

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROCESSAMENTO VISCOPLÁSTICO E CONFORMAÇÃO CERÂMICA  
POR ROLOS A FRIO A PARTIR DE SUSPENSÕES CONCENTRADAS DE  
ALUMINA**

Arturo Rodrigo Ferreira Pardo

**SÃO CARLOS – SP  
2005**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

PROCESSAMENTO VISCOPLÁSTICO E CONFORMAÇÃO CERÂMICA  
POR ROLOS A FRIO A PARTIR DE SUSPENSÕES CONCENTRADAS DE  
ALUMINA

Arturo Rodrigo Ferreira Pardo

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como  
requisito parcial à obtenção do título  
de DOUTOR EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli.**

**Agência Financiadora: CAPES**

**SÃO CARLOS – SP  
2005**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

P222pv

Pardo, Arturo Rodrigo Ferreira.

Processamento viscoplástico e conformação cerâmica por rolos a frio a partir de suspensões concentradas de alumina / Arturo Rodrigo Ferreira Pardo. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

118 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Cerâmica. 2. Processamento cerâmico. 3. Alumina. 4. Conformação plástica. 5. Viscoplástico I. Título.

CDD: 620.14 (20<sup>a</sup>)



## **DEDICATÓRIA**

À Fernanda, por todo o apoio, amor e carinho. Aos meus pais, José Manoel e Maria Aparecida, e minha irmã Savina, por tudo.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2000), Engenheiro de Materiais com ênfase em Cerâmica pela UFSCar (1997).



*MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE*

**ARTURO RODRIGO FERREIRA PARDO**

*APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 27 DE JULHO DE 2005.*

BANCA EXAMINADORA:

MÁRCIO RAYMUNDO MORELLI

Orientador

PPG-CEM / UFSCAR

JOÃO BAPTISTA BALDO

PPG-CEM / UFSCAR

ELÍRIA MARIA DE JESUS AGNOLON PALLONE

PPG-CEM / UFSCAR

CARLOS ALBERTO FORTULAN

USP-EESC

RAFAEL GIULIANO PILEGGI

USP-POLI



## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, o Prof. Dr. Márcio R. Morelli, pela orientação, amizade, apoio, incentivo, confiança, ousadia ( que poderia também ser denominada loucura), e solicitude em me aceitar como aluno, sem a qual seria inviável a realização e finalização deste doutorado.

A contribuição e amizade do Dr. Rafael G. Pileggi, que foram fundamentais em vários momentos do doutorado.

À Dr. Elíria M. J. A. Pallone pela presteza em aceitar participar desta banca e pelas sugestões.

Aos Profs. Dr. Carlos A. Fortulan e João B. Baldo, pela participação e sugestões que muito contribuíram para a melhora da apresentação da Tese.

Ao Prof. Dr. Anselmo Boschi pelos conselhos em momento tão difícil.

Ao Prof. Dr. Roberto Tomasi pelas contribuições na qualificação.

Ao Prof. Dr. Dirceu Spinelli pela solicitude em disponibilizar equipamentos de seu laboratório, sem os quais seria ainda mais difícil encerrar este trabalho.

À Prof. Dr. Ana Segadães pelas várias contribuições ao trabalho.

Às Profs. Dr. Dulcina Pinatti e Rosário Bretas por terem cedido os equipamentos de reometria.

Ao Prof. Dr. Holmer Savastano Jr. pela oportunidade e confiança que muito me motivaram.

Aos meus amigos e alunos da disciplina Materiais Cerâmicos, da Uniararas, que muito me propiciaram estímulo para aprender mais e também para encerrar a redação da Tese.

Aos amigos de laboratório e de bons momentos: Charles, Cláudia, Gabriela, Glauber, Gustavo, Haroldo, Helder, Mateus, Márcio e Tiago.

Aos amigos do antigo laboratório: Caio, Ivone, Jean, Cauê, Mario, Maurício e Sérgio pela amizade mantida apesar do aumento da distância.

Ao amigo Ricardo Campitelli por toda a ajuda durante a execução do trabalho, fundamentais para a finalização do mesmo.

Aos técnicos Walter, Binoto, Luiz, Leomar, Marcos, Silvio, Malú, Militão e José Luiz pela ajuda sempre que necessário.

Aos amigos de tantos anos do Departamento de Engenharia de Materiais por todo este tempo juntos (Fabíola, Paulo, Leonardo, Ângelo, Maurício Gomes, Maurício Peres, Hiroshi, Roberto Azi, Patrícia, Sylma, Zuba e Jandira).

Aos amigos e irmãos de república Acácio e Sérgio, pela amizade em tantos momentos inesquecíveis.

Aos amigos de Sanca: Edu, Lara, Luiz, Glau, Maria José, Edi, Bruna, Cássio, Rôssana, Leonardo, Taís, Tadeu, Daniele, e muitos outros, por tornarem a minha estada aqui ainda melhor.

Aos amigos de Rio Preto: Brenda, Fabrícia, Érik, Carina, Marcos e Marcelo, pela amizade que independe da distância e do tempo.

Ao Prof. Mazza, pelo estímulo, apoio e confiança sem os quais nunca chegaria aqui.

Aos amigos Luiz e João, da Tico & Teco Informática, pela amizade e por toda a ajuda sem a qual seria inviável a redação da Tese.

Ao Prof. Victor Carlos Pandolfelli por toda a contribuição ao meu trabalho e crescimento profissional.

Ao Drs. José Laureano Valsechi, Ézio Malachini Jr. e Cibele Bertolino pela ajuda e apoio para meu crescimento profissional e pessoal em momento tão difícil, sem os quais tudo ficaria ainda mais difícil.

Aos muitos amigos do Batuira, pela amizade, apoio e fraternidade em momentos bons e não tão bons.

Aos amigos lá de cima e de todos os lados, que sempre me acompanharam e apoiaram, mesmo nos momentos em que pensava estar só.

À toda minha família por todo o amor e apoio em tantos momentos.

Às empresas Alcan, Alcoa, Possehl, MBT, Sika e Wolff Cellulosics pela doação de aditivos e matérias-primas.

Ao Tuta, da Aquarela Cópias, por toda a ajuda desde os primeiros momentos da graduação.

À CAPES pela suporte financeiro vital para a realização do trabalho.

Meus agradecimentos a todos os outros amigos cujo nome porventura possa ter deixado de citar aqui, mas que sempre carregarei no coração com muita gratidão.

## RESUMO

A conformação plástica por rolos permite a obtenção de corpos cerâmicos em uma faixa de espessura de considerável interesse tecnológico, para utilização em substratos cerâmicos e revestimento. Este trabalho apresenta a proposta de uma rota alternativa para o processamento de massas plásticas cerâmicas, que envolve uma etapa intermediária, a partir de suspensões altamente concentradas. A primeira etapa envolveu a correta seleção das matérias-primas, com o intuito de assegurar o melhor empacotamento, acompanhado da conseqüente menor porosidade, e para garantir um mínimo consumo de água. Foram selecionados aditivos dispersantes com diferentes arquiteturas moleculares e modificadores de viscosidade adequados ao processamento desejado. A rota proposta envolveu o processamento de uma suspensão cerâmica, a mais concentrada possível, que apresentasse comportamento reológico pseudoplástico. A homogeneização da suspensão em agitador mecânico, a adição de um modificador de viscosidade com o auxílio de misturador helicoidal e a sua homogeneização em moinho de facas propiciaram a obtenção de massas plásticas de alumina. As condições de secagem e tratamento térmico foram definidas com o intuito de evitar o favorecimento de tensões que acarretassem o surgimento ou propagação de defeitos nas peças conformadas. Foram avaliadas as características reológicas das suspensões e das massas plásticas processadas. Além disso, foram ainda efetuados ensaios de caracterização física, mecânica e microestrutural dos corpos conformados por laminação por rolos a frio. O efeito de parâmetros de processo como velocidade do rolo de laminação, espessura da amostra laminada e desaeração da massa plástica em extrusora com o auxílio de bomba de vácuo, sobre as características acima mencionadas, também foram avaliados. Os resultados mostraram que o processamento visco-plástico é uma alternativa interessante, e de baixo custo, para a conformação de substratos cerâmicos com baixos teores de água (12% em peso) e de aditivos (2% em peso) quando comparados com os teores usuais.



## ABSTRACT

### VISCOPLASTIC PROCESSING, AND ROLL PRESSING, OF CERAMIC BODIES BY CONCENTRATED ALUMINA SUSPENSIONS

Plastic forming, followed by roll-pressing, allows to shape ceramic bodies with thickness that are useful for electronic and pavement ceramics. This work introduces an alternative route to processing ceramic plastic mixes. The first step comprehended the selection of suitable raw materials with the aim of assure the best packing of particles, followed by decreased porosity and water consumption. Theoretical porosity of distinct calcined alumina was calculated with data obtained by measuring some properties of the raw materials: density (picnometry), specific surface area and particle size determination by the sedimentation technique. Deflocculants with distinct molecular design and plasticizer adequate to the route proposed were selected. The proposed route involved processing a ceramic suspension as most concentrated as possible with pseudo plastic rheological behavior. This behavior was determined by viscosimetry of the suspension. Alumina plastic mix was processed by mixing an alumina suspension using a mechanical mixer, followed by adding the plasticizer with a helix mixer and finally became homogeneous by knife milling. Drying and firing settings were chosen with the aim of avoid thermal stresses that would damage the ceramic bodies. Rheological behavior of plastic mixes was also measured. Physical, mechanical and microestructural characteristics of the ceramic bodies were also measured after roll forming. The influence of some processing parameters was also evaluated: roll velocity, thickness of the ceramic bodies and de-airing of plastic mix. Results allowed deducing that viscoplastic processing is an interesting alternative, low cost one, of forming ceramic substrates with low water (12% wt) and organic additive (2% wt) content.



## **PUBLICAÇÕES**

PARDO, A.R.F.; MORELLI, M.R. **Otimização de suspensões cerâmicas para o processamento de massas plásticas.** 48<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica. 2004. Curitiba-PR.



## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE SÍMBOLOS	xxvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Materiais Cerâmicos	3
2.2 Conformação Plástica Cerâmica	4
2.3 Processamento Visco-Plástico	5
2.4 Etapas do processamento tradicional de uma massa plástica, seguida por conformação por rolos	8
2.4.1 Preparação e Homogeneização da Massa	9
2.4.2 Conformação por Rolos	9
2.4.3 Secagem	10
2.4.4 Queima	11
2.5 Massa plástica	12
2.5.1 Rotas para a obtenção de massas plásticas	13
2.6 Parâmetros relevantes para o processamento pela rota alternativa	14
2.6.1 Distribuição de tamanhos de partículas e empacotamento	14
2.6.2 Aditivos	19
2.2.2.1 Dispersante	20
2.2.2.2 Modificador de viscosidade	23
2.2.2.2.1 Derivados da celulose	26
2.6.3 Avaliação do comportamento reológico	27

2.6.3.1 Fundamentos de reologia	28
2.6.3.2 Reometria	35
2.7 Rota alternativa para processamento de massa plástica	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Matérias-primas	43
3.1.2 Densidade	44
3.1.3 Área superficial	44
3.1.4 Distribuição de tamanhos de partículas	44
3.2 Rota alternativa de processamento das massas plásticas	45
3.3 Laminação por rolos a fio	48
3.4 Viscosimetria de suspensões e massas plásticas	49
3.4.1 Viscosimetria de suspensões de alumina	49
3.4.2 Viscosimetria das massas plásticas	51
3.5 Secagem e estocagem dos corpos laminados	54
3.6 Tratamento térmico dos corpos-de-prova	54
3.7 Caracterização física	55
3.8 Retração Linear de queima e perda ao fogo	56
3.9 Caracterização mecânica	57
3.10 Caracterização Microestrutural	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1 Caracterização das aluminas	59
4.2 Ensaio reológico de viscosimetria de suspensões	63
4.3 Ensaio reológico de massas plásticas	68
4.4 Variáveis de processamento	77
4.4.1 Velocidade do rolo	77
4.4.2 Espessura da amostra	84
4.4.3 Desaeração da amostra (com vácuo)	90
4.5 Comparativo entre as diferentes matérias-primas	94
5 CONCLUSÕES	105
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	107
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
ANEXO A	115



**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 2.1	Eficiência de empacotamento e porosidades de misturas de monoesferas[26]	15
Tabela 2.2	Aditivos utilizados para o processamento de massas plásticas [29].	19
Tabela 2.3	Dispersantes comercialmente disponíveis e suas arquiteturas moleculares [31, 36 e 37].	22
Tabela 2.4	Diferentes modificadores de viscosidade utilizados no processamento de massas cerâmicas [38,40].	24
Tabela 2.5	Faixas de viscosidade de alguns modificadores de viscosidade [40].	26
Tabela 2.6	Grupos laterais de derivados de celulose [40].	27
Tabela 3.1	Matérias-primas utilizadas para o processamento das massas plásticas.	43
Tabela 4.1	Área superficial e densidade das diferentes aluminas.	59
Tabela 4.2	Valores de porosidade teórica e IPS para diferentes concentrações em volume de sólidos.	62
Tabela 4.3	Valores máximos de concentrações de sólidos, em volume e peso, obtidos para diferentes aluminas durante a preparação de massas plásticas.	95



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Sequência de etapas para o processamento de materiais cerâmicos via pó.	4
Figura 2.2 Produção industrial pelo processamento visco-plástico [3]	7
Figura 2.3 Etapas de processamento de uma massa plástica (Processamento Visco-Plástico) [4]	8
Figura 2.4 Distorções de forma produzidos por desuniformidade durante a secagem [1].	11
Figura 2.5 Diagrama esquemático de dispersantes com distintas arquiteturas moleculares, linear e pente. Os símbolos “ + ” indicam as cargas superficiais das moléculas dos polieletrólitos.	22
Figura 2.6 Gelificação de uma solução aquosa de 2% em peso de metilcelulose [39].	25
Figura 2.7 Modelo de Newton para definição de viscosidade.	29
Figura 2.8 Influência da presença de partículas sólidas sobre linhas de fluxo.	30
Figura 2.9 Comportamentos básicos de fluidos: (1) newtoniano; (2) de Bingham; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento [19]	32
Figura 2.10 Comportamentos reológicos dependentes do tempo.	34
Figura 2.11 Dispositivos para determinação de parâmetros reológicos [48]. P = carga aplicada	36
Figura 2.12 Dispositivo utilizado por Vandeneede, Moortgat e Cambier [55].	38
Figura 2.13 Resultados obtidos a partir de dispositivo utilizados por Vandeneede, Moortgat e Cambier [55]. LE = tensão de escoamento, LM = máxima força e LR = limite de ruptura.	38

Figura 2.14	Dispositivo de avaliação do comportamento reológico de massas plásticas utilizado por Davies e Binner [21].	39
Figura 2.15	Diagrama representativo da rota alternativa proposta neste trabalho.	41
Figura 3.1	Diagrama representativo do procedimento experimental da rota proposta neste projeto para a obtenção e processamento de massas plásticas.	46
Figura 3.2	Detalhe dos componentes do moinho de facas (extrusora).	47
Figura 3.3	Calandra utilizada para a laminação a frio.	48
Figura 3.4	Calandra utilizada para a laminação a frio acoplada a fonte de energia.	48
Figura 3.5	Dispositivo redutor de corrente, responsável pelo controle de velocidade do moinho de Facas e do dispositivo de laminação.	49
Figura 3.6	Viscosímetro Haake utilizado.	50
Figura 3.7	Dispositivo MV-DIN.	50
Figura 3.8	Dispositivo de avaliação do comportamento reológico das massas plásticas.	52
Figura 3.9	Bocal utilizado para a determinação do comportamento reológico das massas plásticas.	53
Figura 3.10	Resultado de força em função do deslocamento, para uma determinada velocidade de descida do pistão, para uma massa plástica.	53
Figura 3.11	Rampa de aquecimento utilizada para a sinterização dos laminados.	55
Figura 4.1	Distribuição acumulada de tamanhos equivalentes de partículas, em micra, das diferentes aluminas avaliadas.	60
Figura 4.2	Distribuição discreta de tamanhos equivalentes de partículas, em micra, das diferentes aluminas avaliadas.	60

- Figura 4.3 Distribuição acumulada de tamanhos equivalentes de partículas em micra, das diferentes aluminas avaliadas e curvas de distribuição de tamanhos de partículas que seguem o modelo de empacotamento denominado Alfred. 61
- Figura 4.4 Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para diferentes teores de aditivo dispersante, viscocrete, alumina OP1000. 63
- Figura 4.5 Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para diferentes teores de aditivo dispersante, ácido cítrico, OP1000. 64
- Figura 4.6 Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para diferentes teores de aditivo dispersante, viscocrete, alumina OP300. 64
- Figura 4.7 Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para diferentes teores de aditivo dispersante, viscocrete, alumina OP300. 65
- Figura 4.8 Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para diferentes teores de aditivo dispersante, viscocrete, alumina A17. 65
- Figura 4.9 Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para diferentes teores de aditivo dispersante, ácido cítrico, alumina A17. 66
- Figura 4.10 Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para diferentes teores de aditivos dispersante, viscocrete e ácido cítrico, para as aluminas OP300, OP1000 e A17 NE. 67
- Figura 4.11 Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para alumina OP300 com diferentes concentrações em volume de sólidos e aditivos dispersantes (viscocrete e ácido cítrico). 68

- Figura 4.12 Resultados de ensaio de reometria capilar para massas plásticas obtidas a partir de alumina A17, com dispersante viscocrete e diferentes teores de aditivo modificador de viscosidade, hidroxipropilmetilcelulose. 70
- Figura 4.13 Resultados de força e parâmetro de viscosidade para massas plásticas obtidas a partir de alumina A17, com dispersante viscocrete e diferentes teores de aditivo modificador de viscosidade, hidroxipropilmetilcelulose. 71
- Figura 4.14 Resultados de ensaio de reometria capilar para massas plásticas obtidas a partir de alumina A17, com dispersante ácido cítrico e diferentes teores de aditivo modificador de viscosidade, hidroxipropilmetilcelulose . 72
- Figura 4.15 Resultados de ensaio de reometria capilar e parâmetro indicativo de viscosidade aparente para massas plásticas obtidas a partir de alumina A17, com dispersante ácido cítrico e diferentes teores de aditivo modificador de viscosidade, hidroxipropilmetilcelulose. 72
- Figura 4.16 Parâmetro indicativo da tensão de escoamento de massas plásticas contendo distintos aditivos e teores dos mesmos. 73
- Figura 4.17 Módulo de ruptura em função do teor de aditivo modificador de viscosidade, HPMC 3000, para massas plásticas obtidas com alumina A17 NE, contendo ácido cítrico ou viscocrete como aditivos dispersantes, corpos queimados a 1600° C. 74
- Figura 4.18 Porosidade aparente em função do teor de aditivo modificador de viscosidade, HPMC 3000, para massas plásticas obtidas alumina A17, contendo ácido cítrico ou viscocrete como aditivos dispersantes, corpos queimados a 1600° C. 74

- Figura 4.19 Absorção de água em função do teor de aditivo modificador de viscosidade, HPMC 3000, para massas plásticas obtidas com alumina A17, contendo ácido cítrico ou viscocrete como aditivos defloculantes, corpos queimados a 1600° C. 75
- Figura 4.20 Densidade aparente em função do teor de aditivo modificador de viscosidade, HPMC 3000, para massas plásticas obtidas com alumina A17, contendo ácido cítrico ou viscocrete como aditivos defloculantes, corpos queimados a 1600° C. 75
- Figura 4.21 Micrografia de superfície de fratura de corpo de prova confeccionado a partir de massa plástica com alumina A17, dispersante ácido cítrico e 1,5% em peso de modificador de viscosidade. 76
- Figura 4.22 Micrografia de superfície de fratura de corpo de prova confeccionado a partir de massa plástica com alumina A17, dispersante viscocrete e 1,5% em peso de modificador de viscosidade. 77
- Figura 4.23 Módulo de ruptura para corpos processados em diferentes condições de velocidade do rolo, conformados com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, queimados a 1600° C. 78
- Figura 4.24 Resultados de porosidade aparente para corpos processados em diferentes condições de velocidade do rolo, conformados com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, queimados a 1600° C. 78
- Figura 4.25 Resultados de absorção de água para corpos processados em diferentes condições de velocidade do rolo, conformados com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade

- hidroxipropilmetilcelulose, queimados a 1600° C. 79
- Figura 4.26 Resultados de densidade aparente para corpos processados em diferentes condições de velocidade do rolo, conformados com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, queimados a 1600° C. 79
- Figura 4.27 Micrografias de corpos-de-prova conformados à velocidade de 4,3 rpm, com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, queimados a 1600° C. 81
- Figura 4.28 Micrografias de corpos-de-prova conformados à velocidade de 17 rpm, com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, queimados a 1600° C. 82
- Figura 4.29 Micrografias de corpos-de-prova conformados à velocidade de 43 rpm, com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, queimados a 1600° C. 83
- Figura 4.30 Resultados de módulo de ruptura de corpos processados em diferentes condições de distância entre rolos do laminador, alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, após queima a 1600° C 85
- Figura 4.31 Resultados de porosidade aparente de corpos processados em diferentes condições de distância entre rolos do laminador, alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, após queima a 1600° C 85
- Figura 4.32 Resultados de absorção de água de corpos processados em diferentes condições de distância entre rolos do laminador, alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose,

- após queima a 1600° C 86
- Figura 4.33 Resultados de densidade aparente de corpos processados em diferentes condições de distância entre rolos do laminador, alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, após queima a 1600° C 86
- Figura 4.34 Micrografia de corpos-de-prova de espessura de 1,5 mm, processados com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Resultados após queima a 1600° C. Superfície de fratura (a) e superfície (b). 87
- Figura 4.35 Micrografia de corpos-de-prova de espessura de 3,0 mm, processados com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Resultados após queima a 1600° C. Superfície de fratura (a) e superfície (b). 88
- Figura 4.36 Micrografia de corpos-de-prova de espessura de 4,1 mm, processados com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Resultados após queima a 1600° C. Superfície de fratura (a) e superfície (b). 89
- Figura 4.37 Módulo de ruptura para corpos processados com, ou sem, a utilização de desaeração durante a preparação da massa plástica a partir de alumina A17, dispersante viscocrete e modificador hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600° C. 90
- Figura 4.38 Resultados de porosidade para corpos processados com, ou sem, a utilização de desaeração durante a preparação da massa plástica a partir de alumina A17, dispersante viscocrete e modificador hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600°C. 91

- Figura 4.39 Resultados de absorção de água para corpos processados com, ou sem, a utilização de desaeração durante a preparação da massa plástica a partir de alumina A17, dispersante viscocrete e modificador hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600° C. 91
- Figura 4.40 Resultados de densidade aparente para corpos processados com, ou sem, a utilização de desaeração durante a preparação da massa plástica a partir de alumina A17, dispersante viscocrete e modificador hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600° C. 92
- Figura 4.41 Micrografia de superfície de fratura de corpos processados sem o auxílio de desaeração. Corpos processados com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador hidroxipropilmetilcelulose. Amostras queimadas a 1600° C. 93
- Figura 4.42 Micrografia de superfície de fratura de corpos processados com o auxílio de desaeração. Corpos processados com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador hidroxipropilmetilcelulose. Amostras queimadas a 1600° C. 93
- Figura 4.43 Reograma de massas plásticas conformadas a partir de distintas aluminas calcinadas, força em função da velocidade de pistão. Aditivos dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. 95
- Figura 4.44 Reograma de massas plásticas conformadas a partir de distintas aluminas calcinadas, parâmetro indicador de viscosidade em função da velocidade do pistão. Aditivos dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, parâmetro indicador de viscosidade em função da velocidade do

- pistão. 96
- Figura 4.45 Módulo de ruptura para corpos processados a partir de diferentes aluminas reativas, OP1000, OP300 e A17 NE. Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600° C. 97
- Figura 4.46 Retração após queima e perda ao fogo para corpos processados a partir de diferentes aluminas reativas, OP1000, OP300 e A17 NE. Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600°C. 99
- Figura 4.47 Resultados de porosidade aparente para corpos processados a partir de diferentes aluminas reativas, OP1000, OP300 e A17 NE. Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600°C. 99
- Figura 4.48 Resultados de absorção de água para corpos processados a partir de diferentes aluminas reativas, OP1000, OP300 e A17 NE. Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600°C. 100
- Figura 4.49 Resultados de densidade aparente para corpos processados a partir de diferentes aluminas reativas, OP1000, OP300 e A17 NE. Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600°C. 100

- Figura 4.50 Resultados de porosimetria de intrusão de mercúrio para amostras conformadas a partir de alumina A17, a verde (V) e após sinterização (S). Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. 101
- Figura 4.51 Resultados de porosimetria de intrusão de mercúrio para amostras conformadas a partir de alumina OP300, a verde (V) e após sinterização (S). Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. 101
- Figura 4.52 Resultados de porosimetria de intrusão de mercúrio para amostras conformadas a partir de alumina OP1000, a verde (V) e após sinterização (S). Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. 102
- Figura 4.53 Resultados de porosimetria de intrusão de mercúrio para amostras conformadas a partir de distintas aluminas (OP1000, OP300 e A17 NE). Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Corpos caracterizados após secagem em estufa. 102
- Figura 4.54 Resultados de porosimetria de intrusão de mercúrio para amostras conformadas a partir de distintas aluminas (OP1000, OP300 e A17 NE). Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Tratamento térmico a 1600°C por uma hora. 103
- Figura 4.55 Resultados de porosimetria de intrusão de mercúrio para amostras conformadas a partir de distintas aluminas (OP1000, OP300 e A17 NE). Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Amostras após secagem

(Verde) ou Tratamento térmico a 1600°C por uma hora  
(Sinterizadas).

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a = área das lâminas paralelas de fluido

$a_i$  = volume aparente de uma monodispersão da i-ésima classe de tamanho

AA = absorção de água (%)

b = largura do corpo-de-prova (flexão três pontos, mm)

B = fator adimensional

C = fração volumétrica de partículas na suspensão

CMC = carboximetilcelulose

CPFT = porcentagem acumulada de partículas menores que um determinado diâmetro (%)

CSR = razão de tamanho de classe

DA = densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ )

D = diâmetro do capilar (mm)

De = número de Deborah

DB = densidade volumétrica ( $\text{g/cm}^3$ )

DS = grau de substituição molar dos grupos metoxil

dx = distância infinitesimal entre duas lâminas paralelas do fluido

dv = diferença de velocidade entre lâminas do fluido

$\frac{dv}{dx}$  = gradiente de velocidade

F = força durante a compressão da amostra (squeeze), força de ruptura (N)

h = altura da amostra, espessura do corpo-de-prova (flexão três pontos, mm)

$\dot{h}$  = velocidade do pistão

HEC = hidroxietilcelulose

HPMC = hidroxipropilmetilcelulose

IPS = distância de separação interparticular

k = consistência de fluxo

L = comprimento do capilar, distância entre os apoios (flexão três pontos, mm)

LE = tensão de escoamento

$L_i$  = dimensão inicial (mm)

$L_f$  = dimensão após queima (mm)

LM = força máxima

LR = força de ruptura

MC = metilcelulose

Mi = massa imersa (g)

MPE = mínima porosidade esperada (%)

MR = módulo de ruptura (MPa)

MS = grau de substituição molar dos grupos hidroxipropil

M<sub>i</sub> = massa antes da queima (g)

M<sub>f</sub> = massa após queima (g)

M<sub>s</sub> = massa seca (g)

M<sub>u</sub> = massa úmida (g)

n = número de classes de tamanhos de partículas na distribuição

n = índice de fluxo

P = carga aplicada (N)

PA = porosidade aparente (%)

PF = perda ao fogo (%)

q = módulo ou coeficiente da distribuição de partículas

R = raio da amostra (mm)

RL = retração linear de queima (%)

U<sub>A</sub> = energia potencial de atração

Va<sub>i</sub> = volume aparente calculado em referência à i-ésima classe de tamanho de partículas

V<sub>s</sub> = fração volumétrica de sólidos na suspensão

VSA = área superficial volumétrica (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)

x<sub>i</sub> = fração volumétrica do i-ésima classe de partículas

η = viscosidade (Pa.s)

μ<sub>r</sub> = viscosidade relativa

τ = tensão de cisalhamento (Pa)

ρ = densidade da partícula (g/cm<sup>3</sup>)

σ<sub>0</sub> = tensão de escoamento

$\dot{\gamma}$  = taxa de cisalhamento, taxa de deformação (s<sup>-1</sup>)

γ = deformação ou fluxo

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de substratos cerâmicos numa faixa de espessura de difícil obtenção (0,5 a 5 mm) apresenta grande interesse tecnológico. É possível projetar componentes cerâmicos de fina espessura em grande escala e a preços razoáveis, mantendo um bom desempenho. Esses podem ser tanto substratos para aplicações eletrônicas como peças para revestimento (pisos e azulejos).

Dentre as diversas técnicas de conformação cerâmica, o processamento visco-plástico tem despertado interesse por permitir o processamento de peças cerâmicas de modo simples e economicamente viável, ao contrário de outras técnicas altamente sofisticadas que, muitas vezes, envolvem equipamentos complexos, reagentes tóxicos e alto custo de produção.

Apesar da simplicidade da técnica e do grande interesse econômico despertado para a aplicação da mesma em processos industriais, ainda não existem informações reportadas na literatura sobre as principais variáveis envolvidas, sobretudo no que se refere ao comportamento reológico de massas plásticas cerâmicas e sua influência direta no processamento a frio por deformação por rolos, além das características físicas e microestruturais dos substratos produzidos.

Usualmente, as massas plásticas são processadas a partir da adição de água à mistura pó e aditivos, ou adição de água e aditivos ao pó. Esta rota tradicional é acompanhada pela aglomeração das partículas do pó, característica inerente às mesmas. Com o intuito de se evitar a aglomeração, que acarreta em perda de propriedades do produto final, partiu-se para uma rota alternativa. Esta envolveu o processamento de uma suspensão cerâmica, a mais concentrada possível, que permitia a individualização das partículas cerâmicas. À suspensão foi adicionado aditivo modificador de viscosidade, um derivado de celulose, que propiciava a obtenção de uma massa plástica cerâmica, com baixo consumo de aditivos.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de conformação plástica a frio utilizando laminadores (Processamento Visco-plástico – VPP), na

preparação de substratos cerâmicos de várias espessuras, a partir de uma rota alternativa. Para tanto, massas plásticas foram preparadas a partir de pós de alumina e da adequação de composições de aditivos ligante, modificador de viscosidade e dispersante.

As características reológicas das massas foram estudadas como função das composições de aditivos e da distribuição de tamanho de partículas. Atenção especial foi dada à influência da velocidade de rotação dos rolos de conformação na microestrutura desenvolvida. Assim, estabeleceram-se correlações entre as características dos pós, o efeito dos aditivos e conseqüentemente as características reológicas das massas, e a velocidade de conformação, com as características cerâmicas (a verde e após a eliminação dos voláteis e sinterização) dos substratos cerâmicos.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Materiais Cerâmicos

A palavra cerâmica é encontrada desde a antiga civilização grega, que utilizava o termo *keramos*. Este era utilizado com o significado de “terra queimada” ou “artigo queimado”, ou seja, produtos obtidos a partir da ação do fogo sobre materiais naturais [1].

As cerâmicas podem ser definidas como materiais inorgânicos, não metálicos. São tipicamente cristalinos na natureza e compostos a partir de elementos metálicos e não metálicos [2]. Possuem a mais variada gama de utilização dentre os materiais conhecidos [3], desde artesanato até a indústria aeroespacial.

Dentre as principais características associadas à maioria dos materiais cerâmicos estão:

- Dureza;
- Resistência à abrasão;
- Fragilidade;
- Refratariedade;
- Isolamento térmico e elétrico;
- Resistência à oxidação;
- Estabilidade química;
- Suscetibilidade ao choque térmico.

As elevadas dureza e temperatura de fusão dos materiais cerâmicos dificultam a utilização das técnicas de processamento usualmente escolhidas para a produção de materiais metálicos e poliméricos, como a fundição ou a injeção. A conformação via pós é a rota mais utilizada para o processamento cerâmico.

Na Figura 2.1 é apresentado um diagrama esquemático da seqüência de etapas necessárias para a obtenção de um produto cerâmico a partir da conformação de pós.

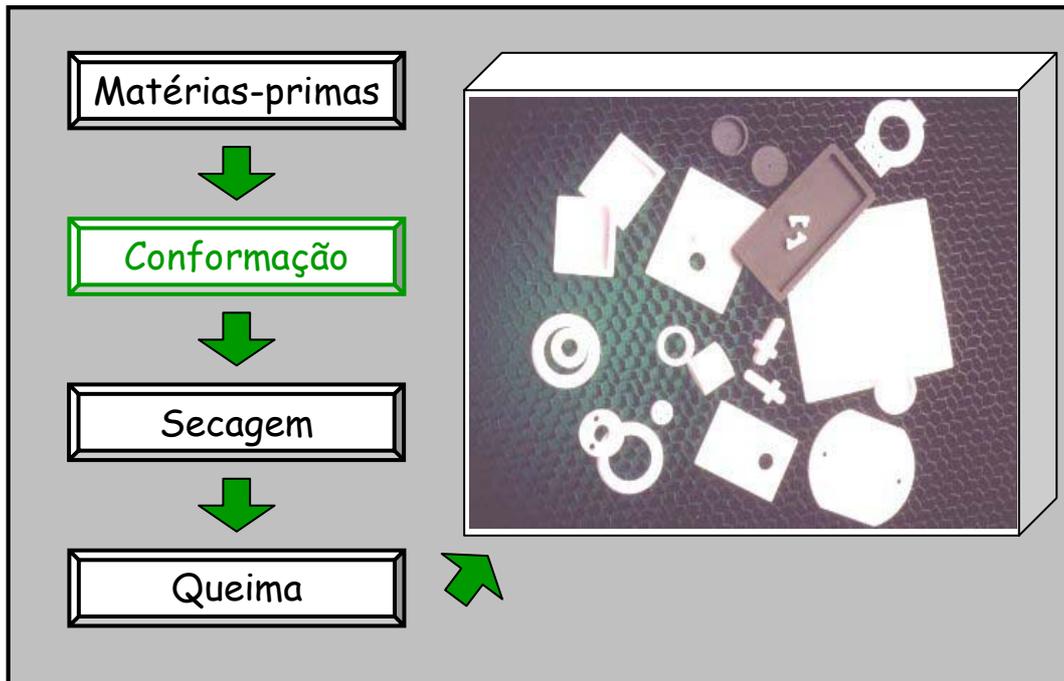


Figura 2.1 Seqüência de etapas para o processamento de materiais cerâmicos via pó.

O produto cerâmico pode ser conformado por diferentes modos: colagem, extrusão, conformação plástica, técnicas coloidais etc. Dentre os diversos processos de conformação cerâmica, neste trabalho foi estudada uma técnica de conformação plástica, denominada Processamento Visco-Plástico (VPP) [4, 5 e 6].

## 2.2 Conformação Plástica Cerâmica

A conformação plástica de materiais cerâmicos envolve a produção de uma peça com forma desejada a partir da mistura de pó e aditivos que são deformáveis sobre pressão. Para sistemas constituídos de materiais plásticos (argilas, caulins, entre outros), as misturas podem ser obtidas pela adição de água e pequenas quantidades de dispersantes, agentes de molhamento e um lubrificante. Em sistemas constituídos de materiais não plásticos, tais como óxidos puros, carbetos e nitretos, no entanto, torna-se necessária a utilização

de um componente orgânico no lugar da água ou misturado com a mesma para produzir plasticidade [1]. A maior dificuldade em sistemas de materiais não plásticos é a remoção do material orgânico (aditivos) antes da queima, além da adequação da quantidade de orgânicos para fornecer alta densidade a verde.

A conformação plástica cerâmica necessita de uma massa, usualmente constituída de partículas finas, que apresente resistência suficiente para manter a forma do produto durante o manuseio anterior à secagem. Um coeficiente de elasticidade excessivo significa que há maior probabilidade de ocorrer a ruptura. O coeficiente é controlado pela quantidade de água ou modificador de viscosidade e é influenciado pela estrutura coloidal da massa. O teor de água presente também influencia o comportamento do corpo durante a secagem e também suas propriedades após queima. Durante a conformação plástica, as partículas coloidais em camadas são orientadas pelas tensões de cisalhamento.

Extrusão e moldagem por injeção são os métodos mais comuns de conformação plástica, porém não há razões para que outros processos industrialmente utilizados na fabricação de plásticos não sejam aplicáveis para cerâmicas. Conformação a vácuo e moldagem por sopro da massa plástica, por exemplo, têm sido utilizadas para a fabricação de produtos cerâmicos, tais como recipientes de paredes finas e tubos de lâmpadas translúcidas de alumina, respectivamente [1 e 6]. Outra técnica passível de utilização é o processamento Visco-Plástico (VPP) [4, 5 e 6].

### **2.3 Processamento Visco-Plástico**

O processamento visco-plástico (“Visco-Plastic Processing” - VPP) é uma técnica atual que tem sido desenvolvida para produzir cerâmicas com melhores propriedades, pela diminuição do tamanho dos defeitos microestruturais. Uma das principais causas desses defeitos está na aglomeração, a qual ocorre espontaneamente em pós cerâmicos finos [4]. O VPP foi criado por Derek Birchall no “Centre of Particulate Materials” em um

projeto colaborativo entre “Ceramic Research” e a Universidade de Keele, na Inglaterra [5].

Esse processo foi desenvolvido por volta de 1979 para produzir um cimento livre de macro defeitos. O cimento desenvolvido era um dos mais resistentes já fabricados, e ainda está sendo avaliado para o uso comercial pela “National Science Foundation”, pela Universidade de Illinois e outras universidades [6].

O método de conformação é apropriado para a maioria dos pós cerâmicos e a pesquisa cerâmica tem determinado as quantidades precisas dos vários polímeros e solventes necessários para obter o comportamento reológico para a eliminação dos aglomerados e para o processamento [4].

A chave para o sucesso do VPP relaciona-se à conformação da mistura com quebra de aglomerados e à prevenção de reaglomeração pelo uso de polímeros orgânicos. O efeito arranjo/desarranjo das partículas, devido às cargas superficiais, é modificado pelo revestimento polimérico, evitando assim a aglomeração excessiva.

Os produtos obtidos por VPP oferecem grande resistência e homogeneidade, além de melhor tenacidade quando comparados com os produtos convencionais e um bom acabamento da superfície final [4]. A melhora nas propriedades permite a confecção de componentes com formas complexas, pesos reduzidos e espessuras de parede mais finas, sem comprometer o desempenho [4]; o processo é rápido e geralmente envolve baixa quantidade de aditivos aquosos e poliméricos. A redução no peso e o uso de poucos aditivos têm ainda vantagens econômicas e ambientais [5].

A massa plástica formada pela mistura pó/polímero/solvente tem alta resistência, tanto depois da queima como no estado a verde. Logo, os componentes no processo podem ser manuseados e trabalhados com baixas perdas. Processos novos de conformação plástica podem ser usados para modelar a massa cerâmica e o material a verde é facilmente mecanizado, como apresentado na Figura 2.2.



Figura 2.2 Produção industrial pelo processamento visco-plástico [3].

As possíveis aplicações do VPP ainda estão sendo exploradas, mas as oportunidades no processamento de materiais cerâmicos são prováveis nas seguintes áreas: corpos de fornos, refratários especiais, colete blindado, louças, azulejos para chão, teto e paredes, compósitos, cerâmicas de estrutura de engenharia, eletrocerâmicas, biocerâmicas, filtros metálicos e elementos térmicos [4].

O processamento visco-plástico foi patenteado e tem sido aplicado com sucesso para uma série de cerâmicas refratárias e industriais. Ensaios laboratoriais têm demonstrado o potencial desta técnica de conformação para corpos argilosos [7, 8 e 9]. Testes do processamento visco-plástico na produção de azulejos e em aplicações de hidroxiapatita mostram também seu bom desempenho [11].

## 2.4 Etapas do processamento tradicional de uma massa plástica, seguida por conformação por rolos

As etapas do processamento de uma massa plástica basicamente envolvem a preparação e homogeneização da massa, a conformação a frio por rolos, seguida de adequação da forma e tamanho dos substratos, secagem e queima (Figura 2.3).



Figura 2.3 Etapas de processamento de uma massa plástica (Processamento Visco-Plástico) [4].

### **2.4.1 Preparação e Homogeneização da Massa**

O VPP utiliza o sistema de massa plástica como um estágio intermediário na formação de produtos cerâmicos, melhorando a processabilidade desses materiais.

São de fundamental importância o conhecimento da formulação das massas (matérias-primas, aditivos, solventes), o fluxo de material no equipamento (propriedades reológicas) e o local onde é conduzida a massa no estado a verde depois de formada [4].

### **2.4.2 Conformação por Rolos**

Esta etapa se caracteriza por [7, 8 e 9]:

- produção de lâminas finas tendo espessuras entre 0,5 a 10 mm;
- modelagens e conformações contínuas em uma única etapa de processamento;
- produção de componentes cerâmicos tendo várias geometrias e estruturas, tais como tiras contínuas, materiais de multicamadas (podendo ser monofásico ou com diferentes tipos de materiais), estruturas com canais e ocas, entre outros;
- modelagem e aplicação simples em grande escala industrial;
- definição específica de propriedades do material por meio da seleção apropriada de grupos diferentes de aditivos e parâmetros de rolos;
- alta flexibilidade durante o uso;
- processo econômico em comparação a outros processos que envolvem modelagem.

Nesta etapa, a massa (pó, aditivos e solvente) sofre cisalhamento, e este se dá pela deformação da massa entre os dois rolos. Vale lembrar que

esse tipo de processamento também pode ser responsável por desaglomerar os pós cerâmicos finos, prevenindo que os substratos tenham defeitos microestruturais, além do fato da espessura do substrato ser controlada por meio da abertura entre rolos e, também, de a massa poder ser moldada no formato desejado (cortados na forma de discos, por exemplo). Convém ressaltar que a eficiência de desaglomeração depende de alguns fatores, como a abertura entre os rolos e também a velocidade destes.

### **2.4.3 Secagem**

Secagem é a remoção do líquido de um material poroso por meio de seu transporte e evaporação em um meio gasoso insaturado que envolve o material, ou, em alguns casos, um líquido dessecativo. É uma operação importante anterior à queima no processamento de materiais plásticos [1].

A secagem é necessária nesse processo para que ocorra a eliminação total da água, resultando no aumento da resistência mecânica a verde da peça cerâmica. Durante a secagem, os ligantes orgânicos utilizados para a conformação podem sofrer transformação (polimerização), promovendo o endurecimento da peça.

Durante a secagem ocorre retração, devido à remoção do líquido, e conseqüente diminuição da distância de separação entre as partículas do corpo cerâmico. A restrição mecânica durante esse processo pode acarretar tensões e trincas. A fricção de contato entre um suporte rígido e o produto (durante a retração) propicia a presença de trincas, especialmente quando o corpo é pesado e a superfície é rugosa. A restrição durante a retração também pode ser causada entre seções do material com secagem em diferentes taxas, em seções transversais não uniformes, e quando o material adere a um material poroso. A secagem não uniforme também pode gerar retração diferencial e, conseqüentemente, defeitos no produto (Figura 2.4).

A pressão gerada pelos gases presentes no corpo cerâmico também pode gerar defeitos na peça a verde, que se refletirão em valores inferiores de propriedades (como módulo de ruptura) do produto final.

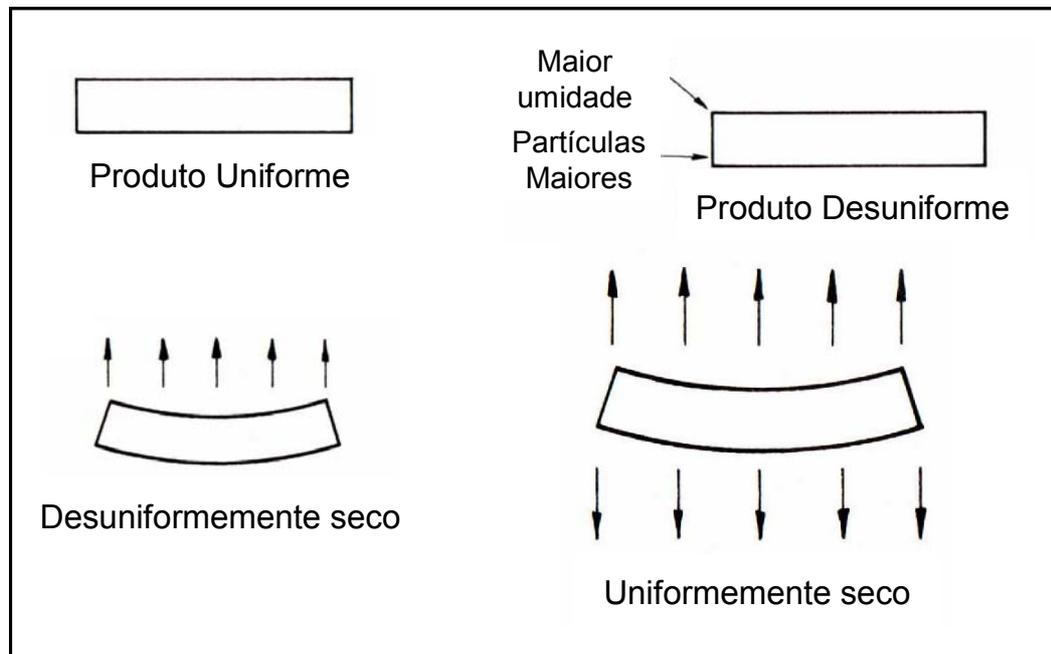


Figura 2.4 Distorções de forma produzidos por falta de uniformidade durante a secagem [1].

#### 2.4.4 Queima

Durante a etapa de queima, é necessário um cuidado especial, utilizando-se baixas taxas de aquecimento com o intuito de garantir a eliminação total dos materiais orgânicos, não removidos durante a secagem, cuja temperatura de decomposição ocorre normalmente até aproximadamente 600 °C [1]. Feita a eliminação dos aditivos orgânicos, o aquecimento pode ser realizado utilizando-se maiores taxas de aquecimento até a temperatura de sinterização do material, com o devido cuidado de se evitar excessivas tensões térmicas que poderiam acarretar trincas na peça.

Sinterização é o termo utilizado para descrever a consolidação do produto durante a queima. Consolidação implica que, dentro do produto, partículas se juntem em um agregado resistente. O termo sinterização é freqüentemente interpretado como indicador de que retração e densificação ocorreram. Convém ressaltar, entretanto, que nem sempre estas ocorram simultaneamente [1].

## **2.5 Massa plástica**

A principal característica da massa plástica cerâmica é a plasticidade. Esta última pode ser definida como a capacidade de um corpo de alterar permanentemente seu formato de um modo contínuo sem modificar seu volume [12]. Na prática, pode ser considerada a capacidade acima citada além da ausência de formação de descontinuidades estruturais ou ruptura do corpo. Deste modo, é interessante que certos tipos de modificações microestruturais não ocorram durante a conformação, como orientação das partículas ou drenagem do líquido presente.

O material deformado deve ser estável e reter elasticamente sua nova forma. Para tanto, a massa deve apresentar uma tensão de escoamento alta o suficiente para suportar seu próprio peso e as forças surgidas durante seu manuseio [13].

As partículas no corpo cerâmico plástico estão ligadas entre si ou forçadas a permanecerem próximas, com o auxílio de aditivos. O corpo pode ser descrito como uma rede percolada de contatos com a presença de tensões de contato e fricção que formam um “esqueleto”, que suporta cargas e propicia a presença de tensão de escoamento. O esqueleto reage à tensão aplicada, ou seja, sob cisalhamento a rede de partículas pode expandir ou contrair [12].

Os constituintes principais das massas plásticas são: pó cerâmico, solvente (geralmente sistema aquoso) e aditivos (plastificantes, dispersantes, ligantes, lubrificantes, dentre outros) [14 e 15]. O correto ajuste dos mesmos

permite aperfeiçoar as condições de processamento e também obter corpos finais com adequadas propriedades.

Dentre os diversos fatores que influenciam o processamento e as propriedades finais de uma massa plástica, as características das partículas (forma, distribuição de tamanhos, rugosidade) e os aditivos utilizados apresentam elevado impacto sobre a massa.

### **2.5.1 Rotas para a obtenção de massas plásticas**

Usualmente, massas plásticas são processadas a partir da adição de veículos, ligantes, plastificantes e lubrificantes ao pó cerâmico. Os teores de veículos utilizados, no caso água, variam entre 15 e 25% em peso, para pós com tamanho médio de  $1,0 \mu\text{m}$  [1, 12, 13, 14 e 25].

A seqüência de mistura inicia-se com a agitação do pó cerâmico seco. Adiciona-se, então, o solvente ou combinação do solvente com algum aditivo (plastificante, ligante ou ambos). Aplica-se elevado cisalhamento, com o intuito de quebrar aglomerados, e os aditivos restantes são incorporados, em agitação contínua.

Esse processamento resulta em aglomeração das partículas. A tendência à formação de estruturas tridimensionais é inerente aos materiais e ocasionada pela atuação das forças de Van der Waals, cuja origem remonta à interação entre dipolos elétricos, presentes no interior das partículas [19]. Os aditivos ligantes atuam de modo a favorecer a adesão das partículas com o intuito de fornecer resistência mecânica à massa plástica [14, 15, 17, 18, 20, 21 e 22]

A aglomeração, apesar de propiciar resistência mecânica à massa, pode ser acompanhada pelo surgimento de características indesejadas em corpos cerâmicos: modificação do comportamento reológico, impacto sobre a microestrutura do corpo conformado e consumo excessivo de solvente [20, 21 e 22].

O efeito sobre a microestrutura pode afetar a densidade e o tamanho do maior defeito presente no corpo cerâmico, com influência negativa sobre as propriedades do produto sinterizado.

O consumo excessivo de solvente durante a mistura acarreta em necessidade de maiores cuidados durante a remoção do solvente (etapa de secagem) além de impacto sobre a retração do corpo após a sinterização e, conseqüentemente, maior variação dimensional [10].

Alguns autores propuseram uma rota alternativa para a produção de massas plásticas, a partir de suspensões cerâmicas. Dentre as principais vantagens relacionadas a esta rota, pode-se prever: menor consumo de água e maior homogeneidade do produto final [20, 21, 22, 23 e 25]. Davies e Binger [21], a partir da conformação por esta rota, obtiveram corpos de alumina com resistência consideravelmente superior à das peças conformadas pela rota tradicional de processamento de massas plásticas para extrusão.

Prabhakaran, Ananthakumar e Pavithran [23, 24] propõem a confecção de massas plásticas a partir de suspensões estabilizadas, com a coagulação destas mesmas a partir de geração de ácido acético *in situ*. Outros autores sugerem a secagem da suspensão para que o aumento da concentração proporcione a obtenção de uma massa plástica. Há ainda a possibilidade de uma filtro-prensagem da suspensão, com o conseqüente aumento da concentração em sólidos da massa plástica resultante [25 e 22].

## **2.6 Parâmetros relevantes para o processamento pela rota alternativa**

### **2.6.1 Distribuição de tamanhos de partículas e empacotamento**

Segundo Dinger e Funk [26], “distribuições de tamanhos de partículas dentro de sistemas particulados representam papel determinante no processamento de muitos produtos cerâmicos”.

Dentre as propriedades do produto afetadas estão: a porosidade, a densidade e a resistência mecânica. Além destas, as características de

trabalho como: viscosidade da suspensão, permeabilidade e taxa de secagem são dependentes da distribuição de tamanho de partículas [26].

Os empacotamentos reais de partículas monodispersas (apenas um diâmetro de partícula) ocorrem, geralmente, de modo aleatório, com fatores de empacotamento (razão entre o volume efetivamente ocupado pelas partículas e o volume total, efetivo mais poros, das mesmas) entre 0,60 e 0,64 do volume total. Estruturas ordenadas, como a hexagonal ou cúbica de face centrada, podem apresentar fator de empacotamento máximo de 0,74. Outros fatores, além do ordenamento estrutural, influenciam a eficiência de empacotamento. Dentre estes, a existência de distribuições de tamanhos e características morfológicas das partículas podem alterar significativamente o empacotamento efetivo de um produto cerâmico.

Fatores de empacotamento superiores a 0,74 podem ser obtidos pela combinação de monodispersões. Para tanto, é importante que os interstícios gerados pelo empacotamento das maiores partículas sejam preenchidos por partículas de diâmetros inferiores ao espaço disponível. Em caso oposto, ocorre a diminuição da eficiência de empacotamento [26].

Na Tabela 2.1 são apresentadas as eficiências de empacotamento e porosidades passíveis de serem obtidas a partir da combinação de distintos diâmetros de partículas monodispersas, considerando-se uma eficiência de empacotamento de 60%. Neste exemplo teórico, assume-se que a razão entre os diâmetros das maiores e menores partículas deve ser de 100:1 para que ocorra o máximo empacotamento. Outro fator importante é que a seqüência de empacotamento varie das maiores partículas até as menores.

Tabela 2.1 Eficiência de empacotamento e porosidades de misturas de monoesferas [26].

Eficiência de empacotamento		Porosidade	Diâmetros
100[0,60]	= 60,0%	40,0%	1
100[0,60 + (0,40x0,60)]	= 84,0%	16,0%	2
100[0,84 + (0,16x0,60)]	= 93,6%	6,4%	3
100[0,936 + (0,064x0,60)]	= 97,4%	2,6%	4

Sistemas reais de partículas cerâmicas, como aluminas calcinadas, por exemplo, não apresentam distribuições monomodais e sim polidispersões. Esse fato influencia diretamente a eficiência de empacotamento e dificulta a obtenção de valores de porosidade como apresentados na Tabela 2.1. Os modelos de empacotamento ideais para sistemas reais devem considerar distribuições contínuas de partículas.

Westman and Hugil [27] propuseram um modelo para a determinação da porosidade de distribuições discretas de partículas. Dinger e Funk [26 e 28] propõem um aperfeiçoamento do modelo para se aproximar de distribuições contínuas de partículas, como ocorre para as matérias-primas reais.

O modelo adaptado é apresentado a seguir:

$$Va_1 = a_1x_1 \quad (2.1)$$

$$Va_2 = x_1 + a_2x_2 \quad (2.2)$$

$$Va_3 = x_1 + x_2 + a_3x_3 \quad (2.3)$$

.....

$$Va_i = \sum_{j=1}^{i-1} x_j + a_i x_i \quad (2.4)$$

.....

.....

$$Va_n = \sum_{j=1}^{n-1} x_j + a_n x_n \quad (2.5)$$

Onde  $a_i$  = volume aparente de uma partícula de uma monodispersão da  $i$ -ésima classe de tamanho, definida pela equação 2.1;

$x_i$  = fração volumétrica do  $i$ -ésima classe de partículas;

$Va_i$  = volume aparente calculado em referência à  $i$ -ésima classe de tamanho de partículas;

$n$  = número de classes de tamanhos de partículas na distribuição;

$i = 1$ , corresponde à classe mais grossa e  $i = n$  corresponde à classe de partículas mais finas. A classe de tamanhos utilizada para o cálculo deve seguir uma completa série de tamanhos (com uma razão entre os diâmetros subseqüentes, como  $\sqrt[4]{2}$ , por exemplo). Os termos  $x_i$  na equação 2.4

correspondem às frações volumétricas de cada classe de tamanho na distribuição.

Os termos  $a_i$  na equação correspondem aos volumes aparentes nos quais cada classe de tamanhos na distribuição pode empacotar. Todos os valores de  $a_i$  neste algoritmo são para distribuições de tamanhos contínuas, que são calculadas com o auxílio da Equação 2.6. Obtém-se o mesmo valor para todas as classes de distribuição.

$$a_i = \frac{1}{1 - \left(\frac{1}{\text{CSR}}\right)^{0,37}} \quad (2.6)$$

Onde CSR = Razão de tamanho de classe =  $\sqrt[4]{2}$ , por exemplo.

Deve ser utilizada uma série completa de tamanhos para se obter um valor acurado de porosidade. Quanto menor a razão de tamanho de classe, mais preciso se torna o valor de porosidade teórico calculado.

A partir das frações volumétricas medidas para toda a distribuição granulométrica e também com o valor de  $a_i$ , os volumes aparentes  $V_a$ , na Equação 2.4, devem ser calculados para cada classe de tamanhos de partículas da distribuição. Haverá uma equação equivalente à Equação 2.4 para cada classe de tamanhos da distribuição. Se forem utilizadas 20 classes de tamanhos, serão utilizadas 20 equações (de  $V_{a1}$  até  $V_{a20}$ ).

O maior  $V_a$  resultante dentro do conjunto de equações é então utilizado para calcular a mínima porosidade esperada (MPE) para a distribuição granulométrica avaliada:

$$\text{MPE (\%)} = 40\% \left(1 - \frac{1}{V_a}\right) \quad (2.7)$$

Onde: 40 é o fator utilizado considerando um empacotamento imperfeito de uma monodispersão.

Essa equação produz valores entre 40% (empacotamento imperfeito, monodispersão) e 0% (perfeito empacotamento). Outro parâmetro de grande

interesse para a seleção de matérias-primas e a previsão de seu comportamento em suspensão é o IPS, espaçamento interpartículas. O cálculo do IPS proporciona uma estimativa da distância média entre partículas na suspensão. Seu cálculo envolve duas medidas (área superficial volumétrica e distribuição de tamanhos de partículas) e um parâmetro de controle (a concentração volumétrica de sólidos da suspensão). A equação do IPS é:

$$\text{IPS} = \frac{2}{\text{VSA}} \left[ \frac{1}{V_s} - \frac{1}{(1 - \text{Fração.de.Poros})} \right] \quad (2.8)$$

Onde VSA = área superficial volumétrica;  $V_s$  = fração volumétrica de sólidos na suspensão e Fração de poros = fração de poros esperada em um empacotamento denso do pó. A VSA pode ser calculada pela multiplicação da área superficial específica do material pela densidade do mesmo (sua unidade é  $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ).

O princípio fundamental dos cálculos de IPS é que toda água que não penetre nos poros, e não recubra a superfície, separe as partículas. O cálculo da MPE (mínima porosidade esperada) é utilizado para determinar a fração de água na suspensão que preenche os poros. Assume-se que a água restante recobrirá todas as superfícies das partículas, com a função de separá-las. Deste modo, ao se comparar duas suspensões preparadas com distintos IPS, aquela que apresentar maior valor deste parâmetro tenderá a apresentar valores de viscosidade aparente inferiores.

Além desses parâmetros, outro aspecto relevante é a extensão granulométrica. Distribuições de tamanhos de partículas mais extensas tendem a propiciar empacotamento mais eficiente que distribuições estreitas. Dinger e Funk [26] afirmam que esta proposição é verdadeira para distribuições com coeficiente  $q$  inferior a 0,37.

É importante ressaltar que todos os cálculos apresentados são realizados para modelos de partículas esféricas. Deste modo, outros fatores também podem afetar o empacotamento, contudo não são considerados neste modelo, como a rugosidade e o formato das partículas.

## 2.6.2 Aditivos

O processamento cerâmico requer a utilização de aditivos, normalmente poliméricos, para que seja possível a manufatura de modo prático, reprodutível e obedecendo às variáveis de processo e produção. A finalidade da adição desses produtos químicos é facilitar o processamento cerâmico e propiciar a obtenção de cerâmicas com homogeneidade microestrutural sem a incorporação de defeitos que afetem as propriedades finais do corpo [1].

Na Tabela 2.2 são apresentados os principais aditivos utilizados no processamento de uma massa utilizada na produção de substratos pela técnica de VPP.

Tabela 2.2 Aditivos utilizados para o processamento de massas plásticas [29].

<b>Aditivo</b>	<b>Função</b>
Ligante	Fornecer resistência a verde
Dispersante	Permitir dispersão das partículas
Coagulante	Possibilitar a manutenção da estruturação das partículas por meio de aglomeração
Lubrificante	Minimizar atrito entre partículas e entre partículas e moldes (ou suportes)
Plastificante	Proporcionar suficiente flexibilidade ao corpo a verde para facilitar manuseio e armazenamento
Fungicida	Evitar a proliferação de fungos
Anti-espumante	Evitar a formação de espuma
Agente seqüestrante	Tornar inativos íons indesejáveis

No presente estudo, processamento por rota alternativa, o foco de interesse recai sobre dois aditivos: dispersantes e modificadores de viscosidade (associados aos coagulantes, ligantes e plastificantes).

### 2.6.2.1 Dispersante

Devido à tendência das partículas (principalmente as finas) de se aglomerarem, torna-se necessária, quando se adiciona um pó fino a um líquido, a utilização de aditivos dispersantes, também denominados dispersantes, para estabilizar a suspensão cerâmica. A função do aditivo dispersante é, deste modo, evitar a aglomeração das partículas da suspensão.

Os aditivos dispersantes baseiam-se normalmente em três diferentes mecanismos de estabilização: eletrostático, estérico e eletroestérico. Associa-se à força de Van der Waals, de atração eletrostática, um valor de energia potencial de atração ( $U_A$ ). Quando as partículas se aproximam, ocorre uma diminuição dessa energia potencial do sistema, constituindo esse fato a força motriz da aglomeração [19]. Os aglomerados formados, nesse caso, são bastante estáveis e denominados primários.

Para se conseguir a adequada dispersão de uma suspensão, é necessário compensar as forças de atração que estão sempre presentes. Forças de repulsão atuam de forma a modificar o estado de dispersão original de partículas em um meio líquido. Estas forças podem se originar de três mecanismos:

- desenvolvimento de cargas elétricas na partícula devido à interação da superfície com o meio líquido (eletrostático);
- adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento (estérico);
- adsorção de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas (eletroestérico).

Dentre os aditivos comercialmente disponíveis atualmente há o ácido cítrico, que apresenta baixo peso molecular (192 g/mol) e dimensão de cadeia máxima de aproximadamente 0,5 nm [31]. Essas características revelam que o efeito predominante é o eletrostático. O polimetacrilato de sódio, muito utilizado na preparação de suspensões cerâmicas, possui maiores valores de peso molecular e dimensões máximas de cadeia (19,3 nm) [32].

Studart [33] comparou o efeito do ácido cítrico e do poliacrilato (semelhante ao polimetacrilato) sobre o comportamento reológico de suspensões cerâmicas de alumina, tendo em vista o uso das mesmas como parte integrante de concretos refratários de alta alumina. Dentre esses dois dispersantes, o ácido cítrico propiciou menores valores de viscosidade aparente e maiores valores de fluidez. A provável causa deste melhor comportamento é a não ocorrência de fenômenos denominados “bridging” e “depletion” causados pela maior dimensão das cadeias do poliacrilato [33]. O “bridging” é associado à adsorção de uma mesma cadeia polimérica em duas distintas partículas e o fenômeno denominado “depletion” se deve a diferenças de pressão osmótica geradas pela tendência de alguns aditivos de evitar o molhamento completo da cadeia. Deste modo, torna-se vantajosa a utilização de aditivos de cadeias curtas, que permitam um efeito eletrostático pronunciado sem os fenômenos gerados pelas cadeias de maior dimensão, tendo em vista apenas a viscosidade de suspensões em baixas concentrações e taxas de cisalhamento.

A partir da constatação do efeito benéfico da utilização de aditivos de cadeia curta, o mesmo autor estudou diferentes grupos funcionais. Essa variação acarretou efeitos benéficos sobre os resultados de fluidez do concreto [33].

Recentemente, foi disponibilizada comercialmente uma nova linha de aditivos dispersantes baseados na arquitetura molecular *pente* [34, 35 e 36]. Diferentemente de dispersantes de cadeia linear, conceito apresentado pelos aditivos citados anteriormente nestas revisões [31, 32 e 33], os de arquitetura pente ao apresentam cadeias poliméricas não iônicas ligadas à cadeia principal, a qual apresenta grupos ionizáveis, Figura 2.5. Por não possuírem estes grupos, estas cadeias são responsáveis por um mecanismo de defloculação predominantemente estérico [34]. As cadeias laterais são associadas a um efeito de lubrificação dos aditivos, que permitem assim a obtenção de maiores valores de fluidez que os aditivos convencionais [36], quando utilizados em concretos refratários. Este efeito lubrificante torna os aditivos de cadeia “pente” atraentes para o processamento de suspensões

concentradas em que não se deseje o comportamento dilatante, que surge devido a maior proximidade entre as partículas. Convém ressaltar também que ainda não há estudos sobre o efeito dos aditivos de cadeia pente sobre o comportamento de massas plásticas cerâmicas. Na Tabela 2.3 são apresentados alguns dos aditivos dispersantes comercialmente disponíveis e suas distintas arquiteturas moleculares.

Tabela 2.3 Dispersantes comercialmente disponíveis e suas arquiteturas moleculares [31, 36 e 37]

Dispersante	Arquitetura Molecular
Ácido cítrico	Linear
Ácido gálico	Linear
Polimetacrilato	Linear
Ácido benzóico	Linear
Polioxietilenononilfenoléter	Linear
Poliacrilato	Linear
Policarboxilato éter	Pente

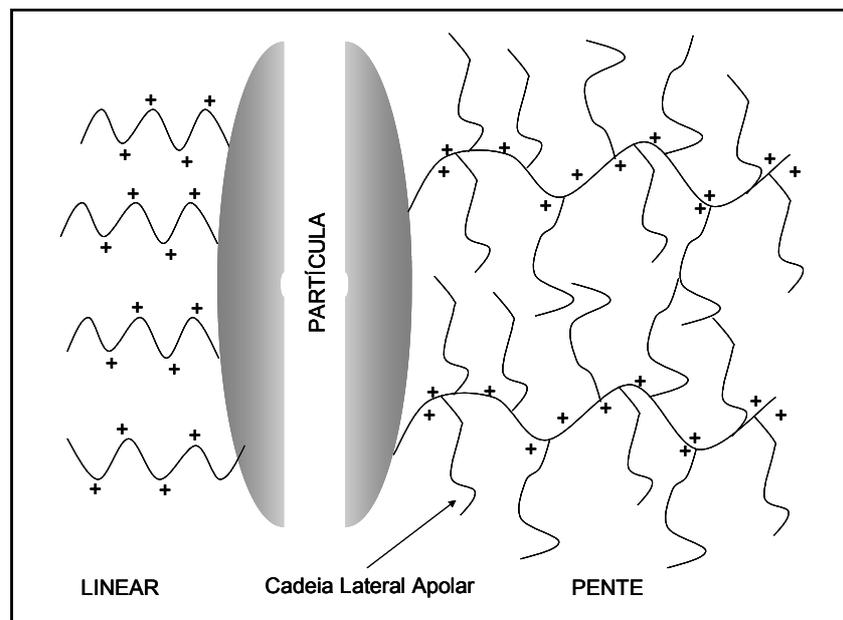


Figura 2.5: Diagrama esquemático de dispersantes com distintas arquiteturas moleculares, linear e pente. Os símbolos “ + ” indicam as cargas superficiais das moléculas dos polieletrólitos.

### 2.6.2.2 Modificadores de viscosidade

Os modificadores de viscosidade (que podem ser classificados como ligantes, plastificantes, ou floculantes) são adicionados à suspensão com a função de formar uma rede tridimensional entre as partículas ou aumentar a viscosidade do fluido (veículo), propiciando assim o aumento da tensão de escoamento e viscosidade.

A adição destes agentes promove vários outros efeitos, tais como: melhorar molhamento e dificultar a sedimentação. Dentre os principais requisitos a serem considerados na seleção estão:

- Compatibilidade com o sistema (partículas, solventes);
- Capacidade de agir como auxiliar na estabilização;
- Produção do efeito lubrificante entre as partículas;
- Não interferência na evaporação do solvente ou na saída do ar preso à massa;
- Queima fácil, sem deixar resíduos;
- Efetividade em baixas concentrações.

Há vários tipos de substâncias, naturais ou sintéticas, que podem ser utilizadas como modificadores de viscosidade. Na Tabela 2.4 são apresentados diferentes grupos, como dextrinas, álcoois e celulosos [40]. Usualmente, são constituídos de moléculas poliméricas de cadeia longa que são absorvidas na superfície das partículas e formam “pontes orgânicas” entre as mesmas. Os grupos funcionais podem ser não iônicos, catiônicos ou aniônicos. A maioria consiste de moléculas não iônicas ou fracamente aniônicas.

Tabela 2.4 Diferentes modificadores de viscosidade utilizados no processamento de massas cerâmicas [38 e 40].

Partículas coloidais			
Orgânicas		Inorgânicas	
Celulose microcristalina		Caulim	
		Argila	
		Bentonita	
Moléculas			
Orgânicas	Exemplo	Inorgânicas	Exemplo
Gomas naturais	Goma arábica	Silicatos solúveis	Silicato de sódio
Polissacarídeos	Dextrina	organosilicatos	Etil silicato
Extratos de lignina		Fosfatos solúveis	Fosfatos alcalinos
Alginatos refinados	Alginato de sódio	Aluminatos solúveis	Aluminato de sódio
Álcoois polimerizados	Poli vinil álcool		
Butiral polimerizado	Polivinilbutiral		
Resinas acrílicas	Polimetilmetacrilato		
Glicóis	Polietilenoglicol		
Ceras	Parafina		

Alguns tipos podem gelificar devido à variações químicas ou térmicas ou à diminuição do teor de solvente, como mostrado na Figura 2.6. A temperatura na qual ocorre a mudança do comportamento de um estado plasto-elástico para um estado frágil é referida como temperatura de transição vítrea,  $T_g$  [39].

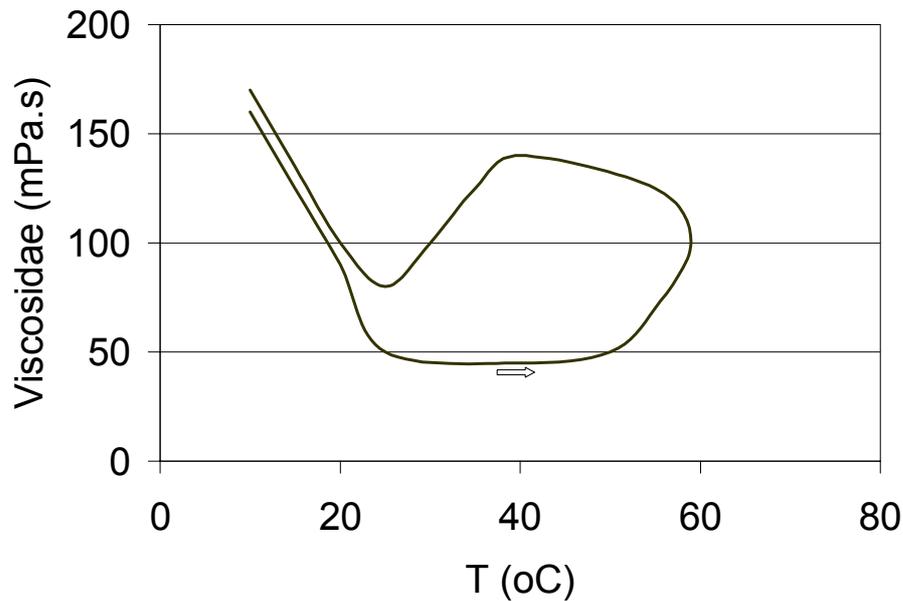


Figura 2.6 Gelificação de uma solução aquosa de 2% - peso de metilcelulose [39].

O comportamento reológico de massas plásticas contendo ligantes é complexo e as massas usualmente exibem alta viscosidade. Na maioria dos casos, a adição de ligantes é acompanhada por aumento da viscosidade e mudança de comportamento de Newtoniano (água pura) para pseudoplástico [40].

Tabela 2.5 são apresentadas as faixas de viscosidade de diferentes ligantes comumente utilizados em processamento aquoso.

Segundo Wright e Reed [42], a atração produzida pelo ligante polimérico compete com a ação repulsiva do dispersante adicionado e ambos competem pelo solvente adicionado. O equilíbrio de atração e repulsão resulta em uma rede de partículas com uma tensão de contato que percola toda a estrutura. Além disso, adsorção polimérica e efeito de “bridging” propiciam um efeito de cementação entre os pontos de contato das partículas, além da geleificação de alguns ligantes. Os fenômenos de “bridging” e gelificação são fontes de uma tensão de escoamento não friccional e coesiva.

Tabela 2.5 Faixas de viscosidade de alguns modificadores de viscosidade solúveis em água [40].

	Muito baixa	Baixa	Média	Alta	Muito Alta
Goma arábica	X				
Lignosulfonatos	X				
Dextrina	X	X			
Polivinilálcool	X	X	X		
Óxido de polietileno		X	X		
Acrílico		X	X		
Poliuretano PEI		X	X		
Metilcelulose		X	X	X	X
Carboximetilcelulose		X	X	X	X
Hidroxietilcelulose		X	X	X	X
Alginato de sódio			X	X	
Alginato de amônio				X	X
Poliacrilamida				X	X

Segundo os mesmos autores acima citados , o excesso de moléculas de dispersantes age como lubrificante entre moléculas poliméricas e pode bloquear a adesão entre os polímeros e adsorção desses sobre as partículas.

#### 2.6.2.2.1 Derivados da Celulose

A celulose é um hidrocarboneto natural, com fórmula  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , com pesos moleculares entre 50.000 e 500.000 e constitui também a unidade básica para diferentes derivados (Tabela 2.6). Os mais comumente utilizados em processamento de materiais cerâmicos são metilcelulose (MC), hidroxietilcelulose (HEC), e carboximetilcelulose (CMC).

Tabela 2.6 Grupos laterais de derivados de celulose [40].

Composto	Grupo lateral	Tipo
Solúvel em água		
Hidroxietil	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	não-iniônico
Metil	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	não-iniônico
	-OCH <sub>3</sub>	não-iniônico
Carboximetil	-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>2</sub> -COONa	aniônico
	-CH <sub>2</sub> OH	
Hidroxipropilmetil	-O-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub>	não-iniônico
	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	
	-OCH <sub>3</sub>	
Alginato de sódio	-COONa	aniônico
Dextrina	-CH <sub>2</sub> OH	não-iniônico
Solúvel em líquidos apolares		
Etilcelulose	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	

O MC é obtido pelo tratamento da celulose em uma solução cáustica e com metilcloreto que produz celulosemetiléter, com a substituição de alguns grupos OH. O HEC é produzido pela reação de celulose com oxidoetileno. O CMC pode ser obtido a partir de celulose alcalinizada com ácido cloroacético ou cloroacetato de sódio, resultando em éteres com diferentes graus de polimerização, tendo por fórmula geral:  $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COONa)_x]$ , onde x é o grau de substituição e n o grau de polimerização; este último depende do número de unidades de glucose da molécula [40]. Estes polímeros, que podem ser utilizados como modificadores de viscosidade, são solúveis em água.

As características físico-químicas desses aditivos podem ser alteradas a partir da variação do grau de: substituição molar dos grupos metoxil (DS), substituição molar dos grupos hidroxipropil (MS), peso molecular e distribuição do peso molecular. Esses produtos apresentam viscosidade nominal, em soluções aquosas contendo 2% em peso a 20 °C, de 5 a 100.000 mPa.s [41].

Metilcelulose e hidroxipropilmetilcelulose são éteres poliméricos de celulose de cadeia linear que apresentam propriedades interessantes de atividade superficial e gelificação térmica. Após dissolução em água e resfriamento, estes polímeros formam géis que, após aquecimento, convertem-se em líquido. A temperatura de gelificação diminui com o aumento na concentração polimérica. E diminui ainda com a presença de aditivos que podem competir com o polímero pela água. Em extrusão de corpos cerâmicos, a gelificação térmica da metilcelulose, durante e após extrusão, propicia a elevada resistência úmida necessária para a fabricação de formatos complexos [41 e 42].

### **2.6.3 Avaliação do comportamento reológico**

#### **2.6.3.1 Fundamentos de Reologia**

A reologia é a ciência que estuda o comportamento viscoso de fluidos [45]. Pode ser definida também como o estudo do comportamento de um fluxo e a deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão ou solitação mecânica externa. Os materiais em questão podem ser líquidos, sólidos ou gases importando, entretanto, que sejam homogêneos para que possam ser aplicados os modelos matemáticos adequados. No caso de suspensões, é necessário que a determinação do comportamento reológico seja efetuada em um volume muito maior do que o volume da partícula sólida envolvida [45 e 46].

Em reologia, sólidos e líquidos se diferenciam por meio do número de Deborah (De). Este consiste em uma relação entre o tempo natural ou característico de relaxação do material e o intervalo de tempo no qual foi aplicada a deformação ou tensão. Para  $De \rightarrow \infty$ , o material se comporta como um sólido. Para  $De \rightarrow 0$ , o material se comporta como líquido.

Para descrever o comportamento reológico são utilizadas equações de estado reológico e relações matemáticas entre a tensão aplicada e sua deformação ou fluxo, além das variáveis em relação ao tempo. Para sólidos, Hooke propôs que a deformação é proporcional à força aplicada. Para os fluidos homogêneos (emulsões, líquidos e suspensões de partículas, que envolvem massas plásticas), a caracterização é efetuada a partir da determinação da taxa de deformação, não da deformação absoluta.

Newton propôs o primeiro modelo para descrever o comportamento reológico de fluidos homogêneos. Sugeriu um modelo formado por duas lâminas paralelas de fluido, com área “a”, separadas por uma distância “dx” e movidas com velocidades distintas, na mesma direção,  $V_1$  e  $V_2$  (Figura 2.7).

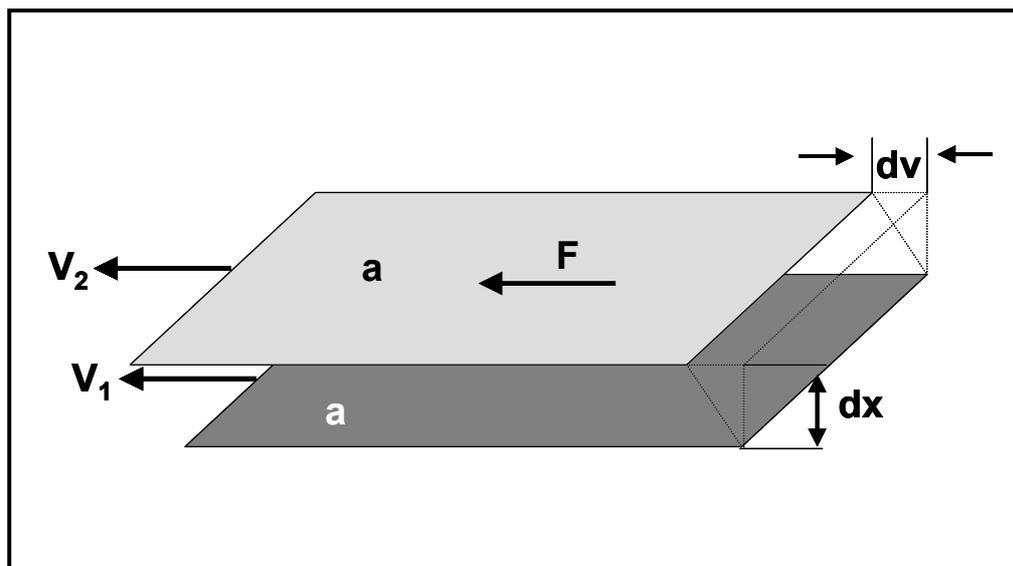


Figura 2.7 Modelo de Newton para definição de viscosidade.

Para manter a diferença de velocidades “dv”, é aplicada uma força externa “F” a uma das lâminas. Nesse caso, a taxa de deformação, também denominada taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ), é igual a:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx} \quad (2.8)$$

Há uma relação direta de proporcionalidade entre a taxa de cisalhamento e a tensão externa aplicada ( $\tau$ ) para diversos fluidos, verificada por Newton. A

constante de proporcionalidade é conhecida como viscosidade do fluido ( $\eta$ ) e obedece à (equação 2.9) e os fluidos que obedecem à esta equação 2.9 são denominados Newtonianos.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \dots\dots\dots(2.9)$$

A maioria dos fluidos, entretanto, não obedece a essa equação, sendo denominados não-Newtonianos. Em se tratando de suspensões cerâmicas, a presença de partículas sólidas (ou aglomerados) modifica o perfil de escoamento de um líquido. Ao se considerar o modelo de Newton, as lâminas paralelas do líquido passam a formar linhas curvas ao contornarem o elemento sólido, como indicado na Figura 2.8.

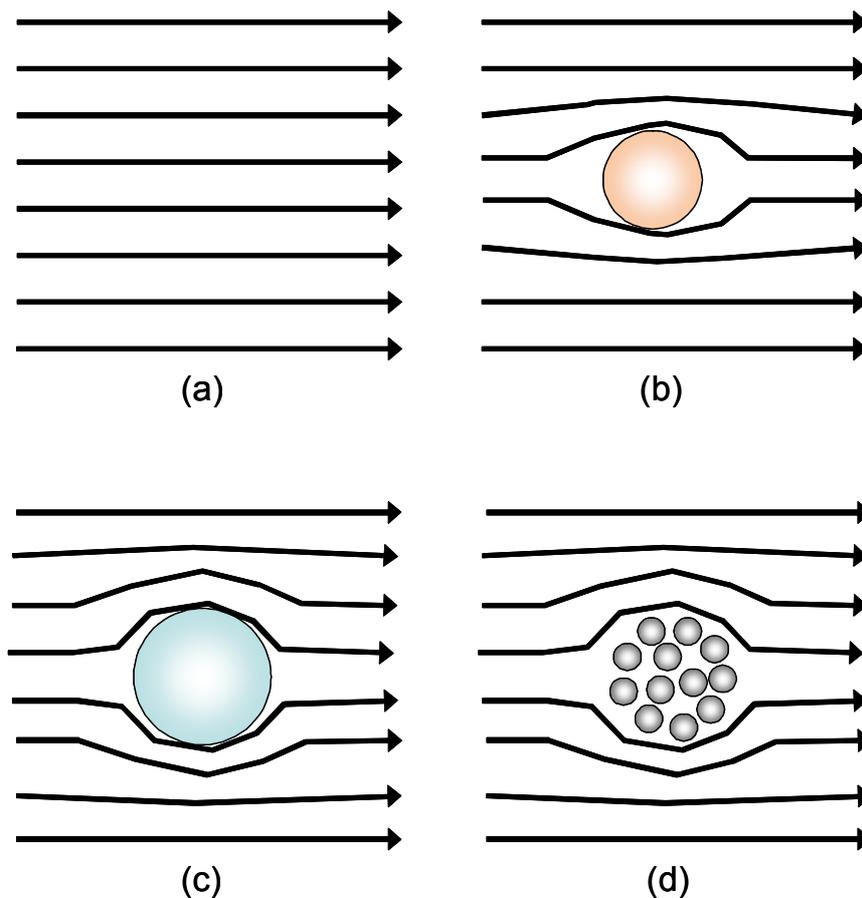


Figura 2.8 Influência da presença de partículas sólidas sobre linhas de fluxo.

É razoável supor que essa modificação no perfil de escoamento acarrete alterações nos valores de viscosidade da suspensão, com incremento da dificuldade de escoamento (maior viscosidade). Os principais fatores que influenciam a viscosidade de uma suspensão são:

- concentração volumétrica de sólidos;
- características do meio líquido
- temperatura.

Em concentrações de sólidos inferiores a 5%, há uma mínima influência das partículas sobre as linhas de fluxo e, conseqüentemente, a viscosidade do material. A equação de Einstein (2.3) se aplica a estes casos.

$$\mu_r = 1 + 2.5C \quad (2.3)$$

onde:  $\mu_r$  = viscosidade relativa, isto é, a viscosidade da suspensão em relação à viscosidade do fluido homogêneo e  $C$  = a fração volumétrica de partículas na suspensão.

Deste modo, os valores de viscosidade da suspensão se tornam muito próximos dos valores apresentados pelo líquido puro. Em altas concentrações, a equação (2.3) não se aplica. Neste último caso, segundo Zkan [46], cada suspensão poderá apresentar uma concentração de sólidos-limite, onde o fluxo é cessado. Isso ocorre quando uma rede contínua de partículas que se tocam cobre todo o volume da suspensão. O aumento da concentração de sólidos é acompanhado por desvios do comportamento reológico newtoniano. O comportamento passa a depender de fatores adicionais e entre eles podemos destacar:

- características físicas das partículas (tamanho, distribuição granulométrica, densidade, forma, área superficial específica, rugosidade);
- tipo de interação entre as partículas (atração, repulsão).

Em virtude desses desvios do comportamento de fluxo, novas equações de estado reológico tornam-se necessárias para descrever o comportamento destas suspensões. Em altas concentrações de sólidos o termo suspensão não é necessariamente utilizado. Pode-se utilizar o termo compacto úmido de partículas sólidas [47]. Na Figura 2.9 são apresentados alguns comportamentos possíveis de serem verificados em produtos cerâmicos.

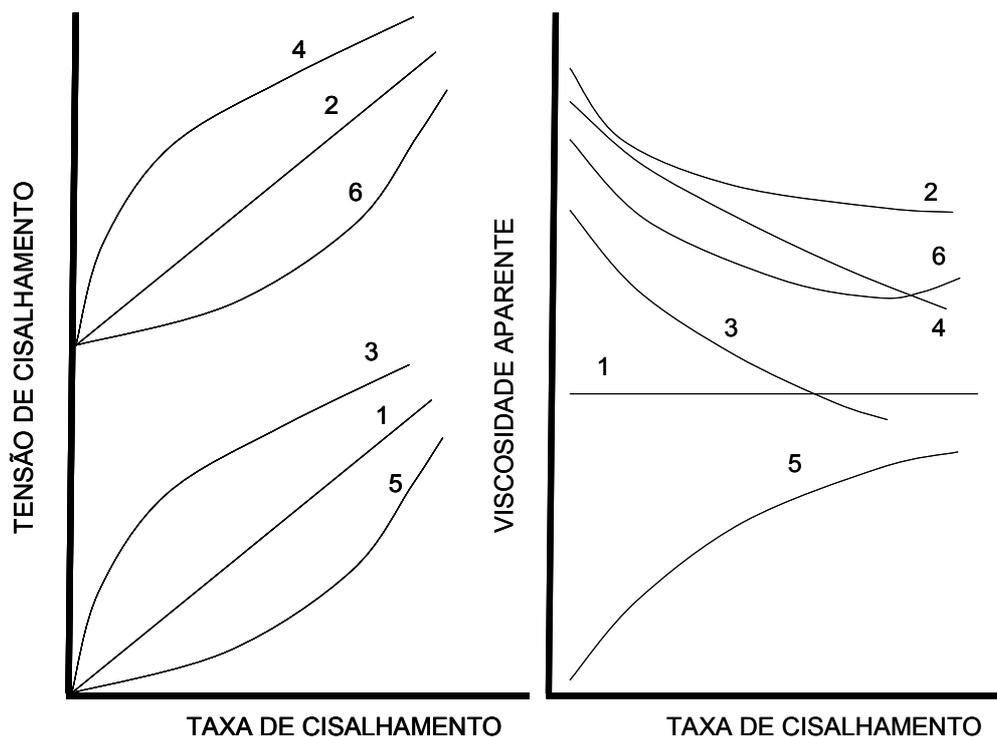


Figura 2.9 Comportamentos básicos de fluidos. (1) newtoniano; (2) de Bingham; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento [19].

Nem todos os comportamentos reológicos apresentam uma relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento, como os fluidos newtonianos (1, na Figura 2.9). Deste modo, a viscosidade aparente, que é definida como a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, passa a depender da taxa de cisalhamento e de outros fatores, como o tempo. Quando a viscosidade aparente aumenta com o acréscimo na taxa de cisalhamento, o fluido é denominado dilatante (5, na Figura 2.9). O

comportamento inverso, isto é, o decréscimo da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento, é denominado pseudoplástico (3, na Figura 2.9). O fluido de Bingham difere do newtoniano por apresentar uma tensão de escoamento, necessária para o início da deformação do fluido (2, na Figura 2.9).

Podem ser observados também comportamentos dilatantes e pseudoplásticos com tensão de escoamento (6 e 4, respectivamente, na Figura 2.9). Em todos esses casos, a variação da viscosidade aparente em função da taxa passa a fornecer parâmetros de grande interesse e seu valor necessita ser acompanhado de informações sobre a taxa de cisalhamento em que foi medida e também, se possível, do histórico de cisalhamento do material.

O comportamento pseudoplástico pode ser causado por diversos fatores, dentre os quais as características físicas das partículas; o tipo de interação entre as partículas e a concentração, peso molecular e conformação de moléculas do dispersante presente no meio.

O formato das partículas pode favorecer o comportamento pseudoplástico de suspensões. Partículas assimétricas tendem a se opor ao fluxo em baixas taxas de cisalhamento por outro lado em altas taxas as forças hidrodinâmicas podem ser fortes o suficiente para alinharem as partículas, causando a diminuição da viscosidade aparente da suspensão.

Outra característica que favorece a pseudoplasticidade é a área superficial. Suspensões contendo partículas de elevada área superficial tornam-se mais suscetíveis aos fenômenos de superfície, que podem gerar aglomeração e favorecer o comportamento em questão [19]. Outro fator que deve ser considerado é a presença de aglomerados fracos na suspensão. O aumento da taxa de cisalhamento acarreta normalmente o rompimento destes aglomerados e a diminuição da viscosidade aparente [47].

O comportamento dilatante, por outro lado, é normalmente associado a suspensões altamente concentradas, devido à proximidade das partículas. Enquanto em baixas taxas de cisalhamento o fluxo é relativamente fácil; o aumento da taxa é acompanhado pelo incremento da dificuldade de fluxo em suspensões altamente concentradas. Deste modo, fatores como rugosidade da

partícula, distribuições de tamanhos de partículas estreitas e forças de repulsão pronunciadas entre as partículas favorecem esse comportamento reológico [19].

Dentre os diversos comportamentos reológicos apresentados na Figura 2.9, três exibem tensão de escoamento. Neste caso, a tensão aplicada deve ultrapassar um valor mínimo para que o fluxo se inicie. A tensão de escoamento é fundamental para o processamento de corpos cerâmicos, que necessitam manter seu formato após a conformação, uma vez que esta tensão permite que o produto mantenha sua forma após uma determinada deformação de processo. Esta tensão pode ainda ser originada a partir da aglomeração das partículas do fluido [45] alguns outros fatores que podem favorecer o surgimento de tensão de escoamento são: formato assimétrico de partículas, rugosidade das mesmas, a presença de aditivos poliméricos de cadeias longas distribuídas pelo líquido.

Além dos comportamentos acima apresentados, denominados independentes do tempo, há também os que dependem do tempo e histórico de cisalhamento (Figura 2.10).

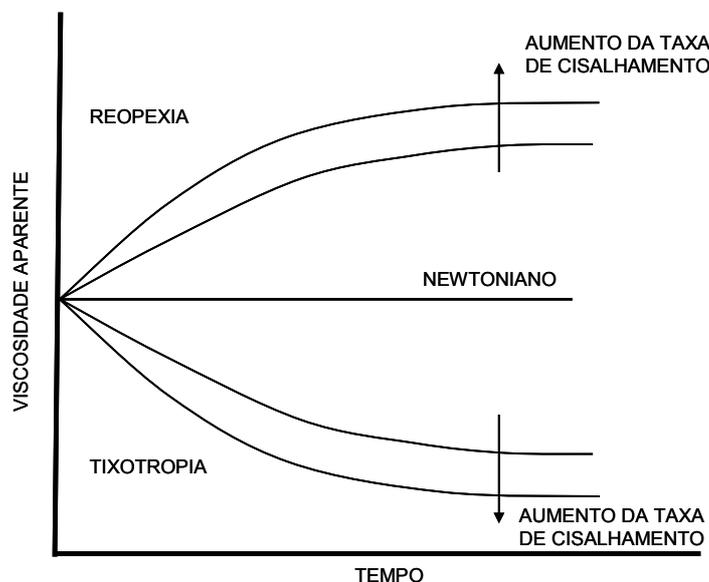


Figura 2.10 Comportamentos reológicos dependentes do tempo.

Neste caso, quando ocorre a diminuição da viscosidade com o aumento do tempo de cisalhamento, o comportamento reológico é denominado tixotrópico. O comportamento inverso é denominado reopéxico. Tixotropia ocorre normalmente em estruturas gelificadas ou aglomeradas, e consiste na quebra dessas estruturas após um período de tempo sob uma taxa de cisalhamento.

Reopexia é associada ao aumento da intensidade de colisões após um período de tempo sob uma taxa de cisalhamento constante, que deste modo favorece a formação de estruturas tridimensionais e aumento do diâmetro efetivo das partículas do sistema, com conseqüente aumento de viscosidade. Esses comportamentos podem também ser associados ao efeito da taxa e tempo de cisalhamento aplicados sobre a tendência de aglomeração e reaglomeração da suspensão cerâmica. O histórico de cisalhamento influencia consideravelmente esses dois comportamentos e, normalmente, os mesmos fatores que favorecem a reopexia podem, em condições de cisalhamento diferentes, favorecer a tixotropia.

### **2.6.3.2 Reometria**

Vários são os métodos disponíveis para se determinar as propriedades reológicas de massas plásticas. Sarkar e Greminger determinaram, utilizando viscosímetro, as propriedades reológicas do fluido utilizado como meio (veículo), na presença dos aditivos utilizados com função de se obter as propriedades finais desejadas, e a partir destas extrapolaram o comportamento da massa cerâmica [41]. Este método possui o inconveniente de não levar em consideração os efeitos de contato das partículas cerâmicas entre si e também as interações entre os aditivos orgânicos e as partículas sobre o comportamento reológico. Assim, torna-se difícil esta extrapolação ser confiável.

Na Figura 2.11 são apresentados três diferentes métodos de medição de comportamento reológico de massas plásticas [48 e 49]. Para cada tipo de

ensaio há uma série de equações a partir do qual é possível se obter parâmetros reológicos, como índice de consistência e viscosidade aparente. Para o squeeze flow, um dos modelos (Análise de Scott [50]) passível de ser utilizado, é apresentado a seguir. Scott obteve a seguinte equação para um fluido que seguia uma lei de potências:

$$F = \frac{2\pi k(-H)^n R^{N+3}}{h^{2n+1}(n+3)} \left( \frac{2n+1}{n} \right)^n \quad (2.1)$$

onde:  $F$  é a força durante a compressão da amostra (squeeze),  $k$  é a consistência de fluxo,  $h$  é a altura da amostra,  $H$  é a velocidade do pistão,  $R$  é o raio da amostra e  $n$  é o índice de fluxo.

A partir de ensaios com diferentes velocidades de descida do pistão, obtêm-se diferentes curvas de força x espessura da amostra. Gráficos de  $\ln(F)$  contra  $\ln(h)$  permitem a determinação dos parâmetros reológicos,  $n$  e  $k$ . Esses parâmetros podem ser convertidos em valores de tensão de escoamento e viscosidade com o auxílio de modelos como o de Herschel-Bulkley [41], permitindo a descrição de propriedades viscosas das massas plásticas avaliadas.

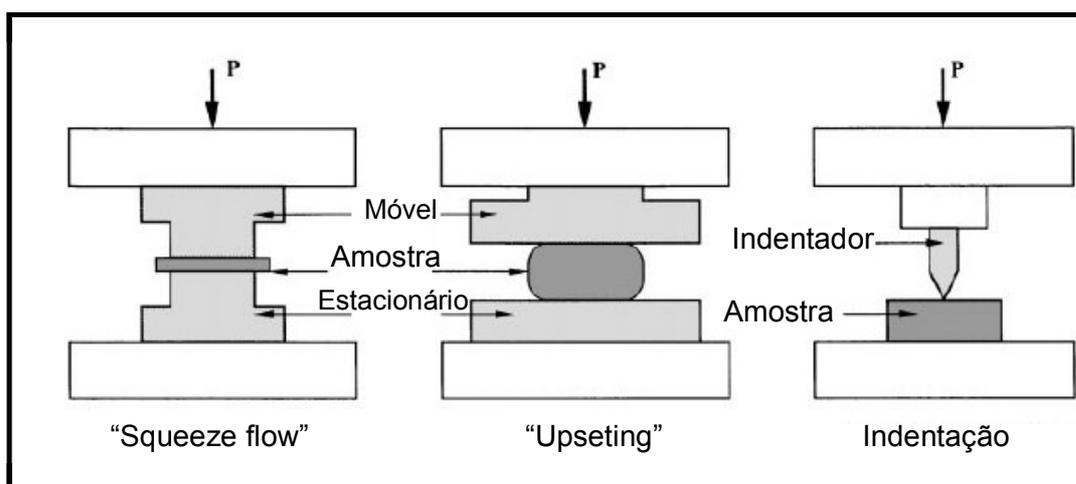


Figura 2.11 Dispositivos para determinação de parâmetros reológicos [48].

$P$  = carga aplicada.

O segundo ensaio, denominado “upsetting”, foi utilizado, com o auxílio de massas plásticas com diversas camadas do mesmo material (embora com colorações diferentes), para a visualização do comportamento de fluxo da massa em função do deslocamento do pistão de carga.

O ensaio de indentação [41 e 51] se vale, como os outros dois ensaios apresentados, de uma máquina de ensaios universal para a avaliação reológica. O indentador é um cone metálico (ângulo induzido de 90°) acoplado à máquina de ensaios. Obtêm-se neste caso valores de dureza (associada a uma característica plástica de escoamento) e de módulo elástico das massas plásticas. Os autores apresentam a seguinte equação para a determinação da tensão de escoamento ( $\sigma_0$ ) a partir da dureza (pressão média de contato):

$$H = \sigma_c = B\sigma_0 \quad (2.4)$$

onde B é um fator adimensional, cujo valor é uma função do caráter de resposta do material, da deformação de contato e do atrito de interface. Geralmente os valores variam entre 1,5 e 3.

Agote et al [52] determinou propriedades reológicas por meio de um equipamento denominado Plastometer Tinius-Olsen Melt-in MWLD MP 993. O capilar utilizado apresentava diâmetro D, de 2,0955 mm e um comprimento L, de 8 mm, com razão L/D de 3,82. Esse último valor é consideravelmente inferior ao valor crítico sugerido de razão, que deve ser superior, no mínimo, a 10 [53 e 54]. Deste modo, os resultados de viscosidade deveriam ser determinados após as correções de Baggelei [54], para corrigir os valores de tensão de cisalhamento e de Rabinowitsch, para correção da taxa de cisalhamento. Os autores calcularam as correções de Rabinowitsch [54], que leva em conta o comportamento não newtoniano das massas avaliadas.

Vandeneede, Moortgat e Cambier [55] utilizaram o dispositivo apresentado na Figura 2.12, que traciona uma amostra de massa plástica. Para esse tipo de dispositivo é difícil garantir que a amostra será avaliada adequadamente, principalmente em relação ao engastamento da massa plástica no porta-amostras. Os resultados são apresentados como na Figura 2.13. Os autores sugerem que o comportamento reológico de suspensões

contendo alumina torna-se plástico idealmente em concentrações próximas a 80% em peso. A alumina utilizada foi a A16 SG, da Alcoa.

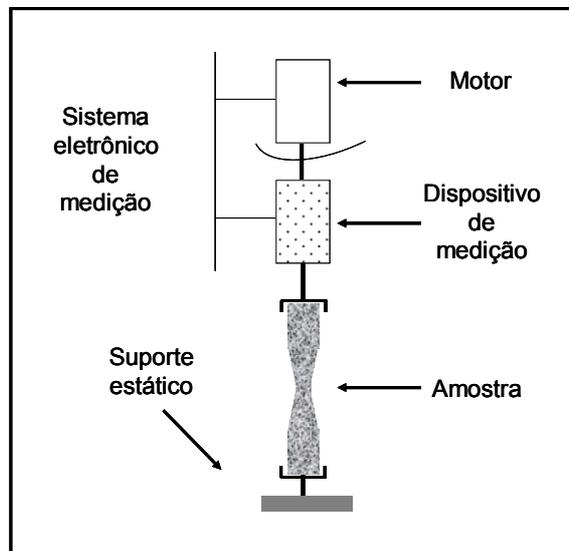


Figura 2.12 Dispositivo utilizado por Vandeneede, Moortgat e Cambier [55]

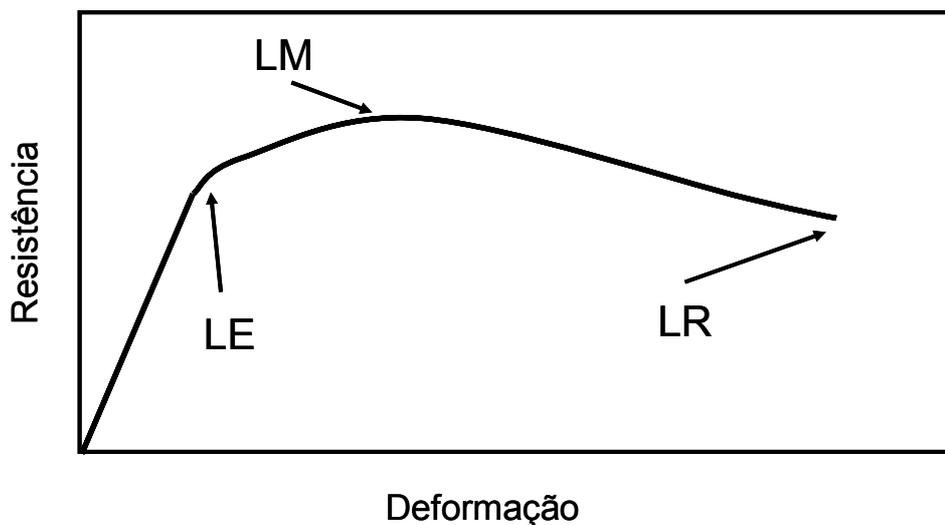


Figura 2.13 Resultados obtidos a partir de dispositivo utilizado por Vandeneede, Moortgat e Cambier [55]. LE = tensão de escoamento, LM = máxima força e LR = força de ruptura.

Davies and Binner [21] utilizaram um dispositivo que simula uma extrusora, adaptado a uma máquina de ensaios universal (Figura 2.14). O molde apresentava diâmetro de 3 mm e o comprimento do barril era de até 30 mm. Os resultados de força x deslocamento indicavam o comportamento reológico da massa avaliada. Outros autores também utilizaram dispositivos

semelhantes, normalmente acoplados a máquinas de ensaios universal [56 e 57].

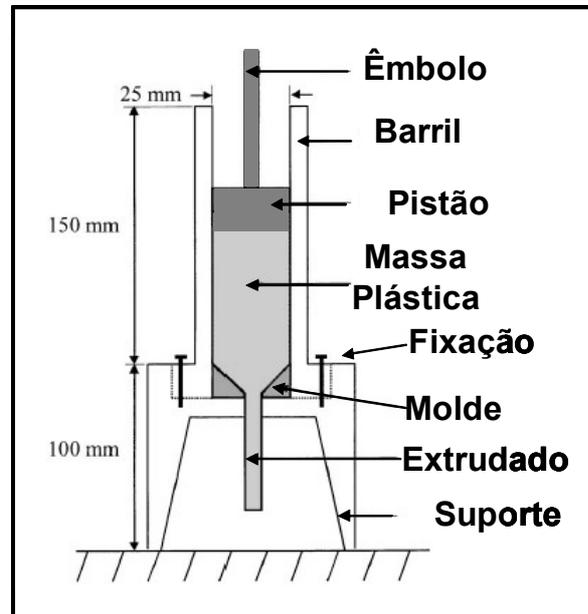


Figura 2.14 Dispositivo de avaliação do comportamento reológico de massas plásticas utilizado por Davies e Binner [21].

A reometria capilar também pode ser utilizada para o estudo de massas plásticas cerâmicas. O reômetro capilar é utilizado para a avaliação das propriedades de fluxo de polímeros fundidos. A vantagem que apresenta sobre os viscosímetros rotacionais é a possibilidade de avaliar amostras de alta viscosidade ou a altas taxas de cisalhamento. Para a avaliação de massas plásticas cerâmicas, Martins [54] sugere que os seguintes fatores sejam considerados:

- massas cerâmicas podem apresentar aglomerados de dimensões consideráveis, que podem bloquear ou entupir o capilar;
- a ordem de grandeza da força necessária para a extrusão da massa cerâmica pode ultrapassar os valores-limite das células de carga do reômetro capilar, quando utilizadas matrizes capilares.

Deste modo, torna-se interessante a utilização de matrizes com dimensões superiores às utilizadas em polímeros para garantir uma faixa de trabalhabilidade do reômetro adequada.

## 2.7 Rota alternativa para processamento de massa plástica

A rota tradicional de processamento de massas plásticas, adição de veículos e aditivos ao pó cerâmico propiciam a aglomeração das partículas, com consumo excessivo de água e necessidade de intenso cisalhamento para se obter uma massa homogênea. Uma rota alternativa é a obtenção de uma suspensão de partículas com uma etapa subsequente de aumento de concentração, que podem ser, entre outras, filtro-prensagem ou secagem. Neste trabalho foi proposta uma rota alternativa a partir de uma suspensão cerâmica. Ao invés de uma etapa posterior de processamento, propôs-se a obtenção de uma suspensão a mais concentrada possível e a partir desta, com o auxílio de modificadores de viscosidade, se obter a massa plástica cerâmica.

Para tanto, faz-se necessário combinar uma correta seleção da matéria-prima, para se escolher uma distribuição de tamanho de partículas conveniente, com a adequação de aditivos. A seleção foi efetuada a partir de cálculo da porosidade teórica, por meio do modelo de Westman e Huggil modificado por Dinger e Funk. Além desta, os ensaios de viscosimetria com suspensões de mesma concentração volumétrica de sólidos também permitirão identificar a matéria-prima adequada.

Além da matéria-prima, os aditivos são muito importantes para se atingir o objetivo proposto. Selecionou-se dois aditivos dispersantes com distintas arquiteturas moleculares, linear ou pente, para se avaliar o efeito destas sobre o comportamento reológico tanto das suspensões quanto da massa plástica. Convém ressaltar que a literatura disponível permite inferir sobre a possibilidade de que o efeito lubrificante associado à cadeia pente facilita a obtenção da suspensão cerâmica altamente concentrada e com o comportamento reológico adequado.

Outro aditivo de fundamental importância na rota proposta é o modificador de viscosidade. Foi escolhido um derivado de celulose (hidroxipropilmetilcelulose) que apresenta como diferencial o incremento de viscosidade na faixa de temperatura entre 40 e 60 °C.

A vantagem desta rota proposta reside, primeiramente, no fato de que uma suspensão adequadamente dispersa permite a individualização das partículas cerâmicas, gerando desde esta etapa inicial de processamento maior homogeneidade do produto cerâmico. Adicionalmente, o menor volume de água facilitará a eliminação da mesma durante a secagem, que é uma etapa complexa e que adiciona custo considerável ao processamento.

A elevada concentração tende a tornar necessário um menor teor do aditivo modificador de viscosidade, visto que as partículas já se apresentam com a maior proximidade possível antes de ocorrer a mudança do comportamento reológico da massa, de pseudoplástico para dilatante. Deste modo, obtém-se uma massa plástica cerâmica com baixo consumo de aditivos, o que favorece a etapa de remoção dos polímeros presentes no produto cerâmico, a Figura 2.15 apresenta um diagrama simplificado da rota proposta.

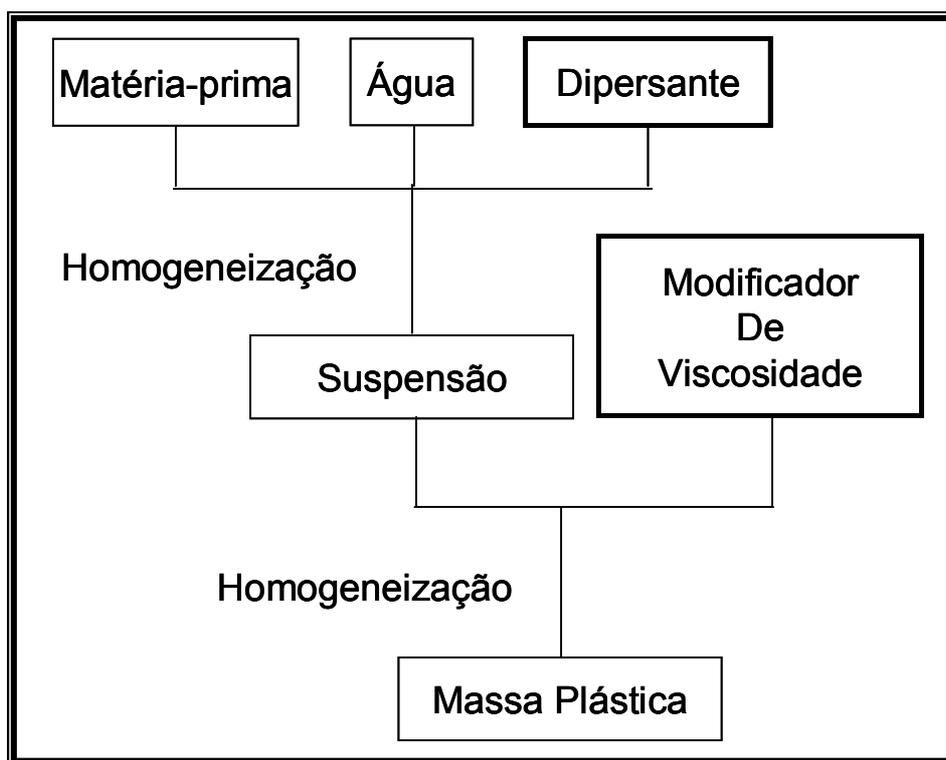


Figura 2.15 Diagrama representativo da rota alternativa proposta neste trabalho.

Propõe-se ainda, para a validação do procedimento proposto, a quantificação do comportamento reológico da massa plástica, idealmente pseudoplástico com tensão de escoamento, a utilização de reometria capilar, com um dispositivo (bocal de extrusão) que simula o formato de uma peça laminada.

Após a obtenção da massa plástica, foram avaliados também alguns parâmetros de processamento: velocidade do rolo de laminação, espessura do corpo-de prova e desaeração da massa.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Matérias-primas

Neste trabalho foram utilizadas aluminas calcinadas fornecidas por duas diferentes empresas companhias: Almatis e Alcan. As denominações das distintas aluminas e seus respectivos fornecedores são apresentadas na Tabela 3.1, juntamente com os aditivos.

Tabela 3.1 Matérias-primas e aditivos utilizados para o processamento das massas plásticas.

<b>Alumina</b>	<b>Fabricante</b>
A 17 NE	Almatis.
OP 300	Alcan S.A.
OP 1000	Alcan S.A.
<b>Aditivos</b>	<b>Fabricante</b>
Ácido cítrico (dispersante - arquitetura Linear)	Labsynth S.A.
Viscocrete Policarboxilato éter (dispersante - arquitetura pente)	Sika S.A.
Hidroxipropilmetilcelulose HPMC 3000 (modificador de viscosidade)	Wolff Cellulosics

As aluminas foram caracterizadas por meio de ensaios de densidade, área superficial e distribuição de tamanhos de partículas.

### **3.1.2 Densidade**

A determinação da densidade real das partículas das aluminas calcinadas estudadas foi efetuada por meio de picnometria de He, aparelho Accupyc® 1330, da Micromeritics.

A preparação da amostra para o ensaio envolveu a secagem prévia da mesma em estufa a 100 °C, por 24 horas. A amostra seca, e à temperatura ambiente, foi então depositada no porta-amostra do equipamento até atingir o volume recomendado pelo fabricante em manual próprio.

### **3.1.3 Área superficial**

A determinação da área superficial foi efetuada a partir do método B.E.T. que utiliza a adsorção de gás. O equipamento utilizado foi o Gemini 2370®, da Micromeritics. Para a preparação das amostras seguiu-se o procedimento:

Secagem da amostra em estufa a 110 °C por 24 horas;

Resfriamento da amostra em ambiente seco;

Depósito da amostra em recipiente do equipamento e posterior análise.

### **3.1.4 Distribuição de tamanhos de partículas**

A técnica de sedimentação foi utilizada para a determinação da distribuição de tamanhos equivalentes de partículas. Para tanto, o equipamento utilizado foi o Sedigraph 5100®, da Micromeritics.

A preparação seguiu o seguinte procedimento:

Pesagem da alumina a ser ensaiada;

Preparação de suspensão contendo a matéria-prima e aditivo dispersante (ácido cítrico ou Darvan 7S);

Homogeneização com auxílio de equipamento de ultra-som por cinco minutos;

Deposição da suspensão em recipiente adequado do equipamento de análise.

O equipamento fornece a distribuição acumulada de partículas, apresentando as percentagens acumuladas de matéria-prima abaixo do diâmetro esférico equivalente calculado. Para o cálculo da distribuição discreta, subtraíram-se as percentagens acumuladas entre diâmetros sucessivos e assim obteve-se a percentagem de matéria-prima para cada diâmetro (discreto).

### **3.2 Rota alternativa de processamento das massas plásticas**

A rota alternativa envolveu, como apresentado anteriormente (seção 2.4), a preparação de uma suspensão com elevado teor de sólidos e posterior adição de polímeros modificadores de viscosidade e cisalhamento da massa resultante em moinho de facas. Na Figura 3.1 é apresentado um diagrama do processo com os equipamentos utilizados.

A primeira etapa consistiu na homogeneização da suspensão por um agitador mecânico de hélice, fabricado por Ética Equipamentos Científicos S.A. A água necessária para se obter a concentração de sólidos adequada era previamente pesada e transferida para um béquer. O pó foi colocado dentro do béquer em pequenas quantidades, após ser homogeneizado em recipiente plástico com o dispersante, para facilitar a dispersão na água. A hélice do agitador era disposta próxima do fundo do béquer. Após todo o pó estar presente na suspensão, a mesma era mantida em agitação por mais cinco minutos para garantir homogeneidade de dispersão e a maior individualização das partículas.

A adição do modificador de viscosidade à suspensão foi efetuada com o auxílio de um misturador helicoidal, pois o aumento de viscosidade em presença desse aditivo inviabilizou a utilização do agitador de hélice. O dispositivo de mistura escolhido é o desenvolvido normalmente para massas pesadas (helicoidal). A quantidade de aditivo pesada foi dispensada sobre a suspensão e homogeneizada com a ajuda do misturador por menos de um minuto quanto e o compacto resultante apresentava elevada viscosidade.

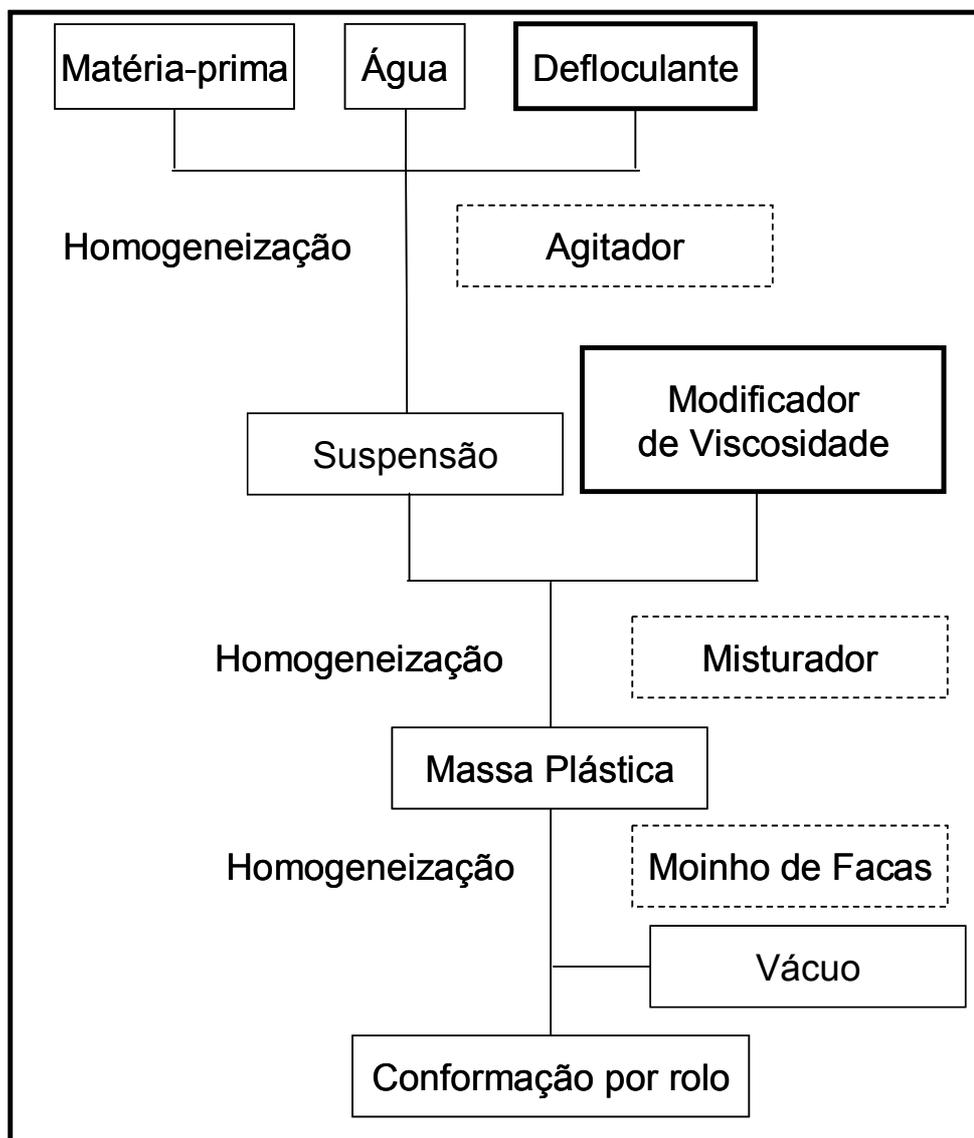


Figura 3.1 Diagrama representativo do procedimento experimental da rota proposta neste projeto para obtenção e processamento de massas plásticas.

Obs: os retângulos hachurados indicam os equipamentos utilizados.

O moinho de facas (similar ao mecanismo de uma extrusora de rosca) foi utilizado para cisalhar a massa e, deste modo, homogeneizar a distribuição do modificador de viscosidade (Figura 3.2). Após a saída do bocal, que conformava cilindros, a massa era homogeneizada manualmente apenas para adquirir o formato de um único compacto. O dispositivo do moinho era acoplado a uma fonte de energia (equipamento Lieme, modelo Liemita®), acoplada a um controlador de corrente. Para evitar a perda de umidade, a manipulação do compacto a partir desse momento contou-se com a utilização de luvas de látex, para não haver contato direto das mãos com a massa. Após várias passagens do compacto obtido pelo moinho, a massa adquiria o comportamento plástico adequado para o processamento aqui proposto: conformação por rolos.

Após o cisalhamento, o compacto foi acondicionada em sacos plásticos, para evitar perda de umidade. Estes eram depois mantidos dentro de potes hermeticamente fechados.



Figura 3.2 Detalhe dos componentes do moinho de facas (extrusora).

### 3.3 Laminação por rolos a fio

O dispositivo para a laminação por rolos a frio, também denominado calandra (Figura 3.3), foi instalado no mesmo equipamento da Lieme onde foi acoplado o moinho de facas (Figura 3.4). O redutor de corrente permite o controle e a variação da rotação, no dispositivo de laminação, entre 0 e 60 rpm (Figura 3.5). Os dois rolos recebem tração. Era possível também inverter o sentido de movimentação dos rolos. A distância de separação entre os rolos pôde ser ajustada manualmente, com distância máxima de 5 mm.



Figura 3.3 Calandra utilizada para a laminação a frio.



Figura 3.4 Calandra utilizada para laminação a frio acoplada à fonte de energia.



Figura 3.5 Dispositivo redutor de corrente, responsável pelo controle da velocidade do moinho de facas e do dispositivo de laminação.

A conformação tinha início com a passagem da massa plástica pelo dispositivo, com a maior distância de separação entre rolos possível. Para a obtenção de menores espessuras, a distância de separação era alterada manualmente até o alcance do valor desejado de espessura do corpo cerâmico, com nova passagem do material entre os rolos.

O formato final dos corpos poderia ser ajustado com a utilização de estampo de diferentes formatos (circular, retangular etc). Para os ensaios avaliados neste projeto, o estampo escolhido apresentava formato retangular, com dimensões da área de corte de 23 x 61 mm<sup>2</sup>.

### **3.4 Viscosimetria de suspensões e massas plásticas.**

#### **3.4.1 Viscosimetria de suspensões de alumina**

A etapa de definição do teor ótimo de aditivo dispersante envolveu a viscosimetria de suspensões de alumina. Para tanto, utilizou-se o equipamento VT500, com dispositivo MV-DIN (de “spindle” e copo) acoplado (Figura 3.6 e

Figura 3.7). Inicialmente, de acordo com o mesmo procedimento para obtenção de suspensões descrito no item 3.2, foram preparadas suspensões com teor de 50% em volume de sólidos. O efeito da variação do teor de aditivo foi avaliado com o auxílio do viscosímetro.

Para o controle do histórico de cisalhamento, sem o qual não seria possível comparar os resultados obtidos após a preparação da suspensão, a mesma foi mantida sob agitação por cinco minutos. A seguir, a suspensão era então transferida para o copo do viscosímetro, já preparado para o ensaio.



Figura 3.6 Viscosímetro Haake® utilizado.



Figura 3.7 Dispositivo MV-DIN.

A curva programada envolveu a variação da taxa de cisalhamento entre 2,5 e 200 s<sup>-1</sup>, com dez passos intermediários, em que foram medidos os valores de tensão de cisalhamento, que permitia o posterior cálculo da viscosidade aparente. Após a realização de ensaios com distintos teores de um determinado aditivo dispersante, era possível a escolha do teor que propiciava a determinação da menor viscosidade aparente, também denominado teor ótimo de aditivo.

A avaliação do efeito da concentração de sólidos da suspensão sobre seu comportamento reológico foi possível com a variação do teor de sólidos, mantendo-se o teor ótimo de aditivo previamente determinado. Em alguns casos, devido à limitação do dispositivo MV-DIN, que era adequado para baixos valores de viscosidade, foi necessário determinar a curva de viscosidade para um valor inferior de taxa de cisalhamento máxima. Esse procedimento foi adotado com o intuito de evitar um excesso de torque sobre o dispositivo de análise do viscosímetro.

### **3.4.2 Viscosimetria das massas plásticas**

Após a preparação das massas plásticas, de acordo com o procedimento apresentado no item 3.2, foi possível a avaliação do comportamento reológico das mesmas. O dispositivo utilizado, apresentado na

Figura 3.8, segue um princípio semelhante ao de um reômetro capilar. Em ambos os casos, a massa plástica é acondicionada dentro de um recipiente, o qual sofre a pressão de um pistão que se movimenta com velocidade controlada. Registra-se a força para se extrudar a massa em função da velocidade de movimentação do pistão. No equipamento utilizado neste projeto, o mesmo é acoplado a uma máquina de ensaios universal (modelo 5200, marca Instron®), que controla a velocidade de descida do pistão e monitora a força.

O desenho do bocal de extrusão foi definido após avaliação da possibilidade de cálculo de parâmetros de viscosidade e também de

similaridade com o processo de conformação por laminação. A dimensão de bocal mínima avaliada, que permitia a utilização do dispositivo de ensaio dentro dos valores de segurança, 6000 N, foi determinada. O valor obtido, 10 mm, superou em muito as dimensões que permitem a determinação de viscosidade de um material. Deste modo, os valores obtidos são considerados parâmetros indicadores de viscosidade, e não uma viscosidade como definida teoricamente. Optou-se pela utilização de um bocal retangular, que simulasse a laminação (Figura 3.9).

A partir dos resultados de força em função do deslocamento, como exemplo apresentado na Figura 3.10, foi possível obter parâmetros indicativos da tensão e também da taxa de cisalhamento. Todas as massas foram ensaiadas com um mesmo bocal (Figura 3.9), e, deste modo, pode-se considerar que o valor de força média para o deslocamento do pistão seja correlacionado com a tensão de cisalhamento. Do mesmo modo, a velocidade de descida do pistão fornece um parâmetro relacionado com a taxa de cisalhamento. Finalmente, um parâmetro indicativo da viscosidade pode ser obtido ao se dividir a força média pela velocidade do pistão.

Foram escolhidas velocidades de deslocamento do pistão entre 40 e 320 mm/min, de acordo com as especificações da máquina de ensaios universal. Esses valores permitem o monitoramento do comportamento reológico dentro de ampla faixa de velocidades.



Figura 3.8 Dispositivo de avaliação do comportamento reológico de massas plásticas.



Figura 3.9 Bocal utilizado para a determinação do comportamento reológico das massas plásticas.

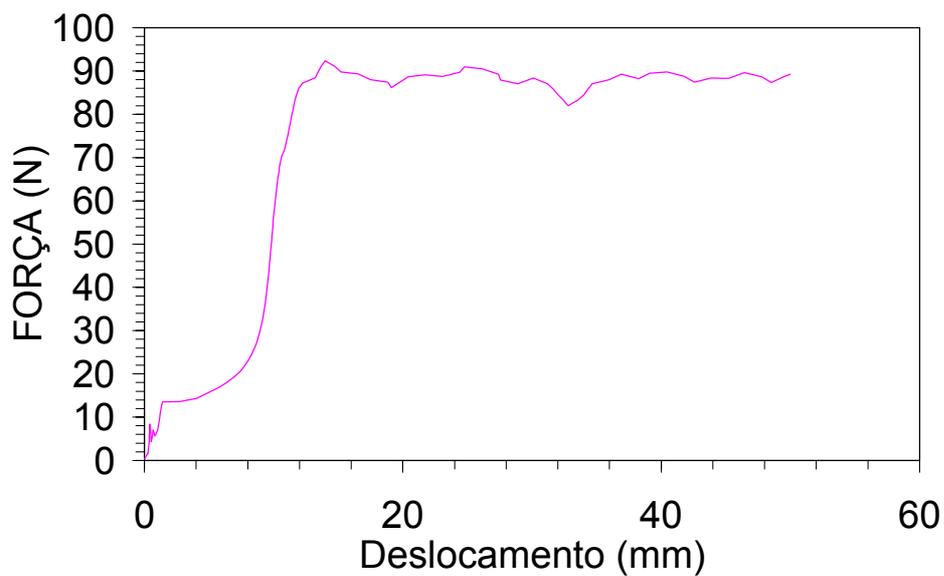


Figura 3.10 Resultado de força em função do deslocamento, para uma determinada velocidade de descida do pistão, para uma massa plástica.

### **3.5 Secagem e estocagem dos corpos laminados**

Após a conformação nos rolos, os corpos obtidos eram mantidos em superfícies planas até a secagem e posterior aumento de resistência mecânica, para depois serem encaminhados para a etapa de tratamento térmico.

Foram testados diversos sistemas para secagem: transparências de PP, filme de PVC, vidro temperado etc. A melhor combinação foi o vidro plano com filme de teflon.

Para evitar uma excessiva velocidade de secagem, que acarreta empenamento e/ou o surgimento de trincas, os corpos obtidos eram mantidos dentro de uma estufa de fotoperíodo com umidade relativa em torno de 90%, à temperatura de 35°C. Após 24 horas neste ambiente, a tampa do recipiente era retirada e a secagem continuava em ambiente com menor umidade. Os corpos foram então transferidos para estufa, onde permaneciam por 24 horas à temperatura de 110°C.

### **3.6 Tratamento térmico dos corpos-de-prova.**

A sinterização foi efetuada em forno Lindebergh®, modelo BF 51524C. A rampa de aquecimento foi escolhida com o intuito de evitar excessivas tensões térmicas, neste trabalho não foram estudadas outras rampas. A mesma é apresentada na Figura 3.11. Após o tratamento térmico, foi realizada a caracterização física e mecânica dos corpos cerâmicos.

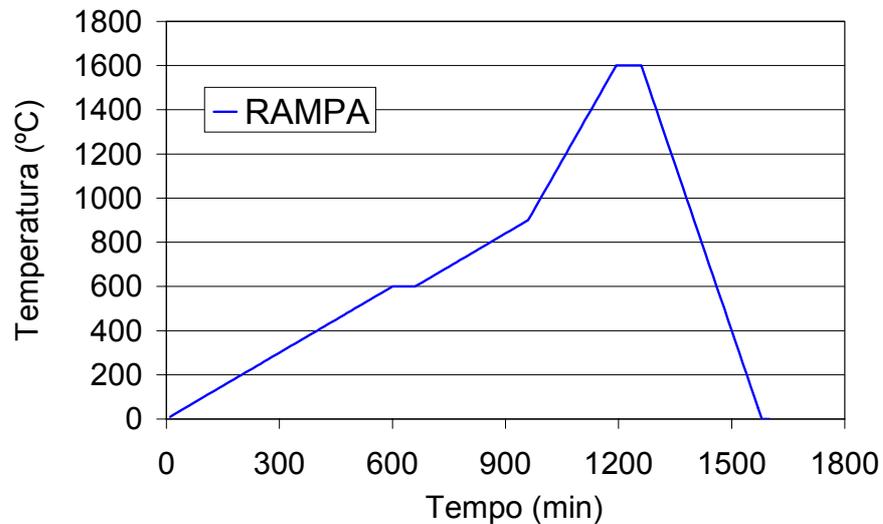


Figura 3.11 Rampa de aquecimento utilizada para a sinterização dos laminados.

### 3.7 Caracterização física

A caracterização física dos corpos cerâmicos compreendeu o cálculo da porosidade aparente, absorção de água e densidade aparente pelo método de imersão baseado no princípio de Arquimedes. Para tanto, foi utilizada uma balança, com dispositivo para ensaios de amostras imersas em água. Para garantir um adequado preenchimento dos poros com água, as amostras testadas foram fervidas em água por 2 horas e depois mantidas imersas por 24 horas antes da pesagem em imersão. Após a determinação da massa imersa ( $M_i$ ), foi pesada a amostra úmida ( $M_u$ ), com o excesso de água retirado com auxílio de um pano úmido. A massa seca ( $M_s$ ) foi determinada depois de 24 horas em estufa a 100°C. Com os dados de massas seca, úmida e imersa, foi possível a determinação das características cerâmicas utilizando as equações:

$$\text{Porosidade aparente} = \%PA = \frac{(M_u - M_s)}{(M_u - M_i)} 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Absorção de água} = \%AA = \frac{(Mu - Ms)}{Ms} 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Densidade aparente} = DA = \frac{Ms}{(Ms - Mi)} (g / cm^3) \quad (3.3)$$

É importante ressaltar que a densidade aparente desconsidera a porosidade aberta fornecendo, deste modo, valores superiores aos determinados pela densidade volumétrica (também denominada “bulk”), que é calculada a partir da fórmula apresentada a seguir. Esta última determina a densidade considerando também a porosidade aberta como parte integrante do meio poroso avaliado.

$$\text{Densidade volumétrica} = DB = \frac{Ms}{(Mu - Mi)} 100 \quad (3.4)$$

A determinação da distribuição de poros das amostras processadas a partir de diferentes aluminas foi realizada pela técnica de porosimetria de intrusão de mercúrio. Esta técnica se baseia na não molhabilidade dos sólidos porosos pelo mercúrio, devido ao balanço de forças superficiais. Deste modo, faz-se necessária a aplicação de pressão para a intrusão do mercúrio nos poros dos corpos-de-prova. As amostras foram ensaiadas em equipamento PORESIZER 9320®, da Micromeritics.

Amostras após caracterização mecânica foram cortadas dentro das especificações do porta-amostras do equipamento. O resultado fornecido foi a distribuição de volume intrudido de mercúrio em função de diâmetro equivalente de poros.

### 3.8 Retração Linear de queima e perda ao fogo

Foram marcados para a determinação da retração linear após a queima os corpos-de-prova, logo após a conformação por rolos a frio e o corte dos

corpos-de-prova com o auxílio de serra-copos. Deste modo, as dimensões e o peso da amostra foram medidas antes do tratamento térmico. Após a queima, as amostras foram novamente medidas e pesadas. A partir dos dados iniciais e finais pode-se calcular a perda ao fogo (PF) e a retração linear (RL), de acordo com as equações a seguir apresentadas:

$$RL(\%) = \frac{l_i - l_f}{l_i} 100 \quad (3.5)$$

$$PF(\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} 100 \quad (3.6)$$

Onde os índices i e f indicam os valores de massa (M) e dimensão (l) antes e após a queima.

### 3.9 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica envolveu o cálculo do módulo de ruptura, flexão em 3 pontos. A máquina de ensaios universal Instron, modelo 5200, permitiu a realização dos ensaios com velocidade de travessa de 0,5 mm/min. O resultado fornecido foi a carga em função do deslocamento. A partir da força de ruptura (F, em N), sabendo-se a espessura (h), em mm, e largura (b), em mm, da amostra, pode se calcular, pela equação 3.1, o módulo de ruptura em MPa.

$$MR = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (3.1)$$

Onde L é a distância entre os apoios (em mm). Neste ensaio, L = 45 mm.

### **3.10 Caracterização Microestrutural**

A caracterização microestrutural envolveu a preparação de amostras para a observação da superfície do corpo de prova e também da superfície de fratura em microscópio eletrônico de varredura (MEV, Leica® modelo Stereoscan 440). As amostras da superfície como preparada e da superfície de fratura, após a deposição de uma camada condutora (ouro), foram analisadas no MEV.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização das aluminas

A primeira etapa deste trabalho envolveu a caracterização das aluminas avaliadas para a escolha da mais adequada ao processamento. Os resultados de área superficial e densidade são apresentados na Tabela 4.1. As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as distribuições discretas e acumuladas das matérias-primas fornecidas por ensaios de sedimentação.

Tabela 4.1 Área superficial e densidade das diferentes aluminas

Matéria-prima	Densidade (g/m <sup>3</sup> )	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	D50 (μm)
OP1000	3,94	6,41	0,59
OP300	3,95	3,12	3,98
A17	3,97	2,98	3,34

A alumina OP1000, com diâmetro equivalente médio de partículas de 0,59 μm, apresenta uma distribuição monomodal, com maior concentração de partículas na região de menores diâmetros (inferiores a 3 μm). As outras duas apresentam maior concentração de partículas em diâmetros superiores a 1 μm. Já a alumina A17 apresenta distribuição aberta.

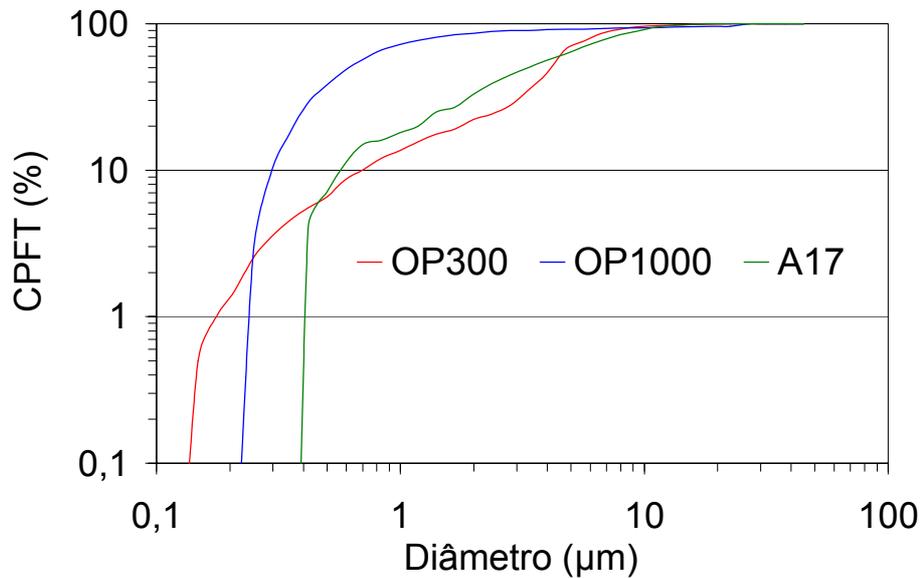


Figura 4.1 Distribuição acumulada de tamanhos equivalentes de partículas, em micra, das diferentes aluminas avaliadas.

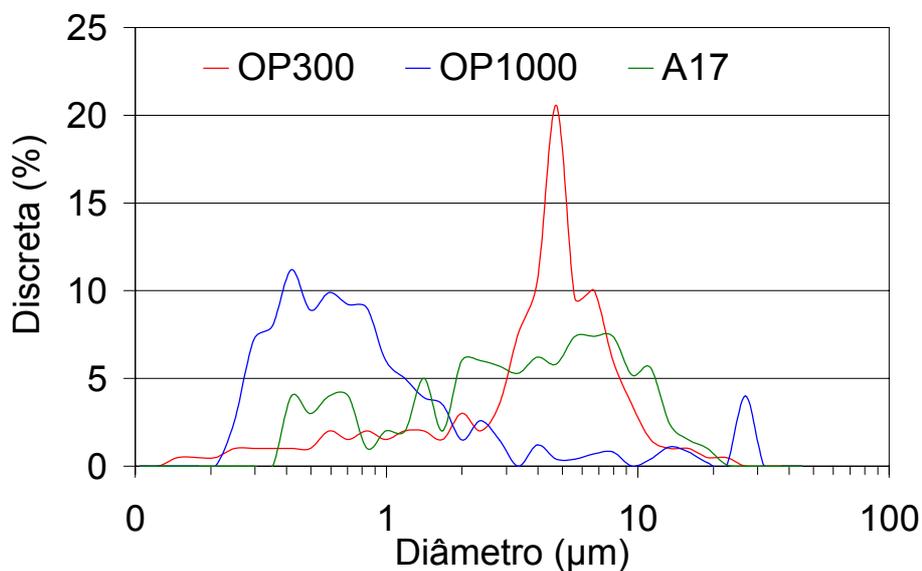


Figura 4.2 Distribuição discreta de tamanhos equivalentes de partículas, em micra, das diferentes aluminas avaliadas.

Tendo em vista o intuito de se processar uma suspensão a mais concentrada possível e, a partir desta última, se obter uma massa plástica com elevado teor de sólidos, a escolha da alumina deve levar em conta o empacotamento e a porosidade de sua distribuição de tamanhos de partículas.

Dinger e Funk [26] relatam que a regra comumente aceita, de que as distribuições mais amplas (maior extensão granulométrica) empacotam melhor, só é válida quando a distribuição apresenta um coeficiente de empacotamento,  $q$ , inferior a 0,37. Além disso, a presença de uma concentração elevada de partículas em uma determinada faixa granulométrica limita a porosidade e empacotamento finais por permitir a “abertura” da estrutura das partículas. Na Figura 4.3 são apresentadas as curvas de distribuição de tamanhos equivalentes de partículas e também algumas curvas de empacotamento, que seguem o modelo denominado Alfred [26], com diferentes coeficientes de empacotamento (mantidos o diâmetro máximo de partículas,  $10\ \mu\text{m}$ , e o diâmetro mínimo,  $0,1\ \mu\text{m}$ ).

Na Figura 4.3 mostra que nenhuma das distribuições segue coeficiente de empacotamento inferior a 0,37 e que a extensão granulométrica das distintas aluminas são semelhantes. A OP300, por outro lado, apresenta uma concentração considerável de partículas na faixa entre  $3$  e  $7\ \mu\text{m}$ , que pode gerar uma porosidade maior em sua estrutura.

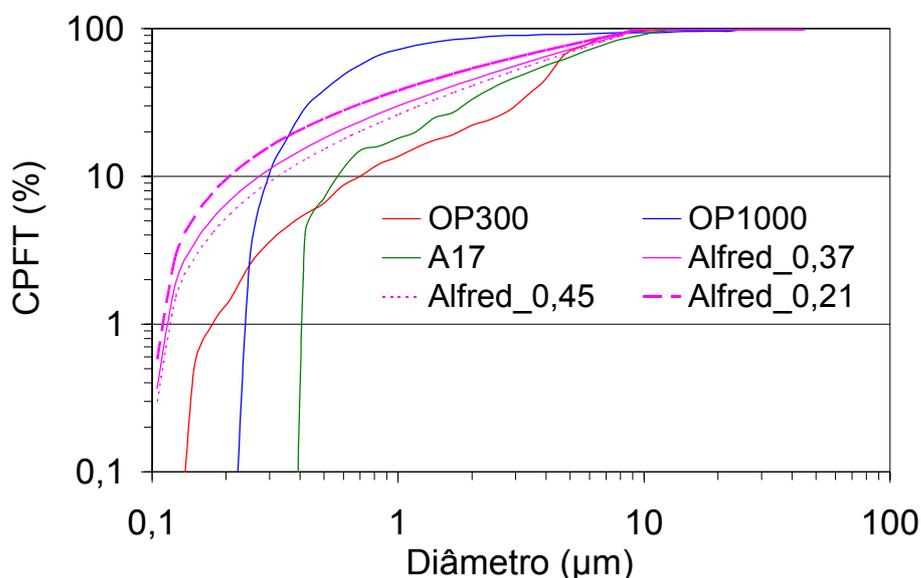


Figura 4.3 Distribuição acumulada de tamanhos equivalentes de partículas, em micra, das diferentes aluminas avaliadas e curvas de distribuição de tamanhos de partículas que seguem o modelo de empacotamento denominado Alfred.

Para a correta seleção da matéria-prima, foram calculadas as porosidades das distribuições de diâmetros equivalentes das três aluminas com o auxílio do algoritmo de Westmann e Hugill modificado [26]. Além deste, a distância de separação interpartículas (IPS, equação 2.8) para diferentes concentrações em volume de sólidos também foi calculada. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.2.

Os resultados apresentados na Tabela 4.2, em conjunto com os conceitos previamente apresentados na Figura 4.3, permitem uma diferenciação considerável entre as três matérias-primas. Como foi ressaltado no início do capítulo, a seleção da matéria-prima realiza-se almejando a obtenção de uma suspensão, a mais concentrada possível, com comportamento reológico pseudoplástico, para permitir o posterior processamento da massa plástica a partir desta suspensão. Deste modo, nesta pré-avaliação, dentre as três aluminas, a A17 apresenta as características mais adequadas: porosidade teórica consideravelmente inferior e distância de separação interpartículas consideravelmente superior às outras aluminas calcinadas no maior teor em volume de sólidos (70%). Esta menor porosidade propicia a obtenção de maiores distâncias interpartículas para um mesmo teor de água.

Tabela 4.2 Valores de porosidade teórica e IPS para diferentes concentrações em volume de sólidos.

	Porosidade (%)	IPS (50%v)	IPS (54,3%v)	IPS (60%v)	IPS (70%v)
OP1000	24,09	0,034	0,042	0,028	0,009
OP300	29,03	0,097	0,071	0,042	0,003
A17	15,55	0,140	0,113	0,083	0,042

A confirmação dos resultados aqui apresentados foi possível a partir de ensaios de viscosimetria de suspensões com a mesma concentração em volume das diferentes aluminas (50% em volume).

## 4.2 Ensaios reológicos de viscosimetria de suspensões

A primeira etapa destes ensaios consistiu na determinação do teor ótimo de aditivo dispersante para cada suspensão. Nas Figura 4.4 a Figura 4.9, são apresentados os resultados obtidos de viscosidade aparente em função do teor de aditivo para as distintas aluminas e dois aditivos dispersantes: viscocrete e ácido cítrico, com teor de sólidos de 50% em volume.

Apesar de não ter sido possível obter informações detalhadas sobre o aditivo viscocrete, o fato de o mesmo ser denominado de superplastificante de quarta geração, quando utilizado em construção civil, e apresentar cadeia “pente” permitem diferenciá-lo do ácido cítrico, dispersante de cadeia linear com peso molecular de 192 g/mol [33]. O conceito de arquitetura pente, em si, acarreta em pesos moleculares superiores aos 192 g/mol do ácido cítrico, pois a cadeia polimérica apresenta ramificações, além da cadeia principal. Deste modo, supõe-se que as moléculas do aditivo viscocrete sejam consideravelmente maiores que as do ácido cítrico. A literatura reporta que alguns aditivos de arquitetura molecular pente apresentam pesos moleculares entre 3000 e 10000 g/mol. [36].

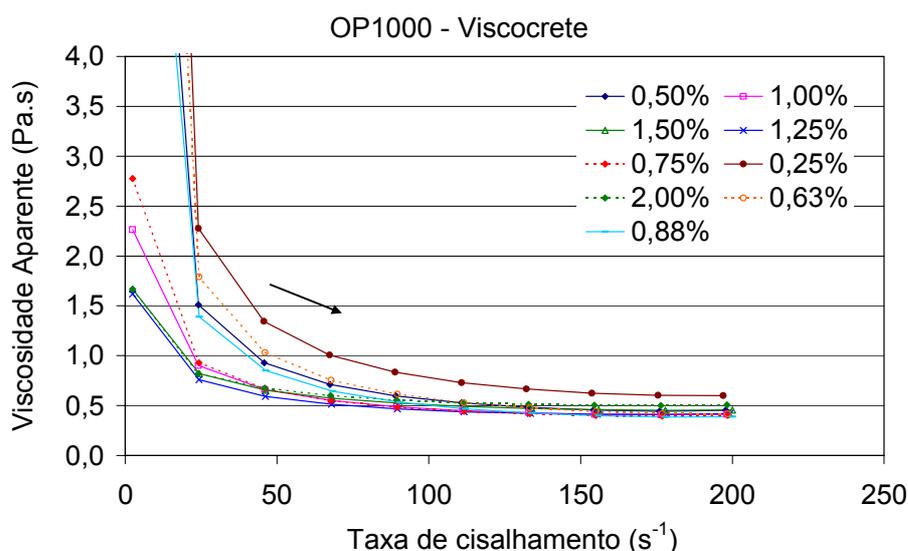


Figura 4.4 Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para diferentes teores de aditivo dispersante, viscocrete, alumina OP1000.

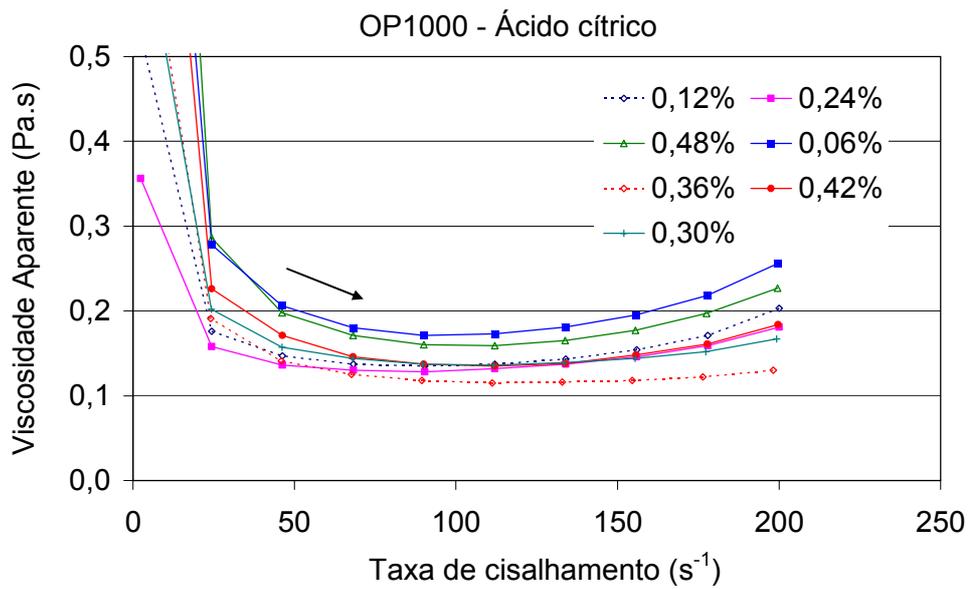


Figura 4.5 Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para diferentes teores de aditivo dispersante, ácido cítrico, alumina OP1000.

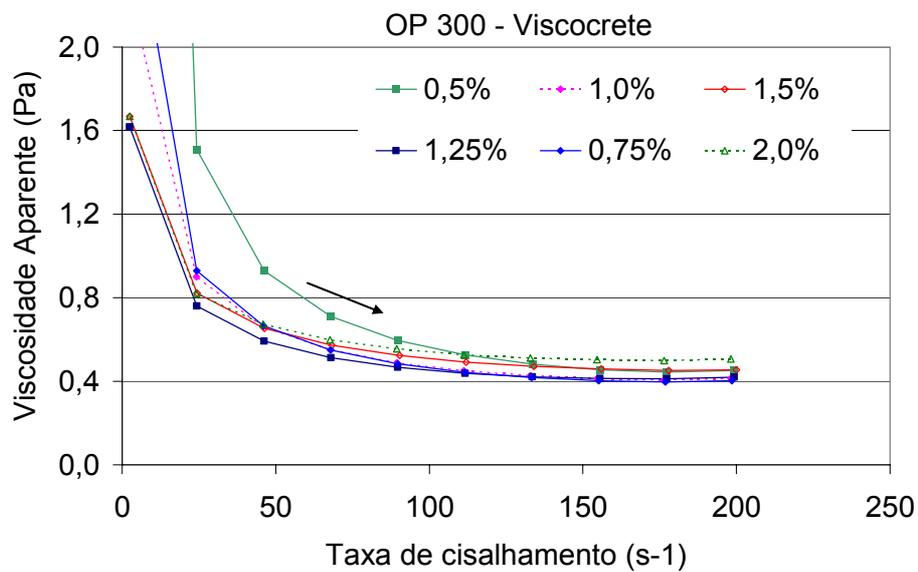


Figura 4.6 Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para diferentes teores de aditivo dispersante, viscocrete, alumina OP300.

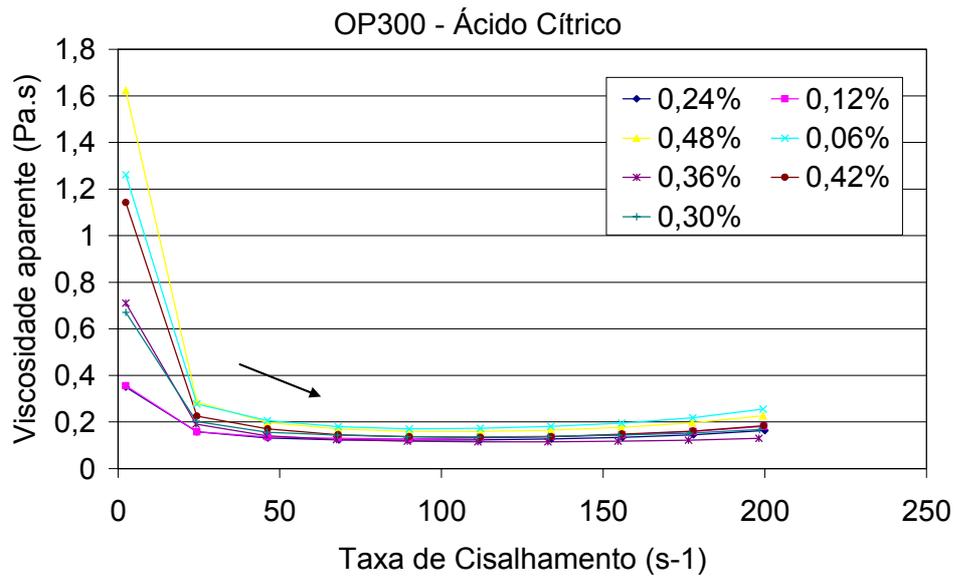


Figura 4.7 Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para diferentes teores de aditivo dispersante, viscocrete, alumina OP300.

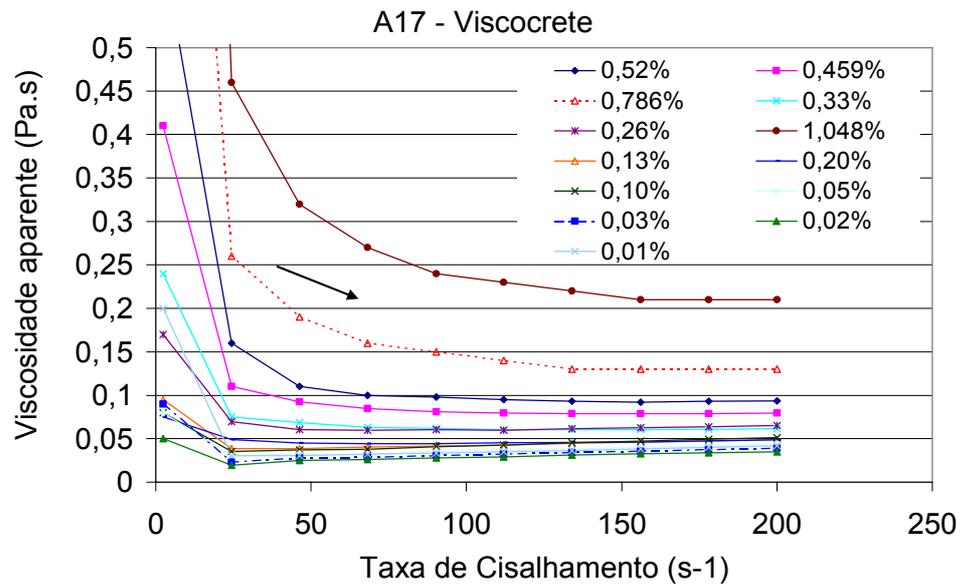


Figura 4.8 Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para diferentes teores de aditivo dispersante, viscocrete, alumina A17.

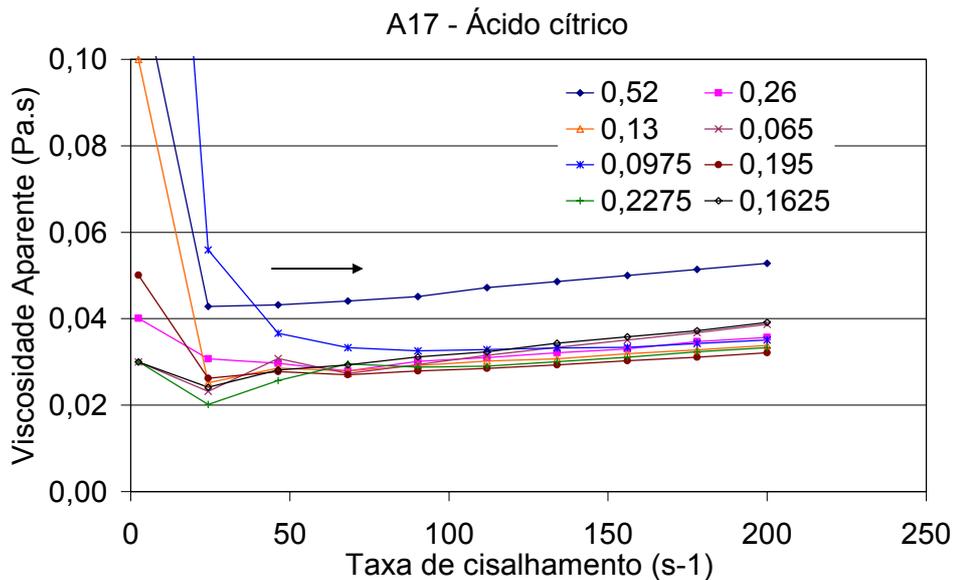


Figura 4.9 Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para diferentes teores de aditivo dispersante, ácido cítrico, alumina A17.

A partir dos resultados apresentados nas Figura 4.4 a Figura 4.9, é possível verificar que as suspensões apresentaram comportamento pseudoplástico em alguma faixa de taxa de cisalhamento e considerável variação nos valores de viscosidade obtidos. Na Figura 4.10 é apresentado um comparativo entre as viscosidades aparentes, à taxa de  $200 \text{ s}^{-1}$ , para os diferentes aditivos e aluminas. É verificado que as suspensões contendo aditivo ácido cítrico apresentaram tendência a dilatância em altas taxas de cisalhamento, indicando uma possível vantagem do outro dispersante avaliado.

Os resultados confirmam a adequação da A17 para a preparação de suspensões com elevada concentração de sólidos, pois as suspensões processadas a partir dessa alumina propiciaram menores viscosidades, em uma mesma concentração e taxa de cisalhamento. Dinger [28] afirma que em situações semelhantes de concentração em volume, a matéria-prima que apresentar menor viscosidade, em uma mesma taxa de cisalhamento, deverá apresentar melhores características de empacotamento.

Um outro aspecto a ser considerado é a variação do comportamento reológico com o aumento da concentração do teor de sólidos da suspensão.

Na Figura 4.11 são apresentadas diferentes curvas de viscosimetria para suspensões contendo alumina OP300 com diferentes porcentagens em volume de sólidos. Observa-se a alteração do comportamento reológico de pseudoplástico para um comportamento dilatante, que não foi verificado com a mesma intensidade nas suspensões menos concentradas, devido à maior proximidade entre as partículas com o aumento de concentração. Essa modificação é mais intensa para o aditivo ácido cítrico, novamente indicando uma vantagem da utilização de aditivo de cadeia pente no processamento de suspensões concentradas em que o comportamento pseudoplástico seja o mais adequado.

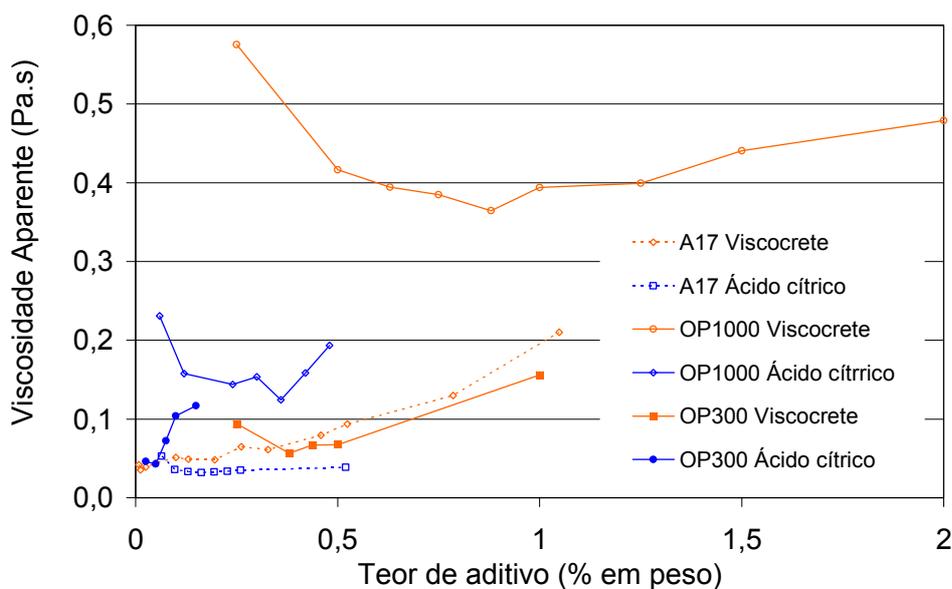


Figura 4.10 Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para diferentes teores de aditivos dispersantes, viscocrete e ácido cítrico, para as aluminas OP300, OP1000 e A17 NE. Concentração de sólidos de 50% em volume.

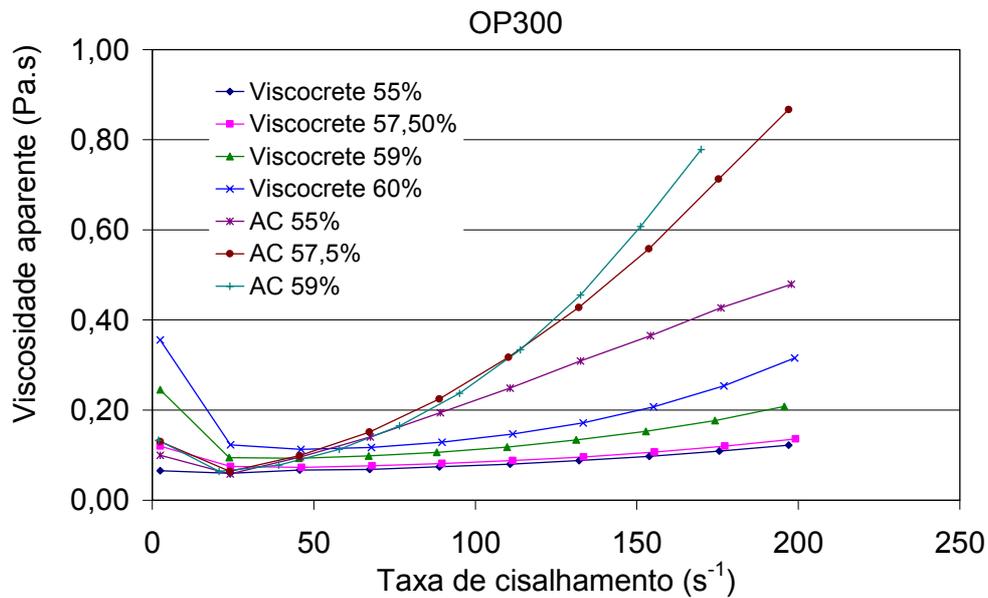


Figura 4.11 Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para alumina OP300 com diferentes concentrações em volume de sólidos e aditivos dispersantes (viscocrete e ácido cítrico).

O aditivo com arquitetura molecular do tipo “pente”, viscocrete, apresenta como grande vantagem o efeito de lubrificação entre partículas devido à presença de cadeias laterais apolares. Isto diminui o impacto de aumento de concentração sobre o comportamento reológico, efeito também verificado em concretos refratários [36]. Assim, esse aditivo de arquitetura molecular diferenciada se apresenta, a princípio, como o mais adequado para o processamento de suspensões altamente concentradas. Esse comportamento também é observado nas outras aluminas, OP1000 e A17. Esta última apresenta comportamento semelhante, porém em teores superiores de concentrações de sólidos.

### 4.3 Ensaios reológicos de massas plásticas.

Com fundamento nos resultados de viscosimetria de suspensões e porosidade teoricamente determinada foi escolhida a alumina A17 para o

processamento das massas plásticas. Essa etapa consistiu na preparação, partindo de suspensões, da massa plástica com a adição de polímeros modificadores de viscosidade (derivados de celulose, neste trabalho). Inicialmente, foram processadas suspensões com concentrações em volume de sólidos entre 60 e 68%.

Com o intuito de avaliar se a viscosidade das diferentes massas cerâmicas era adequada para o processamento das massas plásticas, um ensaio visual da massa foi realizado. As massas com teores de sólidos inferiores a 65% em volume não apresentavam viscosidade e tensão de escoamento suficientes para o processamento por rolos pois, ao serem conformadas manualmente em formato de cilindros, não mantinham a forma após repouso sobre uma superfície plana, gerando corpos-de-prova com grande variação dimensional e de formato.

O teor ótimo encontrado para a alumina A17 foi de 67,5% em volume de sólidos; acima deste teor, a massa apresentava comportamento reológico dilatante, o que dificultava seu processamento. Este comportamento pode ser verificado manualmente, a massa apresentava modificação da viscosidade aparente em intensidade suficiente para a observação durante o manuseio. Em um experimento no início deste trabalho e com baixa velocidade de extrusão, a tampa do moinho de facas foi arrancada devido ao excesso de esforço causado pelo comportamento reológico dilatante, inadequado para o processamento utilizado neste trabalho.

Os ensaios de reometria capilar com as massas plásticas são apresentados a partir da Figura 4.12. Nesta, são apresentados os resultados de força em função da velocidade de descida do pistão para massas processadas com aditivo viscocrete e diferentes teores, porcentagem em peso, de aditivo modificador de viscosidade, hidroxipropilmetilcelulose, HPMC3000.

O resultado fornecido pelo ensaio consistiu na força necessária para que a massa escoe sobre o capilar em função do deslocamento do pistão. Devido às dimensões do bocal do capilar, não é possível, a partir das equações normalmente utilizadas, calcular a viscosidade aparente e a taxa de cisalhamento. Como, entretanto, todos os ensaios foram efetuados sob as

mesmas condições, a comparação entre diferentes massas plásticas cerâmicas tornou-se exequível. Deste modo, a força aplicada durante o carregamento, após atingir um patamar que indicava um fluxo contínuo da massa, pode ser considerada um parâmetro diretamente proporcional à tensão de escoamento.

Por outro lado, a velocidade de descida do pistão pode ser considerada diretamente proporcional à taxa de cisalhamento. O experimento permite, portanto, a obtenção de dois parâmetros que permitem a determinação do comportamento reológico das massas plásticas cerâmicas. Além disso, a partir da divisão da força média realizada sobre o pistão pela velocidade de execução do ensaio, obtém-se um indicativo da viscosidade aparente da massa.

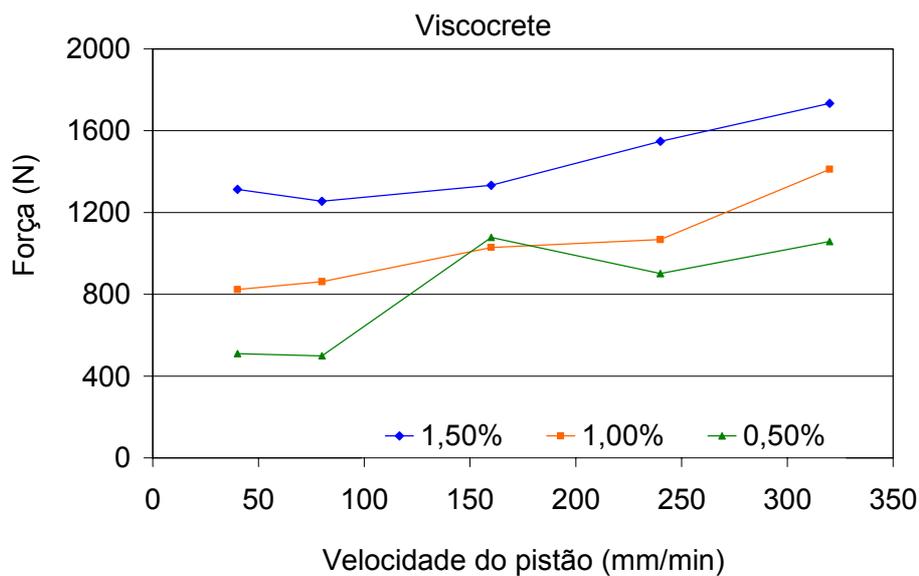


Figura 4.12 Resultados de ensaio de reometria capilar para massas plásticas obtidas a partir de alumina A17 e dispersante viscocrete, com diferentes teores de modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose.

Na

Figura 4.13 são mostrados os resultados anteriormente apresentados na Figura 4.12, com a inclusão dos parâmetros indicativos de viscosidade

aparente das massas em questão. Nas Figura 4.14 e

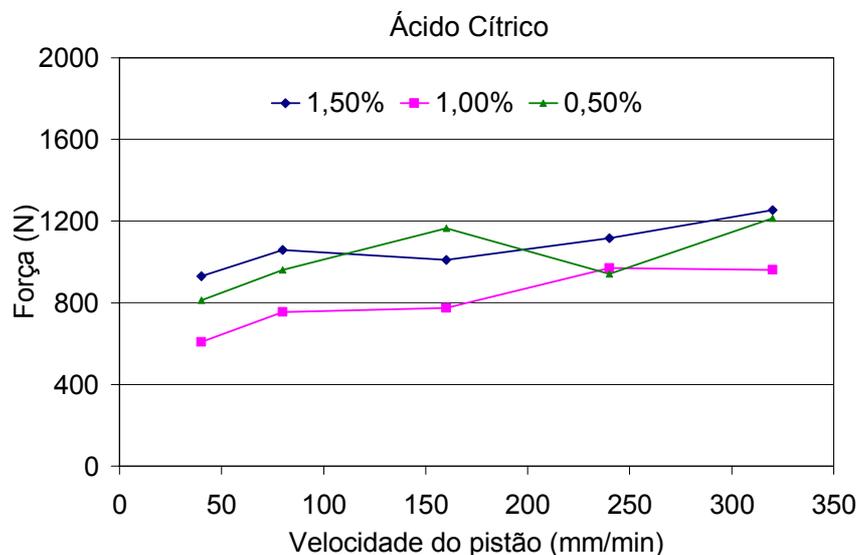


Figura 4.15 são apresentados os resultados obtidos para as massas plásticas com ácido cítrico como dispersante, ao invés de viscocrete, e diferentes teores de HPMC.

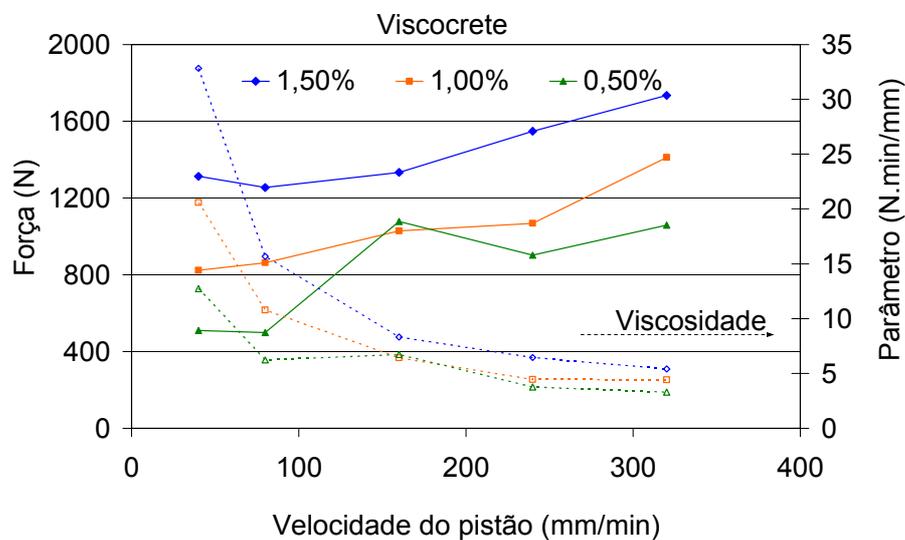


Figura 4.13 Resultados de força e parâmetro de viscosidade para massas plásticas, obtidas a partir de alumina A17 e dispersante viscocrete, com diferentes teores de modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose.

Os resultados permitem observar que as massas plásticas apresentaram o comportamento pseudoplástico, fundamental para o tipo de processamento escolhido. Massas plásticas contendo aditivos viscocrete apresentaram maiores valores de parâmetro indicador de viscosidade, principalmente com o maior teor de aditivo modificador de viscosidade. É provável que a diferença de dimensão entre os aditivos propicie essa variação de resultados. Apesar de não terem sido fornecidos pelo fabricante os dados a respeito do peso molecular da cadeia do viscocrete, a arquitetura molecular do tipo pente em si já determina maior peso molecular e tamanho de cadeia quando comparado com o ácido cítrico. Estudo envolvendo este último e outros aditivos com mesmo grupo funcional e diferentes dimensões de cadeias (neste caso, todas com arquitetura molecular linear) revela que aditivos dispersantes com cadeias de maiores dimensões podem apresentar os fenômenos “bridging” e “depletion”, que geram a aproximação das partículas (efeito contrário ao desejado usualmente com a adição de dispersantes) [33]. Deste modo, o dispersante pode agir também como modificador de viscosidade, em menor intensidade. É possível que, no caso do viscocrete, possam ter ocorrido esses fenômenos, gerando maiores valores de viscosidade.

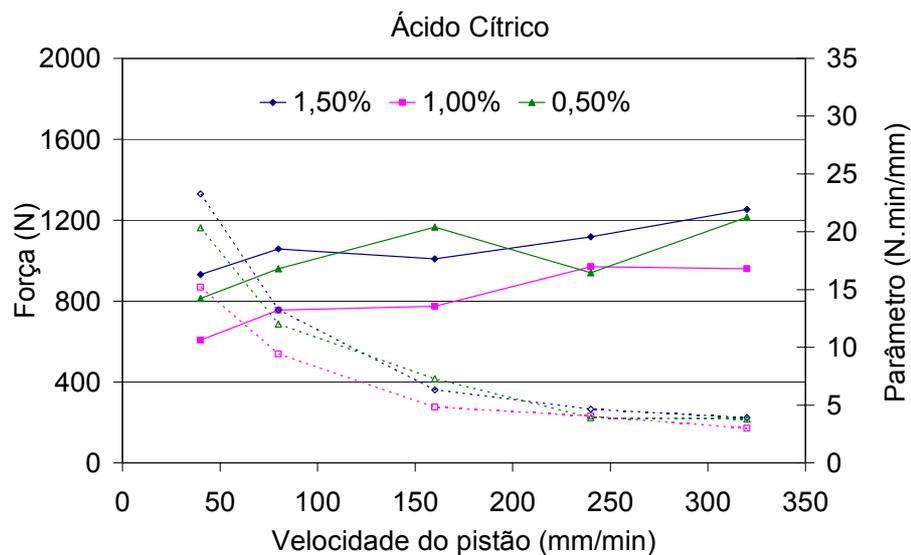


Figura 4.14 Resultados de reometria capilar: massa plástica a partir da alumina A17 e aditivo dispersante ácido cítrico, com diferentes teores de modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose.

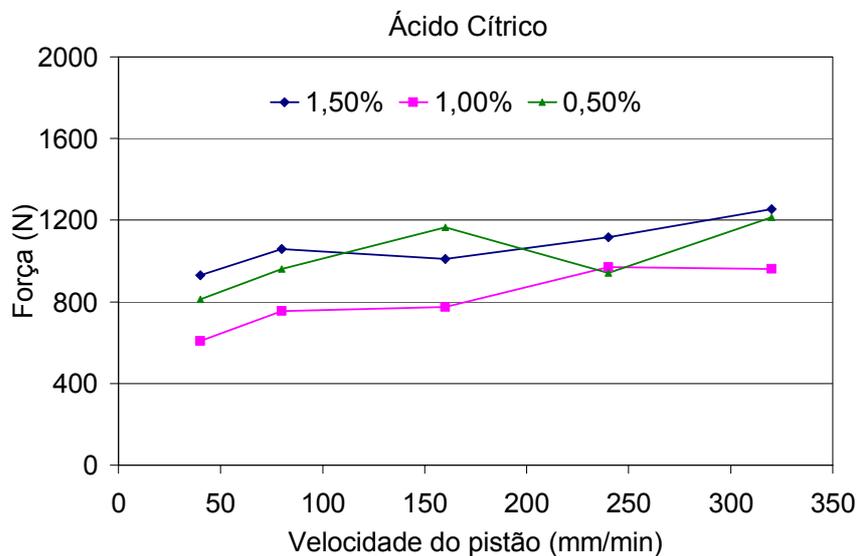


Figura 4.15 Resultados de ensaio de reometria capilar e parâmetro indicativo de viscosidade aparente para massas plásticas obtidas com alumina A17, aditivo dispersante ácido cítrico, e diferentes teores de modificador de viscosidade, hidroxipropilmetilcelulose.

Outro parâmetro de grande interesse é a tensão de escoamento. Novamente se utiliza um indicador desta tensão e, para isto, fez-se uma extrapolação, a partir dos dados de força necessária para a extrusão (em velocidades de pistão de 40 e 80 mm/min) para os valores na velocidade de 0 mm/min. Os resultados são apresentados na Figura 4.16.

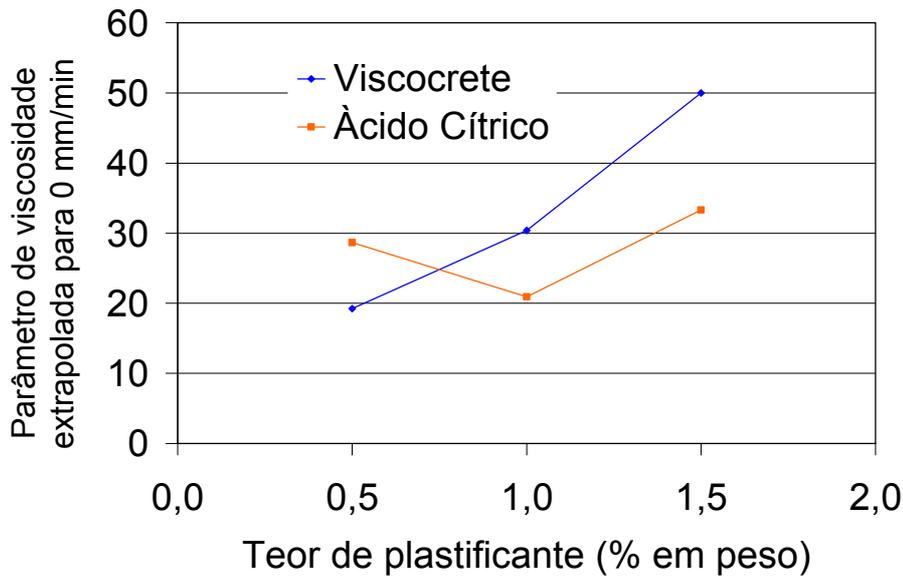


Figura 4.16 Parâmetro indicativo da tensão de escoamento de massas plásticas contendo distintos aditivos e três diferentes teores de aditivos modificadores de viscosidade.

Os resultados permitem verificar novamente os maiores valores de parâmetros obtidos para as massas processadas com aditivo dispersante viscocrete. As massas plásticas com diferentes teores permitiram a confecção de corpos-de-prova por conformação por rolo. Dentre todas, entretanto, a massa contendo maior teor de modificador de viscosidade e aditivo viscocrete foi a que manteve o formato do serra-copo utilizado com maior facilidade e se apresentou menos sensível a qualquer manipulação.

Os resultados de resistência mecânica dos corpos-de-prova prismáticos ( $23 \times 61 \times 1,5 \text{ mm}^3$ ), queimados a  $1600^\circ\text{C}$  por uma hora, com taxas de aquecimento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $900^\circ\text{C}$ , patamar de uma hora a  $600^\circ\text{C}$ , e  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1600^\circ\text{C}$  são apresentados na Figura 4.17. Nas Figuras 4.18 a 4.20 são apresentados os resultados de caracterização física, a partir do método de Arquimedes para as mesmas amostras.

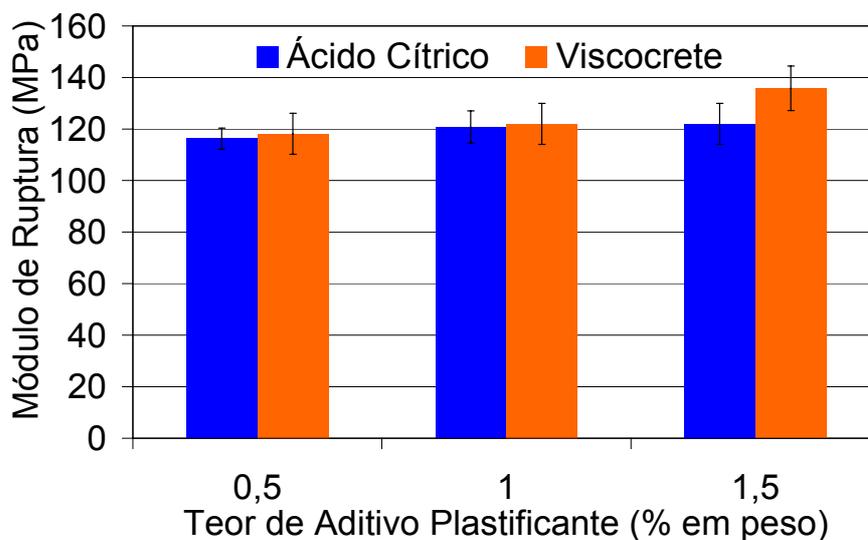


Figura 4.17 Módulo de ruptura em função do teor de aditivo modificador de viscosidade, HPMC 3000, para massas plásticas obtidas com alumina A17, contendo ácido cítrico ou viscocrete como aditivos dispersantes, corpos queimados a 1600°C.

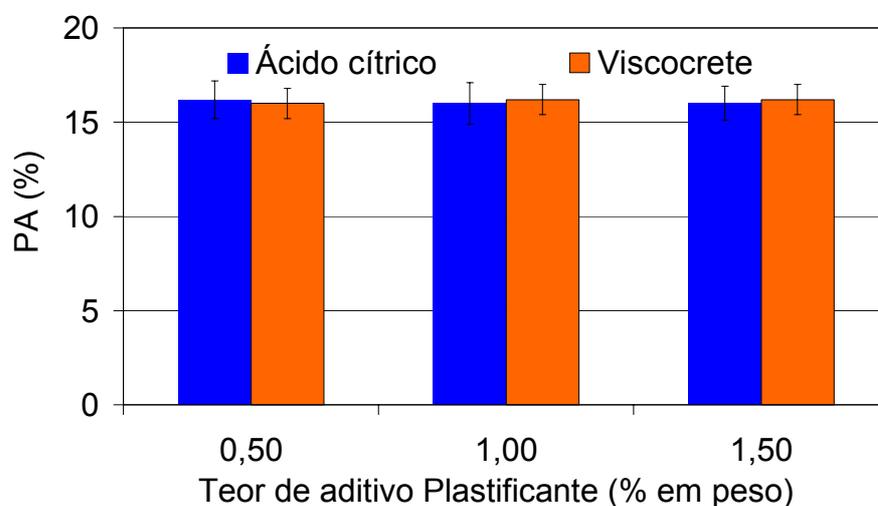


Figura 4.18 Porosidade Aparente em função do teor de aditivo modificador de viscosidade, HPMC 3000, para massas plásticas obtidas com alumina A17, contendo ácido cítrico ou viscocrete como aditivos dispersantes, corpos queimados a 1600°C.

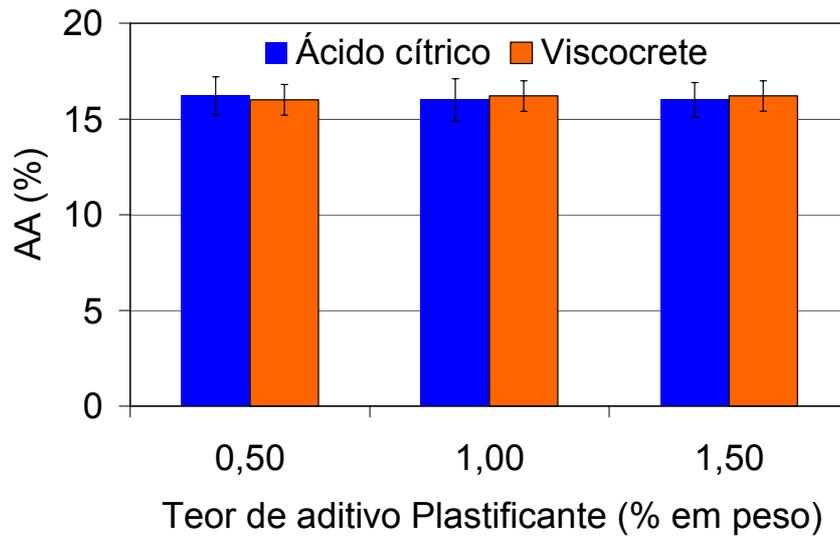


Figura 4.19 Absorção de água em função do teor de aditivo modificador de viscosidade, HPMC 3000, para massas plásticas obtidas com alumina A17, contendo ácido cítrico ou viscocrete como aditivos dispersantes, corpos queimados a 1600°C.

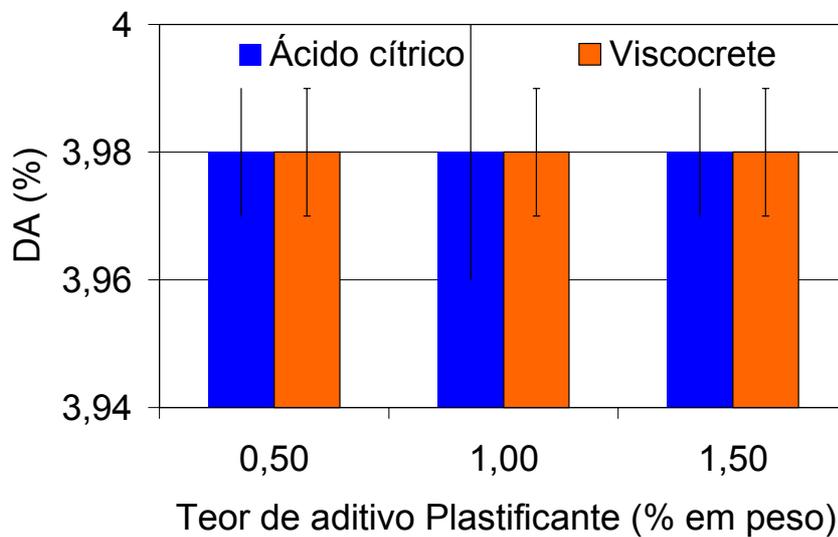


Figura 4.20 Densidade aparente em função do teor de aditivo modificador de viscosidade, HPMC 3000, para massas plásticas obtidas com alumina A17, contendo ácido cítrico ou viscocrete como aditivos dispersantes, corpos queimados a 1600°C.

Nas Figura 4.21 e Figura 4.22 são apresentadas as micrografias de superfície de fratura de corpos obtidos com distintos teores de aditivos modificadores de viscosidade, conformados com alumina A17, onde é possível verificar que não há diferenças aparentes de microestrutura.

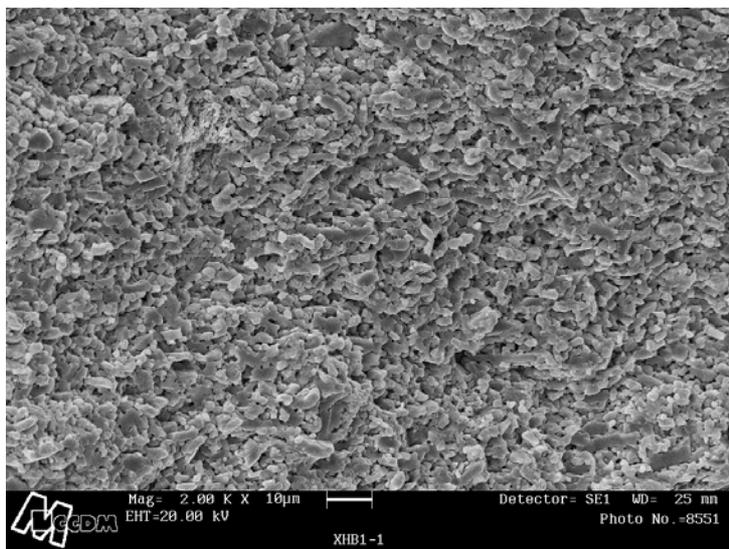


Figura 4.21 Micrografia de superfície de fratura corpo confeccionado a partir de massa plástica com alumina A17, dispersante ácido cítrico e 1,5% em peso de modificador de viscosidade.

Os resultados apresentados permitem verificar a pequena variação entre as massas plásticas. A composição contendo viscocrete apresentou valores equivalentes de porosidade aparente, absorção de água e densidade aparente, somados a um valor ligeiramente superior de resistência mecânica. Apesar das pequenas diferenças em relação às propriedades físicas, essa massa apresentou, como já mostrado anteriormente, valores superiores de tensão de escoamento (verificado a partir do parâmetro de torque extrapolado para 0 mm/min) e também de parâmetro indicador de viscosidade. Deste modo, os parâmetros reológicos medidos, além da facilidade em manter o formato do corpo, permitem selecioná-la como a mais adequada para o processamento utilizado neste trabalho.

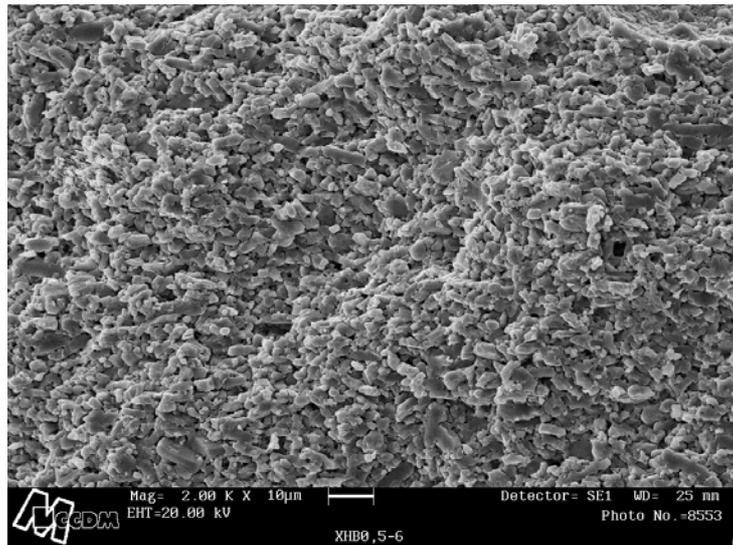


Figura 4.22 Micrografia de superfície de fratura corpo confeccionado a partir de massa plástica com alumina A17, dispersante viscoconcreto e 1,5% em peso de modificador de viscosidade.

#### 4.4 Variáveis de processamento

Após a seleção da composição adequada para o processamento viscoplástico, partiu-se para a avaliação de algumas variáveis de processamento sobre as características físicas e microestruturais dos corpos-de-prova produzidos. Os três parâmetros avaliados são apresentados a seguir: velocidade do rolo de conformação, espessura de corpo-de-prova e desaeração da massa com o auxílio de bomba de vácuo.

##### 4.4.1 Velocidade do rolo

Como já apresentado anteriormente, o estudo envolveu a conformação de corpos-de-prova em três distintas velocidades de rotação da calandra (5, 20

e 50 rpm). Os resultados de caracterização mecânica e física dos corpos-de-prova conformados e sinterizados são apresentados nas Figura 4.23 aFigura 4.26.

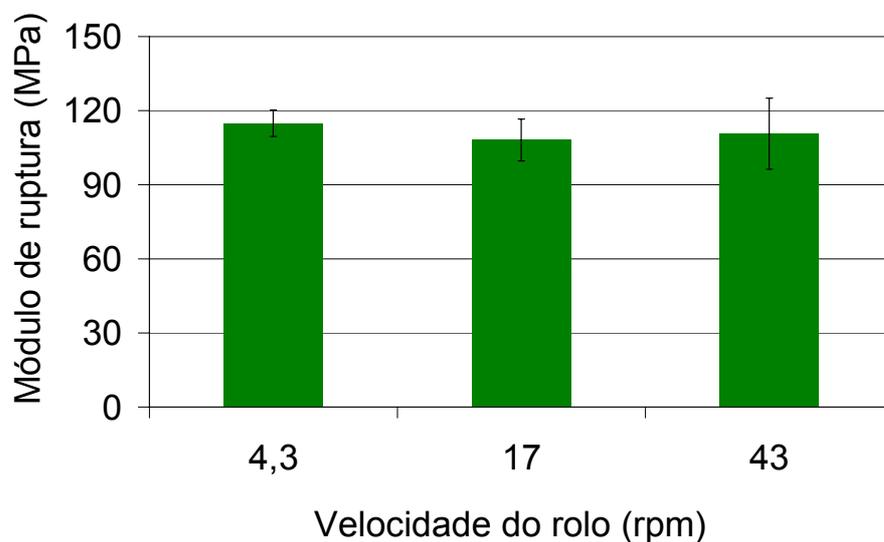


Figura 4.23 Módulo de ruptura para corpos processados em diferentes condições de velocidade de rolo, conformados com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, queimados a 1600 °C.

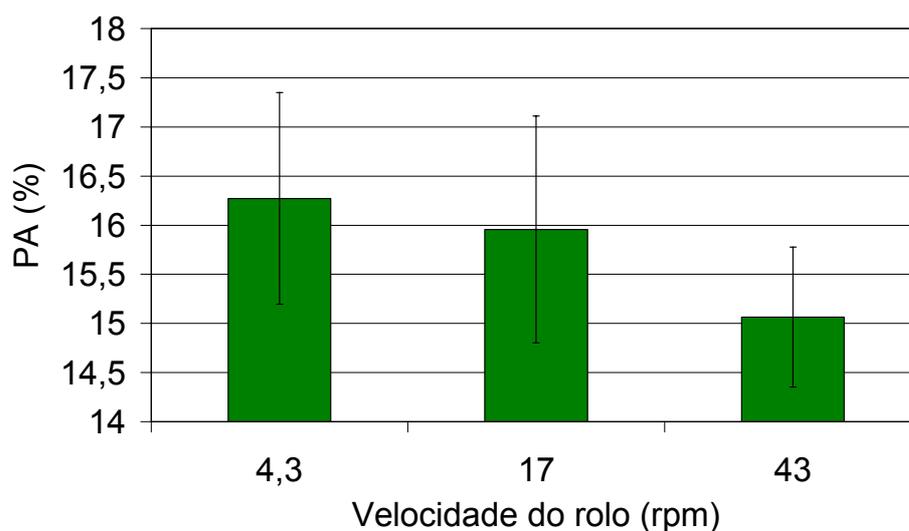


Figura 4.24 Resultados de porosidade aparente para corpos processados em diferentes velocidades de rolo, conformados com alumina A17, dispersante

viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, queimados a 1600 °C.

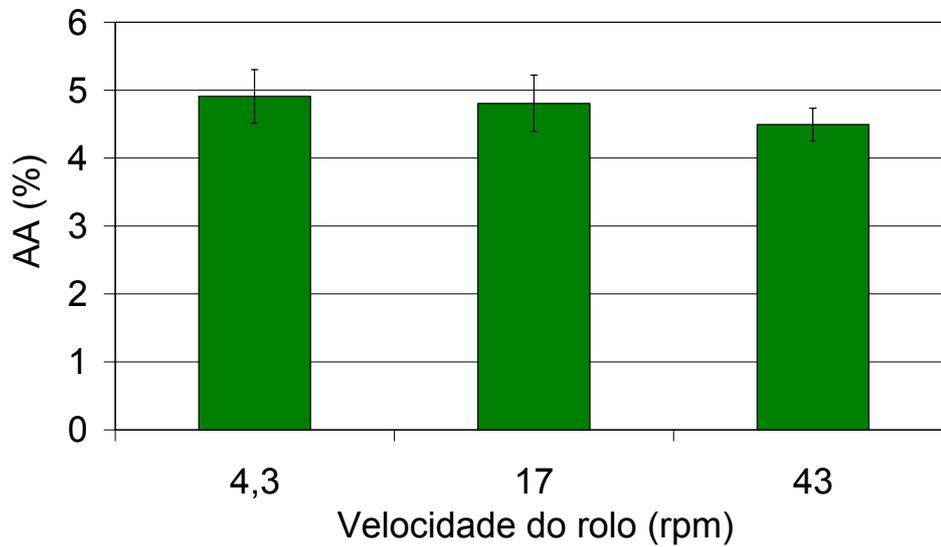


Figura 4.25 Resultados de absorção de água para corpos processados em diferentes velocidades de rolo, conformados com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, queimados a 1600 °C.

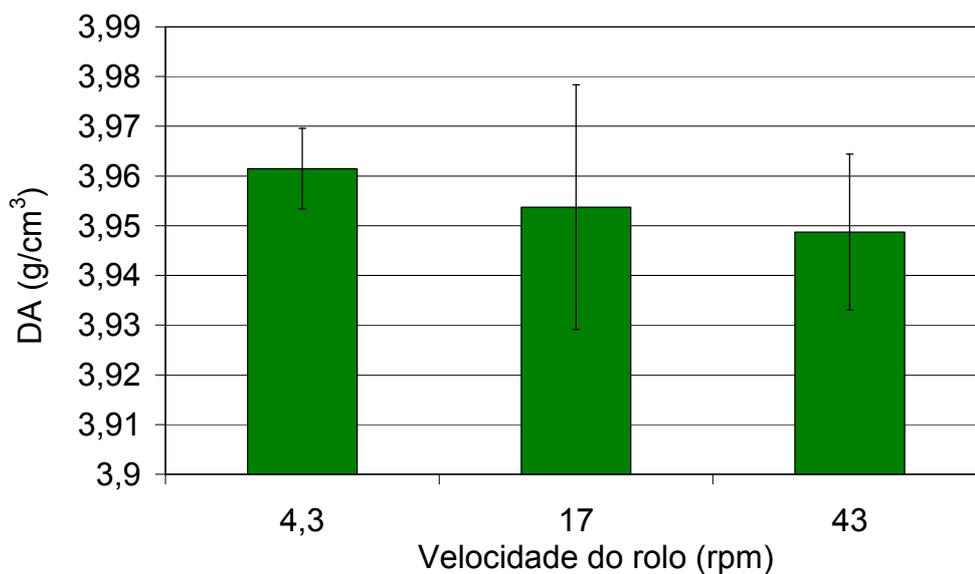


Figura 4.26 Resultados de densidade aparente para corpos processados em diferentes velocidades de rolo, conformados com alumina A17, dispersante

viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, queimados a 1600°C.

A variação da velocidade de rotação do rolo de conformação pode ser associada à modificação da tensão de cisalhamento sobre a massa plástica durante a conformação. Deste modo, às maiores velocidades correspondem valores superiores de taxa e tensão de cisalhamento. No item anterior deste trabalho foram apresentados os reogramas para massas plásticas e verificou-se o comportamento pseudoplástico, por meio da tensão de escoamento, Figura 4.12 e 4.13. O aumento da taxa de cisalhamento é acompanhado por diminuição da viscosidade aparente da massa plástica. Os resultados obtidos neste estudo permitem verificar que, dentro desse intervalo de velocidades, a modificação da taxa não influenciou as características físicas e mecânicas dos corpos processados. Deste modo, ou a variação da taxa de cisalhamento não acarretou uma alteração sensível da viscosidade, ou a modificação da viscosidade não foi suficiente para permitir melhor compactação da massa, e conseqüentemente, melhores características físicas e mecânicas do corpo-de-prova.

Essa variação na viscosidade poderia ter acarretado uma acomodação mais eficiente após a conformação por rolos, de onde decorreria um melhor acabamento superficial, que não foi observado nas micrografias (Figuras 4.27 a 4.29). As micrografias de superfície de fratura também revelaram que não é possível verificar modificação aparente dos arranjos de defeitos devido à alteração de velocidade de conformação dos rolos.

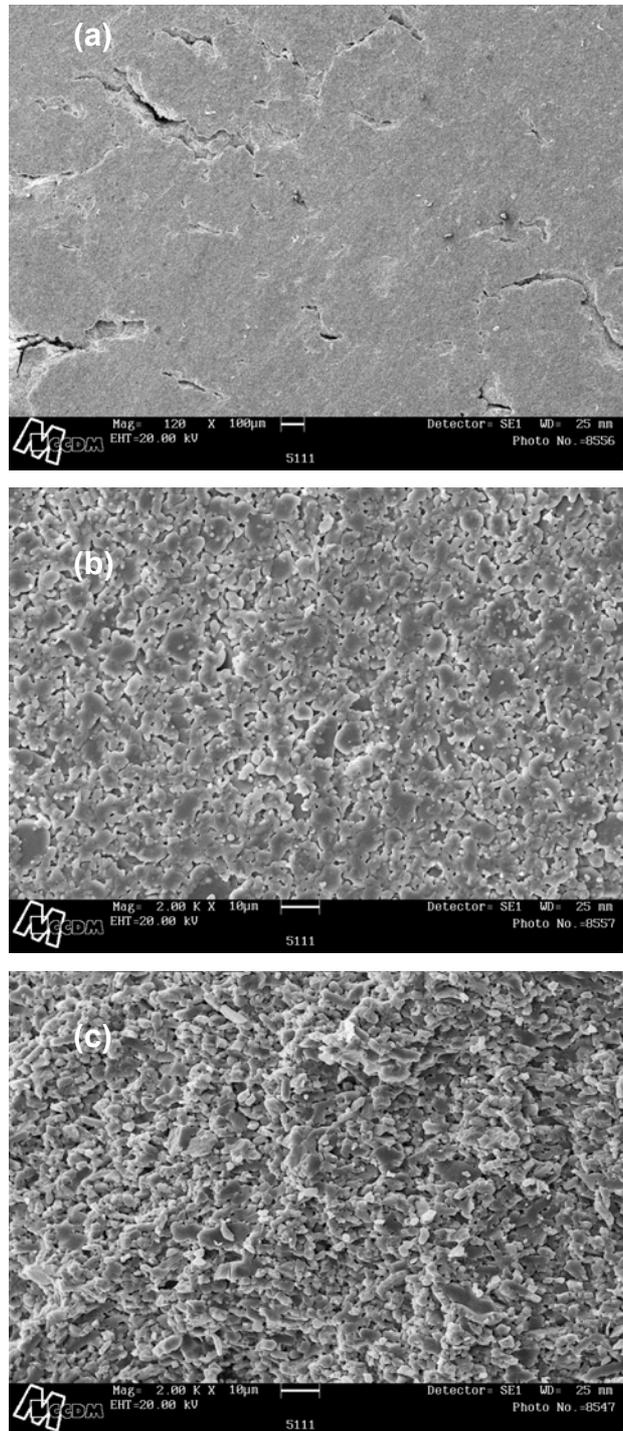


Figura 4.27 Micrografias de corpos-de-prova conformados à velocidade de 5 rpm, com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade

hidroxipropilmetilcelulose. Superfícies do corpo-de-prova com menor aumento(a), maior aumento (b) e (c) superfície de fratura.

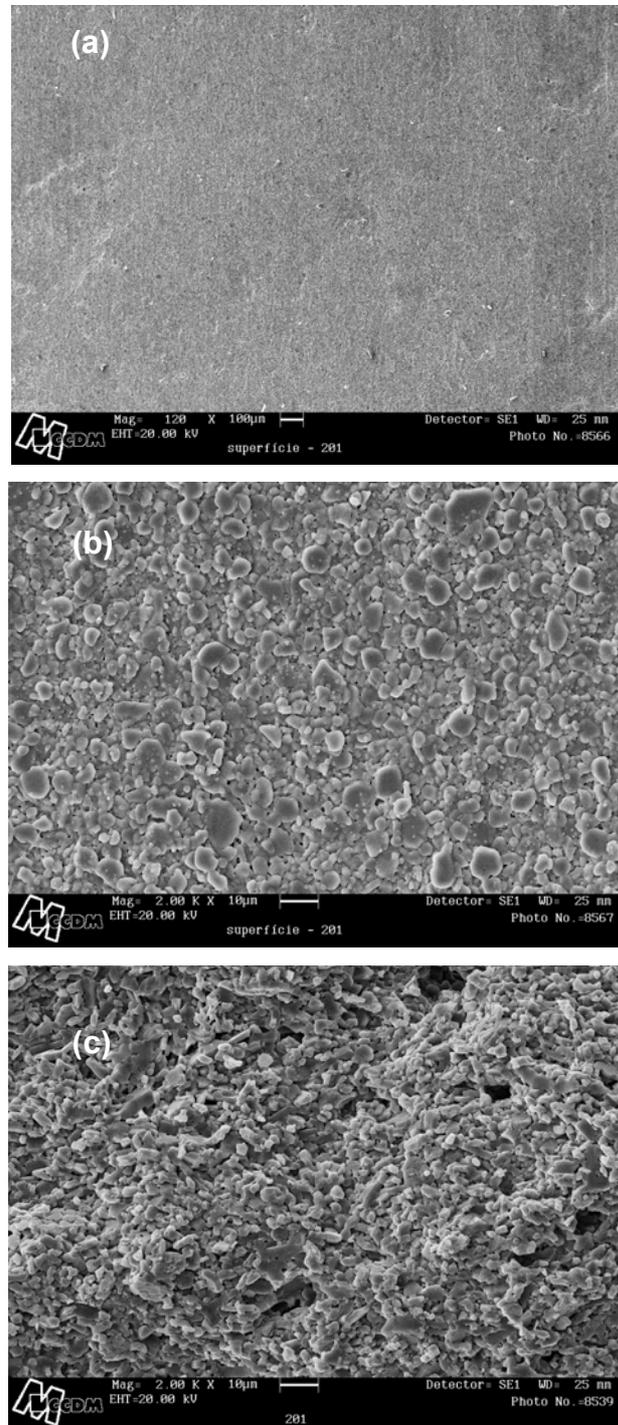


Figura 4.28 Micrografias de corpos-de-prova conformados à velocidade de 20 rpm, com alumina A17, dispersante visconcrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Superfícies do corpo-de-prova com menor aumento(a), maior aumento (b) e (c) superfície de fratura.

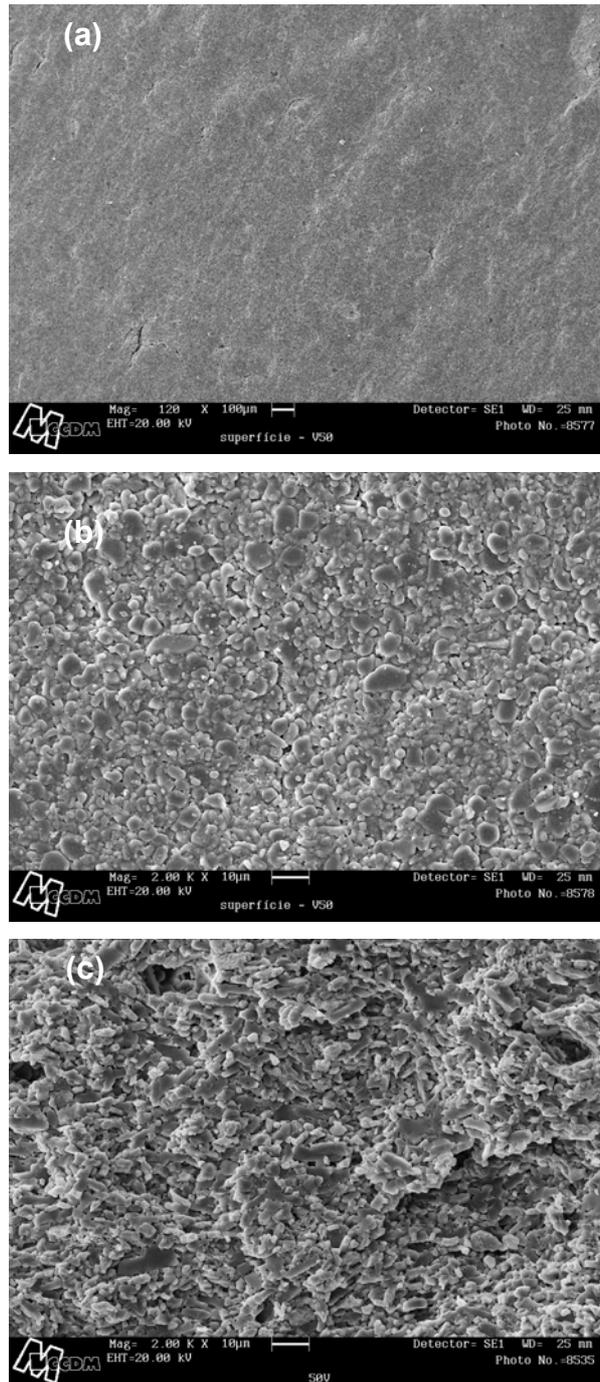


Figura 4.29 Micrografias de corpos-de-prova conformados à velocidade de 20 rpm, com alumina A17, dispersante viscoconcreto e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Superfícies do corpo-de-prova com menor aumento(a), maior aumento (b) e (c) superfície de fratura.

#### 4.4.2 Espessura da amostra

O estudo do efeito da modificação da espessura dos corpos-de-prova pela alteração da distância entre os rolos é apresentado a seguir. Os resultados de caracterização mecânica e física são apresentados nas Figura 4.30 a Figura 4.33, para corpos preparados com alumina A17, dispersante viscoconcreto, modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose e queimadas a 1600°C por uma hora.

Os corpos produzidos com menor espessura apresentam maiores valores de módulo de ruptura, embora dentro dos limites de desvio. As características físicas apresentaram variação dentro dos limites de desvio-padrão, sem tendência evidente.

Santana [8], por outro lado, em seu estudo com material cerâmico para revestimento obtido a partir de processamento viscoplastico, verificou o aumento da resistência mecânica em corpos produzidos com menor espessura e atribuiu este resultado a um melhor empacotamento devido ao aumento da pressão de compactação com a diminuição da distância de separação entre os rolos. Este último estudo avaliou espessuras dentro do intervalo entre 2,5 e 3,5 mm.

No presente trabalho a variação se deu dentro da faixa entre 1,6 e 4,1 mm, e não se verificou diferenças consideráveis entre os resultados obtidos para distintas espessuras. O comportamento reológico pseudoplástico (Figura 4.12 e Figura 4.13), da massa preparada pode ter sido suficiente para esta responder de modo similar às diferentes pressões de compactação e correspondentes taxas de cisalhamento aplicadas, sem modificações superficiais ou microestruturais. Um aspecto que a autora não considerou, e que pode influenciar os resultados obtidos também neste trabalho, é que espessuras menores apresentam menor probabilidade de apresentarem defeitos, o que levaria a um incremento do módulo de ruptura dos corpos.

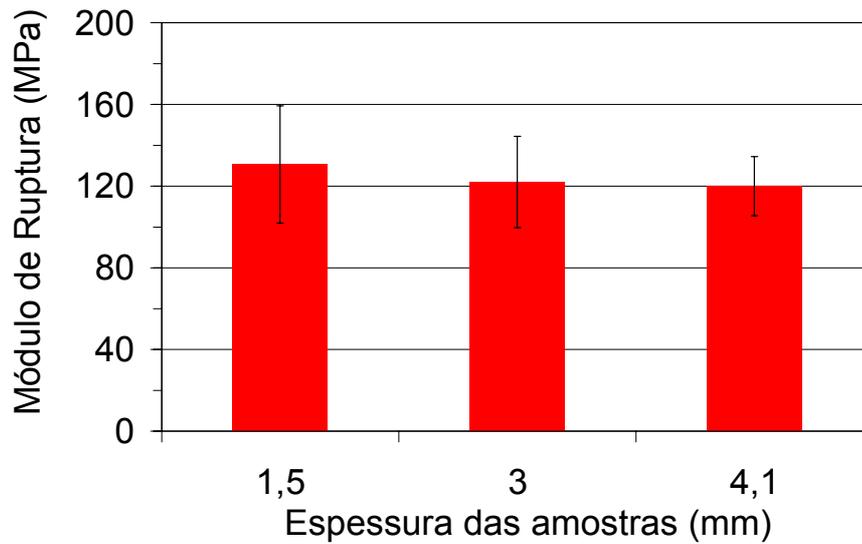


Figura 4.30 Resultados de Módulo de ruptura de corpos processados em diferentes condições de distância entre rolos. Alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, após queima a 1600°C.

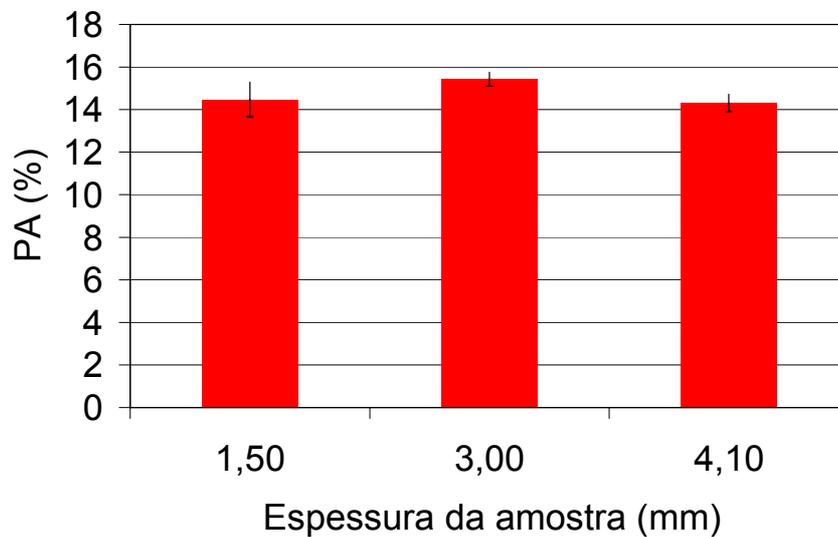


Figura 4.31 Resultados de porosidade aparente de corpos processados em diferentes condições de distância entre rolos de conformação. Amostras conformadas com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, após queima a 1600°C.

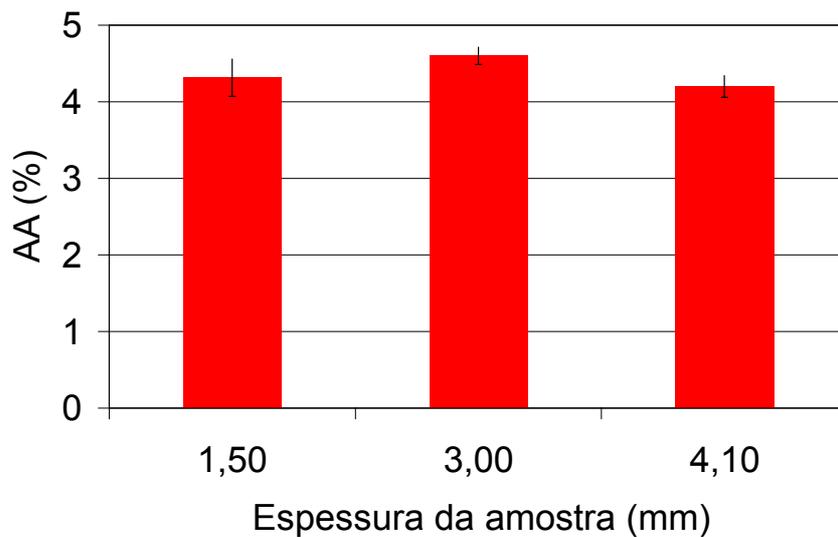


Figura 4.32 Resultados de absorção de água para corpos processados em diferentes condições de distância entre rolos. Alumina A17, dispersante viscoconcreto e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, após queima a 1600°C.

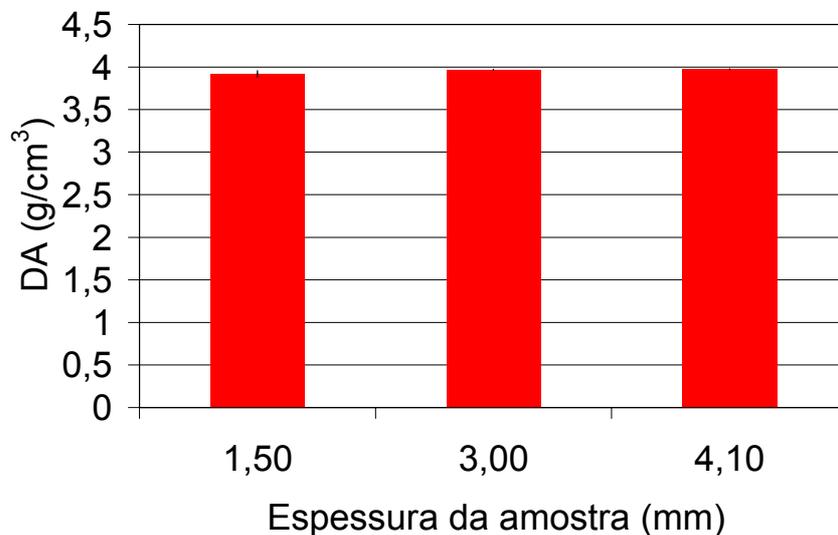


Figura 4.33 Resultados de densidade aparente de corpos processados em diferentes condições de distância entre rolos de conformação. Amostras conformadas com alumina A17, dispersante viscoconcreto e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, após queima a 1600°C.

As micrografias da superfície de amostras de diferentes espessuras são apresentadas nas Figuras 4.34 a 4.36 e ratificam os resultados de caracterização física e mecânica. Não se observam diferenças na microestrutura de fratura, tampouco na superfície dos corpos. Esses resultados reforçam a hipótese de que a massa apresenta uma capacidade de absorver variações na pressão aplicada sem resultar em aumento dos defeitos da estrutura ou modificação do empacotamento da mesma, devido ao seu comportamento reológico pseudoplástico.

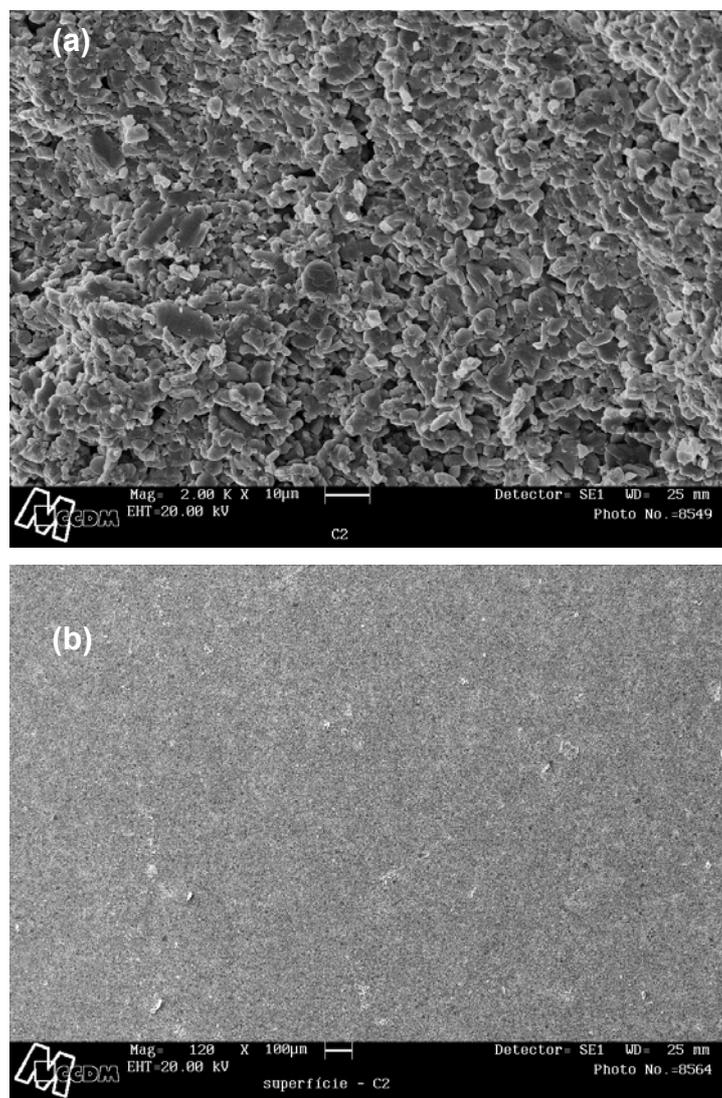


Figura 4.34 Micrografias de corpos-de-prova de espessura de 1,5 mm, processados com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Resultados após queima a 1600°C.

(a) superfície de fratura e (b) e superfície.

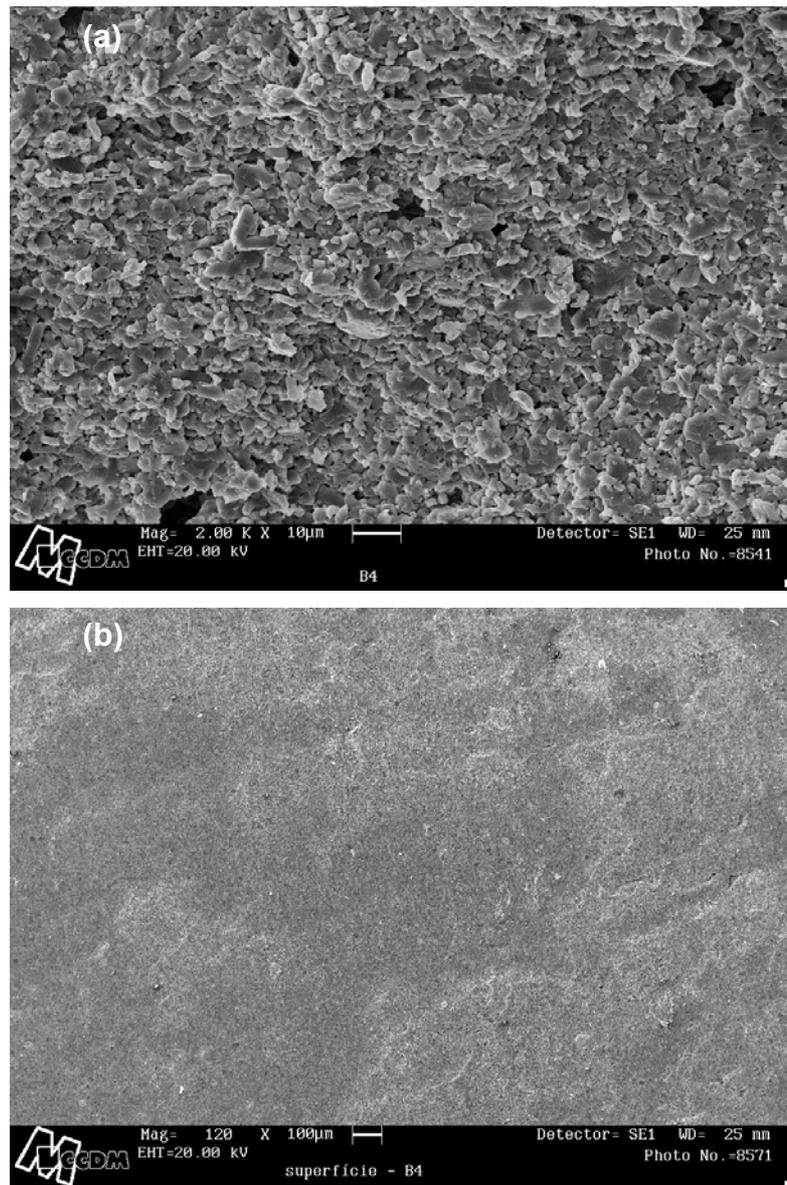


Figura 4.35 Micrografias de corpos-de-prova de espessura de 3,0mm, processados com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Resultados após queima a 1600 °C. (a) superfície de fratura e (b) e superfície.

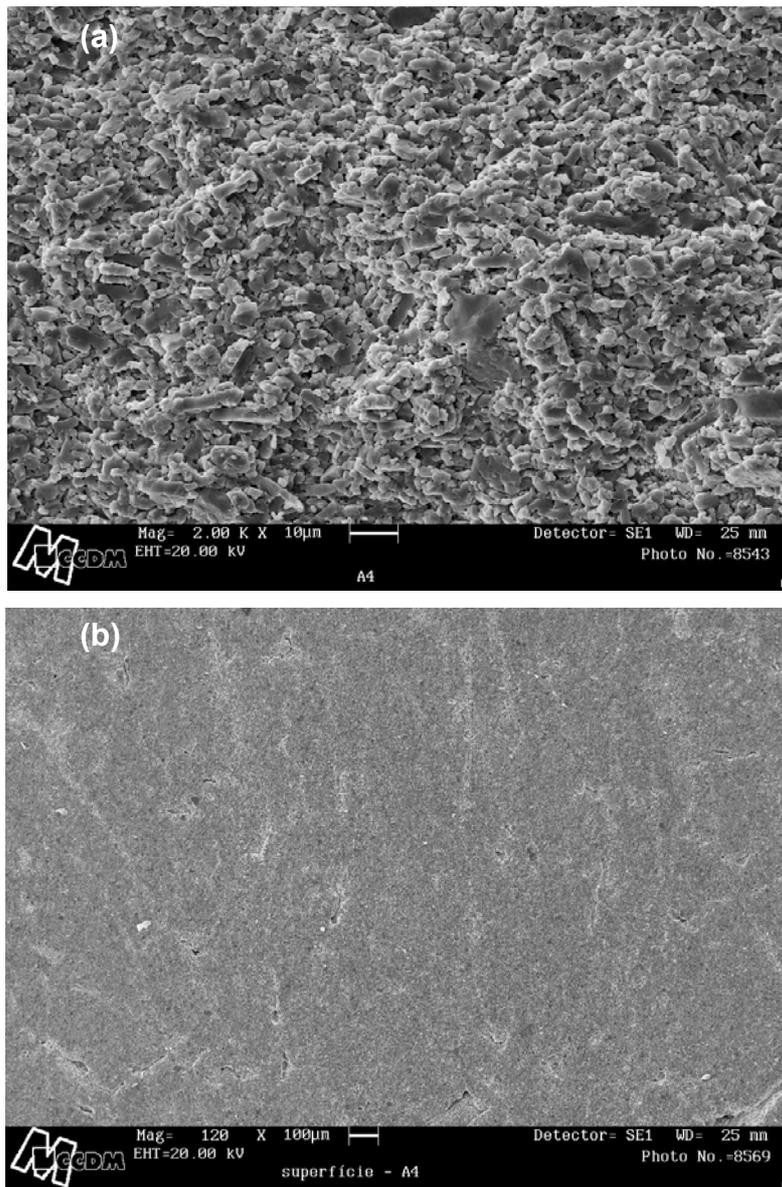


Figura 4.36 Micrografias de corpos-de-prova de espessura de 4,1 mm, processados com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Resultados após queima a 1600 °C.

(a) superfície de fratura e (b) e superfície .

#### 4.4.3 Desaeração da amostra (com vácuo)

Os resultados de caracterização física e mecânica são apresentados nas Figuras 4.37 a 4.40. A desaeração pode ser eficiente ao diminuir a porosidade da massa plástica, melhorando o empacotamento e, também, diminuindo o tamanho de defeito máximo presente, se este for determinado pela porosidade. Os resultados de caracterização mecânica se apresentaram dentro da faixa de desvio das amostras, indicando que aparentemente não há indícios do efeito benéfico sobre o módulo de ruptura dos corpos-de-prova. Em relação aos ensaios físicos, a retirada de ar acarretou a diminuição da porosidade aparente da amostra. Deste modo, esta etapa de processamento torna-se interessante do ponto de vista das propriedades físicas dos corpos produzidos a partir do processamento viscoplástico embora não seja determinante, haja visto a pequena diferenciação observada no módulo de ruptura.

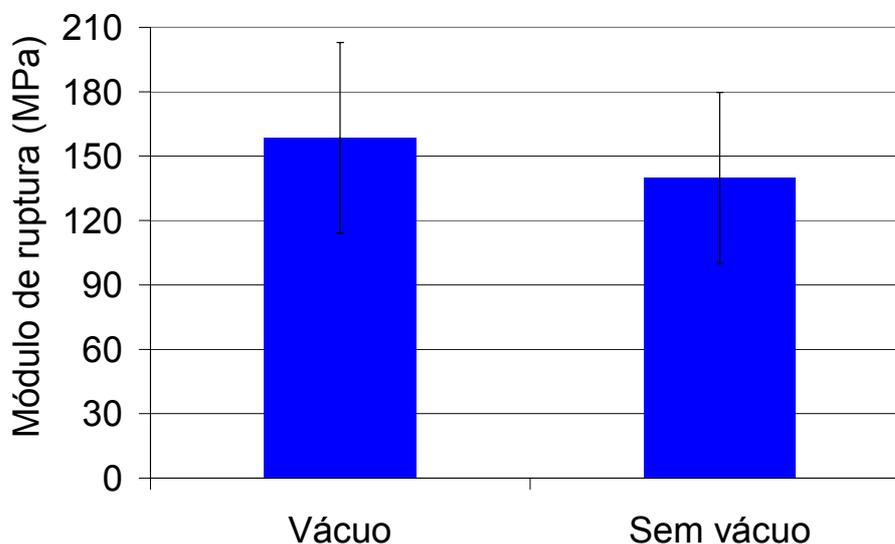


Figura 4.37 Módulo de ruptura para corpos processados com, ou sem, a utilização de desaeração durante a preparação da massa plástica a partir de alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600°C.

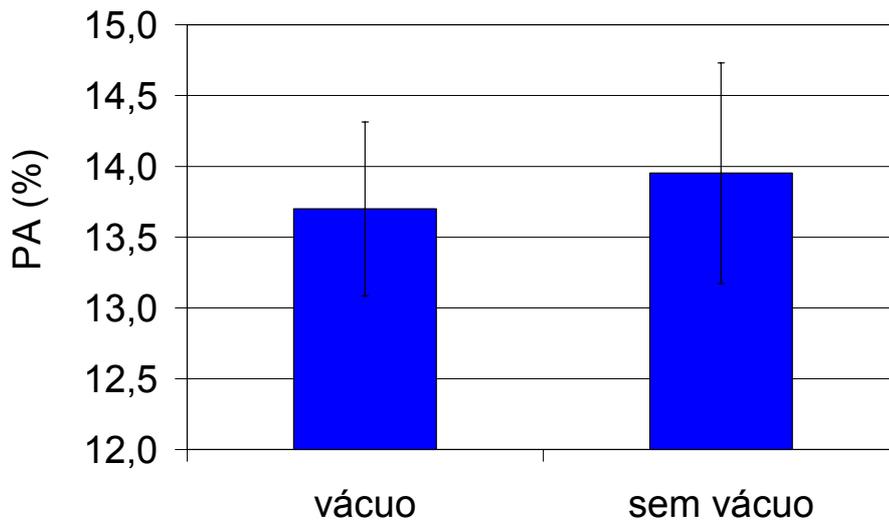


Figura 4.38 Resultados de porosidade aparente para corpos processados com, ou sem, a utilização de desaeração durante a preparação da massa plástica a partir de alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600°C.

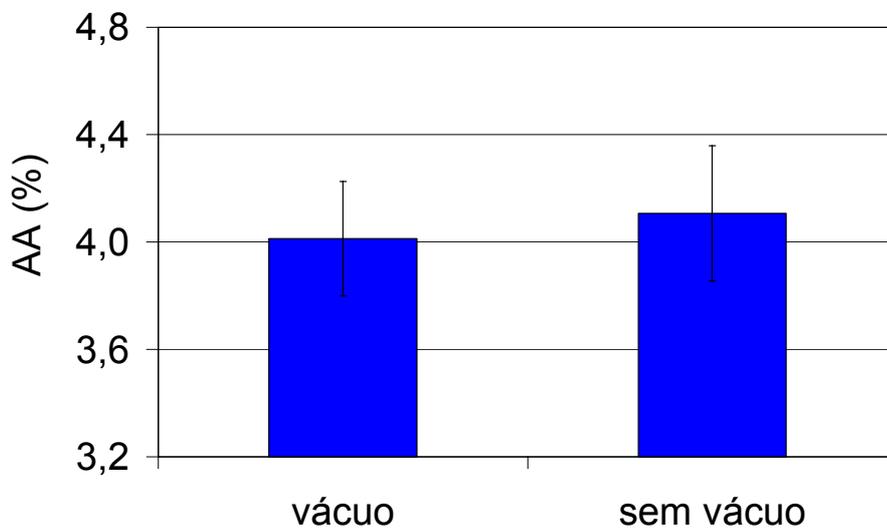


Figura 4.39 Resultados de absorção de água para corpos processados com, ou sem, a utilização de desaeração durante a preparação da massa plástica a partir de alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600°C.

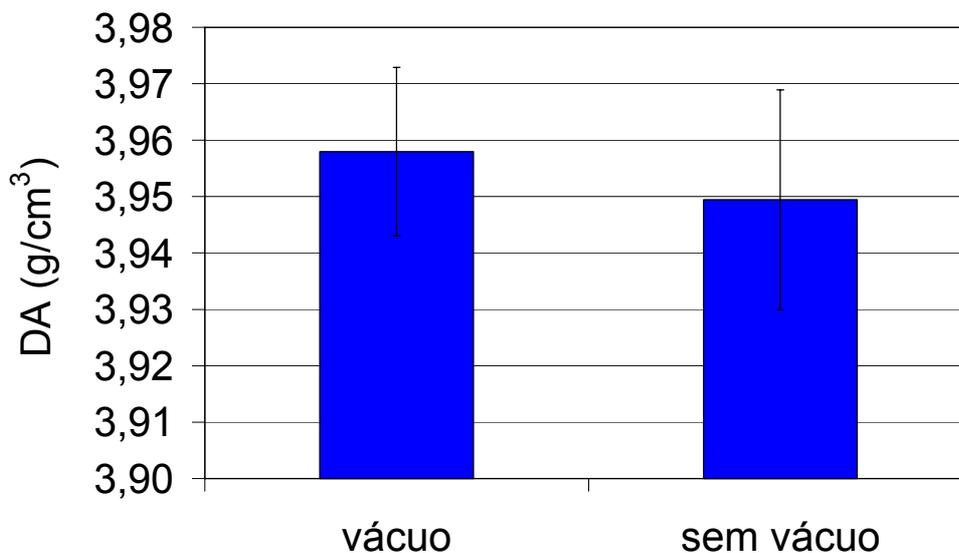


Figura 4.40 Resultados de densidade aparente para corpos processados com, ou sem, a utilização de desaeração durante a preparação da massa plástica a partir de alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600°C.

As micrografias de superfícies de fratura de amostras de corpos-de-prova confeccionados com ou sem o auxílio da desaeração são apresentados nas Figuras 4.41 e 4.42. Não é possível verificar diferenças significativas entre amostras processadas com e sem desaeração.

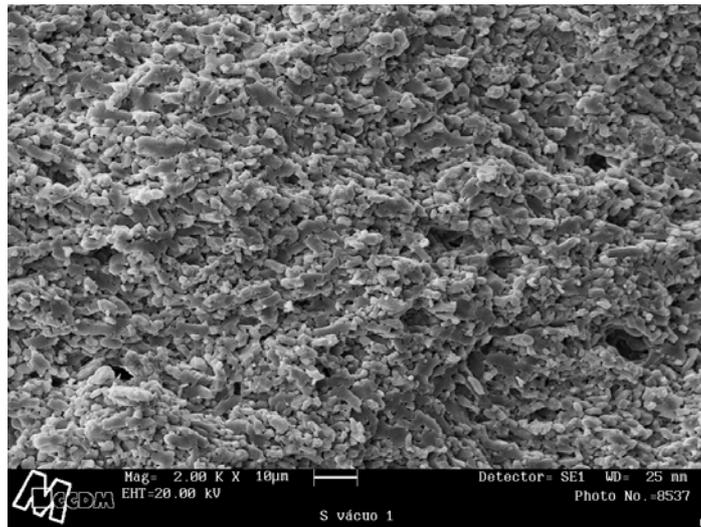


Figura 4.41 Micrografia de superfície de fratura de corpos-de-prova processados sem o auxílio de desaeração. Corpos confeccionados com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Amostras queimadas a 1600°C.

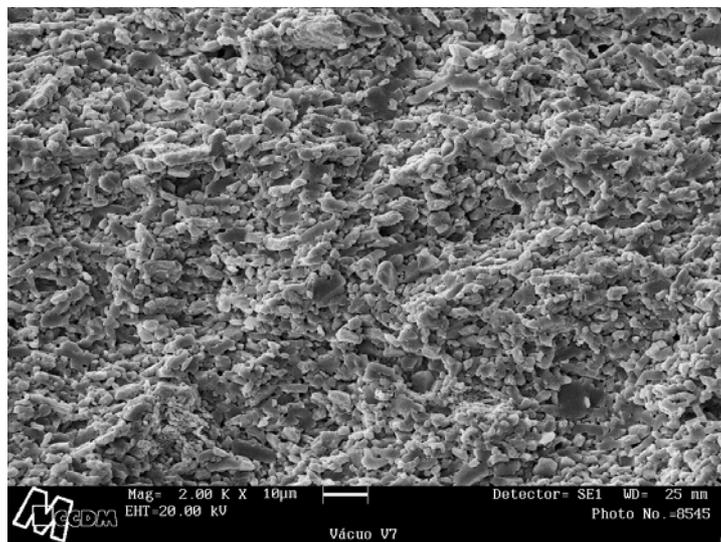


Figura 4.42 Micrografia de superfície de fratura de corpos-de-prova processados com o auxílio de desaeração. Corpos confeccionados com alumina A17, dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Amostras queimadas a 1600°C.

#### 4.5 Comparativo entre as diferentes matérias-primas

Como etapa final deste estudo, avaliou-se o efeito da utilização de diferentes aluminas reativas sobre corpos cerâmicos produzidos pela rota alternativa de processamento de massas plásticas.

O efeito das distintas distribuições de tamanhos de partículas pôde ser visto inicialmente na viscosidade de suspensões com teores de sólidos em volume de 50% (Figura 4.10). Dinger [28] afirma que, em comparações de suspensões cerâmicas com mesmo teor em volume de sólidos, as matérias-primas (ou combinação destas) que apresentarem menor viscosidade (em uma certa taxa de cisalhamento) devem empacotar melhor. Deste modo, a seqüência esperada de eficiência de empacotamento, para as aluminas estudadas neste trabalho é: A17 > OP300 > OP1000.

A etapa seguinte consistiu na confecção de massas plásticas com as distintas aluminas. Na Tabela 4.3 são apresentadas as concentrações em volume de sólidos máximas nas quais foi possível obter um comportamento reológico que propiciasse a conformação plástica. Confirma-se, deste modo, o esperado em termos de empacotamento. Massas processadas com teores superiores ao máximo, dentro da especificidade de cada matéria-prima, apresentavam comportamento reológico dilatante, observado visualmente e também em ensaios de reometria. A presença desse comportamento acarretava a rápida superação dos valores limites de carga do dispositivo de ensaios reológicos. Durante o processamento de uma massa dilatante, ocorreu a ruptura de um bocal do misturador de facas, com o arremesso do mesmo a mais de cinco metros, com riscos para o operador.

Na Figura 4.43 é apresentado o reograma com as curvas obtidas para as distintas massas plásticas. Os menores valores apresentados de força indicam viscosidade inferior. Esses materiais, entretanto, apresentavam consistência adequada para a conformação plástica de corpos dentro da faixa de espessuras estudadas (1,5 mm a 5 mm). Todas as massas apresentaram comportamento pseudoplástico, com tensão de escoamento, o mais adequado

para o processamento viscoplástico (Figura 4.44). É importante ressaltar que as massas plásticas processadas com OP1000 e OP300 necessitaram de um maior teor de modificador de viscosidade para que atingissem um nível de consistência (viscosidade) para o processamento por conformação por rolos. Na Figura 4.44, os itens denominados de A são massas com teor de modificador de viscosidade, em função da área superficial, semelhante ao da alumina A17 NE (1,5% em peso) enquanto que os denominados de B apresentam maior teor de modificador de viscosidade.

Tabela 4.3 Valores máximos de concentrações de sólidos, em volume e peso, obtidos para diferentes aluminas durante a preparação de massas plásticas.

	Concentração máxima (% v)	Concentração Máxima (% P)
OP1000	58,50	81,86
OP300	61,00	83,65
A17 NE	67,50	87,69

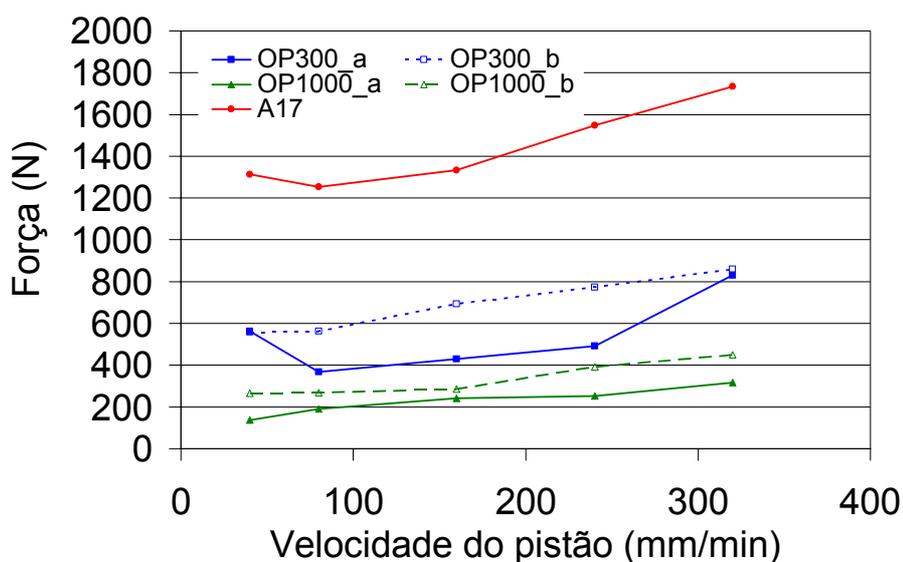


Figura 4.43 Reograma de massas plásticas conformadas a partir de distintas aluminas calcinadas; força em função da velocidade do pistão; aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose.

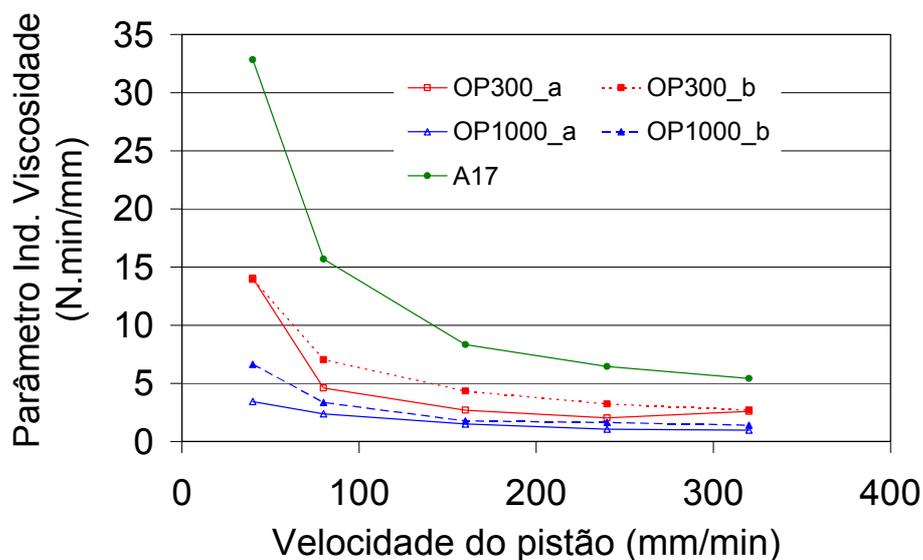


Figura 4.44 Reograma de massas plásticas conformadas a partir de distintas aluminas calcinadas, parâmetro indicador de viscosidade em função da velocidade do pistão. Aditivos dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose, parâmetro indicador de viscosidade em função da velocidade do pistão.

Uma hipótese que justificaria os maiores valores de parâmetro indicador de viscosidade para as massas plásticas contendo A17 é a de que o melhor empacotamento obtido em massas processadas com essa alumina permite uma menor distância de separação entre as partículas da suspensão, a partir da qual se processa a massa plástica. Isto facilita a interação entre o aditivo modificador de viscosidade e as partículas (responsável pelo aumento de viscosidade da suspensão para se obter, então, a massa plástica). Com o intuito de melhor compreender este fenômeno, sugere-se, para um estudo futuro, a análise do efeito de modificador de viscosidades com distintos pesos moleculares (conseqüentemente, dimensões de cadeia) sobre o comportamento reológico de suspensões contendo diferentes aluminas.

Para a avaliação comparativa dos três tipos de aluminas estudadas foi realizada a conformação dos corpos-de-prova, secagem e tratamento térmico dos mesmos, e foram avaliadas as características físicas e mecânicas (Figura 4.45 a Figura 4.49). Após a queima, dois fatores são preponderantes

sobre os resultados verificados: o empacotamento das estruturas de partículas e a reatividade das aluminas. Ao se considerar os três sistemas, a alumina A17 possibilita melhor empacotamento da estrutura (maior concentração máxima de sólidos). Por outro lado, a OP1000 tende a ser mais reativa (devido ao menor diâmetro médio de partículas). A alumina OP300 não se destaca em nenhum dos aspectos mencionados.

Os maiores valores de módulo de ruptura apresentados pelos corpos confeccionados com a OP1000 indicam que a maior reatividade desta alumina propiciou a obtenção de maior coesão entre as partículas, e compensar o empacotamento não tão eficiente. A OP300 apresentou os menores valores de resistência mecânica, devido ao fato de não ser a mais reativa e, por outro lado, também não apresentar a estrutura mais compacta.

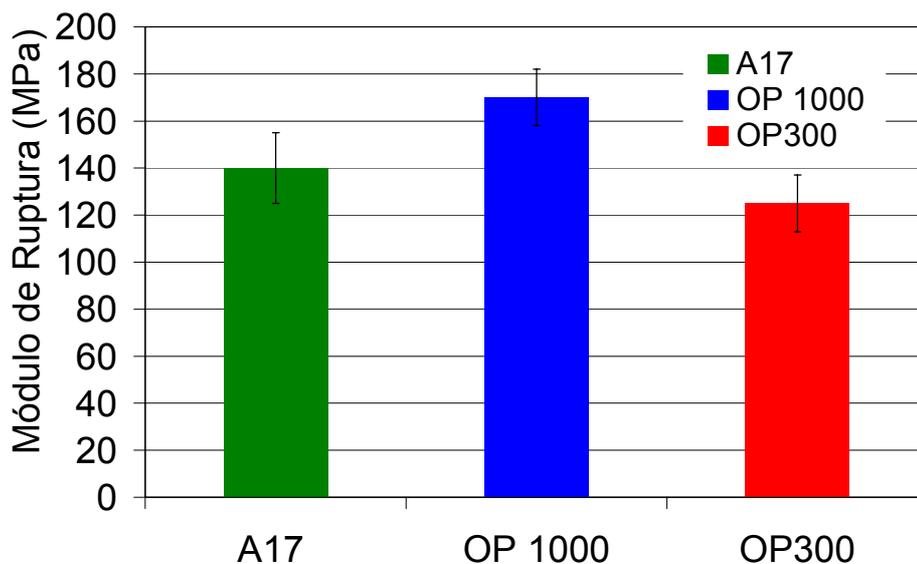


Figura 4.45 Módulo de ruptura para corpos processados a partir de diferentes aluminas reativas, OP1000, OP300 e A17 NE. Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600°C.

Os resultados de retração após a queima confirmam os prognósticos em relação ao melhor empacotamento da A17, obtidos pelos modelos de empacotamento e também viscosimetria, pois, mesmo com a menor reatividade, esta apresentou valor superior de retração semelhante ao

apresentado pelos corpos conformados com OP1000 (Figura 4.46). Novamente, a OP300 apresenta os valores menos satisfatórios, pois não apresenta nem o melhor empacotamento tampouco a maior reatividade.

Os valores de perda ao fogo se relacionam diretamente com o maior teor de aditivos modificador de viscosidades para as massas processadas com OP300 e OP1000. Dois aspectos importantes a serem ressaltados são: o maior teor de aditivo foi necessário para se obter viscosidade suficiente para o processamento por conformação por rolos e a diferença de teores não afetou a microestrutura e resultados de módulo de ruptura (Figura 4.45). Se o maior teor influenciasse positivamente ou negativamente os resultados de módulo de ruptura, os valores obtidos para OP300 e OP1000 não difeririam do modo observado nos resultados determinados neste projeto.

Os resultados de caracterização física evidenciam a maior reatividade da OP1000, que apresentou, após a sinterização, porosidade muito inferior aos valores determinados para as aluminas de maior diâmetro médio, (Figura 4.47 a Figura 4.49). Os parâmetros absorção de água e densidade aparente seguem a mesma ordem de resultados.

Para confirmar esses resultados e o impacto da sinterização sobre a microestrutura, determinou-se a distribuição de poros por intrusão de mercúrio, em amostras a verde e após tratamento térmico, cujos resultados estão apresentados nas Figura 4.50 a Figura 4.55. A redução da porosidade das amostras com a sinterização pôde ser observada em todas as aluminas (Figura 4.50 a Figura 4.52). Novamente, para a OP1000 foram determinados os menores valores de porosidade, tanto a verde quanto após a queima. Os valores observados por porosimetria de Hg também confirmam a hipótese de que a maior reatividade da OP1000, menores poros, e o melhor empacotamento obtido pela A17, menor volume de poros após a sinterização se comparado ao corpo processado com OP300, são responsáveis pelos resultados de módulo de ruptura e retração observados (Figuras 4.53 a 4.55).

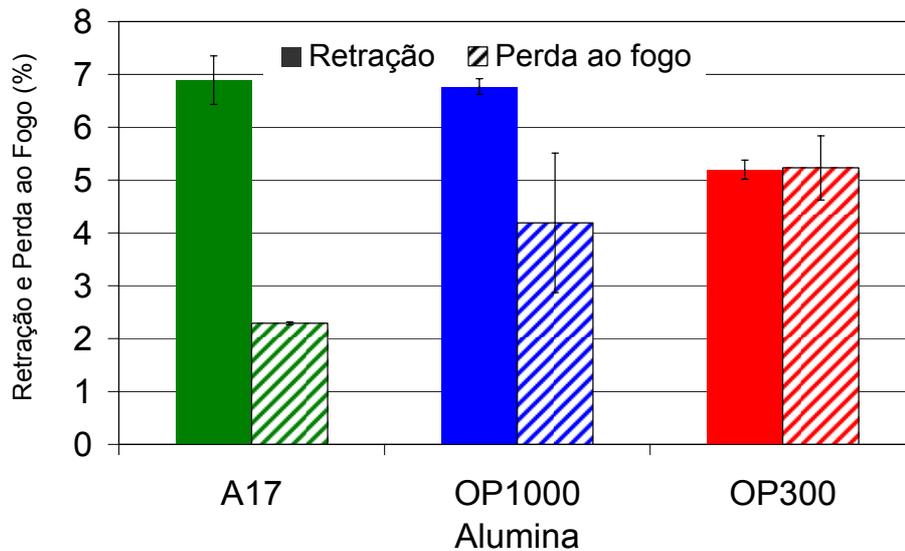


Figura 4.46 Retração após queima e perda ao fogo para corpos processados a partir de diferentes aluminas reativas, OP1000, OP300 e A17 NE. Aditivos: dispersante viscoconcreto e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600°C.

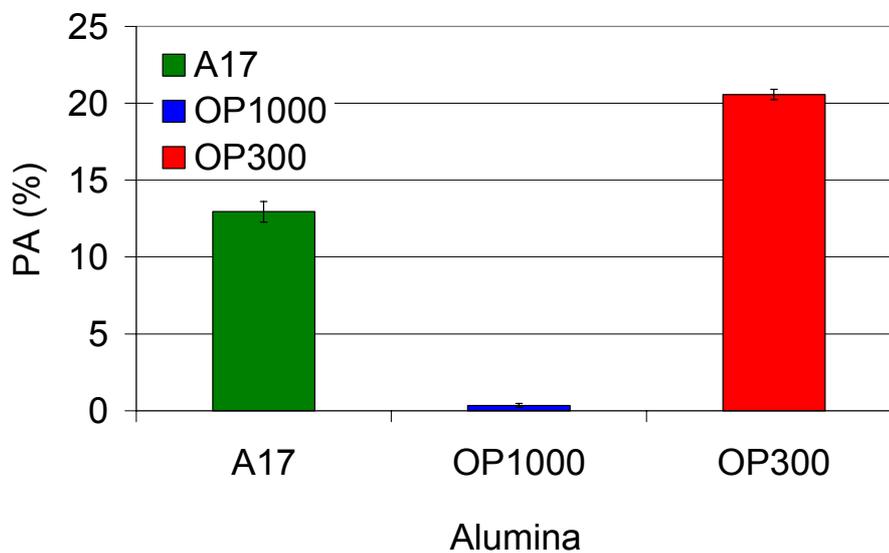


Figura 4.47 Resultado de porosidade aparente para corpos processados a partir de diferentes aluminas reativas, OP1000, OP300 e A17 NE. Aditivos: dispersante viscoconcreto e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600°C.

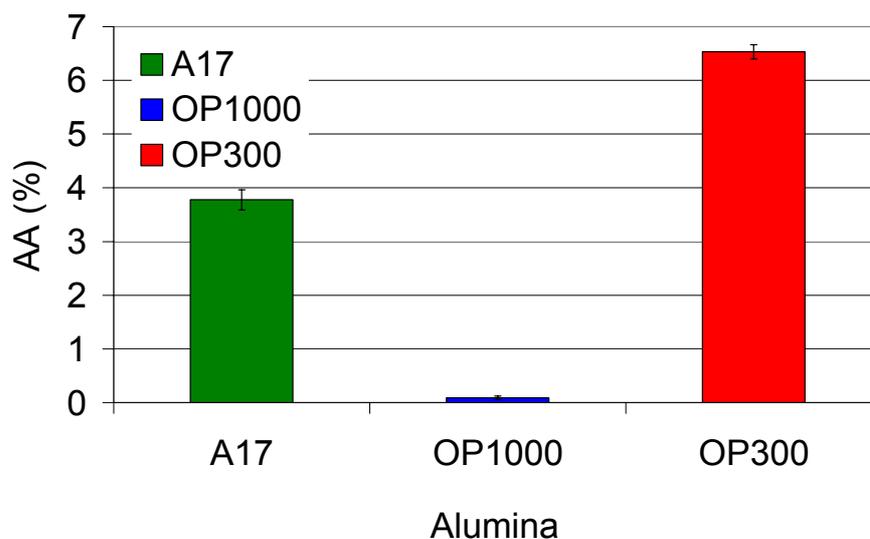


Figura 4.48 Resultados de absorção de água para corpos processados a partir de diferentes aluminas reativas, OP1000, OP300 e A17 NE. Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600 °C.

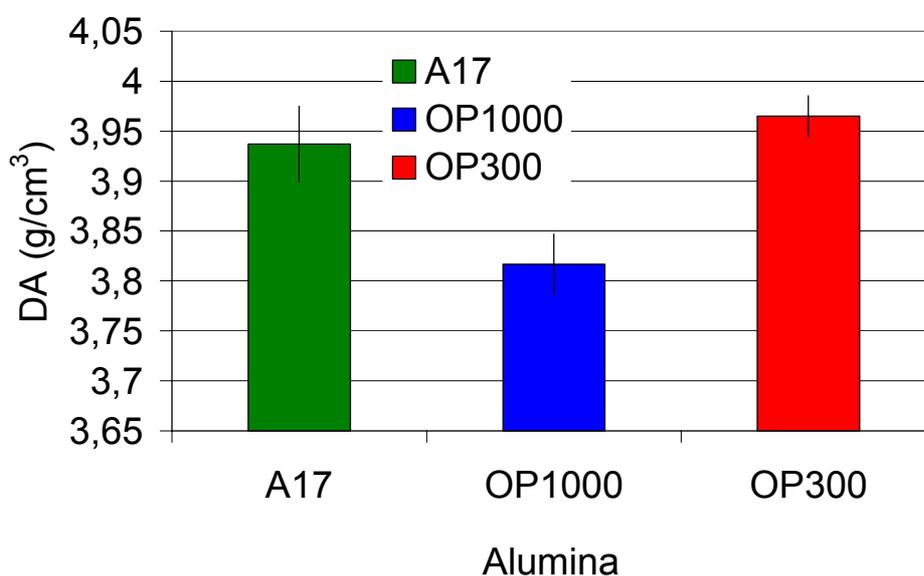


Figura 4.49 Resultados de densidade aparente para corpos processados a partir de diferentes aluminas reativas, OP1000, OP300 e A17 NE. Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Corpos queimados a 1600°C.

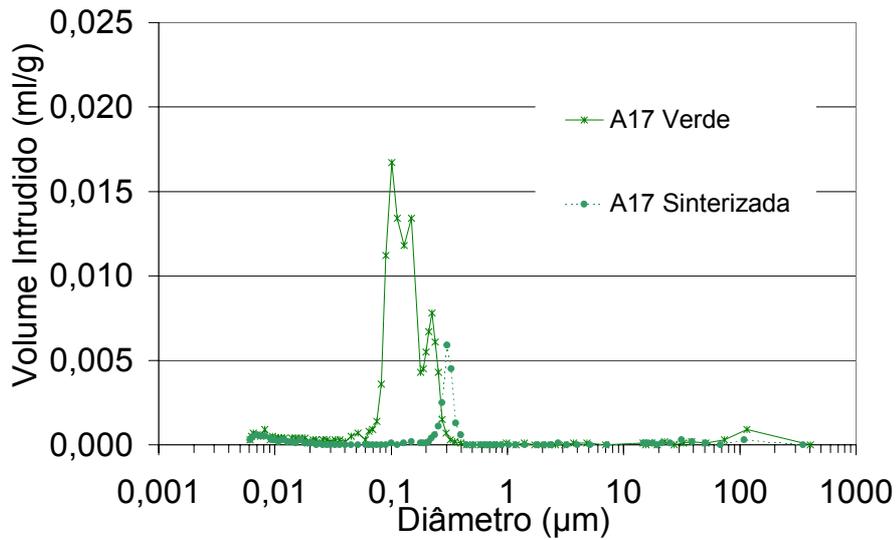


Figura 4.50 Resultados de porosimetria de mercúrio para amostras conformadas a partir de alumina A17, a verde (V) e após a sinterização (S).

Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose.

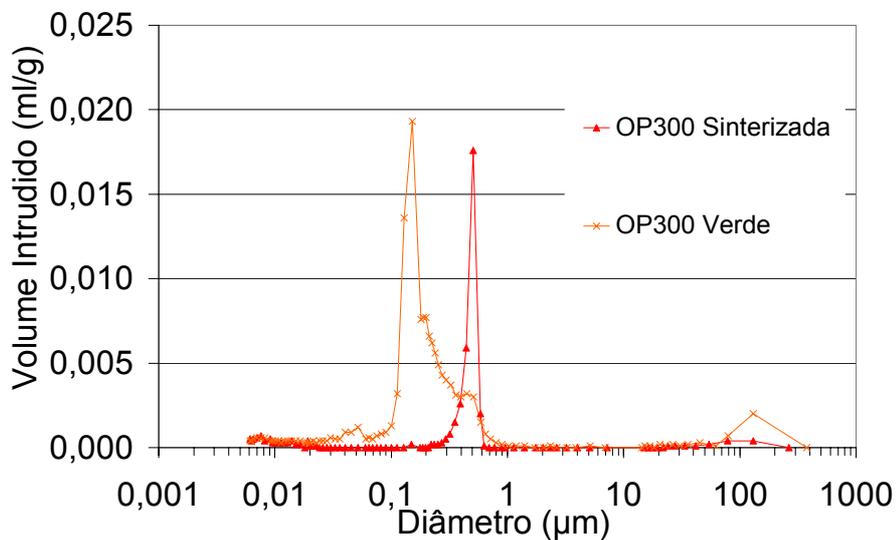


Figura 4.51 Resultados de porosimetria de mercúrio para amostras conformadas a partir de alumina OP300, a verde (V) e após a sinterização (S).

Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose.

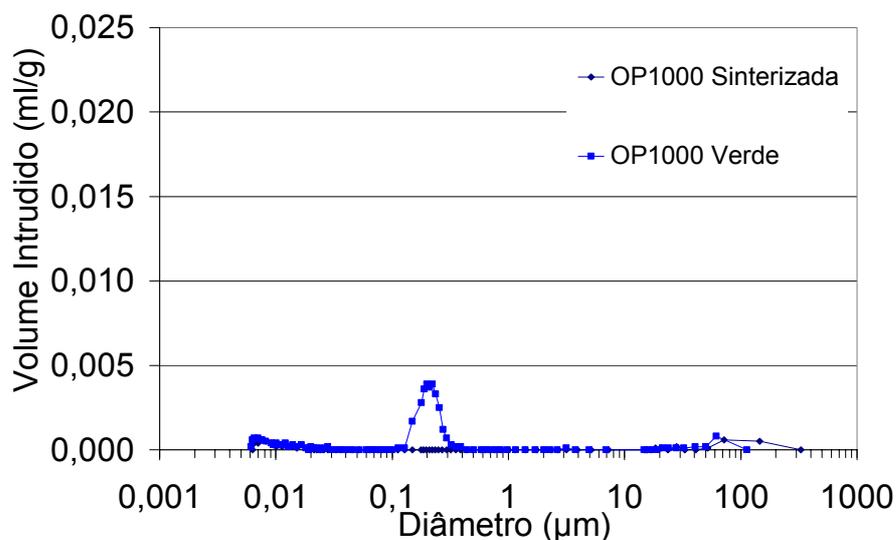


Figura 4.52 Resultados de porosimetria de mercúrio para amostras conformadas a partir de alumina reativa OP1000, a verde (V) e após a sinterização (S). Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose.

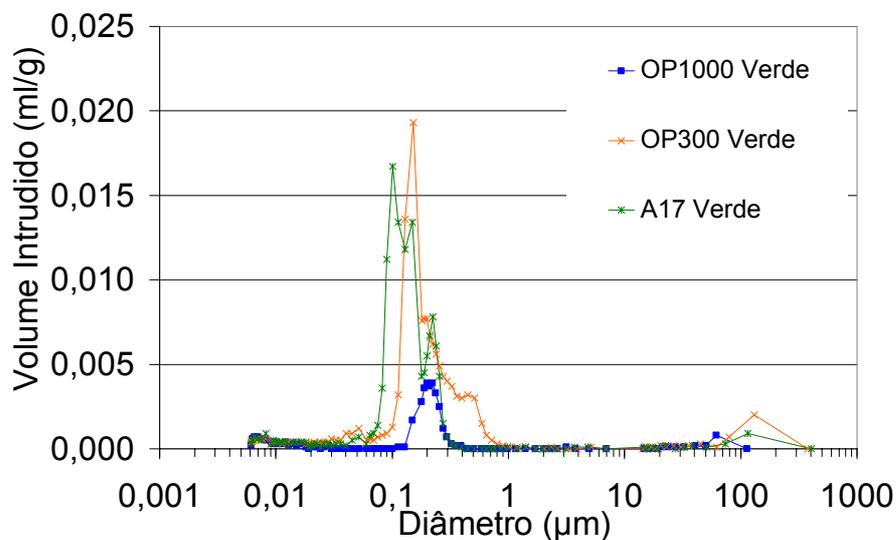


Figura 4.53 Resultados de porosimetria para corpos-de-prova obtidos a partir de massas plásticas processadas com diferentes aluminas (OP1000, OP300 e A17 NE). Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Corpos caracterizados após secagem em estufa.

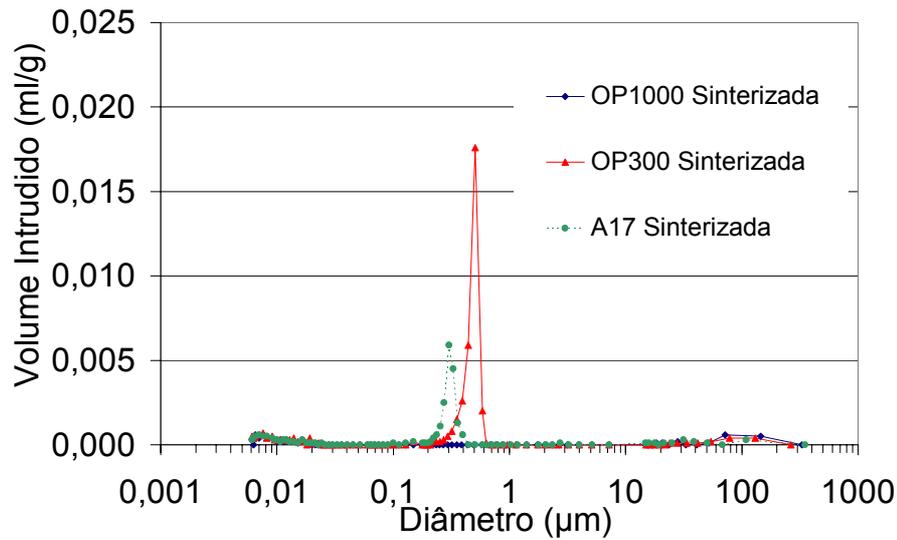


Figura 4.54 Resultados de porosimetria para corpos-de-prova obtidos a partir de massas plásticas processadas com diferentes aluminas (OP1000, OP300 e A17 NE). Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Tratamento térmico a 1600°C por uma hora.

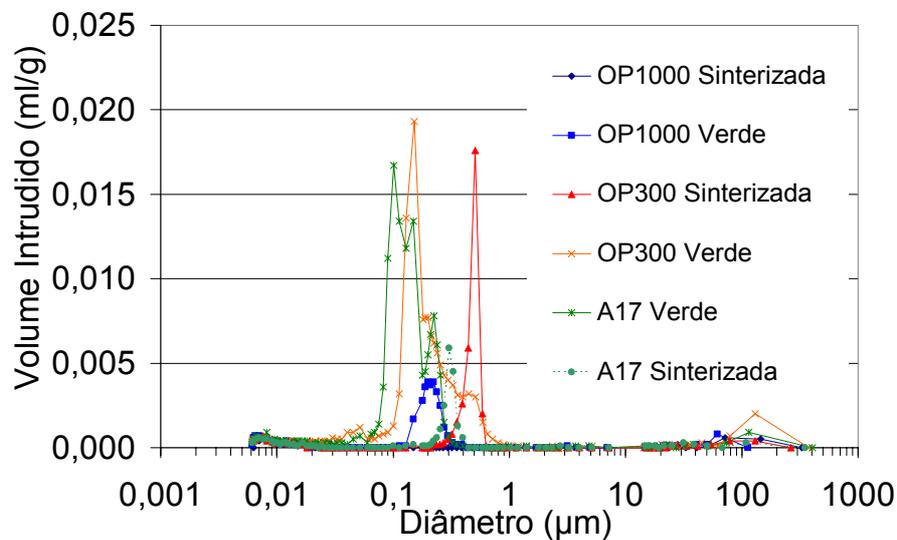


Figura 4.55 Resultados de porosimetria para corpos-de-prova obtidos a partir de massas plásticas processadas com diferentes aluminas (OP1000, OP300 e A17 NE). Aditivos: dispersante viscocrete e modificador de viscosidade hidroxipropilmetilcelulose. Amostras após secagem (Verde) ou Tratamento térmico a 1600°C por uma hora (Sinterizadas).

A partir dos resultados obtidos, pode-se inferir a utilidade e facilidade de processamento das massas plásticas pela rota alternativa apresentada e que dentre as matérias-primas estudadas, pelo prisma das propriedades, a alumina reativa OP1000 se mostrou a mais adequada. Um ponto importante a ser levado em conta é que não foi possível atingir valores de força durante o ensaio reológico, para as amostras contendo OP1000 e OP300, similares aos valores determinados para a A17. Essa maior viscosidade permitiu o processamento de corpo-de-prova com espessura inferior a 0,2 mm apenas para massas processadas com esta alumina.

O ferramental proposto neste projeto, avaliação da distribuição granulométrica, caracterização reológica das suspensões e massas plásticas e rota de conformação alternativa abrem perspectiva para o estudo e aplicação para outras matérias-primas e aditivos orgânicos, com as vantagens apresentadas de baixa retração e consumo de orgânicos.

Convém ressaltar que neste trabalho foi focado inicialmente o processamento e, devido a isto, a alumina A17 NE foi escolhida como a mais adequada ao processamento. Neste mesmo procedimento de seleção poderia ser adicionada a reatividade como parâmetro de escolha, além da menor porosidade teórica e, assim, a OP1000 poderia se tornar mais adequada numa previa escolha.

## 5 CONCLUSÕES

Foi possível, a partir da rota de processamento proposta, confeccionar massas plásticas cerâmicas com baixo consumo de solvente (12% em peso de água) e também baixos teores de aditivos orgânicos (2% em peso).

Dentro da proposta de trabalho, foram necessários apenas dois aditivos, dispersantes, para a obtenção de uma suspensão com elevada concentração de sólidos e comportamento reológico pseudoplástico, e um modificador de viscosidade, para a obtenção de uma massa com comportamento pseudoplástico a partir da suspensão previamente preparada. Este resultado auxiliou a obtenção de uma rota simples e de baixo custo, auxiliado pela etapa de processamento executada a partir de conjunto de equipamentos simples normalmente disponíveis e também de baixo custo (agitador mecânico, misturador helicoidal e moinho de facas).

Esta rota proposta pode ser utilizada para outros materiais cerâmicos, permitindo a obtenção de substratos cerâmicos. Torna-se necessário apenas um estudo prévio dos aditivos, principalmente dispersantes, mais adequados à matéria-prima cerâmica de interesse.

Para que este procedimento seja efetuado de modo adequado, faz-se necessário a correta seleção da matéria-prima utilizada. Os modelos de cálculo de porosidade permitem uma prévia seleção das matérias-primas, e geram economia de tempo e de ensaios. Para que os modelos de empacotamento possam se tornar ferramentas de auxílio para a seleção de matérias-primas, três ensaios são essenciais: picnometria de Hélio, área superficial específica e determinação da distribuição de tamanhos de partículas. Para que o método possa ser utilizado é necessário que as mesmas sejam efetuadas de modo preciso.

Caso não seja possível realizar esses três ensaios, ou caso não estejam disponíveis, é possível realizar a diferenciação e a escolha da matéria-prima que apresenta melhor empacotamento e que possibilitará o menor consumo de água através da comparação de parâmetros reológicos, notadamente a viscosidade aparente em uma mesma taxa de cisalhamento, para suspensões

com a mesma concentração volumétrica. É importante também determinar o comportamento reológico das suspensões. A dilatância não é desejável, visto que impossibilita a confecção da massa plástica.

A adaptação do bocal de extrusão utilizado para a determinação das características reológicas, bocal retangular que simula uma peça laminada (dentro dos limites de cada técnica), permitiu a comparação entre as diferentes massas e a seleção da massa plástica mais adequada (valores de parâmetros indicadores de viscosidade e de tensão de escoamento).

As micrografias permitem avaliar que a seqüência de processamento, que envolveu a dispersão (e conseqüente quebra de aglomerados), seguida de aumento da coesão da suspensão com a adição do modificador de viscosidade, resultou em corpos com microestrutura homogênea, sem a necessidade de elevado cisalhamento como o usual para a obtenção de massas plásticas homogêneas.

A rota alternativa proposta permitiu a seleção da matéria-prima mais adequada ao processamento da massa plástica, tanto do ponto de vista de conformação e acabamento (A17 NE), quanto de propriedades mecânicas (OP1000).

O estudo do efeito de alguns parâmetros de processo permitiu verificar que o comportamento reológico da massa plástica produzida, pseudoplástico com tensão de escoamento, a tornou insensível a estes parâmetros (velocidade do rolo de laminação e espessura da amostra), dentro da faixa em que estes foram variados.

Caso seja possível, a inclusão da etapa de desaeração da massa é desejável, visto que a mesma possibilitou a obtenção de corpos mais resistentes, com melhores valores das características físicas determinadas neste trabalho.

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliar a combinações de diferentes matérias-primas, com o intuito de melhorar a eficiência de empacotamento, com a conseqüente diminuição da porosidade, e assim diminuir o consumo de água no processo, com as vantagens associadas.
- Avaliar parâmetros dimensionais durante a etapa de secagem.
- Realizar experimentos para determinar a rampa de aquecimento adequada para os corpos-de-prova processados.
- Estudar o efeito de modificador de viscosidades com mesma composição química e diferentes pesos moleculares (dimensões de cadeia) sobre o comportamento reológico das massas plásticas cerâmicas.
- Testar a viabilidade da técnica para a confecção de eletrólitos de Zircônia para células a combustível a partir da rota sugerida.
- Estudar diversas possibilidades de curva de secagem, e a influência das mesmas sobre as propriedades e forma dos corpos produzidos, para aproveitar melhor o aumento de viscosidade gerado entre 40 e 60° C devido à presença da hidroxipropilmetilcelulose na massa plástica.
- Estudar o efeito dos parâmetros de processo sobre as propriedades em faixas mais amplas de variação, principalmente em relação à espessura mínima dos corpos produzidos.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 REED, J.S. **Principles of ceramic processing**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 658 p.
- 2 VAN VLACK, L.H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. 4. ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1984. 567p.
- 3 THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY. **About ceramics**. Disponível em: <<http://www.ceramics.org/acers/aboutceramics.asp#Definition>>. Acesso em: 04 jun. 2005.
- 4 **VISCOUS PLASTIC PROCESSING**. Disponível em: <<http://ceram.co.uk/vpp>>. Acesso em 10 dez 2002.
- 5 SAUNDERS Jr., C.S. Something new from something old. **Materials World**, v.3, n.7, p. 334-338, 1995.
- 6 MESQUITA, F.A.; MORELLI, M.R. Plastic forming of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic substrates. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143-144, p. 232-236, 2003.
- 7 NUNES, L.S.R.; NEVES, G.A.; SANTANA, L.N.L. Obtenção de placas cerâmicas pelo processo de prensagem e laminação utilizando resíduo de granito. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48, 2004, Curitiba. **Anais ...**. Curitiba:2004. 1 CD-ROM.
- 8 SUDÉRIO, V.M. et al. Influência da abertura entre rolos laminadores sobre a compactação de placas cerâmicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48, 2004, Curitiba. **Anais**. Curitiba:2004. 1 CD-ROM.
- 9 SANTANA, L.N.L. **Aplicação do processamento viscoplástico para a obtenção de placas cerâmicas laminadas**. 2002. 133 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2002.
- 10 CHIU, R.C.; GARINO, T.J.; CIMA, M.J. Drying of granular ceramic films: I, effect of processing variables on cracking behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 9, p. 2257-2264, 1993.

- 11 SHAW, J.H. Study of the application of viscous plastic processing to hidroxyapatite. **Journal of Materials Science Letters**, v. 14, p. 1055-1057, 1995.
- 12 NORTON, F.H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgar Blucher/Edusp, 1973. 324p.
- 13 SANTOS, P.S. **Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras: fundamentos**. São Paulo: Edgar Blucher/Edusp, 1975. 340p. v. 1.
- 14 THOMSON, J.J. Forming thin ceramics. **Ceramic Bulletin**, v.42, n. 9, p. 480-481, 1963.
- 15 WHITE, J.F.; CLAVEL, A.L. Extrusion properties of non-clay oxides. **Ceramic Bulletin**, v. 42, n. 11, p. 698-701, 1963.
- 16 WOODARD, K.J. **The effects of particle size distribution, extruder die geometry, extrusion rate, and interparticle spacing on the extrusion behavior and dimensional stability of aluminum oxide rods**. 1996. 210f. Tese (Doutorado em Engenharia Cerâmica) - Graduate School of Clemson University, Clemson. 1996.
- 17 SALAMONE, A.L.; REED, J.S. Extrusion behavior and microstruture development in alumina. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 62, n. 12, p. 1175-1178, 1979.
- 18 WILD, A. Review of some organic binders for use in structural clay products. **Ceramic Bulletin**, v. 33, n. 12, p. 368-370, 1954.
- 19 OLIVEIRA, I.R. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000. 224 p.
- 20 SCHILLING, C.H. et al. The rheology of alumina suspensions: influence of polysaccharides. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 923-931, 2002.
- 21 DAVIES, J.; BINNER, J.G.P. Plastic forming of alumina from coagulated suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 1569-1577, 2000.

- 22 KAYA, C.; BUTLER, E.G. Plastic forming and microstructural development of  $\alpha$ -alumina from highly compacted green bodies using extrusion. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 1917-1926, 2002.
- 23 PRABHAKARAN, K.; ANANTHAKUMAR, S.; PAVITHRAN, C. Preparation of extrudable alumina paste by coagulation of electrosterically stabilized aqueous slurries. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 153-158, 2002.
- 24 YE, H. et al. Plastic forming of zirconia from coagulated suspensions. **Key Engineering Materials**, p. 280-283, 2005.
- 25 FRANKS, G.V.; LANGE, F.R. Plastic-to-brittle transition of saturated, Alumina powder compacts. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 12, p. 3161-3168, 1996.
- 26 FUNK, J.E.; DINGER, D.R. **Predictive process control fo crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing**. London: Kluwer Academic Publishers, 1994. 786p.
- 27 WESTMAN, A.E.R.; HUGIL, H.R. The packing of particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v.13, p. 767-779, 1930.
- 28 DINGER, D.R. **Particle calculations for ceramists**. Clemson: Dinger Ceramic Consultant Services, 2001. 116 p.
- 29 HOTZA, D.; GREIL, P. Review: aqueous tape casting of ceramic powders. **Materials Science and Engineering A**, n. 202, p. 206-217, 1995.
- 30 PINCUS, A.G.; SHIPLEY, L.E. The role of organic binders in ceramic processing. **Ceramic Industry Magazine**, v.4, n. 92, p. 106-109, 1969.
- 31 HIDBER, P.; GRAULE, T.; GAUCKLER, L. Citric Acid: a dispersant for aqueous alumina suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 7, p. 1857-1867, 1996.
- 32 CESARANO III, J.; AKSAY, I.A. Processing of highly concentrated aqueous  $\alpha$ -alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 71, n. 12, p. 1062-1067, 1988.
- 33 STUDART, A.R., ZHONG, W., PANDOLFELLI, V.C. Rheological design of zero-cement self-flow. **American Ceramic Society Bulletin**, v.78, n. 5, p. 65-72, 1999.

- 34 UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S.; SAWAKI, D. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 1, p. 37-50, 1997.
- 35 \_\_\_\_\_. A reply to the discussion by Susanta Chaterji of the paper: "the role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture." **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 9, p. 1453-1457, 1997.
- 36 PILEGGI, R. G.; PARDO, A.R.F.; PANDOLFELLI, V.C. Insights on the dispersant selection for refractory castables. **Ceramic News Special For Refractories**, v. 6, n. 1, p. 36-40, 2002.
- 37 HIDBER, P.C.; GRAULE, T.J.; GAUCKLER, L.J. Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v.17, p. 239-249, 1997.
- 38 PAGNOUX, C. et al. Aqueous suspensions for tape-casting base don acrylic binders. **Journal of the European Ceramic Society**, v.18, p. 241-247, 1998.
- 39 SARKAR, N.; GREMINGER Jr.; G.K. Metilcellulose polymers as multifuncional processing aids in ceramics. **Ceramic Bulletin**, v. 62, n. 11, p. 1280-1284, 1983.
- 40 MORENO, R. The role of slip additives in tape casting technology: Part II – binders and plasticizers. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 71, n. 11, p. 1647-1657, 1992.
- 41 SARKAR, N. Thermal gelation properties of methyl and hydroxypropyl methyl cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 24, n. 4, p. 1073-1087, 1979.
- 42 WIGHT Jr., J.F.; REED, J.S. Polymer-plasticized ceramic extrusion. **Ceramic Bulletin**, v. 80, n. 4, p. 31-35, 2001.
- 43 DINGER, D.R. **Rheology for ceramists**. Clemson: Dinger Ceramic Consultant Services, 2002. 213 p.

- 44 STEIN, H.N. Rheological behavior of suspensions. In: CHEREMISINOFF, N.P. (Ed.). **Encyclopedia of fluid mechanics: slurry flow technology**. Houston: Gulf Publishing, 1986. p. 3-47, v. 5.
- 45 PILEGGI, R.G. **Ferramentas para o estudo e desenvolvimento de concretos refratários**. 2001. 183f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2001.
- 46 ZKAN, N. Rheological analysis of ceramic pastes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 2883-2891, 1999.
- 47 COLLOMB, J.; CHAARI, F.; CHAUCHE, M. Squeeze flow of concentrated suspensions of spheres in Newtonian and shear-thinning fluids. **Journal of Rheology**, v. 48, n. 2, p. 405-416, 2004.
- 48 LAUNA, H.M.; RADYB, M.; HASSAGERC, O. Analytical solutions for squeeze flow with partial wall slip. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 81, n. 1-2, p. 1-15, 1999.
- 49 SRINIVASAN, K.; VENUGOPAL, P. Hardness-stress-strain correlation in titanium open die extrusion: an alternative to viscoplasticity. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 95, p. 185-190, 1999.
- 50 AGOTE, I. et al. Rheological study of waste porcelain feedstocks for injection moulding. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 16, p. 2843-2853, 2001.
- 51 BRETAS, R.E.S; D'AVILA, M.A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos : EdUFSCar, 2000. 196p.
- 52 MARTINS, C.A. **Propriedades reológicas de massas cerâmicas**. 1986. 273f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 1986.
- 53 VANDENEDE, V.; MOORTGAT, G.; CAMBIER, F. Characterisation of alumina pastes for plastic moulding. **Journal of The European Ceramic Society**, v. 17, p. 225-231, 1997.

- 54 MARTIN, P.J.; WILSON, D.I.; BONETT, P.E. Rheological study of a talc-based paste for extrusion-granulation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 3155-3168, 2004.
- 55 CHOU, S. et al. Stress relaxation in the extrusion of pastes. **Journal of the European Ceramic Society**, v.23, p. 637-646, 2003.

ANEXO A

## Memorial de Cálculo

### Cálculo da Menor Porosidade Esperada (MPE)

O aparelho de sedimentografia fornece uma distribuição equivalente de tamanhos de partículas esféricas. O tipo de distribuição fornecida é a acumulada. Nesta, para cada diâmetro esférico equivalente é fornecido a porcentagem volumétrica de partículas acumulada até aquele diâmetro, CPFT (%). Uma distribuição acumulada é apresentada na Tabela A.1. Nesta tabela apresenta-se também a distribuição denominada discreta, que se diferencia da acumulada por discriminar a porcentagem em volume de cada diâmetro esférico separadamente, a partir do menor diâmetro esférico equivalente.

Tabela A.1 Distribuição de diâmetros equivalentes de partículas de uma matéria-prima hipotética.

Classe	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	CPFT(%)	Discreta (%)
1	90,00	100,00	4,00
2	75,00	96,00	11,00
3	63,00	85,00	21,00
4	53,00	64,00	19,00
5	45,00	45,00	20,00
6	37,84	25,00	15,00
7	31,82	10,00	5,00
8	26,76	5,00	3,00
9	22,50	2,00	2,00
10	18,92	0,00	0,00

Como neste caso foi escolhido uma CSR (razão de tamanho de classes) de  $\sqrt{2}$ , ou seja a razão entre um diâmetro e o anterior é igual a  $\sqrt{2}$ , o valor do volume aparente de uma monodispersão da  $i$ -ésima classe de tamanho ( $a_i$ ) pode ser calculado da seguinte maneira.

$$a_i = \frac{1}{1 - \left(\frac{1}{CSR}\right)^{0,37}} = \frac{1}{1 - \left(\frac{1}{1,41}\right)^{0,37}} = 8,309 \quad (\text{A.1})$$

O cálculo do volume aparente calculado em referência à i-ésima classe (Vai) para cada classe (diâmetro) é apresentado a seguir:

$$Va_1 = a_1x_1 = 0,04x8,309 = 0,332 \quad (\text{A.2})$$

$$Va_2 = a_1+a_2x_2 = 0,04+0,11x8,309 = 0,995 \quad (\text{A.3})$$

$$Va_3 = a_1+a_2+a_3x_3 = 0,04+0,11+0,21x8,309 = 1,849 \quad (\text{A.4})$$

$$Va_4 = a_1+a_2+a_3+a_4x_4 = 0,04+0,11+0,21+0,19x8,309 = 1,937 \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} Va_5 &= a_1+a_2+a_3+a_4+a_5x_5 \\ &= 0,04+0,11+0,21+0,19+0,20x8,309 = 2,212 \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} Va_6 &= a_1+a_2+a_3+a_4+a_5+a_6x_6 \\ &= 0,04+0,11+0,21+0,19+0,20+0,15x8,309 = 1,996 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} Va_7 &= a_1+a_2+a_3+a_4+a_5+a_6+a_7x_7 \\ &= 0,04+0,11+0,21+0,19+0,20+0,15+0,05x8,309 = 1,315 \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned} Va_8 &= a_1+a_2+a_3+a_4+a_5+a_6+a_7+a_8x_8 \\ &= 0,04+0,11+0,21+0,19+0,20+0,15+0,05+0,03x8,309 = 1,199 \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{aligned} Va_9 &= a_1+a_2+a_3+a_4+a_5+a_6+a_7+a_8+a_9x_9 = \\ &0,04+0,11+0,21+0,19+0,20+0,15+0,05+0,03+0,02x8,309 = 1,146 \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Repete-se o mesmo procedimento em sentido inverso:

$$Va_9 = a_9x_9 = 0,02x8,309 = 0,166 \quad (\text{A.11})$$

$$Va_8 = a_9+a_8x_8 = 0,03x8,309+0,02 = 0,27 \quad (\text{A.12})$$

$$Va_7 = a_9+a_8+a_7x_7 = 0,05x8,309+0,03+0,02 = 0,465 \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned} Va_6 &= a_9+a_8+a_7+a_6x_6 \\ &= 0,15x8,309+0,05+0,03+0,02 = 1,346 \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{aligned} Va_5 &= a_9+a_8+a_7+a_6+a_5x_5 \\ &= 0,20x8,309+0,15+0,05+0,03+0,02 = 1,912 \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

$$\begin{aligned} V_{a_4} &= a_9 + a_8 + a_7 + a_6 + a_5 + a_4 \times 4 \\ &= 0,19 \times 8,309 + 0,20 + 0,15 + 0,05 + 0,03 + 0,02 = 2,203 \quad (\text{A.16}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{a_3} &= a_9 + a_8 + a_7 + a_6 + a_5 + a_4 + a_3 \times 3 \\ &= 0,21 \times 8,309 + 0,19 + 0,20 + 0,15 + 0,05 + 0,03 + 0,02 = 2,384 \quad (\text{A.17}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{a_2} &= a_9 + a_8 + a_7 + a_6 + a_5 + a_4 + a_3 + a_2 \times 2 \\ &= 0,11 \times 8,309 + 0,21 + 0,19 + 0,20 + 0,15 + 0,05 + 0,03 + 0,02 = 1,964 \quad (\text{A.18}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{a_1} &= a_9 + a_8 + a_7 + a_6 + a_5 + a_4 + a_3 + a_2 + a_1 \times 1 = \\ &0,04 \times 8,309 + 0,11 + 0,21 + 0,19 + 0,20 + 0,15 + 0,05 + 0,03 + 0,02 = 1,292 \quad (\text{A.19}) \end{aligned}$$

O valor de  $V_{ai}$  utilizado é o maior encontrado dentre todos calculados, neste caso, 2,384 ( $V_{a_3}$ ). O cálculo da menor porosidade esperada é apresentado a seguir:

$$\text{MPE}(\%) = 40 \left( 1 - \frac{1}{V_{ai}} \right) = 40 \left( 1 - \frac{1}{2,384} \right) = 23,22\% \quad (\text{A.20})$$