e subtraindo p_a no denominador, e dividindo numerador e denominador por $(p_a - p_2)$ e reagrupando tem-se:

$$V_{\text{am}} = V_{\text{cél}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{(p_1 - p_a)}{(p_2 - p_a)} - 1}. \quad (\text{A.6})$$

Pode-se escrever p_1' e p_2' , pressões indicadoras (calibre), ficando:

$$p_1' = p_1 - p_a,$$

$$p_2' = p_2 - p_a.$$

Portanto o volume da amostra (V_{am}) é determinada através da equação:

$$V_{\text{am}} = V_{\text{cél}} - \frac{V_{\text{exp}}}{(p_1' / p_2') - 1} \quad (\text{A.7})$$

onde: $V_{\text{cél}}$ - volume da célula;

V_{exp} - volume de expansão;

p_1' - pressão (pressurizado);

p_2' - pressão (expansão).

Como exemplo, apresenta-se a seguir as operações envolvidas na determinação da densidade do amido de batata. Primeiramente, a amostra sofreu um tratamento térmico a 105°C , por uma hora, visando a eliminação da maior parte da umidade. Já no equipamento a amostra foi submetida a 30 minutos de purga e 30 minutos de vácuo.

Determinou-se a massa do cadinho vazio e carregado, obtendo-se os valores de 1,551g e 3,363g, respectivamente. Logo a massa da amostra (m_{am}) é facilmente determinada pela diferença (1,812g); sendo o volume da célula ($8,162\text{ cm}^3$) e volume de expansão ($6,277\text{ cm}^3$) conhecidos. As pressões p_1' e p_2' são medidas 10 vezes, com isso determina-se 10 valores para o volume da amostra, conforme a Tabela A.1.

TABELA A.1 – Resultado da picnometria de hélio para o amido de batata

Número	p_1'	p_2'	Vol. amostra
01	19,290	10,160	0,177
02	19,193	10,109	0,177
03	19,360	10,198	0,175
04	19,300	10,165	0,177
05	19,490	10,267	0,174
06	19,242	10,138	0,172
07	19,246	10,138	0,175
08	19,280	10,156	0,175
09	19,296	10,165	0,174
10	19,338	10,186	0,176
Média (cm^3)			1,175

A densidade (d) então é determinada através da expressão:

$$d = \frac{m_{\text{am}}}{V_{\text{am}}}. \quad (\text{A.8})$$

Portanto, o amido de batata apresenta uma densidade de $1,542\text{ g/cm}^3$.

Apêndice 2 – Parâmetros R_a , R_t e R_{3z}

Para a obtenção de valores numéricos, na análise utilizando o rugosímetro, foi necessária a definição de parâmetros que permitissem a quantificação dos desvios. Vários sistemas foram desenvolvidos com esse objetivo. A ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – adotou o chamado sistema M.

Nesse sistema, todas as grandezas para a medição da rugosidade são definidas a partir do conceito de linha média, que é uma linha paralela à direção geral da superfície, de tal modo que a soma das áreas superiores ($A_1 + A_3$) compreendidas entre ela e o perfil seja igual à soma das áreas inferiores ($A_2 + A_4$), em um comprimento de amostragem L , como representado na Figura B.1 (Guimarães, 1999).

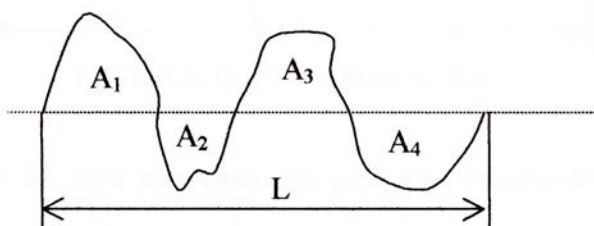


FIGURA B.1 – Comprimento para análise do rugosímetro

Escolheram-se três parâmetros para se medir a rugosidade dos corpos cerâmicos. A **rugosidade média (R_a)**, que é a mais utilizada e que se baseia nas medidas de profundidade da rugosidade. R_a é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas do perfil efetivo em relação à linha média num comprimento de amostragem. A expressão matemática para R_a é dada por:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y| dx \quad (B.1)$$

O parâmetro R_a pode ser representado como sendo a altura de um retângulo (Figura B.2), cuja área é igual à soma absoluta das áreas delimitadas

entre o perfil de rugosidade e a linha média, tendo por comprimento o percurso de medição, podendo ser calculado através da expressão

$$R_a = \frac{A}{L}; \quad (B.2)$$

onde:

A : é a média da soma das áreas acima e abaixo da linha média

L : é o comprimento analisado para a obtenção de A.

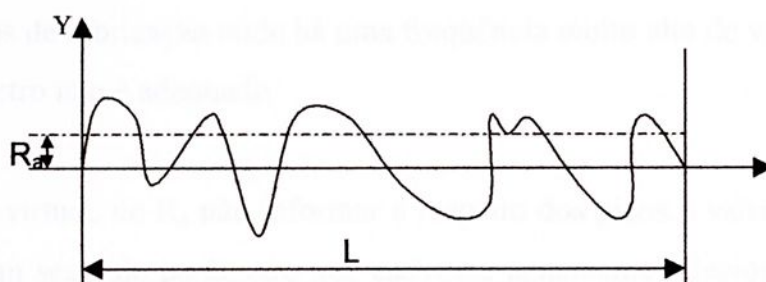


FIGURA B.2 – Parâmetro R_a

O valor de R_a será expresso em μm com resolução de $0,1 \mu\text{m}$. De acordo com o manual da Mitutoyo (1994).

O parâmetro R_a apresenta as seguintes vantagens:

- é o parâmetro de medição mais utilizado em todo o mundo;
- é um parâmetro aplicável à maioria dos processos de fabricação;
- devido a sua grande utilização, quase a totalidade dos equipamentos apresentam este parâmetro (de forma analógico ou digital);
- os riscos superficiais inerentes ao processo, não alteram substancialmente o seu valor;
- para a maioria das superfícies o valor da rugosidade neste parâmetro está de acordo com a curva de Gauss que caracteriza a distribuição de amplitude.

Apresenta também as seguintes desvantagens:

- valor de R_a em um comprimento de amostragem representa a média da rugosidade, por isso, se um pico ou vale não típico aparecer na superfície, o valor da média não sofrerá grande alteração, ocultando tal defeito;
- valor de R_a não define a forma das irregularidades do perfil, dessa forma poderemos ter um valor de R_a para superfícies originadas por processos diferentes;
- Nenhuma distinção é feita entre picos e vales. De tal maneira que, para processos de fabricação onde há uma frequência muito alta de vales e picos o parâmetro não é adequado.

Em virtude do R_a não informar a respeito dos picos e vales, tornou-se necessário um segundo parâmetro que estivesse justamente relacionado com o eixo y. A profundidade total da rugosidade (R_t) corresponde a distância entre duas linhas paralelas à linha média, tangentes ao mais alto pico e o mais profundo vale respectivamente, dentro do comprimento da amostragem e pode ser visualizado na Figura B.3 (Piorino, 1990).

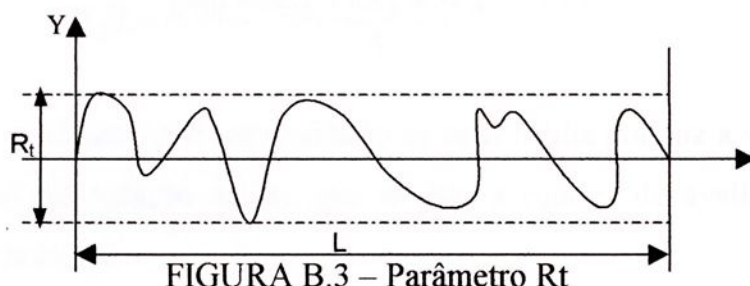


FIGURA B.3 – Parâmetro R_t

Além do R_a e R_t que são os parâmetros mais usados, um terceiro fator que neste trabalho se mostrou bastante interessante é o R_3Z . A **Rugosidade média do terceiro pico e vale (R_3Z)** é definida como a média aritmética dos valores de rugosidade parcial ($3Z_i$) correspondente a cada um dos cinco módulos (cutoff). O cutoff ou comprimento de onda limite (λ_c), tem a finalidade de filtrar a ondulação e equivale a um quinto do percurso de

medição, sendo seus valores mais comuns: 0,08, 0,25, 0,8, 2,5 e 8 mm, e sua escolha depende do grau de acabamento de cada superfície. Neste trabalho o valor escolhido para o comprimento de onda limite foi de 0,8 mm.

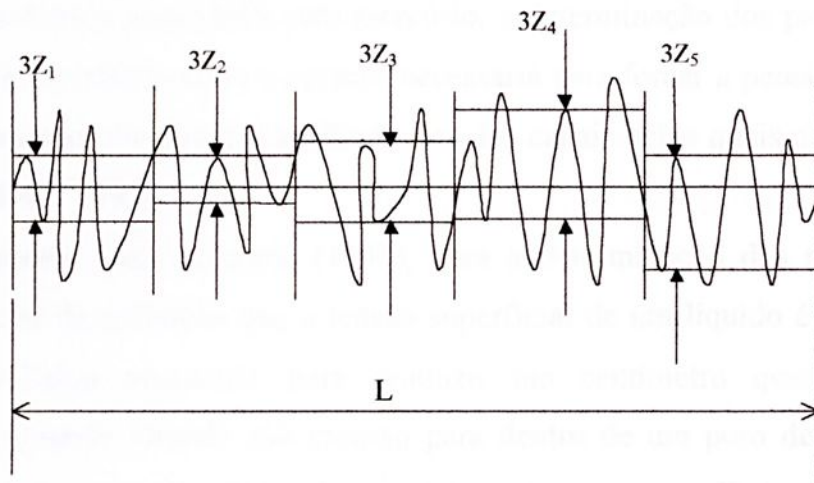


FIGURA B.4 – Parâmetro R_3Z

Para a determinação do R_3Z em cada módulo são traçadas as distâncias entre o terceiro pico mais alto e o terceiro vale mais fundo, paralela a linha média. A Figura B.4 ilustra os cinco módulos com os valores $3Z_i$ ($i =$ de 1 a 5).

$$R_3Z = \frac{(3Z_1 + 3Z_2 + 3Z_3 + 3Z_4 + 3Z_5)}{5} \quad (B.3)$$

Este parâmetro por ser resultado de uma média conduz a valores mais bem definidos em relação ao R_t , que devido a rigidez de avaliação leva a resultados enganosos.

O R_3Z é empregado para:

- superfícies de peças sinterizadas;
- peças fundidas e *porosas* em geral.

As vantagens do R_3Z são:

- desconsidera picos e vales que não sejam representativos da superfície;
- caracteriza muito bem superfície que mantém uma certa periodicidade do perfil ranhurado

Apêndice 3 – Porosimetria de Mercúrio

No porosímetro, em um recipiente, a amostra seca é colocada e evacuada, e depois preenchida com mercúrio, a determinação dos parâmetros baseia-se na correlação entre a pressão necessária para forçar a penetração do Hg para o interior dos poros e as dimensões dos canais pelos quais o Hg deve passar (Pallone, 1995).

Segundo Quantachrome (1988), para a determinação dos raios dos poros parte-se da definição que a tensão superficial de um líquido é definido como o trabalho necessário para produzir um centímetro quadrado de superfície. Quando forçado sob pressão para dentro de um poro de raio r e comprimento l , a área do volume de mercúrio externo ao poro diminui por:

$$A = -2\pi r l , \quad (C.1)$$

admitindo poros cilíndricos, o trabalho necessário para criar a área adicional será:

$$W_1 = -2\pi r l \gamma \cos \theta . \quad (C.2)$$

O termo $\cos \theta$ é introduzido porque a força tende a mover o mercúrio, para fora do poro, atua através do ângulo de contato θ e a tensão superficial γ . O trabalho necessário para forçar o mercúrio para dentro do poro cilíndrico é dado pela pressão aplicada (p), a área do poro (πr^2) e o comprimento do poro (l). Assim:

$$W_2 = p \pi r^2 l . \quad (C.3)$$

Visto que W_1 deve ser igual a W_2 as equações (C.2) e (C.3) podem ser combinadas resultando:

$$pr = -2\gamma \cos \theta \quad (C.4)$$

Esta equação é conhecida como equação de Washburn, e demonstra que com o aumento da pressão, o mercúrio penetra progressivamente dentro dos poros cada vez menores. Assumindo como constantes os valores de γ e θ , com o aumento gradativo da pressão, é anotado em cada estágio o volume de Hg penetrado na amostra

pr é expresso em $\text{psi} \cdot \mu\text{m}$ e admitindo que a tensão superficial γ tem valor de 480 ergs/cm^2 . O ângulo de contato entre o mercúrio e a superfície da amostra, no caso a alumina, assume o valor de 130° , segundo Cairo (1990) e Pallone (1995).

Para determinar a distribuição de tamanho dos poros admite-se dV o elemento de volume de todos os poros com raio entre r e $r + dr$, dado por:

$$dV = D_V(r)dr, \quad (C.5)$$

onde $D_V(r)$ é a função de distribuição do tamanho dos poros por volume definido como o volume por intervalos unitários de raio.

A diferencial da equação (C.4), sendo γ e θ constante, é dada por:

$$pdr + rdp = 0 \quad (C.6)$$

Considerando (C.5) e (C.6), tem-se:

$$-dV = D_V(r) \frac{r}{p} dp \quad (C.7)$$

então

$$D_v(r) = -\frac{p}{r} \frac{dV}{dp} \quad (C.8)$$

Visto que a mudança em volume é medida com uma diminuição do volume, o sinal negativo pode ser eliminado, ficando:

$$D_v(r) = \frac{p}{r} \frac{dV}{dp} \quad (C.9)$$

A equação (C.9) representa um meio conveniente de reduzir a curva acumulativa para uma curva de distribuição que fornece o volume de poros por unidade de intervalo de raio.



Apêndice 4 - Ângulo de Contato

O fenômeno de um sólido ser ou não molhado por um líquido é melhor compreendido através do que é conhecido por *ângulo de contato*, θ . Considerando uma gota de um dado líquido depositada sobre uma superfície sólida (Figura D.1), 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 estes planos.

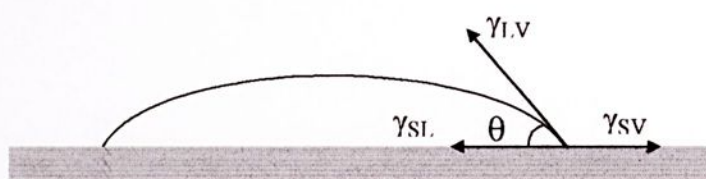


FIGURA D.1 – Representação da seção reta de uma gota depositada sobre uma superfície sólida.

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, esta tendência ao espalhamento sofre oposição de γ_{SL} e da componente da tensão interfacial do líquido no plano da superfície do sólido ou seja (Adamson & GAs, 1997; Chiang et al, 1997):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta . \quad (D.1)$$

Com isto, o ângulo de contato pode ser escrito como:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} . \quad (D.2)$$

