

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

UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE CONFORMAÇÃO POR COAGULAÇÃO  
DIRETA (*DIRECT COAGULATION CASTING*) EM MASSAS REFROTÁRIAS  
DE SÍLICA PARA PROCESSOS DE FUNDIÇÃO POR CERA PERDIDA

José Antonio Alves Júnior

São Carlos  
2013



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

Utilização da Técnica de Conformação por Coagulação Direta (*Direct Coagulation Casting*) em Massas Refratárias de Sílica para Processos de Fundição por Cera Perdida

José Antonio Alves Júnior

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: João Baptista Baldo

Agência Financiadora: CAPES, CNPq

São Carlos

2013

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

A474ut      Alves Júnior, José Antonio.  
Utilização da técnica de conformação por coagulação direta (direct coagulation casting) em massas refratárias de sílica para processos de fundição por cera perdida / José Antonio Alves Júnior. -- São Carlos : UFSCar, 2013.  
84 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Materiais refratários. 2. Sílica. 3. Fundição. 4. Cera perdida. I. Título.

CDD: 620.143 (20ª)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esse trabalho a Deus,  
Aos meus pais José Antonio e Solange,  
A minha irmã Gabriela.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo (São Carlos), 2007.



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JOSÉ ANTONIO ALVES JÚNIOR APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM: 22/01/2013.

**BANCA EXAMINADORA**

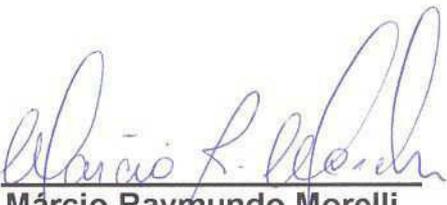


---

**João Baptista Baldo**

**Orientador**

Universidade Federal de São Carlos



---

**Márcio Raymundo Morelli**

Universidade Federal de São Carlos



---

**Cesar Renato Foschini**

Universidade Estadual Paulista



## AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. João Baptista Baldo pela orientação, paciência, incentivo e apoio na realização desse trabalho.

Ao professor Dr. Márcio Raymundo Morelli por também contribuir com esse trabalho.

Ao professor Dr. Cesar Renato Foschini por aceitar fazer parte da banca examinadora e através de seus conhecimentos poder também contribuir com esse trabalho.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), especialmente ao PPG-CEM, pela possibilidade de realizar esse trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Cerâmica Walter Aparecido Mariano, Luiz Augusto Staffa (Lula) e José Roberto Binoto pela ajuda nas análises solicitadas e também pelas dicas e incentivo incessante.

Ao LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) e aos professores Drs. Edson Roberto Leite e Elson Longo pela disponibilização de seus equipamentos que muito auxiliaram na realização e conclusão desse trabalho.

Aos meus colegas de pós-graduação do DEMa que tornaram tão prazerosa a minha adaptação em uma nova área de atuação.

Aos amigos de longa data, Matheus Pereira Postigo, Willian Tello, Diego Kaimoti, Bruno Henrique Martins, Maurício Ricardo Fattore e Rafael Maiorano que sempre estiveram presentes com uma palavra amiga ou uma crítica construtiva.

À minha namorada Sabrina Marioto que me mostra constantemente os significados das palavras afeto e companheirismo.

A todas as pessoas que contribuíram não só com este trabalho, mas com todo meu crescimento nesta nova e apaixonante área de pesquisa, meu muito obrigado.



## RESUMO

As massas refratárias dos processos de fundição em cera perdida de ligas de aço principalmente para dispositivos odontológicos são constituídas à base de sílica (quartzo e/ou cristobalita) utilizando como ligante cimentos à base de fosfato de magnésio. Estes, são formados através de reação ácido base de quantidades razoáveis de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  com  $\text{MgO}$  cujo produto principal é a struvita ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). A presença de fosfatos juntamente com retardadores necessários para controle da cinética de reação concorre para a sinterização da sílica e adesão da massa ao metal após solidificação na fundição. Recentemente foi desenvolvido um processo novo de consolidação de pós cerâmicos através da coagulação direta (DCC) de barbotinas de alta concentração de sólidos e baixa viscosidade. Isto é conseguido pela desestabilização (coagulação=floculação) controlada da suspensão através ou da mudança do pH para o ponto isoeletrônico ou aumento da força iônica do meio. Neste estudo utilizou-se de forma inédita, a desestabilização de suspensões de sílica através de duas rotas; a primeira através da mudança dos valores de pH para perto do ponto isoeletrônico da sílica, pelo uso de soluções-tampão (metodologia inovadora), e a segunda pela acidulação direta com ácido-cítrico coadjuvado com tripolifosfato de sódio. Neste último caso ocorre uma combinação de defloculação com tripolifosfato de sódio e coagulação com ácido cítrico, fazendo com que as massas refratárias iniciem seu processo de coagulação sem a presença de fosfatos ou qualquer outro agente ligante. Os resultados se mostraram bastante satisfatórios, visto que em todas as massas refratárias utilizadas (>99% de  $\text{SiO}_2$ ), a coagulação ocorreu de forma rápida sob baixa viscosidade inicial e baixa quantidade de água a ser eliminada após a coagulação. Estas características proporcionaram um preenchimento bastante satisfatório nos moldes testados. As massas refratárias mantiveram as propriedades refratárias exigidas para fundidos em alta temperatura, apresentando excelentes qualidades, como elevada expansão na temperatura de vazamento do metal, bom acabamento superficial, baixa aderência residual, e fácil desmoldagem. Este conjunto de características são ideais para o emprego em processos de fundição por cera perdida.



## ABSTRACT

Refractory masses for lost wax casting process of steel and alloys, especially for dental devices are constituted basically of silica (quartz and / or cristobalite). In these materials, the binding agent is generally based on magnesium phosphate cements, produced by acid-based reaction of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  with  $\text{MgO}$ . The main product of the reaction is struvite ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). The presence of phosphates together with retarders, necessary to control the reaction kinetics, contributes to the sintering and adhesion of the silica investment to the metal material after solidification. Recently it was developed a consolidation process of ceramic powders by direct coagulation (DCC) of a stabilized slurry of high solids content and low viscosity. The direct coagulation is achieved by controlled destabilizing (flocculation/coagulation) of the suspension either through the gradual change of the pH towards the isoelectronic point or increasing the ionic strength of the medium. In this work the change in pH was accomplished by two different routes. The first one by the use of buffer solutions whose pH control was close to the one of silica IEP (innovative methodology). The second was made by using citric acid and sodium triphosphate in a competing reaction changing slowly the medium pH towards the silica IEP. Both routes promoted the direct coagulation of silica refractory masses without the presence of phosphates or any other binder. The results were very satisfactory, since in all silica refractory masses (>99%  $\text{SiO}_2$ ) used, the coagulation occurred rapidly, at low initial viscosity, and low final water content to be eliminated. The masses kept the required refractory properties for high temperature castings, presenting excellent properties such as high expansion at the metal casting temperatures, excellent surface finishing, low adherence to the cast part and easiness upon demolding. This whole set of properties are ideal for lost wax investment casting processes.



## **PUBLICAÇÕES**

JÚNIOR, J.A.A.; BALDO, J.B. O Efeito da Superfície Específica no Comportamento do Potencial Zeta de Suspensões da Sílica Cristalina ou Vítrea. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Anais. Joinville-SC, 2012.

JÚNIOR, J.A.A.; BALDO, J.B.. The Behavior of Zeta Potential of Sílica Suspensions". Submitted to Journal of Colloid and Interface Science, 2013.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

1. Introdução.....	1
1.1. Considerações Gerais.....	1
1.2. Justificativa.....	1
1.3. Objetivos.....	3
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1. Materiais Cerâmicos Refratários.....	3
2.1.1. Classificação dos Materiais Cerâmicos Refratários.....	4
2.1.2. Materiais Cerâmicos Refratários à Base de Sílica.....	4
2.2. Processo de Fundição por Cera Perdida (Lost Wax).....	8
2.3. Massas Refratárias de Sílica para Fundição por Cera Perdida de Produtos Odontológicos, Joalherias ou Fundição de Precisão.....	8
2.4. Soluções e Suspensões.....	18
2.4.1. Dupla Camada Iônica.....	18
2.4.2. Balanço de Forças (Teoria DLVO).....	19
2.4.3. Potencial Zeta.....	22
2.4.4. Correlações Eletrostáticas dos Tamanhos de Partículas em Suspensões Cerâmicas.....	26
2.5. Processamento Coloidal.....	30
2.5.1. Desaglomeração e Dispersão de Partículas.....	31
2.5.2. Propriedades Reológicas de Suspensões Cerâmicas.....	33
2.5.3. Conceitos Básicos de Viscosidade.....	33
2.5.4. Suspensões Estáveis e Floculadas.....	34
2.5.5. Efeito da Concentração de Sólidos.....	36
2.6. Processo de Conformação por Coagulação Direta de Suspensões Cerâmicas (DCC).....	36
2.7. Modelo de Empacotamento de Partículas.....	37
2.8. Expansão Térmica Linear.....	38
3. Materiais e Métodos.....	42
3.1. Materiais e Equipamentos.....	42
3.2. Métodos.....	44

3.2.1. Medições do Potencial Zeta pelo Equipamento Zeta Meter (Determinação do Ponto Isoelétrico da Sílica).....	44
3.2.2. Densidade de Empacotamento (DE) ASTM B527.....	45
3.2.3. Soluções-Tampão.....	48
3.2.4. Curvas de Defloculação.....	49
3.2.5. Determinação da Distribuição do Tamanho de Partículas.....	50
3.2.6. Análise da Área Superficial Específica.....	50
4. Resultados e Discussões.....	51
4.1. Análise do Potencial Zeta para Diferentes Amostras de Sílica.....	51
4.2. Soluções-Tampão: Ácido Acético/Acetato de Sódio e Ácido Cítrico/Citrato de Sódio.....	59
4.3. Emprego do Ácido Cítrico Isolado.....	65
4.4. Curvas de Defloculação (Maximização do Teor de Sólidos das Massas Refratárias).....	67
4.5. Determinação da Distribuição Granulométrica das Amostras de Sílica.....	73
4.6. Determinação das Curvas de Expansão Térmica Linear Reversíveis (Dilatometrias).....	74
5. Conclusão.....	78
6. Referências Bibliográficas.....	79

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Equilíbrio de Várias formas de Sílica em função da Pressão e Temperatura.....	6
Figura 2. Curvas de Dilatometria para Quartzo, Cristobalita, Tridimita e Sílica Vítreas.....	7
Figura 3. Etapas do Processo de Fundição por Cera Perdida.....	9
Figura 4. Curva de Dilatometria de um Revestimento Refratário de Gesso (25%) e Quartzo (75%).....	11
Figura 5. Curva de Dilatometria de um Revestimento Refratário de Gesso (25%) e Cristobalita (75%).....	12
Figura 6. Curvas Dilatométricas de Vários tipos de Gesso.....	14
Figura 7. Curva Dilatométrica de uma Massa de Quartzo ligada a Fosfato.....	16
Figura 8. Desenho Esquemático da Montagem de Fundição em Cera Perdida de um Modelo Odontológico.....	17
Figura 9. Variação da Concentração de Carga pela Distância do Colóide.....	18
Figura 10. Variação da Densidade de Carga pela Distância do Colóide.....	19
Figura 11. Curva de Repulsão Eletrostática.....	20
Figura 12. Curva de Atração de Van der Waals.....	21
Figura 13. Combinação Curva Repulsão e Atração.....	21
Figura 14. Tipos de Estabilização.....	27
Figura 15. Teoria do Volume Excluído.....	29
Figura 16. Hierarquia Granulométrica de Aglomerados.....	37
Figura 17. Curva de Expansão Térmica: Aquecimento e Resfriamento.....	39
Figura 18. Expansão Térmica de Algumas Fases Polimórficas da Sílica.....	40
Figura 19. Variação do Potencial Zeta para Polimorfos de Sílica.....	51

Figura 20. Variação do Potencial Zeta para Amostras de Quartzo e Sílica “Mix” .....	53
Figura 21. Variação do Potencial Zeta para Amostras de Quartzo e Cristobalita.....	54
Figura 22. Variação do Potencial Zeta para Amostras de Quartzo#325 e Sílica Vítrea#100.....	56
Figura 23. Variação do Potencial Zeta para Amostras de Quartzo#325 e Sílica Vítrea#325.....	53
Figura 24. Variação do Potencial Zeta para Amostras de Sílica Vítrea#100 e Sílica Vítrea#325.....	57
Figura 25. Curva de Deflocação Utilizando-se do Glenium-51.....	67
Figura 26. Curva de Deflocação Utilizando-se do Darvan-C.....	69
Figura 27. Curva de Deflocação Utilizando-se do Tripolifosfato de Sódio.....	70
Figura 28. Determinação da Distribuição Granulométrica dos Polimorfos de Sílica.....	71
Figura 29. Curvas de Expansão Térmica Linear para Polimorfos de Sílica e Nanovest ®.....	73

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Polimorfos de Sílica-Formas Cristalinas e Estabilidade.....	5
Tabela 2. Variação do Potencial Zeta- Características da Suspensão.....	25
Tabela 3. Comportamento das Propriedades dos Flúidos Não-Newtonianos e Viscoelásticos.....	32
Tabela 4. Análise da Área Superficial Específica de Amostras de Sílica...	52
Tabela 5. Comportamento das Diferentes Amostras de Sílica.....	59
Tabela 6. Programa Utilizado para Queima de Amostras.....	60
Tabela 7. Comportamento das Diferentes Amostras de Sílica.....	61
Tabela 8. Comportamento das Diferentes Amostras de Sílica.....	63
Tabela 9. Comportamento das Diferentes Amostras de Sílica.....	64
Tabela 10. Determinação do Volume Ocupado por uma Gotinha de Defloculante Glenium-51.....	66
Tabela 11. Determinação do Volume Ocupado por uma Gotinha de Defloculante Darvan-C.....	68
Tabela 12. Comportamento Final apresentado pelas diferentes Amostras de Sílica.....	74
Tabela 13. Programa Utilizado para Queima das Amostras.....	75



## SÍMBOLOS E ABREVIações

CD = Coagulação Direta

$\mu\text{m}$  = Micrômetro

$\varepsilon$  = Permeabilidade Dielétrica

a = Diâmetro da Partícula

$\zeta$  = Potencial Zeta

D = Distância de Separação entre as Superfícies de Duas Partículas

K = Parâmetro Relacionado a Força Iônica do Meio

$e^-$  = Carga do Elétron

$Z_i$  = Concentração de Íons "i"

k = Constante de Boltzmann

T = Temperatura em Kelvin

A = Constante de Hamaker

$\eta$  = Viscosidade da Suspensão

$V_s$  = Velocidade de Sedimentação

$d_{50}$  = Diâmetro Médio de Partícula

cP = centi-Poise (unidade de viscosidade dinâmica) = 1 mPa.s

$\mu_e$  = Mobilidade Eletroforética Unitária

r = Diâmetro Esférico Equivalente de Partículas em Suspensão

I.E.P. = Ponto Isoeletrônico (Isoelectric Point)

q = Modulo da Distribuição de Partículas.

## **2- Revisão Bibliográfica**

### **2.1 Materiais Cerâmicos Refratários**

Os materiais cerâmicos refratários são aqueles capazes de em condições específicas de uso em temperaturas elevadas, manter sua habilidade funcional, quando estão sob ação combinada ou isolada de:

- Esforços Mecânicos
- Erosão por material particulado ou gases em alta velocidade
- Corrosão química
- Gradientes térmicos bruscos

A habilidade funcional, acima citada, pode ser entendida como a capacidade que um material cerâmico apresenta em manter sob condições específicas de uso em altas temperaturas: Estabilidade Volumétrica, Mecânica e Químico-Mineralógica. Isto é:

a) Sem apresentar retração ou expansão volumétrica ou perda de massa, cuja taxa seja incompatível com a expectativa de operação contínua do equipamento em que o material cerâmico estiver aplicado.

b) Sem deformar (fluência) ou Lascar (perda de pedaços)

c) Sem desenvolver quantidade apreciável de fase líquida (amolecer ou fundir)

d) Sem sofrer transformação de fase [1-4].

#### **2.1.1. Classificação dos Materiais Cerâmicos Refratários**

A classificação dos materiais refratários pode ser feita nos seguintes termos:

a) Quanto ao Caráter Químico

b) Quanto ao Potencial Térmico e Refratário

c) Quanto à composição Químico/Mineralógica

Com relação ao caráter químico, a classificação é realizada segundo o material se comporte como ácido básico ou anfótero.

Um óxido ácido é aquele capaz de adquirir oxigênios do meio, formando um ânion complexo. Já um óxido básico é aquele capaz de ceder oxigênios ao

meio. No caso de óxidos anfóteros, esses apresentam um comportamento pragmático, sendo básico quando o meio é básico e ácido quando o meio é ácido [1-4]

Exemplos:

**Refratários Ácidos:** Sílica, Semi-Sílica, Silico-Aluminosos, Zirconita.

**Refratários Básicos:** Magnésia, Doloma, Magnésia-Cromo

**Refratários Anfóteros:** Alumina, Zircônia, Cromita, Espinélio, Carbono

### 2.1.2. Materiais Cerâmicos Refratários à Base de Sílica

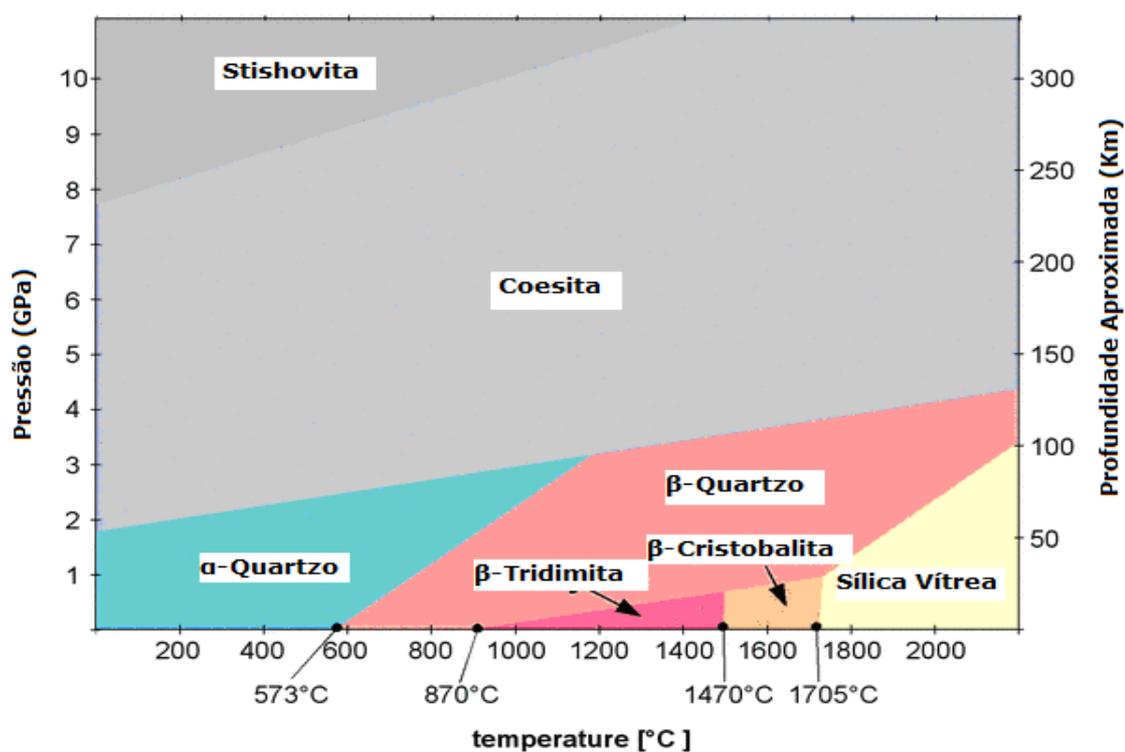
Os chamados refratários tradicionais formados de sílica (tijolos, blocos etc), são de caráter ácido, sendo manufacturados a partir de quartzitos naturais ou quartzo de rocha, os quais durante a queima em altas temperaturas são convertidos nas formas: cristobalita e tridimita. A presença de fase líquida proveniente das impurezas promove a formação de tridimita. No entanto a fase líquida não é necessária para formação da cristobalita. O quartzito é uma forma mais reativa de sílica do que o quartzo de rocha, nele os cristais de quartzo são cementados por um filme de sílica vítrea. O teor mínimo de SiO<sub>2</sub> necessário em um quartzito destinado a materiais refratários de sílica é de 97%.

No quartzito e no quartzo de rocha a SiO<sub>2</sub> se encontra na forma de α-Quartzo (forma de baixa temperatura), o qual no aquecimento se transforma nas formas termodinamicamente mais estáveis tridimita e/ou cristobalita . A sílica, portanto, apresenta um polimorfismo acentuado, o que acarreta diferenças no comportamento dilatométrico [1-4], como pode ser vistos através da Tabela 1 e Figuras 1 e 2 .

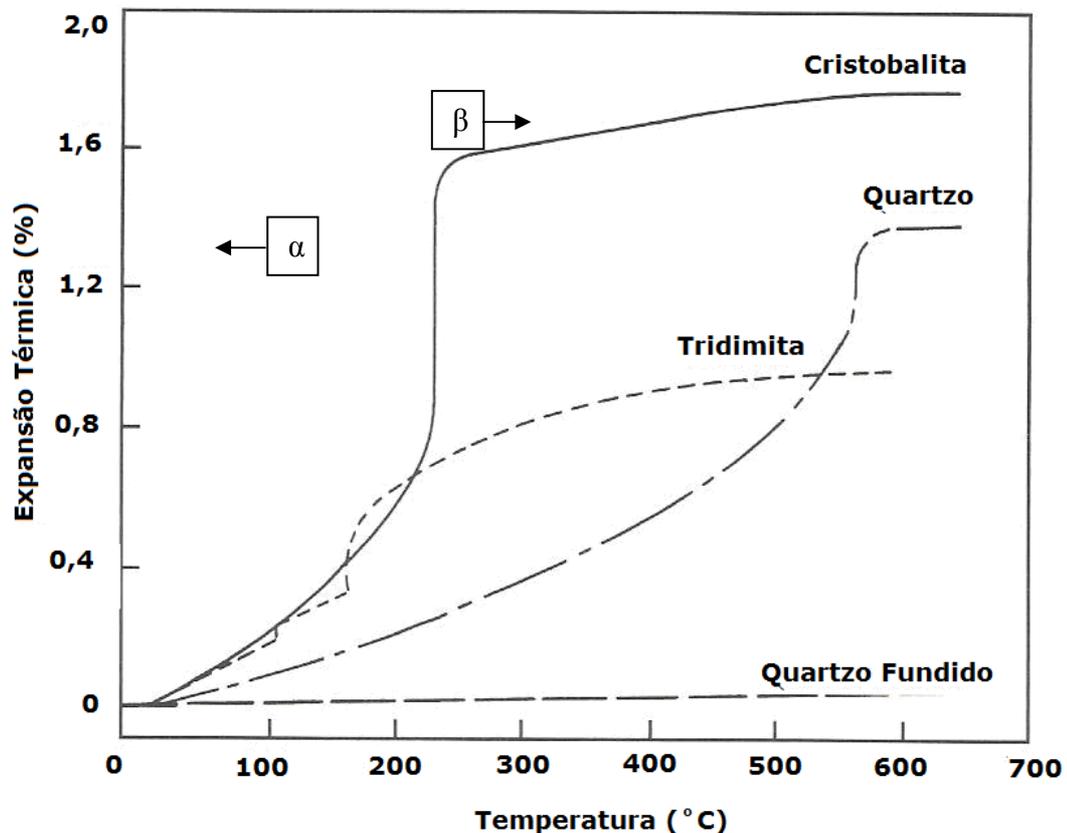
**Tabela 1** – Polimorfismo da Sílica (SiO<sub>2</sub>) – Formas cristalinas e faixas de estabilidade [4].

Polimorfo-β	β -Quartzo	β -Tridimita	β -Cristobalita
Estável na Faixa	-	117-870°C	270-1470°C
Estrutura Cristalina	Hexagonal	Hexagonal	Cúbica
Ângulo Si-O-Si	153°	180°	151°

<b>Polimorfo-<math>\alpha</math></b>	$\alpha$ -Quartzo	$\alpha$ -Tridimita	$\alpha$ -Cristobalita
<b>Estável na Faixa</b>	<573°C	-	-
<b>Estrutura Cristalina</b>	Trigonal	Triclinica	Tetragonal
<b>Ângulo Si-O-Si</b>	144°	140°	147°



**Figura 1** – Diagrama de Equilíbrio das várias formas de sílica em função da pressão e temperatura. [5]



**Figura 2** – Curvas dilatométricas para Quartzo, Cristobalita, Tridimita e Sílica Vítreo [9]. As fases de baixa temperatura são chamadas de alfa ( $\alpha$ ) e as de alta temperatura são chamadas de beta ( $\beta$ ).

Vemos que os polimorfos cristobalita e tridimita assim como o quartzo têm também suas formas de baixa e alta temperatura. A cristobalita tem hábito morfológico de cristais aproximadamente equiaxial, enquanto a tridimita tem morfologia com aspecto de cunha cujos cristais se imbricam, sendo uma das razões da alta resistência mecânica à quente dos refratários de sílica.

Os refratários de sílica podem ser formados ou monolíticos. Os monolíticos são geralmente massas totalmente de sílica na forma de quartzo- $\alpha$ , ligadas a fosfatos, sílica coloidal ou silicato de etila. Existem também massas ricas em sílica (quartzo- $\alpha$ ), ligadas por argilas (8 a 10%) com uma pequena adição de compostos de boro (1 a 2%). Os monolíticos de sílica para uso metalúrgico comum, podem ser de granulometria ampla (10 a 7000 $\mu\text{m}$ ),

aplicados em fornos rotativos ou de indução, usados na produção de peças em ferro fundido e de alguns aços [9].

## **2.2 - Processos de Fundição por Cera Perdida (Lost Wax)**

A técnica de Fundição por Cera Perdida consiste basicamente em:

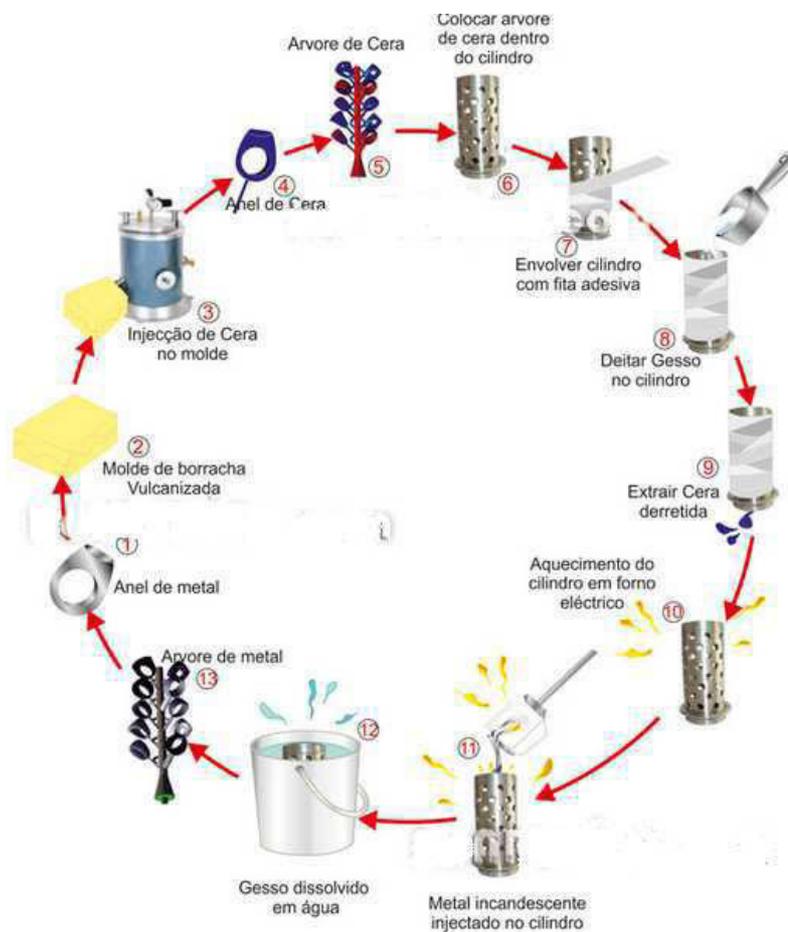
i) Uma ou várias peças confeccionadas em cera são agrupadas no que é chamado de "árvore", ou seja, um bastão central de cera (caule) do qual ramos condutores se espalham levando na sua extremidade um molde específico de uma peça a ser reproduzida na fundição.

ii) Essa "árvore" será colocada num recipiente metálico, sendo a seguir preenchido com a massa refratária no estado líquido ou pastoso (ligada a gesso, fosfatos etc), que ao enrijecer dará suporte e formará o negativo da peça a ser fundida.

iii) Após a pega e endurecimento da massa refratária, o conjunto é aquecido gradualmente para fusão da cera e sua volatilização e a seguir a temperatura é aumentada até acima do ponto de máxima expansão da massa refratária.

iv) O metal líquido é injetado para dentro desse molde aquecido e a fundição ocorre (geralmente sob vácuo). Após solidificação e resfriamento parcial do conjunto ( $\approx 200$  a  $300^{\circ}\text{C}$ ), este pode ser desmoldado mecanicamente (por impacto mecânico) ou colocado em água, quando então o molde refratário se desagrega para que a peça fundida seja liberada. Vide Figura 3.

A peça em metal é retirada sendo idêntica à peça em cera. Esse é um dos processos mais utilizados para se confeccionar modelos na odontologia, indústria joalheira e fundição de precisão ou microfusão, permitindo a confecção simultânea de várias peças idênticas (usando a reprodução em borracha vulcanizada, cera etc), em um curto período de tempo e sob custo muito inferior ao da produção artesanal [8].



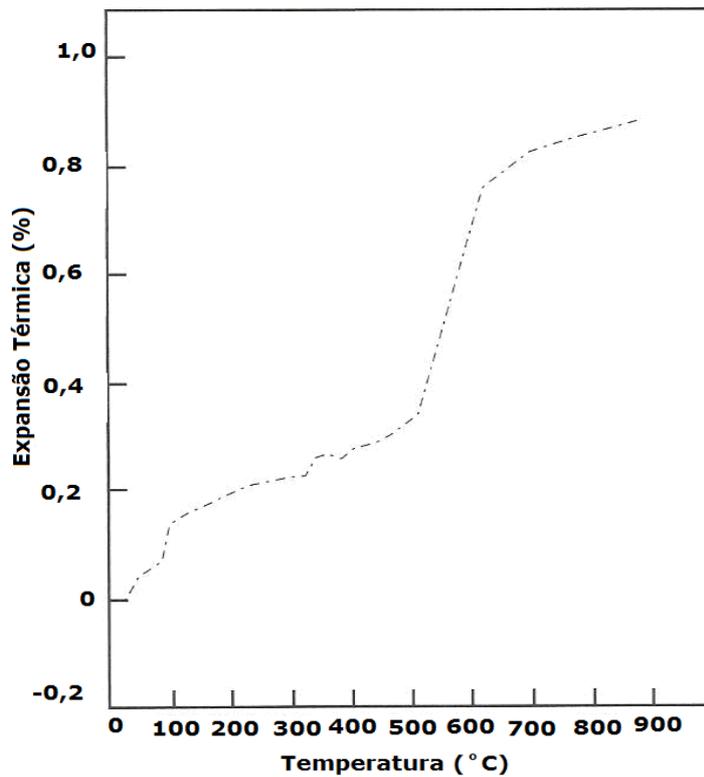
**Figura 3-** Etapas do Processo de Fundição por Cera Perdida [8]

**Figura 3** – Massas Refratárias de Sílica para Fundição por Cera Perdida de Produtos Odontológicos, Joalheria ou Fundição de Precisão.

Tais massas são de granulometria fina  $<45\mu\text{m}$ , confeccionados com matéria prima de alta pureza (quartzo ou quartzo + cristobalita) cujos ligantes são gesso ou fosfatos de amônio ou de potássio, junto com um óxido básico (MgO). Para fundição de metais de baixa temperatura de fusão as massas são em geral ligadas com gesso. Por outro lado para fundição metais de alto ponto de fusão, as massas são ligadas a fosfatos ou silicato de etila. As massa de

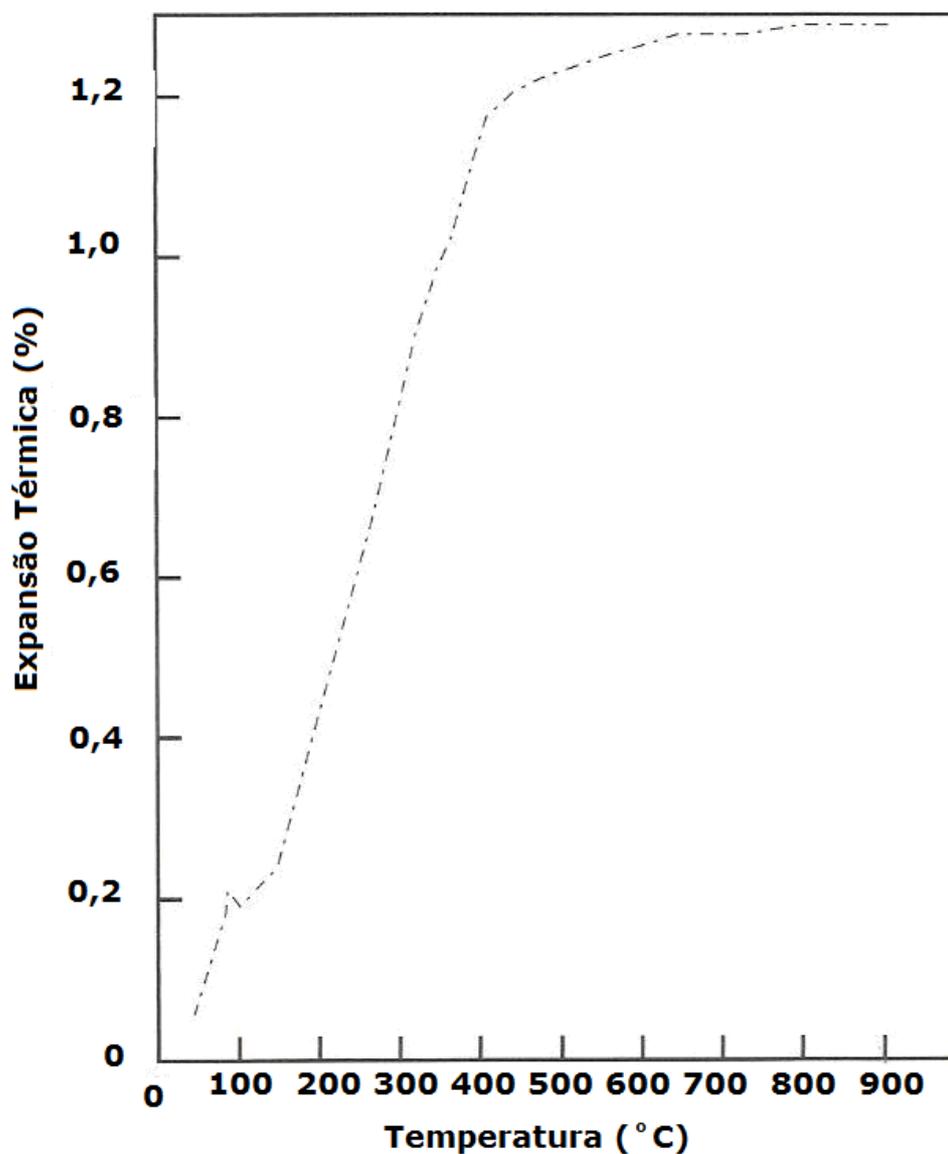
sílica ligadas a fosfato, são normalmente utilizadas nas fundições de metais para uso odontológico, joalheria ou fundição de precisão. Estas são basicamente constituídas de 70 a 90% de quartzo e/ou cristobalita (<#200 mesh), de 4 a 10% de MgO (<#200mesh) e de 7 a 20% de Monofosfato de Amônio [ $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)$ ] ou de Potássio [ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ]. Adições especiais de líquidos especiais (siluica coloidal), defloculantes controladores de pega (retardadores) à base de boro (bórax, ácido bórico) ou tripolifosfato de sódio, são incluídos em teor menor do que 2%. Considerando o uso consagrado dessas massas (ligadas a gesso e/ou a fosfatos), a literatura relativa à sua formulação e uso especializado (em odontologia, joalheria ou fundição de precisão) não é recente.

As massas ligadas a gesso, usam o  $\alpha$ -hemidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ). Este reage com água cristalizando o di-hidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), que é a fase responsável pela resistência mecânica. O tempo de pega dessas massas é de 9 a 18 minutos, o que pode ser controlado por adições de retardadores (citratos, acetatos e boratos de metais alcalinos) e aceleradores ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). A expansão térmica das massas ligadas a gesso, depende da quantidade de carga refratária (quartzo e/ou cristobalita), do tamanho de partícula da carga (quanto mais fina maior a expansão final), do teor de água (quanto maior menor será expansão final). A Figura 4 mostra uma curva dilatométrica típica de um revestimento à base de gesso (25%) e Quartzo (75%) [9].



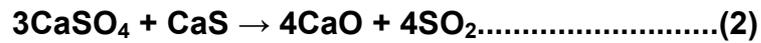
**Figura 4** – Curva dilatométrica de um revestimento refratário de Gesso (25%) e quartzo (75%) [9].

A Figura 5 mostra o comportamento dilatométrico da mesma massa com cristobalita ao invés de quartzo. Nota-se a maior expansão final conseguida com a cristobalita.

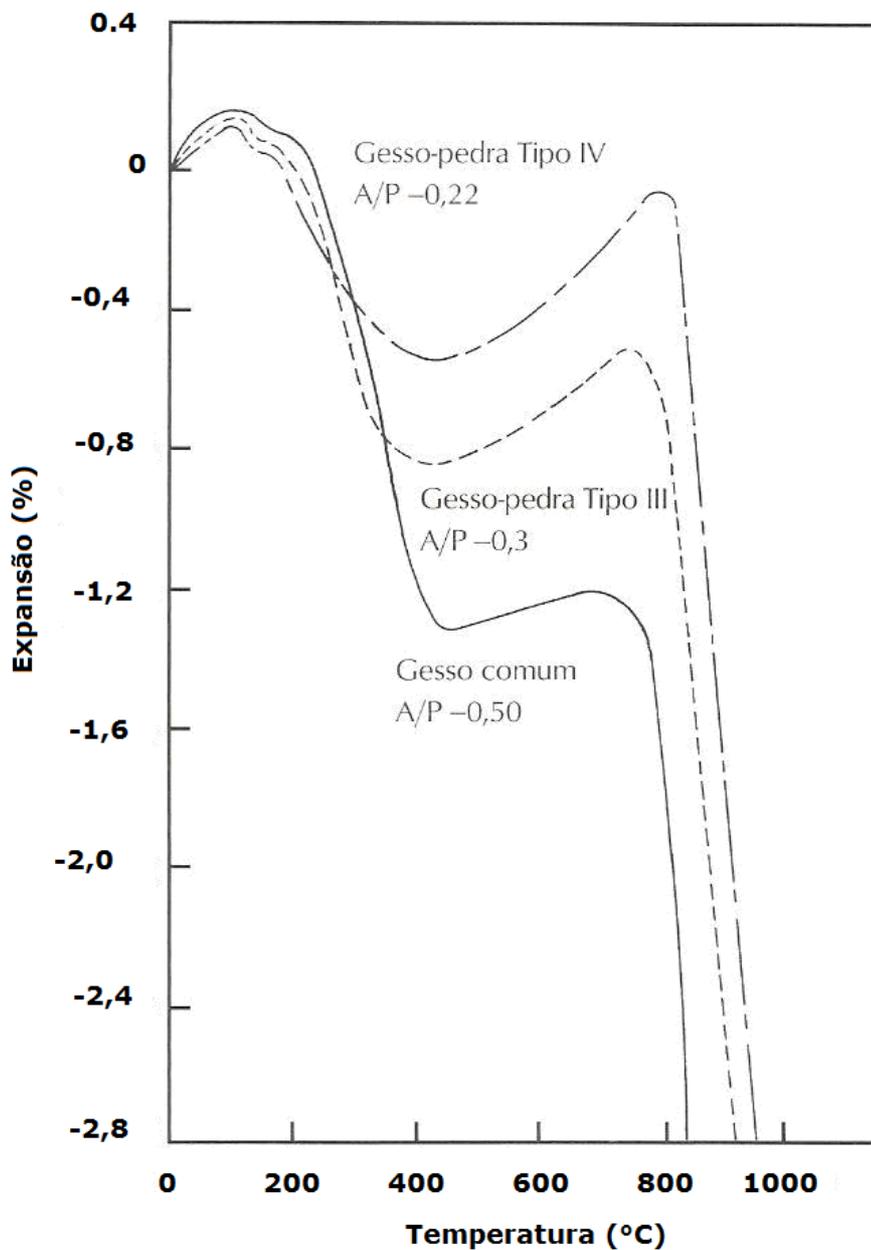


**Figura 5** – Curva dilatométrica de um revestimento refratário de Gesso (25%) e cristobalita (75%) [9].

Quando o di-hidrato  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  é aquecido ele contrai na faixa de 200 a 400°C. Até 700°C toda a água de cristalização é perdida e ocorre uma ligeira expansão. Acima de 700°C o gesso sofre uma contração acentuada, se enfraquece e pode se decompor em presença de carbono residual do molde de cera, como mostram as reações 1 e 2 e Figura 6.



O produto sulfuroso, é uma das razões das limitações do seu uso como ligante para altas temperaturas. [9, 10, 11, 12].



**Figura 6** – Curvas dilatométricas de vários tipos de gesso. A/P = relação água gesso em massa [9]

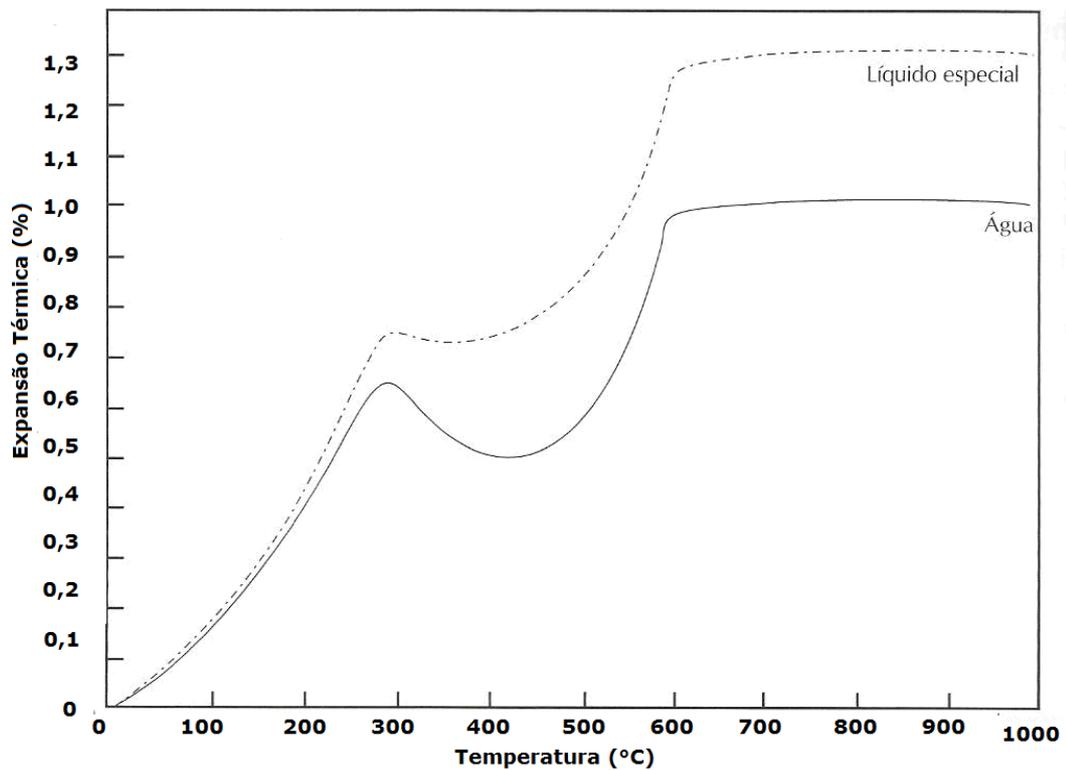
Por sua vez, revestimentos ligados a fosfatos são apropriados para fundição de metais de maior ponto de fusão. A massa é constituída do agregado refratário (quartzo e/ou cristobalita) e a fase ligante consiste na mistura de um fosfato de hidrólise ácida, que ao se dissolver reage com uma base (MgO) cristalizando fosfatos de magnésio. Carbono pode ser adicionado à massa para facilitar a desmoldagem e diminuir a adesão do fundido com a massa. Os fosfatos mais comuns são o monofosfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) e o de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). Uma reação representativa da formação da fase ligante é mostrada na reação 3.



O produto da reação é um composto é chamado de estruvita ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), mas a reação pode ser afetada por muitos parâmetros e outras fases, notadamente a ditimarita, podem ser igualmente formadas.

O mecanismo de formação de fases nos cimentos de fosfato é o seguinte: Assim que água é adicionada, o monofosfato de amônio (MAP) entra em solução até saturação. Enquanto isso MgO começa a ser molhado. A queda de pH do meio devido à hidrólise ácida do MAP, leva à dissociação do MgO. Íons complexos  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  são formados e adsorvem na superfície dos grãos de MgO ainda não dissociados e os cobrem progressivamente. Ao mesmo tempo íons  $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{NH}_4^+$  reagem com  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  formando a fase struvita ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). A struvita é estável ar até 55°C, quando começa a se decompor perdendo água de cristalização e moléculas de  $\text{NH}_3$ , resultando num fosfato de magnésio  $\text{MgHPO}_4$ . Outras fases também se formam tais como dittmarita ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), schertelita [ $(\text{NH}_4)_2\text{MgH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] e stercorita [ $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]. Menos frequentemente se encontra as fases hanaite [ $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_3(\text{HPO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ] e newberyite [ $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ]. A dittmarita é a fase predominante quando a reação é rápida e a struvita predomina sob reações mais lentas. Struvita e dittmarita são isoestruturais e a transformação de uma fase na outra é possível e não causa problemas nas massas moldadas [14-23].

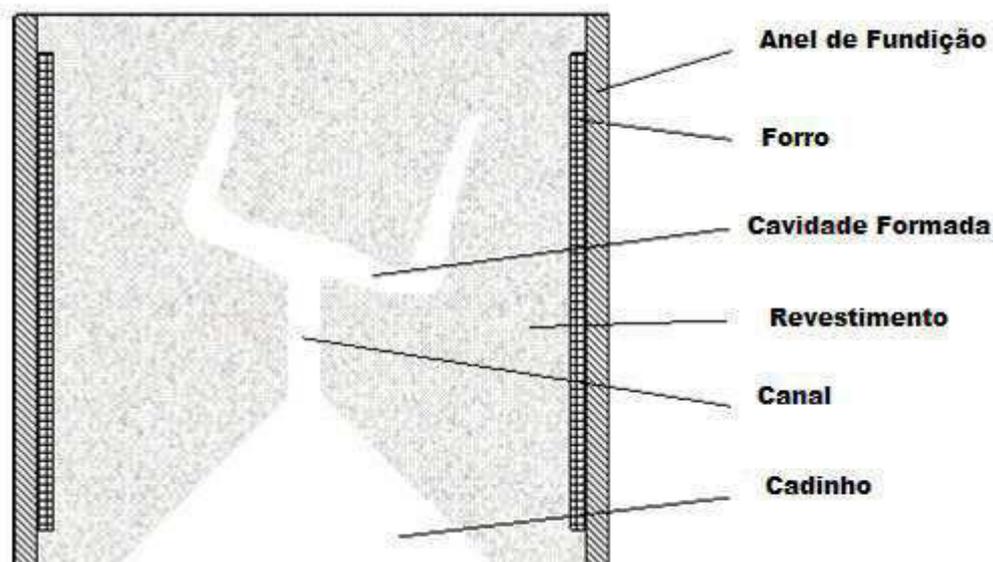
A Figura 7 mostra o comportamento dilatométrico típico de uma massa de quartzo ligada a fosfatos. A diferença é que uma delas foi moldada com água e a outra com um líquido especial (sílica coloidal).



**Figura 7** – Curva dilatométrica de uma massa de quartzo ligada a fosfatos [9]

A desmoldagem e limpeza dos fundidos em massas refratárias ligadas a fosfato são mais difíceis do que aquelas fundidas em revestimento contendo gesso como ligante. Isto ocorre porque os produtos gerados na massa refratária depois do aquecimento e fusão são mais duros e não se degradam como ocorre com o gesso [9].

Na Figura 8 é mostrado um esquema de como o conjunto de fundição é montado, e suas diversas partes, ao redor de um modelo odontológico em cera, preparado para fundição pelo processo de cera perdida.



**Figura 8** – Desenho esquemático da montagem para fundição em cera perdida de um modelo odontológico [9].

#### 2.4. Soluções e Suspensões

Solução é o nome dado a dispersões cujo tamanho das moléculas dispersas é menor que um nanômetro (10 Angstroms). A solução ainda pode ser caracterizada por formar um sistema homogêneo (a olho nu e ao microscópio), por ser impossível separar o soluto do solvente por processos físicos. As soluções são compostas por íons ou moléculas. Podem envolver líquidos, sólidos ou gases como agentes dispersantes (solventes, em maior quantidade) e agentes dispersos (solutos, em menor quantidade).

Já a suspensão é um tipo de mistura formada por duas ou mais fases (mistura heterogênea). Existe a fase externa que normalmente é um líquido e a fase interna formado por partículas sólidas insolúveis na parte externa. Esse tipo de sistema apresenta muitos detalhes com relação à formulação e estabilidade [24].

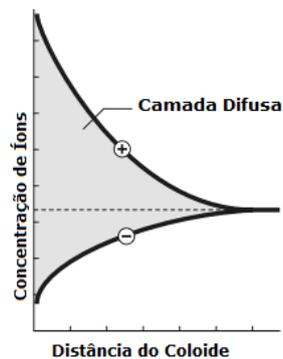
### 2.4.1. Dupla Camada Ionica

Todos os materiais particulados (pós) quando são suspensos em um líquido (principalmente os de caráter polar) adquirem uma carga elétrica em sua superfície. A carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons em sua vizinhança, aumentando a concentração de contra-íons (íons de carga contrária) junto à superfície. Assim, forma-se uma dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido.

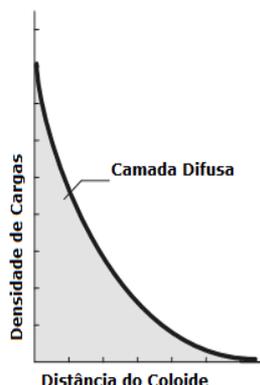
A dupla camada se forma para neutralizar a carga do colóide, criando assim um potencial eletrostático entre a superfície do colóide e a suspensão.

A diferença de potencial (tensão) entre a superfície do colóide e a suspensão líquida é denominada de potencial de superfície. [5]

Se a superfície do colóide apresentar uma carga negativa, as concentrações de contra-íons e co-íons e a densidade de carga terão o seguinte comportamento:



**Figura 9** - Variação da Concentração de Cargas (contra-íons e co-ions) com a distância da superfície da partícula Coloidal [5]



**Figura 10** – Variação da Densidade de Cargas com a distância da superfície da superfície da partícula coloidal [5].

#### 2.4.2 - Balanço de Forças (Teoria de DLVO)

A teoria de DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) é a explicação clássica da estabilidade de colóides em suspensão. Esta teoria foi formulada pela união de duas forças opostas: a repulsão eletrostática e a atração de Van der Waals.

A repulsão eletrostática entre duas partículas coloidais em suspensão torna-se significativa quando dois colóides de cargas similares aproximam-se e as suas duplas camadas começam a se sobrepor.

A energia potencial repulsiva é dada por:

$$V_R = 2\pi \cdot \epsilon \cdot a \cdot \zeta \exp(-\kappa D) \dots \dots \dots (4)$$

Onde:

$\epsilon$  = permeabilidade dielétrica do meio suspensor

$a$  = diâmetros das partículas

$\zeta$  = potencial zeta

$D$  = distância de separação entre as superfícies das duas partículas

$\kappa$  = parâmetro relacionado à força iônica do meio dado por:

$$\kappa = [(e^2 \sum n_i \cdot z_i^2) / (\epsilon K T)] \dots \dots \dots (5)$$

Onde:

$e^-$  = carga do elétron

$z_i$  = concentração dos íons  $i$

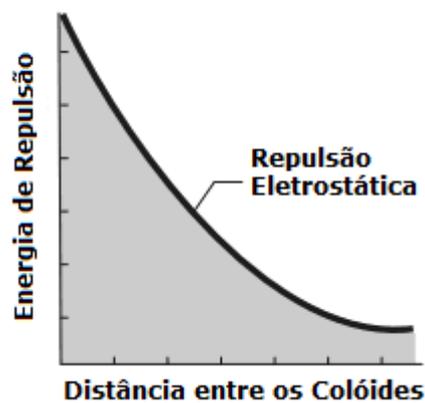
$K$  = constante de Boltzmann

$T$  = temperatura em Kelvin.

O inverso do parâmetro  $\kappa$  é conhecido como a espessura da dupla camada iônica.

Uma curva de repulsão eletrostática é utilizada para indicar a energia que deve ser superada a fim de se manter juntas as partículas. [5]

O comportamento de repulsão eletrostática versus distancia entre as partículas apresenta um máximo na energia de repulsão, quando os colóides estão praticamente se tocando e tende a ser zero fora da espessura dupla camada iônica. [5]



**Figura 11** – Curva de Repulsão Eletrostática [5]

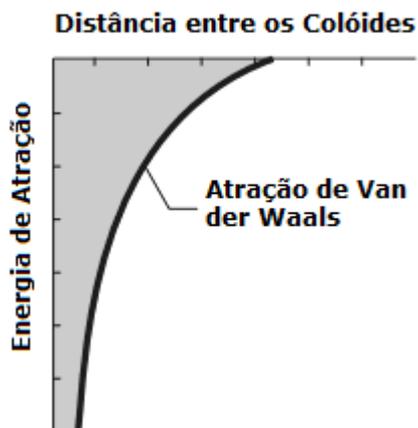
Em contraposição ao efeito da repulsão eletrostática existe a ação do potencial de atração causado pelas forças de Van der Waals. Esse potencial é dado por:

$$V_A = (-A/12\pi D) \dots \dots \dots (6)$$

Onde:

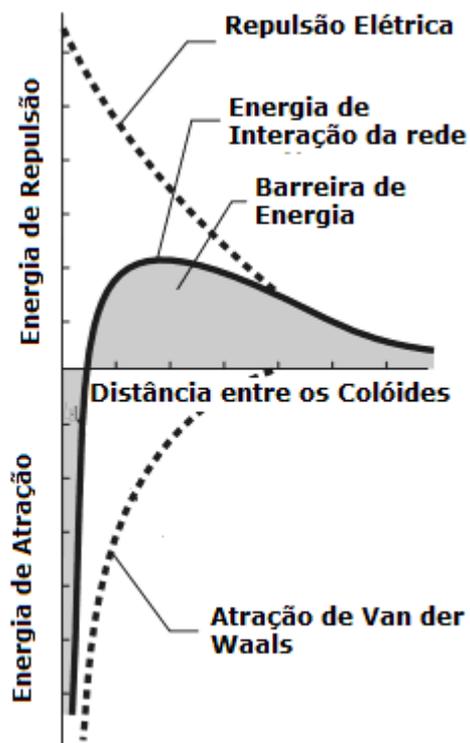
$A$  = constante de Hamacker

O efeito das forças de Van de Waals é aditivo, ou seja, uma molécula do primeiro colóide apresenta uma atração de Van der Waals para cada molécula do segundo colóide. Isso se repete de tal forma que a força total é a soma dessas forças “parciais”. [5]



**Figura 12** – Curva de Atração de Van der Waals [5]

A teoria do balanço das forças explica a tendência de um colóide aglomerar ou permanecer discreto, combinando-se o potencial de repulsão eletrostática com o de atração de Van der Waals. [5]



**Figura 13** – Combinação Curva Repulsão e Atração [5]

Essa última ilustração apresenta um ponto muito importante que é a barreira de energia. A altura da mesma indica quão estável é o sistema.

Em muitos casos, podemos alterar o ambiente para aumentar ou diminuir essa barreira de energia, vários métodos podem ser utilizados para se alcançar isso. Variando-se a força iônica do meio, o pH ou adicionando-se materiais de superfície ativa que afetam diretamente a carga do colóide.[5]

### 2.4.3 - Potencial Zeta

O potencial zeta é um parâmetro eletro-cinético determinado indiretamente pelas cargas superficiais presentes nas partículas em suspensão em um meio polar. A magnitude do potencial zeta por si só, não pode garantir a estabilidade das suspensões. No entanto, através da sua manipulação, orientações podem ser tomadas para a estabilização ou desestabilização das suspensões de pós cerâmicos.

As partículas carregadas em suspensão podem ser colocadas em movimento sob ação de um campo elétrico. A movimentação das mesmas se dará na direção do eletrodo de carga oposta sendo que essa mobilidade poderá ser ainda afetada por outros fatores como a viscosidade do meio. Em equilíbrio, as partículas podem mover-se em uma velocidade constante. A velocidade adquirida sob intensidade de um campo elétrico unitário constante é chamada mobilidade eletroforética unitária ( $\mu_e$ ) [6-7].

O potencial zeta indicado na equação 7 abaixo, é uma medida indireta da carga líquida criada nas partículas da suspensão, seja por adsorção de contra-íons ou pela dissociação de grupos presentes na superfície

$$\mu_e = [2\varepsilon\zeta \cdot f(k.a)]/3\eta \dots \dots \dots (7)$$

Onde:

$\varepsilon$  = Constante dielétrica da Solução.

$\zeta$  = Potencial Zeta.

$\eta$  = Viscosidade da Suspensão.

$f(k.a)$  = Função de Henry.

$k$  = Comprimento Debye ( $1/k$  = Espessura da Dupla Camada Elétrica).

$a$  = Diâmetro Esférico Equivalente da Partícula.

Seguindo a teoria DLVO, já enunciada no tópico anterior, quanto maior o valor absoluto do potencial zeta, mais estável a suspensão pode ser. O ajuste deste parâmetro, faz com que seja possível controlar a estabilidade coloidal de suspensões cerâmicas. Admite-se que os valores de potencial zeta de  $\pm 30\text{mV}$  são suficientes para promover suspensões aquosas estáveis. Isso ocorre porque as partículas com mesma carga se repelem, superando assim a tendência para a agregação provocada pela ação das forças de Van der Waals [5-8].

A medida do potencial zeta, é uma informação frequentemente utilizada na coagulação (agregação) e processos de dispersão em aplicações diversificadas, tais como processamento coloidal de suspensões cerâmicas, purificação de água e produção de tintas e cosméticos [6].

Por outro lado, a estabilidade de suspensões, também é afetada pela tendência de sedimentação das partículas em suspensão num líquido. Sob condições de baixa concentração de sólidos, a velocidade de sedimentação é expressa pela lei de Stokes (Equação 8):

$$V_s = (2\Delta\rho \cdot g \cdot r^2) / 9\eta \dots \dots \dots (8)$$

Onde:

$V_s$  = Velocidade de sedimentação.

$\Delta\rho$  = Diferença entre a densidade de sólidos em suspensão e a densidade da fase fluida.

$r$  = Diâmetro esférico equivalente da partícula em suspensão.

$\eta$  = Viscosidade da Suspensão.

Como resultado temos que para suspensões de baixa concentração, a sedimentação pode competir com a mobilidade eletroforética (Equação 7) que, neste contexto são perpendiculares entre si. Comparando as Equações 7 e 8, podemos escrever:

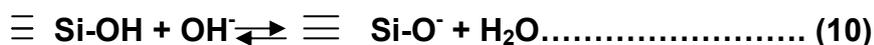
$$(\mu_e / V_s) = (\epsilon \zeta) / (\Phi \cdot r^2) \dots \dots \dots (9)$$

Onde:

$$\Phi = (2\Delta\rho/9\eta).$$

Da Equação 9, podemos observar que a diminuição do tamanho de partícula pode levar indiretamente a um aumento relativo na mobilidade eletroforética, podendo afetar indiretamente o potencial zeta aparente [6-8].

Em um caso mais específico, em partículas de sílica moída, o políedro de coordenação tetraédrico, apresenta imperfeições e as ligações de oxigênio e silício não estão totalmente satisfeitas em cada superfície da partícula. Em suspensões aquosas de partículas de sílica, estas ligações “livres” são neutralizadas por espécies  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$ . Neste sentido, a hidroxilação da superfície total ou parcial de partículas pode resultar na formação de grupos silanol  $[\text{Si}(\text{OH})_n]$ . Os grupos silanol em água pura podem dissociar segundo as reações abaixo:[6-8]



Essa é a razão das partículas de sílica poderem apresentar carga negativa em suspensões de pH básico ou ainda estarem carregadas positivamente em pH ácido.

Os fenômenos apresentados têm impacto direto no comportamento do potencial zeta de suspensões de sílica. Considerando-se que  $\text{SiO}_2$  é inerentemente um óxido ácido, implica que o pH de uma suspensão aquosa de sílica pura é ligeiramente ácido. No entanto, o potencial zeta também irá depender de fatores como a estrutura cristalina, os planos que estão expostos na superfície da fratura das partículas, o próprio tamanho das partículas e a presença de possíveis contaminantes da  $\text{SiO}_2$  [6-8].

Por último, a concentração de íon determinante do potencial na qual o potencial zeta é zero é definida como o ponto isoeletrônico (*IEP-Isoelectric Point*).

O ponto isoeletrônico é uma medida muito importante e relaciona-se fortemente com a estabilidade da suspensão. [5]

Abaixo se encontra uma tabela que correlaciona o potencial zeta com a estabilidade da suspensão [5]:

**Tabela 2-** Variação do Potencial Zeta x Características dos Materiais Cerâmicos em geral

<b><i>Característica da Suspensão</i></b>	<b><i>Potencial Zeta (mV)</i></b>
Máxima Aglomeração (coagulação)	+3 a 0
Excelente Aglomeração (coagulação)	-1 a -4
Fraca Aglomeração (coagulação)	-5 a -10
Fronteira de Aglomeração	-11 a -20
Pequena Estabilidade	-21 a -30
Estabilidade Mediana	-31 a -40
Boa Estabilidade	-41 a -50
Estabilidade Excelente	-51 a -80
Máxima Estabilidade	-81 a -100

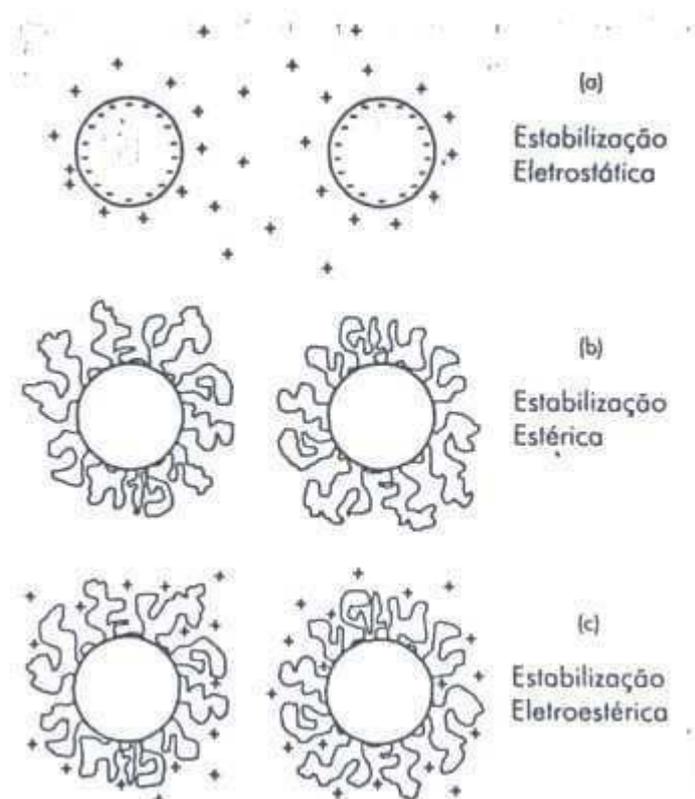
## **2.4.4 - Correlações Eletrostáticas do Tamanho de Partículas em Suspensões Cerâmicas**

### Estabilização de Suspensões

Quando duas partículas se aproximam uma da outra, elas são atraídas por forças de Van der Waals, que se tornam mais importante do que as forças gravitacionais, quanto menor forem as partículas. As forças de Van der Waals podem ser estimadas utilizando-se a Teoria de Lifshitz, se a constante de Hamaker for conhecida. Essa constante é proporcional ao quadrado da polarizabilidade e da massa específica do material.

Em ordem, para se evitar que as partículas coagulem, o potencial de atração de Van der Waals tem que ser balanceado. Isto pode ser realizado pela adição de agentes que serão adsorvidos pela superfície das partículas, mantendo-as assim a uma distância maior do que onde as forças de Van der Waals predominam. [9]

Para se obter suspensões dispersas, as forças de repulsão entre as partículas devem superar as forças de atração. As forças de repulsão podem se originar basicamente através (a) do desenvolvimento de cargas elétricas na partícula em decorrência da interação da sua superfície com o meio (eletrostático), (b) da adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação de partículas por impedimento espacial (estérico), ou ainda (c) da adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície da partícula (eletroestérico), no qual íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico. Todos esses fenômenos alteram a interface partícula-líquido do sistema [10], como ilustrado na figura 14:



**Figura 14 – Tipos de Estabilização de Suspensões [3]**

#### Desestabilização de Suspensões

A desestabilização de uma suspensão estabilizada eletrostaticamente pode ser realizada por um dos métodos mencionados abaixo:

1. Variando-se o pH de um regime de alto potencial de superfície para o Ponto Isoeletrônico (IEP).
2. Aumentando-se a força iônica a fim de se comprimir a dupla camada.
3. Adsorção específica de íons na superfície da partícula (reações internas).

A princípio para desestabilizar uma suspensão, é recomendado à adição de ácidos ou bases que irão, então, coagular ou flocular o sistema. No entanto, é possível a adição de dois ou mais reagentes que irão reagir em um tempo programado para variar o pH ou aumentar a força iônica. Essas reações que envolvem tempos programados são chamadas de reações internas.

As reações internas se baseiam na decomposição dos reagentes ou na degradação de materiais orgânicos meta-estáveis que se decompõe e se dissociam através de enzimas catalíticas.

Para se variar o pH de uma região ácida para um pH neutro, usualmente utiliza-se de uréia, formamidas, acetamidas ou ainda hexametilenotetramina. Em todos esses sistemas, a decomposição e formação de amônia se processam de forma lenta (gradual) em temperaturas de 60-70°C, porém se torna mais rápida em temperaturas da ordem de 100°C.

Já para se variar o pH de uma região alcalina para uma neutra utiliza-se da decomposição de ésteres ou lactonas. Na presença de água, uma hidrólise significativa é observada à temperatura ambiente. A taxa de hidrólise aumenta significativamente com o aumento da temperatura [12].

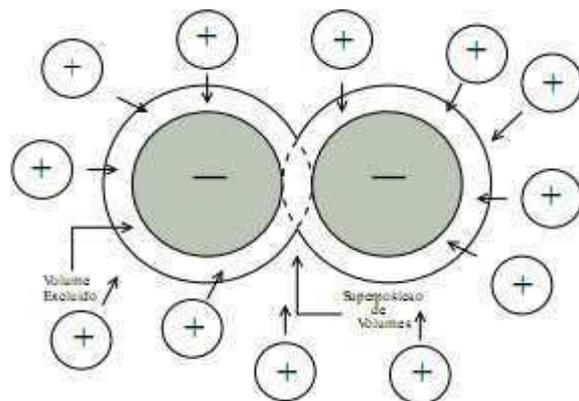
#### Teoria do Volume Excluído

As diferentes interações entre as fases dispersas (partículas) e a de dispersão (solvente) constituem um dos pontos críticos do comportamento e da estabilidade de suspensões cerâmicas. São as propriedades físico-químicas de ambas as fases que controlam estas interações. Tais interações de superfícies incluem as coulombianas e de repulsão eletrostáticas, as de atração de van der Waals, resultantes das flutuações quânticas da densidade de carga do elétron na superfície da partícula, as de repulsão estéricas e as de solvatação, assim como efeitos devido a difusão. As interações entre as partículas dependem da distância de separação e da quantidade de partículas dispersas. A força gravitacional e /ou a força de cisalhamento também influencia a interação.

Quando partículas pequenas em grande número e grandes partículas em número menor são confinadas em um sistema, as pequenas bombardeiam as grandes por todos os lados (choques causados por efeito da energia térmica-movimento Browniano). Quando duas partículas grandes se aproximam uma da outra, as pequenas são excluídas do volume entre elas. Logo, as pequenas partículas exercerão uma força sem oposição, equivalente as suas pressões osmóticas e em lados opostos das grandes partículas a fim de mantê-las próximas. Este efeito irá depender do volume que está

inacessível as pequenas partículas, pois se as pequenas esferas pudessem acessar novamente esse volume excluído, estas poderiam forçar as duas grandes partículas a se separarem. Dessa forma a distribuição granulométrica também exerce uma função importante para tornar um sistema aglomerado ou seu inverso, desaglomerado [13].

Abaixo se encontra uma figura que ilustra essa teoria



**Figura 15** -Teoria do Volume Excluído [13]

## 2.5. Processamento Coloidal

Os métodos para produção de materiais cerâmicos com um formato complexo em nível industrial incluem entre outros a prensagem a seco, e a colagem em um molde.

Heterogeneidades (aglomerados) geradas pelo processamento dos pós ou suspensões conformadas, são prejudiciais às propriedades finais das peças. O chamado processamento coloidal é uma rota que permite a minimização dos defeitos.

O conceito de processamento coloidal inclui a manipulação e controle das forças entre as partículas de um pó em suspensão. Por exemplo, forças repulsivas entre partículas podem ser usadas para criar suspensões coloidais estáveis, onde os aglomerados fracos são quebrados e eliminados e uma boa mistura (agitação) é facilitada (baixa viscosidade).

Agglomerados grandes e/ou densos podem ser removidos através de processos de sedimentação e filtração. Suspensões coloidais estáveis facilitam a mistura de pós diferentes.

A floculação de uma suspensão pode ser usada como um caminho a fim de se evitar a segregação de componentes de densidade diferente numa massa, durante processos de armazenamento e manuseamento.

As forças interpartículas desempenham um papel fundamental na determinação da reologia da suspensão. Por exemplo, uma suspensão pode ser transformada facilmente em uma suspensão de baixa viscosidade para uma pasta rígida, pela mudança das forças interpartículas de caráter repulsivo para atrativo.

Em geral uma suspensão coloidal estável apresenta uma microestrutura homogênea, onde as partículas estão separadas uma das outras.

Por outro lado, em uma suspensão bruscamente floculada, as partículas estão dispostas em “clusters”, criando assim uma microestrutura heterogênea.

Esta diferença na microestrutura pode provocar um grande impacto sobre o comportamento do material durante o processo de consolidação.

Portanto o conhecimento do comportamento coloidal está intimamente ligado às interações das partículas [26].

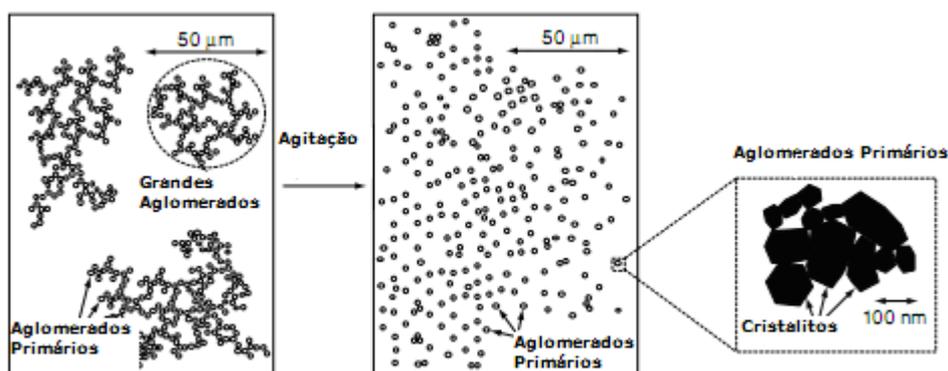
### **2.5.1. Desaglomeração e Dispersão de Partículas**

A desaglomeração e a dispersão de partículas em pós cerâmicos é um processo essencial para obtenção de um material consolidado com elevada resistência mecânica e confiabilidade quanto às propriedades iniciais desejadas.

Qualquer não homogeneidade incipiente na suspensão, isto é, formação de segregação de fases, densidades de empacotamento diferentes ou presença de aglomerados são fatores que podem levar o material sinterizado a apresentar problemas.

A definição do termo aglomerado depende da escolha da escala de tamanho e o que vem a ser definido como unidade primária. Os cristalitos são cristais individualizados e são tipicamente bastante pequenos, da ordem de tamanho menor que 100 nm, o que implica que partículas (não monocristalinas) da ordem de 0,5 a 1  $\mu\text{m}$  podem ser de fato consideradas pequenos aglomerados.

Esses pequenos aglomerados formados irão muito provavelmente formar a segunda classe de aglomerados de tamanho variando entre 50 a 200  $\mu\text{m}$ . Com o interesse de se utilizar partículas (pós) com granulometria cada vez fina, torna-se necessário a eliminação não da segunda classe de aglomerados, mas sim a eliminação da primeira classe de aglomerados formados. A figura 16 abaixo demonstra a hierarquia granulométrica de aglomerados envolvidos [26].



**Figura 16** – Hierarquia Granulométrica de Aglomerados [25]

O processo de desaglomeração se processa através da quebra das ligações entre as partículas. Para isso ocorrer, as forças aplicadas devem ser superiores as forças de adesão entre as partículas dos aglomerados. Para uma suspensão diluída uma simples agitação fará com que sejam impostas forças superiores àquelas que mantêm os agregados.

Já para uma concentração elevada de sólidos na suspensão a situação é bem mais complexa: forças inerciais transmitidas através das colisões entre as partículas em si e através de “clusters” formados se tornam relevantes e fazem com que o processo de desaglomeração seja uma mistura de erosão e atrito desses “clusters” formados [23].

### 2.5.2. Propriedades Reológicas de Suspensões Cerâmicas

Métodos reológicos são amplamente usados para se determinar as propriedades de suspensões cerâmicas concentradas. A reologia pode ser

utilizada como um método analítico, por exemplo, a determinação da quantidade ótima de dispersante utilizado a partir das respostas das medições da viscosidade de uma suspensão.

As medições de reologia são amplamente utilizadas para a realização do controle de qualidade a fim de se evitar variações de lote a lote de suspensões cerâmicas que são produzidas.

Fundamentalmente as propriedades reológicas de suspensões coloidais concentradas são determinadas pela interação da termodinâmica e da mecânica dos fluidos. Isso mostra que existe uma relação íntima entre a interação entre as partículas e a estrutura da suspensão [26].

### 2.5.3. Conceitos Básicos de Viscosidade

A viscosidade pode ser entendida como a taxa de deformação de um líquido com a tensão externa ao qual ele é submetido.

O caso mais simples chamado de comportamento Newtoniano a tensão é diretamente proporcional a taxa de deformação.

Na prática a maioria das suspensões concentradas mostra um comportamento mais complexo.

As diferentes respostas de viscosidades apresentadas pelos materiais não newtonianos em função da taxa de cisalhamento (taxa de agitação) são apresentadas na tabela 4 abaixo [3].

**Tabela 3** – Comportamento das Propriedades dos Fluidos Não-Newtonianos e Visco-elásticos

<b>Viscoelásticos</b>  <b>Viscosidade dependente do Tempo</b>	<b>Material Kelvin</b>	Efeito Paralelo da Viscosidade e Elasticidade
	<b>Anelástico</b>	Material retorna a uma Forma Definida
	<b>Reopético</b>	A viscosidade aparente diminui conforme a duração da tensão
	<b>Tixotrópico</b>	A viscosidade aparente aumenta conforme a

<b>Viscosidade Independente Tempo</b>	<b>Dilatante</b>	duração da tensão A viscosidade aparente aumenta conforme o aumento da tensão
	<b>Pseudoplástico</b>	A viscosidade aparente diminui conforme o aumento da tensão

As propriedades reológicas de suspensões concentradas são freqüentemente dependentes com o tempo. Se a viscosidade aparente decresce continuamente com o tempo de agitação (aplicação da tensão) o sistema é denominado tixotrópico. O comportamento oposto é chamado de anti-tixotrópico [3].

#### 2.5.4. Suspensões Estáveis e Floculadas

Suspensões coloidais estáveis e concentradas demonstram um comportamento de equilíbrio em taxas de cisalhamento relativamente baixas, devido ao movimento térmico ser predominante sobre as forças relacionadas à viscosidade. Sob taxas de cisalhamento altas, essas forças relacionadas à viscosidade afetam a estrutura da suspensão e um comportamento pseudoplástico aparece.

Em suspensões com elevado teor de sólidos, ambos a pseudoplasticidade e a viscosidade aumentam com elevadas taxas de cisalhamento aplicadas.

A resposta viscoelástica de uma suspensão coloidal é elevada quando a distancia média das partículas suspensas é da mesma ordem da taxa de magnitude do potencial de repulsão entre as partículas. Essa resposta viscoelástica de uma suspensão torna-se alta com o aumento da sobreposição das forças repulsivas, isto é, pelo aumento da concentração de sólidos ou diminuição do tamanho de partículas, o que resulta no decréscimo da distancia média entre as partículas.

Uma alternativa para se modificar as propriedades visco-elásticas é variando-se a força iônica do meio.

Uma baixa força iônica resulta em uma baixa taxa de repulsão eletrostática, levando a uma resposta visco-elastica elevada em suspensões com volume de sólidos baixo.

A floculação de uma suspensão ocorre quando a rede de forças entre as partículas é de caráter resultante atrativo.

Para a maioria dos sistemas cerâmicos as propriedades de uma suspensão agregada variam drasticamente em uma concentração crítica específica de partículas,  $\Phi_g$ .

Em suspensões diluídas,  $\Phi < \Phi_g$ , as suspensões não irão apresentar uma tendência a formação de “clusters”.

Para suspensões concentradas,  $\Phi > \Phi_g$ , a plasticidade da suspensão é significativa e a taxa para que um “clusters” formado se desintegre é relativamente muito baixa [26].

#### **2.5.5. Efeito da Concentração de Sólidos**

A viscosidade de uma suspensão é fortemente dependente do teor de sólidos presentes. Estudos mostram que em concentração de sólidos onde a distância média de separação das partículas tende a zero, a fluidez da suspensão se torna impossível.

Outros fatores que influenciam também a viscosidade é o tamanho e a distribuição de partículas.

Quando a concentração de sólidos é elevada, as magnitudes das forças interparticulares se tornam importantes para o controle da reologia [26].

### **2.6 - Processos de Conformação por Coagulação Direta de Suspensões Cerâmicas (Direct Coagulation Casting-DCC).**

O processo de Conformação por Coagulação Direta (CD) oferece a oportunidade de se produzir componentes com formatos complexos com elevada resistência mecânica a um baixo custo.

O processo baseia-se na estabilização de suspensões cerâmicas e na suas desestabilizações, através de reações controladas. Essas reações têm por objetivo a criação de sais solúveis (aumento da força iônica do meio) e/ou mudança do pH da suspensão para próximo do ponto isoeletrônico.

Quando se utiliza de suspensões com elevada concentração de sólidos, a desestabilização leva a suspensão a coagular. Assim passamos de um líquido viscoso para um material compacto homogêneo e com propriedades visco-elásticas.

Os princípios do processo de Conformação por Coagulação Direta (CD) estão intimamente ligados com o controle das forças atuantes entre as partículas. A estabilização da suspensão depende eminentemente da otimização das forças repulsivas entre as partículas do pó cerâmico em suspensão (barbotina) e é controlada ou modificada pela adição de dispersantes orgânicos e inorgânicos.

Já o controle da desestabilização dessa suspensão irá depender da anulação de tais forças repulsivas [27-30].

## **2.7 - Modelos de Empacotamento de Partículas**

O estudo do empacotamento de partículas pode ser definido como o problema da correta seleção da proporção e do tamanho adequado de materiais particulados, de forma que os vazios maiores sejam preenchidos por partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente. Em 1892 Féret publicou o primeiro tratado sobre o empacotamento de partículas em concreto, onde apresentou a possibilidade da seleção de tipos adequados de agregados e a relação entre a porosidade do material quando no estado endurecido e sua resistência à compressão, quando submetidos ao processo de cura normal (cura úmida). Segundo a equação apresentada, a resistência máxima é obtida quando a porosidade inicial da matriz é mínima, isto é, a densidade de empacotamento é máxima. Desde então, alguns modelos de empacotamento têm sido propostos como ferramentas para calcular a densidade de empacotamento das partículas e, assim, otimizar misturas granulares de concretos. Os estudos teóricos e

experimentais relacionados ao empacotamento de partículas resultaram de duas abordagens básicas: uma discreta, que considera as partículas individualmente (modelo de Furnas) e outra contínua, que trata as partículas como distribuições contínuas (modelo de Andreasen, equação B).

$$CPFT(\%) = 100 \left( \frac{D^{\log r} - D_S^{\log r}}{D_L^{\log r} - D_S^{\log r}} \right) \quad (A)$$

$$CPFT(\%) = 100 \left( \frac{D}{D_L} \right)^q \quad (B)$$

onde *CPFT* é a porcentagem volumétrica de partículas menores do que o diâmetro *D*, *D<sub>L</sub>* é o diâmetro da maior partícula, *D<sub>S</sub>* é o diâmetro da menor partícula, *r* é a razão entre o volume de partículas retido entre duas malhas de peneiras consecutivas e *q* é o módulo ou coeficiente de distribuição. Recentemente, após uma extensa análise comparativa entre os modelos de Furnas e Andreasen, algumas considerações foram feitas, ficando provado que ambos os modelos convergem matematicamente para uma mesma equação (equação C). Normalmente conhecida como modelo de Alfred, esta é um aperfeiçoamento dos modelos anteriores e mostra que, na realidade, os modelos de Furnas e de Andreasen podem ser visualizados como duas formas distintas de se expressar a mesma coisa. Além de introduzir o conceito do tamanho mínimo de partículas (*D<sub>S</sub>*) na equação de Andreasen, envolve também uma revisão matemática do modelo de Furnas estabelecendo um limite real na distribuição ao considerar que a mesma não terá partículas com diâmetro menor do que um determinado valor *D<sub>S</sub>*.

$$CPFT(\%) = 100 \left( \frac{D^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \right) \quad (C)$$

Por meio de simulações computacionais foi verificado que valores de *q* menores ou iguais a 0,37 podem favorecer o empacotamento máximo para distribuições infinitamente amplas, enquanto que para valores acima de

0,37, sempre haverá uma porosidade residual. Para uma mistura apresentar boa capacidade de escoamento, o valor do coeficiente de distribuição deve ser menor que 0,30; assim, a consideração de  $q$  com valores próximos a 0,30 favorecem a produção de concretos adensados sob vibração, enquanto que valores menores que 0,25 resultam em misturas auto-adensável. O efeito da redução do valor do coeficiente de distribuição se dá no aumento da quantidade de finos, que facilita o movimento entre partículas diminuindo o impedimento hidrodinâmico e o atrito entre as mesmas. Existem diferenças consideráveis entre os modelos apresentados anteriormente. Comparando-se as densidades obtidas experimentalmente a partir desses modelos, a eficiência de empacotamento resultante das diversas distribuições de máxima densidade é dada conforme a seqüência: Alfred > Andreasen > Furnas. [31]

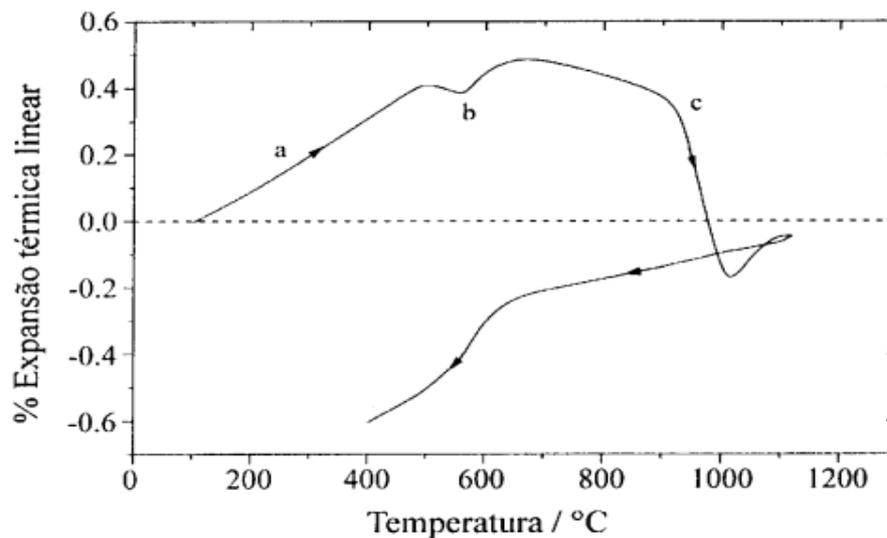
## 2.8. Expansão Térmica Linear

A expansão térmica depende da natureza da ligação entre os átomos (quanto mais forte for a ligação menor será a expansão) e do seu arranjo espacial, isto é, da estrutura cristalina [29]. Cada tipo de cristal tem um comportamento próprio e a expansão depende da direção cristalográfica, exceto nos cristais com simetria cúbica onde a expansão é isotrópica, por serem isométricos. Isso quer dizer que, nos cristais cúbicos o coeficiente de expansão ao longo dos diferentes eixos cristalinos é igual, e as mudanças nas dimensões com a temperatura são simétricas. Em cristais anisométricos (não cúbicos), que é o caso da grande maioria dos materiais cerâmicos, a expansão térmica varia com a orientação cristalográfica. Por isso não se pode apresentar o coeficiente de expansão térmica de um cristal anisométrico sem mencionar a direção cristalográfica a que ele se refere. Essa variação da expansão com a orientação cristalográfica, via de regra, tende a diminuir com o aumento da temperatura [33].

As curvas de expansão térmica podem ser subdivididas em três segmentos: aquecimento, patamar e resfriamento. Durante o aquecimento a peça geralmente se expande no início e, a partir de certa temperatura, retrai

devido ao amolecimento. Na figura 17, a região identificada pela letra “a” representa a expansão ocorrida como conseqüência da expansão individual de todas as partículas que constituem o corpo verde. Na região “b” pode-se notar a inversão do quartzo  $\alpha$  para  $\beta$ . Entre “b” e “c” ocorre a perda de hidroxilas (OH) do material argiloso o que resulta em uma ligeira retração. Em “c” a amostra está parcialmente fundida e o líquido proveniente dessa fusão escoou para os interstícios entre as partículas mais refratárias, que não se fundiram, e, por força de capilaridade, provoca a aproximação dessas partículas o que resulta em uma retração bastante significativa. Quanto maior for a quantidade de material que se fundiu e menor for a viscosidade do líquido formado, maior será a retração [33].

Durante o resfriamento as reações químicas praticamente cessam, com exceção das transformações polimórficas, e a peça diminui de tamanho. Para se levantar as variações dimensionais da peça durante a queima é usual que se faça duas dilatométricas: uma da peça crua e outra da peça queimada [32]. A dilatométrica da peça crua é denominada irreversível (ETI), pois, como mostra a figura 17, se registrarmos o comportamento da peça durante o aquecimento e resfriamento a curva obtida não percorrerá o mesmo caminho que no aquecimento. Isto se deve ao fato de que as reações ocorridas mudaram as fases presentes e conseqüentemente o material sendo resfriado não é mais o mesmo que foi aquecido.

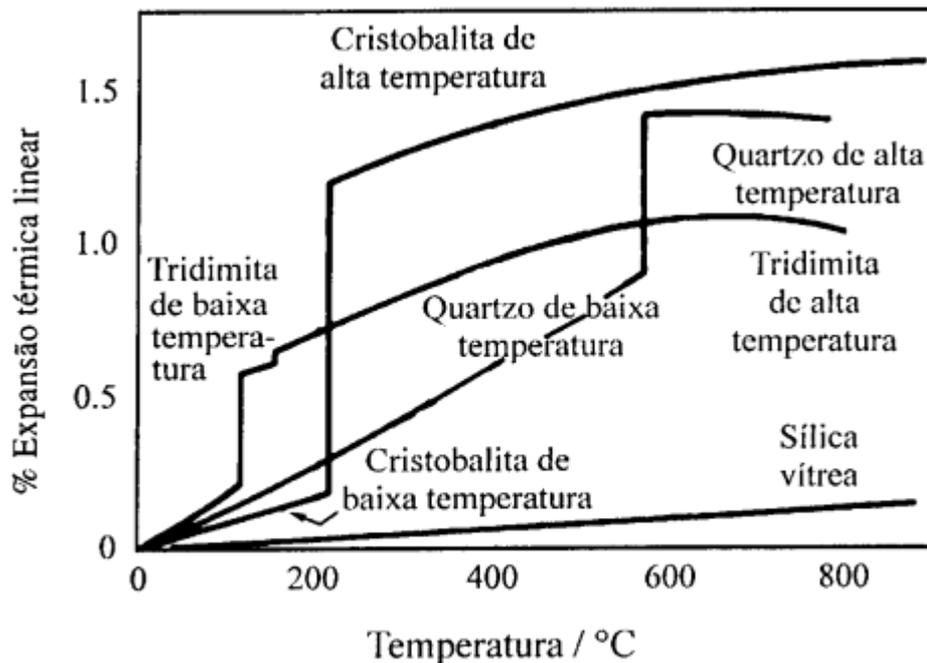


**Figura 17** – Curva de Expansão Térmica: Aquecimento e Resfriamento [32]

A dilatometria da peça já queimada é denominada reversível (ETR), pois neste caso a curva dilatométrica do resfriamento geralmente está muito próxima da correspondente ao aquecimento [33].

A expansão térmica de materiais polifásicos é consequência da expansão de cada uma das fases presentes, da proporção entre elas e da microestrutura (distribuição das fases, porosidade, microtrincas, anisotropia). Assim o coeficiente de expansão é a somatória dos produtos dos coeficientes de expansão de cada fase presente e sua fração volumétrica, somado aos efeitos de microestrutura [33].

Na figura 18 é possível observar-se o comportamento na expansão térmica de algumas das fases polimórficas da sílica.



**Figura 18** – Expansão Térmica de algumas das fases polimórficas da Sílica [32]

Observa-se pela figura 18 que com o aumento da temperatura  $\alpha$ -quartzo se transforma em  $\beta$ -quartzo (estável acima de  $870^{\circ}\text{C}$ ), que se transforma posteriormente em  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\beta'$ -tridimita (estável entre  $870^{\circ}\text{C}$  a  $1470^{\circ}\text{C}$ ) e que por fim se transforma em  $\alpha$  e  $\beta$ -cristobalita (estável entre  $1470^{\circ}\text{C}$  a  $1723^{\circ}\text{C}$ ) essa última sua temperatura de fusão. Inversões associadas entre  $\alpha$ - para  $\beta$ -quartzo ou  $\alpha$ - para  $\beta$ -cristobalita que são acompanhadas de pequenas mudanças nas estruturas, são rápidas, enquanto que a inversão de quartzo para tridimita é lenta, visto que envolve uma maior mudança na estrutura cristalina [33-35].

Observa-se pelo gráfico uma rápida variação no volume de massas de cristobalita a partir de aproximadamente  $200^{\circ}\text{C}$ , ocorrendo, no entanto uma variação mais branda para o quartzo e a tridimita. Devido a esse fato, fornos que são construídos a partir de tijolos de sílica devem ser aquecidos e resfriados com extremo cuidado na faixa de temperatura onde essas inversões ocorrem, ou seja, abaixo de  $600^{\circ}\text{C}$ . A elevadas temperaturas formam-se coeficientes de expansão extremamente baixos. Tijolos de sílica apresentam

coeficiente de expansão próximo de zero em temperaturas acima de 600°C [34].

Assim a análise da expansão térmica permite avaliar as mudanças microestruturais ocorridas, pois permite avaliar em tempo real as variações das transformações em termos das variações dimensionais que ocorrem em uma amostra submetida a um ciclo térmico [32].



### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Materiais e Equipamentos

•  $\alpha$ -Quartzo nas seguintes granulometrias (mesh ou micrômetros): #200 ( $d_{50}= 13\mu\text{m}$ ), #325 ( $d_{50}= 7\mu\text{m}$ ) e #500 ( $d_{50}= 4\mu\text{m}$ ).

- $\alpha$ -Cristobalita #500 ( $d_{50}= 10\mu\text{m}$ ).
- $\alpha$ -Cristobalita #500 moída por 24 horas em um recipiente de plástico contendo bolas de aluminas.

- Uma mistura denominada sílica “mix” contendo 52% de quartzo #200, 32% de quartzo #325 e 16% de quartzo #500 ( $d_{50}= 7\mu\text{m}$ ).

- Sílica Vítreá ( $d_{50}= 30\mu\text{m}$ ).

- Ácido Acético P.A (Pureza Analítica), fórmula química ( $\text{H}_3\text{CCOOH}$ ) e peso molecular 60,05 g/mol, fornecido pela empresa Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda. Sendo um reagente químico que necessita de proteção individual para seu manuseio (mediante as concentrações a serem adotadas em uso).

- Acetato de Sódio Anidro, fórmula química  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e peso molecular 82,03 g/mol, fornecido pela empresa Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda. Sendo um reagente químico classificado como não perigoso.

- Ácido Cítrico Anidro fórmula química  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  e peso molecular 192,13 g/mol, fornecido pela empresa Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda. Sendo um reagente químico classificado como não perigoso.

- Citrato de Sódio Dihidratado, fórmula química  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e peso molecular 294,10 g/mol, fornecido pela empresa Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda. Sendo um reagente químico classificado como não perigoso.

- Cloreto de Potássio, fórmula química  $\text{KCl}$  e peso molecular 77,55 g/mol, fornecido pela empresa Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda. Sendo um reagente químico classificado como não perigoso.

- Hidróxido de Potássio, fórmula química  $\text{KOH}$  e peso molecular 56,11 g/mol, fornecido pela empresa Labsynth Produtos para Laboratório Ltda. Sendo

um reagente químico que necessita de proteção individual para seu manuseio (mediante as concentrações a serem adotadas em uso).

- Ácido Clorídrico, fórmula química HCl e peso molecular 36,46 g/mol, fornecido pela empresa Labsynth Produtos para Laboratório Ltda. Sendo necessário o uso de equipamentos de segurança, pois causa irritabilidade nas vias respiratórias e pode levar a queimaduras graves quando em contato com a pele.

- Carboximetilcelulose (forma sódica), fórmula química  $C_8H_{15}NaO_8$ , peso molecular 212,19 g/mol, fabricada pela empresa Vetta Química. Sendo um reagente químico classificado como não perigoso.

### **Defloculantes**

- Darvan-C (Polimetacrilato de Amônio), fornecido pela Quanti-Q, sendo um reagente químico classificado como não perigoso para manuseamento.

- Tripolifosfato de Sódio, fórmula química  $Na_5P_3O_{10}$  e peso molecular 367,86 g/mol, fornecido pela empresa Aldrich Química do Brasil. Sendo um reagente químico classificado como não perigoso para manuseamento.

- Glenium 51 fornecido pela empresa Basf, sendo considerado um reagente não perigoso para manuseamento.

### **Equipamentos**

- pHmetro Quimis-Indústria de Equipamentos Científicos - Modelo Comp 06

- Forno para Queima-Fornos Maitec®

- Sedígrafo-Micromeritics®-Particle Analyser 5000-D

- Ultrassom Gehaka® GU-2000

- Viscosímetro Rotacional Brookfield® RV-3100

- Agitador Mecânico

- Analisador de Área Superficial e Porosidade- ASAP 2020 Micromeritics®

- Zeta Meter-ZetaPlus-Brookshaven® Instruments Corporation

## **3.2-Métodos**

### **3.2.1. Medições do Potencial Zeta pelo equipamento Zeta Meter (Determinação do Ponto Isoelétrico da Sílica)**

Na dupla Camada Elétrica (DCE), o único potencial que pode ser medido experimentalmente é o potencial zeta, isto é, o potencial medido no plano de cisalhamento entre a partícula e a solução, quando os dois estão em movimento relativo, na presença de um campo elétrico. Este deslocamento diferencial das partículas da DCE leva ao aparecimento de um potencial eletrocinético.

O potencial zeta é um indicador útil da densidade de carga efetiva em cada partícula e pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. Quanto maior o potencial zeta é mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas com cargas iguais se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação. A medida do potencial zeta é com frequência a chave para se compreender processos de dispersão e agregação de partículas [4-5].

A metodologia para determinação do potencial zeta consiste em se pesar 0,05 gramas da amostra em análise e adiciona-la em 50mL de uma solução de KCl (eletrólito suporte) com concentração de 0,02mol/L. A amostra é então levada a uma sonda de ultrassom por cinco minutos para se eliminar qualquer aglomerado presente. Por fim a amostra é então diluída em um balão de um litro com água destilada. As mili-voltagens do potencial zeta são medidas a partir da variação do potencial zeta das amostras para regiões ácidas e básicas, utilizando-se do HCl e KOH, respectivamente com concentração de 0,01mol/L para variação do pH do meio. Um gráfico é então gerado onde observa-se a variação da mili-voltagem do potencial zeta pela variação do pH. Uma região de extrema importância desse gráfico é aquela onde o potencial zeta se torna zero mediante a um pH, local, esse denominado como ponto isoelétrico.

Foram analisadas em um medidor de potencial zeta as massas refratária de sílica: quartzo mesh 500,325 e 200, cristobalita mesh 500, uma amostra denominada “sílica mix” contendo 52% de quartzo mesh 200, 32% quartzo mesh 325 e 16% quartzo mesh 500,sílica vítrea mesh 325 e mesh 100 e por último uma amostra de cristobalita mesh 500 previamente moída por 24 horas.

### **3.2.2. Densidade de empacotamento (DE) - ASTM B 527**

A DE é uma medida do empacotamento máximo que um conjunto de partículas pode atingir apenas pelo seu rearranjo, sem aplicação de pressão. O princípio da técnica é compactar uma massa fixa do material em uma proveta, por meio de vibração e/ou batimentos, e medir seu volume final. Nesse trabalho foi utilizada uma proveta com capacidade de 250 mL, com subdivisões de 2 mL. O empacotamento se deu pelo batimento repetido de 50 vezes.

O objetivo dessa medida é utilizar-se de granulometrias diferentes de sílica e através desses valores obter-se a densidade de empacotamento de cada uma e assim calcular a melhor eficiência de empacotamento para massas de sílica utilizadas [13].

As três amostras de sílica com granulometrias diferentes foram analisadas por esse método.

Os resultados são mostrados abaixo:

#### **Sílica Mesh 200**

Massa de Sílica:  $M_1=99,99\text{g}$

Volume Ocupado após a compactação (50 batidas):  $V_1=95\text{mL}$

Densidade 1 =  $m/v = 99,99\text{g}/95\text{mL} = 1,052\text{g/mL}$

Massa de Sílica:  $M_2= 99,98\text{g}$

Volume Ocupado após a compactação (50 batidas):  $V_2=95\text{mL}$

Densidade 2 =  $m/v = 99,98\text{g}/95\text{mL} = 1,052\text{g/mL}$

Massa de Sílica:  $M_3= 100,00\text{g}$

Volume Ocupado após a compactação (50 batidas):  $V_2=96\text{mL}$

Densidade 3=  $m/v= 100,00\text{g}/96\text{mL} = 1,041\text{g/mL}$

**Densidade Média= 1,048g/mL**

**Sílica Mesh 325**

Massa de Sílica: M1=99,98g

Volume Ocupado após a compactação (50 batidas): V1=98mL

Densidade 1 =  $m/v = 99,98g/98mL = 1,020g/mL$

Massa de Sílica: M2= 99,98g

Volume Ocupado após a compactação (50 batidas): V2=98mL

Densidade 2 =  $m/v = 99,98g/98mL = 1,020g/mL$

Massa de Sílica: M3= 99,99g

Volume Ocupado após a compactação (50 batidas): V2=98mL

Densidade 3=  $m/v = 100,00/96 = 1,020g/mL$

**Densidade Média= 1,020g/mL**

**Sílica Mesh 500**

Massa de Sílica: M1=100g

Volume Ocupado após a compactação (50 batidas): V1=110mL

Densidade 1 =  $m/v = 100g/110mL = 0,909g/mL$

Massa de Sílica: M2= 99,97g

Volume Ocupado após a compactação (50 batidas): V2=110mL

Densidade 2 =  $m/v = 99,97g/110mL = 0,908g/mL$

Massa de Sílica: M3= 99,99g

Volume Ocupado após a compactação (50 batidas): V2=110mL

Densidade 3=  $m/v = 99,99g/110mL = 0,909g/mL$

**Densidade Média = 0,909g/mL**

A partir dos resultados apresentados, pode-se através de cálculos prever uma mistura das três granulometrias (200, 325 e 500) para se obter uma maior eficiência de empacotamento.

A eficiência de empacotamento pode ser calculada através da seguinte combinação de fórmulas e resultados:

$$\delta F_i = \delta b_i / \delta r_i \dots\dots\dots(12)$$

Onde:

$\delta F_i$ : Densidade de Eficiência de Empacotamento

$\delta b_i$ : Densidade de Batimento do Componente

$\delta r$ : Densidade Real do Componente =  $2,65 \text{ g/cm}^3$  (densidade real do quartzo- $\alpha$ )

Para a granulometria 200 mesh:

$$\begin{aligned}\delta F_{200} &= \delta b_{200} / \delta r_{\text{quartzo}} \\ &= 1,048 / 2,65 = 0,395\end{aligned}$$

Para a granulometria 325 mesh

$$\begin{aligned}\delta F_{325} &= \delta b_{325} / \delta r_{\text{quartzo}} \\ &= 1,020 / 2,65 = 0,384\end{aligned}$$

Para a granulometria 500 mesh

$$\begin{aligned}\delta F_{500} &= \delta b_{500} / \delta r_{\text{quartzo}} \\ &= 0,909 / 2,65 = 0,343\end{aligned}$$

A partir dos valores obtidos acima é possível realizar-se o Cálculo da Contribuição volumétrica de cada granulometria a fim de se obter a maior eficiência de empacotamento:

$$\mathbf{W \# 200} \text{ (Contribuição da granulometria 200 mesh)} = \delta F_{200} \cdot \delta b_{200} = 0,395 \cdot 1,048 = \mathbf{0,411}$$

$$\mathbf{W \#325} \text{ (Contribuição da granulometria 325 mesh)} = (1 - \delta F_{325}) \cdot \delta F_{200} \cdot \delta b_{200} = (1 - 0,384) \cdot 0,395 \cdot 1,048 = \mathbf{0,253}$$

$$\mathbf{W \#500} \text{ (Contribuição da granulometria 500 mesh)} = (1 - \delta F_{325}) \cdot (1 - \delta F_{200}) \cdot (\delta F_{500} \cdot \delta b_{500}) = (1 - 0,384) \cdot (1 - 0,395) \cdot (0,343) \cdot (0,909) = \mathbf{0,116}$$

Somando-se a contribuição de cada granulometria, podemos obter o peso total das contribuições (WT)

$$WT = 0,411 + 0,253 + 0,116 = 0,78$$

Assim a contribuição de cada granulometria para um maior eficiência de empacotamento da massa de quartzo será:

$$\% \#200 = (W \#200 / WT) \cdot 100 = (0,411 / 0,78) \cdot 100 = 52\%$$

$$\% \#325 = (W \#325 / WT) \cdot 100 = (0,253 / 0,78) \cdot 100 = 32\%$$

$$\% \#500 = (W \#500 / WT) \cdot 100 = (0,116 / 0,78) \cdot 100 = 16\%$$

Uma maior eficiência de empacotamento irá resultar em peças cerâmicas com melhores propriedades mecânicas.

### **3.2.3. Soluções-Tampão**

Uma solução-tampão consiste em um par ácido fraco/base conjugada que resiste a variações no pH quando pequenas quantidades de ácido ou base são adicionadas ou quando ocorre diluição. Os tampões são utilizados todas as vezes que é necessário manter o pH de uma solução/suspensão em um nível constante e pré-determinado [21].

Assim, uma solução-tampão de ácido acético (um ácido fraco) com sua base conjugada (acetato de sódio) foi produzida. O pH utilizado dessa solução-tampão foi de 2,0. Esse valor foi escolhido pelo fato de ser um pH perto do ponto isoeletrônico da sílica (quartzo/cristobalita).

É importante ressaltar que cada solução-tampão apresenta uma faixa útil de trabalho. No caso da solução-tampão de ácido acético e acetato de sódio esse valor encontra-se entre 3,0 e 5,0. [21]

Por fim a utilização da solução-tampão de ácido acético e acetato de sódio com valor de pH 2,0 teve como objetivo trazer o pH da sílica em água, que se encontra entre valores de 5,5-6,0 para valores próximos ao da solução-tampão. Este coincide de forma pré planejada ao pH do ponto isoeletrônico da massa refratária, segundo a literatura[6]. Ao atingir o pH da solução-tampão ou mesmo um pH próximo ao da solução-tampão a tendência da sílica é iniciar seu processo de coagulação, visto que, encontra-se em um pH próximo do ponto isoeletrônico.

Visando a utilização de uma solução-tampão menos agressiva, ou seja, com uma menor periculosidade no ambiente de trabalho, optou-se como uma alternativa, a solução-tampão constituída pelo ácido cítrico e sua base conjugada (citrato de sódio). O pH utilizado dessa solução-tampão também foi de 2,0, pelos mesmos motivos apresentados na solução-tampão formada pelo ácido acético e o acetato de sódio.

Por fim em um último estágio foi testado apenas uma solução de ácido cítrico com o objetivo de trazer de forma gradual o pH das suspensões e sílica para valores próximos de pH igual a 2,0.

#### **3.2.4. Curvas de Defloculação**

Em virtude das elevadas energias superficiais que apresentam os pós cerâmicos quando em meio líquido, as forças de Van der Waals atuam no sentido da desestabilização das suspensões, pela formação de aglomerados. Com o intuito de eliminar esses efeitos, são utilizados os defloculantes que, neutralizam essa reatividade das partículas [8].

Em laboratórios, a eficiência dos defloculantes é comumente investigada através das curvas de defloculação que, objetivam determinar a menor quantidade de defloculante para conduzir as suspensões a seus menores valores de viscosidade aparente [8].

Foram levantadas curvas de defloculação com três defloculantes; tripolifosfato de sódio, Darvan-C e Glenium-51. O objetivo principal foi determinar a concentração ideal de cada defloculante para as diferentes massas refratárias de sílica utilizadas a fim de se obter no final do processo a maximização do teor de sólidos das massas empregadas.

A metodologia consistiu em utilizar-se de 560 gramas de massa de sílica (quartzo, cristobalita e sílica vítrea) e adicionar em 240 mL de água destilada. A suspensão gerada foi analisada em um viscosímetro rotacional da Brookfield®. As viscosidades aparentes foram medidas e seus valores colocados em um gráfico mediante adições sucessivas do defloculante em estudo.

Foram testadas para as curvas de defloculação as massas refratárias de sílica: quartzo mesh 500,325 e 200, cristobalita mesh 500 ,uma amostra denominada “sílica mix” contendo 52% de quartzo mesh 200, 32% quartzo mesh 325 e 16% quartzo mesh 500 e por último uma amostra de sílica vítrea mesh 325.

### **3.2.5. Sedígrafo-Determinação da Distribuição do Tamanho de Partículas**

A análise granulométrica de partículas sólidas compreende a determinação do tamanho das mesmas, bem como da frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho [8].

Existem diversas técnicas de análise granulométrica, que se aplicam a faixas granulométricas bem definidas. A escolha da técnica adequada para se efetuar a análise granulométrica de um determinado material vai depender do tamanho das partículas ali presentes. As partículas podem ter várias formas, que influenciam determinadas propriedades, tais como fluidez, empacotamento e interação com fluidos. Dessa forma a análise granulométrica é de suma importância no comportamento reológico que a massa refratária em estudo irá apresentar [8].

Foram analisadas em um sedígrafo as massas refratária de sílica: quartzo mesh 500, 325 e 200, cristobalita mesh 500 e uma amostra denominada “sílica mix” contendo 52% de quartzo mesh 200, 32% quartzo mesh 325 e 16% quartzo mesh 500, sílica vítrea mesh 325 e 100 e por último uma amostra de cristobalita mesh 500 previamente moída por 24 horas.

### **3.2.6. Análise da Área Superficial Específica**

Um dos objetivos desse trabalho é verificar o comportamento do potencial zeta mediante a variações no pH das suspensões de sílica e poder prever, dessa forma com mais clareza, o comportamento reológico de cada uma delas. Dessa forma a área superficial específica está intimamente ligada ao armazenamento de cargas elétricas pelas partículas, ou seja, a uma densidade de cargas superficiais que, por sua vez apresentam um papel determinante nos valores apresentados de potenciais zeta. Assim fica evidente a necessidade em se determinar as respectivas áreas superficiais específicas de cada amostra em análise.

A metodologia utilizada consistiu na técnica B.E.T. (Braunner, Emmett e Teller) sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 mL/minuto. As condições

de pré-tratamento foram de 50°C por três horas sob vácuo, a fim de se eliminar qualquer umidade residual presente nas amostras.

Foram analisadas em um analisador de área superficial as massas refratária de sílica: quartzo mesh 500,325 e 200, cristobalita mesh 500 e uma amostra denominada “sílica mix” contendo 52% de quartzo mesh 200, 32% quartzo mesh 325 e 16% quartzo mesh 500,sílica vítrea mesh 325 e 100 e por último uma amostra de cristobalita mesh 500 previamente moída por 24 horas.

### **3.2.7. Curvas de Dilatometrias para os Polimorfos da Sílica**

As curvas de dilatométrica forneceram as mudanças estruturais ocorridas para cada uma das amostras e a partir delas poder se optar pela melhor amostra a ser utilizada, visando uma expansão térmica intermediária ( $\sim\Delta V$  1,2%) visto que seu emprego inicial será em massas refratárias para uso odontológico.

Foram analisadas em um dilatômetro as massas refratárias de sílica: quartzo mesh 500, 325 e 200, cristobalita mesh 500, uma amostra denominada “sílica mix” contendo 52% de quartzo mesh 200, 32% quartzo mesh 325 e 16% quartzo mesh 500 e por fim uma amostra comercial de revestimento denominada Nanovest®, com o objetivo de se poder comparar amostras em testes com amostras já inseridas no mercado.

#### 4. Resultados e Discussões

##### 4.1-Determinação do Ponto Isoelétrico da Sílica e Análise do Comportamento do Potencial Zeta para diferentes Amostras de Sílica.

Foram analisadas em um medidor de potencial zeta um total de oito amostras de sílica (quartzo, cristobalita e sílica vítrea) com granulometrias diferentes. O gráfico da figura 19 mostra o comportamento do potencial zeta dessas amostras variando com o pH. Fica claro através desse gráfico que, embora as amostras apresentem um comportamento diferente para o potencial zeta, todas possuem uma faixa de pH para o ponto isoelétrico bastante similar, ou seja, para valores da mili-voltagem igual a zero, as amostras apresentam um faixa de pH que fica entre 2,2 e 2,4, caracterizando-se assim a faixa de pH do ponto isoelétrico da sílica.

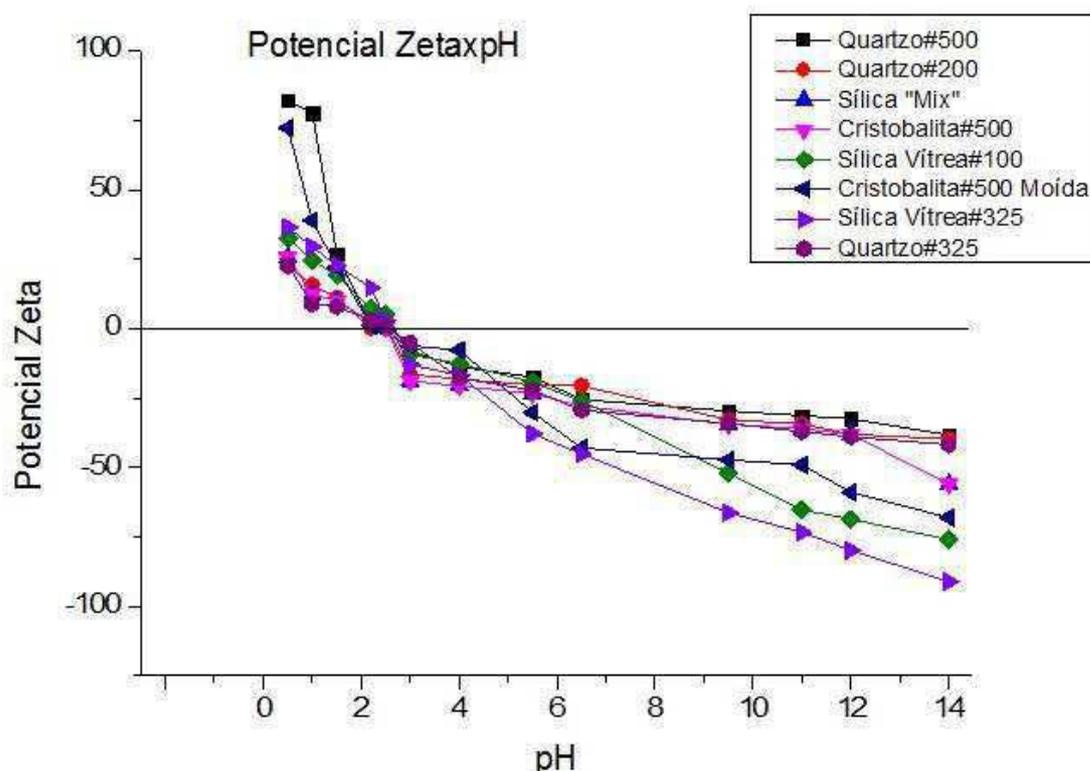


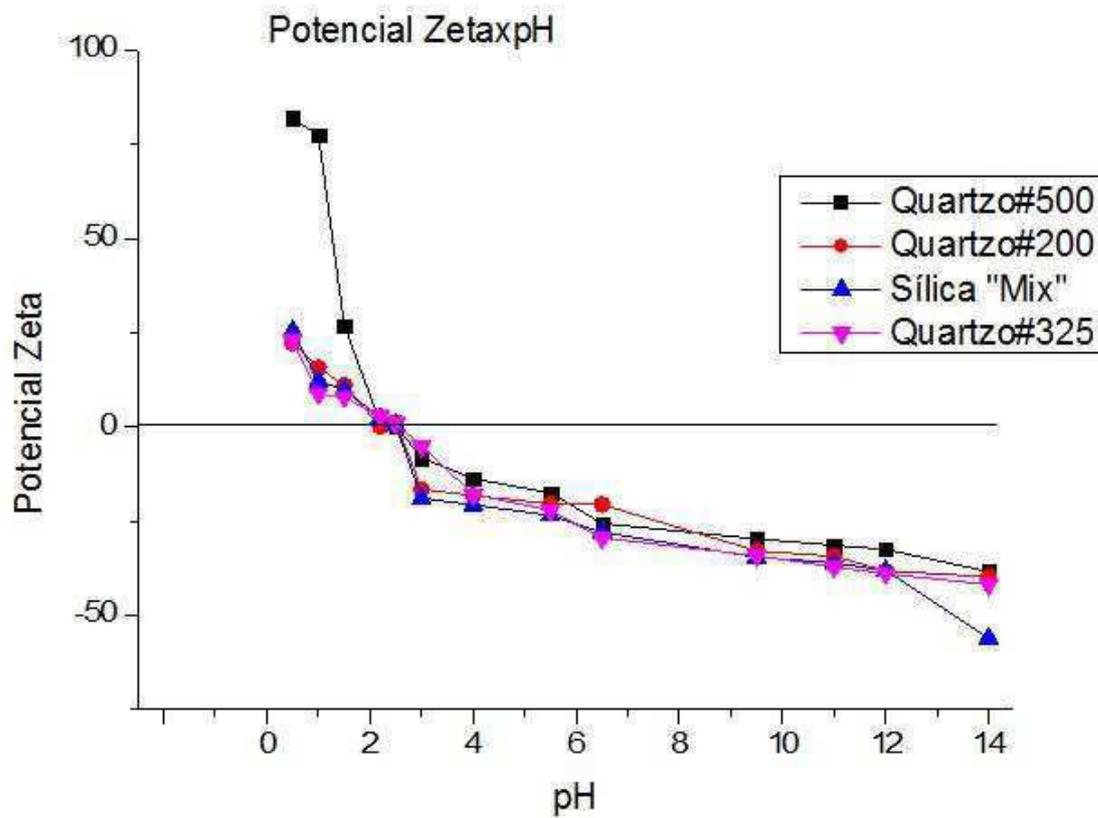
Figura 19 – Variação do Potencial Zeta para polimorfos da Sílica

Através de uma análise mais minuciosa dos gráficos apresentados acima, pode-se chegar a conclusões importantes para prever o comportamento de massas refratárias cerâmicas em empregos futuros de fundição.

Pelo gráfico apresentado na figura 20, fica evidente que quanto maior a área superficial específica da amostra, como é o caso do quartzo#500 maior é o valor do potencial zeta apresentado para a região de pH inferior ao do ponto isoelétrico da sílica. Para valores de pH acima do ponto isoelétrico o comportamento das amostras citadas é bastante similar. A Tabela 4 mostra as análises da área superficial específica realizadas em um Analisador de Área superficial Específica modelo ASAP da Micromeritics® ajuda a compreender melhor a situação enunciada.

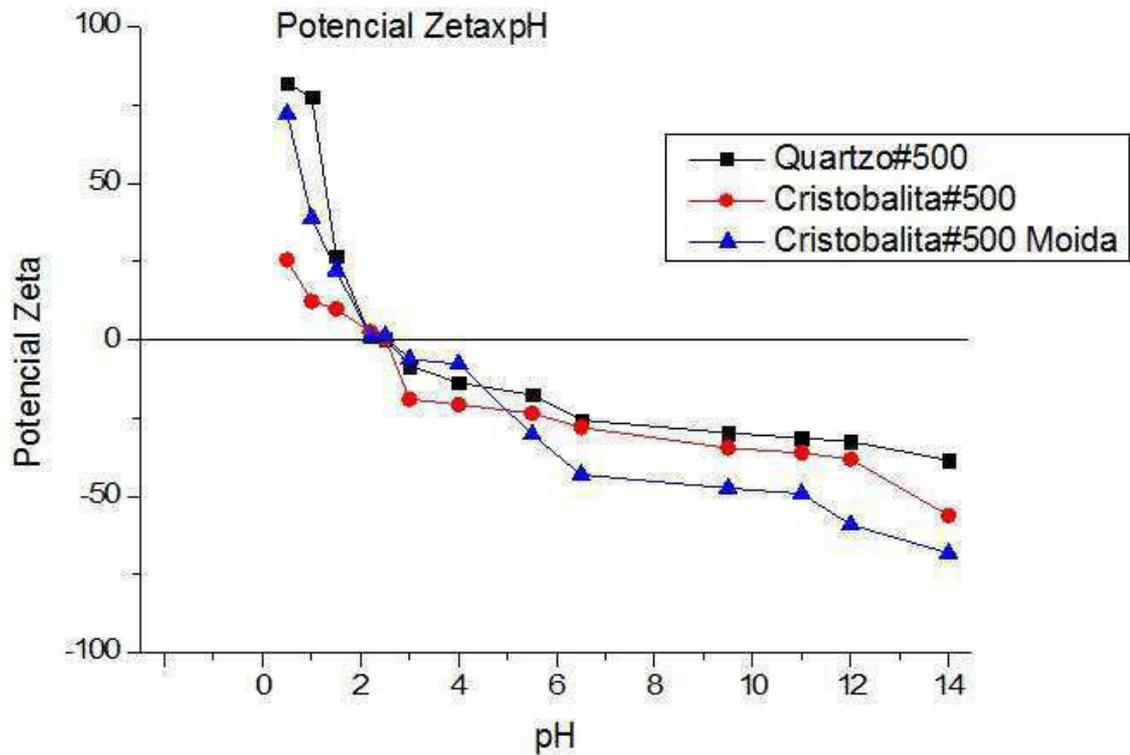
**Tabela 4 – Análise da Área Superficial Específica de Amostras de Sílica**

<b>Amostra</b>	<b>Gás</b>	<b>Área Sup. Específica</b>
<b>Quartzo #500</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>1,96650 m<sup>2</sup>/g</b>
<b>Quartzo #325</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>1,21950 m<sup>2</sup>/g</b>
<b>Quartzo #200</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>1,03330 m<sup>2</sup>/g</b>
<b>Cristobalita #500</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>1,43800 m<sup>2</sup>/g</b>
<b>Cristobalita Moida por 24horas</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>1,8925 m<sup>2</sup>/g</b>
<b>Sílica Vítreá #100</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>0,68450 m<sup>2</sup>/g</b>
<b>Sílica Vítreá #325</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>0,88945 m<sup>2</sup>/g</b>



**Figura 20** – Análise do Potencial Zeta para amostras de Quartzo e Sílica “Mix”

O mesmo comportamento é observado quando se compara amostras de cristobalita com quartzo. Através do gráfico da figura 21, pode-se observar que quando a cristobalita #500 é moída, ocorre um aumento na sua área superficial específica (ver tabela 4), esse aumento vai novamente provocar um aumento do potencial zeta para regiões abaixo do pH do ponto isoelétrico da sílica.



**Figura 21**– Variação do Potencial Zeta para Amostras de Quartzo e Cristobalita

Observa-se ainda pelo gráfico que, as amostras de cristobalita apresentam valores do potencial zeta mais negativos, acima do pH do ponto isoelétrico, quando comparados à amostra de quartzo #500. Uma possível explicação para isso está no fato que o  $\alpha$ -quartzo possui uma estrutura cristalina do tipo trigonal [8] que, apresenta uma menor quantidade de sítios vazios para serem hidroxilados. A  $\alpha$ -cristobalita por sua vez, apresenta uma estrutura cristalina tetragonal [8] com maior quantidade de sítios vazios passíveis de serem hidroxilados, propiciando que as amostras de cristobalita apresentem uma tendência a adquirir uma densidade de cargas mais negativa, o que leva a um potencial zeta mais negativo.

Um fato a ser considerado é que para valores de pH acima do ponto isoelétrico não ocorre a mesma variação do potencial zeta como ocorre para valores abaixo do ponto isoelétrico, ou seja, essa variação é menor. Para

melhor entender esse ponto deve-se compreender a química da sílica em água, as reações abaixo ajudam esse entendimento [36]:

A reação da dissolução da sílica em água é dada pela reação 13:



Existem dois tipos de hidratação da sílica em equilíbrio com a água:

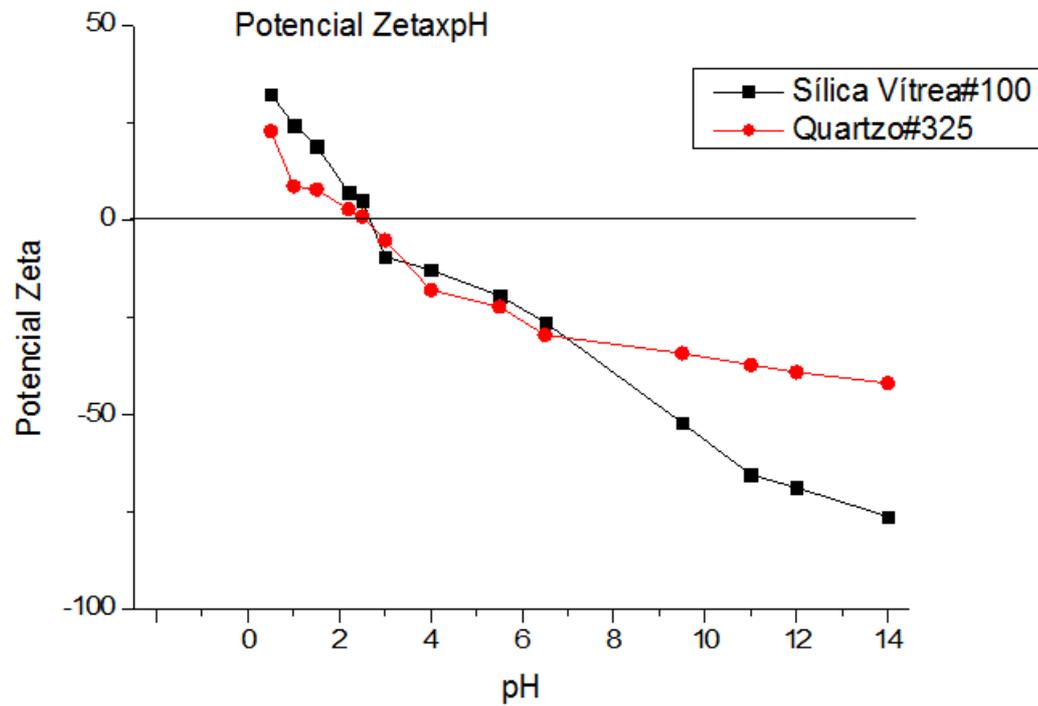
- Formação de grupos  $\text{OH}^-$  na superfície da sílica ( $\text{SiO}_2$ )
- Adsorção de moléculas de água na superfície da sílica através de ligações de hidrogênio.

As espécies  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  apresentam caráter levemente ácido e se dissociam em pHs acima do pH do ponto isoelétrico. Isto é mostrado esquematicamente na reação 14:

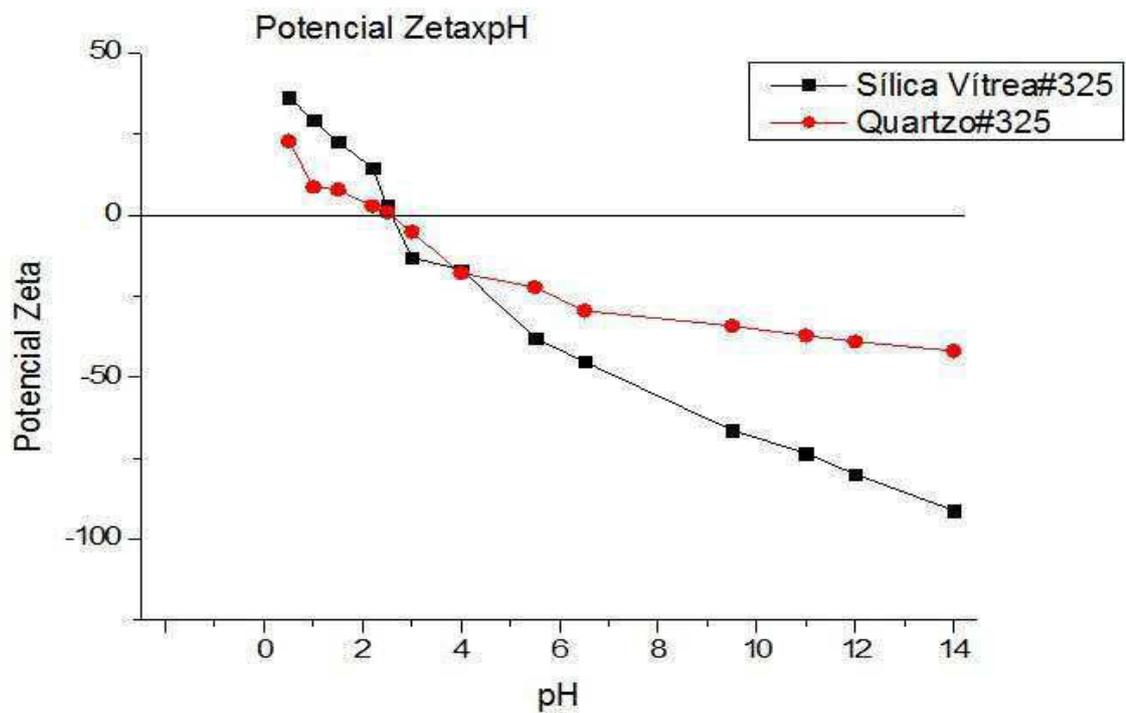


A reação 14 mostra a formação de um tampão pois para cada mol de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) dissolvida ocorre a formação de um mol de  $\text{H}^+$ . Esse fato explica o porquê do potencial zeta não apresentar mudanças consideráveis em pHs acima do ponto isoelétrico. Amostras de cristobalita irão apresentar uma capacidade de tamponamento menor, devido a sua menor atividade em água e conseqüentemente vai apresentar um maior valor de potencial zeta em pH acima do ponto isoelétrico.

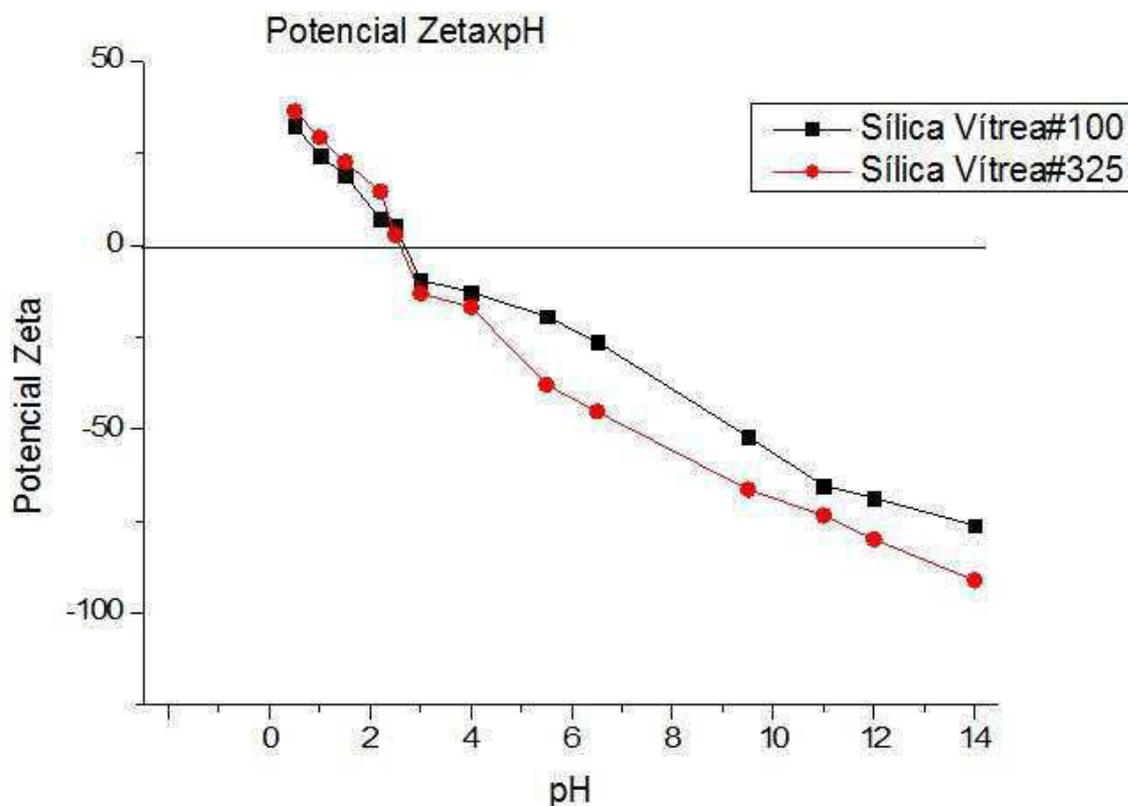
Por sua vez o estudo envolvendo amostras de sílica vítrea mostrou um comportamento totalmente diferente do apresentado para amostras de sílica cristalina, isto é, a variação do potencial zeta não acompanha os valores da área superficial específica para valores de pH menores do que o do ponto isoelétrico. Isso fica mais bem evidenciado através dos gráficos das figuras 22, 23 e 24 abaixo.



**Figura 22** – Variação do Potencial Zeta para Amostras de Quartzo#325 e Silica Vítrea#100



**Figura 23** - Variação do Potencial Zeta para Amostras de Quartzo#325 e Silica Vítrea#325



**Figura 24** – Variação do Potencial Zeta para Amostras de Sílica Vítreas#100 e Sílica Vítreas#325

A partir dos gráficos das figuras 22, 23 e 24 fica evidente que para valores abaixo do ponto isoelétrico as amostras de sílica vítrea, independente da sua superfície específica, apresentam praticamente o mesmo comportamento, com valor máximo de potencial zeta na faixa de +33mV. Este valor é maior que os valores apresentados para amostras de quartzo com área superficial de média para baixas. Por outro lado para valores do potencial zeta acima do ponto isoelétrico a sílica vítrea#325 apresenta uma área superficial específica 30% maior quando comparada à sílica vítrea#100. Isso mostra que essa diferença contribui para os elevados valores de potencial zeta para valores mais altos de pH. Baseado nesse fato, quanto maior a área superficial específica apresentada pela sílica vítrea maior será a concentração de espécies do tipo  $H_4SiO_4$ , o que leva a uma maior adsorção de grupos  $OH^-$ ,

umentando a carga negativa sobre a sílica vítrea, tornando o potencial zeta mais negativo.

Portanto, conclui-se que o comportamento da sílica vítrea é o inverso daquele apresentado pelas amostras de estrutura cristalina da sílica, ou seja, para a sílica vítrea quanto maior a área superficial específica, maior serão os valores negativos do potencial zeta para valores acima do ponto isoelétrico, enquanto que para valores abaixo do ponto isoelétrico o comportamento das duas amostras de sílica#100 e sílica#325 não se alterou.

#### **4.2-Soluções-Tampão Ácido Acético/Acetato de Sódio e Ácido Cítrico/Citrato de Sódio**

##### **Emprego da Solução-Tampão Ácido Acético/Acetato de Sódio**

Uma vez conhecido o valor do ponto isoelétrico da sílica e sua aparente independência de ser cristalina ou vítrea, o novo desafio a ser estudado foi de como trazer o pH da massa refratária para um pH próximo ao de seu ponto isoelétrico, a fim de se promover o início de processo de coagulação e posterior enrijecimento durante o processo de moldagem da massa. A forma adotada e de caráter inovador foi a de se optar pelo uso de uma solução-tampão. Os tampões tem a função de manter um sistema sob um pH desejado e previamente estipulado, sem que o mesmo apresente flutuações consideráveis em seus valores.

A primeira solução-tampão adotada foi aquela contendo como ácido fraco o ácido acético e sua base conjugada proveniente do sal acetato de sódio. A princípio foram produzidos 200 mL de uma solução de acetato de sódio de concentração 0,1mol/L. A essa solução de acetato de sódio foram introduzidos algumas gotas de ácido acético glacial com o acompanhamento de um pHmetro. As gotas foram adicionadas até a obtenção de um pH final igual a 2,3, valor esse o mais próximo possível do pH do ponto isoelétrico das diversas formas de sílica estudadas.

Foram então realizados testes com diferentes massas refratárias de sílica (quartzo e cristobalita) visando desenvolver a coagulação de cada massa após atingir o pH isoelétrico. Dessa forma as massas foram então vertidas (de

forma lenta) em uma quantidade fixa de solução-tampão e o pH final foi ajustado mediante o acréscimo de algumas gotas de solução-tampão.

Abaixo se encontra a Tabela 5 com as diferentes massas utilizadas, bem como a quantidade de solução-tampão utilizada, o pH final de cada amostra e a concentração de sólidos (em volume) para cada amostra.

**Tabela 5 – Comportamento das Diferentes Amostras de Sílica Testadas**

<b>Amostra</b>	<b>Quantidade (gramas)</b>	<b>Quantidade Sol. Tampão (mL)</b>	<b>pH Final</b>	<b>%Sólidos (Volume)</b>
Quartzo#500	40,11	8	2,5	65,3
Quartzo#325	40,03	8	2,4	65,3
Quartzo#200	40,11	10	2,1	60,2
Cristobalita#500	40,06	8	2,4	65,3
Sílica "Mix"	40,11	10	2,1	60,2

Verificou-se que uma pequena quantidade de solução-tampão foi suficiente para trazer o pH das massas refratárias para o pH desejado, do ponto isoelétrico e mantê-lo constante. A quantidade de solução-tampão variou de certa forma muito pouco de uma amostra para outra.

O tempo para completa coagulação para todas as amostras ficou em torno de 40 minutos.

A partir da completa coagulação iniciaram-se os procedimentos comuns a todo processo de fundição.

As amostras foram levadas para secagem e em sequência queima em um forno. O programa utilizado no forno segue na tabela 6 abaixo

**Tabela 6 – Programa utilizado para Queima das Amostras**

<b>Programa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa de Aquecimento</b>
1	0-100	3°C/minuto Mantendo a 20 minutos
2	100-300	3°C/minuto Mantendo a 30 minutos
3	300-580	3°C/minuto Mantendo a 30 minutos
4	580-900	5°C/minuto Mantendo a 100 minutos
5	900 até resfriar	-

O programa acima foi montado visando-se passar gradualmente pelas transformações polimórficas da sílica e também conhecer as propriedades físicas como dilatação e contração da mesma. Apenas a amostra de quartzo #200 apresentou fissuras ao final do processo de queima

O experimento acima foi novamente repetido, no entanto, quando as massas de sílica estavam em um processo de resfriamento apresentando uma temperatura próxima de 400 °C, essas foram retiradas do forno e colocadas em um recipiente metálico com água à temperatura ambiente, para que pudessem passar pelo teste de desmoldabilidade, na tentativa de simulação após o uso de um processo de fundição por cera perdida.

As cinco amostras de massas de sílica se dissolveram por completo na água, viabilizando inicialmente assim sua possível utilização em um processo de fundição por cera perdida. A única amostra que demorou um tempo adicional para de dissolver foi a sílica “mix”, visto que ela apresenta um maior empacotamento e conseqüentemente uma maior rigidez na sua peça.

Todo o processo acima descrito foi repetido com as mesmas amostras, variando-se apenas a quantidade da massa refratária que, passou para 100 gramas e o valor de pH foi reajustado. A Tabela 7 abaixo resume o procedimento.

**Tabela 7 – Comportamento das Diferentes Amostras de Sílica Testadas**

<b>Amostra</b>	<b>Quantidade (gramas)</b>	<b>Quantidade Sol. Tampão (mL)</b>	<b>pH Final</b>	<b>%Sólidos (Volume)</b>
Quartzo#500	99,98	23	2,3	62,1
Quartzo#325	99,93	23	2,4	62,1
Quartzo#200	99,86	26	2,4	59,1
Cristobalita#500	99,97	23	2,3	62,1
Sílica “Mix”	100,11	23	2,4	62,1

Verificou-se dessa forma que um aumento na quantidade de amostra manteve a reprodutibilidade do emprego da solução-tampão. O tempo de coagulação variou um pouco passando para uma média de uma hora para completa coagulação. Após o processo de queima, as amostras de quartzo#200 e quartzo#325 apresentaram pequenas fissuras em sua superfície. O procedimento foi novamente repetido e as amostras foram novamente vertidas em um recipiente com água à temperatura ambiente. Todas se dissolveram, sendo que a amostra de sílica “mix” foi a que apresentou novamente um maior tempo para completa dissolução.

O emprego da solução-tampão visou eliminar o uso de ligantes de “pega-rápida” como os a base de fosfatos. Como já mencionado o uso desses ligantes acabam por concorrerem ao processo de sinterização, aderindo-se as peças fundidas, necessitando assim de novos processos para sua completa eliminação das peças. O uso da solução-tampão se mostrou como uma forma simples, não alterando as propriedades relevantes para a massa ser utilizada em processos de fundição e ainda diminui consideravelmente a quantidade de líquido empregada no início do processo (massas refratárias com teor de sólidos acima de 60% em volume). Esse elevado teor de sólidos evita o emprego de procedimentos para eliminação de grande quantidade de líquidos

na secagem, aumentando o empacotamento final diminuindo-se assim consideravelmente o risco de trincamento por retração.

### **Emprego da Solução-Tampão Ácido Cítrico/Citrato de Sódio**

O uso da solução-tampão ácido acético/acetato de sódio se mostrou eficiente em trazer o pH da massa refratária para valores próximos do ponto isoelétrico da sílica, no entanto, o ácido acético apresenta odores irritantes e dependendo da concentração em que é utilizado pode apresentar um caráter corrosivo. Desse modo, a busca por uma solução-tampão com menor periculosidade fez-se necessário.

A alternativa encontrada foi a utilização do ácido cítrico e seu par o citrato de sódio que, quando comparado à primeira solução-tampão não apresenta nenhum odor característico e/ou caráter corrosivo.

O mesmo procedimento utilizado para o primeiro caso foi adotado. Uma solução de concentração igual a 0,1mol/L foi produzida a partir do sal de citrato de sódio. Algumas gotas de uma solução de 0,1mol/L de ácido cítrico foram adicionadas, visto que diferentemente do ácido acético, o ácido cítrico se apresenta na forma de pó e não na forma líquida.

Seguindo o mesmo procedimento utilizado para as amostras com a solução-tampão de ácido acético/acetato de sódio, as amostras foram vertidas de forma lenta em uma quantidade fixa da solução-tampão de ácido cítrico/citrato de sódio e o pH foi ajustado com algumas gotas dessa solução a fim de obter o pH do ponto isoelétrico ou bem próximo dele.

Cabe salientar-se que uma menor quantidade de solução-tampão para esse caso foi utilizada, tornando o processo em geral ainda mais vantajoso. Abaixo se encontra a Tabela 8 com os valores das quantidades de massas refratárias utilizadas, bem como as quantidades de solução-tampão utilizadas, o pH final da massas refratárias e também a porcentagem de sólidos (volume) resultante. Para o teste com essa solução já foi utilizado uma quantidade de massa maior, ou seja, a mesma quantidade utilizada para o segundo teste com a solução-tampão de ácido acético/acetato de sódio.

**Tabela 8** – Comportamento das Diferentes Amostras de Sílica Testadas

<b>Amostra</b>	<b>Quantidade (gramas)</b>	<b>Quantidade Sol. Tampão (mL)</b>	<b>pH Final</b>	<b>%Sólidos (Volume)</b>
Quartzo#500	100,00	21	2,3	62,1
Quartzo#325	99,92	21	2,4	62,1
Quartzo#200	99,95	25	2,4	59,1
Cristobalita#500	100,00	21	2,3	62,1
Sílica “Mix”	99,89	25	2,4	62,1

O tempo de coagulação após as massas refratárias atingirem o pH igual ou próximo ao ponto isoelétrico ficou dentro da faixa de uma hora. As amostras foram levadas para o forno, utilizando-se do mesmo programa para queima. Nesse caso em específico nenhuma amostra após o processo de queima apresentou fissura. O procedimento foi então repetido e quando as amostras estavam em um processo de resfriamento por volta de 400°C foram retiradas do forno e vertidas em um recipiente de metal contendo água à temperatura ambiente. Todas as amostras se dissolveram onde mais uma vez a amostra de sílica “mix” apresentou um tempo um pouco maior para completa dissolução.

Assim estava provada a eficiência do uso de soluções-tampão a fim de se substituir agentes de “pega-rápida” no uso de processos de fundição para massas refratárias de sílica.

#### **4.3-Emprego do Ácido Cítrico Isolado**

Visando-se sempre a obtenção de um processo industrial simples e de baixo custo e sem a utilização de muitos reagentes, optou-se por um teste dispensando o uso da solução-tampão mas usando um ácido de caráter não agressivo. Através de uma adição simples desse ácido à massa refratária de sílica, foi possível modificar o pH da mesma para regiões próximas de pH do seu ponto isoelétrico.

O ácido adotado para a realização desse teste foi o próprio ácido cítrico, visto sua eficiência já comprovada no teste anterior.

Após alguns testes, chegou-se a conclusão que a utilização de 1% (massa) de ácido cítrico em relação à massa refratária de sílica foi o suficiente para deslocar o pH dessa mesma massa para os valores desejados de pH do ponto isoelétrico, sem que o mesmo apresentasse variações significativas.

O teste foi feito de maneira simples, onde a quantidade ácido cítrico pré-estipulada foi adicionada a massa refratária e esse conjunto vertido de maneira gradual e lenta a uma certa quantidade de água destilada.

Na tabela 9 abaixo se encontram as quantidade das diferentes massas de sílica utilizadas, bem como a porcentagem de ácido cítrico e água destilada empregada, o pH final da suspensão e por fim o teor de sólidos (volume).

**Tabela 9 – Comportamento das Diferentes Amostras de Sílica Testadas**

<b>Amostra</b>	<b>Quantidade (gramas)</b>	<b>% Ácido Cítrico</b>	<b>Quantidade de Água (mL)</b>	<b>pH Final</b>	<b>%Sólidos (Volume)</b>
Quartzo#500	100,12	~1	25	2,6	60,1
Quartzo#325	99,97	~1	25	2,7	60,1
Quartzo#200	99,89	~1	25	2,6	60,1
Cristobalita#500	100,00	~1	25	2,5	60,1
Sílica "Mix"	100,10	~1	25	2,5	60,1

Observa-se que o uso do ácido cítrico isolado mostrou-se muito similar com o emprego da solução-tampão, no entanto, o processo se mostra mais simples visto que a quantidade ideal de ácido cítrico em pó já é adicionado e misturado a sílica, restando apenas verter o sistema de forma lenta na água destilada.

O tempo de coagulação da massa refratária não ultrapassou o prazo de uma hora. O mesmo procedimento de queima foi adotado, utilizando-se assim do mesmo programa no forno. A viabilização do processo junto ao processo de fundição foi novamente testada, diferenciando-se no fato que todas as

amostras levaram um tempo um pouco maior para completa dissolução em água quando estavam a uma temperatura próxima a 400°C. Outro fator observado foi a presença de pequenos cristais na superfície da amostra após o processo de queima, podendo ser resultado de uma possível migração do ácido cítrico do interior para a superfície. As amostras, no entanto, não apresentaram fissuras, como foi observada em processos anteriores.

Assim, ficou aprovada a eficiência da utilização do ácido cítrico isolado, visto que torna o processo mais rápido e simples, diminuindo-se o custo sem perder a eficiência na eliminação de agentes de “pega-rápida”.

#### **4.4-Curvas de Defloculação (Maximização do Teor de Sólidos das Massas Refratárias)**

Visando-se aumentar o teor de sólidos utilizados no processo de preparação das massas refratárias para fundição, foram testados três tipos diferentes de defloculantes para construção das curvas de defloculação e a partir delas poder ser estabelecido a quantidade ideal de defloculante a ser empregada, bem como qual o melhor defloculante. Os defloculantes utilizados foram o Darvan-C e Glenium-51 que se apresentam na forma líquida e por último o Tripolifosfato de Sódio, encontrado na forma sólida. As curvas de defloculação são apresentadas na forma de gráficos onde o eixo das ordenadas apresenta os valores das viscosidades, enquanto que no eixo das abscissas são encontrados os valores das porcentagens de defloculantes (em relação a massa refratária empregada).

Para o caso do defloculante sólido, o tripolifosfato de sódio, a porcentagem empregada foi baseada na massa de defloculante por quantidade da massa refratária utilizada. Para o caso dos dois defloculantes líquidos, a adição do defloculante se processou através de um conta-gotas, dessa forma tornou-se necessário descobrir-se o volume ocupado por uma gota e mediante o valor conhecido da densidade do defloculante calcular a massa de uma gota e posteriormente a relação gota/massa refratária a ser utilizada e convertida na porcentagem de defloculante empregada. Para isso, seguiu-se o seguinte procedimento para os defloculante Glenium-51 e Darvan-C.

### **Ajustes de Parâmetros Defloculante Glenium-51**

Em uma proveta graduada de 10mL foram adicionadas 100 gotas de cada defloculante e o volume final foi registrado. O procedimento foi repetido três vezes para ambos os defloculantes. Dessa forma foi possível estabelecer-se um valor aproximado para o volume ocupado por cada gota dos mesmos. Veja na tabela 10 abaixo:

**Tabela 10** – Determinação do Volume Ocupado por uma gota do Defloculante Glenium-51

<b>Glenium-51</b>	<b>Volume -100 gotas (ml)</b>	<b>~Volume (Uma Gota)</b>
<b>Amostragem 1</b>	<b>4,2</b>	<b>0,042 mL</b>
<b>Amostragem 2</b>	<b>4,0</b>	<b>0,040 mL</b>
<b>Amostragem 3</b>	<b>4,5</b>	<b>0,045 mL</b>
		<b>Média=</b>
		<b>0,042 mL</b>

A densidade do Glenium-51 fornecida pelo fabricante foi de 1,107g/mL. Através de uma regra de três simples podemos chegar a conclusão que a massa aproximada de uma gota do defloculante Glenium-51 é de 0,046g.

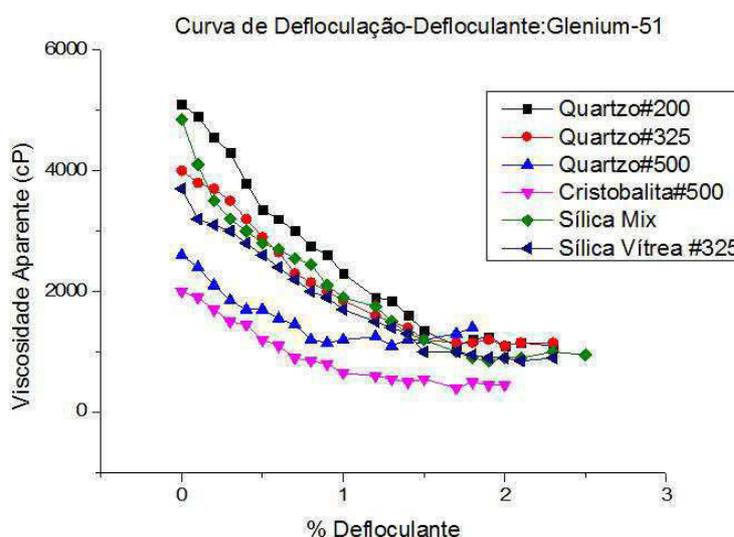
As suspensões de sílica apresentavam em sua composição 560 gramas de sólidos e 240 mL de água destilada, apresentando-se dessa forma uma suspensão com aproximadamente 50% em volume de teor de sólidos. Essa quantidade de teor de sólidos foi pré estipulada visando-se uma suspensão de sílica similar a empregada no uso das soluções-tampão e do ácido cítrico isolado.

Ao se produzir essa suspensão para testes no viscosímetro a mesma apresentava um processo muito rápido de decantação da sua massa, impossibilitando dessa forma as medições das viscosidades, visto que após alguns minutos grande parte da massa refratária encontrava-se no fundo do recipiente ficando apenas um sobrenadante na parte superior.

Como uma alternativa, optou-se pelo uso do Carboximetilcelulose, também conhecido por CMC como agente suspensor, o mesmo é encontrado na forma de um sal, sendo bastante solúvel em água. Ele apresenta a função de estabilização das suspensões e seu uso nesse caso em específico foi bastante útil em manter a suspensão de forma estável para as medidas de viscosidades.

Alguns testes foram realizados e a concentração ideal do CMC encontrada foi de 0,8% em massa com relação à quantidade de massa refratária utilizada.

Após todos os ajustes de parâmetros apresentados acima, foi possível se determinar a curva de defloculação para o Glenium-51. O gráfico encontra-se na figura 25 abaixo.



**Figura 25** – Curva de Defloculação utilizando-se do Glenium-51

Observa-se pelo gráfico que as curvas começam a apresentar um padrão mais linear quando a concentração do Glenium-51 está por volta de 1-1,5%. Essa, portanto, seria a concentração ideal de Glenium-51 empregada nas massas refratárias a fim de se obter uma menor viscosidade, melhorando assim consideravelmente a trabalhabilidade das mesmas e dessa forma poder aumentar o teor de sólidos empregado.

### **Ajustes de Parâmetros defloculante Darvan-C**

O mesmo procedimento utilizado para o defloculante Glenium-51 foi empregado para o Darvan-C.

Em uma proveta graduada de 10mL foram adicionadas 100 gotas do defloculante e o volume final foi registrado. O procedimento foi repetido três vezes para ambos os defloculantes. Dessa forma foi possível estabelecer-se um valor aproximado para o volume ocupado por cada gota dos mesmos. Veja na tabela 11 abaixo:

**Tabela 11** – Determinação do Volume ocupado por uma Gota do Defloculante Darvan-C

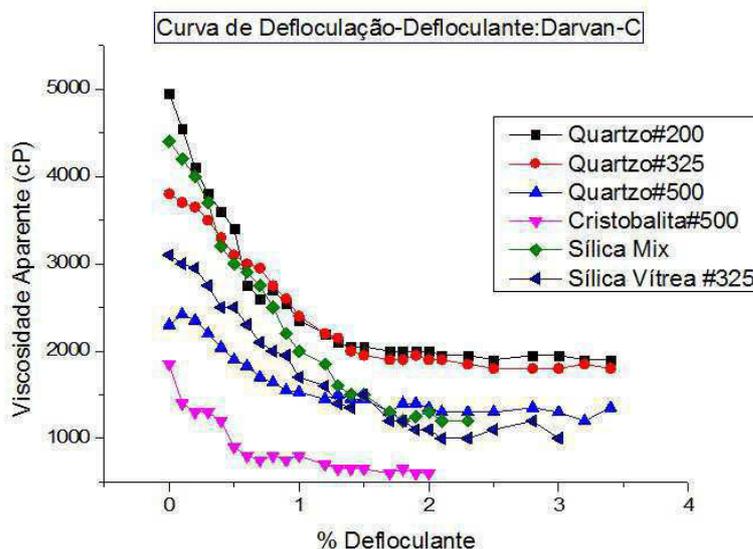
<b>Darvan-C</b>	<b>Volume -100 gotas (ml)</b>	<b>~Volume (Uma Gota)</b>
<b>Amostragem 1</b>	<b>4,0</b>	<b>0,040 mL</b>
<b>Amostragem 2</b>	<b>4,1</b>	<b>0,041 mL</b>
<b>Amostragem 3</b>	<b>4,3</b>	<b>0,043 mL</b>
		<b>Média=</b>
		<b>0,041 mL</b>

A densidade do Darvan-C fornecida pelo fabricante foi de 1,10g/mL. Através de uma regra de três simples podemos chegar a conclusão que a massa aproximada de uma gota do defloculante Darvan-C é de 0,045g.

As suspensões de sílica apresentavam em sua composição 560 gramas de sólidos e 240 mL de água destilada, apresentando-se dessa forma uma suspensão com aproximadamente 50% em volume de teor de sólidos. Essa quantidade de teor de sólidos foi estipulada visando-se uma suspensão de sílica similar a empregada no uso das soluções-tampão e do ácido cítrico isolado.

O uso do CMC foi novamente empregada, visando-se mais uma vez manter a suspensão estável e passível de medição de suas viscosidades.

Após todos os ajustes de parâmetros apresentados acima, foi possível se determinar a curva de defloculação para o Darvan-C. O gráfico encontra-se na figura 26 abaixo.



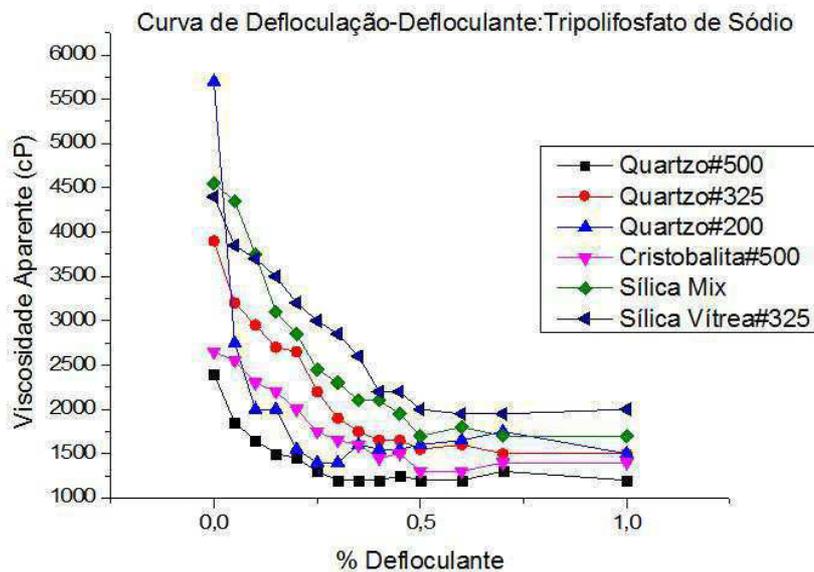
**Figura 26** – Curva de Defloculação utilizando-se do Darvan-C

Pode-se observar pelas curvas apresentadas que a concentração ideal de defloculante empregada está por volta de 1,5-2,0%, região onde as curvas começam a apresentar um comportamento mais linear. Essa, portanto, seria a concentração ideal de Darvan-C empregada nas massas refratárias a fim de se obter uma menor viscosidade, melhorando assim consideravelmente a trabalhabilidade das mesmas e dessa forma poder aumentar o teor de sólidos empregado.

### **Utilização do Defloculante Tripolifosfato de Sódio**

Por se tratar de um defloculante sólido o tratamento dos resultados para as curvas de defloculação para o tripolifosfato de sódio é consideravelmente mais simples, visto que basta se conhecer e fixar uma quantidade de defloculante e encontrar a razão entre essa quantidade previamente fixada e a quantidade total de massa refratária utilizada (que já é conhecida=560gramas).

Na figura 27 abaixo, encontra-se a curva de defloculação utilizando-se do defloculante Tripolifosfato de Sódio:



**Figura 27** – Curva de Deflocação utilizando-se do Tripolifosfato de Sódio

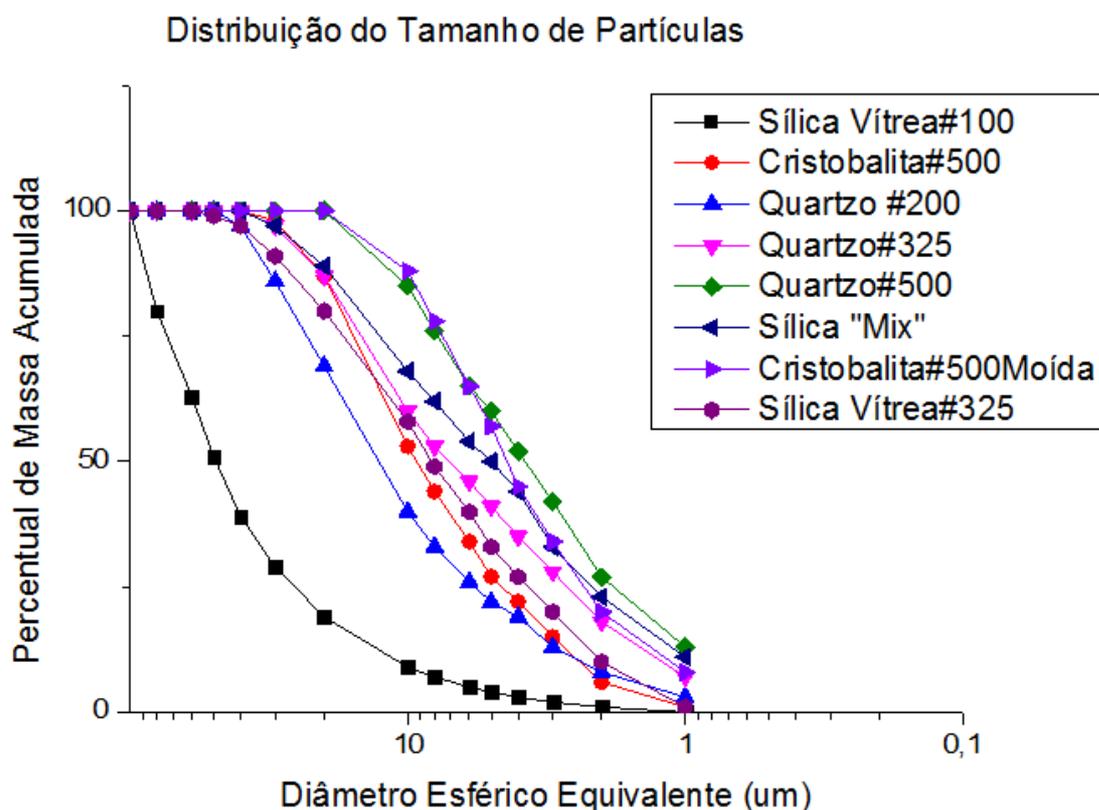
Pode-se observar pelas curvas apresentadas que a concentração ideal de defloculante empregada está por volta de 0,5-1,0%, região onde as curvas começam a apresentar um comportamento mais linear. Essa, portanto, seria a concentração ideal de Tripolifosfato de Sódio empregada nas massas refratárias a fim de se obter uma menor viscosidade, melhorando assim consideravelmente a trabalhabilidade das mesmas e dessa forma poder otimizar o teor de sólidos empregado.

Analisando-se em conjunto os três defloculantes apresentados e visando-se sempre seu emprego industrial, o tripolifosfato de sódio é o que apresenta uma maneira mais fácil de ser manipulada, visto que ele já se encontra na forma sólida. O mesmo poderia ser adicionado na proporção correta da quantidade de massa refratária estipulada e também junto a quantidade de ácido cítrico já pré-estabelecida. Assim, restaria apenas adicionar os três pós que, já se encontram juntos e homogêneos a uma quantidade específica de água fornecida pela fabricante, facilitando consideravelmente seu emprego, seja em pequena ou grande escala. Por último, dos três defloculantes empregados, o tripolifosfato de sódio é o que

apresenta um custo mais baixo quando comparado aos outros dois o que viabiliza ainda mais seu uso.

#### 4.5. Determinação da Distribuição Granulométrica das Amostras de Sílica

As análises de distribuição granulométrica realizadas serviram para concluir que a extensão e a distribuição granulométrica das amostras eram variáveis e isso, influenciará significativamente no comportamento reológico das mesmas. Na figura 28 abaixo encontra-se o gráfico que mostra essa variação:



**Figura 28-**Determinação da Distribuição Granulométrica de polimorfos da Sílica

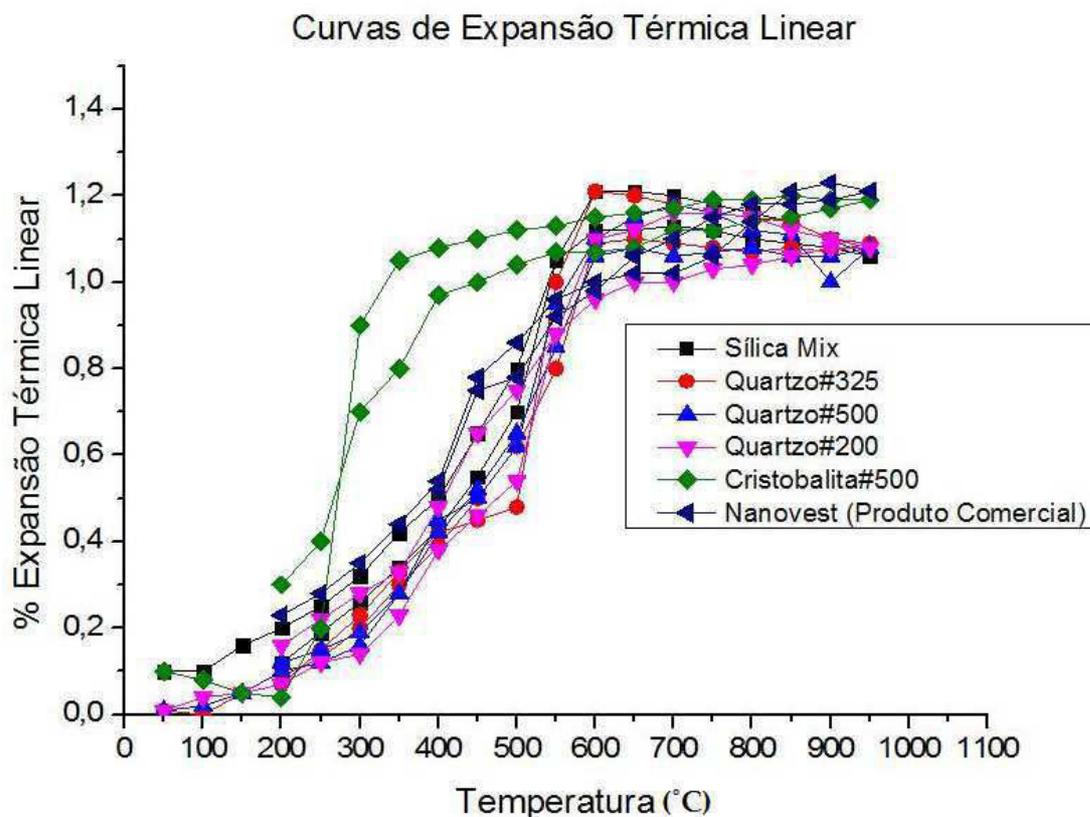
Através de uma análise observa-se que amostras com uma granulometria menor apresenta uma maior extensão de distribuição granulométrica, como ocorrem com as amostras de quartzo#500 e cristobalita#500 e cristobalita#500 previamente moída. Amostras com

granulometria maior, já apresentam uma distribuição granulométrica estreita, como é o caso da sílica vítrea#100 e quartzo#200. Esse tipo de análise serve de caráter investigativo em comportamento de fluidez das massas, bem como no empacotamento das mesmas e eficiência em emprego dessas em processos de fundição.

#### **4.6. Determinação das Curvas de Expansão Térmica Linear (Dilatometrias)**

O objetivo da construção das curvas de expansão térmica linear para polimorfos da sílica foi de avaliar o comportamento de expansão e retração de cada uma das amostras e com isso poder optar-se pela amostra com variação da porcentagem de volume compatível para seu emprego. Através dessas curvas é possível prever o aparecimento de tensões térmicas provenientes de uma diferença de expansão e contração térmica. Embora essas tensões não possam ser eliminadas, elas podem ser reduzidas pela seleção de materiais cujos coeficientes de expansão sejam compatíveis com sua utilização.

Abaixo na figura 29 encontram-se as curvas para as amostras de polimorfos de sílica, bem como uma amostra comercial de um revestimento, denominada Nanovest®, que serviu como padrão de comparação.



**Figura 29** – Curvas de Expansão Térmica para Polímeros da Sílica e Nanovest®

Com exceção da amostra de cristobalita, todas as outras curvas apresentam uma grande similaridade entre si, por se tratarem de amostras de quartzo, verificando assim que o efeito da diferente granulometria pouco efeito exerce no comportamento dilatométrico das amostras. Por outro lado, visando-se uma amostra com a menor variação volumétrica para emprego em massas odontológicas, nesse caso, faz-se melhor optar-se pela cristobalita que, apresentou uma variação de volume menor que 1,2%. O produto comercial Nanovest® apresentou uma variação de volume bastante parecida tanto com as amostras de cristobalita quanto com as amostras de quartzo, no entanto seu comportamento de expansão e retração se assemelha bastante com as amostras de quartzo testadas, mais especificamente com as amostras de quartzo #200 e da sílica mix que, apresenta em sua composição 52% de quartzo #200.

### Procedimentos Finais

Após a determinação do reagente químico ideal, no caso o emprego do ácido cítrico, para se deslocar o pH das suspensões de sílica para regiões próximas ao pH do ponto isoelétrico, bem como do defloculante e sua concentração apropriada para uso, foram realizados os procedimentos finais, visando-se comprovar a eficiência do método. Na Tabela 12 abaixo se encontram a quantidade de cada massa refratária utilizada, bem como as quantidades de ácido cítrico e defloculante (massa) e água utilizadas, o pH final da suspensão, o teor de sólidos (volume) e por último o tempo de coagulação das mesmas.

**Tabela 12** – Comportamento Final apresentado pelas diversas amostras de Sílica

Tipo de Massa Refratária	Quantidade e de Massa Refratária (g)	pH Inicial	% Ácido Cítrico	% Defloculante (Tripolifosfato de Sódio)	Quantidade de Água (mL)	pH Final	% Teor de Sólidos	Tempo de Coagulação (minutos)
Quartzo#500	100,00	5,8	1	1	25	2,6	60	~ 20
Quartzo#325	100,13	5,9	1	1	25	2,6	60	~ 20
Quartzo#200	99,97	5,9	1	1	26	2,5	59	~ 20
Cristobalita#500	100,10	6,2	1	1	25	2,7	60	~ 30
Sílica Vítrea #325	99,90	6,4	1	1	28	2,6	58	~ 40
Sílica Mix	100,12	5,8	1	1	25	2,5	60	~ 20

O procedimento utilizado foi adicionar a quantidade de 1% em massa do ácido cítrico e do defloculante e homogeneizá-los (com o uso de uma espátula e posterior agitação) com a quantidade de cada massa refratária utilizada. Após o processo de homogeneização a massa foi adicionada em algumas porções a quantidade de água (de torneira) que se encontrava em um recipiente plástico. Promoveu-se dessa forma uma agitação através do uso de

um agitador mecânico. Após a completa adição dos pós na água e homogeneização dos mesmos, esses foram vertidos em outros recipientes plásticos e levados a uma estufa. As amostras permaneceram na estufa por 3 minutos a 50°C. O uso da estufa teve por finalidade acelerar o processo de coagulação. Após serem retiradas da estufa, elas continuaram o processo de coagulação natural, levando-se os tempos mencionados na tabela 12 acima.

O processo de queima ocorreu logo depois, utilizando-se do mesmo programa de queima mencionado nos itens anteriores e que se segue na tabela 13 abaixo:

**Tabela 13 – Programa Utilizado para Queima de Amostras**

<b>Programa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa de Aquecimento</b>
1	0-100	3°C/minuto Mantendo a 20 minutos
2	100-300	3°C/minuto Mantendo a 30 minutos
3	300-580	3°C/minuto Mantendo a 30 minutos
4	580-900	5°C/minuto Mantendo a 100 minutos
5	900 até resfriar	-

Após o processo de queima, as amostras de quartzo#200 e sílica vítrea apresentaram algumas fissuras em sua superfície. O procedimento de queima foi realizado novamente com novas amostras e quando as amostras encontravam-se em uma temperatura próxima de 400°C elas foram vertidas (de forma individual) em um recipiente metálico com água destilada. Todas se dissolveram, no entanto, a amostra de sílica “mix” foi a que apresentou o menor desprendimento de gás ao ser vertida em água e seu processo de dissolução foi um pouco mais demorado.

Dessa forma o procedimento realizado torna-se não somente eficiente para processos de prática de fundição, como também inovador para amostras de massas refratárias de sílica.

Testes de campo foram realizados em um laboratório de prótese na cidade de São Carlos. Duas massas uma contendo apenas uma mistura de quartzo de diversas granulometrias e outra contendo cristobalita foram usadas

como revestimento refratário na fundição de “copings”. Os resultados foram altamente satisfatórios.

## 5. Conclusões

O trabalho apresentado dividiu-se em três partes: a primeira identificar através da análise do potencial zeta o pH do ponto isoelétrico das variadas amostras de sílica e verificou-se que mesmo trabalhando-se com amostras de granulometrias diferentes e estruturas diferentes o mesmo se manteve na faixa de pH entre 2,2 e 2,4.

A segunda etapa tratou de se desenvolver métodos que deslocassem o pH das amostras de suspensões de sílica para regiões próximas ao pH do ponto isoelétrico, sem o uso de agentes de “pega-rápida” a base de fosfato. O uso de soluções-tampão e do ácido cítrico isolado se mostrou bastante satisfatório, tornando o processo não só vantajoso como também inovador para aplicação industrial.

A terceira e última etapa do trabalho foi de investigar o comportamento do potencial zeta para as variadas amostras testadas. Conclui-se que a área superficial específica apresenta-se como um fator determinante no comportamento do potencial zeta, sendo que as estruturas cristalinas bem como a distribuição granulométrica também contribuem para efeitos no comportamento do potencial.

O entendimento das flutuações do potencial zeta se torna uma peça chave para se poder prever qual será o comportamento da massa refratária tendo em mãos informações simples como sua granulometria e a distribuição da mesma. Esse prévio entendimento do comportamento da massa mediante ao sistema em que ela estará inserida é extremamente vantajoso a nível industrial, pois através dele é possível se produzir os mais diferentes tipos de massas refratárias para processos de fundição, mediante a necessidade de seu emprego.

Como resultado final o processo aplicado em uma situação real de fundição de metal odontológico mostrou que a coagulação direta é viável e inovadora para aplicação em massas de sílica (revestimento refratário) para fundição de precisão.



## 6. Referências Bibliográficas

- [1] GRABERS-CRAIG, A.M.- How Cool are Refractory Materials- Presidential Address- The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy – Vol.108- September – 2008- pp-1-16.
- [2] Refractory Engineering Materials – Design- Construction - 2nd Edition Vulkan Verlag – Essen 2005.
- [3] CARNIGLIA, S. C. AND BARNA, G. L. – Handook of Industrial Refractories Technology- Principles, Types, Properties and Applications – Noyes Publications – New York – 1992.
- [4] REFRACTORIES HANDBOOK - Schacht, C. A – editor- CRC- Press, Taylor& Francis Group – Boca Raton -2004.
- [5] [www.quartzpage.de/gen.mod.html](http://www.quartzpage.de/gen.mod.html) - página acessada em 28/02/2012.
- [6] HUNTER, R.J. (1988) Zeta Potential In Colloid Science: Principles And Applications, Academic Press, UK.
- [7] Everything you Want to Know about Coagulation & Flocculation –Zeta Meter Inc. – Fourth Edition – April 1993
- [8] REED, J.S. *Introduction to The Principles of Ceramic Processing*. New York:EBS,1988.
- [9] ANUSAVICE.,K.J – Phillips Materiais Dentários. São Paulo: Elsevier, 11 ed, 2005.p.278-279.
- [10] Fundição por Cera Perdida. Disponível em:<<http://www.joia-e-arte.com.br/cera.htm>>. Acessado em 13 set.2011.
- [11] LAUTENSCHLAGER, E. P., HARCOURT, J. K. AND PLOSZAJ, L. C. – “ Setting Reaction of Gypsum Materials Investigated by X-Ray Diffraction” – J. Dental Research 48 -43-48 – 1969.
- [12] LUK, W.K. AND DARVELL, B.W. “ Effect of Burnout Temperature on Strength of Gypsum Bonded Investments” – Dental Materials 19- 552-557 – 2003.
- [13] HOUIVET,D.,FALLAH, J.,HAUSSOMME,J. – J. Am. Society. Vol 85 – 321-28-2002.

- [14] NEIMANN, R. AND SARMA, A. C.- “ Setting and Thermal Reaction of Phosphate Investments” – J. of Dental Research 1478-1485- 1980
- [15] – CARTER, R – Getting Optimum Performance from Your Casting Investment Powder” – [WWW.ganoksin.com/borisat/nemam/investment-powder.html](http://WWW.ganoksin.com/borisat/nemam/investment-powder.html) - acessado em 28/02/2012.
- [16] RIBEIRO, D. V. AND MORELLI, M.R. “ – Performance Analysys of Magnesium Phosphate Cement Mortar Containing Griding Dust” – Materials Research vol. 12 number 1 – 2009.
- [17] SUGAMA, T., KUKACHA, L. E. –“Characteristics of Magnesium Polyphosphate Cements Derived from Amonium Polyphosphates Solutions “ – Cement and Concrete Resarch vol. 13no. 4 499-506 1983.
- [18] SARKAR A. K. “Phosphate cement-based fast-setting binders. Ceramic Bulletin. 69(2):234-237 - 1995.
- [19] SOUDÉE E, PÉRA J.- “ Mechanism of setting reaction in magnesia: phosphate cements” - . Cement and Concrete Research. 2000; 30(2):315-321.
- [20] ABDELRAZIG BEI, SHARP JH, EL-JAZAIRI B.\_ “The microstructure and mechanical properties of mortars made from magnesia: phosphate cement” - . Cement and Concrete Research. 19(2):247-258 -1989.
- [21] ABDELRAZIG BEI, SHARP JH, EL-JAZAIRI B. – “The chemical composition of mortars made from magnesia: phosphate cement. Cement and Concrete Research.- 18(3):415-425 – 1998.
- [22] SARKAR A. K.\_ “Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining of magnesium ammonium phosphate cement systems. Journal of Materials Science. 1991; 26(12):2514-2518.
- [23] HALL, D. A. AND STEVENS R. – “ Effect of Water Contento on the Structure and Mechanical Properties of Magnesium-Phosphate Cement Materials” – J. Amer. Ceram. Soc. Vol. 81 no. 6 – 1550-1556- 1998.
- [24] MAHAN, Bruce., M. Química um Curso Universitário. São Paulo: Edgard Blucher, 4 ed, 2003. p. 77-79
- [25] GAUCKLER, L.J.,GRAULE, T.H.,BAADER,F. – “Ceramic Forming Using Enzyme Catalyzed Reactions”- Materiais Chemistry and Physics. Vol.68 – 78-102-1999.

- [26] BERGSTRÖM, L. – “Colloidal Processing of Ceramics - Applied Surface and Colloid Chemistry” US:Wiley, 2007. p. 201-217.
- [27] DAVIS,J.,BIMMER,J.G.P – “Plaste Forming of Alumina from Coagulated Suspensions” – J. Europ. Ceram. Soc. Vol 20 – 1569-1577-2000.
- [28]PRABBAKARAN,K.,SOORADIA,R.,MELKERR,A.,GOKHALE,N.M.,SHARMER,S.L. – “ A New Direct Coagulation Casting Process for Alumina Slurry” – J. Europ. Ceram. Soc. Vol 35 – 979-985-2009.
- [29]BISESIER,J.G.P.,MCDERMOTT,A.M.,YIN,Y.,SAMBROOK,R.M.,VAIDHYA MATHAM,B. – “In Situ Coagulation Moulding-A New Route for High Quality Net Shape Ceramics” – Ceramics International Vol 32 – 29-35-2006.
- [30]ALDAWERY,I.A.H.,BINNERR,J.G.P.,TARI,G.,JACKSON,P.R.,MURPHY,W. R.,KEARMS,M. – “Rotary Molding of Ceramic Hollow Ware” – J.Europ. Ceram. Soc. Vol 29 – 887-891-2009.
- [31] CASTRO, L.,PANDOLFELLI.,CV – “Conceitos de Dispersão e Empacotamento de Partículas para Produção de Concretos Especiais Aplicados a Engenharia Civil”. Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar-Dema, São Carlos Vol 55 –18-32,2009.
- [32] Marino, L.F.B., “Estudo da Expansividade de Revestimentos Cerâmicos Porosos Segundo Composição Mineralógica, Pressão de Compactação e Temperatura de Queima”, Dissertação de Mestrado, UFSCar,Nov.1997.
- [33] Morrel, R. “Handbook of Properties of Technical and Engineering Ceramics”, Part One: “An Introduction for the Engineer and Designer”, Ed. HSMO, London, 1989.
- [34] Refractory Engineering Materials-Design-Construction (2nd edn.),Vulkan-Verlag Essen, 2005
- [35] GARCÍA DE ANDRÉS, C., CABALLERO, F.G., CAPDEVILA, C., ÁLVAREZ, L.F., "Application of dilatometric analysis to the study of solid-solid phase transformations in steels", *Materials Characterization*, v. 48, pp. 101-111, 2002.

**[36]** DOVE, P. M. and RINSMIDT, J. D. – Silica Water Interactions – In Silica Reviews in Mineralogy- P. J. Heaney, C. T. Prewit and G. U. Gibbs eds. Mineral society of America- 29- 259-307 1994.