Alex da Silva Cerqueira

**USO DE PLANEJAMENTO
GRANULOMÉTRICO PARA A PREPARAÇÃO
DE DISPERSÕES AQUOSAS PARA
COLAGEM EM FITAS DE ALUMINA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia

Programa de Pós-Graduação do
Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da USP

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

**SÃO PAULO
2012**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de novembro de 2012.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Cerqueira, Alex da Silva

Uso de planejamento granulométrico para a preparação de dispersões aquosas para colagem em fitas de alumina / A.S. Cerqueira. -- ed.rev. -- São Paulo, 2012.

133 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Alumina 2.Suspensões cerâmicas 3.Tape casting I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. .

Dedico este trabalho aos meus pais, Armando e Adelice, pelo amor, dedicação e suporte em todos os momentos da minha vida.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao nosso bom Deus por tudo que conquistei nessa vida, pois sem ele nada seria possível.

Aos meus pais pelos valores ensinados e por todo apoio e suporte quando precisei.

Aos demais familiares e amigos pela força nos momentos difíceis pelos quais passei.

Ao meu orientador Douglas Gouvêa e co-orientador Silvio Luiz Miranda Brito pela oportunidade e por acreditarem no meu potencial para o desenvolvimento deste trabalho. Ambos que, com grande conhecimento e experiência na área, vêm me auxiliando na execução deste trabalho.

A todos os professores da minha graduação, onde tudo começou, especialmente as professoras Regina Maria Ricotta e Silvia Wapke Graf pelo incentivo, estímulo e pela insistência para que eu ingressasse na carreira acadêmica, a qual, apesar de todas as dificuldades, eu não me arrependo.

Ao professor Rafael Giuliano Pileggi e seu aluno orientando Roberto Cesar de Oliveira Romano, do departamento de construção civil da escola politécnica da USP, por disponibilizarem seus recursos para a realização de parte das análises, que foram de grande importância para o este trabalho.

Ao Dr. Kleber Lanigra Guimarães pelas significativas contribuições em sua participação na banca de qualificação.

Aos colegas do laboratório de processamento cerâmicos pela paciência, boa vontade e ajuda quando precisei.

Aos fornecedores que disponibilizaram seus recursos e viabilizaram a execução deste trabalho.

A Escola Politécnica pela oportunidade de realização do meu mestrado e a CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Este trabalho apresenta o uso de planejamento granulométrico na preparação e caracterização de suspensões concentradas de alumina em meio aquoso, que posteriormente deverão ser utilizadas para a conformação por colagem em fitas - processo de *tape casting*. A suspensão foi preparada utilizando-se duas ou mais distribuições granulométricas diferentes na sua formulação, a fim de promover a otimização do empacotamento de partículas. As condições para estabilização das suspensões preparadas foram obtidas por meio de estudos de comportamento reológico e através de curvas isotermas de adsorção, por meio de medidas de viscosidade em função da concentração de aditivo dispersante e de medidas de mobilidade eletroforética dinâmica, respectivamente. Os valores mostram a qualidade dos dados obtidos nas simulações quanto aos valores de IPS calculados, em função de uma quantidade de água pré estabelecida de 35% em volume, ficando em média próximo do valor de $0,150\mu\text{m}$, para as formulações simuladas. Desta forma foi possível preparar uma suspensão concentrada com empacotamento de partículas otimizado podendo chegar a um valor máximo de 60% em volume de sólidos, com possibilidades de minimizar os possíveis efeitos adversos da retração durante a secagem e queima dos filmes.

Palavras Chave: Alumina, Tape Casting, Empacotamento de partículas, Reologia.

Abstract

This paper presents the use of grain size in the pack planning for preparation and characterization of a concentrated suspension of alumina in aqueous medium, which subsequently will be used for the conformation by tape casting process. The suspension was prepared using two or more different particle size distributions in the formulation to promote the optimization of particle packing. The definitions of stability and rheological behavior of dispersion curves were made by adsorption isotherms, by measuring electrokinetic mobility and viscosity curves as a function of concentration of additives, respectively. The results show the quality of data obtained in the simulations as the maximum values of IPS for each formulation. Then, it is possible to prepare a concentrated suspension with optimized particle packing and may reach a maximum value of 60% by volume of solids, with opportunities to minimize the possible adverse effects of shrinkage during drying of the films.

Key-Words: Alumina, tape casting, packing of particles, rheology.

Lista de Figuras

FIGURA 1: ESTRUTURA HEXAGONAL COMPACTA DA ALUMINA [5].	4
FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM SISTEMA DE EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS [8].	7
FIGURA 3: INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA NAS CONDIÇÕES DE EMPACOTAMENTO [8].	9
FIGURA 4: DENSIDADE DE EMPACOTAMENTO EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE OS TAMANHOS DE PARTÍCULAS PARA MISTURAS BIMODAIS [8].	10
FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO DE EMPACOTAMENTO OBTIDO COM DOIS TAMANHOS DE PARTÍCULAS DISCRETOS [9].	11
FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MODELO DE FURNAS [8].	12
FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MODELO DE ANDREASEN [8].	13
FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MODELO DE ALFRED [8].	14
FIGURA 9: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA PARA UMA AMOSTRA DE ALUMINA.	16
FIGURA 10: CURVA DE FREQUÊNCIA DE TAMANHOS ACUMULADA.	16
FIGURA 11: DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS SUPERFICIAIS GERANDO A FORMAÇÃO DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA DA PARTÍCULA (FIGURA ADAPTADA DA REFERENCIA [9]).	26
FIGURA 12: VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE SUPERFÍCIE ψ EM FUNÇÃO DA DISTANCIA DA SUPERFÍCIE DA PARTÍCULA, A PARTIR DO POTENCIAL ψ_0 (FIGURA ADAPTADA DA REFERÊNCIA [15]).	27
FIGURA 13: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA ENERGIA POTENCIAL TOTAL RESULTANTE DA INTERAÇÃO ENTRE DUAS PARTÍCULAS [16].	30
FIGURA 14: REPRESENTAÇÃO DOS MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO [8].	32
FIGURA 15: ESTRUTURAS DOS POLIELETRÓLITOS PMAA E PAA [9].	34
FIGURA 16: MODELO GRÁFICO DA ENERGIA POTENCIAL TOTAL DE INTERAÇÃO EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DE SEPARAÇÃO ENTRE AS PARTÍCULAS PARA OS CASOS DOS MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO (A) ELETROSTÁTICO, (B) ESTÉRICO E (C) ELETRO-ESTÉRICO [19].	37
FIGURA 17: ESTRUTURA DA UNIDADE MERO DO PA-NH ₄ [20].	42
FIGURA 18: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MODELO NEWTONIANO PARA ESTUDO DO COMPORTAMENTO VISCOSO [22].	44
FIGURA 19: TIPOS DE COMPORTAMENTO VISCOSO (FIGURA ADAPTADA DA REFERÊNCIA [22]).	46
FIGURA 20: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS COMPORTAMENTOS DEPENDENTES DO TEMPO (FIGURA ADAPTADA DA REFERÊNCIA [21]).	47

FIGURA 21: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS COMPORTAMENTOS DEPENDENTES DO TEMPO QUANDO HÁ VARIAÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO (FIGURA ADAPTADA DA REFERÊNCIA [22])	48
FIGURA 22: ESQUEMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO E DO EQUIPAMENTO PARA COLAGEM DE FITA [16].....	52
FIGURA 23: FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE COLAGEM DE FITAS (FIGURA ADAPTADA DA REFERENCIA [2].	52
FIGURA 24: ESTRUTURA MOLECULAR DO PVA (ACETATO DE POLIVILINA) [27].	55
FIGURA 25: CURVA DE TAXA DE REMOÇÃO DE ÁGUA PARA AS TRÊS ETAPAS DO PROCESSO DE SECAGEM (FIGURA ADAPTADA DAS REFERÊNCIAS [9,28]).	60
FIGURA 26: CURVA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO GÁS SOBRE A SUPERFÍCIE DAS PARTÍCULAS DO PÓ RESULTANTE DO PROCESSO DE MEDIÇÃO DE ÁREA ESPECÍFICA (FIGURA ADAPTADA DA REFERÊNCIA [9]).....	66
FIGURA 27: CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS PARA AS CINCO AMOSTRAS DE ALUMINA FORNECIDAS....	81
FIGURA 28: CURVAS DE FREQUÊNCIA ACUMULADA PARA AS AMOSTRAS DE ALUMINAS NÃO-MOÍDAS.	82
FIGURA 29: CURVAS DE FREQUÊNCIA ACUMULADA PARA AS AMOSTRAS DE ALUMINAS MOÍDAS.....	82
FIGURA 30: VARIAÇÃO DA MOBILIDADE E DA CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO PH PARA UMA SUSPENSÃO DE ALUMINA A2 1,5% EM VOLUME.	86
FIGURA 31: VARIAÇÃO DA MOBILIDADE E DA CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO PH PARA UMA SUSPENSÃO DE ALUMINA A2G 1,5% EM VOLUME.	86
FIGURA 32: VARIAÇÃO DA MOBILIDADE E DA CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO PH PARA UMA SUSPENSÃO DE ALUMINA APC 1,5% EM VOLUME.	87
FIGURA 33: VARIAÇÃO DA MOBILIDADE E DA CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO PH PARA UMA SUSPENSÃO DE ALUMINA APCG 1,5% EM VOLUME.....	87
FIGURA 34: VARIAÇÃO DA MOBILIDADE ELETROFORÉTICA EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE DISPERSANTE (PA-NH ₄) PARA UMA SUSPENSÃO DILUÍDA DA ALUMINA A2 1,5% EM VOLUME.	89
FIGURA 35: VARIAÇÃO DA MOBILIDADE ELETROFORÉTICA EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE DISPERSANTE (PA-NH ₄) PARA UMA SUSPENSÃO DILUÍDA DA ALUMINA A2G 1,5% EM VOLUME.....	90
FIGURA 36: VARIAÇÃO DA MOBILIDADE ELETROFORÉTICA EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE DISPERSANTE (PA-NH ₄) PARA UMA SUSPENSÃO DILUÍDA DA ALUMINA APC 1,5% EM VOLUME.	90
FIGURA 37: VARIAÇÃO DA MOBILIDADE ELETROFORÉTICA EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE DISPERSANTE (PA-NH ₄) PARA UMA SUSPENSÃO DILUÍDA DA ALUMINA APCG 1,5% EM VOLUME.	91

FIGURA 38: CURVA DE VISCOSIDADE APARENTE H_{APA} EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE DISPERSANTE ADICIONADO C_L PARA ALUMINA A2G 50% EM VOLUME E TAXA DE CISLHAMENTO FIXADA EM 27 s^{-1}	92
FIGURA 39: CURVA DE VISCOSIDADE APARENTE H_{APA} EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE DISPERSANTE ADICIONADO C_L PARA ALUMINA APCG 50% EM VOLUME E TAXA DE CISLHAMENTO FIXADA EM 27 s^{-1}	92
FIGURA 40: CURVA DE VISCOSIDADE APARENTE H_{APA} DA FORMULAÇÃO 1, PREPARADA A 43% EM VOLUME DE SÓLIDO, EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE DISPERSANTE MEDIDOS A TAXA DE CISLHAMENTO FIXADA EM 27 s^{-1}	96
FIGURA 41: CURVA DE VISCOSIDADE APARENTE H_{APA} DA FORMULAÇÃO 2, PREPARADA A 40% EM VOLUME DE SÓLIDO, EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE DISPERSANTE MEDIDOS A TAXA DE CISLHAMENTO FIXADA EM 27 s^{-1}	96
FIGURA 42: CURVA DE VISCOSIDADE APARENTE H_{APA} DA FORMULAÇÃO 4, PREPARADA A 50% EM VOLUME DE SÓLIDO, EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE DISPERSANTE MEDIDOS A TAXA DE CISLHAMENTO FIXADA EM 27 s^{-1}	97
FIGURA 43: CURVA DE VISCOSIDADE APARENTE H_{APA} DA FORMULAÇÃO 5, PREPARADA A 50% EM VOLUME DE SÓLIDO, EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE DISPERSANTE MEDIDOS A TAXA DE CISLHAMENTO FIXADA EM 27 s^{-1}	97
FIGURA 44: CURVA DE VISCOSIDADE APARENTE H_{APA} DA FORMULAÇÃO 6, PREPARADA A 50% EM VOLUME DE SÓLIDO, EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE DISPERSANTE MEDIDOS A TAXA DE CISLHAMENTO FIXADA EM 27 s^{-1}	98
FIGURA 45: CURVA DE VISCOSIDADE APARENTE H_{APA} DA FORMULAÇÃO 8, PREPARADA A 50% EM VOLUME DE SÓLIDO, EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE DISPERSANTE MEDIDOS A TAXA DE CISLHAMENTO FIXADA EM 27 s^{-1}	98
FIGURA 46: DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE CONCENTRAÇÃO PARA A FORMULAÇÃO 1 SIMULADA.....	101
FIGURA 47: DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE CONCENTRAÇÃO PARA A FORMULAÇÃO 8 SIMULADA.....	101
FIGURA 48: COMPARATIVO ENTRE AS DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS SIMULADAS PARA AS FORMULAÇÕES 1 E 8.....	103
FIGURA 49: CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO ACUMULADAS DAS FORMULAÇÕES 1 E 8 SIMULADAS.....	104
FIGURA 50: COMPARAÇÃO ENTRE MODELO TEÓRICO DE ALFRED E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL PARA FORMULAÇÃO 8.	104
FIGURA 51: VOLUME DE INTRUSÃO ACUMULADO EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO DE POROS PARA FORMULAÇÃO 1.	106
FIGURA 52: VOLUME DE INTRUSÃO ACUMULADO EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO DE POROS PARA FORMULAÇÃO 8.	106
FIGURA 53: EVOLUÇÃO DAS CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM PARA ALUMINA APC.	111
FIGURA 54: EVOLUÇÃO DAS CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM PARA ALUMINA A2G.....	111

FIGURA 55: MEV DA FITA FEITA A PARTIR DA FORMULAÇÃO 8 NÃO-MOÍDA, APÓS CONFORMADA, SECA E TRATADA A 500°C.	112
FIGURA 56: AMPLIAÇÃO DO AGLOMERADO EXIBIDO NA FIGURA 55.....	113
FIGURA 57: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS PARA AS ALUMINAS APC E A2G APÓS 6 HORAS DE MOAGEM.	114
FIGURA 58: ALUMINA APC APÓS 6 HORAS E 24 HORAS DE MOAGEM COM DISPERSANTE.....	115
FIGURA 59: ALUMINA A2G APÓS 6 HORAS E 24 HORAS DE MOAGEM COM DISPERSANTE.	115
FIGURA 60: CURVA DE VISCOSIDADE APARENTE H_{APA} DA ALUMINA A2G MOÍDA POR 6 HORAS, PREPARADA A 45% EM VOLUME DE SÓLIDO, EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE DISPERSANTE. VALORES MEDIDOS A TAXA DE CISLHAMENTO FIXADA EM 27 s^{-1}	119
FIGURA 61: CURVA DE VISCOSIDADE APARENTE H_{APA} DA ALUMINA APC MOÍDA POR 6 HORAS, EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE DISPERSANTE. VALORES MEDIDOS A TAXA DE CISLHAMENTO FIXADA EM 27 s^{-1}	119
FIGURA 62: COMPORTAMENTO DILATANTE APRESENTADO PELA ALUMINA A2G 60% EM VOLUME DE SÓLIDOS.....	121
FIGURA 63: COMPORTAMENTO PSEUDOPLÁSTICO DA SUSPENSÃO APÓS INTRODUÇÃO DE LIGANTE E PLASTIFICANTE PARA VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.....	122
FIGURA 64: VOLUME DE INTRUSÃO ACUMULADO EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO DE POROS PARA AMOSTRAS DA ALUMINA A2G MOÍDA POR 6 HORAS À VERDE.....	125
FIGURA 65: MEV DA AMOSTRA A2G-1 APÓS QUEIMA A 1500°C POR UMA HORA.	127
FIGURA 66: MICROGRAFIA AMPLIADA 5.000X DA AMOSTRA APÓS QUEIMA.....	127
FIGURA 67: MICROGRAFIA AMPLIADA 30.000X DA AMOSTRA APÓS QUEIMA.....	128

Lista de Tabelas

TABELA 1: VALORES DE $F(K_A)$ EM FUNÇÃO DE K_A [9].....	40
TABELA 2: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS ALUMINAS UTILIZADAS (CONFORME INFORMAÇÕES CONTIDAS NOS CATÁLOGOS DO FABRICANTE).	62
TABELA 3: MEDIDAS DE ÁREA ESPECÍFICA DAS AMOSTRAS DE ALUMINA.....	84
TABELA 4: SIMULAÇÕES DAS FORMULAÇÕES COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DAS CINCO AMOSTRAS DE ALUMINAS PARA FINS DE OTIMIZAÇÃO DE EMPACOTAMENTO.....	95
TABELA 5: RESULTADOS DAS MEDIDAS DE POROSIMETRIA	107
TABELA 6: COMPOSIÇÃO DAS FORMULAÇÕES PREPARADAS PARA OBTENÇÃO DAS FITAS	108
TABELA 7: ÁREA ESPECÍFICA APÓS 6 HORAS DE MOAGEM.....	117
TABELA 8: SIMULAÇÕES DE EMPACOTAMENTO PARA ALUMINAS APÓS 6 HORAS DE MOAGEM.....	117
TABELA 9: COMPOSIÇÃO DAS FORMULAÇÕES PREPARADAS PARA OBTENÇÃO DAS FITAS A PARTIR DA SUSPENSÃO PREPARADA COM ALUMINA A2G 60% EM VOLUME.....	123
TABELA 10: TABELA DE RETRAÇÃO APÓS QUEIMA.....	124
TABELA 11: RESULTADOS DAS MEDIDAS DE POROSIMETRIA	126

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica.....	3
2.1	Materiais Cerâmicos – Conceitos básicos	3
2.2	Alumina 4	
2.2.1	Estrutura e propriedades.....	4
2.2.2	Obtenção.....	5
2.3	Fundamentos de empacotamento de partículas	7
2.3.1	Modelos tradicionais de empacotamento de partículas	11
2.3.2	Conceitos sobre a aplicação de modelos computacionais de empacotamento	15
2.4	Suspensões cerâmicas.....	21
2.4.1	Mecanismos de estabilização de suspensões	23
2.4.2	Modelo de estabilização eletroestérico	34
2.4.3	Mobilidade eletroforética e Potencial zeta.....	39
2.4.4	Estabilidade de suspensões de alumina em meio aquoso.....	40
2.5	Introdução a reologia de suspensões cerâmicas	43
2.6	Tape casting 49	
2.6.1	Conceitos fundamentais.....	49
2.6.2	Solventes utilizados no processo	53
2.6.3	Dispersantes	54
2.6.4	Ligantes.....	55
2.6.5	Plastificantes	57
2.6.6	Secagem	57
3	Objetivos	61
4	Materiais e métodos.....	61
4.1	Materiais utilizados	61
4.2	Procedimentos experimentais.....	63
4.2.1	Distribuição granulométrica (LALLS).....	63
4.2.2	Área superficial específica (BET)	64
4.2.3	Análise das formulações para otimização do empacotamento (simulação computacional)	68
4.2.4	Mobilidade eletroforética (ESA).....	69
4.2.5	Isotermas de adsorção.....	74
4.2.6	Análise reológica da dispersão (Cilindros Concêntricos)	75
4.2.7	Porosimetria de mercúrio	77
4.2.8	Preparação das amostras para tape casting.....	79
5	Resultados e Discussões	80
5.1	Caracterização das partículas do óxido	80
5.2	Avaliação do comportamento eletrocinético das partículas.....	85
5.2.1	Curvas de mobilidade eletroforética versus pH.....	85
5.2.2	Curvas isotermas de adsorção.....	88

5.3 Avaliação do comportamento reológico das suspensões.....	91
5.4 Avaliação das medidas de porosidade.....	105
5.5 Conformação da suspensão para obtenção dos <i>tapes</i>	108
6 Conclusões	128
7 Referências	131

1 Introdução

A constante necessidade de evolução da indústria eletrônica para atender a demanda por dispositivos cada vez menores, compactos e eficientes, normalmente baseadas em tecnologias de processamento que possibilitem sua fabricação em grande escala, com grande precisão e eficiência, motivaram o surgimento da técnica de *tape casting* para o processamento cerâmico de substratos que constituem estes dispositivos.

O desenvolvimento e a fabricação destes componentes só foram possíveis após os avanços nos estudos e conhecimento desta técnica de processamento.

A técnica de tape casting, também conhecida por colagem em fita, consiste na fabricação de longas e finas fitas de material cerâmico com grandes áreas superficiais, principalmente para produção de substratos utilizados em circuitos eletrônicos e capacitores de multicamadas [1].

Este tipo de conformação é bastante preciso, e consiste basicamente na preparação de uma suspensão estável de um pó cerâmico disperso em solvente orgânico ou aquoso, e na presença de aditivos ligantes e plastificantes que conferem à fita algumas características particulares. Os aditivos ligantes proporcionam à fita coesão das partículas após secagem, enquanto os aditivos plastificantes têm a função de reduzir a T_g do ligante em suspensão, gerando grade flexibilidade da fita [2].

O processo de conformação é contínuo devido a um sistema de superfície móvel que transporta a suspensão até um conjunto de lâminas estacionárias

com ajuste micrométrico de altura de alta precisão, de forma a limitar a espessura da fita que será posteriormente secada.

Uma das etapas críticas do processo ocorre durante a secagem. A evaporação do solvente acarreta na retração da fita podendo ocasionar o surgimento de trincas. Para controlar esta etapa alguns fatores e variáveis são importantes como: pressão de vapor do solvente, aditivos utilizados, temperatura de processo e de secagem, condições de pressão e umidade na secagem, controle da estabilidade da suspensão, empacotamento de partículas, dentro outros.

Este trabalho objetiva a busca pelas condições ideais de empacotamento do particulado utilizando aluminas comercialmente viáveis e disponíveis no mercado e baseando-se em estudos distribuição granulométrica e em modelos computacionais de empacotamento de partículas. Para isto se utilizou simulações em softwares específicos de empacotamento associado a [3] estudos da reologia e estabilidade das suspensões visando o aumento da concentração de sólidos, sem maiores prejuízos à fluidez da suspensão e a diminuição do volume de poros da fita após secagem, tudo aliado a um bom acabamento final

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais Cerâmicos – Conceitos básicos

Os materiais cerâmicos são compostos de elementos metálicos e não metálicos [4]. Estes compostos são formados através de ligações químicas de caráter iônico-covalente devido à diferença de eletronegatividade entre seus elementos constituintes e são processados em altas temperaturas, o que lhes conferem propriedades bastante particulares como alta resistência mecânica ao desgaste, alto ponto de fusão e resistência química.

Da mesma forma que para os metais, a maior parte das fases cerâmicas, são cristalinas. Suas estruturas não contêm um grande número de elétrons livres, pois eles são compartilhados por covalência ou são transferidos de um átomo para outro formando uma ligação iônica. Desta forma, estas ligações conferem aos materiais cerâmicos uma grande estabilidade.

As estruturas cristalinas são relativamente complexas e aliada a alta energia das ligações químicas torna as reações cerâmicas lentas. O tipo de estrutura depende diretamente da razão entre os raios do cátion e do ânion formados na ligação. A variação desta razão é quem vai determinar o número de coordenação e a geometria do arranjo atômico entre os elementos químicos.

2.2 Alumina

2.2.1 Estrutura e propriedades

A *alumina* ou *óxido de alumínio* é um composto cerâmico binário formado através da ligação de íons de alumínio com íons de oxigênio [5]. A estrutura da alumina na forma mais estável (alumina alfa) tem a forma *hexagonal compacta*, com os átomos de alumínio ocupando dois dos três sítios *octaédricos* da estrutura hexagonal formada pelos átomos de oxigênio Figura 1.

Figura 1: Estrutura hexagonal compacta da alumina [5].

O número de coordenação para o óxido de alumínio é quatro, logo o cátion do alumínio é rodeado por quatro ânions de oxigênio.

Dentre as principais características da alumina destacam-se suas excelentes propriedades dielétricas associadas a sua alta resistência mecânica e térmica após queima. Por isto, a alumina é muito utilizada como matéria-prima em substratos para componentes eletrônicos e também como meio isolador em velas de ignição de automóveis [6].

A alumina- α possui dureza muito elevada, o que lhe confere sua alta resistência mecânica. Baseando-se na escala *Mohs*, que varia numa faixa de 0 a 10, sua dureza é igual a 9, abaixo apenas do diamante, que possui dureza igual a 10. Sua resistividade elétrica é da ordem de $1 \times 10^{13} \Omega\text{m}$ a 300°C . Possui alta resistência a temperaturas elevadas, e também boa condutividade térmica que é da ordem de 40 W/mK , no seu estado de maior pureza [6].

2.2.2 Obtenção

A alumina é extraída da *Bauxita* na forma de *hidróxido de alumínio* através de um processo denominado *processo Bayer* desenvolvido em 1888 pelo químico austríaco *Karl Josef Bayer* [6,7].

O minério extraído passa inicialmente por um processo de moagem no qual é misturado a uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH), formando uma pasta. Quando retirada do moinho, a pasta moída com a granulometria adequada é separada das impurezas orgânicas provenientes da extração e passa por outro processo denominado *digestão*, cujo objetivo é dissolver o hidróxido de alumínio na bauxita, produzindo aluminato de sódio, conforme reação descrita pela equação 1.

Em seguida, o composto acima passa por outras etapas intermediárias no seu processamento, denominadas *clarificação*, *filtração* e *evaporação*. Na penúltima etapa do processo, denominada *Precipitação*, ocorre a reação inversa à digestão, o aluminato de sódio é reconvertido a hidróxido de alumínio na sua forma sólida, promovendo a nucleação e a formação dos cristais de hidróxido, conforme reação descrita pela equação 2.

Finalmente, o composto passa por um processo denominado *calcinação*, sendo esta a etapa final para a obtenção de alumina. A calcinação é realizada a temperaturas acima de 1000 °C e tem como principal objetivo a conversão do hidrato de alumina na sua forma cristalina a *alumina-α* ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). O composto passa por filtro onde é lavado e filtrado. Nesta etapa, o conteúdo de sódio cai para níveis muito baixos restando apenas o hidróxido de alumínio, cujo passa por uma etapa de secagem, resultando num composto sólido de alumina e vapor d'água, conforme a reação descrita pela equação 3.

2.3 Fundamentos de empacotamento de partículas

O estudo do empacotamento de partículas é de grande importância e relevância no desenvolvimento do processamento cerâmico, bem como do processo de conformação.

A otimização do empacotamento de partículas proporciona a densificação do corpo verde, além de permitir trabalhar com uma concentração menor de solvente no sistema com menos prejuízos em relação às condições reológicas da suspensão. Desta forma, é possível minimizar alguns dos efeitos desagradáveis que ocorrem durante a secagem e queima da peça cerâmica, como trincas e deformações geradas pela retração do corpo verde, além de promover a diminuição da porosidade. O aumento da eficiência com relação aos tempos de secagem é também resultado de uma otimização na densificação do empacotamento, fato que se deve à redução da quantidade de solvente necessária no sistema. Um esquema representativo de empacotamento de partículas é mostrado na Figura 2.

Figura 2: Representação esquemática de um sistema de empacotamento de partículas [8].

A densidade de empacotamento é a medida da razão entre o volume efetivo de sólidos e o volume total do corpo cerâmico (sólidos + poros), como mostra a equação 4 [9] .

$$\text{Densidade de empacotamento} = \frac{\text{Volume de sólidos}}{\text{Volume de sólidos} + \text{poros}} \quad 4$$

Os valores de densidade de empacotamento variam de acordo com o arranjo das partículas, com a sua morfologia e com a distribuição de tamanhos característico do material particulado.

Podem ser considerados para estudos de empacotamento, sistemas com apenas um tamanho de partícula discreto, que são denominados *monodispersão*. Porém, na prática sabe-se que essa é uma condição irreal.

As distribuições de tamanhos podem ser *discretas*, denominadas polidispersões, com dois ou mais tamanhos de partículas presentes. Podem ser *descontínuas*, que apresentam ausência de algum tamanho de partícula na distribuição, ou podem ser *contínuas*, que é o mais comum e próximo da realidade. As condições de empacotamento podem ser determinadas por vários fatores, como o arranjo das partículas, seu estado de agregação, morfologia e controle da distribuição granulométrica.

A morfologia das partículas desempenha um papel importante na determinação das condições de empacotamento. Uma condição de irregularidade na morfologia do particulado pode explicar os desvios que ocorrem entre os valores que determinam as condições para densificação de

empacotamento simulados nos modelos teóricos e os valores medidos experimentalmente uma vez que todos os modelos clássicos teóricos de empacotamento consideram apenas partículas com formato esférico regular. A influência da morfologia das partículas nas condições de empacotamento é mostrada na Figura 3.

Figura 3: Influência da morfologia nas condições de empacotamento [8].

Melhores resultados na densidade de empacotamento são obtidos através do controle da distribuição de tamanhos [8]. Em geral, o aumento da densidade ocorre com o aumento da razão entre os tamanhos das partículas maiores e os das menores, conforme mostra Figura 4. Situação válida porém, apenas para misturas binárias contendo dois tamanhos discretos de partículas, classificadas como monodispersões, ou para misturas bimodais de partículas com distribuições de tamanhos estreitas.

Figura 4: Densidade de empacotamento em função da relação entre os tamanhos de partículas para misturas bimodais [8].

A mistura de duas ou mais distribuições pode ser bastante benéfica para o aumento da densificação de empacotamento. A combinação entre as curvas de distribuição de tamanhos poderá gerar distribuições polimodais, ou seja, com mais de um pico de tamanho médio, contribuindo para o preenchimento dos poros quando a razão entre os tamanhos médios é de, pelo menos, dez vezes [8]. Desta forma, ajustando-se as concentrações para cada distribuição, é possível otimizar as condições de empacotamento. Isto pode ser feito através de modelos clássicos teóricos de empacotamento, conforme descrito no item 2.3.1, ou por meio de modelos computacionais, como descrito no item 2.3.2 construídos com algoritmos que se baseiam nos modelos tradicionais.

2.3.1 Modelos tradicionais de empacotamento de partículas

Os modelos de empacotamento foram desenvolvidos para auxiliar na escolha dos tamanhos e concentração das partículas que venham compor uma mistura ou suspensão.

São feitas duas abordagens quanto às condições de empacotamento: uma abordagem discreta, que considera a mistura de pós com dois ou mais tamanhos de partículas, denominado polidispersão, e uma abordagem contínua, que considera a distribuição de tamanhos sem “*gaps*” ou descontinuidades, ou seja, com todos os tamanhos presentes numa faixa que abrange da menor para a maior partícula presente na distribuição.

O primeiro modelo de empacotamento, denominado modelo de *Furnas* [8], trata das distribuições discretas considerando inicialmente dois tamanhos de partículas, onde as menores preenchem os espaços deixados pelas maiores, como mostra a Figura 5.

Figura 5: Representação de empacotamento obtido com dois tamanhos de partículas discretos [9].

Numa abordagem mais ampla, Furnas estendeu seus estudos para uma dispersão polimodal, considerando infinitésimos tamanhos de partículas discretos, que se aproxima de uma distribuição contínua, satisfazendo a equação 5 [8]:

$$CPFT = \frac{D_P^{logr} - D_S^{logr}}{D_L^{logr} - D_S^{logr}} \quad 5$$

onde $CPFT$ é a porcentagem acumulada de partículas menores que D_P , D_P é o diâmetro da partícula, D_S é o diâmetro da menor partícula; D_L é o diâmetro da maior partícula e r é o quociente entre o volume das partículas retidas em uma malha de peneira e o volume na malha imediatamente inferior. A Figura 6 mostra a representação gráfica do modelo de Furnas.

Figura 6: Representação gráfica do modelo de Furnas [8].

O segundo modelo, desenvolvido por *Andreasen* [8], foi baseado numa distribuição contínua de partículas. Andreasen estabeleceu que as melhores condições de empacotamento são alcançadas quando a distribuição de partículas satisfaz a equação 6, denominada *equação de Andreasen* [9].

$$CPFT = \left(\frac{D_p}{D_L} \right)^n \quad 6$$

onde n é uma constante empírica, que pode ser entendida como parâmetro de ajuste da distribuição. A experiência prática mostra que a maximização do empacotamento ocorre para n entre $1/3$ e $1/2$; onde 0,37 mostra-se como fator ótimo. A Figura 7 mostra a representação gráfica do modelo de Andreasen.

Figura 7: Representação gráfica do modelo de Andreasen [8].

Uma consideração importante sobre o modelo de Andreasen é que, na distribuição, as partículas menores do que D_L podem assumir infinitos valores, ou seja, abaixo do maior tamanho de partícula D_L presente na distribuição, pode haver infinitos tamanhos de partículas, sem que haja um limite mínimo estabelecido, que na prática é uma situação improvável.

O terceiro modelo clássico de empacotamento, estabelecido por Funk e Dinger, e denominado modelo de *Alfred* [8,10], é uma modificação do modelo de Andreasen, estabelecendo um tamanho mínimo de partícula D_S e tornando a distribuição de tamanhos, para o modelo de Andreasen, finita, em condições mais próximas das reais [8,9]. A distribuição de partículas no modelo de Alfred satisfaz a equação 7 e sua representação gráfica é mostrada na Figura 8.

$$CPFT = \frac{D_P^n - D_S^n}{D_L^n - D_S^n} \quad 7$$

Figura 8: Representação gráfica do modelo de Alfred [8].

Para este modelo, a prática mostra que a otimização do empacotamento também ocorre quando a constante $n = 0,37$; assim como no modelo de Furnas.

O modelo de Alfred pode ser entendido como a “junção” dos dois modelos anteriores, o modelo de distribuição discreta de Furnas, considerando partículas com tamanho máximo e mínimo finitos, e o modelo de distribuição contínua de Andreasen.

Estudos mostram que a otimização do empacotamento, com relação aos modelos tradicionais citados, ocorre na seqüência: *Alfred* > *Andreasen* > *Furnas*, ou seja, o modelo de Alfred aparece como o mais eficiente em relação aos outros dois modelos [8].

2.3.2 Conceitos sobre a aplicação de modelos computacionais de empacotamento

Os modelos computacionais são, em geral, baseados nos modelos tradicionais de empacotamento para distribuições contínuas de partículas.

O modelo mais utilizado e aplicado em simulações computacionais é o modelo de Alfred, que estabelece as condições de otimização de empacotamento para distribuições contínuas com distribuição de frequências para tamanhos com um limite máximo D_L e um limite mínimo D_S , conforme equação 7.

Um exemplo de curva com distribuição contínua de tamanhos, para uma amostra de alumina comercial, é mostrado na Figura 9.

Figura 9: Distribuição granulométrica para uma amostra de alumina.

A curva de frequência de tamanhos acumulada (CPFT) para a amostra do pó mostrada na Figura 9 é exibida na Figura 10.

Figura 10: Curva de frequência de tamanhos acumulada.

As simulações de otimização de empacotamento são baseadas na determinação da porosidade mínima esperada para o sistema, que é calculada por meio da equação 8 [10]:

$$\text{Porosidade mínima (\%)} = 40\% \left(1 - \frac{1}{V_a} \right) \quad 8$$

onde V_a é o volume aparente calculado com base no tamanho das partículas e a constante 40% corresponde a mínima porosidade esperada para uma monodispersão [10].

O volume aparente da monodispersão V_a para cada tamanho de partícula é calculado através das progressões geométricas descritas pela equação 9 [10]:

$$\begin{aligned} V_{a1} &= a_1 x_1 \\ V_{a2} &= x_1 + a_2 x_2 \\ V_{a3} &= x_1 + x_2 + a_3 x_3 \\ V_{ai} &= \sum_{j=1}^{i-1} x_j + a_i x_i \\ V_{an} &= \sum_{j=1}^{n-1} x_j + a_n x_n \end{aligned} \quad 9$$

onde:

a_i = volume aparente da monodispersão, para cada tamanho de partícula, definido pela equação 10;

x_i = fração percentual de cada tamanho, definido pela distribuição granulométrica do pó;

V_{ai} = volume aparente calculado para a monodispersão, ou seja, para cada tamanho de partícula;

n = número de tamanho de partículas da distribuição

$i = 1$, maior partícula;

$i = n$, menor partícula da distribuição.

$$a_i = \frac{1}{1 - \left(\frac{1}{CSR}\right)^n} \quad 10$$

onde *CSR* (*class size ratio*) corresponde a razão de tamanhos de partículas relacionado as classes de malha de peneiramento padrões e o coeficiente n é o mesmo parâmetro utilizado nos modelos de empacotamento. Para otimização de empacotamento, como citado anteriormente: $n = 0,37$.

Substituindo os valores de fração percentual de cada tamanho da distribuição, obtidos nas medidas de distribuição granulométrica (como mostrado na Figura 9) nas equações 9, obtém-se os valores de volume aparente V_a da monodispersão para cada tamanho de partícula.

O maior valor de V_a obtido é substituído na equação 8. Para o cálculo da porosidade mínima teórica. Os valores obtidos variam de 0% (máximo empacotamento) a 40% (que corresponde à mínima densidade de empacotamento alcançada) [10].

Ajustes na largura da distribuição, ou seja, na gama de partículas disponíveis na distribuição pode melhorar as condições de empacotamento, assim como a mistura de duas ou mais distribuições diferentes.

Todos estes procedimentos de cálculo mostrados podem ser implementados na elaboração de algoritmos para a criação de softwares capazes de auxiliar na determinação das condições ideais de empacotamento, por meio das curvas de distribuição de tamanho de partículas.

Outro parâmetro importante que pode ser simulado e oferece bons resultados nas aplicações práticas, como será abordado posteriormente, é o fator ***IPS – InterParticle spacing*** ou ***distância de separação interparticular*** [8,10].

O IPS é definido como sendo a distância teórica média de separação estimada entre as partículas em suspensão [10], e pode ser calculado conforme equação 11:

$$IPS(\mu m) = \frac{2}{VSA} \left[\frac{1}{V_s} - \frac{1}{(1 - \text{Fração de poros})} \right] \quad 11$$

onde VSA é a área superficial volumétrica, e corresponde ao produto da área específica pela densidade do pó (medida em m^2/cm^3), V_s é a fração volumétrica de sólidos em suspensão (porcentagem em volume de sólidos em suspensão) e a fração de poros corresponde ao valor de porosidade esperada para um empacotamento denso, calculado por meio da equação 9 [8,10].

O fator IPS não pode ser medido experimentalmente, seu valor é apenas estimado, conforme equação 11. Porém, apesar de ser um valor teórico, possui grande influência na determinação de certos parâmetros na preparação da suspensão, como o seu comportamento reológico em função da concentração de sólidos e de solvente, ou seja, quanto a sua fluidez.

O seu significado está vinculado à quantidade de solvente em suspensão necessária para preencher os poros e formar uma interface de líquido entre as superfícies das partículas dispersas em suspensão, isso significa que, quanto maior o seu valor, melhor será a fluidez da suspensão para uma determinada concentração de sólidos. Se o valor calculado for negativo, significa que não há quantidade suficiente de líquido para preencher os poros entre as partículas. O fator IPS afeta diretamente nas condições reológicas da suspensão, de forma que, quanto maior o IPS da suspensão, menor será a sua viscosidade [8,10].

A maximização do fator IPS está relacionada à redução do volume de sólidos em suspensão. Porém, se o objetivo é o aumento da concentração de sólidos visando os menores efeitos adversos quanto à retração do material no processo de secagem, deve-se considerar uma redução de IPS, e conseqüente diminuição da fluidez da suspensão, sendo necessário um estudo para determinar a melhor relação IPS x concentração de sólidos.

A determinação do IPS, como será discutido adiante, ganha importância na preparação de suspensões concentradas, onde se deseja aumentar a concentração de sólidos e diminuir a concentração de solvente sem que haja grandes prejuízos as condições reológicas em suspensão, buscando otimizar sua fluidez para estas condições.

Em teoria quanto maior o fator IPS da suspensão, melhor será sua fluidez, uma vez que há o aumento da interface de solvente entre as partículas.

2.4 Suspensões cerâmicas

As suspensões cerâmicas consistem de partículas sólidas dispersas em meio líquido [9], sem que haja dissolução do material sólido particulado.

Quando as partículas sólidas estão compreendidas numa faixa de tamanho entre 1 e 1000nm, a suspensão é denominada *coloidal* [11]. E para partículas maiores do que estas dimensões, a mistura de sólidos dispersos em meio líquido é denominada simplesmente de *suspensão* ou *sol*. O termo *dispersão* é comumente utilizado para denominar as suspensões em que as partículas do pó cerâmico estão dispersas no solvente [11,12].

As partículas sólidas são classificadas quanto a sua distribuição granulométrica, área superficial e características físico-químicas de superfície [13]. Estas características são fundamentais na determinação das condições de estabilização da suspensão.

Os solventes possuem duas funções básicas nas suspensões: promover a fluidez do sistema e dissolver os aditivos incorporados ao pó, dando

uniformidade a suspensão [9]. Eles podem ser de origem orgânica ou simplesmente água. A seleção do solvente está baseada nas características do pó assim como dos aditivos a serem utilizados na suspensão. Outros fatores como ponto de ebulição, taxa de evaporação, polaridade, toxicidade e inflamabilidade, também influenciam na sua seleção.

A imersão de partículas de um pó em meio líquido é fundamental para o processamento cerâmico. A alta temperatura de fusão dos compostos cerâmicos torna sua fusão inviável, diferentemente de materiais metálicos ou poliméricos, desta forma a preparação das suspensões torna-se a maneira mais eficaz para viabilizar a conformação dos materiais cerâmicos.

A suspensão deverá ser conformada por meio de colagem, extrusão ou laminação, por exemplo, por meio dos quais é obtido o chamado “*corpo verde*”, nome atribuído à peça antes de passar pelo processo de queima. Para adquirir a resistência mecânica adequada assim como as demais características peculiares dos materiais cerâmicos, o corpo verde deverá posteriormente passar por um processo de queima, denominado *sinterização*.

Os melhores resultados quanto à conformação de uma suspensão são obtidos quando as partículas do pó se mantêm estavelmente dispersas em meio líquido.

Numa suspensão, a ação das forças de atração eletrostáticas (forças de van der Waals) devido à interação de cargas superficiais das partículas do pó, poderá provocar a formação de aglomerados, levando a sua sedimentação devido à ação da gravidade [9].

Para evitar esse efeito indesejado, são adicionados a sua formulação aditivos que tem a função de manter as partículas por mais tempo dispersas no meio, mantendo-as estáveis. Estes aditivos são denominados *dispersantes*, e sua função é estabilizar a suspensão por meio de mecanismos que aumentem as forças repulsivas entre as partículas, aumentando sua mobilidade no meio líquido e mantendo-as afastadas de forma a evitar a sua aglomeração e posterior sedimentação.

A variação na estabilidade da suspensão pode ser determinada por meio de medidas de mobilidade eletroforética variando a concentração de aditivos e o pH do sistema por exemplo, e complementarmente por meio de medidas de viscosidade.

Outros aditivos denominados *ligantes* e *plastificantes* podem ser adicionados à formulação da suspensão quando se deseja obter a flexibilidade do corpo verde para fins específicos. Um dos processos de conformação que apresenta esta característica é denominado *tape casting* e será melhor detalhado adiante.

2.4.1 Mecanismos de estabilização de suspensões

A superfície dos materiais sólidos cristalinos pode ser compreendida como um defeito intrínseco gerado devido à descontinuidade das ligações químicas.

A descontinuidade nas ligações químicas gera um aumento na energia de superfície dos materiais devido às ligações incompletas dos átomos mais

externos à estrutura. Esta energia por unidade de área, presente na superfície dos materiais, é denominada *energia de superfície* entre as fases sólida e gasosa (da atmosfera, por exemplo), ou líquida no caso de um pó em suspensão [14]. Para completar as ligações interrompidas e diminuir a tensão superficial, os átomos das camadas mais externas se ligam com os íons do grupo hidroxila (-OH) presentes no meio.

Quando as partículas são imersas em meio aquoso, os grupos (-OH) adsorvidos nas superfícies das partículas reagem com o solvente provendo a formação de cargas superficiais positivas ou negativas, em função do pH do meio.

Se a partícula é imersa em meio de pH ácido, o grupo (-OH) recebe um próton do meio tornando a superfície da partícula positivamente carregada, conforme a equação 12 [8], onde a partícula de um óxido metálico denominado pela letra (-M) é imersa em meio aquoso, por exemplo.

Se o pH do meio é básico, o grupo (-OH) reage de forma a perder um próton para o meio, tornando a superfície da partícula negativamente carregada, conforme a equação 13 [8].

O valor de pH para o qual a superfície da partícula apresenta a mesma afinidade por íons (H_3O^+) que por íons (OH^-) é denominado *ponto de carga nula* (*pcn*), ou seja, o valor de pH para o qual o valor da carga superficial é nula. Portanto, se $\text{pH} < \text{pcn}$, a partícula apresentará maior densidade de carga superficiais positivas, mas se o $\text{pH} > \text{pcn}$, a partícula apresentará maior densidade de cargas superficiais negativas [9].

As condições para estabilização de uma suspensão dependem principalmente das forças de interação eletrostática entre as partículas. Numa suspensão estável, as partículas mantêm-se afastadas umas das outras e estão em constante movimento, evitando a formação de aglomerados, que ocasionam na sua sedimentação, devido à ação da força gravitacional.

Para que a condição de estabilidade seja alcançada, as forças de repulsão entre as partículas devem ser maiores do que as forças de atração de curta distância de van der Waals.

A repulsão eletrostática ocorre quando há a interação entre partículas com carga superficial de mesma polaridade.

O desenvolvimento de cargas na superfície da partícula, como citado anteriormente, depende do pH e da força iônica do meio, quando as partículas são imersas num solvente polar [8]. As espécies presentes no meio adsorvem na superfície do pó formando uma camada de íons denominada camada de *Stern*, a camada mais interna, originando a formação de um potencial elétrico superficial. Ao redor desta camada forma-se uma “nuvem” iônica de carga contrária ao potencial da camada interna, denominada camada difusa, que é a camada mais

externa formada [9]. Com o aumento da distancia relativa a camada de stern, o potencial da superfície diminui.

As partículas mantêm-se afastadas devido à interação entre a *dupla camada elétrica formada* ao seu redor, como mostra a Figura 11. A interação eletrostática entre a dupla camada elétrica das partículas promove o seu afastamento, devido às forças repulsivas geradas pelos contra íons de mesma carga como mostra a Figura 11.

A Figura 12 mostra a redução do potencial de superfície ψ_0 até o potencial de Stern ψ_δ .

A teoria que estuda a interação entre a dupla camada das partículas em suspensão e conhecida como teoria DLVO, nome atribuído devido aos seus desenvolvedores Derjaguin, Landau, Verwey, e Overbeek [9]. Esta teoria analisa a interação entre as partículas por meio das energias potenciais de atração e repulsão entre elas.

Figura 11: Distribuição de cargas superficiais gerando a formação da dupla camada elétrica da partícula (figura adaptada da referencia [9]).

Figura 12: Variação do potencial de superfície ψ em função da distância da superfície da partícula, a partir do potencial ψ_0 (figura adaptada da referência [15]).

Quando duas partículas se aproximam, a energia potencial total resultante desta interação corresponde à soma das energias potenciais resultantes das forças de atração de van der Waals e de repulsão, por meio da relação descrita pela equação 14 [9].

$$V_T = V_A + V_R \quad 14$$

onde V_T é a energia potencial total do sistema, V_A é a energia potencial resultante da atração e V_R é a energia potencial resultante da repulsão.

A energia potencial resultante da atração entre as partículas é mostrada na equação 15:

$$V_A = \frac{Ar}{12D} \quad 15$$

onde A é a constante de Hamaker (característica do material), r é o raio da partícula e D a distância de separação entre as superfícies das partículas. A energia potencial resultante da repulsão entre as partículas é mostrada na equação 16:

$$V_R = \frac{r\epsilon\Psi_\delta^2}{2} \ln[1 + \exp(KD)] \quad 16$$

onde ϵ é a constante dielétrica do solvente, Ψ_δ é o potencial de Stern e K é denominado parâmetro de *Debye*, mostrado na equação 17:

$$K = \left(\frac{e^2 \sum z_i^2 n_{i0}}{\epsilon_0 \epsilon_r \kappa T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 17$$

onde ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, ϵ_r é a constante dielétrica do material, z_i é a valência do íon i , e é a carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C), κ a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹), T a temperatura absoluta e n_{i0} é o número de íons do tipo i por unidade de volume distante do plano de Stern. De

acordo com a teoria Debye-Hückel, a espessura da camada difusa equivale ao inverso do parâmetro K , ou seja, $1/K$ [9,13].

Substituindo a equação 17 em 16 e combinando com as Equações 14 e 15, obtemos a função que mostra os valores de potencial para os quais a energia potencial total V_T resultará na repulsão ou atração das partículas com relação a distancia entre elas, ou seja, a influência das parcelas de V_A e V_R na energia potencial total. Esta função é mostrada na equação 18 e sua representação gráfica é mostrada na Figura 13.

Na Figura 13 as curvas de energia potencial na atração V_A e na repulsão V_R das partículas são exibidas separadamente com linhas tracejadas, e sua variação ocorre a partir da superfície da partícula. A curva em linha contínua mostra os potenciais máximo de repulsão e mínimo secundário de atração entre as partículas. Para os valores de potencial V_T acima da origem, ou seja, valores positivos, a suspensão é considerada estável, em função do aumento das forças repulsivas referente à parcela de V_R da função, devido ao aumento da dupla camada elétrica. Para valores negativos, prevalece a parcela referente às forças atrativas de van der Waals V_A , forças de curta distância, e a suspensão deverá apresentar sedimentação das partículas.

$$V_T = \frac{Ar}{12D} + \frac{r\epsilon\Psi_\delta^2}{2} \ln\left[1 + \exp\left(\frac{e^2 \sum z_i^2 n_{io}}{\epsilon_o \epsilon_r kT}\right)^{\frac{1}{2}} D\right] \quad 18$$

Figura 13: Representação gráfica da energia potencial total resultante da interação entre duas partículas [16].

A dupla camada elétrica é então, o resultado da adsorção das espécies iônicas dissociadas presentes em suspensão.

A maneira com que se dá essa adsorção e o afastamento entre as partículas em suspensão depende do mecanismo de estabilização adotado.

Os mecanismos de estabilização são classificados em três tipos:

- Estabilização eletrostática;
- Estabilização estérica;
- Estabilização eletroestérica.

Os três mecanismos estão representados na Figura 14.

O mecanismo de estabilização eletrostática consiste na adsorção de íons na superfície das partículas formando uma camada interna denominada camada de Stern e uma nuvem iônica mais externa denominada camada difusa, conforme descrito anteriormente e mostrado na Figura 11. Estas duas camadas de íons adsorvidos na superfície da partícula caracterizam a dupla camada elétrica [17].

A dissociação iônica de um polieletrólito no solvente da suspensão aumenta a força iônica do meio, fazendo com que os íons de carga oposta ocupem os sítios da superfície da partícula formando a camada de Stern. Os contra íons, de carga oposta à superfície, formam a nuvem iônica, constituindo desta forma a dupla camada elétrica, como exemplificado na Figura 11. A interação eletrostática entre a dupla camada elétrica das partículas em suspensão provoca a repulsão entre elas, mantendo-as afastadas e dispersas em suspensão.

O mecanismo de estabilização estérico é o resultado da adsorção de longas cadeias poliméricas na superfície da partícula, gerando impedimentos espaciais que mantêm as partículas afastadas em suspensão [8]. São utilizados copolímeros de elevado peso molecular com grupos funcionais apolares capazes de adsorver na superfície. As longas cadeias remanescentes formam espécies de “caldas” ao redor da partícula, criando os impedimentos espaciais que mantêm as partículas afastadas. Este mecanismo de estabilização é bastante eficiente tanto em meios aquosos como em meios não-aquosos devido à baixa constante dielétrica dos solventes orgânicos, e também na estabilização de suspensões concentradas, que requerem mecanismos eficientes de estabilização [17].

Neste método de estabilização é importante que o solvente não tenha grande afinidade com a superfície da partícula, evitando que as moléculas do líquido ocupem os sítios que poderiam ser ocupados pelo polímero, diminuindo a eficiência da estabilização [17]. Neste caso, este método não seria adequado para a estabilização de partículas de alumina em meio aquoso, uma vez que o solvente possui afinidade com a superfície do óxido metálico, podendo suas moléculas ocupar os sítios vagos na superfície da partícula. Nestas condições, outro método de estabilização, denominado eletroestérico, pode ser o mais adequado.

Figura 14: Representação dos mecanismos de estabilização [8].

O mecanismo eletroestérico é a combinação dos dois métodos citados anteriormente, o mecanismo eletrostático e o mecanismo estérico.

Neste mecanismo de estabilização, além da adsorção das cadeias poliméricas na superfície da partícula, há também a formação de uma nuvem iônica ao seu redor, formando a *dupla camada elétrica*.

Os polímeros utilizados na estabilização eletroestérica possuem ao longo de sua cadeia grupos ionizáveis, que se dissociam em meio aquoso, desenvolvendo cargas eletrostáticas.

Estes polímeros são comumente denominados *polieletrólitos*. Exemplos de polieletrólitos são aqueles que apresentam em sua cadeia grupos *carboxílicos* (-COOH), que se dissociam em meio aquoso, conforme equação 19, como o *poliacrilato ácido* (PAA) e o *polimetacrilato ácido* (PMAA), cujas estruturas são mostradas na Figura 15. A fração dissociada do grupo carboxílico depende do pH e da força iônica do meio [9].

Quando o polímero é adicionado em água, os vários grupos ionizáveis de cada unidade mero ao longo da cadeia se dissociam aumentando a força iônica da suspensão, o grupo funcional adsorve na superfície da partícula enquanto os íons de carga oposta à superfície formam uma nuvem ao redor desta, formando a *dupla camada elétrica*. Desta forma, os dois mecanismos, estérico e eletrostático, se combinam para aumentar as forças de repulsão entre as partículas, mantendo-as afastadas, e estáveis em suspensão.

Figura 15: Estruturas dos polieletrólitos PMAA e PAA [9].

2.4.2 Modelo de estabilização eletroestérico

Este método de estabilização de partículas em suspensão, como já citado anteriormente, consiste da combinação da repulsão eletrostática aliada à repulsão estérica, exercida pelas cadeias moleculares do polímero usado como dispersante [18].

Quando o polímero é adicionado em meio aquoso, ocorre a dissociação dos grupos COOH. O grupo funcional adsorve na superfície da partícula enquanto o íon de carga oposta do respectivo sal, como sódio ou amônio por exemplo, forma uma nuvem ao seu redor.

Assim como no modelo eletrostático apresentado anteriormente, o estado de dispersão das partículas imersas em meio aquoso será governado pela soma das energias potenciais de repulsão e de atração envolvidas. Com estas considerações, pode-se pressupor que a suspensão será considerada estável quando as forças de repulsão entre as partículas prevalecerem às forças atrativas de curta distância entre elas.

No modelo eletroestérico de estabilização, as energias de repulsão envolvidas passam a ter a contribuição das componentes eletrostática e estérica, conforme mostra a equação 20 abaixo [19].

$$V_T(x) = V_A(x) + [V_{R,\text{eletrostático}}(x) + V_{R,\text{estérico}}(x)] \quad 20$$

onde x corresponde à distância entre as partículas, considerando que estas possuem formato esférico. $V_{A(x)}$ corresponde a energia potencial de atração entre as partículas devido ação das forças de van de Waals resultante entre elas, em função da distância, como mostra equação 21 [19].

$$V_A(x) = \frac{-A_{\text{eff}} \cdot r}{12 \cdot x} \quad 21$$

onde A_{eff} é a constante de Hamaker efetiva e r corresponde ao raio da partícula.

Fica evidente pela equação 21 que as forças atrativas resultantes de interação entre as partículas tende a cair com o aumento da distância x entre elas.

A componente eletrostática de energia potencial de repulsão entre as partículas $V_{R,\text{eletrostático}}(x)$ é descrito conforme equação 22 [19].

$$V_{R,\text{eletrostático}}(x) = \frac{r \cdot \epsilon \cdot \Psi_{\delta}^2}{2} \cdot \ln[1 + e^{(-\kappa \cdot x)}] \quad 22$$

Os parâmetros são os mesmos descritos na equação 16 mostrada no item 2.4.1, agora relacionando a distância x entre as partículas.

Para a determinação da componente estérica de energia potencial de repulsão $V_{R,estérico}(x)$ *deve-se considerar o aumento do raio teórico das partículas em função da presença das cadeias poliméricas que as envolvem, introduzindo mais um parâmetro na determinação da distância entre elas, como mostra a equação 23.*

$$x = D - (2 \cdot \delta) - (2 \cdot r) \quad 23$$

onde D é a distância de separação entre os centros das partículas e δ é a espessura da camada polimérica adsorvida em uma partícula.

Esse aumento no raio teórico das partículas afeta a sua mobilidade, diminuindo-a e dificultando a aproximação entre elas. Faz-se necessário então a introdução de um fator inercial de retardamento f na equação 21, como mostra a equação 24.

$$V_A(x) = \frac{-A_{eff} \cdot r}{12 \cdot x} \cdot f \quad 24$$

A contribuição da componente estérica $V_{R,estérico}(x)$ na energia potencial total resultante do processo de interação entre as partículas é dada pela equação 25 [19].

$$V_{R,estérico}(x) = \frac{2 \cdot \pi \cdot r \cdot k \cdot T}{\bar{V}_1} \cdot \bar{\phi}_2 \cdot \left(\frac{1}{2 - \chi} \right) \cdot (2 \cdot \delta + 2 \cdot r - D)^2 \quad 25$$

onde k é a constante de Boltzmann, $\bar{V}_1$ é o volume molar do solvente, $\bar{\phi}_2$ é a fração volumétrica de cadeias poliméricas presente na camada adsorvida, χ é denominado como parâmetro de Flory (interação adsorvente-solvente) e T é a temperatura absoluta.

A energia potencial total $V_T(x)$ pode ser obtida substituindo-se as equações 22, 24 e 25 em 20.

A representação gráfica do modelo eletroestérico de estabilização, conforme proposto, é mostrado na Figura 16.

Figura 16: Modelo gráfico da Energia Potencial Total de Interação em função da distância de separação entre as partículas para os casos dos mecanismos de estabilização (A) eletrostático, (B) estérico e (C) eletroestérico [19].

Conforme mostrado na curva (A), para distância mínima entre partículas, aparece um mínimo primário resultante apenas da contribuição das forças atrativas e da componente de energia potencial de atração. O aumento da distancia de separação entre as partículas aliado a um aumento das forças repulsivas eletrostáticas contribui para o aumento da energia potencial total de interação entre as partículas até um valor máximo de repulsão nas qual as partículas são consideradas estavelmente dispersas em suspensão. Seguido de um mínimo secundário de atração com o aumento da distancia. Nos pontos de mínimo da curva as partículas formam aglomerados, que comprometem a estabilização da suspensão.

A introdução de cadeias poliméricas na superfície das partículas no mecanismo de estabilização estérico contribui para a eliminação do mínimo primário de atração com a diminuição da distancia entre as partículas, como mostra a curva (B). Isto se deve a restrição espacial gerada devido às cadeias poliméricas adsorvidas na superfície das partículas, dificultando a sua aproximação.

A curva (C) mostra que o aumento das componentes de repulsão eletrostáticas e estéricas com a diminuição da distancia de separação até um valor mínimo, devido aos impedimentos espaciais impostos pelas cadeias moleculares do polímero adsorvido em sua superfície, contribuem para o aumento da energia potencial total de interação entre as partículas, promovendo a estabilização da suspensão.

2.4.3 Mobilidade eletroforética e Potencial zeta

A medida dos potenciais de superfície das partículas pode ser feita por meio de experimentos eletrocinéticos capazes de medir a mobilidade das partículas por meio da aplicação de um campo elétrico. Esta técnica é denominada *medida de mobilidade eletroforética*.

A velocidade das partículas será proporcional à intensidade do campo elétrico assim como à intensidade do potencial das cargas superficiais. Desta forma é possível obter, indiretamente, valores bem aproximados dos potenciais de superfície por meio de medidas eletrocinéticas. A mobilidade eletroforética μ é expressa pela equação 26:

$$\mu = \frac{q}{6\pi\eta a} \quad 26$$

onde q é a intensidade de carga da partícula, η é a viscosidade do meio e a corresponde ao raio da partícula.

Por meio da medida de mobilidade eletroforética é possível determinar o potencial da superfície da partícula no plano de cisalhamento, entre a camada de Stern e a camada difusa da partícula em movimento. Esse potencial é denominado potencial zeta ζ [9]. O potencial zeta é uma medida indireta baseada na mobilidade eletroforética da partícula em suspensão, conforme equação 27, denominada equação de Henry. Embora vale lembrar que este conceito de cálculo de potencial zeta não se aplica à técnica de medida eletroacústica.

$$\zeta = \frac{\mu}{2\varepsilon\varepsilon_0} 3\eta[1 + f(Ka)] \quad 27$$

onde ε é a constante dielétrica do solvente, ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo, Ka é a constante de dissolução iônica. Os valores de $f(Ka)$ seguem na

Tabela 1: Valores de $f(Ka)$ em função de Ka [9].

Ka	0	0.1	1	5	10	50	100	>100
$f(Ka)$	0	0,0001	0,027	0,16	0,239	0,424	0,458	0,500

O potencial zeta é um parâmetro importante para a determinação das condições de estabilidade das partículas dispersas. A variação do pH do meio modifica os valores de potencial de superfície, alterando o estado de mobilidade das partículas, desta forma, pode-se medir por meio da mobilidade eletroforética, os valores de pH para os quais o potencial zeta é máximo, determinando assim as melhores condições para estabilização da suspensão, sabendo-se que, nos pontos de máximo potencial, as forças de interação eletrostática repulsivas entre as partículas é máximo.

2.4.4 Estabilidade de suspensões de alumina em meio aquoso

O desenvolvimento de cargas superficiais, como dito anteriormente, depende do pH do meio. A variação do pH do meio promove a variação dos

potenciais de superfície e consequentemente da mobilidade das partículas do pó em suspensão, afetando diretamente na estabilidade da suspensão.

Quando em contato com o solvente aquoso, as partículas do óxido de alumínio desenvolvem cargas superficiais negativas, tornando o pH do meio básico para valores entre $\text{pH} = 7,7$ e $9,2$ [8]. O valor do pH do sistema quando o pó é simplesmente adicionado ao solvente é denominado *pH de equilíbrio*.

Próximo dos valores do pH de equilíbrio é possível estabilizar a alumina por meio da utilização de dispersantes que atuem nessa faixa de pH básico, como, por exemplo, polieletrólitos que possuem em sua estrutura molecular o grupo carboxílico ($-\text{COOH}$).

O produto comercialmente utilizado para esta finalidade é o *poliacrilato de amônio* (PA-HN_4). O poliacrilato de amônio é um polieletrólito de longa cadeia e grande massa molecular, com grupos carboxílicos ionizáveis ($-\text{COOH}$) que se dissociam em meio aquoso, gerando os grupos carboxilato (COO^-) [18], e o cátion NH_4^+ . Sua estrutura é mostrada na Figura 17. Dessa forma, o mecanismo de estabilização deste polímero é eletroestérico, conforme discutido anteriormente, no item 2.4.1.

Este mecanismo é bastante eficiente para dispersões em solventes polares, como a água por exemplo, pois além do mecanismo estérico, a água permite a dissolução dos grupos ionizáveis, possibilitando a formação da dupla camada elétrica.

Para sistemas à base de alumina, o uso de poliacrilatos só é justificado para pH básico, acima de $7,5$; nessa região há um alto grau de dissociação das

cadeias para este tipo de polímero. Em teoria, para faixa de pH ácido, a estabilização ocorre naturalmente, por mecanismos eletrostáticos [18].

Figura 17: Estrutura da unidade mero do PA-NH₄ [20].

O grau de dissociação das moléculas do polímero depende do pH e da força iônica do meio, como citado anteriormente. Porém, o aumento excessivo da força iônica do meio, poderá saturar a superfície da partícula, uma vez que todos os sítios estarão ocupados e não haverá mais espaços vagos para adsorção, ocasionando na diminuição da dupla camada elétrica, devido à interação eletrostática dos íons livres com a superfície das partículas, permitindo a aproximação entre elas e prejudicando na estabilidade da dispersão.

Devido ao pH de equilíbrio do pó de alumina em água ser básico, característico da superfície negativa do óxido de alumínio, a adsorção dos polieletrólitos negativos do dispersante torna ainda mais negativo os potenciais elétricos de superfície promovendo, então a estabilização da suspensão para valores básicos de pH [8]. Mesmo que a carga do eletrólito seja a mesma da carga desenvolvida na superfície das partículas, a adsorção continua ocorrendo devido à existência de sítios positivos em sua superfície, mesmo que em menor quantidade [18].

2.5 Introdução a reologia de suspensões cerâmicas

O termo *reologia* é utilizado para descrever o comportamento viscoso de um fluido qualquer, suspensão ou qualquer outra substância quando submetidos a uma tensão de cisalhamento que provoque a sua deformação ou altere o seu estado de fluxo [21].

O termo viscosidade η , a grosso modo, se refere à medida do grau de resistência de um fluido ao escoamento. Por definição, a viscosidade é a razão entre a tensão de cisalhamento τ aplicada sobre um fluido em relação à taxa de cisalhamento γ [21], como será mostrado adiante.

O primeiro modelo matemático que estuda o comportamento viscoso de um fluido, foi estabelecido por Isaac Newton, que determinou o comportamento viscoso dos fluidos ideais baseando-se nas substâncias líquidas perfeitas submetidas a um fluxo incompressível.

No fluxo incompressível e laminar, a aplicação de uma tensão de cisalhamento sobre o fluido resultará numa taxa de cisalhamento do mesmo, que pode ser definida como um gradiente de velocidade relativa entre as infinitésimas lâminas do fluxo [22], como mostra a Figura 18. A razão entre a tensão de cisalhamento τ aplicada em relação à taxa de cisalhamento γ é definida como viscosidade η do fluido, e mede sua resistência ao escoamento, como mostra a equação 28. Este modelo é válido somente para fluidos denominados *newtonianos*, cuja viscosidade é constante, ou seja, a função descrita pela equação 28 apresenta comportamento linear.

Figura 18: Representação esquemática do modelo newtoniano para estudo do comportamento viscoso [22].

$$\frac{F}{A} = \tau = \eta \frac{dv_x}{dy} = \eta \dot{\gamma} \quad 28$$

O estudo da reologia de uma substância abrange um conceito mais amplo sobre o comportamento viscoso desta.

Quando partículas sólidas são inseridas num fluido, e uma tensão de cisalhamento é aplicada, as partículas geram distorções nas linhas de fluxo deste fluido, alterando o seu comportamento viscoso para condições diferentes do modelo inicial, estabelecido por Newton. O particulado sólido atua como uma barreira ao escoamento do líquido, curvando as linhas de fluxo e aumentando, desta forma, a resistência ao escoamento do fluido, e consequentemente, a sua viscosidade [8].

Nestes casos, a razão entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento não é constante. Desta forma, a viscosidade varia, passando a apresentar um comportamento viscoso não-linear [22]. Isto significa que a viscosidade do fluido também varia com a variação da taxa de cisalhamento,

podendo aumentar ou diminuir, em função da característica da substância, como será discutido adiante.

Nestas condições, o comportamento dos fluídos desvia do modelo newtoniano, e são denominados, então, como fluídos *não-newtonianos*. Para fluídos não-newtonianos, o termo viscosidade, somente, não é mais adequado, uma vez que o comportamento viscoso do fluído é influenciado pela presença de partículas sólidas. Desta forma é mais adequada a utilização do termo viscosidade *aparente* η_a da suspensão [21].

Os fluídos não-newtonianos são classificados, basicamente em dois grupos, quanto ao seu comportamento. São eles:

1. Aqueles cujo comportamento viscoso não depende do tempo:

- *Fluidos pseudoplásticos*: são aqueles que apresentam diminuição da viscosidade relativa com o aumento da taxa de cisalhamento. O comportamento pseudoplástico é principalmente influenciado pelas características físicas das partículas, concentração de sólidos, pela presença de polímeros nas dispersões, a concentração e peso molecular destes polímeros [13,22].

- *Fluidos dilatantes*: são aqueles que apresentam o aumento da viscosidade relativa em função do aumento da taxa de cisalhamento. Este é o comportamento característico de suspensões concentradas. Em suspensões concentradas o fluído presente é o suficiente apenas para preencher o espaço vazio e formar um filme entre a superfície das partículas.

Em condições normais, com baixa taxa de cisalhamento, o fluido consegue se acomodar nos espaços vazios entre as partículas. Porém, o aumento da taxa de cisalhamento provoca a expansão do material, que se dilata, aumentando os espaços vazios entre as partículas, de forma que o fluido não é suficiente para preencher e ocupar todo este aumento de espaço, permitindo o contato entre as partículas sólidas, resultando num aumento do atrito e consequentemente no aumento da resistência ao escoamento [22].

A representação gráfica destes comportamentos é mostrada na Figura 19.

Figura 19: Tipos de comportamento viscoso (figura adaptada da referência [22]).

2. Aqueles cujo comportamento depende do tempo:

- *Fluidos tixotrópicos:* este comportamento se caracteriza pela diminuição da viscosidade aparente do fluido após um tempo, até um valor limite mínimo, mantendo a taxa de cisalhamento constante, como mostra a Figura 20.

- *Fluidos Reopéxicos*: ao contrário do anterior, este comportamento se caracteriza pelo aumento da viscosidade aparente do fluido após um tempo, até um valor limite máximo, mantendo a taxa de cisalhamento constante, como mostra a Figura 20.

Uma forma de caracterizar fluídos não-newtonianos dependentes do tempo é medindo a viscosidade aparente variando-se a taxa de cisalhamento. Se a medida for realizada aumentando e diminuindo a taxa de cisalhamento progressivamente, a curva obtida apresenta um comportamento de ciclo de histerese característico, ou seja, as medidas de viscosidade no aumento da taxa de cisalhamento são diferentes das medidas realizadas no seu decréscimo [22], como mostra a Figura 21

Figura 20: Representação gráfica dos comportamentos dependentes do tempo (figura adaptada da referência [21])

Figura 21: Representação gráfica dos comportamentos dependentes do tempo quando há variação da taxa de cisalhamento (figura adaptada da referência [22])

As características físicas granulométricas e de superfície das partículas em suspensão, as características do solvente, assim como os elementos orgânicos utilizados, cada um dos componentes, individualmente e juntos, interferem no comportamento reológico da suspensão. As condições de estabilidade da suspensão também afetam significativamente o seu comportamento reológico, pois influenciam no estado de mobilidade das partículas, que podem estar dispersas ou formarem agregados que venham a sedimentar, modificando as medidas de viscosidade da suspensão.

2.6 Tape casting

2.6.1 Conceitos fundamentais

A técnica de conformação por colagem de fitas, denominada *tape casting*, encontrou na indústria de componentes eletrônicos suas principais aplicações, surgindo como principal alternativa para atender a demanda deste setor.

A principal aplicação desta técnica está na produção de capacitores *de multicamadas*. Antes da técnica de colagem de fitas a fabricação destes componentes não era possível [1]. Estes componentes são constituídos de várias finas camadas de material cerâmico com alta constante dielétrica e, posteriormente conformados com o formato específico, em função do encapsulamento do componente.

Pode ser aplicada também para outros fins, como: a fabricação de substratos para componentes eletrônicos, finas placas para materiais piezelétricos utilizadas em sensores, dentre outras [1]. Todas estas aplicações só são possíveis devido às características do processo.

A técnica de colagem de fitas permite a obtenção de longas e finas fitas de material cerâmico com espessuras que variam entre 10 μm e 1 mm e grande área superficial, com controle bastante preciso por meio de lâminas que podem ser ajustadas micrometricamente [1].

Em relação a outras técnicas de conformação de cerâmicos, a colagem de fitas permite que o processo seja contínuo, gerando grande produtividade, e possibilitando a obtenção de fitas flexíveis com boa densificação de

empacotamento e grande precisão dimensional, que poderão ser, posteriormente, conformadas no formato em que se desejar.

Algumas desvantagens também são apresentadas por esse método, como por exemplo, a complexidade da formulação da suspensão para obtenção das características da fita, devido à introdução de aditivos ligantes e plastificantes. O controle do processo de secagem da fita também é crítico, pois é neste momento que podem aparecer defeitos devido à retração, quando ocorre a evaporação do solvente ou durante a queima do corpo verde.

O processo consiste, basicamente, de três etapas básicas: a preparação da suspensão, a conformação da fita e a secagem.

A etapa inicial consiste na preparação de uma suspensão estável do pó cerâmico disperso no solvente, com as condições reológicas adequadas para a conformação. A estabilidade da suspensão é obtida por meio da adição de dispersante. Ainda nesta etapa são introduzidos os aditivos para o controle das propriedades específicas da fita, são os aditivos *ligantes* e *plastificantes*, que conferem sua flexibilidade característica.

Uma consideração importante está na mistura destes aditivos à suspensão, ou seja, não podem ser aplicadas grandes taxas de cisalhamento, pois os ligantes são “partículas” formadas por cadeias poliméricas e tensoativos dispersos em uma emulsão. A aplicação de grandes taxas de cisalhamento pode “quebrar” estas estruturas e comprometer sua funcionalidade em suspensão [20].

A segunda etapa consiste na conformação da fita. A suspensão é colocada num reservatório, por onde é depositada numa superfície móvel,

passando em seguida por um conjunto de duas lâminas estacionárias que controlam a espessura da fita. As lâminas são o coração do processo, pois são responsáveis pelo controle da espessura, e seu formato influencia no acabamento superficial da fita.

Neste momento, a viscosidade da suspensão afeta diretamente as características da fita quando passa pelo conjunto de lâminas, ou seja, o fluxo da suspensão sob as lâminas. Viscosidades muito altas geram grande atrito entre a suspensão e a superfície da lâmina, aumentando a resistência ao fluxo e prejudicando conformação da fita, podendo gerar imperfeições superficiais após secagem.

Após a conformação, a fita segue para a terceira e última etapa do processo: a secagem.

A fita conformada com espessura controlada pelo conjunto de lâminas, segue para a câmara de secagem, onde o solvente é removido.

A etapa de secagem consiste na evaporação do solvente. A taxa de evaporação do solvente é o principal fator nesta etapa, pois determina a velocidade do processo, assim como pode evitar defeitos na fita. O ideal é que a taxa seja constante ao longo de toda a fita dentro da câmara, evitando gradientes de evaporação e diferentes taxas de retração da fita, o que poderia gerar trincas no corpo verde durante o processo de secagem.

O diagrama esquemático e o fluxograma do processo completo são mostrados nas Figura 22 e Figura 23, respectivamente.

Figura 22: Esquema simplificado do processo e do equipamento para colagem de fita [16].

Figura 23: Fluxograma do processo de colagem de fitas (figura adaptada da referencia [2].

Assumindo um fluxo laminar incompressível, a espessura da fita pode ser determinada por meio da equação 29 [9]:

$$h_d = \alpha \frac{h}{2} \left(1 + \frac{h^2 \Delta p}{6 \eta L v} \right) \quad 29$$

onde h_d é espessura da fita, α é fator de proporcionalidade (retração) (<1), h é altura da lâmina que determina a espessura da fita, Δp é a altura do nível do reservatório onde está a suspensão, η é a viscosidade da dispersão, L é comprimento da lâmina e v é a velocidade de deslocamento do substrato.

2.6.2 Solventes utilizados no processo

A seleção do solvente esta baseada nos seguintes critérios [23]:

- Capacidade de dissolver os aditivos, como os polímeros utilizados no processo;
- Viscosidade;
- Temperatura de evaporação e taxa de evaporação;
- Segurança quanto à inflamabilidade e toxicidade;
- Polaridade;
- Custo.

Os solventes podem ser orgânicos ou simplesmente água. Os solventes orgânicos têm como principal característica alta taxa de vaporização, por apresentarem menores temperaturas de ebulição, facilitando, desta forma, o

processo de secagem quanto à otimização na taxa de secagem, diferentemente da água, que dentre os solventes utilizados no processo é o que apresenta maior ponto de ebulição [24,25].

Os solventes orgânicos, porém, apresentam baixa constante dielétrica, dificultando a estabilização dos pós nesse meio, necessitando de dispersantes que proporcionam mecanismos de estabilização estérica, os quais melhor se adequam a estes meios. Apresentam ainda viscosidade menor que a água, melhorando a fluidez da suspensão [17].

As desvantagens dos solventes orgânicos estão no seu alto custo, alta toxicidade e inflamabilidade. Nestes aspectos, a água se torna a melhor opção.

A água é um solvente polar, portanto suas moléculas podem reagir com a superfície das partículas de alguns óxidos, modificando suas características, não sendo recomendadas nesses casos, principalmente quando é necessário estabilizar a suspensão por mecanismo estérico, de forma a prejudicar a adsorção das cadeias poliméricas nos sítios superficiais da partícula.

2.6.3 Dispersantes

Os dispersantes são aditivos orgânicos ou não-orgânicos utilizados para promover a estabilização da suspensão. Os mecanismos pelos quais ocorre a estabilização estão relacionados à adsorção destes elementos na superfície das partículas gerando impedimentos espaciais ou eletrostáticos que mantêm as partículas afastadas umas das outras e dispersas em suspensão, evitando a

formação de aglomerados. Os mecanismos que controlam a estabilização estão mais detalhadamente descritos no item 2.4.1.

2.6.4 Ligantes

Os ligantes são aditivos orgânicos constituídos de longas cadeias poliméricas, cuja função é a formação de “pontes” entre as partículas, proporcionando resistência e flexibilidade ao corpo verde após secagem [9,26].

Estes aditivos podem ser emulsões formadas por “partículas poliméricas” dispersas em meio líquido e estabilizadas por tensoativos, que mantêm as cadeias poliméricas na forma de “partículas” [20], como látex polimérico (emulsão de poliacrilato ácido em meio aquoso, por exemplo) ou soluções de polímeros, como por exemplo, uma solução de *acetato de polivinila (PVA)* dissolvido em água. A Figura 24 mostra a estrutura molecular do PVA.

Figura 24: Estrutura molecular do PVA (acetato de polivinila) [27].

Durante a secagem, as cadeias moleculares do polímero formam uma estrutura tridimensional em torno das partículas do sólido formando uma espécie de filme que proporciona a flexibilidade e resistência do corpo verde. Para isto, a

T_g (temperatura de transição vítrea) do polímero deve estar adequada à temperatura de secagem, em termos práticos, a T_g do polímero que atua como ligante deve ser menor do que a temperatura de secagem da fita, que é a temperatura na qual ocorre a evaporação do solvente.

Dentre as classes de ligante, estão os polímeros vinil, acrílico e óxido etileno glicol [24]. A seleção do ligante está baseada nos seguintes fatores [9]:

- As temperaturas de secagem e queima;
- Temperatura de transição vítrea (T_g);
- Massa molecular;
- Viscosidade;
- Solubilidade no solvente;
- Compatibilidade com o dispersante;
- Custo.

A solubilidade do ligante no solvente é uma consideração importante, pois é determinante na sua seleção quando são utilizadas soluções poliméricas, pois o polímero precisa ser dissolvido no solvente para ser adicionado à suspensão. Esta consideração não se aplica as emulsões acrílicas, como o látex polimérico, por exemplo.

Outra consideração importante é sua compatibilidade com o dispersante. O ligante deve ser menos polar que o dispersante para não deslocar as espécies adsorvidas da superfície das partículas e comprometer a estabilidade da suspensão [9].

2.6.5 Plastificantes

Os plastificantes, em geral, são aditivos orgânicos de baixo peso molecular e baixa T_g em relação ao ligante, utilizados para reduzir a temperatura de transição vítrea T_g do ligante aumentando a flexibilidade do corpo verde [9]. Outros compostos não orgânicos também podem ser usados para esta finalidade.

A seleção do plastificante é baseada principalmente na sua T_g , na temperatura de vaporização e na sua compatibilidade com o ligante utilizado. A T_g do plastificante deve ser menor com relação à T_g do ligante utilizado, permitindo assim, o aumento da flexibilidade da fita a temperaturas mais baixas, próximas da temperatura ambiente.

Alguns exemplos de plastificantes utilizados em processos de colagem de fita são as emulsões acrílicas de látex com baixa T_g e algumas soluções poliméricas como *polietilenoglicol* (PEG).

2.6.6 Secagem

O processo de secagem consiste na remoção do solvente de um material granular por meio da sua evaporação [28], para a formação do corpo verde.

A secagem da suspensão é uma das etapas mais críticas do processamento cerâmico, pois é determinante na qualidade final do corpo verde.

Um parâmetro importante para ser determinado neste processo é a *quantidade de umidade* após secagem, medida em porcentagem, com relação à concentração de sólidos e líquidos no sistema [9,28], expressa pela equação 30.

$$\text{Quantidade de umidade (\%)} = \frac{\text{massa úmida} - \text{massa seca}}{\text{massa úmido}} \quad 30$$

Para sistemas com solvente a base de água, essa mediada é feita para temperaturas entre 105°C e 110°C, e os valores de umidade após secagem não ultrapassam os 40% [28].

A taxa de evaporação do solvente é o principal parâmetro a ser controlado na etapa de secagem. A taxa de evaporação do solvente ocorre em três períodos distintos, conforme mostra a Figura 25. Os três períodos durante a secagem da peça cerâmica são classificados em: *Período de Taxa de evaporação constante (PTC)*, *Primeiro período de taxa de evaporação decrescente (PPTD)*, *Segundo período de taxa de evaporação decrescente (SPTD)*.

1. Período de Taxa de evaporação constante (PTC): caracteriza-se na etapa inicial do processo, quando a taxa de remoção de solvente é constante em função da diminuição na quantidade de umidade do corpo verde, inicia-se no ponto A e se estende até o ponto B, como mostra a Figura 25. Durante esta etapa, o solvente evapora a partir da superfície do corpo verde, se difundindo do interior para a superfície à taxa constante [9,28]. É nesta etapa que ocorre a maior retração da peça cerâmica.

2. Primeiro período de taxa de evaporação decrescente (PPTD): etapa na qual a taxa de evaporação do solvente começa a decrescer linearmente, como mostra a Figura 25 do ponto B até o ponto C. Durante este período, parte do líquido continua se difundindo do interior para a superfície do corpo verde, porém a uma taxa não mais constante, com variação linear, devido a alterações

nas velocidades de evaporação do líquido, ocasionadas pelo fechamento parcial dos poros, ou “caminhos” na microestrutura do material, por onde o líquido atinge a superfície, justificando a diminuição na taxa de evaporação [9,28].

3. Segundo período de taxa de evaporação decrescente (SPTD): corresponde à segunda etapa no decréscimo da taxa de remoção de líquido, neste período, o decréscimo é não-linear, como mostra a Figura 25, a partir do ponto C em diante. O fluxo de líquido do interior para a superfície é cessado e a remoção do solvente ocorre por difusão de vapor através dos poros do corpo verde [9,28]. Nesta etapa, os poros que promovem a saída do líquido do interior para superfície já estão quase totalmente fechados, confinando o líquido remanescente no interior da peça cerâmica, forçando a formação de vapor e sua difusão por dentro dos poros internos da peça durante a secagem.

A otimização na densificação de empacotamento, assim como o aumento da concentração de sólidos em suspensão são fatores que influenciam diretamente nesta etapa do processo de secagem. Quanto menor o volume de porosidade menor é a quantidade de vapor difundida durante o terceiro período, e conseqüentemente, menor será a retração da peça cerâmica nesta etapa.

Taxas de secagem bem controladas evitam também o fechamento prematuro dos poros superficiais da fita por onde escapam os vapores do solvente. Se as taxas de secagem são muito elevadas os poros superficiais se fecham impedindo a saída dos vapores gerados causando pressões de vapor internas elevadas resultando em trincas na fita.

Figura 25: Curva de taxa de remoção de água para as três etapas do processo de secagem (figura adaptada das referências [9,28]).

Alguns efeitos indesejados podem ocorrer durante a secagem da peça cerâmica, como o surgimento de trincas e a deformação do corpo verde.

As principais razões para o surgimento dessas imperfeições estão relacionadas, principalmente, com taxas de evaporação muito altas, gradientes de pressão do líquido dentro dos poros do corpo verde, viscosidade elevada do solvente e falta de homogeneidade no preparo da suspensão, gerando gradientes de concentração de sólidos na peça cerâmica [9].

Quando as taxas de secagem são muito elevadas, os poros superficiais, por onde o líquido atinge a superfície para promover a evaporação, diminuem rapidamente, aumentando a pressão do vapor do líquido dentro dos poros no interior do corpo verde, gerando o tensionamento interno no material, podendo, desta forma, ocasionar trincas e a deformação do corpo.

3 Objetivos

O objetivo deste trabalho é utilizar o planejamento granulométrico em software específico [3] utilizando matérias-primas de baixo custo associado à análise coloidal em meio aquoso para melhorar o empacotamento das suspensões e assim obter o aumento da concentração de sólidos em suspensão para obtenção de fitas com boa qualidade e acabamento final e minimizar os efeitos adversos relacionados a retração durante o processo de secagem e queima .

4 Materiais e métodos

4.1 Materiais utilizados

A seleção das matérias-primas utilizadas para a realização deste trabalho foi baseada na disponibilidade de materiais de baixo custo, produzidos e comercializados no Brasil, visando à viabilidade de aplicação das técnicas aqui apresentadas.

Para tanto foram utilizadas como matéria-prima base deste trabalho as seguintes qualidades de aluminas fornecidas pela ALCOA, conforme mostra a Tabela 2. As informações apresentadas referem-se às especificações técnicas conforme descrito nos respectivos catálogos do fabricante [7].

Tabela 2: Principais características das aluminas utilizadas (conforme informações contidas nos catálogos do fabricante).

PRINCIPAIS CARACTERISTICAS DAS ALUMINAS FORNECIDAS					
	A1	A2	A2G	APC	APCG
D10 (μm)	56,0	54,0	2	53,0	2,0
D50 (μm)	97,0	95,0	4	94,0	4,0
D90 (μm)	144,0	1142,0	23	139,0	23,0
Área específica superficial (g/cm^3)	72,0	1,2	1,8	1,1	1,6
Retração pós queima (%)	-	8,9	8,9	11,5	11,5

A justificativa para a utilização destes tipos de aluminas está nas diferentes distribuições de tamanho e áreas específicas apresentadas por cada uma delas com o intuito de combiná-las e obter uma formulação que apresente a otimização quanto ao empacotamento de partículas.

Foi utilizado como agente dispersante para promover a estabilização das suspensões preparadas o produto DARVAN 821-A (R.T. Vanderbilt Inc., USA), solução de *poliacrilato de amônio* (PA-NH_4), com massa molecular de aproximadamente 3500 g/mol, total ativos de sólidos de aproximadamente 42% e pH = 7, conforme catálogo fornecido pelo fabricante [29].

Foi também utilizado água deionizada como solvente. A motivação para utilização de água está baseada no seu baixo custo e pelo fato de não ser tóxico como outros solventes orgânicos comumente utilizados nesta técnica.

Foram utilizados também ácido nítrico HNO_3 (Labsynth Inc., Brasil) e hidróxido de potássio KOH (Labsynth Inc., Brasil) para ajuste de pH durante as medidas de mobilidade eletroforética das partículas em suspensão.

Os aditivos orgânicos utilizados para promover o aumento da resistência e flexibilidade à fita após secagem foram os polímeros *poliacetato de polivinila* (PVA) com temperatura de transição vítrea (T_g) entre 20 e 40°C utilizado como ligante, e *polietilenoglicol* (PEG-300) com T_g entre -15 e -10°C (Labsynth Inc., Brasil) como plastificante.

4.2 Procedimentos experimentais

4.2.1 Distribuição granulométrica (LALLS)

As distribuições granulométricas foram determinadas para as amostras de alumina fornecidas através da técnica de espalhamento de laser (LALLS - Low Angle Laser Light Scattering), por meio do equipamento Mastersizer Mricro (Malvern Instruments) [30]. Ele possui uma fonte de laser He-Ne com comprimento de onda $\lambda = 632,8\text{nm}$ e capacidade de detectar partículas com tamanhos entre 0.05 μm – 300 μm . O sistema funciona medindo a intensidade da luz espalhada quando o feixe laser passa pelas partículas dispersas. As partículas são imersas em meio líquido sob constante agitação e então são succionadas por uma bomba, passando por um conjunto de lentes onde serão iluminadas pelo feixe do laser. A quantidade de partículas é determinada por um parâmetro denominado “*grau de obscurecência*”, que de acordo com o fabricante deve estar entre 11 e 12. Este parâmetro está relacionado à concentração

mínima necessária de partículas em função da potência do equipamento para determinação da distribuição com mínimo erro. Uma série de detectores mede a intensidade da luz espalhada pelas partículas [30]. Estes detectores fotossensíveis reúnem a luz espalhada ao longo de um intervalo de várias direções. Uma relação é feita entre o diâmetro médio das partículas com os ângulos medidos pelos detectores e as informações coletadas são enviadas ao software para analisar e tratar os dados, para que sejam plotadas as curvas de distribuição.

Para análise, as amostras de cada pó fornecidas pelo fabricante foram adicionadas em água deionizada e colocadas no porta-amostra do equipamento, um recipiente preenchido com aproximadamente 1000ml de água deionizada em constante agitação por uma hélice a 1200rpm, até que fosse atingida o grau de obscurecência recomendado entre 11 e 12, para que possa ser dado início à análise. A mistura é então succionada por uma bomba até o sistema de lentes do equipamento, neste momento o laser incide sobre as partículas e a luz espalhada passa por uma lente até chegar ao detector fotossensível, que envia o sinal para um amplificador, que por sua vez o transfere para o computador, onde os dados são tratados por meio de um programa específico do fabricante, que gera as curvas de distribuição de tamanho. A princípio, o pó não recebeu nenhum tratamento precedente à análise.

4.2.2 Área superficial específica (BET)

A técnica de caracterização da área superficial das partículas consiste basicamente na adsorção de um gás a temperatura baixa e constante na

superfície da partícula, variando-se a pressão do gás, para uma quantidade fixa de massa do particulado [9]. Utiliza-se, na maioria das vezes nitrogênio líquido para manutenção da baixa temperatura. Um dos tratamentos matemáticos mais comuns é o de BET (referente às isotermas estudadas por Brunauer-Emmett-Teller) [9,13].

A medição do volume gás adsorvido na superfície da partícula é feita através da lei dos gases ideais. Por meio de um processo isotérmico (temperatura constante), mede-se o volume de gás necessário para recobrir toda a superfície das partículas em função do diferencial de pressão do sistema: $p - p_o$, onde p é a pressão de equilíbrio do sistema, quando o gás recobre completamente a superfície da partícula formando uma “*monocamada*” de moléculas de gás sobre sua superfície e p_o corresponde à pressão de saturação do gás no início do processo [9].

O modelo proposto por Brunauer-Emmett-Teller descreve a adsorção em múltiplas camadas de moléculas de gás conforme a pressão de equilíbrio p aumenta. Este modelo é descrito pela equação 31.

$$SSA = \frac{N_A \sigma V_m}{V_o} \quad 31$$

onde SSA é a área específica superficial da partícula (m^2/g), N_A é a constante de Avogrado ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), σ é a área da molécula do gás adsorvido ($16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ para nitrogênio), V_m corresponde ao volume da monocamada de gás adsorvido para 1 grama de pó (cm^3/g) e V_o é o volume de 1 mol de gás.

A determinação do V_m pode ser obtido por meio da equação 32.

$$\frac{p/p_o}{V_A(1-p/p_o)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)}{cV_m} \frac{p}{p_o} \quad 32$$

onde c é uma constante empírica. A Figura 26 mostra a variação do volume de gás adsorvido V_A em função do aumento de pressão p para uma temperatura constante e para um exemplo de particulado não poroso, denominada curva isoterma de adsorção, referente à equação 32.

Figura 26: Curva isoterma de adsorção do gás sobre a superfície das partículas do pó resultante do processo de medição de área específica (figura adaptada da referência [9]).

Geralmente, as isotermas podem ser “decompostas” em três regiões características. A primeira delas, região I conforme Figura 26, ocorre nos baixos valores de pressão relativa, e diz respeito à adsorção das moléculas de N_2 nas

regiões favoravelmente energéticas da superfície do pó, quando se forma uma monocamada de moléculas de gás sobre a superfície da partícula [9,13]. É nesta região que reside a informação sobre a área superficial do pó e onde é feito o tratamento de BET para a sua determinação. A segunda região ocorre para valores intermediários de pressão relativa e é referente à sobreposição de camadas de gás sobre a superfície do pó, quando se dá início a sobreposição de camadas devido ao aumento de pressão. A terceira e última região da isoterma ocorre para altos valores de pressão relativa e é característica do fenômeno de condensação do volume capilar [9,13].

O equipamento utilizado para a análise de área específica foi o Gemini III 2375 Surface Area Analyser fabricado pela Micromeritics (Norcross – U.S.A.), baseado no modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), descrito anteriormente. Uma quantidade de cada amostra de alumina foi separada e introduzida em tubos de ensaio próprios para o equipamento. Os tubos foram preenchidos com aproximadamente 1/8 de sua capacidade em volume. Primeiramente os tubos foram pesados separadamente, e depois, contendo certa quantidade amostra, que variou de 0,5 a 0,7 gramas de pó. Os tubos contendo as amostras foram inicialmente levados ao equipamento para tratamento térmico em ambiente de princípio de vácuo para a remoção das espécies presentes na superfície pó. Este tratamento foi realizado em baixa pressão ($\sim 0,1$ atm) a uma temperatura de 250°C , no equipamento VacPrep 061 da Micromeritics.

Um recipiente adaptado para o equipamento é preenchido com nitrogênio líquido e colocado numa base móvel, que o eleva até o tubo contendo a amostra para manutenção da baixa pressão do gás. O equipamento foi inicialmente calibrado com uma pressão de saturação de gás N_2 , entre 690 e 710 mmHg

normalmente, utilizando-se como referência um tubo de ensaio vazio. Em seguida retirou-se o tubo vazio e, uma a uma, as amostras foram levadas à análise. O tubo contendo a amostra é fixado na parte superior interna do analisador, por onde o gás N_2 é introduzido. Inicialmente o ambiente contendo a amostra é evacuado, e a base contendo o recipiente com nitrogênio líquido é elevada até a total imersão do tubo de ensaio, o gás é introduzido no tubo e a pressão aumenta gradativamente até a pressão de saturação, para a efetivação da realização da medida. Ao termino da análise, a amostra é retirada, outra é colocada no lugar e inicia-se uma nova.

As medidas são realizadas de duas formas, por meio da análise denominada “*single point*”, onde é feito uma medida única, e análise “*multi point*”, onde são realizadas cinco medidas e o valor final é a média. Como referência para este trabalho, foram utilizados os valores médios das medidas realizadas em multi-point.

4.2.3 Análise das formulações para otimização do empacotamento (simulação computacional)

As simulações de empacotamento, para a determinação da formulação ideal a ser preparada foram realizadas em parceria com o *Departamento de Construção Civil da Escola Politécnica da USP*.

Para as simulações de condições de empacotamento foi utilizado um software particular [3], desenvolvido para esta finalidade, baseado no modelo de Westman and Hugill [31].

Foram feitas oito simulações utilizando as cinco amostras de aluminas disponíveis, combinadas em diferentes concentrações, a fim de se obter as melhores condições de empacotamento, buscando a melhor relação entre volume de poros e fator IPS. Os parâmetros inseridos no software se referem à distribuição de tamanho de partículas, o valor de área superficial específica medido de cada amostra, a densidade da alumina e a concentração de solvente desejada para a preparação da suspensão, que foi estimada com o intuito de se atingir uma concentração de sólidos de 60% em volume. A primeira formulação foi simulada com iguais frações de cada amostra de alumina, 25% de cada, exceto da alumina A1, devido a sua alta área superficial específica, pois se sabe que inicialmente acarretaria na diminuição significativa do IPS. Baseando-se nos resultados da primeira formulação, onde as concentrações das quatro amostras de aluminas utilizadas foram igualmente distribuídas, as demais formulações foram gradativamente ajustadas com o objetivo de buscar a melhor relação entre *volume de poros x IPS*.

4.2.4 Mobilidade eletroforética (ESA)

A aplicação de um campo elétrico na dispersão provoca a movimentação das partículas em suspensão. Essa movimentação é proporcional à carga elétrica desenvolvida em sua superfície e ao campo elétrico aplicado. Este movimento gera uma onda acústica que é captada e convertida em sinal elétrico através de um transdutor. A amplitude deste sinal é proporcional ao potencial das cargas superficiais e também à mobilidade das partículas em suspensão. Este processo é conhecido como ESA (Electrokinetics Sonic Amplitude) [13,32].

Medidas eletroacústicas ou eletrocinéticas têm grandes vantagens, pois podem ser feitas com o sistema sob agitação uma vez que o movimento das partículas não interfere na alta frequência eletroacústicas medidas. Pode-se também realizar várias medidas simultâneas como pH, condutividade iônica, temperatura, mobilidade eletroforética e potencial zeta das partículas durante a introdução de aditivos [13,32].

A relação entre a mobilidade eletroforética dinâmica e o sinal acústico medido na suspensão é dada pela equação 33:

$$\mu_d = \frac{ESA}{\Phi \Delta \rho c_1} \quad 33$$

onde μ_d é a mobilidade eletroforética dinâmica, ESA é a amplitude sônica eletrocinética medida pelo equipamento, Φ é a fração volumétrica de sólidos dispersos no solvente, $\Delta \rho$ é a diferença de densidade entre a partícula e o solvente e c_1 é a velocidade do som no solvente [13].

O potencial zeta (ζ) é definido como sendo o potencial elétrico no plano de cisalhamento quando a partícula está em movimento sob ação de um campo elétrico.

Para se calcular o potencial zeta, deve-se levar em consideração algumas propriedades do solvente que tem dependência da temperatura como: densidade (ρ), viscosidade (η), permissividade dielétrica (ϵ) e velocidade de propagação do som (c_1) [13]. O modelo proposto por O'Bryen [33] leva em consideração todos estes fatores e pode ser calculado por meio da equação 34.

$$\zeta = \frac{\mu_d \eta}{\varepsilon} G(\alpha)^{-1} \quad 34$$

onde ε é a permissividade dielétrica do meio e $G(\alpha)^{-1}$ é o fator inercial das partículas.

O fator inercial $G(\alpha)^{-1}$ pode ser calculado a partir da equação 35.

$$G(\alpha)^{-1} = \sqrt{\left[1 + \frac{2 \cdot A^3 \cdot B}{D}\right]^2 + \left[\frac{2 \cdot A^2 \cdot B(1 + A)}{D}\right]^2} \quad 35$$

Os termos A , B e D mostrados na equação 35 acima estão descritos nas equações 36, 37, 38, respectivamente:

$$A = \sqrt{\frac{2\pi f r^2 \rho}{\eta}} \quad 36$$

$$B = 3 + 2 \left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right) \quad 37$$

$$D = 9(2A^2 + 2A + 1) \quad 38$$

onde f é a frequência de alternância do campo elétrico, r é o raio das partículas e ρ é a densidade absoluta do material particulado e η é a viscosidade do meio líquido [13].

Como mostrado na equação 33, a mobilidade das partículas não depende do seu tamanho, enquanto que, o potencial zeta é diretamente influenciado pelo fator inercial, que depende do tamanho das partículas. Desta forma, para as discussões a respeito das condições eletrocinéticas das partículas em suspensão, foram considerados apenas os valores de mobilidade eletroforética, uma vez que os valores de potencial zeta sofrem um desvio em relação aos valores reais para distribuições de tamanhos muito largas, ou com mais de um pico, ou seja, distribuições bimodais ou trimodais, como a distribuição mostrada na Figura 9.

O equipamento utilizado para as análises eletrocinéticas foi o ESA 9800 – Zeta Potential Analyzer, fabricado pela Matec Applied Sciences (Hopkinton – USA). Acoplado a este equipamento existe um banho termostatzado, modelo TE-184 fabricado pela Tecnal (São Paulo - Brasil), com o intuito de manter a temperatura constante durante as análises e também uma bureta digital, modelo Microlab® 500 series, fabricado pela Hamilton company (Nevada – USA).

Para esta análise foram preparadas duas suspensões diluídas de cada amostra de alumina com concentração de 1,5% em volume de sólidos em meio aquoso. Um total de 15g de cada alumina foi utilizado para cada 230ml de água deionizada. As suspensões foram colocadas num recipiente, que posteriormente foi preenchido com elementos de moagem de alumina até atingir aproximadamente a metade do volume da carga de material dentro do

recipiente, o conteúdo foi então levado ao moinho de bolas por um período de 1 hora, para garantir a homogeneização da suspensão antes da análise, e eventualmente promover a quebra de grandes aglomerados de partículas.

O equipamento foi inicialmente calibrado com uma suspensão coloidal padrão de *ludox* 10% em volume a temperatura de 25°C para medidas de potencial zeta, calibrado com soluções padrões de pH definidos em 4, 7 e 10 e finalmente calibrado para medir condutividade com uma solução com condutividade conhecida.

Após o processo de calibração do equipamento e homogeneização no moinho as amostras foram levadas para análise. A suspensão foi colocada no porta-amostra para medição de mobilidade eletroforética em função do pH e condutividade, mantida a temperatura de aproximadamente 25° pelo sistema de banho termostaticado. Por meio do software do equipamento foram introduzidos os parâmetros para realização da análise.

Para cada amostra foram realizadas duas medidas. A partir do pH de equilíbrio até um pH ácido, fixado em 2,0; por meio da adição de ácido nítrico, e para pH básico, fixado em 13,0; por meio da adição de hidróxido de potássio. Foram predefinidos para todas as análises uma variação de 0,1 de pH e um tempo de equilíbrio de 30 segundos entre cada medida.

Desta forma, foram estudadas as condições para estabilização da suspensão, por meio da análise do comportamento eletrocinético das partículas de alumina em função da variação do pH.

4.2.5 Isotermas de adsorção

Esta análise consiste em avaliar o comportamento eletrocinético das partículas no solvente em função da variação do pH do meio ou da adição do agente dispersante, tendo como objetivo principal neste texto determinar as concentrações de dispersante para as quais ocorrem a estabilização da mobilidade eletroforética indicando a saturação da superfície das partículas e consequentemente a estabilização da suspensão. Os valores de concentração de dispersante são medidos por unidade de área superficial e representados pela sigla C_A , dada em mg/m^2 , que neste texto é calculado apenas em função dos sólidos ativos do polímero.

O equipamento utilizado para a determinação da isoterma de adsorção também foi o ESA 9800 – Zeta Potential Analyzer, fabricado pela Matec Applied Sciences (Hopkinton - U.S.A), acoplado a um banho termostaticado, modelo TE-184 fabricado pela Tecnal (São Paulo - Brasil) e também uma bureta digital, modelo Microlab® 500 series, fabricado pela Hamilton company (Nevada – USA).

A análise foi feita partindo de uma suspensão aquosa de alumina diluída com concentração de 1,5% em volume, adicionando-se 15g de pó em 230ml de água deionizada. As injeções de dispersante foram feitas adicionando 0,2 mL de solução 1:20 em peso do dispersante poliacrilato de amônio (PA-NH₄) a cada 30 segundos, até um volume pré-definido máximo de 15ml de solução de poliacrilato de amônio.

4.2.6 Análise reológica da dispersão (Cilindros Concêntricos)

Para as medidas de reologia deste trabalho foi utilizada a técnica de viscosimetria rotacional com geometria de cilindros concêntricos. Essencialmente, ela mede o torque necessário para manter um rotor em velocidade angular constante no fluido a ser medido [13,22].

A substância é colocada no porta-amostra que deve ser fixado num suporte e acoplado no equipamento. Os cilindros são então totalmente imersos na substância cuja viscosidade será medida. A velocidade angular do cilindro é previamente selecionada no software que controla o equipamento. A resistência ao escoamento imposta em função da viscosidade da substância irá determinar o torque necessário para manter a velocidade angular constante [13]. Quanto maior a viscosidade, maior o torque necessário para manter a velocidade angular do cilindro constante e vencer a força de arraste Mecânico da substância viscosa. A viscosidade medida é função do torque e da rotação aplicados no sistema, e a taxa de cisalhamento é função da rotação do cilindro. Vale lembrar que o torque aplicado é também função do diâmetro do cilindro, uma vez que, quanto maior o seu diâmetro, maior será o seu momento de inércia.

As amostras de alumina e as formulações simuladas foram preparadas e avaliadas quanto à concentração de dispersante necessária para promover a sua estabilização. As análises foram feitas por meio da técnica de viscosimetria rotacional com a utilização de cilindros concêntricos denominados “*spindles*”, variando a taxa de cisalhamento da suspensão por meio da variação da rotação do spindle [20]. O equipamento utilizado foi um viscosímetro modelo DV-II+

(Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, U.S.A), com o apoio do software Wingather V1.1 (Brookfield Engineering Laboratories Copyright 1995).

Para a obtenção das curvas de viscosidade aparente em função da concentração de dispersante C_A dada em unidades de mg/m^2 foram preparadas suspensões com a mesma concentração em volume de sólidos, variando-se a concentração de dispersante. As viscosidades aparentes foram medidas variando-se a taxa de cisalhamento, por meio da variação da velocidade angular do spindle em duas etapas: primeiro decrementando a rotação de 120 a 30rpm, em seguida incrementando de 30 a 120rpm para cada amostra.

Inicialmente, antes de efetuar as medidas de viscosidade, uma quantidade pré-determinada de 30ml de água foi reservada num recipiente e colocada sob agitação. No intuito de atingir uma concentração de até 60% em volume de sólidos, foi reservada uma quantidade de 175g de alumina para cada amostra de pó. O pó foi então adicionado em água aos poucos até atingir um estado crítico de fluidez, no qual não era mais possível manter a agitação. Desta forma, foi determinada a concentração máxima teórica de pó em suspensão para cada amostra de alumina disponível.

Com base nos resultados obtidos da análise de máxima concentração realizada, foram preparadas seis amostras para análise de cada alumina ou cada formulação simulada. Em cada amostra de alumina foi mantido constante a concentração de sólidos (em função dos dados de concentração máximos teóricos obtidos anteriormente) variando-se a concentração de dispersante para cada uma. No preparo de cada amostra, o dispersante foi dissolvido em água e em seguida o pó acrescentado junto com os elementos de moagem. As misturas

de cada amostra foram homogeneizadas no moinho por 30 minutos e em seguida tiveram suas viscosidades aparente medida.

Para as medidas de máxima concentração de sólidos em suspensão, foram preparadas 6 amostras de cada formulação simulada, variando a concentração de sólidos partindo de um valor mínimo, com incrementos de 2%, mantendo a concentração de dispersante por unidade de área superficial (C_A) constante em seu valor ótimo, ou seja, o valor mínimo obtido nas curvas de viscosidade aparente.

Para a geração das curvas de viscosidade para as duas análises realizadas foi adotado taxa de cisalhamento de $30s^{-1}$ para todas as amostras.

4.2.7 Porosimetria de mercúrio

O princípio da técnica de porosimetria é baseado na lei da capilaridade e nos princípios de molhamento de um líquido (no caso o mercúrio) sobre um sólido (no caso o pó cerâmico) [9].

Nesta técnica, a amostra a qual se quer medir o volume de poros é colocada no porta-amostra (um dispositivo na forma de um tubo cuja haste possui um orifício para permitir a penetração do mercúrio durante análise). O tubo é evacuado e preenchido com mercúrio. O mercúrio, sob condições normais de pressão não é capaz de “molhar” a amostra, devido seu alto ângulo de contato e a grande tensão superficial. Uma pressão é então aplicada sobre o sistema, por meio de um gás ou um líquido, forçando a penetração do mercúrio nos capilares da amostra. A pressão é aumentada gradativamente, até um valor

constante, de maneira que o volume de mercúrio introduzido na amostra comece a aumentar. O volume de poros é determinado quando o volume de mercúrio que é introduzido na amostra estabiliza, mesmo com o aumento de pressão até um valor limite estabelecido pelo equipamento. Mede-se então o volume de mercúrio que penetrou na amostra e faz-se a diferença com o seu volume inicial.

O equipamento utilizado para a realização deste ensaio foi o porosímetro Autopore III 9410 (Micromeritics), com o auxílio do software WIN9400 Series V2.0.

Para esta análise foram preparadas pastilhas em moldes de gesso com as suspensões preparadas. As pastilhas foram tratadas termicamente para remoção dos materiais orgânicos a temperatura de 500 °C por uma hora.

As amostras tratadas termicamente foram colocadas uma por vez no porta-amostra. O conjunto foi então pesado para determinação dos parâmetros de massa e volume iniciais e em seguida foi submetido à primeira etapa da análise, a baixa pressão, de até 30psi. Para detecção de poros de maior diâmetro, inicialmente o conjunto é submetido a um ambiente de vácuo e depois, é aplicada pressão por meio de gás N₂, para forçar a intrusão de mercúrio para dentro do tubo contendo a amostra. Depois de realizado o ensaio à baixa pressão, o porta amostra com a pastilha e preenchido com mercúrio foi novamente pesado e colocado num compartimento do equipamento capaz de imprimir uma pressão de até 60000psi por meio de óleo contido neste compartimento, forçando a entrada do mercúrio nos poros menores da pastilha, preenchendo todo seu volume, até um valor limite, quando não é mais possível a introdução de mercúrio.

O volume de poros obtido por meio desta análise pode ser calculado a partir da equação 39.

$$\% \text{ volume poros} = \frac{V_P}{V_A} \quad 39$$

onde V_P é o volume de poros preenchido pelo mercúrio dentro da amostra e V_A é o volume ocupado pela amostra dentro do penetrômetro, que podem ser calculados conforme equações 40 e 41.

$$V_P = V_i \cdot m_A \quad 40$$

$$V_A = V_c - \frac{(m_{conj} - m_A - m_p)}{\rho_{Hg}} \quad 41$$

onde m_A é a massa da amostra (g), m_{conj} é a massa do conjunto: penetrômetro + amostra + mercúrio (g), m_p é a massa do penetrômetro (m), ρ_{Hg} é a densidade do mercúrio à temperatura ambiente (g/ml), V_c é o volume de calibração do penetrômetro medido em vazio (ml) e V_i é o volume de intrusão de mercúrio por grama de amostra (ml/g).

4.2.8 Preparação das amostras para tape casting

Com as suspensões prontas e estabilizadas a preparação das amostras para a conformação em fita consistiu da adição dos aditivos ligante, plastificante

e anti-espumante para obtenção das características de resistência e flexibilidade desejadas.

Primeiramente foi preparada uma solução de PVA 20% em massa, dissolvendo 62 g do polímero na forma de flocos sólidos em 250ml de água deionizada. A água foi aquecida até atingir uma temperatura entre 60 e 70°C e mantida sob constante agitação a aproximadamente 500rpm. O polímero foi então adicionado em pequenas frações até a completa dissolução.

O ligante (PVA) e o plastificante (PEG) foram pesados e adicionados à suspensão partindo de uma concentração inicial de 8 a 12% em massa, variando as quantidades entre os dois. A mistura foi colocada no agitador a 500rpm por duas horas.

Finalmente, a mistura foi depositada sobre uma superfície antiaderente, um filme de teflon, espalhada por uma espátula apoiada sobre duas lâminas de aço para manter a espessura constante e levada para a estufa à temperatura de 100°C, onde permanecia por aproximadamente 30 minutos, para remoção da água.

5 Resultados e Discussões

5.1 Caracterização das partículas do óxido

As curvas de distribuição de tamanho de partículas das cinco amostras de aluminas, medida por meio da técnica de espalhamento de laser (LALLS), conforme discutido no item 4.2.1, são exibidas na Figura 27, assim como as

curvas de frequência acumulada são mostradas nas Figuras 28 e 29. As curvas mostram as semelhanças entre as três qualidades de aluminas não-móidas (A1, A2 e APC) e entre as duas qualidades de aluminas móidas fornecidas (A2G e APCG), de acordo com os dados do fabricante [7]. Observando-se as curvas fica evidente a grande semelhança quanto ao perfil de distribuição dos tamanhos dos dois grupos de aluminas, denominadas como móidas e não-móidas.

Figura 27: curvas de distribuição de tamanhos de partículas para as cinco amostras de alumina fornecidas.

Figura 28: Curvas de frequência acumulada para as amostras de aluminas não-móidas.

Figura 29: Curvas de frequência acumulada para as amostras de aluminas móidas.

As distribuições referentes às aluminas moídas, A2G e APCG, são trimodais, e apresentam uma grande gama de diâmetros. A maior gama de tamanhos para estas qualidades de alumina pode contribuir para o aumento da densidade de empacotamento, devido aos vários tamanhos presentes na distribuição.

As curvas de frequência de tamanhos das aluminas A1, A2 e APC são monomodais, com faixa de distribuição estreita e apresentam seu pico de tamanho médio em torno de 100 μ m. Essas distribuições correspondem a um particulado mais grosseiro, que podem influenciar negativamente na qualidade final das fitas, considerando uma regra prática que considera uma espessura mínima da fita maior ou igual a dez vezes o diâmetro da maior partícula, resultando, desta forma, em fitas com espessura bem elevadas.

A área superficial específica das cinco amostras de aluminas, medida por meio da técnica BET, conforme discutido no item 4.2.2, é exibida na Tabela 3. A alumina A1 apresenta a maior área específica dentre as cinco amostras medidas, o que pode indicar a presença de aglomerados no pó em questão. Nestas circunstâncias, as características da alumina A1 podem influenciar negativamente na busca pelo aumento da concentração de sólidos em suspensão, uma vez que aglomerados de partículas com grandes áreas demandam maior quantidade de solvente, pelo fato de absorverem parte dele através de seus poros [8]. Análises preliminares de máxima concentração de partículas em suspensão realizadas mostraram o mau desempenho deste particulado nas suspensões preparadas. Além desses fatores, vale ressaltar que partículas com grandes áreas também demandam maior concentração de

dispersante para total recobrimento de sua área, dificultando a estabilização da suspensão.

Tabela 3: medidas de área específica das amostras de alumina.

ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m²/g)				
A1	A2	A2G	APC	APCG
70,8	1,7	1,4	1,0	1,5

Os resultados mostrados na Tabela 3 indicam a possível existência de partículas formadas por aglomerados, presentes nas aluminas A2 e APC, pois estas partículas apresentam área superficial contraditoriamente maior do que as partículas das aluminas A2G e APCG.

A reologia da suspensão também é afetada por partículas que apresentam grandes áreas. Partículas muito finas ou que apresentam grande porosidade apresentam alto valor de área superficial específica. O aumento da área específica provoca a diminuição do fator IPS, conforme descrito pela equação 11, no item 2.3.2, podendo comprometer a fluidez da suspensão, além de resultar num acréscimo significativo da quantidade de aditivos necessários para promover sua estabilização [34].

Por outro lado, um particulado mais fino é mais fácil de estabilizar devido à menor influência que sofre em relação à ação das forças gravitacionais e do

aumento do movimento browniano em suspensão, além de promover melhor acabamento da fita após secagem.

5.2 Avaliação do comportamento eletrocinético das partículas

5.2.1 *Curvas de mobilidade eletroforética versus pH*

As figuras 30, 31, 32 e 33 mostram o comportamento eletrocinético das partículas de alumina em meio aquoso em função da variação do pH do meio.

O pH de equilíbrio, quando o particulado é inserido em meio aquoso para as quatro amostras de alumina analisadas variou entre 8,5 e 9,5; indicando o desenvolvimento de cargas negativas na superfície das partículas. A mobilidade neste ponto, porém, é baixa. O ajuste do pH da suspensão para valores próximos dos máximos positivo (pH ~ 2,5) ou negativo (pH ~ 10,5) promove um aumento significativo da mobilidade das partículas em suspensão das cinco amostras analisadas, que é proporcional ao aumento do potencial de cargas na superfície, aumentando, desta forma, a força de repulsão entre elas e, proporcionando a estabilização da suspensão para estes valores de pH, comum para as cinco amostras analisadas.

Figura 30: Variação da mobilidade e da condutividade em função da variação do pH para uma suspensão de alumina A2 1,5% em volume.

Figura 31: Variação da mobilidade e da condutividade em função da variação do pH para uma suspensão de alumina A2G 1,5% em volume.

Figura 32: Variação da mobilidade e da condutividade em função da variação do pH para uma suspensão de alumina APC 1,5% em volume.

Figura 33: Variação da mobilidade e da condutividade em função da variação do pH para uma suspensão de alumina APCG 1,5% em volume.

A diminuição ou aumento do pH para valores além dos limites de máximo positivo e mínimo negativo da curva de mobilidade, provoca a saturação da superfície das partículas aumentando a força iônica do meio pelo acréscimo de íons que não foram adsorvidos na superfície das partículas em suspensão. Isto pode ser observado pela acentuada elevação na condutividade iônica do meio como mostram as curvas de condutividade das quatro amostras analisadas. O aumento da condutividade pode ser claramente observado a partir dos pontos de máxima e mínima mobilidade. No instante em que ocorre a saturação da superfície pelo aumento ou diminuição do pH a partir dos pontos de máximo e mínimo das curvas de mobilidade ocorre também o aumento da força iônica do meio, devido ao aumento da concentração de íons dissociados e não adsorvidos na superfície das partículas. Este efeito provoca o aumento das forças atrativas de curta distância entre as partículas devido à interação eletrostática dos íons excedentes com os íons formadores da dupla camada elétrica comprometendo, desta forma, a estabilidade da suspensão. Estes efeitos correspondem a compressão da dupla camada elétrica.

5.2.2 Curvas isotermas de adsorção

O pH de equilíbrio do pó de alumina em água é básico, com valores entre 8,5 e 9,5; característico da superfície negativa do óxido de alumínio em meio aquoso. Desta forma, a adsorção dos polieletrólitos negativos do dispersante torna ainda mais negativo os potenciais elétricos de superfície, provocando um aumento no módulo da mobilidade e, conseqüentemente, promovendo maior repulsão entre as partículas [8].

Esse efeito é verificado até o ponto de saturação das superfícies das partículas pela adsorção do polímero, a partir deste ponto a mobilidade eletroforética se estabiliza, e a adição de mais dispersante contribui apenas para o aumento da força iônica do meio.

Esse comportamento pode ser verificado pelas curvas de adsorção das quatro amostras de aluminas exibidas nas figuras 34, 35, 36 e 37, que mostram a variação da mobilidade em função da variação da concentração de dispersante C_A adicionado.

Figura 34: Variação da mobilidade eletroforética em função do aumento da concentração de dispersante (PA-NH_4) para uma suspensão diluída da alumina A2 1,5% em volume.

Figura 35: Variação da mobilidade eletroforética em função do aumento da concentração de dispersante (PA-NH₄) para uma suspensão diluída da alumina A2G 1,5% em volume.

Figura 36: Variação da mobilidade eletroforética em função do aumento da concentração de dispersante (PA-NH₄) para uma suspensão diluída da alumina APC 1,5% em volume.

Figura 37: Variação da mobilidade eletroforética em função do aumento da concentração de dispersante (PA-NH₄) para uma suspensão diluída da alumina APCG 1,5% em volume.

Os valores de mobilidade para os quais ocorre a estabilização das curvas indicam a saturação da superfície das partículas e a concentração de dispersante C_A (mg/m²) na qual isso ocorre, como mostram as linhas tracejadas nas respectivas figuras, de maneira aproximada.

5.3 Avaliação do comportamento reológico das suspensões

Utilizando-se os métodos descritos no item 4.2.6, as amostras de aluminas moídas A2G e APCG foram submetidas às análises de comportamento reológico para determinação da concentração ótima de dispersante necessária para promover a estabilização da suspensão. As curvas de viscosidade em função da concentração de dispersante são exibidas nas Figuras 38 e 39.

Figura 38: Curva de viscosidade aparente η_{apa} em função da quantidade de dispersante adicionado C_A para alumina A2G 50% em volume e taxa de cisalhamento fixada em 27 s^{-1} .

Figura 39: Curva de viscosidade aparente η_{apa} em função da quantidade de dispersante adicionado C_A para alumina APCG 50% em volume e taxa de cisalhamento fixada em 27 s^{-1} .

A diminuição da viscosidade com o aumento da concentração de dispersante é decorrente da adsorção das cadeias poliméricas do dispersante na superfície das partículas em suspensão, aumentando as forças de repulsão entre elas, devido ao mecanismo eletroestérico de estabilização característico do polieletrólito utilizado (PA-NH₄), gerando o afastamento entre as partículas, aumentando sua mobilidade em suspensão.

A diminuição da viscosidade acontece até um valor mínimo. O ponto de mínima viscosidade, em teoria, indica o instante da saturação da superfície da partícula e estabelece a concentração de dispersante por unidade de área superficial C_A necessária para promover a estabilização da suspensão.

A contínua adição de dispersante após a saturação da superfície das partículas implica no aumento da concentração das cadeias poliméricas em solução, que geram restrições espaciais ao movimento das partículas assim como ao giro do spindle que mede a viscosidade da suspensão, fazendo com que o equipamento disponha de mais torque para manter a mesma rotação, implicando no aumento da viscosidade.

Para as amostras não-móidas (A1, A2 e APC) não foi possível obter as curvas de viscosidade devido à grande dificuldade para manutenção das partículas em suspensão, dado o grande tamanho dessas partículas e seu possível estado de agregação, como sugere os valores medidos de área específica superficial. A concentração de sólidos em suspensão para estas amostras é de 20% no máximo, para tanto, faz-se necessário uma quantidade muito grande de água para manter a fluidez das partículas em suspensão, que

rapidamente sedimentam por ação da gravidade, invalidando os dados de viscosidade medidos.

Pode-se observar uma discrepância entre os dados obtidos nas curvas mostradas nas Figuras 38 e 39 e os dados coletados nas curvas de adsorção para estas aluminas mostradas nas Figuras 35 e 37 respectivamente. A grande diferença entre os valores de concentração de dispersante C_A , para promover a estabilização da suspensão, entre a análise eletroforética e a análise reológica se deve em parte as diferentes condições nas quais as suspensões foram estudadas nas duas situações, para análise eletroforética foi utilizada uma solução diluída de dispersante em uma suspensão de baixa concentração em volume, em comparação à suspensão concentrada utilizada para as análises reológicas. Contudo, mesmo as análises sendo realizadas em diferentes concentrações os resultados não deveriam apresentar tal discrepância, pois os parâmetros de análise são proporcionais para as duas situações. O possível estado de agregação das partículas pode explicar a diferença nos valores de concentração de dispersante obtidos para as duas análises. A quebra dos agregados de partículas sob constante agitação e no momento da adição de dispersante durante a análise, gerando partículas menores e o consequente aumento da área superficial específica, podem explicar o aumento da concentração de dispersante consumida nas análises de mobilidade eletroforética.

A Tabela 4 exhibe as formulações que foram simuladas computacionalmente, em função da concentração de cada alumina, mostrando os valores de IPS e volume de poros teóricos simulados para cada formulação.

Tabela 4: Simulações das formulações com diferentes concentrações das cinco amostras de aluminas para fins de otimização de empacotamento.

SIMULAÇÕES (%PESO)								
AMOSTRAS	1	2	3	4	5	6	7	8
A1	0	0	20	0	0	0	0	0
A2	25	20	0	10	0	25	0	0
A2G	25	30	30	40	40	25	50	65
APC	25	25	25	25	35	10	50	35
APCG	25	25	25	25	25	40	0	0
VOLUME DE POROS (%)	18,4	16	14,7	11,6	11,6	11,7	19	11,6
IPS (µm)	0,117	0,123	0,015	0,148	0,157	0,135	0,140	0,160

As simulações foram feitas considerando uma concentração teórica de 65% em volume de sólidos. Para fins de comparação e confirmação das informações apresentadas nas simulações realizadas, conforme mostra a Tabela 4, foram preparadas e analisadas quanto ao comportamento reológico as formulações 1, 2, 4, 5, 6 e 8. As curvas de viscosidade são mostradas nas Figuras 40, 41, 42, 43, 44 e 45.

A formulação 3 não pôde ser preparada dada a sua grande dificuldade de fluidez devido à presença da alumina A1, que além do seu grande tamanho de partículas apresenta também elevada área específica superficial. Possivelmente por seu estado de aglomeração consome grande quantidade de água no preparo da suspensão. E, por essa razão, a alumina A1 deixou de ser avaliada nas formulações.

Dentre as formulações, apenas a formulação 7 não foi preparada.

Figura 40: Curva de viscosidade aparente η_{apa} da formulação 1, preparada a 43% em volume de sólido, em função da quantidade de dispersante medidos a taxa de cisalhamento fixada em 27 s^{-1} .

Figura 41: Curva de viscosidade aparente η_{apa} da formulação 2, preparada a 40% em volume de sólido, em função da quantidade de dispersante medidos a taxa de cisalhamento fixada em 27 s^{-1} .

Figura 42: Curva de viscosidade aparente η_{apa} da formulação 4, preparada a 50% em volume de sólido, em função da quantidade de dispersante medidos a taxa de cisalhamento fixada em 27 s^{-1} .

Figura 43: Curva de viscosidade aparente η_{apa} da formulação 5, preparada a 50% em volume de sólido, em função da quantidade de dispersante medidos a taxa de cisalhamento fixada em 27 s^{-1} .

Figura 44: Curva de viscosidade aparente η_{apa} da formulação 6, preparada a 50% em volume de sólido, em função da quantidade de dispersante medidos a taxa de cisalhamento fixada em 27 s^{-1} .

Figura 45: Curva de viscosidade aparente η_{apa} da formulação 8, preparada a 50% em volume de sólido, em função da quantidade de dispersante medidos a taxa de cisalhamento fixada em 27 s^{-1} .

O valor de concentração em volume citado nas figuras mostradas, na qual cada formulação foi preparada e analisada, se refere ao máximo de concentração que se pôde obter, por meio de uma simples análise de fluidez, que consiste apenas em adicionar o pó ao solvente até que se observe a impossibilidade da suspensão fluir. As maiores concentrações em volume foram obtidas nas formulações 4, 5, 6 e 8 com valor de 50%, enquanto nas formulações 1 e 2 a máxima concentração em volume obtida foi de aproximadamente 43%.

Para determinar os limites de concentração de maneira mais formal, foram realizadas medidas de viscosidade em função da concentração de sólidos. Essas medidas foram feitas variando-se a concentração em volume de sólidos em suspensão e mantendo a concentração de dispersante fixada no seu valor ótimo, de acordo com as curvas obtidas anteriormente.

As curvas mostradas nas Figuras 40, 41, 42, 43, 44 e 45 mostram novamente uma discrepância entre os dados coletados nas análises de viscosidade em relação às análises de mobilidade eletroforética para a determinação das concentrações de dispersante para estabilização da suspensão. Os valores sofrem um significativo aumento nas concentrações de dispersante para os pontos de mínima viscosidade. A explicação para estes resultados está na adição das partículas mais grosseiras nas formulações simuladas. O polímero que atua como dispersante é adicionado até a saturação das superfícies das partículas envolvidas na suspensão. As partículas mais finas são mais fáceis de estabilizar mantendo-se dispersas em suspensão ajudando a manter o particulado mais grosseiro disperso, ao passo que a constante adição de polímero após a saturação da superfície das

partículas aumenta sua concentração em solução, formando uma espécie de “rede estrutural” de cadeias poliméricas que ajudam a manter as partículas maiores estáveis em suspensão, evitando sua sedimentação. Este efeito ocorre até o ponto de mínimo da curva de viscosidade, a partir do qual o aumento da concentração de polímero em solução contribui apenas para o aumento da viscosidade aparente da suspensão. As várias medidas realizadas mostram essa tendência do aumento da concentração de dispersante necessário para estabilização da suspensão quando se introduz partículas mais grossas no sistema, tornando esta justificativa a mais plausível para explicar o ocorrido.

Isto significa que o ponto de mínima viscosidade nas curvas de comportamento reológico indica uma condição de saturação das cadeias poliméricas adsorvidas na superfície das partículas para manter o particulado disperso em suspensão e mais uma quantidade de polímero em solução formando uma “rede” que contribui para manter as partículas maiores dispersas, evitando sua sedimentação e mantendo a suspensão estável por mais tempo.

Os limites de concentração de sólidos para as formulações preparadas 1 e 8 estão representados nas curvas das Figuras 46 e 47, respectivamente. Elas relacionam o inverso da viscosidade aparente $1/\eta_{apa}$ medida de cada amostra com a variação concentração em volume de sólidos, mantendo a concentração de dispersante constante.[13].

Figura 46: Determinação do limite de concentração para a formulação 1 simulada.

Figura 47: Determinação do limite de concentração para a formulação 8 simulada.

A expressão referente à linha tendência da curva mostrada na Figura 46 indica que a concentração máxima, de sólido que pode ser obtida nas condições apresentadas é de aproximadamente 43,09% em volume. E para a curva mostrada na Figura 47, esse valor aumenta para aproximadamente 50,9% em volume.

Os valores de IPS simulados para as formulações 1 e 8 são praticamente os mesmos, como mostra a tabela 4. O que explica o aumento da concentração em volume obtido para a formulação 8 está no aumento da concentração de partículas finas e na diminuição da concentração de partículas grossas, conforme mostra as curvas de distribuição de tamanhos da Figura 48. Para o mesmo valor de IPS temos que o aumento do tamanho das partículas aumenta o contato entre elas gerando restrições à fluidez da suspensão. A viscosidade aparente da suspensão não está diretamente ligada ao IPS, pois como mostrado nas análises realizadas pode-se obter, para o mesmo IPS calculado, uma suspensão mais ou menos fluída, dependendo da distribuição de tamanho de partículas envolvidas. Contudo, para o mesmo IPS, mas com um particulado mais fino podemos aumentar a concentração em volume de sólidos, relacionando as curvas da Figura 48 com as curvas mostradas nas Figuras 46 e 47.

Analisando as distribuições de tamanhos das formulações 1 e 8 simuladas, mostradas na Figura 48, fica evidente o aumento na concentração de partículas finas e a diminuição na concentração de partículas grossas na formulação 8, com relação à formulação 1. Baseando-se nas medidas de área específica da Tabela 1, que sugerem a existência de aglomerados de partículas das aluminas mais grossas, por apresentarem área superficial específica

contraditoriamente maior a sua distribuição de tamanhos se comparadas a aluminas denominadas moídas pelo fabricante, pode-se pressupor que as partículas grosseiras e porosas consomem mais água, retendo água em seus poros. Isso também ajuda a explicar o aumento considerável da concentração de sólidos na formulação 8.

Na Figura 49 é exibida a curva de distribuição acumulada das formulações 1 e 8, e na Figura 50 é exibida uma comparação entre a simulação de otimização de empacotamento simulada computacionalmente da formulação 8 e curva referente ao modelo teórico de Alfred.

Figura 48: Comparativo entre as distribuições granulométricas simuladas para as formulações 1 e 8.

Figura 49: Curvas de distribuição acumuladas das formulações 1 e 8 simuladas.

Figura 50: Comparação entre modelo teórico de Alfred e simulação computacional para formulação 8.

Em teoria, a otimização do empacotamento de partículas é obtida quando a distribuição de tamanho de partículas tende a distribuição acumulada proposta pelo modelo teórico. As curvas exibidas na Figura 50 mostram essa tendência entre o modelo de empacotamento teórico de Alfred e a distribuição proposta pelo modelo computacional simulado por meio do software.

5.4 Avaliação das medidas de porosidade

As suspensões com base nas formulações 1 e 8 foram preparadas e a partir delas foram feitas pastilhas em moldes de gesso. Essas pastilhas foram levadas para estufa à temperatura de 100°C para remoção da água e em seguida levadas para as análises de porosimetria.

O máximo volume de mercúrio introduzido nos poros da amostra é medido quando ocorre a estabilização da curva para elevados valores de pressão, conforme mostra a linha tracejada nas Figuras 51 e 52.

Figura 51: volume de intrusão acumulado em função do diâmetro de poros para formulação 1.

Figura 52: volume de intrusão acumulado em função do diâmetro de poros para formulação 8.

Atribuindo os valores de volume de intrusão medidos e os parâmetros relativos à massa das amostras, do penetrômetro, e densidade do mercúrio à temperatura ambiente na equação 39, obtivemos os valores de porosidade mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: resultados das medidas de porosimetria

AMOSTRA	m_A (g)	m_{conj} (g)	m_p (g)	ρ_{Hg} (g/ml)	V_c (ml)	V_i (ml/g)	%Volume poros
Formulação 1	0,8371	115,700	61,6853	13,5389	4,3549	0,24	47,4
Formulação 8	0,8572	115,5393	61,6870	13,5418	4,3549	0,21	41,7

Os resultados obtidos confirmam as previsões das simulações de empacotamento realizadas, mostrando melhor desempenho da formulação 8 em relação à formulação 1. O volume de poros medido foi maior do que o previsto nas simulações, o que pode ser explicado por um possível estado de aglomeração das partículas que não é considerado nos modelos de empacotamento utilizados.

5.5 Conformação da suspensão para obtenção dos *tapes*

Com base nos resultados anteriores, a formulação 8 simulada foi escolhida para dar continuidade aos estudos para obtenção das fitas.

O aditivo ligante e plastificante foram introduzidos na suspensão nas seguintes concentrações, conforme Tabela 6.

As amostras foram preparadas conforme descrito no item 5.5, misturando os aditivos a velocidade de 500 rpm, em seguida, depositadas sobre um filme antiaderente de teflon, espalhadas na espessura desejada e levada à estufa para secar a 100°C.

Tabela 6: Composição das formulações preparadas para obtenção das fitas

	Concentração (%massa)					
Amostras	Al ₂ O ₃	H ₂ O	PA-NH ₄	PVA	PEG	Anti-espumante
F8-1	57	35,6	1,4	3,5	2,5	0
F8-2	48,5	38,8	1,23	7,5	3,5	0

A primeira amostra preparada (F8-1) foi espalhada com a ajuda de uma espátula e guias para que a fita ficasse com uma espessura uniforme, em seguida, foi levada à estufa para secar a temperatura de 100°C. A fita não apresentou as características esperadas de resistência e flexibilidade, não se

soltando com facilidade do filme de teflon e quebrando-se na sua remoção do filme.

A explicação para esse ocorrido, a princípio, foi a baixa concentração de ligante em suspensão, não resultando na formação de uma estrutura de cadeias poliméricas em torno das partículas do pó, não conferindo a resistência e a flexibilidade esperada.

Uma nova amostra foi então preparada (F8-2) com maior concentração de ligante e plastificante, resultando numa fita de qualidade melhor em relação à primeira, soltando com facilidade do filme antiaderente e apresentando boa flexibilidade e resistência.

Durante o processo de secagem a fita apresentou um defeito denominado “*curling*” [1], que se caracteriza pela curvatura das bordas da fita, efeito explicado, possivelmente, pela baixa concentração em volume de sólidos. A fita apresentou também um acabamento superficial ruim devido à alta granulometria de uma das aluminas presentes, APC.

Essas duas situações são bastante indesejáveis para o processo de tape casting para fins de aplicação. Por essa razão foram estudadas formas de melhorar a concentração de sólidos em suspensão e também da qualidade das fitas obtidas.

Para evitar os efeitos indesejados da retração da fita durante a secagem foi necessário aumentar a concentração de sólidos em suspensão além de promover a melhora do empacotamento de partículas. Para isso foram realizados novos estudos que puderam confirmar o estado inicial de

aglomeração do pó e determinar os procedimentos para obtenção de novas distribuições a partir do pó aglomerado por meio de processos de moagem.

As aluminas foram submetidas a um processo de moagem com dispersante. As duas amostras de alumina fornecidas utilizadas na formulação 8, APC e A2G, foram preparadas a 10% em volume de sólidos com concentração de dispersante inicial em função das curvas de adsorção obtidas no item 5.2.2. As amostras preparadas foram levadas ao moinho onde permaneceram por um período de 24 horas, e tiveram a sua distribuição medida ao longo de determinados períodos de tempo de moagem, conforme mostram as curvas das Figuras 53 e 54.

As medidas de distribuição foram feitas conforme descrito no item 4.2.1. Como o equipamento utilizado usa meio líquido para levar o particulado até o sistema de lentes e laser conjugados que medem o tamanho das partículas, teve de ser preparado para as medidas uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 1M em água deionizada com $\text{pH} = 9,5$. Foram preparados 500ml de solução para cada análise, como meio para levar as partículas até a lente onde são feitas as medidas. Esse procedimento serviu para garantir a manutenção do pH da suspensão durante a análise, evitando uma possível aglomeração das partículas novamente, caso fossem submetidas a um pH menor da água deionizada somente.

Figura 53: evolução das curvas de distribuição de tamanhos em função do tempo de moagem para alumina APC.

Figura 54: evolução das curvas de distribuição de tamanhos em função do tempo de moagem para alumina A2G.

Fica evidente a evolução das curvas de distribuição das aluminas para a esquerda do gráfico com o aumento do tempo de moagem, mostrando a tendência na diminuição do tamanho médio das partículas e deixando claro o seu estado de aglomeração inicial, especialmente para alumina APC, de maior granulometria, que parte de um pico de aproximadamente 100 μ m para valores próximos de 3,5 μ m.

A Figura 55 mostra uma fotomicrografia eletrônica de varredura (MEV) da amostra F8-1 conformada na forma de discos após tratamento térmico a 500°C no forno para remoção dos polímeros.

Figura 55: fotomicrografia da fita feita a partir da formulação 8 não-moída, após conformada, seca e tratada a 500°C.

A Figura 55 deixa evidente a presença de partículas menores em torno dos aglomerados de partículas maiores da alumina APC, conforme a distribuição de tamanhos mostrada na Figura 48, para a formulação 8 simulada. Após o tratamento térmico para remoção dos polímeros as fitas perdem resistência, por isso o pó aparece disperso na figura sobre um substrato utilizado para esta análise. A Figura 56 mostra a ampliação de uma partícula maior formada por partículas menores aglomeradas, característica das aluminas não-moídas.

Figura 56: fotomicrografia mostrando a ampliação do aglomerado exibido na Figura 55.

As partículas grandes, que comprometem a qualidade das fitas, só começam a desaparecer depois de 4 horas de moagem. A partir desse período,

porém, observa-se a tendência das duas amostras de alumina formarem distribuições semelhantes, conforme mostra a Figura 57.

Figura 57: distribuição de tamanhos para as aluminas APC e A2G após 6 horas de moagem.

Após o período de 6 horas, não há mais alterações significativas nas curvas de distribuição com a continuidade do processo, como mostram as Figuras 58 e 59.

Figura 58: alumina APC após 6 horas e 24 horas de moagem com dispersante.

Figura 59: alumina A2G após 6 horas e 24 horas de moagem com dispersante.

A suspensão preparada com a formulação 8 foi então submetida a um processo de 6 horas de moagem, resultando em uma suspensão visivelmente mais fluída em relação ao seu estado anterior. Isto se deve a formação de um particulado mais fino para a mesma concentração de solvente, mantendo em teoria o mesmo IPS da suspensão mas com uma distribuição de tamanho de partículas menor, resultando em menos contato entre as partículas e consequentemente uma maior fluidez. Estas novas condições sugerem também uma possibilidade de aumento da concentração de sólidos e a obtenção de fitas de melhor qualidade quanto ao acabamento, utilizando um particulado mais fino. Para a preparação das novas suspensões com as aluminas moídas foram realizadas novos estudos de empacotamento.

Para determinação das novas condições de empacotamento, o particulado foi submetido a novas medidas de área específica superficial. Os valores são mostrados na Tabela 7.

Para medir a área superficial, foram feitas pastilhas com o pó em moldes de gesso após moagem, essas pastilhas foram secas numa estufa a 100°C, trituradas e submetidas a um tratamento térmico no vácuo a uma temperatura de 250°C por 48 horas para remoção do dispersante, no equipamento VacPrep 061 da Micromeritics e depois submetidas aos mesmos procedimentos descritos anteriormente no item 4.2.2.

Tabela 7: área específica após 6 horas de moagem

	ÁREA ESPECÍFICA SUPERFICIAL (m²/g)	
ALUMINA	ANTES DA MOAGEM	APÓS MOAGEM DE 6 HORAS
APC	1,0	1,8
A2G	1,4	1,8

O aumento da área específica medido condiz com a redução no tamanho médio das partículas.

As novas simulações de empacotamento para as aluminas utilizadas na formulação 8 foram realizadas considerando uma suposta condição de 65% em volume de sólidos para gerar valores de IPS teóricos. As simulações são mostradas na Tabela 8.

Tabela 8: simulações de empacotamento para aluminas após 6 horas de moagem.

TEOR DE SÓLIDOS	APC 100%	35% APC 65% A2G	50% APC 50% A2G	65% A2G 35% A2G	100% A2G
Volume de poros (%)	16,5	16,8	16,9	17,05	17,42
IPS (µm)	0,581	0,573	0,569	0,565	0,556

A coluna em destaque na Tabela 8 corresponde à formulação 8 após 6 horas de moagem. Como esperado, com mesma distribuição granulométrica e mesma área, houve a diminuição de possibilidades de combinações para otimização do empacotamento, não fazendo mais sentido combinar as aluminas.

A formulação 8 foi preparada com ligante e plastificante nas mesmas concentrações e condições utilizadas anteriormente, referente à Tabela 6. O resultado foram fitas de excelente qualidade de acabamento e controle de espessura com partículas mais finas.

Com base nestes resultados, as suspensões foram preparadas com uma única amostra de alumina, considerando que elas apresentam mesma distribuição de tamanhos após moagem. As aluminas A2G e APC foram então escolhidas para dar continuidade ao processo, mas separadamente.

Primeiramente foram feitas novas análises de comportamento reológico para determinação das concentrações de dispersante necessária após as alterações de distribuição e áreas específicas. Os resultados são exibidos nas Figuras 60 e 61.

Figura 60: Curva de viscosidade aparente η_{apa} da alumina A2G moída por 6 horas, preparada a 45% em volume de sólido, em função da quantidade de dispersante. Valores medidos a taxa de cisalhamento fixada em 27 s⁻¹.

Figura 61: Curva de viscosidade aparente η_{apa} da alumina APC moída por 6 horas, em função da quantidade de dispersante. Valores medidos a taxa de cisalhamento fixada em 27 s⁻¹.

Observa-se um pequeno deslocamento para a direita do mínimo da curva mostrada na Figura 60 com relação à Figura 38 referente à alumina antes da moagem, o que significa um pequeno aumento na concentração de dispersante necessário devido ao aumento da área específica.

Com os novos dados de concentração de dispersante, as suspensões com as aluminas A2G e APC foram preparadas e submetidas ao processo de moagem com concentração inicial de 40% para A2G e 20% para APC, em volume de sólidos. Ao longo do processo de moagem, com a quebra dos aglomerados a suspensão apresentou-se mais fluída, tornando possível a adição de mais partículas. O pó foi então adicionado em incrementos que promoviam o aumento gradual da concentração em volume de 5% a cada 6 horas de moagem. Desta forma foi possível aumentar a concentração de sólidos de 50% para 60,5% em volume para A2G, o que corresponde a uma concentração de aproximadamente 85% em massa de alumina, e de 20% para 50% em volume para APC, que corresponde a aproximadamente 78% em massa de sólidos.

Com o aumento da concentração de sólidos foi observado um comportamento dilatante da suspensão preparada com a alumina A2G, como mostra a Figura 62.

Figura 62: comportamento dilatante apresentado pela alumina A2G 60% em volume de sólidos.

O comportamento dilatante apresentado pela suspensão preparada com a alumina A2G 60% em volume é inadequado para este tipo de processo de colagem, devido à tensão de cisalhamento aplicada no momento da conformação, quando a suspensão passa pelo conjunto de lâminas com ajuste micrométrico.

Mas com a introdução dos aditivos ligante e plastificante a suspensão passou de um comportamento dilatante para um comportamento pseudoplástico aceitável, como mostra a Figura 63.

Figura 63: comportamento pseudoplástico da suspensão após introdução de ligante e plastificante para várias concentrações.

A mudança de comportamento dilatante para pseudoplástico pode ser explicada pela incorporação de mais água no sistema, proveniente do ligante, que consiste de uma solução de PVA 20% em massa dissolvido em água, causando a diluição da suspensão.

A Tabela 9 mostra as diferentes concentrações de ligante e plastificante adicionadas a suspensão.

Tabela 9: Composição das formulações preparadas para obtenção das fitas a partir da suspensão preparada com alumina A2G 60% em volume.

	Concentração (%massa)					
Amostras	Al₂O₃	H₂O	PA-NH₄	PVA	PEG	Anti-espumante
A2G-1	60,0	30,0	0,2	5,5	3,0	1,3
A2G-2	53	35	0,2	6,5	4,0	1,3
A2G-3	61,5	26	0,2	5	6,0	1,3

A introdução do ligante, como fica claro na Tabela 9, diminuiu a concentração de sólidos de 85% para aproximadamente 60% em massa devido à incorporação de água na suspensão, porém houve um acréscimo considerável se comparado aos resultados apresentados pelas aluminas não-móidas na Tabela 6.

Todas as amostras apresentaram excelente acabamento superficial aliado a um bom controle de espessura da fita. Com o aumento de concentração de sólidos obtido, não foi observado a retração da fita durante a secagem, não ocorrendo também a curvatura das bordas da fita (efeito da retração denominada “*curling*”), em relação às amostras não-móidas preparadas conforme Tabela 6.

As amostras das fitas preparadas foram conformadas em pequenos discos com diâmetro de 25,4mm e sinterizadas a 1500°C por uma hora. Os diâmetros após queima foram medidos e os dados são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: tabela de retração após queima

AMOSTRA	DIÂMETRO ANTES DA QUEIMA	DIÂMETRO APÓS QUEIMA	% RETRAÇÃO LINEAR
F8-2	25,4	23,8	6%
A2G-1	25,4	24,5	3,5%
A2G-2	25,4	24,5	3,5%
A2G-3	25,4	24,5	3,5%

Por apresentar porosidade de empacotamento teórico menor nas simulações, a amostra F8-2, referente às amostras não-móidas, deveria apresentar uma retração menor durante a queima, no entanto foi a que apresentou maior retração e também apresentou empenamento após queima maior do que as demais amostras. Isso pode ser justificado pela presença de poros internos dentro dos aglomerados das partículas não-móidas. Os modelos de empacotamento consideram apenas partículas com morfologia esférica e sólidas, o que não condiz com a qualidade de alumina fornecida. A distribuição trimodal apresentada pela combinação das aluminas não-móidas favoreceu para um melhor empacotamento com relação às amostras após moagem, que apresentaram distribuição monomodal, fator que deveria favorecer ao empacotamento. Porém, a existência de poros internos, devido ao estado de aglomeração das partículas, reverteu essa tendência. Por essa razão, as amostras após moagem apresentaram melhores resultados tanto no processo de secagem quanto na queima.

A Figura 64 mostra a medida de porosidade da amostra A2G moída por 6 horas a verde. Relacionando os parâmetros da análise com os volumes de intrusão obtidos por meio das curvas mostradas, conforme descrito no item 4.2.7, registrou-se um volume de poros de 39,0%; conforme Tabela 11; menor do que os valores registrados nas formulações não-moídas mostradas nas Figura 51 e Figura 52.

Figura 64: volume de intrusão acumulado em função do diâmetro de poros para amostras da alumina A2G moída por 6 horas à verde.

Tabela 11: resultados das medidas de porosimetria

AMOSTRA	m_A (g)	m_{conj} (g)	m_p (g)	ρ_{Hg} (g/ml)	V_c (ml)	V_i (ml/g)	%Volume poros
A2G moída 6h	0,9120	116,0583	61,7115	13,5418	4,3549	0,175	39,0

Apesar das simulações de empacotamento, as análises de porosimetria mostram uma realidade bem diferente, confirmando o melhor desempenho das aluminas fornecidas após serem submetidas ao processo de moagem.

A Figura 65 mostra a microestrutura da amostra da amostra de fita A2G-1 após processo de queima a 1500 °C por uma hora.

Como é possível observar a amostra não densificou totalmente, o que fica mais claro na Figura 66. A justificativa para o aumento na resistência dos discos sinterizados está na formação de pequenos “pescoços” entre as partículas devido ao início do processo sinterização, como mostra a Figura 67.

A introdução de um pó mais fino com distribuição de tamanho menor pode melhorar significativamente os resultados obtidos na sinterização, considerando a melhora no empacotamento e também o aumento da área superficial específica do pó, aumentando a energia livre de superfície do particulado, que é a energia de ativação para sinterização, promovendo maior densificação do material.

Figura 65: fotomicrografia da amostra A2G-1 após queima a 1500 °C por uma hora.

Figura 66: fotomicrografia ampliada 5.000x da amostra após queima.

Figura 67: fotomicrografia ampliada 30.000x da amostra após queima.

6 Conclusões

Este trabalho expandiu nossos horizontes quanto à obtenção de cerâmicas avançadas por meio do processo de conformação de fitas utilizando matérias-primas de baixo custo de forma a viabilizar esta técnica de processamento.

Evidenciamos que é possível aperfeiçoar as técnicas de processamento condicionando as matérias primas disponíveis para que elas possam se adequar afim de se obter uma cerâmica avançada de alto desempenho e com propriedades que possibilitem a sua aplicação em produtos industriais, visto que as mesmas, nas condições de quando foram fornecidas pelo fabricante não permitiram atingir os objetivos esperados.

O planejamento granulométrico foi fundamental para a obtenção de uma dispersão de alta concentração de alumina e com características reológicas adequadas para a fabricação de fitas pelo processo de colagem em fitas, assim como o uso de ferramentas complementares como estudo coloidal, estudo reológico e planejamento granulométrico foram fundamentais para a elaboração de fitas por colagem.

O planejamento granulométrico aliado a aplicação de técnicas simples de moagem com dispersante permitiram à adequação das matérias-primas ao processo, gerando os resultados esperados, com exceção pelos resultados de empacotamento, os quais poderiam ser melhorados se não fosse pela indisponibilidade de um particulado mais fino, que foi observado após o processo de moagem das aluminas.

Mostramos a viabilidade de fabricar fitas por colagem em bandas a partir de dispersões utilizando água como solvente, superando as dificuldades relacionadas às características indesejadas da água no processo, como a alta temperatura de evaporação e sua alta tensão superficial, aplicando corretas técnicas de secagem e utilizando um sistema de aditivos orgânicos, ligante e plastificante, que possibilitaram melhor controle reológico da suspensão permitindo um melhor espalhamento da suspensão no filme e maior controle de espessura, obtendo assim filmes mais finos e que permitissem melhor controle de secagem, possibilitando a rápida evaporação da água. Aliado ao planejamento granulométrico que permitiu o aumento da concentração de sólidos em volume, possibilitando a introdução de menos água no processo.

Contudo, a utilização de frações granulométricas mais finas e aditivos de sinterização são fundamentais para a obtenção de um filme com maior densidade final e melhores propriedades após sinterização.

7 Referências

- [1] MISTLER, R.E.; TWINAME, E.R. **Tape casting : Theory and practice.** Westerville, OH, American Ceramic Society, 2000.
- [2] YUPING, Z.; DONGLIANG, J.; GREIL, P. Tape casting of aqueous Al_2O_3 slurries. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. p. 1691-1697, 2000.
- [3] PILEGGI, R.G. Software de simulação de condições de empacotamento. **Departamento de Construção Civil, Escola Politécnica, USP**, v. n. p.
- [4] VAN VLACK, L.H. **Princípios de ciência dos materiais.** [Sao Paulo,, Editora Edgard Blücher Ltda., 1970.
- [5] BARSOUM, M.W. **Fundamentals of ceramics.** Bristol ; Philadelphia, IoP, 2003.
- [6] MOULSON, A.J.; HERBERT, J.M. **Electroceramics: Materials, properties and applications.** 2th Wiley, 2003.
- [7] Informações obtidas em <http://www.Alcoa.Com/>.
- [8] OLIVEIRA, I.R.; STUDART, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C. **Dispersão e empacotamento de partículas.** São Paulo, Fazendo Arte Editorial, 2000.
- [9] RAHAMAN, M.N. **Ceramic processing and sintering.** New York, M. Dekker, 1995.
- [10] DINGER, D.R. **Particle calculations for ceramists.** Clemson, SC, Dinger Ceramic Consulting Services, 2001.
- [11] HACKLEY, V.A.; FERRARIS, C.F., 2001. The use of nomenclature in dispersion science and technology. In: The use of nomenclature in dispersion science and technology. U.S. Dept. of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, [Gaithersburg, Md.].
- [12] DOBIÁS, B.; QIU, X.; RYBINSKI, W.V. **Solid-liquid dispersions.** New York, Marcel Dekker, 1999.
- [13] BRITO, S.L.M. Estudo de suspensões obtidas a partir da composição de um sistema varistor à base de zno para viabilizar técnicas de conformação como eletroforese (epd). **Dissertação de mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**, v. 1, n. 1, p. 89, 2003.
- [14] PADILHA, A.F. **Materiais de engenharia: Microestrutura e propriedades.** São Paulo, Hemus, 2000.
- [15] ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical chemistry of surfaces.** 6th New York, Wiley, 1997.

- [16] HOTZA, D. Review article: Tape casting. **Cerâmica**, v. 43, n. p. 283-284, 1997.
- [17] ORTEGA, F.S.; PANDOLFELLI, V.C.; RODRIGUES, J.A.; SOUZA, D.P.F. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte ii: Mecanismos de estabilidade eletrostática e estérica. **Cerâmica**, v. 43, n. 280, p. 7, 1997.
- [18] ORTEGA, F.S.; PANDOLFELLI, V.C.; RODRIGUES, J.A.; SOUZA, D.P.F. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte iii: Mecanismo de estabilização eletroestérica de suspensões com alumina. **Cerâmica**, v. 43, n. 281-282, p. 7, 1997.
- [19] GUIMARÃES, K.L. Singularidades associadas ao mecanismo de estabilização eletroestérico e seus efeitos sobre o comportamento reológico de suspensões concentradas. **Tese de doutorado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**, v. 1, n. 1, p. 142, 2008.
- [20] GUIMARÃES, K.L. Aplicação do método "Zeta-soption" Para avaliação do efeito do ph e da temperatura sobre a eficiência de adsorção do sistema pa-nh4/al2o3. **Dissertação de mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**, v. 1, n. 1, p. 78, 2003.
- [21] DINGER, D.R. **Rheology for ceramists**. Clemson, SC, Dinger Ceramic Consulting Services, 2002.
- [22] CHHABRA, R.P.; RICHARDSON, J.F. **Non-newtonian flow in the process industries : Fundamentals and engineering applications**. Oxford ; Boston, MA, Butterworth-Heinemann, 1999.
- [23] SHANEFIELD, D.J. **Organic additives and ceramic processing : With applications in powder metallurgy, ink, and paint**. 2nd Boston, Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [24] KRISTOFFERSSON, A.; CARLSTROM, E. Tape casting of alumina in water with an acrylic latex binder. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, n. 2-3, p. 289-297, 1997.
- [25] DOREAU, F.; TARI, G.; PAGNOUX, C.; CHARTIER, T.; FERREIRA, J.M.F. Processing of aqueous tape-casting of alumina with acrylic emulsion binders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 4, p. 311-321, 1998.
- [26] HOTZA, D.; GREIL, P. Aqueous tape casting of ceramic powders. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 202, n. 1-2, p. 206-217, 1995.
- [27] HIGGINS, R.A.; BOLTON, W., 2010. Materials for engineers and technicians. In: Materials for engineers and technicians. Newnes, Amsterdam ; London, pp.1 online resource (xiii, 405 p.).
- [28] FORD, R.W. **Ceramics drying**. 1st Oxford [Oxfordshire] ; New York, Pergamon Press, 1986.
- [29] Informações obtidas em <http://www.Rtvanderbilt.Com>.

- [30] Informações obtidas em <http://www.Malvern.Com>.
- [31] WESTMAN, A.E.R.; HUGILL, H.R. The packing of particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 13, n. 10, p. 767-779, 1930.
- [32] Matec applied sciences; esa-9800 user's operation manual. **Matec Applied Sciences Inc., Massachussets - USA**, v. n. Version 2.1, p. 1-54,
- [33] Matec applied sciences; esa-8000 system operating manual. **Matec Applied Sciences Inc., Massachussets - USA**, v. n. p. 1-5, 1998.
- [34] GREENWOOD, R.; RONCARI, E.; GALASSI, C. Preparation of concentrated aqueous alumina suspensions for tape casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, n. 12, p. 1393-1401, 1997.