

PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS POROSAS À BASE DE SÍLICA VISANDO  
APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Flavia do Valle Brito

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D

---

Dr. José Carlos da Rocha, D.Sc

---

Prof. Maria Cecília de Souza Nóbrega, D.Sc.

---

Prof. Francisco José Moura, Ph.D

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL  
JANEIRO DE 2005

BRITO, FLAVIA DO VALLE

Processamento de meios porosos à base  
de sílica [Rio de Janeiro] 2005

VII, 158 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,  
Programa de Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais, 2005)

Tese - Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE

1. Meios Porosos
2. Sinterização
3. Permeabilidade
4. Processamento de materiais cerâmicos

I. COPPE/UFRJ II. Título ( série )

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Humberto e Rosana, pelo amor, amizade, dedicação e por serem exemplos de pessoas que um dia eu gostaria de me tornar.

Aos meus avós e tios por todo carinho e amor que me foi dado e principalmente por me ajudarem a ser a pessoa que sou hoje.

Ao meu irmão, que melhor que ninguém sabe como viver e aproveitar a vida. Te amo!

Aos meus padrinhos, por serem as pessoas maravilhosas que são. Meus pais não poderiam ter escolhido melhor!

Ao meu namorado Marcelo pelo amor, compreensão e incentivo durante todos os momentos vividos nesses últimos dois anos e meio.

Aos meus amigos, que sempre estiveram e estarão comigo, “Amigos Não Terminam”. Obrigado de todo coração. Quem tem amigos tem tudo!

Aos meus orientadores, José Carlos e Célio, pelos ensinamentos passados durante os quase três anos juntos.

Ao professor Marcus Vinícius e ao amigo e Dr. Cristiano Honório por toda ajuda, apoio e incentivo oferecidos neste trabalho.

A todos no INT, em especial ao Marcelo Bruno pela amizade e grande ajuda nunca negada e a Nilza pela dedicação com as análises realizadas.

A todos por quem a vida vale a pena...

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## PROCESSAMENTO DE MEIOS POROSOS À BASE DE SÍLICA

Flavia do Valle Brito

Janeiro/2005

Orientadores: Célio Albano Costa

José Carlos da Rocha

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O foco principal desta tese foi dado ao estudo do processamento de uma fonte de sílica para produção de meios porosos através da utilização de prensagem à frio e sinterização. Alguns fatores se revelaram primordiais para o sucesso deste trabalho, entre eles o tratamento térmico da fonte de sílica (Si-O-OH) e a adição de alumina. Parâmetros de moagem da sílica tais como diâmetro dos meios moedores entre outros foram variados visando-se obter uma distribuição do tamanho de partículas adequada. Foram utilizados dois métodos de conformação: prensagem uniaxial e prensagem uniaxial acoplada à isostática. Parâmetros de prensagem como ligantes e pressão de compactação também foram avaliados a fim de se obter corpos a verdes mais homogêneos e com densidades a verde adequadas, melhorando assim as condições de sinterização. Parâmetros de sinterização tais como temperatura e ainda estabilizantes para a fase cristobalita foram variados a fim de gerar corpos cerâmicos homogêneos com porosidade na faixa de 20-30% e permeabilidade em torno de 1mD. Sistemas utilizando somente sílica como material de partida não atingiram a faixa de porosidade desejada, independente das variações dos parâmetros citados acima. O sistema sílica/alumina respondeu melhor às variações dos parâmetros citados acima, permitindo alcançar porosidades de 0,3% a 50%.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## PROCESSING OF SILICA POROUS MEDIA

Flavia do Valle Brito

January/2005

Advisors: Célio Albano Costa

José Carlos da Rocha

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The main focus of this work was given to the study of the processing of a source of silica for production of porous media by cold pressing and sintering. Some parameters were fundamental for the success of this work, among them the thermal treatment of the sílica source and the alumina addition. Parameters of grinding of the silica, such as diameter of the grinding media, were varied to obtain an appropriate particle size distribution. Two pressing methods were used: uniaxial pressing and uniaxial coupled to the isostatic pressing. Parameters of pressing as binders and compacting pressure were also evaluated in order to obtain green compacts more homogeneous and with appropriate green densities, improving the sintering conditions. Parameters of sintering such as temperature and cristoballite phase stabilizer were varied to generate homogeneous ceramic compact with porosity ranging of 20-30% and permeability around 1mD. Systems using only silica as starting material did not reach na appropriate porosity, independent of the variations of the parameters mentioned above. The system silica/alumina gave better results to the variations of the parameters mentioned above, allowing the compact to reach porosities from 0,3% to 50%.

## ÍNDICE

Ficha Catalográfica.....	.ii
Agradecimentos.....	.iii
Resumo.....	.iv
Abstract.....	.v
1. INTRODUÇÃO.....	.01
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	.04
2.1. Materiais Cerâmicos.....	.04
2.1.1. Cerâmicas Porosas.....	.05
2.2. Petróleo.....	.06
2.2.1. Formação e Armazenamento.....	.07
2.2.2. Petróleo e Indústria.....	.09
2.2.3. A indústria Cerâmica e a Indústria do Petróleo.....	.10
2.3. Processamento.....	.12
2.3.1. Matérias-Primas.....	.14
2.3.1.1. Sílica.....	.14
2.3.1.2. AEROSIL.....	.23
2.3.1.3. Alumina.....	.25
2.3.2. Moagem e Dispersão.....	.28
2.3.3. Conformação e Aditivos.....	.33
2.3.3.1. Prensagem a Seco: Isostática, Uniaxial e Alguns Problemas.....	.34
2.3.4. Sinterização.....	.41
2.3.4.1. Sinterização no Estado Sólido.....	.44
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	.51
3.1. Materiais.....	.51
3.2. Metodologia de Análise.....	.54
3.2.1. Técnicas de Análise.....	.56
3.3. Metodologia de Fabricação dos Meios Porosos.....	.64
3.3.1. Avaliação da Temperatura de Queima do AEROSIL.....	.64
3.3.2. Avaliação das Etapas de Moagem.....	.65
3.3.3. Preparação das Composições.....	.68
3.3.4. Conformação dos Corpos de Prova.....	.73
3.3.5. Tratamentos Térmicos.....	.75
3.3.6. Caracterização e Determinação das Propriedades do Material Sinterizado.....	.76
4. RESULTADOS.....	.77

4.1. Avaliação da Temperatura de Conversão do AEROSIL.....	77
4.2. Avaliação das Etapas de Moagens.....	78
4.3. Adição dos Aditivos de Processamentos e da Alumina .....	84
4.4. Conformação dos Corpos de Prova.....	86
4.5. Sinterização.....	90
4.6. Caracterização e Determinação das Propriedades do Material Sinterizado.....	91
4.6.1. Propriedades Físicas.....	91
4.6.2. Difração de Raios X.....	110
4.6.3. Porosimetria de Hg.....	113
4.6.4. Permeabilidade a Gás.....	120
5. DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	123
5.1. Avaliação da Temperatura de Conversão do AEROSIL.....	123
5.2. Avaliação das Etapas de Moagens.....	124
5.3. Conformação dos Corpos de Prova.....	127
5.4. Caracterização e Determinação das Propriedades do Material Sinterizado...	132
5.4.1. Porosidade Aparente e Absorção de Água.....	132
5.4.2. Fases Cristalinas.....	139
5.4.3. Distribuição de Poros.....	141
5.4.4. Permeabilidade a Gás.....	144
6. CONCLUSÕES.....	147
7. BIBLIOGRAFIA .....	149
8. ANEXO 1.....	154

## 1. INTRODUÇÃO

A Cerâmica tem um papel importante para economia do país, com participação no PIB (Produto Interno Bruto) estimado em 1%, correspondendo a cerca de 6 bilhões de dólares. A abundância de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e disponibilidade de tecnologias práticas embutidas nos equipamentos industriais, fizeram com que as indústrias brasileiras evoluíssem rapidamente e muitos tipos de produtos dos diversos segmentos cerâmicos atingissem nível de qualidade mundial com apreciável quantidade exportada [1].

O setor industrial da cerâmica é bastante diversificado e pode ser dividido nos seguintes segmentos: cerâmica vermelha, materiais de revestimento, materiais refratários, louça sanitária, isoladores elétricos de porcelana, louça de mesa, cerâmica artística (decorativa e utilitária), filtros cerâmicos para uso doméstico, cerâmica técnica e isolantes térmicos. No Brasil existem todos estes segmentos, com maior ou menor grau de desenvolvimento e capacidade de produção. Além disso existem fabricantes de matérias-primas sintéticas para cerâmica (alumina calcinada, alumina eletrofundida, carbetos de silício e outras), de vidrados e corantes, gesso, equipamentos e alguns produtos químicos auxiliares [2].

A utilização dos materiais porosos vêm tendo suas aplicações ampliadas e existem inúmeros processos de engenharia nos quais tais corpos cerâmicos podem substituir com vantagem os seus concorrentes metálicos ou poliméricos. Isso, por aliarem baixo peso e elevada área específica à boa refratariedade, resistência ao desgaste e a altas temperaturas e estabilidade química. São exemplos as membranas para processos de separação na indústria química, os suportes de catalisadores e os filtros para limpeza de gases quentes de combustão e metais fundidos e em torres de destilação petroquímica [3].

A importância da aplicação dos meios porosos nos processos de separação apresentam uma série de vantagens que os permitem, por um lado, competir com os processos clássicos, e por outro lado, abertura de novos campos de utilização, viabilizando processos que seriam impossíveis pelos métodos tradicionais. Os processos de separação com meios porosos, em geral, são operados a temperatura ambiente, o que favorece aplicações bioquímicas ou microbiológicas, em que substâncias termosensíveis estão envolvidas, como ocorre na indústria farmacêutica e de alimentos.

Outra vantagem que salienta-se é a grande economia de energia, uma vez que a maioria dos processos promove a separação sem a mudança de fase, sendo processos energeticamente favoráveis. São também de simples operação em modo contínuo e necessitam de pouca mão-de-obra. Além disso, podemos considerar estes processos como sendo tecnologias limpas, especialmente adequadas para a prevenção da poluição [4].

Os filtros cerâmicos podem ser utilizados em filtrações convencionais, microfiltrações e ultrafiltrações dependendo do tamanho do seus poros e de seus canais. Essa faixa de tamanho de poro é definida por dois principais fatores: o tamanho de partícula do material e da temperatura de queima (sinterização) [4].

Duas dificuldades, no entanto, se apresentam em suas aplicações. A fragilidade (característica intrinsecamente associada às cerâmicas) que pode levar facilmente a fraturas e a dificuldade de reprodutibilidade, ligada ao processo de fabricação [5, 6].

A busca de melhores propriedades desses materiais vem sendo feita através de vários caminhos, dentre eles incluem-se o uso de pós com pureza e granulometria controladas e a otimização das etapas do processamento cerâmico [7, 8].

O objetivo deste trabalho é estudar o processamento cerâmico via prensagem a frio e sinterização, a fim de se obter meios porosos utilizados na indústria de petróleo (atualmente todos são importados).

Com a finalidade de reproduzir as condições de transporte da rocha das rochas reservatórios, muitos filtros cerâmicos empregados na indústria do petróleo são atualmente a base de sílica e alumina. Seguindo esse critério, avaliaremos duas composições, a primeira contendo somente sílica e a segunda contendo sílica e alumina.

A escolha da fonte de sílica utilizada nesta tese levou em consideração a elevada pureza do material, a facilidade de compra no mercado e o desafio de se estudar o processamento de um material pouco avaliado. Adotamos assim o AEROSIL, uma sílica artificial vendida pela DEGUSSA. As pré-formas de sílica/alumina foram avaliadas em função das membranas comerciais conterem 30% de alumina em sua composição.

Avaliou-se três temperaturas de conversão do AEROSIL a sílica, a fim de se obter melhores condições de processamento.

Estudou-se a eficiência dos moinhos de bola, atritor e planetário, variando alguns de seus parâmetros, como por exemplo, a velocidade, a

adição de agentes dispersantes, o tamanho dos meios moedores e o tempo de moagem com a finalidade de reduzir o tamanho de partícula para se alcançar melhores condições de sinterização.

Como método de conformação, foram avaliados a prensagem uniaxial e a prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática. A eficácia dos ligantes também foi avaliada.

A caracterização do material processado e sinterizado foi realizada pela determinação da porosidade aparente, das fases cristalinas presentes, da microestrutura, da distribuição de poros e da permeabilidade a gás.

Os resultados desta pesquisa poderão ser utilizados para a fabricação de componentes típicos utilizados para estudos de queda de pressão capilar na indústria de petróleo, os quais são importados atualmente.

## **2. REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1. Materiais Cerâmicos**

A cerâmica é uma das classes mais antigas de materiais tecnologicamente úteis. Enquanto os metais dominaram as aplicações na engenharia, as cerâmicas foram largamente utilizadas para prover isolamento térmico e elétrico, e vêm emergindo como importante material estrutural.

Podemos definir cerâmicas como a arte de fabricar e usar artigos sólidos normalmente submetidos a alta temperatura durante sua produção ou uso, os quais são constituídos, principalmente, por compostos de metais e não-metais. As características mais comuns destes materiais são: resistência mecânica a altas temperaturas; eletricamente isolantes ou semicondutores com várias propriedades magnéticas e dielétricas e baixa tenacidade [5].

As cerâmicas podem existir em muitas composições diferentes. Podem ser totalmente cristalinas ou uma mistura de fases cristalinas e vítreas, em diferentes proporções e arranjos [5].

As propriedades dos cerâmicos são determinadas pelas propriedades de cada fase presente e como cada uma dessas fases, incluindo a porosidade e em muitos casos as interfaces, estão arranjadas (microestrutura). Materiais cerâmicos podem mudar de transparente para translúcido com uma diferença de 0,1% na porosidade [5].

Existem basicamente duas classificações entre as cerâmicas: cerâmicas tradicionais e avançadas. As cerâmicas tradicionais têm sido produzidas por séculos. Podem ser definidas como aquelas que compreendem a indústria dos silicatos - argilas, cimentos e vidros de silicatos. As cerâmicas avançadas são cerâmicas de alta tecnologia que têm únicas e excelentes propriedades tais como: elevadas resistências a altas temperaturas, propriedades mecânicas superiores, propriedades elétricas especiais e maiores resistências a ataque químico. Durante os últimos 50 anos, cientistas adquiriram um entendimento muito melhor dos materiais cerâmicos e de seu processamento, descobrindo assim, que os minerais encontrados na natureza poderiam ser refinados e além disso, novas composições poderiam ser sintetizadas [5]. Essa classe de material têm composição e estrutura altamente controladas, gerando assim maior valor agregado. Elas foram desenvolvidas para atender as necessidades de aplicações que as cerâmicas tradicionais não podiam oferecer, e por causa

da real necessidade de novos materiais que transformem projetos disponíveis em produtos úteis.

### **2.1.1 Cerâmicas Porosas**

Meios cerâmicos porosos são uma classe de materiais caracterizados por uma rede tridimensional de poros dispostos de forma regular e interconectados entre si através de canais [3].

Em termos de microestrutura, os cerâmicos muito porosos podem ser classificados como fibrosos ou celulares. Os primeiros são constituídos por um emaranhado de fibras de vidro ou cerâmicas e os segundos por um arranjo relativamente regular de células ocas, abertas (como uma esponja) ou fechadas (como uma espuma de sabão), formando uma rede tridimensional. Estes últimos possuem a vantagem de isotropia das propriedades. Contudo, as aplicações estruturais destes materiais estão bastante limitadas pelas suas baixas resistências mecânica e tenacidade à fratura, atribuídos a sua porosidade [9].

Uma das maneiras de criar poros num corpo cerâmico (talvez a mais imediata), consiste na perfuração do corpo ainda verde, de forma a se obter canais paralelos. Esta técnica é claramente inadequada para a maior parte das aplicações de engenharia, onde geralmente se pretende uma estrutura de poros sinuosos, interconectados ou não [9]. Uma outra técnica é a adição de um pó orgânico à mistura de pós cerâmicos antes da conformação, sendo a estrutura porosa produzida após queima do orgânico. É uma técnica utilizada na indústria tradicional para produzir, por exemplo, materiais isolantes. Já mais elaborada é a preparação de suspensões de cerâmicos sob a forma de espuma estabilizada (mousse), com sérias dificuldades de manipulação (conformação, secagem, etc.). Esta técnica de produção de cerâmicos porosos celulares, baseia-se na adição de um agente gerador de espuma, usualmente o coque de petróleo e/ou o ácido fosfórico, que pôr reação com um dos elementos presentes na suspensão (pôr exemplo o alumínio) produz hidrogênio e ao mesmo tempo a mousse, que é vazada num molde plástico para consolidar [10].

A técnica que oferece melhores perspectivas para a obtenção de produtos cerâmicos porosos celulares de alta qualidade é a técnica da réplica, que consiste no revestimento de uma matriz orgânica (e.g. esponjas, feltros) com uma suspensão cerâmica seguida de queima da matriz e sinterização da

sua réplica. Esta técnica foi patenteada por Holland (1963), para a produção de cerâmicos porosos de composição à base de alumina, usando esponjas de poliestireno e polietileno. A técnica da réplica permite obter uma estrutura sinuosa de poros abertos, embora os filamentos cerâmicos resultantes (as paredes das células) sejam ocos e contenham demasiados defeitos de processamento, que limitam o desempenho mecânico destas esponjas cerâmicas [10].

Muitos outros métodos são usados para fabricar cerâmicas porosas, incluindo lixiviação química (tamanho de poro entre 10 e 100nm), processamento sol-gel (tamanho e poro menor que 50nm), sinterização no estado sólido (tamanho de poro entre 100 e 1000nm). O tamanho dos poros, neste último caso, pode ser controlado pelo ajuste tanto do tamanho de partícula do material de partida quanto da temperatura de sinterização [3].

Glaswerke [3] patenteou um método de produção de filtros de poros abertos feitos de vidros de borossilicatos através da mistura de dois pós de vidro com aditivos e depois sinterizando-os. Os filtros têm volume de poros entre 60% e 75%, boas velocidades de fluxo com diâmetros de poros precisamente ajustáveis entre 10 - 15 $\mu$ , 30 - 40 $\mu$ , 80 - 100 $\mu$  e 100 - 150 $\mu$ . A diferença do tamanho dos poros é obtida variando a composição do material e o tamanho de grão do segundo pó de vidro adicionado.

Os corpos cerâmicos porosos são utilizados em diversas áreas na indústria petroquímica. Os filtros e as membranas que são largamente utilizados nos mais variados processos são, praticamente, todos importados. Como estaremos estudando meios porosos semelhantes a alguns desses filtros, discutiremos um pouco sobre o petróleo e a indústria petroquímica.

## **2.2. Petróleo**

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos que se formaram naturalmente. Eles podem existir nos estados sólido, líquido e gasoso dependendo das condições de pressão e temperatura as quais são sujeitos. O petróleo é constituído primariamente de carbono e hidrogênio [11].

### 2.2.1. Formação e Armazenamento

O petróleo encontrado nas bacias sedimentares, como acumulações comerciais, depende das características e do arranjo de certos tipos de rochas que ocorreram durante um período geológico no subsolo das bacias.

Existem várias teorias sobre a formação do petróleo [11]. Elas podem ser classificadas em inorgânicas e orgânicas. As teorias inorgânicas explicam a formação do petróleo assumindo reações químicas entre a água, dióxido de carbono e várias substâncias inorgânicas, tais como carbeto e carbonatos, presentes na Terra. As teorias orgânicas assumem que o petróleo é formado da decomposição de organismos animais e vegetais que viveram durante as eras geológicas anteriores. Segundo a teoria orgânica da formação do petróleo, os hidrocarbonetos são gerados a partir da matéria orgânica acumulada junto com os sedimentos. Após a geração, os hidrocarbonetos migram da rocha geradora para a rocha reservatório, cujas características principais são porosidade e permeabilidade, ou seja, um sistema de poros interconectados possibilitando o escoamento dos fluidos através da mesma.

Para que não ocorram exudações naturais dos hidrocarbonetos até a superfície, a rocha reservatório é envolvida por uma rocha impermeável, chamada capeadora. A ocorrência comercial do petróleo é, portanto, função das condições geológicas que venham a permitir a geração, armazenamento e aprisionamento de hidrocarbonetos (Figura 1) [12].

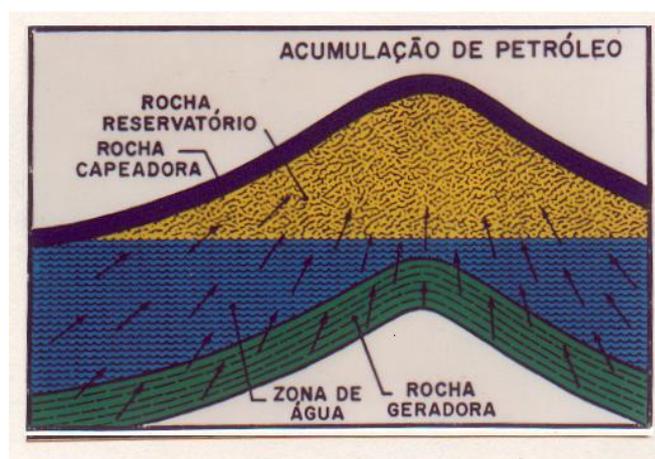


Figura 1 - Estrutura geológica para acumulação de petróleo

Os fluidos contidos no sistema poroso da rocha reservatório coexistem em equilíbrio em condições de subsuperfície (temperatura e pressão) e podem ser caracterizados de forma geral, como uma fase gasosa, constituída principalmente de hidrocarbonetos leves, uma fase líquida, constituída de hidrocarbonetos e, uma fase líquida denominada água de formação e caracterizada como solução aquosa contendo concentração variável de diferentes espécies iônicas. As forças gravitacionais e capilares controlam a distribuição desses fluidos nas acumulações de petróleo. As forças gravitacionais fazem com que os fluidos menos densos ocupem as posições mais altas na rocha reservatório. As forças capilares tendem a causar um aumento do fluido molhante dentro dos poros. A água, em geral, é o fluido molhante em relação ao óleo e ao gás, e o óleo é o fluido molhante em relação ao gás [11].

A capilaridade tende agir contra a força da gravidade para separação dos fluidos. Uma típica distribuição de fluidos, resultante do equilíbrio das forças gravitacionais e capilares, é mostrada esquematicamente na Figura 2 [11].

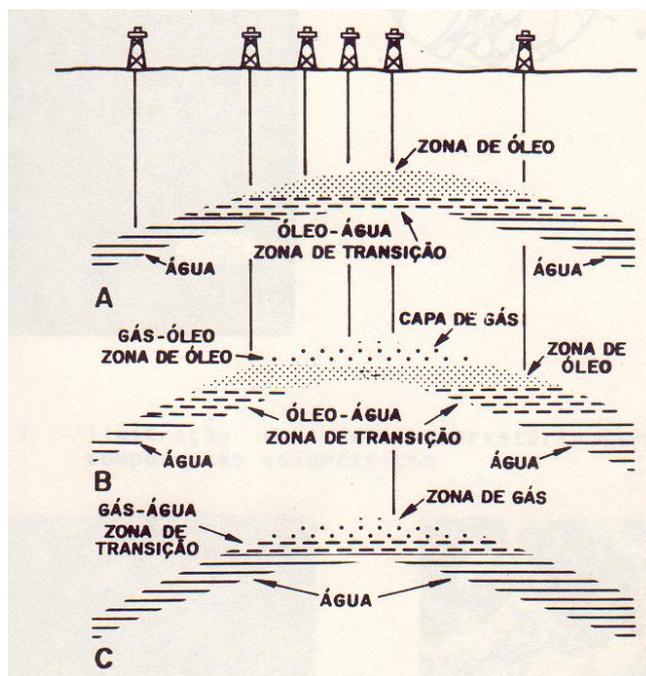


Figura 2 - Distribuição de fluidos na rocha reservatório. (A) reservatório de óleo, (B) reservatório de óleo e gás, (C) reservatório de gás não associado.

### **2.2.2. Petróleo e a Indústria**

Desde o começo do século XIX, com a revolução industrial, o homem tem feito uso cada vez maior dos combustíveis minerais para suprir suas necessidades de energia. No início, a indústria de petróleo e seus produtos eram largamente utilizados como lubrificantes e como combustível para iluminação, hoje o petróleo não tem somente esse uso, ele é usado também como material de partida para muitas indústrias modernas de materiais tais como as de tintas e as de borracha [11].

A indústria de petróleo tem mudado muito ao longo do século vinte. A tecnologia de produção e exploração está constantemente se aperfeiçoando, criando meios de encontrar óleo e gás em lugares incrivelmente remotos, quase inacessíveis. As companhias de óleo e gás estão crescendo de acordo com a demanda dos consumidores. A população global crescente está requerendo mais produtos derivados do petróleo, o que requer um aumento a capacidade de refinamento [13].

A primeira perfuração de poços de petróleo bem sucedida da indústria ocorreu em 1859 [14], e abriu a primeira refinaria dois anos mais tarde com a finalidade de processar o óleo cru em querosene. Os processos de refinamento do petróleo evoluíram de simples destilações até sofisticados processos hoje em dia.

O refino do petróleo tem crescido enormemente nos últimos vinte anos [15]. A baixa qualidade e instabilidade dos preços do óleo cru e os regulamentos ambientais que requerem processos limpos e uma alta performance dos produtos representam novos desafios para a indústria de refino de óleo. Aperfeiçoar os processos e aumentar a eficiência do uso de energia utilizando pesquisa tecnológica e desenvolvimento são as chaves para superar os desafios e manter a viabilidade da indústria de refino de petróleo.

O óleo é o responsável pela maior parte do consumo de energia do mundo, mais do que qualquer outra fonte de energia. O petróleo é usado largamente no setor de transporte e também fornece calor e energia. O consumo de óleo mundial foi projetado para aumentar 39,8 milhões de barris por dia (em média 1,9% ao ano) de 73 milhões de barris por dia em 1997 para 112,8 milhões de barris por dia em 2020. É esperado que a porção do óleo no mercado de energia caia levemente durante os próximos vinte anos. Espera-se que os países industrializados, atualmente os maiores consumidores de

petróleo, sejam os maiores usuários até 2020. A demanda de óleo é dirigida pelo crescimento econômico, junto com o aumento da população [13].

### **2.2.3. A Indústria Cerâmica e a Indústria do Petróleo**

Corpos cerâmicos são usados em diversas etapas na indústria do petróleo. Seu uso é tão abrangente que engloba desde os testes de laboratório, tais como os de caracterização de poços; extração e refino do óleo, diversos processos de separações até vários tratamentos de descarte de resíduos.

As rochas reservatórios são, em sua maioria, compostas por aluminossilicatos. A fim de reproduzir as condições de transporte dessas rochas, muitos filtros cerâmicos empregados na indústria do petróleo são atualmente a base de sílica e alumina.

Dentro desse abrangente universo do uso de materiais cerâmicos na indústria do petróleo, enfocaremos os filtros cerâmicos utilizados nos ensaios de pressão capilar. Esses filtros são seletivos, onde em uma mistura água-óleo, somente água é permeável.

O óleo, nos poços, é armazenado nos pequenos poros da rocha reservatório ( $d < 100\mu\text{m}$ ) onde coexiste com água e provavelmente uma fase gasosa. São as forças capilares que seguram o óleo nesses pequenos poros. Essa força depende, entre outros fatores, do tamanho dos poros e da molhabilidade (ângulo de contato) [16].

A pressão capilar e as funções de permeabilidade são cruciais para descrever quantitativamente a vazão e o transporte dos fluidos que estão na subsuperfície [16].

Historicamente a técnica de pressão capilar foi desenvolvida para situações de drenagem e é útil para se obter a permeabilidade relativa de uma mistura gás-líquido (óleo ou água). A geometria e a topologia da rede de poros microscópicos controla a quantidade de fluido e as características de transporte das rochas reservatório (por exemplo, pressão capilar e permeabilidade relativa e absoluta). Assim podemos dizer que, cada rocha reservatório tem características próprias de transporte [16].

No equilíbrio, a diferença de pressão existente na interface que separa dois fluidos imiscíveis em um recipiente capilar (por exemplo em meios porosos) é chamada de pressão capilar ( $P_c$ ) e pode ser calculada pela expressão [16]:

$$P_c = P_{f_{nm}} - P_{f_m}$$

onde  $P_{f_{nm}}$  é a pressão da fase não molhante e  $P_{f_m}$  é a pressão da fase molhante. O fluido que molha a superfície da rocha é chamado de fase molhante e o que não molha de fase não molhante. Nos sistemas óleo-gás e água-gás a fase não molhante é sempre a gasosa e em sistemas água-óleo, o óleo é geralmente a fase não molhante.

A pressão capilar está relacionada com a distribuição de fluidos e a geometria do poro pela equação de Young-Laplace [17]:

$$P_c = \sigma (1/r_1 + 1/r_2) \cos \theta$$

onde  $\sigma$  é a tensão interfacial entre fluidos imiscíveis, e  $r_1$  e  $r_2$  são os principais raios de curvatura da interface e  $\theta$  é o ângulo de contato entre o líquido e a parede do capilar.

O ensaio de pressão capilar é um dos testes realizados para a caracterização de um poço de petróleo. Os dados obtidos por esse ensaio são utilizados em modelos de distribuição de fluidos (gás, óleo e água) na rocha reservatório. Assim, é capaz de se quantificar água, óleo e gás num poço e descobrir a que profundidade se encontra a zona produtora de óleo (Figura 3).

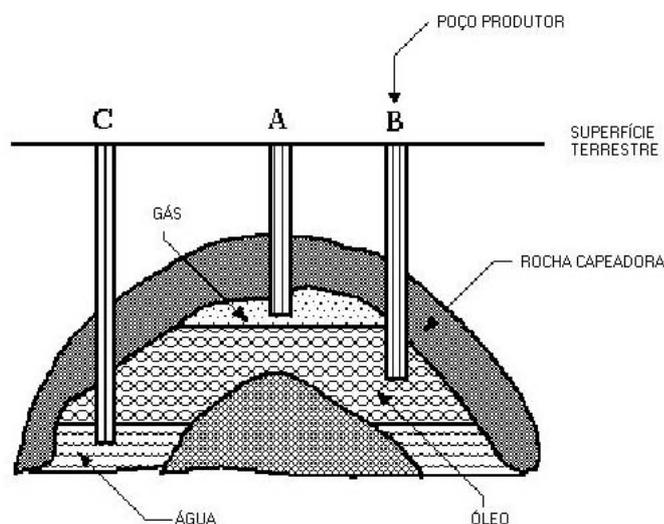


Figura 3 - Esquema representativo de zonas produtoras de água, óleo e gás

A chave para o sucesso do ensaio de pressão capilar [11] são as membranas utilizadas. Elas devem ser permeáveis à água de saturação (água que é sintetizada em laboratório e tem as mesmas concentrações da água presente no poço) e impermeáveis ao óleo, tendo assim uma distribuição uniforme de tamanho de poros. A Figura 4 mostra um esquema representativo da unidade de ensaio.

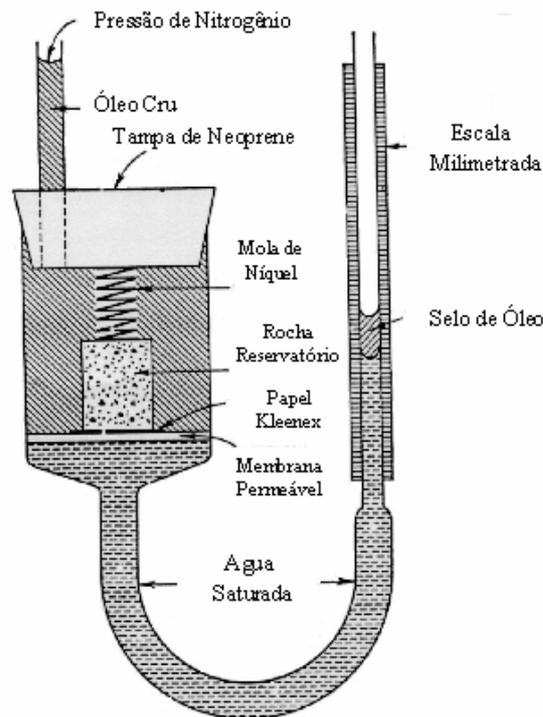


Figura 4 - Esquema representativo do ensaio de pressão capilar

### 2.3. Processamento

O processamento de pós é uma seqüência de atividades que se iniciam com as matérias-primas, prosseguem através da preparação e conformação das peças, concluindo com a queima e tratamento superficial das mesmas (Figura 5). Essas etapas vão depender do produto requerido e das propriedades que ele terá que desenvolver.

O desenvolvimento de cerâmicos avançados só foi possível com o avanço das técnicas de processamento, que também contribuiu para o melhoramento dos processos convencionais.

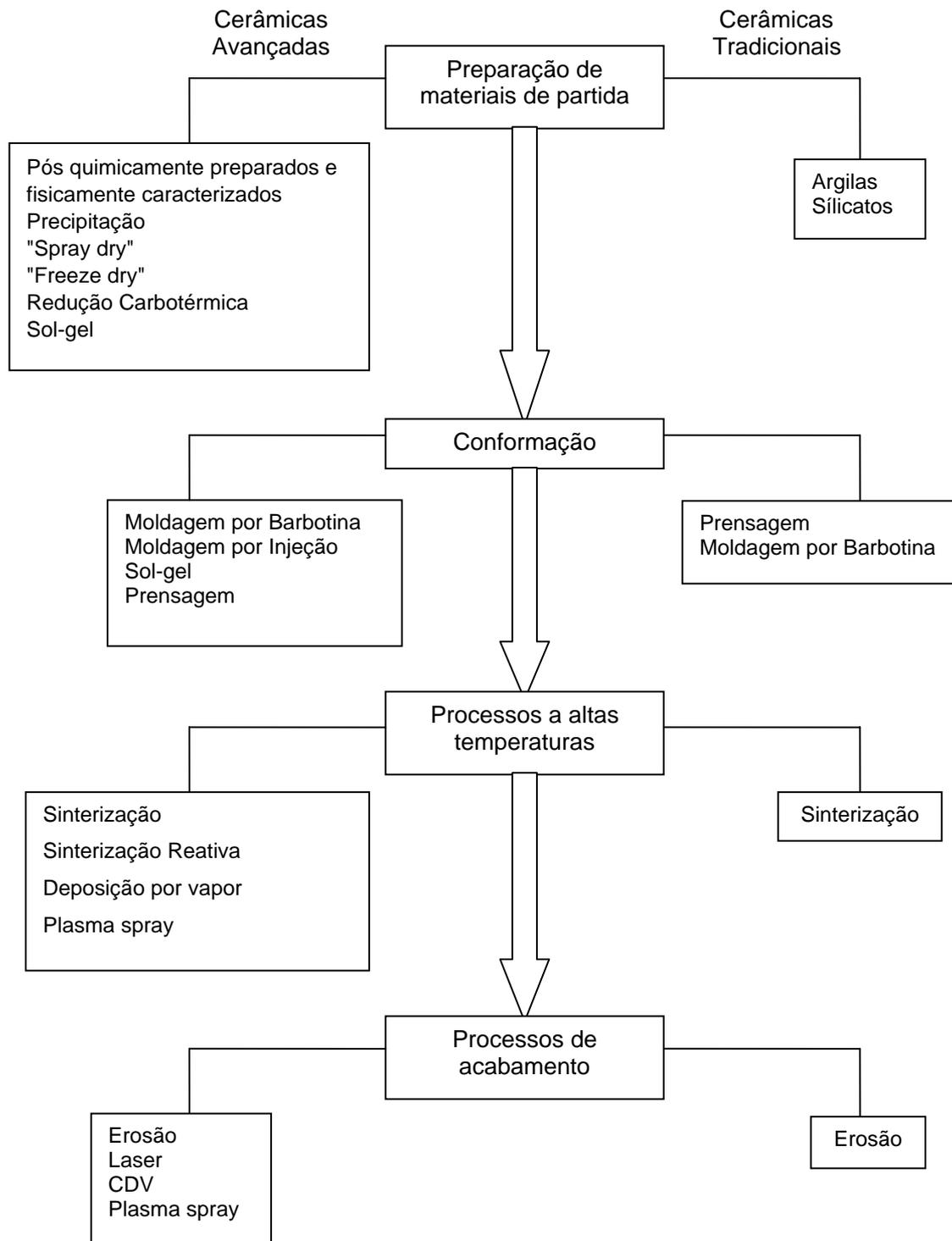


Figura 5 - Fluxograma ilustrando as quatro etapas do processamento dos materiais cerâmicos

### 2.3.1 Matérias-Primas

As matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica podem ter origem na natureza ou serem sintéticas, dependendo do produto final requerido e das características que ele terá que desempenhar.

Os processos geológicos, com seu tempo infinitamente longo e sua ação amplamente distribuída deram origem às principais matérias-primas por nós utilizadas. Algumas são incorporadas aos produtos em sua forma natural, porém requisitos tecnológicos de quantidade e qualidade (composição, tamanho de grão, etc) levam ao beneficiamento da maioria das matérias-primas disponíveis [6].

As matérias-primas para produtos de aplicação em grande escala (tijolos, concreto, etc) recebem pouco ou nenhum processamento prévio, ao passo que aquelas que se destinam a produtos de aplicação em pequena escala (cerâmica para eletrônica, ferramentas de corte, vidros ópticos) são intensamente beneficiadas [6].

Há uma tendência geral para o processamento adicional de todas as matérias-primas, mesmo no caso das aplicações em grande escala, porque há maiores exigências quanto às propriedades dos materiais e por que os melhores depósitos e jazidas estão gradualmente se exaurindo [6].

Já nas cerâmicas avançadas, uma grande parte das matérias-primas utilizadas para a manufatura de produtos não são encontradas na natureza. Além disso, para que tenham únicas e excelentes propriedades, exigem um alto grau de pureza. Assim, muitas delas são sintetizadas, tais como o SiC e o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [5].

#### 2.3.1.1. Sílica

Um dos principais motivos da indústria cerâmica ter sido desenvolvida a partir da sílica e dos silicatos foi em função da facilidade de sua exploração, já que dois terços estão na crosta terrestre [18].

A sílica é um material muito importante para a indústria cerâmica pois é o insumo principal usado nos vidros, esmaltes e abrasivos. Seu uso extensivo é devido a dureza, seu ponto de fusão, ao baixo custo e na habilidade de formar vidros. [19].

A formação da sílica é o resultado da combinação de silício e oxigênio, originando a segunda molécula mais abundante na terra (SiO<sub>2</sub>). Existem

muitas maneiras das moléculas de dióxido de silício serem organizadas para formar um mineral. Nos silicatos, os íons de oxigênios de todos os quatro cantos do tetraedro  $\text{SiO}_4^{4-}$  são compartilhados com os tetraedros adjacentes, satisfazendo todas as valências dos oxigênios e deixando a unidade sem carga residual. Assim, temos várias formas de minerais de sílica com a mesma fórmula:  $\text{SiO}_2$ .

Podemos destacar então duas características nesse sistema: (1) o número dos arranjos a serem formados é tão grande quanto as variações dos ângulos tetraédricos (Si-O-Si) e das possíveis rotações do tetraedro; (2) a estrutura tem que ser necessariamente aberta, com grandes espaços intersticiais e as estabilidades das várias formas não são determinadas pelo empacotamento de seus átomos [20].

Descobriu-se, em 1900, que a sílica existe em três principais formas cristalinas: quartzo, tridimita e cristobalita, sendo assim um material polimorfo. Chamamos de polimorfo o sistema que apresenta duas ou mais formas cristalinas, apesar de possuírem composições químicas idênticas e propriedades físicas e químicas diferentes [21].

Cada uma dessas formas tem suas próprias modificações estáveis a altas e baixas temperaturas, correspondendo a diferentes maneiras de se combinar os grupos tetraédricos. A Tabela 1 apresenta um resumo dessas modificações. É importante ressaltar que a  $\gamma$ -tridimita também é chamada de  $\beta''$  ou  $\beta_2$  por muitos autores [18].

Tabela 1 – Principais formas da sílica e suas modificações

Principais Formas da Sílica	Modificações Existentes		
Quartzo	$\alpha$	$\beta$	
Tridimita	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Cristobalita	$\alpha$	$\beta$	

Além das modificações citadas acima, existem outras raras formas de  $\text{SiO}_2$  encontradas a altas pressões conhecidas como coesita, keatita e stishovita [18].

As fases  $\alpha$ , de baixa temperatura, são normalmente mais espaçadas que as fases  $\beta$ , fases de alta temperatura. A transição de uma estrutura mais densa ( $\beta$ ) para uma estrutura mais ampla ( $\alpha$ ) deve acontecer então superando a barreira de energia. A facilidade com que elas irão ocorrer pode variar

dependendo principalmente das condições de pressão e temperatura empregadas [21].

As modificações de alta temperatura apresentam simetrias maiores que as formas de baixa temperatura, como mostrado no esquema abaixo [20]:

$\alpha$ -quartzo (trigonal)  $\rightarrow$   $\beta$ -quartzo (hexagonal)

$\Delta$

$\alpha$ -tridimita (grande hexagonal)  $\rightarrow$   $\beta$ -tridimita (pequena célula hexagonal)

$\Delta$

$\alpha$ -cristobalita (tetragonal)  $\rightarrow$   $\beta$ -cristobalita (cúbica)

$\Delta$

Existem basicamente dois tipos de transformações de fase: transformações displacivas (ou martensíticas) e reconstitutivas. Nas transformações reconstitutivas, a estrutura é desintegrada em unidades menores que devem ser reconstruídas em estruturas  $\alpha$ . Ela se dá pela quebra das ligações Si-O-Si seguida pelo rearranjo do tetraedro SiO<sub>4</sub>. Essas transformações são lentas e requerem uma grande quantidade de energia para mudar a rede cristalina, geralmente não são reversíveis ou muito pouco reversíveis a uma atmosfera de pressão. São transformações difusionais [21, 22].

Outro tipo clássico de transformação de fase é a displaciva ou martensítica, que é mais fácil de ocorrer. Ligações de primeira coordenação não são quebradas, ocorrendo apenas pequenas alterações na direção e no comprimento o que resulta em transformações praticamente instantâneas. Esse tipo de transformação pode ser caracterizada pela baixa barreira de energia entre as fases [21].

A Figura 6 apresenta a diferença na barreira de energia para os dois casos mostrados acima.

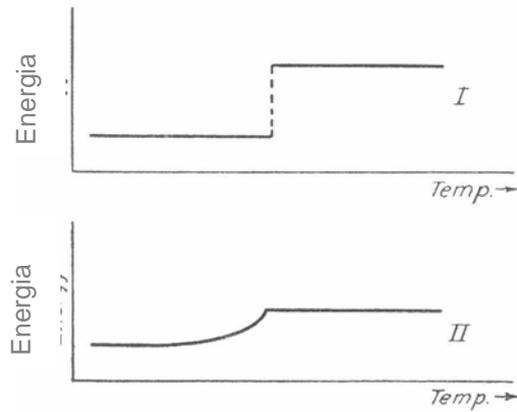


Figura 6 - Tipos de transformações de fase, I – Reconstructiva, II - Displaciva

A base do nosso atual conhecimento físico-químico do sistema da sílica foi feita por Fenner, que estudou as condições de estabilidade das diferentes formas de sílica. Esse estudo foi re-examinado por Nieuwenburg que confirmou as faixas de temperaturas onde o quartzo, a tridimita e a cristobalita são estáveis [21]. Apenas há alguns anos atrás, Fenner obteve resultados definitivos sobre as relações de estabilidade dos minerais a base de sílica. A seqüência das transformações de fase está elucidada na Tabela 2 abaixo [18, 21]:

Tabela 2 - Relações de estabilidade dos minerais de sílica

Temperatura (°C)	Mudanças Cristalinas
117	$\alpha$ -tridimita $\leftrightarrow$ $\beta$ -tridimita
163	$\beta$ -tridimita $\leftrightarrow$ $\gamma$ -tridimita
275	$\alpha$ -cristobalita $\leftrightarrow$ $\beta$ -cristobalita
572	$\beta$ -quartzo $\rightarrow$ $\alpha$ -quartzo
573	$\alpha$ -quartzo $\rightarrow$ $\beta$ -quartzo
$870 \pm 10$	quartzo $\leftrightarrow$ tridimita
$1470 \pm 10$	tridimita $\leftrightarrow$ cristobalita
1713	$\beta$ -cristobalita $\rightarrow$ <i>silica glass</i>

O diagrama esquemático apresentado na Figura 7 mostra as transformações de fase ocorridas no sistema da sílica. O eixo da temperatura é real, mas o eixo da pressão é apenas esquemático, pois as pressões assumidas nesse experimento foram aproximadamente de uma atmosfera.

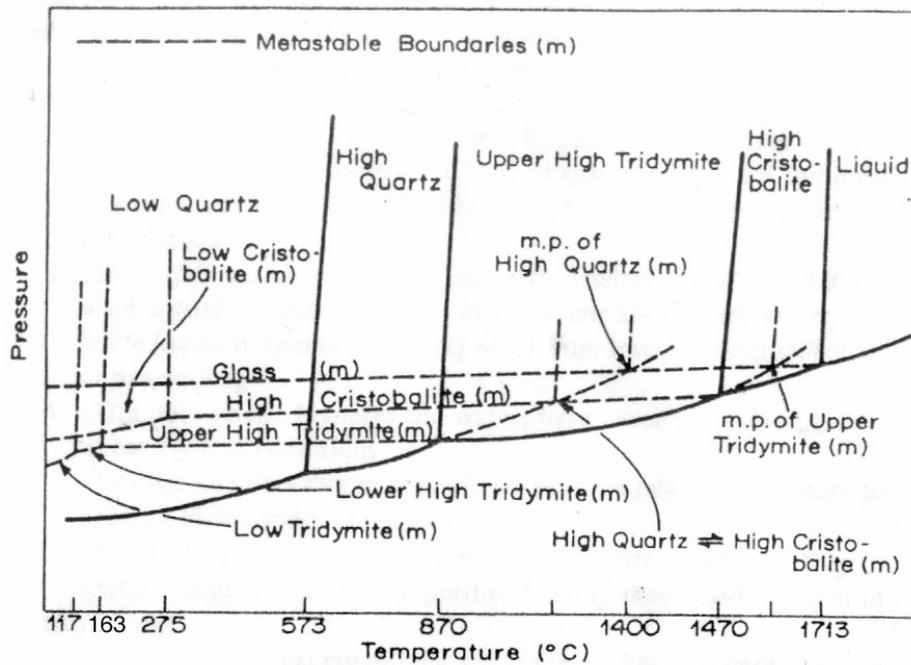


Figura 7 - Relações de estabilidade do sistema SiO<sub>2</sub> (Fenner) [20]

Muitos dos eventos apresentados no diagrama de estabilidade são bem conhecidos e estabilizados, tais como: a rápida e reversível transformação de fase do  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -quartzo a 573<sup>o</sup>C, o ponto de fusão da  $\beta$ -cristobalita a 1713<sup>o</sup>C e a obtenção da sílica *glass* a temperatura ambiente quando partimos de um líquido de sílica subresfriado [22].

As linhas tracejadas indicam os eventos metaestáveis. O diagrama sugere que o  $\beta$ -quartzo superaquecido pode se transformar em  $\beta$ -cristobalita subresfriada por volta de 1200<sup>o</sup>C, e a fusão dessa sílica subresfriada acontece por volta de 1450<sup>o</sup>C. Outro evento metaestável que pode ocorrer envolve a fusão da tridimita de alta temperatura na região de estabilidade de temperatura da  $\beta$ -cristobalita (entre 1470 e 1713<sup>o</sup>C). Durante a preparação comercial da *silica glass*, partindo de materiais quartzosos naturais, pode-se perceber que sua fusão ocorre abaixo de 1713<sup>o</sup>C [22].

As transformações estáveis, metaestáveis ou fusões serão principalmente influenciadas pela taxa de aquecimento e resfriamento, tão quanto pelos efeitos de tamanho de partícula, condições de superfície, e pela presença de pequenas quantidades de impurezas [22].

O diagrama apresentado na Figura 7 não nos dá a informação da taxa em que as transformações acontecem. Quando há a quebra de ligações, como por exemplo nas transformações do quartzo para tridimita e cristobalita, o

processo é lento (transformações reconstitutivas), mas quando ocorrem apenas pequenas alterações na direção e no comprimento das ligações, a velocidade das transformações é muito rápida (transformações displacivas). São exemplos as transformações das formas de baixa para alta temperatura do quartzo, tridimita e cristobalita.

### Quartzo

O quartzo é muito usado nas indústrias cerâmicas e metalúrgicas, é a forma mais comum e mais densa de sílica. Quando puro ele não tem cor, mas quando impuro, ele tem uma enorme diversidade de cores que o faz ser gemas atrativas: ágata, ametista, topázio.

A transformação  $\alpha \leftrightarrow \beta$  quartzo é um tipo de reação polimorfa reversível do sistema da sílica. Ela acontece com forte descontinuidade a  $575^{\circ}\text{C}$ . Phelps et al [21] observaram que durante o aquecimento, a temperatura de transformação para o quartzo é precisamente medida em  $573,3^{\circ}\text{C}$ , mas no resfriamento ocorre em  $572,4^{\circ}\text{C}$ .

Na indústria cerâmica a expansão volumétrica é um fator muito importante pois pode gerar defeitos definitivos no produto final, tais como trincas e peças quebradas. A Figura 8 mostra o comportamento das duas formas de quartzo durante a expansão térmica. Nota-se a forma  $\alpha$  expandindo com o aumento da temperatura até a transformação de fase, quando passamos a ter a presença da fase  $\beta$ .

Na forma  $\alpha$ , com o aumento da temperatura o ângulo Si-O-Si aumenta de  $143^{\circ}$  para  $150^{\circ}\text{C}$ , melhorando o *overlap* das ligações  $\pi$  entre Si-O. Com isso, a expansão volumétrica observada deve ser devido a mudança do ângulo Si-O-Si. Na forma  $\beta$ , a expansão nula é atribuída as vibrações atômicas altamente preferidas para o espaço aberto em estruturas tal que um aumento em distância Si-O é compensado para por uma diminuição em ângulo Si-O-Si [20].

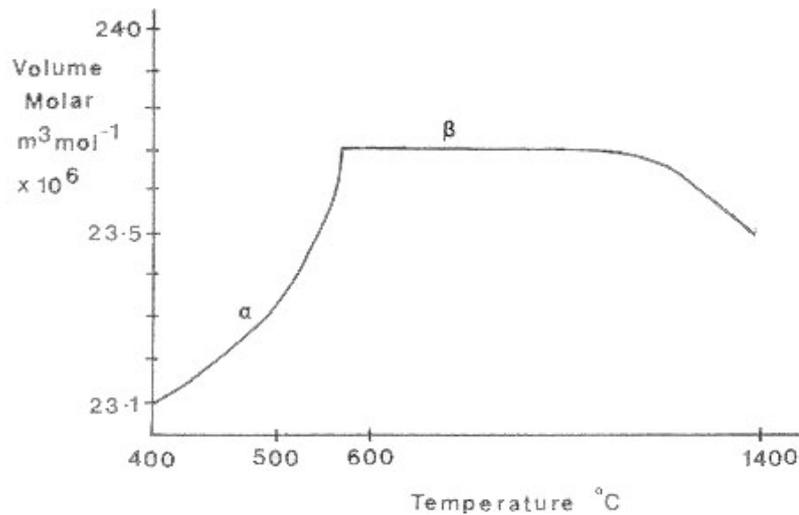


Figura 8 - Expansão volumétrica das estruturas  $\alpha$  e  $\beta$ -quartzo.

### Cristobalita

A forma de sílica estável a altas temperaturas é chamada Cristobalita. Ela cristaliza seu sistema (cúbico) com uma estrutura um pouco diferente da do quartzo. A baixas temperaturas ela é vista metaestavelmente, onde sua estrutura é ligeiramente menos aberta e se torna tetragonal.

No aquecimento ou resfriamento, através da temperatura de transformação de fase, existe uma mudança volumétrica de aproximadamente 5%. A Figura 9 mostra os grandes efeitos de expansão térmica ocorridos na transformação de fase [20].

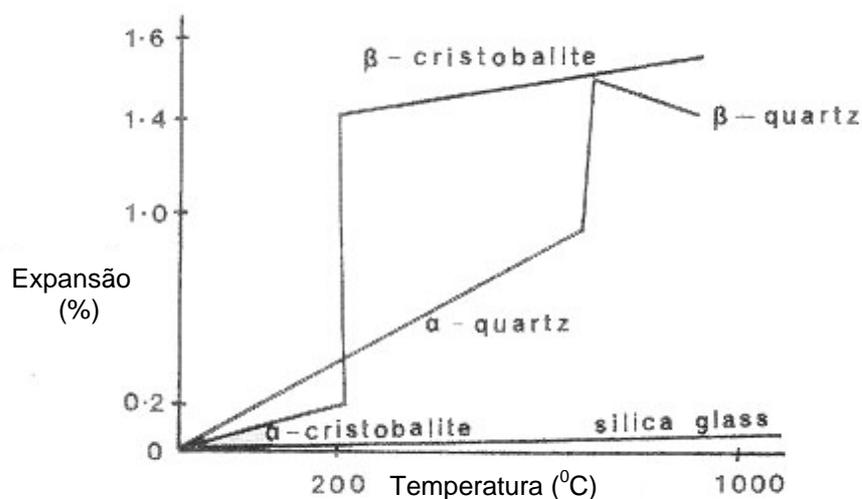


Figura 9 - Expansão térmica das estruturas polimorfas do sistema  $\text{SiO}_2$

A cristobalita produzida de uma sílica amorfa sempre apresenta uma transformação de fase consideravelmente mais lenta que aquela obtida através da inversão do quartzo [21].

Através do equilíbrio de fase dos silicatos, tem-se observado que pode-se trazer a configuração da  $\beta$ -cristobalita a temperatura ambiente se ela for circundada por um filme vítreo rapidamente resfriado. Caso este filme seja destruído, como por exemplo numa moagem, a transformação  $\beta \rightarrow \alpha$ -cristobalita ocorre [22].

Especialmente para as modificações polimorfas da sílica, Buerger [21] estudou o papel dos modificadores de rede. A introdução de qualquer elemento compensador de valência na fase de um cristal de estrutura aberta, por exemplo, a tridimita e a cristobalita, impede a inversão para o quartzo. O quartzo, sendo a modificação de estrutura mais densa, não pode acomodar o elemento adicional, estabilizando assim as estruturas abertas (tridimita e cristobalita). Se o elemento compensador de valência for adicionado em uma quantidade suficiente para preencher os primeiros espaços disponíveis da cristobalita, então a inversão para a tridimita é também desfavorecida.

Atualmente, há estudos em que a forma  $\beta$ -quartzo aceita combinações de íons menores tais como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Assim a forma  $\beta$ -quartzo com várias composições pode ser obtida a temperatura ambiente.

Adições de certos tipos de óxidos como  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  estabilizam a fase da cristobalita, evitando assim transformações de fase durante o aquecimento e o resfriamento [21].

O diagrama de equilíbrio apresentado na Figura 10 mostra as possíveis fases cristalinas do Sistema  $\text{CaO-SiO}_2$ .

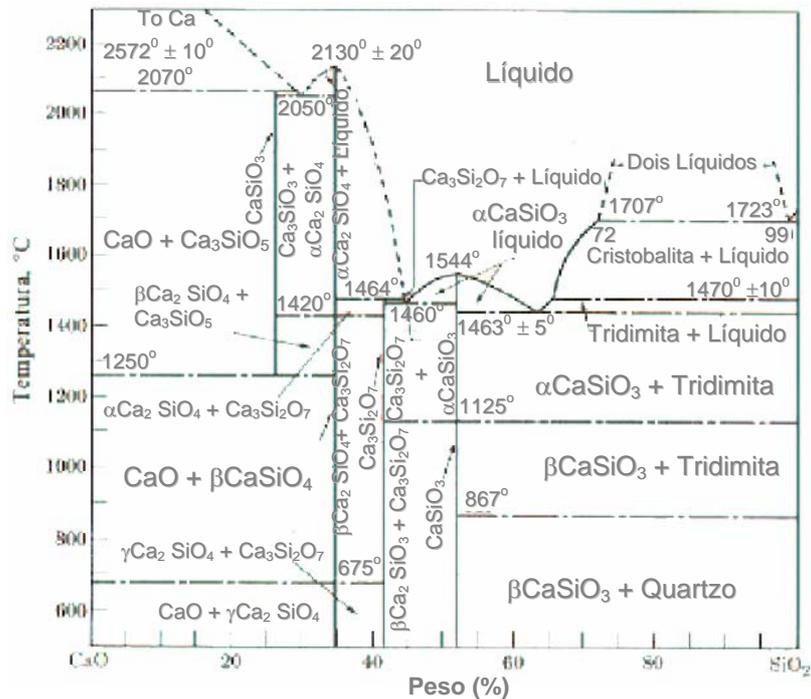


Figura 10 – Diagrama de equilíbrio para o sistema CaO-SiO<sub>2</sub>

Existem ainda vários tipos de sílica, com elevada pureza, que são produzidas por diferentes métodos industriais e utilizadas para diferentes finalidades. Abaixo estão apresentadas alguns tipos [23].

**Coloidal:** Apresenta uma dispersão estável em água. Sua faixa de tamanho vai de 10 nm até 100 nm. A porosidade que surge é devido ao empacotamento das partículas uma sobre as outras. A natureza hidrofílica é devido a presença de grupos silanos. A sílica coloidal pode ser quimicamente modificada para ter carga aniônica ou catiônica.

**Fumada:** É produzida por um processo contínuo de hidrólise com aquecimento do SiCl<sub>4</sub>. Seu tamanho varia de 7 nm to 40 nm. Partículas se aderem através de ligações de hidrogênio e formam aglomerados com ordem de tamanho de microns. A área superficial das silicas fumadas é muito grande (50-380 m<sup>2</sup>/g). A natureza hidrofílica é devido a presença de grupos silanos.

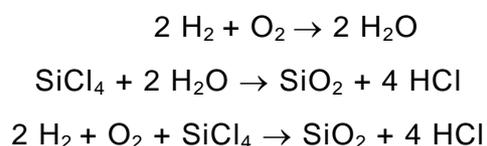
Precipitada: O processo de produção é similar ao da sílica fumada, no entanto as partículas de sílica são precipitadas em uma solução. Esse processo resulta em um material de baixa densidade volumétrica (alta área superficial - 50-650 m<sup>2</sup>/g). A natureza hidrofílica é devido a presença de grupos silanos.

Silica-Gel: Seu tamanho de partícula primária é aproximadamente de 25 angstroms. São unidas e formam uma estrutura tridimensional porosa (2 - 3000 microns). Sua área superficial é 200 – 800 m<sup>2</sup>/g.

### 2.3.1.2. AEROSIL

AEROSIL é o nome comercial da sílica vendida pela Degussa. Ela tem elevada pureza é amorfa e de finíssima granulometria [24].

O AEROSIL é produzido por um processo contínuo de hidrólise de clorosilanos. Durante esse processo, o SiCl<sub>4</sub> é convertido a gás e depois reagido espontaneamente com o vapor d'água formado em uma atmosfera contendo oxigênio e hidrogênio aquecidos. As reações abaixo descrevem o processo [25]:



Durante esse processo, uma quantidade considerável de calor é perdida. O único sub-produto dessa reação é o ácido clorídrico (gasoso) que é separado da sílica fumada (sólida). Um processo especial é utilizado para remover o ácido clorídrico residual que continua adsorvido no material [25].

Com uma quantidade de SiO<sub>2</sub> maior que 99,8% em peso (baseada na substância calcinada), a sílica fumada é uma das mais puras disponíveis no mercado [25].

Existem diversos tipos de AEROSIL, que são utilizados para diferentes requisitos finais, cujas áreas superficiais (BET) variam de 50m<sup>2</sup>/g a 380 m<sup>2</sup>/g e a média de tamanho de partícula pode variar de 7nm a 40nm. Além disso, vários grupos podem ser ligados quimicamente a superfície da sílica, alterando suas características superficiais, deixando as partículas hidrofílicas ou hidrofóbicas. [24].

As partículas do AEROSIL não estão isoladas, mas combinadas para formar agregados estáveis que podem ter muitas centenas de nanômetros de tamanho. Esses agregados formam aglomerados de tamanhos micrométricos. Isso acontece pois quando o AEROSIL é disperso em um líquido não polar, os grupos silanos da superfície das partículas podem interagir uns com os outros, através da ligação de hidrogênio, formando pontes (conexões). Essa estrutura pode ser quebrada sujeitando o sistema a uma tensão mecânica, ou agitação. A quebra dessas estruturas dependerá do tipo e duração da tensão mecânica (Figura 11) [24, 25].

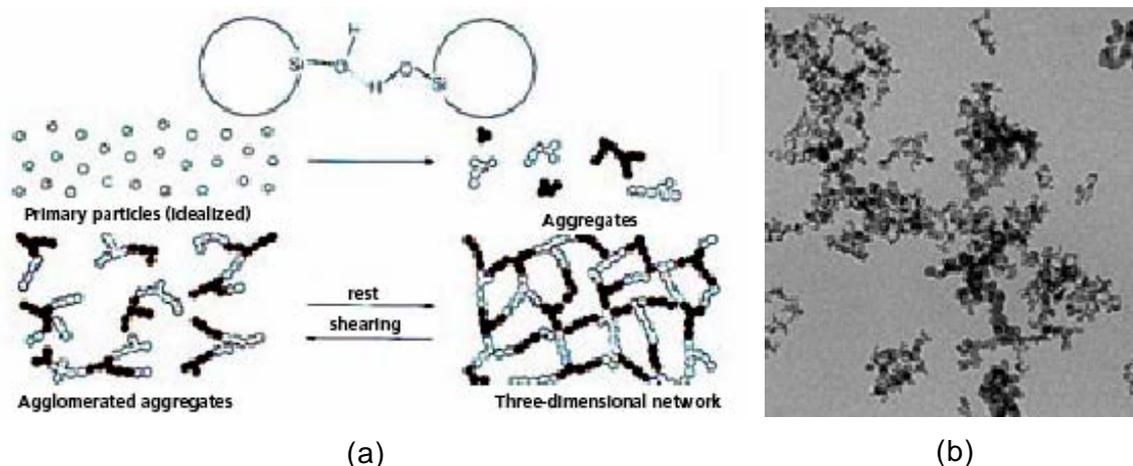


Figura 11 – (a) esquema representativo de formação e destruição de agregados, (b) MEV do AEROSIL 200 [24]

Grupos silanos e siloxanos são encontrados na superfície da sílica fumada sem tratamento. Como resultado, a sílica fumada tem uma alta afinidade pela água – hidrofílica – e é completamente molhada por ela. É capaz de adsorver quantidades de água consideráveis. Quando isso acontece, os agregados não são destruídos [24].

Esse caráter hidrofílico pode ser alterado. Quando os grupos silanos da superfície da sílica fumada reagem com compostos organossilícios, por exemplo, dimetildiclorosilano (DDS), formando unidades  $\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_2$  que são ligadas quimicamente à superfície, fazendo com que o material resultante tenha um caráter hidrofóbico. A Figura 12 mostra o comportamento da sílica fumada hidrofílica e hidrofóbica [24].

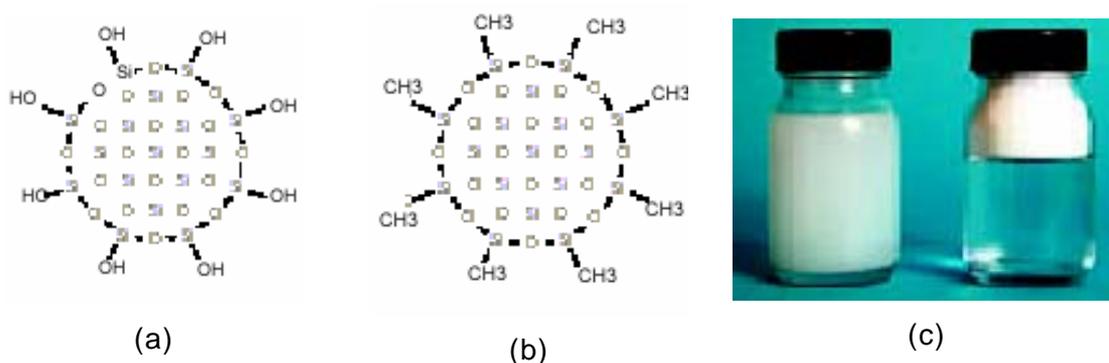


Figura 12 – (a) Partícula representativa de aerossil hidrofílico, (b) Partícula representativa de aerossil hidrofóbico, (c) comportamento da sílica fumada hidrofílica (AEROSIL 200 a esquerda) e da sílica fumada hidrofóbica (AEROSIL R972 a direita) em água [24, 25].

### 2.3.1.3. Alumina

Alumina é um material granular branco, corretamente chamado de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [26].

O processo de refinamento Bayer, majoritariamente utilizado em refinarias de alumina no mundo todo, não é um processo relativamente caro. Ele envolve quatro passos - digestão, clarificação, precipitação e calcinação. Para se transformar bauxita em alumina, o minério é moído e misturado com cal e soda-cáustica, esta mistura é bombeada para recipientes de alta pressão e aquecida. O óxido de alumínio é dissolvido pela soda-cáustica e depois precipitado fora desta solução, lavado e calcinado. O que resta é um pó branco chamado de alumina que é transformado em metal (alumínio) no processo de fundição [26].

Principalmente por causa da proliferação de métodos e faixas de temperatura de calcinação, muitas formas de alumina têm sido descritas, mas se formos restringir nossos pensamentos para a alumina pura, só há uma tipo de cristal,  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o qual tem uma estrutura hexagonal. Outras formas como a  $\beta$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são óxidos ternários que representam os efeitos que as impurezas podem estar causando na estrutura hexagonal básica da alumina. Não há polimorfismo na alumina pura [20].

A maioria das aluminas calcinadas está sob a fase  $\alpha$ . Elas são classificadas principalmente através da quantidade de soda ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), distribuição de tamanho de partícula e reatividade térmica. Devido as excelentes propriedades a altas temperaturas, as aluminas calcinadas são utilizadas em muitas aplicações refratárias com a finalidade de melhorar a

resistência mecânica e a resistência à abrasão através do melhor empacotamento das partículas [26].

As aluminas calcinadas existem comercialmente sob a forma de aglomerados cristalinos ou moídos em vários graus: < 63 microm (G), < 45 microm (FG ou -325 malha) ou ainda com partículas grossas removidas (-325CR) e também há aquelas que passaram por uma super moagem, denominadas SG [26].

Aluminas reativas são aglomerados de aluminas calcinadas que foram moídos para separar as partículas cristalinas. Têm a pureza química mais alta e menor distribuição de tamanho de partícula. É projetada para aplicações que requerem altas densidades a mais baixas temperaturas de sinterização com uma quantidade mínima de aditivos. A excelente reatividade de sinterização provê uma matriz cerâmica densa, resultando em alta resistência mecânica, à abrasão e à corrosão além de prover uma microestrutura homogênea. A distribuição de tamanho de partícula pode ser altamente controlada chegando-se até abaixo da faixa sub-microm [26].

As aluminas calcinadas com quantidade normal de  $\text{Na}_2\text{O}$  são usadas na fabricação de produtos abrasivos e de polimento, porcelanas elétricas, porcelanas de alta resistência mecânica, em fornos, em catalisadores, azulejos e mercadorias sanitárias. As de baixa quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$  são satisfatórias para uso em cerâmica elétrica e eletrônica. Os baixos níveis de  $\text{Na}_2\text{O}$  destas aluminas provêm propriedades elétricas e térmicas excelentes e uniformidade de retração, lhes fazendo bons candidatos para *tape casting*, velas de ignição, isoladores de alta tensão e outras cerâmicas e substratos eletrônicos complexos [26].

As aluminas têm um grande campo de aplicação industrial, pode-se destacar por exemplo as cerâmicas avançadas e com resistência ao desgaste, isolantes elétricos, componentes e substratos eletrônicos e as cerâmicas porosas [26].

A alumina é encontrada basicamente em seis compostos: Cianita, Andalusita, Sillimanita:  $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)$ , Mulita:  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , Cordierita:  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$  e Espinélio:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$  [27].

### O sistema sílica-alumina [18]

Podemos considerar que nos silicatos, o átomo de silício ocupa a posição central de um tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam as laterais. Um tetraedro pode ser ligado a outro compartilhando um ou mais oxigênio das laterais. Geralmente nos argilominerais, os tetraedros de sílica podem ser ligados para formar uma região plana através do compartilhamento de três ou quatro átomos de oxigênio de cada tetraedro. Nos alumino-silicatos, o átomo de alumínio pode ser encontrado no centro de um octaedro, com átomos de oxigênio ou grupos hidroxilas, nas laterais. A estrutura plana é formada pelo compartilhamento dos oxigênios das margens do octaedro. Diferentes arranjos dessas duas unidades podem estimar os tipos principais de argilominerais. No grupo do Kaolin, por exemplo, a kaolinita existe sob a forma de uma camada de alumínio condensada com uma camada de silício, para formar a dupla camada  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  [20].

Cianita, Andalusita, Sillimanita são minerais anidros de sílica-alumina que tem a mesma composição química ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) mas apresentam diferentes formas cristalinas e propriedades físicas. São quimicamente instáveis a pressão ambiente e no aquecimento se transformam em mulita e sílica de acordo com a reação abaixo:



Essa reação resulta em uma expansão volumétrica por que mulita e sílica são formas menos densas.

O diagrama de equilíbrio de fases da Figura 13 mostra que a mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) é o único alumino-silicato estável a altas temperaturas.

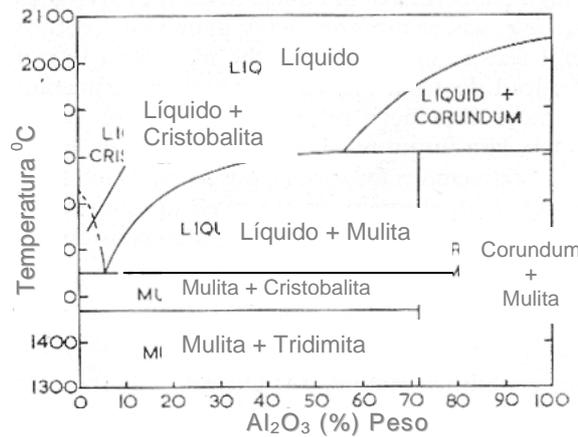


Figura 13 -Diagrama de equilíbrio de fases do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Mulita pode ocorrer em diferentes modificações. Partridge distinguiu três variedades de mulita se baseando em pequenas diferenças de padrões de raios-x e variações na composição química. São elas  $\alpha$ -mulita, contendo 71.8% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 28.2%  $\text{SiO}_2$ ;  $\beta$ -mulita, contendo 78% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 22%  $\text{SiO}_2$ ; a alumina extra da solução sólida e a  $\gamma$ -mulita, que aparece sob uma forma similar a  $\alpha$  mas contem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e/ou  $\text{TiO}_2$  em solução sólida. Apesar dessas diferenças que dependem das condições de cristalização e qual solução sólida ocorrerá, parece provável que a estrutura atômica permaneça basicamente a mesma [18].

A mulita tem propriedades como alta dureza e tenacidade. Seu modo de cristalização, permitindo que seja formada uma massa de grãos interligados, produz um forte corpo cerâmico com boas resistências à fluência, além de se manter estável até  $1830^\circ\text{C}$ .

### 2.3.2. Moagem e Dispersão

#### a) Otimização de moagens de alta energia

A utilização de moagem de alta energia na preparação de pós cerâmicos (óxidos metálicos, carbetos, nitretos, boretos e compósitos metal-cerâmicos) vem sendo bastante estudada atualmente. Este tipo de moagem permite a obtenção de pós com alta área específica e boa sinterabilidade, podendo gerar peças com altas densidades [28].

O número excessivo de parâmetros que influenciam o processo gera uma otimização complexa. Forssberg *et al* [29] estudaram quatro parâmetros em

moinhos de bola rotativos: o tamanho dos meios moedores, carga da polpa, tamanho e taxa de alimentação. Resultados de área superficial específica dos produtos finais de moagem mostraram que os corpos moedores de 0,8-1 mm foram mais funcionais na produção de maior área superficial específica com o menor consumo de energia.

A percentagem de sólidos nos moinhos contendo corpos moedores deve ser a mais alta possível a fim de reduzir o desgaste dos corpos moedores e aumentar a taxa de moagem do material, sem que para isso seja criada uma resistência excessiva ao escoamento e a viscosidade do fluido deve ser o mais baixa possível [28].

### Moinhos Atritores

Em moinhos atritores (Figura 14), existem limites bem definidos com relação a sua capacidade de receber e transferir energia para os corpos moedores e, por conseguinte, às partículas. Um aumento da velocidade de rotação do moinho aumenta a potência transferida, porém este aumento não se dá infinitamente, pois eventualmente a carga centrifugará e a potência transferida irá diminuir. Sabe-se também que é possível aumentar a potência transferida à carga através do aumento do diâmetro do moinho, mas após um certo tamanho crítico (da ordem de 60 cm de diâmetro), a eficiência da cominuição diminuirá drasticamente [28 , 30].

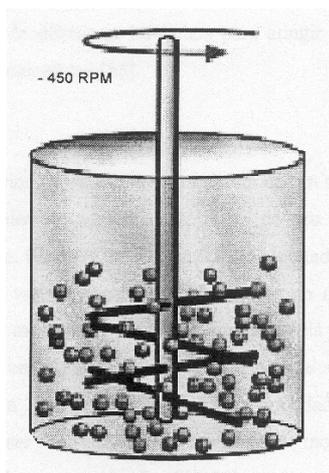


Figura 14 - Desenho esquemático de um moinho atritor

A moagem a úmido geralmente é mais eficiente que a seco, devido à possibilidade do meio líquido transportar o material através dos meios moedores. O transporte do material no moinho depende das propriedades físicas da polpa, como a fluidez, estado de dispersão ou floculação, densidade dos sólidos e densidade dos meios moedores [28].

A carga dos corpos moedores irá ocupar entre 50 e 80% do volume total do moinho [28, 30]. O número de colisões entre os corpos moedores é constante para um dado volume de carga e para uma dada velocidade de rotação do moinho. Assim a única maneira de se aumentar o número de colisões entre os corpos moedores a fim de se obter uma moagem mais eficiente, é aumentar o seu número. Isso essencialmente corresponde a reduzir o tamanho dos corpos moedores. Entretanto também é possível, além de usual, misturar corpos moedores de diferentes tamanhos para atingir tal objetivo, devido ao maior empacotamento dos interstícios [28].

### Moinhos Planetários

Os moinhos planetários ou de satélites consistem de um sistema rotativo no qual existem dois ou mais recipientes que giram em torno do seu próprio eixo com uma velocidade angular diferente, ilustrado na Figura 15 . Os corpos moedores descrevem uma trajetória semelhante ao movimento de catarata em moinhos de bolas, mas com alta energia. A aceleração centrífuga pode ser de 10 a 20 vezes maior que a da gravidade. Meios moedores de menor diâmetro podem ser utilizados, de modo que moinhos planetários são particularmente adequados à moagem ultrafina [28, 31].

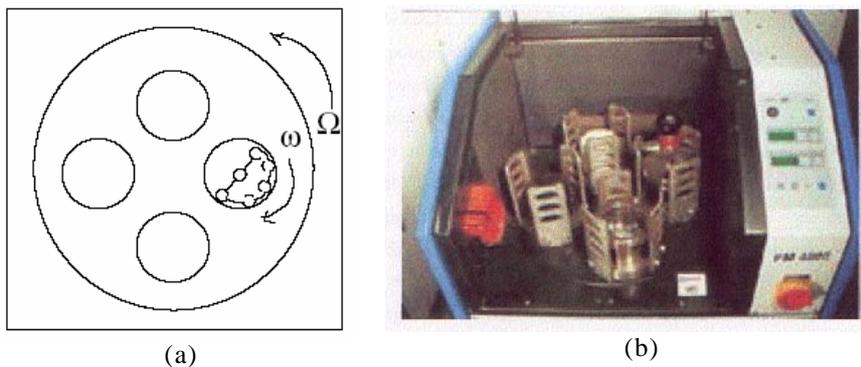


Figura 15 - (a) desenho esquemático de um moinho atritor, (b) fotografia do moinho atritor utilizado no trabalho.

## b) Dispersão de Pós

Discutiremos brevemente a questão da dispersão dos pós. Ela não foi estudada a fundo e sim utilizada como um mecanismo auxiliar, permitindo avaliar os resultados de moagem e ajudando na dispersão da mistura dos aditivos de processamento.

Uma adequada dispersão de pós evita a presença de aglomerados, fornecendo uma alta densidade a verde e microestrutura homogênea, que melhorariam as propriedades mecânicas dos corpos sinterizados [32-34]. Sabe-se que suspensões coloidais existem em estado metaestável porque estão sobre constante influência de forças atrativas (Figura 16a). Para se obter uma boa dispersão, as forças repulsivas entre as partículas devem exceder as forças atrativas (Figura 16b).

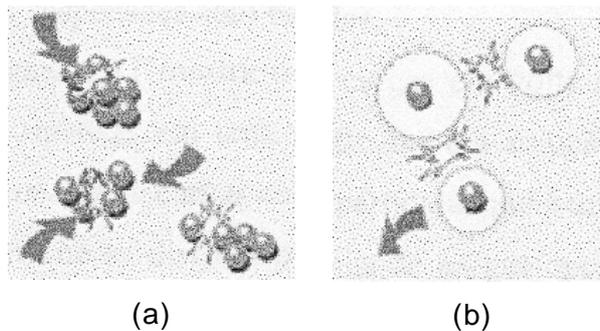


Figura 16 - a) formação de aglomerados de partículas resultantes das colisões entre elas na ausência de forças repulsivas; b) partículas dispersas e defloculadas [35].

O mecanismo de estabilização de suspensões pode se originar basicamente através de: i) ionização de sítios superficiais com o meio líquido (estabilização eletrostática), ii) adsorção preferencial de polímeros de cadeias longas formando barreiras repulsivas, dificultando a aproximação das partículas por impedimento estérico (estabilização estérica), iii) adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas (estabilização eletroestérica), no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico [32].

Existem duas formas de se evitar a ocorrência de aglomeração de pós muito finos: o aumento das cargas elétricas das partículas e pela ação de dispersantes sintéticos. Os dispersantes podem ser polímeros ou polieletrólitos que se adsorvem fortemente sobre as partículas em suspensão

e formam barreiras repulsivas, eletrostáticas e/ou estéricas, superando as forças de atração entre as partículas [36].

Um aumento na carga superficial das partículas é avaliado pelo “potencial zeta” ( $\zeta$ ). O potencial zeta é o potencial elétrico que existe através da interface de todos os sólidos e líquidos e representa a diferença de voltagem entre a superfície da chamada camada “difusa”, formada de íons neutralizantes em volta da partícula, e o resto do volume no qual a partícula encontra-se dispersa. Esse potencial pode ser, portanto, utilizado como uma medida de estabilidade de uma dispersão, sendo melhor, a dispersão que apresentar o maior valor potencial de zeta ( $\zeta$ ) [36].

A Figura 17 mostra o esquema do balanço de cargas em volta de partículas carregadas e suspensas em uma solução líquida. Nas partículas em solução é formada uma *dupla camada* de cargas elétricas em volta de toda a partícula, que é uma superfície carregada em que se distribuem de maneira difusa os íons de cargas opostas (contra-íons) e os íons de mesma carga (co-íons). Essa dupla camada ocorre porque os íons em solução vêm neutralizar as cargas presentes nas superfícies das partículas. Essas cargas, no caso de partículas suspensas em soluções aquosas, são cargas da própria superfície das partículas acrescidas de moléculas dipolares de água adsorvidas sobre as partículas e íons da solução que se adsorvem sobre a superfície da partícula formando a *primeira camada*, e de íons solvatados (íons que provocam a fixação de moléculas de água ou de outro solvente em volta deles) que formam a *segunda camada* [34, 37].

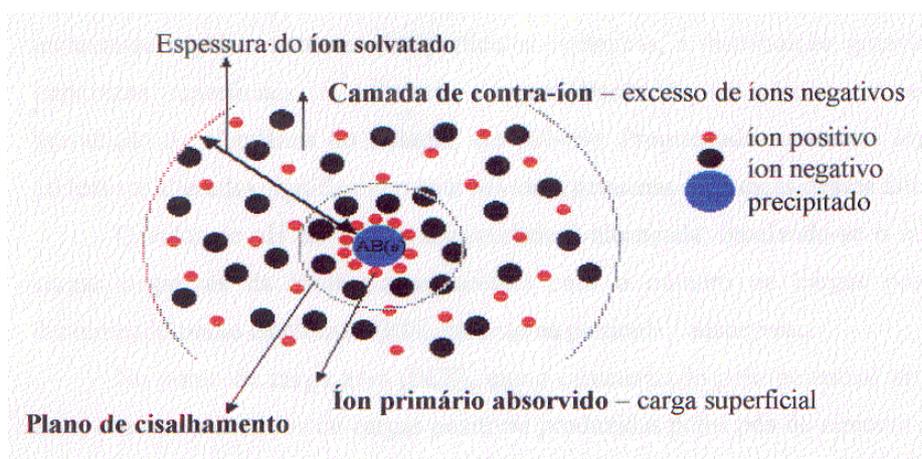


Figura 17 – Arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica de uma partícula carregada em um meio líquido [35].

Vários fatores podem alterar o “perfil” da dupla camada elétrica e, portanto, mudar o valor do potencial zeta, entre esses fatores incluem-se o pH, a natureza das partículas, a distribuição granulométrica, impurezas superficiais, o solvente, a concentração da solução, a temperatura, a introdução de eletrólitos no sistema, etc. [38-43]. Propriedades químicas superficiais podem ser alteradas significativamente devido a pequenas variações desses fatores.

Quando o potencial zeta for igual a zero, as partículas em suspensão podem ser facilmente aglomeradas e floculadas, sendo este o pH que se deve evitar quando se deseja obter uma eficiente dispersão de pós [44-45].

### **2.3.3. Conformação e Aditivos**

Os processos de conformação visam transformar um grupo de partículas em um corpo coerente consolidado possuindo uma determinada geometria e microestrutura, cuja resistência mecânica é suficiente para o manuseio.

Todos os produtos cerâmicos exigem determinados processos de conformação. A maioria das operações metalúrgicas de conformação depende da fundição, a partir de um líquido, e/ou de uma operação de trabalho mecânico. Tais técnicas são raramente empregadas na produção de materiais cerâmicos, pois, em geral, as cerâmicas têm alto ponto de fusão, são frágeis e quebradiças (sem nenhuma deformação macroscópica). Assim, como resultado, não se pode dar forma as cerâmicas pelos processos de deformação utilizados nos metais e nos polímeros [6].

O processamento cerâmico tem início na preparação da matéria-prima, seguido da conformação a verde do produto que pode ser obtida por exemplo por prensagem a seco, conformação hidrolástica e moldagem em barbotina. A escolha do método de conformação depende da forma, tamanho e das tolerâncias dimensionais do produto a ser obtido, das suas características microestruturais e dos níveis de reprodutibilidade dos corpos de prova desejados [6].

A utilização de agentes ligantes e plastificantes tem dois objetivos: obtenção de compactos a verde com resistência compatível com as necessidades de manuseio antes da sinterização e redução do atrito. Essa adição evita o surgimento de defeitos tais como trincas e delaminações, além de contribuir para a obtenção de uma distribuição homogênea na densidade do

compacto a verde, que exerce papel fundamental durante o processo de sinterização e nas propriedades do produto final [46].

Na conformação através da prensagem a seco ou semi-seco, recomenda-se adicionar de 1 a 3 % em peso de ligantes e/ou plastificantes, enquanto que na conformação por extrusão, por injeção e por colagem de fita, o teor de plastificantes, em geral, está entre 20 e 30% [46, 47].

Das técnicas usuais de conformação, este trabalho enfocará especialmente a prensagem a seco, por ser uma técnica de custo intrinsecamente menor que as outras, além de se adaptar bem a geometrias simples, tal como o produto final que se pretende obter neste trabalho.

### **2.3.3.1. Prensagem a Seco: Uniaxial, Isostática e Alguns Problemas**

A compactação a seco é o procedimento de conformação mais utilizado pela indústria cerâmica devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação, capacidade de produzir peças de variadas formas e tamanhos, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional [48].

É a operação de conformação baseada na compactação de um pó granulado (massa) contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão. A operação compreende três etapas ou fases: (1) preenchimento da cavidade do molde, (2) compactação da massa e (3) extração da peça [48]. Essa técnica requer pós que escoem facilmente para encher uniformemente a cavidade de um molde. Um bom escoamento é fundamental para obter uma densidade de enchimento uniforme e utilizar elevadas velocidades de compactação.

O objetivo dos processos de fabricação por pressão, de forma idêntica a qualquer operação de conformação, como colagem ou extrusão, são: obter peças uniformes, de acordo com as dimensões e a geometria pré-estabelecidas, bem como contribuir na obtenção de uma microestrutura adequada às características finais desejadas. Ou seja, promover uma agregação de partículas num contato mais íntimo e, portanto, aumentar a densidade de forma a se obter uma melhor ligação e, assim, menor contração nos processos de queima subsequentes. Podemos dizer que as partículas das matérias-primas são comprimidas até um volume tão pequeno quanto possível, através da aplicação de pressão, obtendo-se dois efeitos: empacotamento e agregação das partículas [48].

Tanto a seleção e dosagem das matérias-primas a serem empregadas como as condições de operação envolvidas em todas as etapas do processo de fabricação devem ser consideradas como uma seqüência de etapas integradas. De acordo com esse conceito de processo global, a técnica de preparação empregada na obtenção da massa (granulação ou atomização) irá influenciar as características da massa resultante, como sua distribuição de tamanho de partículas, a forma e textura dos grânulos (atomização) ou aglomerados (granulação), que por sua vez irão influenciar a etapa de prensagem e as características microestruturais da peça a verde obtida. Por sua vez, as características estruturais da peça a verde não só determinam as propriedades mecânicas, mas também exercem influência nas etapas posteriores do processamento [48].

Para que a operação de prensagem se desenvolva de maneira adequada é imprescindível que a massa possua uma elevada fluidez, para que durante a fase de preenchimento das cavidades do molde, a massa escoe rapidamente e preencha o molde de maneira homogênea e reprodutível a uma elevada densidade de preenchimento, para que a quantidade de ar a ser expulsa durante a fase de compactação seja mínima [48].

Estes dois primeiros requisitos implicam que a massa deverá ser constituída por grânulos de geometria aproximadamente esférica, e textura o mais lisa possível. Os grânulos devem ser suficientemente moles e deformáveis, para que durante a fase de compactação, em pressões moderadas, se deformem plasticamente, facilitando o deslizamento das partículas que o compõe. Por outro lado, os grânulos não podem ser tão frágeis, moles e deformáveis a ponto de se romperem, deformarem ou aglomerarem uns aos outros durante as operações de armazenagem e transporte que antecedem a etapa de prensagem [48].

As características mecânicas dos grânulos, da mesma forma que nas peças conformadas, dependem, sobretudo, de sua porosidade e do tamanho das partículas primárias que os compõe, e da natureza e resistência das ligações químicas que se estabelecem entre elas. Esta última propriedade pode ser alterada mediante o emprego de aditivos [48].

O material a ser prensado contém, geralmente, distintos aditivos de processamento tais como ligantes, plastificantes, lubrificantes que modificam as características superficiais do sólido, devido a alta área superficial dos pós, melhorando assim as condições de compactação [49].

Desta forma, os aditivos a serem utilizados, bem como a proporção com que são adicionados à massa deverão ser definidos tendo em vista o efeito que possam exercer sobre o comportamento mecânico tanto dos grânulos como da peça conformada. A definição da mistura de aditivos a ser utilizada é uma operação complicada, uma vez que uma determinada mistura pode ser bastante adequada a uma determinada fase da operação de prensagem, e ao mesmo tempo apresentar sérios inconvenientes para a execução de outras etapas, ou mesmo para as características mecânicas da peça conformada a verde [48].

Os ligantes orgânicos têm a função de conferir ao grânulo e a peça conformada uma suficiente resistência mecânica, e devem ser empregados em proporções inferiores a 5% em peso. Os plastificantes aumentam a deformabilidade do ligante e reduzem sua capacidade de adsorção da umidade ambiente. A umidade normalmente atua como plastificante secundário, fator pelo qual deve ser controlada sua quantidade adsorvida no intervalo entre as etapas de granulação e prensagem [48].

O lubrificante tem como funções reduzir a fricção entre os grânulos da massa e a parede do molde durante a etapa de compactação, e também reduzir o atrito entre a peça conformada e a parede do molde durante a etapa de extração da peça. Os lubrificantes podem ser adicionados durante a formação dos grânulos ou posteriormente, como forma de recobrimento. Alguns ligantes, como aqueles formados por mistura de ceras e polietilenoglicol, apresentam também propriedades lubrificantes [48].

No caso dos aditivos orgânicos, como o polivinil álcool (PVA), a proporção a ser utilizada é limitada pelo fator custo, que incide tanto no preço do aditivo, como também no custo indireto de eliminação associado à sua combustão, durante a etapa de queima [48].

Para um dado sistema de pó e ligante, a relação entre pressão/densidade é afetada por dois parâmetros de prensagem: velocidade da prensa (mais importante nas aplicações industriais) e seqüência de carregamento. Um aumento na velocidade, geralmente, é prejudicial para a densidade porque o ligante tem um comportamento viscoso, reduzindo assim a habilidade das partículas de se re-arranjarem. Também será prejudicial na qualidade da amostra, pois o ar incluso não terá tempo suficiente para escapar, o que resultará em um desenvolvimento de uma pressão de poro e por conseguinte em uma possível fratura durante o descarregamento e ejeção do corpo verde [49].

O comportamento dos grânulos durante a compactação pode ser descrito pela transmissão da tensão inicial através dos pontos de contato entre as partículas recobertas pelo ligante. A deformação dos grânulos ocorre devido ao escorregamento e rearranjo das partículas no interior dos grânulos; sua deformação reduz a porosidade e aumenta o número de contatos intergranulares. O ar comprimido migra através dos poros sendo eliminado parcialmente no espaço existente entre o punção e a matriz. A Figura 18 mostra as alterações da forma do grânulo e de sua distribuição de poros durante a compactação [49].

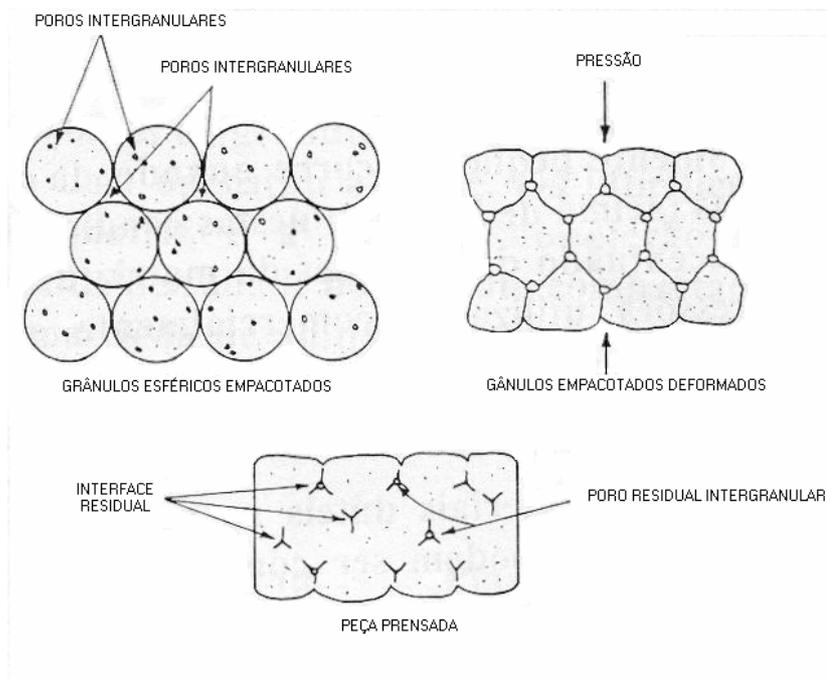


Figura 18 - Alteração da forma do grânulo durante a compactação

A tecnologia de compactação a seco engloba dois principais métodos: compactação uniaxial e compactação isostática.

### a) Prensagem Uniaxial

Na compactação uniaxial [49], a tensão é aplicada por uma prensa em um molde onde suas paredes laterais não se movem. Este processo permite a compactação de peças mais complicadas e maiores taxas de produção, garantindo um bom controle das dimensões do corpo verde.

Se a espessura da peça que se deseja obter é pequena e sua geometria é simples, a carga pode ser aplicada em apenas um sentido (ação simples). A

Figura 19 mostra três estágios de compactação: enchimento da matriz, compactação e moldagem e ejeção. Devido à fricção entre os aglomerados e entre estes e a parede do molde, surgem gradientes de densidade na peça. Por outro lado, para conseguir peças de grande espessura e geometria complexa, com uniformidade de compactação, é indispensável que a prensagem seja feita nos dois sentidos (dupla ação), ou então se empregue um molde complexo com múltiplos punções [49, 50].

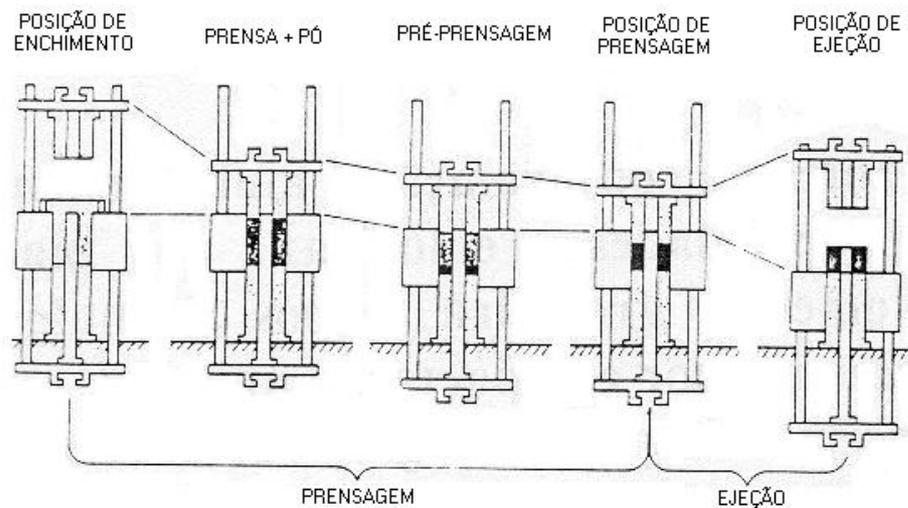


Figura 19 - Esquema representativo da prensagem uniaxial

### b) Prensagem Isostática

Na compactação isostática [49] o pó é colocado dentro de um invólucro de borracha e a pressão é aplicada por um líquido, que age como um transmissor de pressão. Com a aplicação de pressão em todas as direções da peça se consegue alcançar uma grande uniformidade na compactidade das peças, independente da sua forma. Devido ao uso do invólucro de borracha, as dimensões do corpo a verde não são tão bem controladas se comparadas a compactação uniaxial.

Existem duas variações desse método que podem ser vistas pela Figura 20. Na primeira (chamada de "wet bag"), o pó é colocado em um invólucro que é então imerso em um líquido. Após a compactação o invólucro é retirado do líquido e aberto para remoção do compactado. Esse método é usado para produção de grandes peças. A etapa mais crítica da operação é o preenchimento do molde. As principais vantagens são: a obtenção de peças

com distribuição de compacidade praticamente homogênea, grande versatilidade de formas e baixo custo do invólucro [50].

As principais desvantagens são: a excessiva duração do ciclo de prensagem, da ordem de minutos ou mesmo dezenas de minutos, a dificuldade de se automatizar a operação e o elevado custo da mão de obra [49, 50].

Na segunda variação (chamada de "dry bag"), o invólucro de borracha faz parte do equipamento. A pressão é aplicada por um líquido nas paredes da amostra e por um punção em cima e em baixo. Por esse método, no entanto, o preenchimento do invólucro e a ejeção do compacto podem ser automatizadas, tendo com consequência altas taxas de produção, para pequenas peças com formas relativamente simples [49].

A maior dificuldade deste método é o desenho do molde, que além de ser mecanicamente resistente deve ser capaz de transmitir de maneira uniforme a pressão à massa.

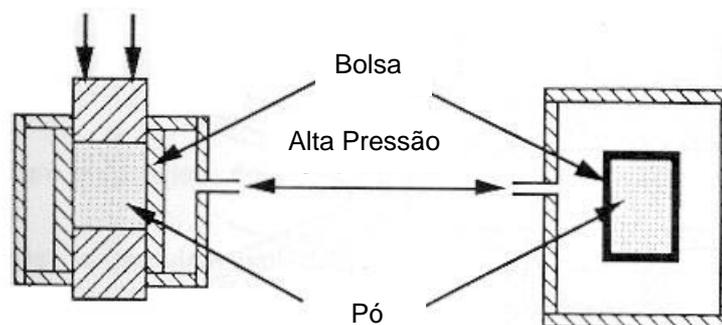


Figura 20 - Prensagem isostática: (A) "dry bag", (B) "wet bag"

Existem alguns problemas de compactação nos processos de prensagem a seco tais como: variação de densidade, controle dimensional, fraturas durante o descarregamento [49].

### c) Defeitos e Problemas Associados à Prensagem

A variação de densidades nos corpos verdes irá gerar uma retração diferencial e um processo inicial de fissura na sinterização. Para evitar esse problema, as variações de tensão e deformação na amostra devem ser minimizadas [49].

Na compactação uniaxial, uma das causas da variação de tensão é o atrito contra as paredes. Esse problema pode ser reduzido com uma lubrificação do molde. Uma outra causa é a variação geométrica da amostra. A

Figura 21 mostra um molde com seção transversal variável. No caso de um único efeito de compactação, o anel externo da amostra será mais densificado que o centro do cilindro [49].

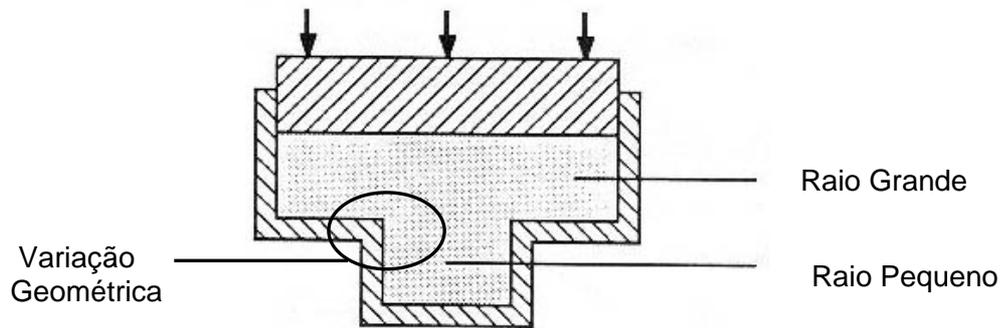


Figura 21 - Compactação em um molde de seção variada

Para conseguir a forma mais próxima do produto final, após a compactação, e reduzir assim os custos de usinagem, os corpos verdes e suas dimensões devem sustentar uma reprodutibilidade dentro de precisas tolerâncias. Assim, o controle dimensional se torna essencial para a produção de corpos manufaturados pela prensagem uniaxial [49].

Os principais problemas relacionados ao controle dimensional ocorrem no método descrito de prensagem isostática, o "wet bag". Considerando a compactação da amostra cônica da Figura 22, o pó é levado na direção das setas no molde, causando variações de espessura ao longo do comprimento da amostra. O controle da forma é particularmente difícil perto dos cantos [49].

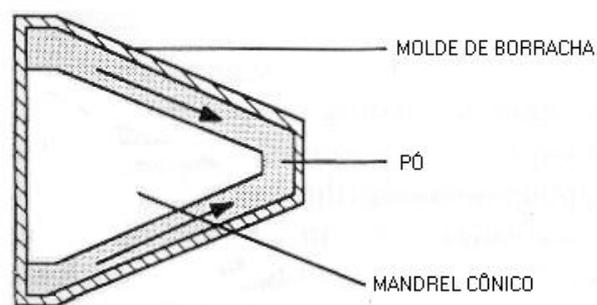


Figura 22 - Compactação isostática de uma forma cônica

Fraturas são um problema muito comum, tanto na compactação isostática quanto na uniaxial. Muitos tipos de fraturas são possíveis, dependendo da forma do molde e das características do pó (Figura 23). Fraturas do tipo "end capping" (Figura 23a) ocorrem principalmente a altas pressões. Pós finos estão geralmente sujeitos à laminação, isto é, formação de lâminas durante a ejeção do corpo verde devido ao aumento da pressão durante a compactação (Figura 23b). Após compactações sem o uso de ligantes, observam-se fraturas cônicas mostradas na Figura 23c. Na prensagem isostática, o relaxamento de um molde de borracha cilíndrico pode gerar fraturas como as mostradas na Figura 23d [49].

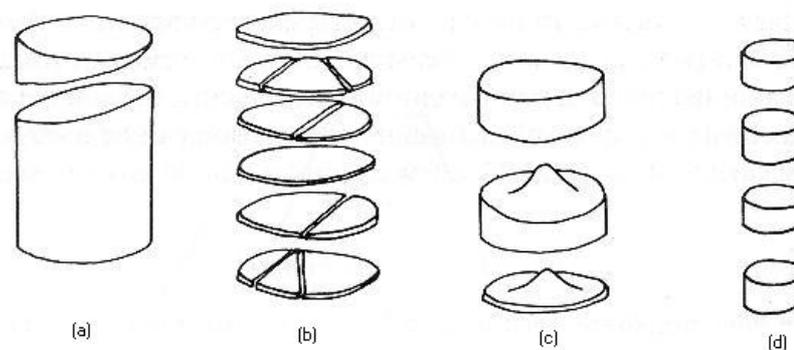


Figura 23 - Morfologia das fraturas: (a) "end capping"; (b) laminação; (c) formação de cones; (d) fratura de um cilindro prensado isostaticamente.

A etapa seguinte do processamento de materiais cerâmicos é a sinterização. É durante essa etapa que os corpos verdes, porosos e frágeis, adquirem propriedades para se tornarem úteis às aplicações requeridas, tornando-se mais densos e resistentes.

#### 2.3.4. Sinterização

Durante o processamento usual das cerâmicas, pós cristalinos ou não cristalinos são conformados e depois sinterizados a uma temperatura suficientemente elevada para desenvolverem propriedades úteis.

A sinterização pode ser definida como um tratamento térmico para ligar as partículas em uma estrutura sólida, coerente, via eventos de transporte de matéria que ocorrem em escala atômica. Elevando-se a temperatura, pode ocorrer uma densificação do material pela maior adesão entre as partículas,

com conseqüente aumento da resistência e uma diminuição da energia do sistema [51].

Sinterização é então o processo de consolidação de compactos porosos com conseqüente crescimento de grão e diminuição da porosidade, resultando em aumento de densidade, resistência mecânica e retração, conforme exemplificado na Figura 24. É também o resultado da movimentação atômica estimulada pela alta temperatura e tempo, que age para eliminar a elevada energia superficial do pó não sinterizado.

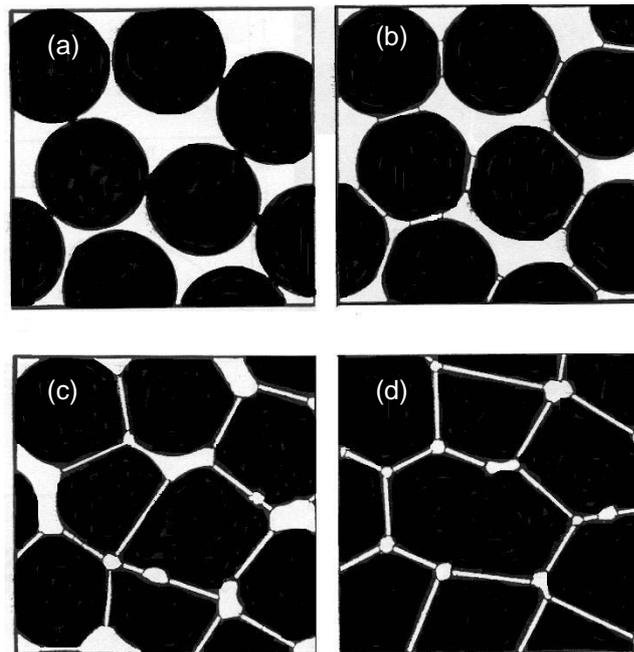


Figura 24 - Esquema representativo de partículas durante os estágios da sinterização: (a) pó inicial, (b) primeiro estágio, (c) estágio intermediário e (d) estágio final.

Em um ciclo de sinterização, os parâmetros mais importantes são: temperatura, tempo, características das partículas, (morfologia, tamanho médio, distribuição de tamanho, empacotamento), pressão aplicada, formação de fase líquida, taxa de aquecimento, densidade inicial, composição do material e atmosfera de sinterização.

A força motriz que comanda o processo de densificação [5] é a redução da área superficial e diminuição da energia livre superficial através da eliminação das interfaces sólido-vapor que são substituídas por interfaces sólido-sólido. Pequenas partículas têm mais energia superficial (pois têm maior área superficial) e sinterizam mais rápido que as maiores.

O compacto poroso experimenta durante o processo de sinterização uma mudança na forma dos poros, uma retração volumétrica caracterizada pela eliminação dos mesmos e do crescimento de partículas em contato entre si [51].

Em uma escala micrométrica, a ligação das partículas ocorre como um crescimento de pescoço entre os contatos das partículas, que mais tarde serão contornos de grãos (Figura 25) [5].

O transporte de massa se dá através dos seguintes mecanismos: difusão no estado sólido (através do volume e do contorno de grão), pela formação de fase líquida e através da formação de líquido viscoso [46].

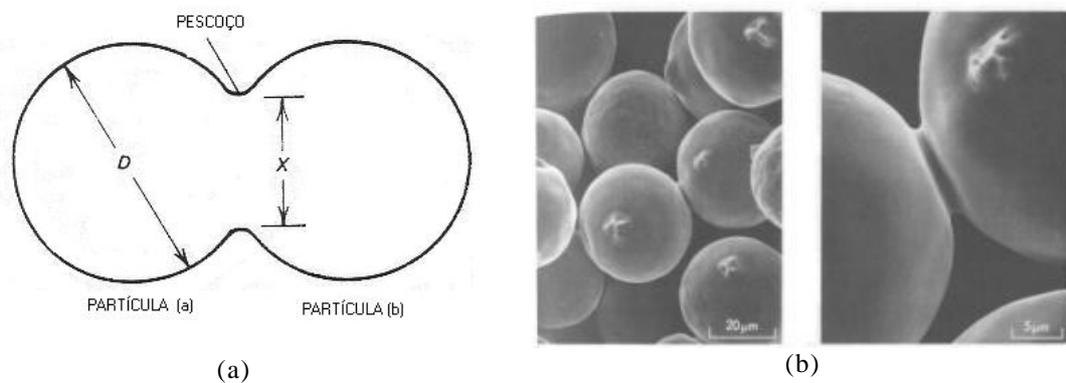


Figura 25 - (a) Esquema representativo; (b) micrografias do crescimento de pescoço entre os contatos das partículas na etapa de sinterização

Os processos de sinterização podem se classificados de acordo com o fluxograma geral apresentado na Figura 26 [52].

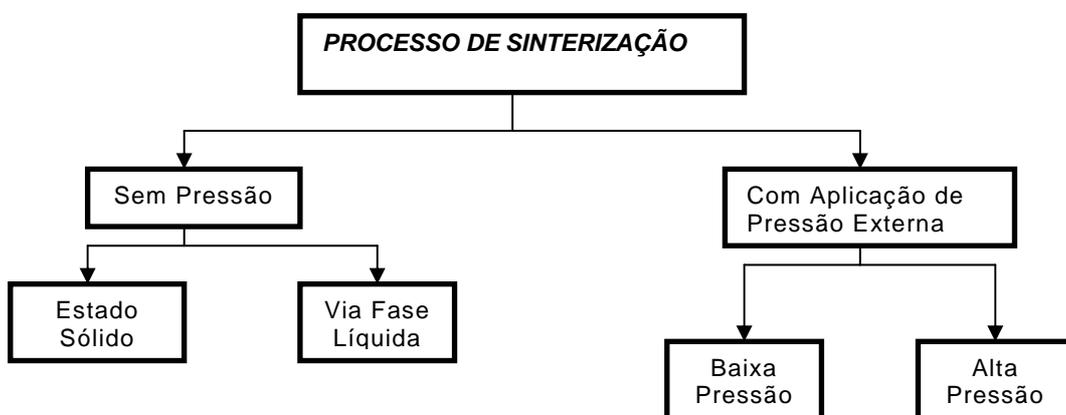


Figura 26 – Fluxograma geral dos processos de Sinterização

### 2.3.4.1 – Sinterização no Estado Sólido

O corpo verde é composto de partículas separadas individualmente por poros (porosidade variando entre 40% e 60% dependendo do material usado e do tipo de processamento). Para maximizar propriedades tais como resistência, translucidez e condutividade térmica deseja-se eliminar o máximo de porosidade [5].

As mudanças que ocorrem durante o processo de sinterização [5] estão relacionadas com (1) mudanças na forma e no tamanho de grão, (2) mudança na forma dos poros, (3) mudança no tamanho dos poros.

As mudanças na forma dos poros podem ser observadas na Figura 27. Os poros inicialmente presentes podem mudar a forma, se tornando canais ou esferas isoladas, sem necessariamente mudança no tamanho. No entanto, mais comumente há mudança no tamanho e na forma dos poros presentes durante o processo de aquecimento. Os poros se tornam mais esféricos na forma e menores no tamanho com a continuidade do tratamento térmico [5].

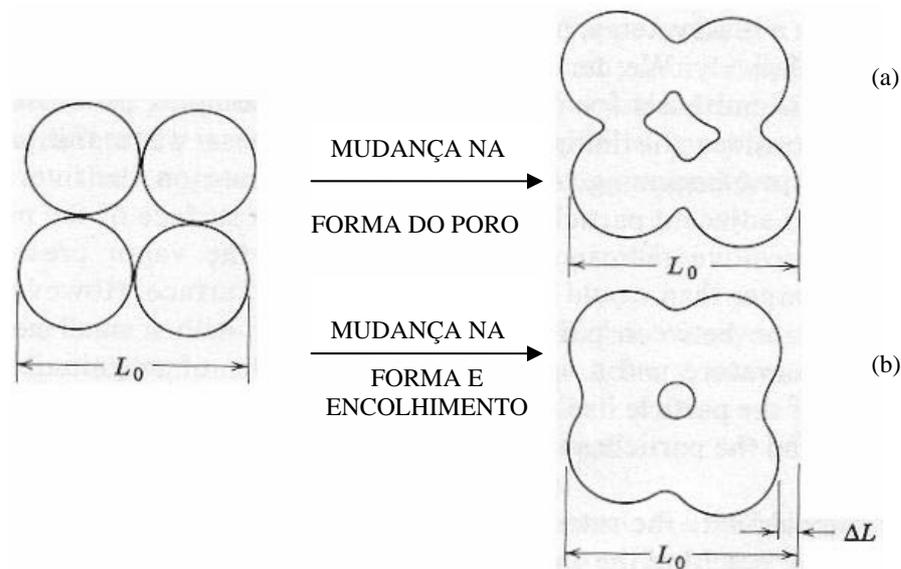


Figura 27 - Mudanças na forma do poro. (a) sem retração, (b) com retração

Assim, o decréscimo da área superficial abaixando a energia livre superficial através da eliminação das interfaces sólido-vapor leva ao aumento da densificação. Uma nova interface, com menor energia aparece: interface sólido-sólido [5].

Durante o aquecimento, diversos mecanismos de transporte de massa podem ocorrer. A força motriz responsável por esse transporte é a diferença

da energia livre ou do potencial químico entre a área do pescoço e a superfície da partícula. O aumento da temperatura, bem como a presença de partículas pequenas, são fatores responsáveis pelo transporte mais rápido de matéria, acelerando a densificação [51 - 55].

Em uma escala microscópica, a transferência de material é afetada pela diferença de pressão e pelas mudanças na energia livre através da superfície curvada. Se a pressão de vapor é baixa, a transferência do material pode ocorrer mais facilmente pelos processos do estado sólido, os quais um ou mais de um contribuem significativamente para o processo de sinterização [5].

Como mostrado na Tabela 3 e na Figura 28, matéria pode ser removida da superfície da partícula, do interior da partícula, ou do contorno de grão entre partículas pela superfície, rede cristalina ou pela difusão de contorno de grão. Há uma diferença principal entre esses processos de transporte de matéria: a transferência de material da superfície para o pescoço, por qualquer dos processos difusionais, não diminui a distância entre os centros das partículas. Esses processos não resultam em retração do compacto e decréscimo da porosidade. Somente a transferência de matéria do interior da partícula ou do contorno de grão entre as partículas que causam retração e eliminação da porosidade, levando à densificação [5].

Tabela 3 - Transporte de matéria durante os estágios da sinterização [5]

<b>Número do Mecanismo</b>	<b>Transporte</b>	<b>Fonte da Matéria</b>
1	Difusão superficial	Superfície
2	Difusão pela rede	Superfície
3	Transporte de vapor	Superfície
4	Difusão do contorno de grão	Contorno de grão
5	Difusão pela rede	Contorno de grão
6	Difusão pela rede	Deslocações

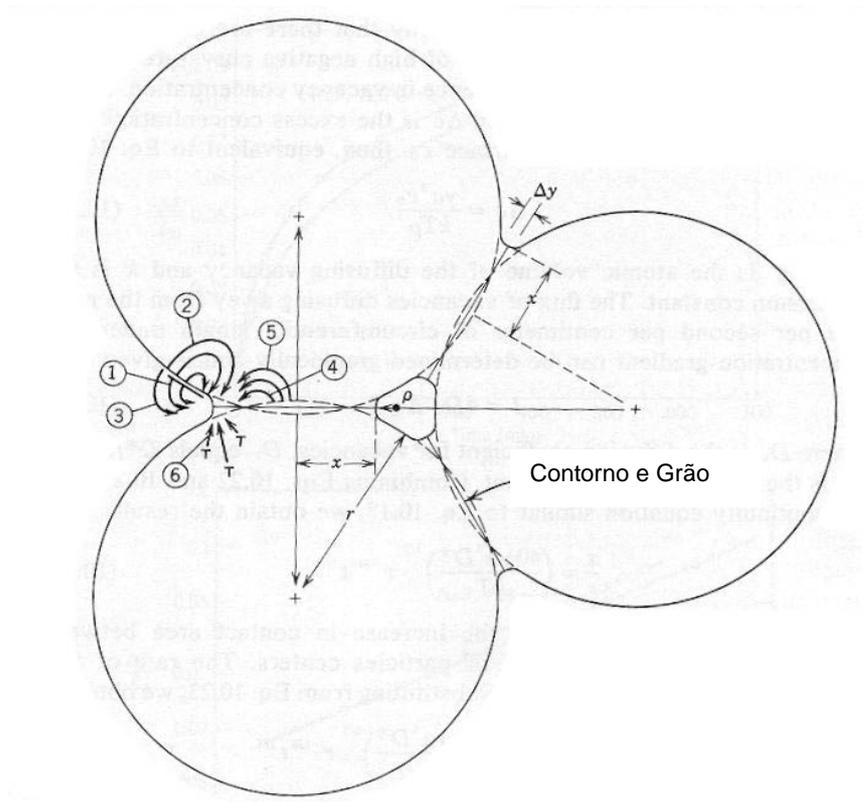


Figura 28 – Mecanismos de transporte de matéria durante os estágios da sinterização

Na sinterização no estado sólido, verifica-se a presença de três estágios de sinterização, não simultaneamente exclusivos, apresentados no desenho esquemático da Figura 24. As etapas de adesão, rearranjo e reempacotamento das partículas ocorrem espontaneamente, quando as partículas soltas formam os contatos em orientações aleatórias. Depois de ligadas, as partículas formam um arranjo preferencial com alta densidade de empacotamento e uma estrutura de contornos de grãos de baixa energia [51].

O primeiro estágio (Figura 24 -b) é caracterizado por um crescimento de pescoço gerado pela ligação formada nos contatos entre as partículas. Corresponde a uma microestrutura com gradiente de curvatura, pequena retração do material (geralmente inferior a 3%), mantendo-se as mesmas dimensões da partícula inicial, apresentando uma pequena densificação como resultado dos eventos de coalescimento. Os poros são abertos e interconectados, em um primeiro momento, mas com o prolongamento do aquecimento, a estrutura de poros se torna mais uniforme, induzindo ao estágio intermediário.

O estágio intermediário é caracterizado por uma estrutura de poros conectados entre si e por canais à superfície livre. A porosidade é mais

uniforme e cilíndrica e começam a surgir crescimento dos cristalitos. A força motriz é menor e termina quando os poros conectados entre si e com a superfície tornam-se isolados aprisionando o gás do ambiente de sinterização. A eliminação desses poros se torna muito difícil.

A densidade neste estágio aumenta até 95% da densidade final [51] e é importante ressaltar que as propriedades do compacto são predominantemente desenvolvidas neste estágio.

No estágio final, os poros cilíndricos colapsam em poros esféricos (com menor energia superficial), isolados entre si. É caracterizado por uma baixa força motriz necessária ao processo de difusão e pelo evidente crescimento de grão.

Para se conseguir um material de alta densidade é importante reduzir a mobilidade dos contornos de grãos e o crescimento de grão, de maneira que os poros localizados próximos aos contornos possam ser eliminados. Os contornos de grão não podem se afastar de poros evitando a obtenção de um sinterizado com porosidade residual.

No estágio final, o efeito da atmosfera de sinterização se faz sentir de maneira bastante acentuada, pois o processo de eliminação da porosidade só ocorre até que a pressão ( $P_g$ ) do gás aprisionado nos poros seja contrabalançada pela tensão de superfície ( $\gamma$ ), segundo a relação:  $P_g = 2\gamma/R$ , onde  $R$  é o raio efetivo da curvatura da superfície do poro. Para que a densidade teórica seja alcançada é necessário que o gás, aprisionado nos poros, se difunda pela rede do cristal para uma superfície livre [51].

A Tabela 4 relaciona o processo de densificação, a perda da área específica, a densificação e o coalescimento nos diferentes estágios da sinterização [52].

Tabela 4 – Características dos três estágios de sinterização

Estágios	Processo de Densificação	Perda da Área Superficial	Densificação	Coalescimento
Inicial	Formação e crescimento do pescoço	Significante	Pequena	Mínimo
Intermediário	Arredondamento dos poros e alongamento	Perda da porosidade aberta	Significante	↑ tamanho de grãos e poros
Final	Fechamento de poros e densificação final	Despresível	Lenta e relativamente mínima	↑ Crescimento de grãos

Com materiais compostos essencialmente por partículas finas, tais como os óxidos, observa-se usualmente um aumento no tamanho de grão e diminuição no tamanho de poro durante os primeiros estágios do tratamento térmico, como pode ser observado na Figura 29. Isso particularmente resulta da presença de aglomerados de partículas finas que sinterizam rapidamente, substituindo a interface sólido-vapor por uma sólido-sólido de menor energia, onde os poros ficam localizados nos contornos de grãos. Quando essa configuração de poros apresentada na Figura 30, é obtida no estágio intermediário da sinterização, há a densificação do compacto verde [5].

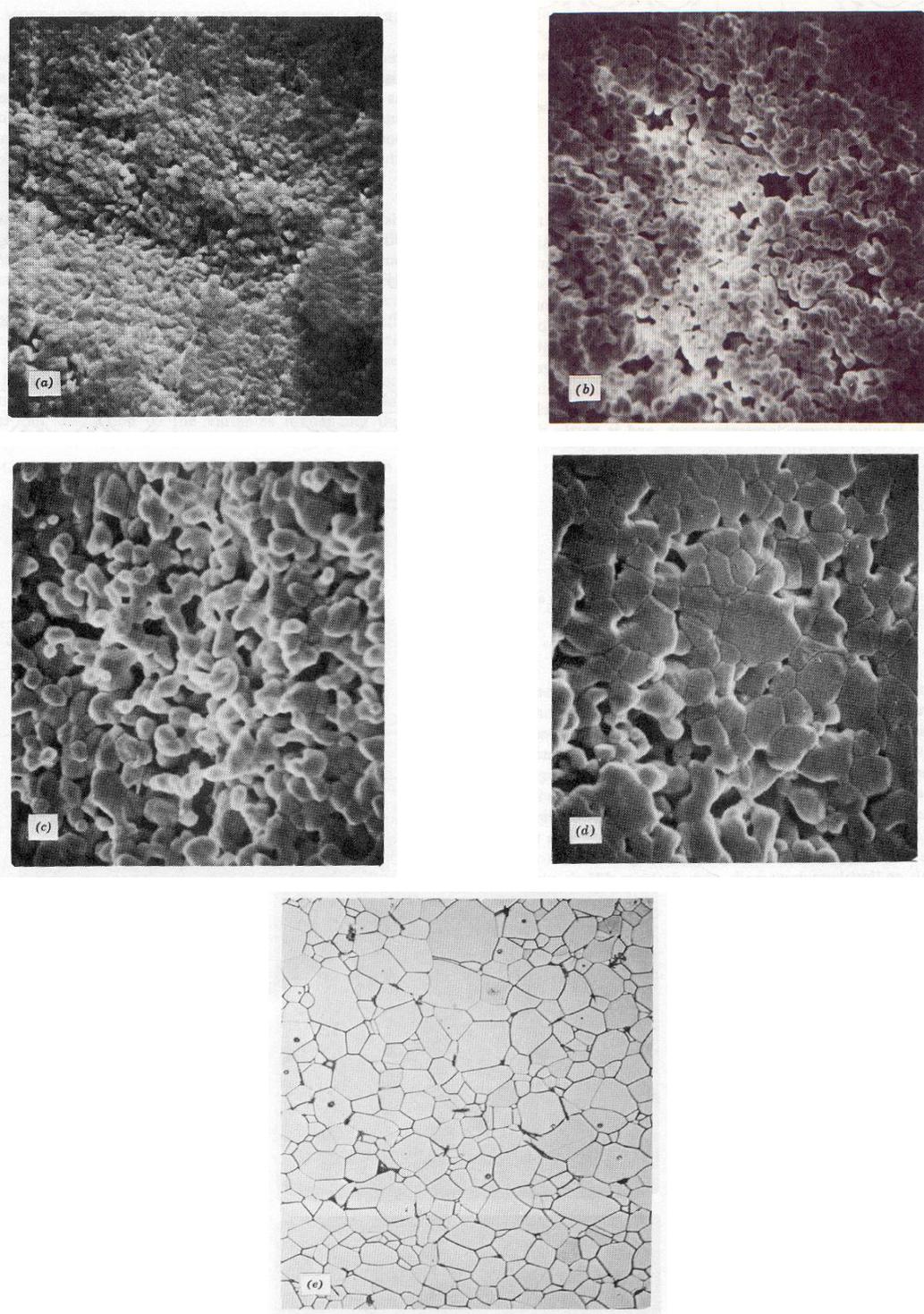


Figura 29 - Micrografia do desenvolvimento da microestrutura da alumina. (a) partículas iniciais do compacto, (b) após 1 min. a 1700°C (5000X), (c) após 2,5 min. a 1700°C (5000X), (d) após 6 min. a 1700°C (5000X), (e) microestrutura final da sinterização (500X).

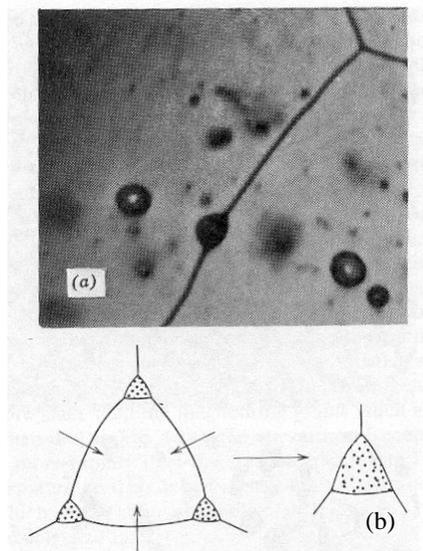


Figura 30 - (a) micrografia do poro distorcido por causa do movimento de contorno de grão, (b) aglomeração dos poros durante o crescimento de grão

Existe porém, uma configuração de poros formada no estágio intermediário da sinterização, que dificulta ou até mesmo impede a densificação dos corpos. Essa configuração é caracterizada por apresentar poros no interior dos grãos. Esses poros são aprisionados por não serem capazes de acompanhar o rápido crescimento de grão desenvolvido durante a sinterização [5].

Todo o esforço científico e tecnológico desenvolvido no campo dos materiais cerâmicos tem sido dirigido no sentido de, a partir de um pó, alcançar a sinterização máxima, até à densidade teórica, a temperatura às quais o transporte de massa permita a eliminação completa da porosidade, para assim se poder atingir o total estabelecimento daquelas características que fazem dos cerâmicos materiais tão peculiares [5].

### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – Materiais

Serão descritas, mais detalhadamente, as matérias-primas dominantes para o desenvolvimento dos materiais porosos. Como fonte de sílica utilizou-se o AEROSIL e em função das membranas comerciais conterem 30% de alumina em sua composição, utilizou-se a Alumina A-1000 da ALCOA.

A escolha da fonte de sílica levou em consideração a pureza, a facilidade de compra no mercado e o desafio de se estudar o processamento de um material pouco avaliado.

Os outros compostos, descritos sucintamente neste item, foram utilizados em quantidades bem menores, a fim de favorecer as etapas do processamento desse estudo.

- AEROSIL 380 : sílica fumada amorfa e hidrofílica [25], Degussa

Os dados físico-químicos e a análise química do AEROSIL estão mostrados nas tabelas 5 e 6, de acordo com o fornecedor Degussa [25].

Tabela 5 - Dados físico-químicos do AEROSIL

Dados Físico-químicos	Unidade	Valor Típico
Área de superfície específica (BET)	m <sup>2</sup> /g	380 ± 30
Tamanho médio de partícula primário	nm	7
Densidade volumétrica	g/l	ca.30
Perda de Umidade (2 horas às 105°C)	%	<2.0
Valor pH em 4% dispersão	-	3,7 – 4,7

Tabela 6 - Análise química do AEROSIL

Análise Química	Unidade	Valor Típico
SiO <sub>2</sub>	%	> 99,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	<0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	<0,003
TiO <sub>2</sub>	%	<0,03
HCl	%	<0,025

Realizou-se o ensaio de porosimetria de mercúrio, descrito no item **3.2.1** desta tese, para o AEROSIL a fim de elucidar sua distribuição de poros abertos. Os resultados de distribuição de poros estão apresentados abaixo:

- \* poros com diâmetro maior que  $1,0\mu\text{m}$ : 12,68%
- \* poros com diâmetros compreendidos entre  $1,0\mu\text{m}$  e  $0,1\mu\text{m}$ : 13,27%
- \* poros com diâmetros compreendidos entre  $0,1\mu\text{m}$  e  $0,01\mu\text{m}$ : 69,77%
- \* poros com diâmetro menor que  $0,01\mu\text{m}$ : 4,27%

- Alumina:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - A1000 SG, Alcoa

Os dados físico-químicos da alumina A-1000 são mostrados nas Tabelas 7 e 8, de acordo com o fornecedor Alcoa [26].

Tabela 7 – Dados físico-químicos da Alumina

Dados Físico-químicos	Unidade	Valor Típico
Área de superfície específica (BET)	$\text{m}^2/\text{g}$	8,4
$\alpha$ -Alumina	%	95
Tamanho de partícula ( $D_{10}$ Sedigraph)	$\mu\text{m}$	0,16
Tamanho de partícula ( $D_{50}$ Sedigraph)	$\mu\text{m}$	0,4
Tamanho de partícula ( $D_{90}$ Sedigraph)	$\mu\text{m}$	2,0

Tabela 8 –Análise químicos da Alumina

Análise Química	Unidade	Valor Típico
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (por diferença)	%	> 99,8
NaO	%	0,07
$\text{SiO}_2$	%	0,03
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	%	0,02
CaO	%	0,02
MgO	%	0,04

### Composição Química

Há uma grande variedade de transformações de fase no sistema da sílica. A variação volumétrica decorrente dessas transformações podem ser prejudiciais às características desejadas do produto final se não forem bem controladas, gerando defeitos tais como os trincamentos. Assim, foram utilizados alguns estabilizantes da fase de alta temperatura do sistema da sílica: a cristobalita.

Em relação aos estabilizantes para a fase cristobalita foram utilizados:

- Óxido de cálcio: CaO - Isofar
- Nitrato de cálcio:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  - Vetec

Para ajudar na etapa de conformação, a fim de se obter compactos a verde resistentes ao manuseio e livres de defeitos como trincas e delaminações, foram avaliados alguns ligantes. Lubrificantes também foram utilizados a fim de diminuir o atrito entre as partículas do pó e o molde.

Em relação aos ligantes e lubrificantes, foram utilizados:

- Polietilenoglicol (PEG): Synth
- Polivinilalcol (PVA):  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ : Vetec
- Uma mistura de PEG (1,5%) e PVA (1,5%): Synth /Vetec
- Ceracer 632: Shamrock Technologies
- Ácido Oleico: Merck

Com o objetivo de melhorar a dispersão do material e avaliar a eficiência da moagem além de se obter uma melhor homogeneização dos aditivos de processamento foram utilizados alguns defloculantes.

Em relação aos defloculantes, foram utilizados:

- Trifosfato de sódio:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  - Isofar
- Pirofosfato de sódio:  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  - Merck
- Ácido cítrico:  $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2\text{CO}_2\text{H}$  - Isofar

Em relação aos reagentes e solventes, foram utilizados:

- Água milli-Q
- Etanol P.A. 95% - Merck
- Antiespumante: Resifoam L900 - DMF indústria Química LTDA – utilizado no processo de conformação de moldagem em barbotina, com a finalidade de diminuir a formação das bolhas na suspensão.

### 3.2 - Metodologia de Análise

As principais etapas do processamento experimental estão representadas nos fluxogramas da Figura 31, indicando as etapas de queima e moagem do aerosil e Figura 32, indicando as etapas de processamento para a fabricação do filtro cerâmico.

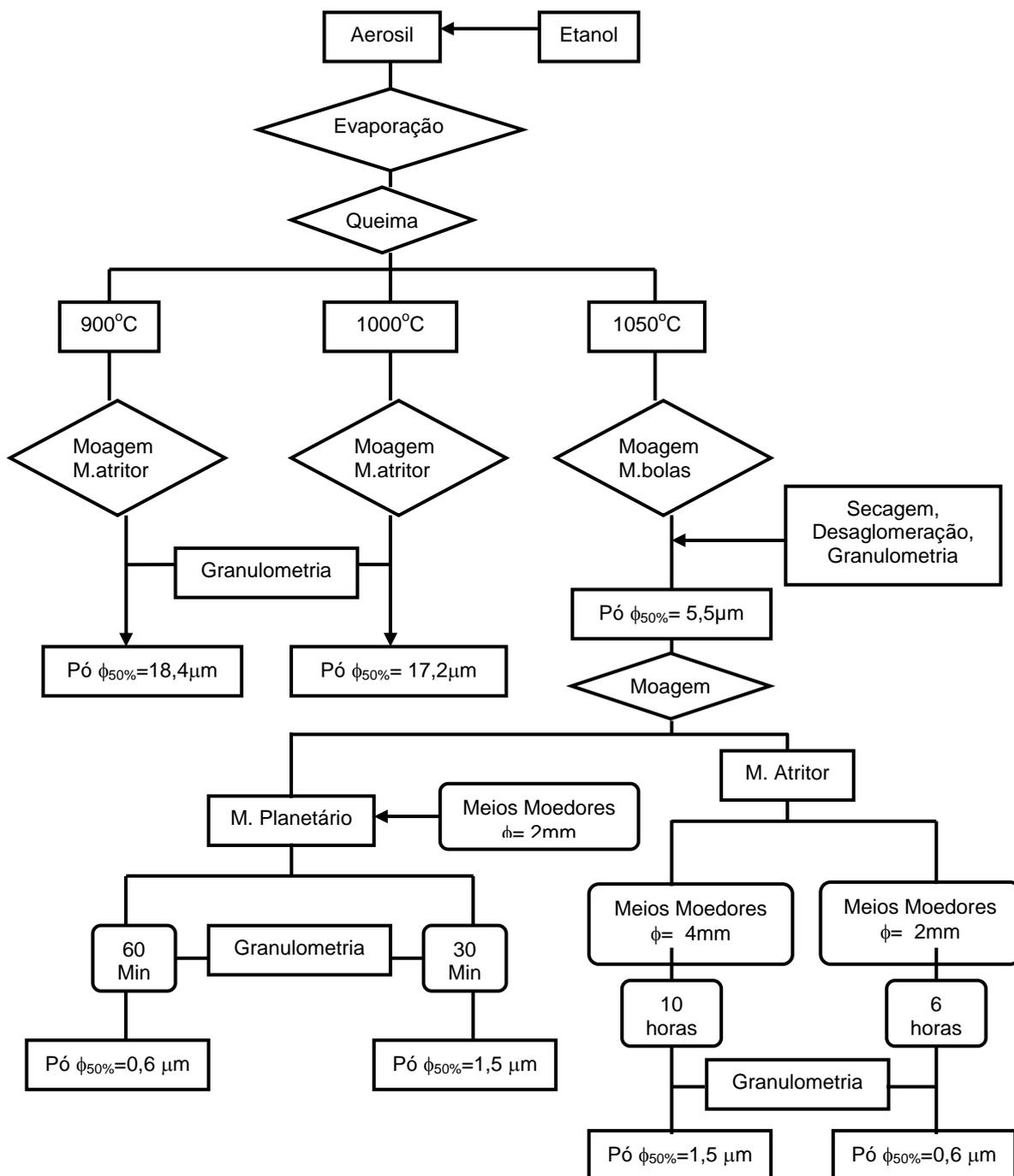


Figura 31 – Fluxograma para as etapas de queima e moagem do aerosil

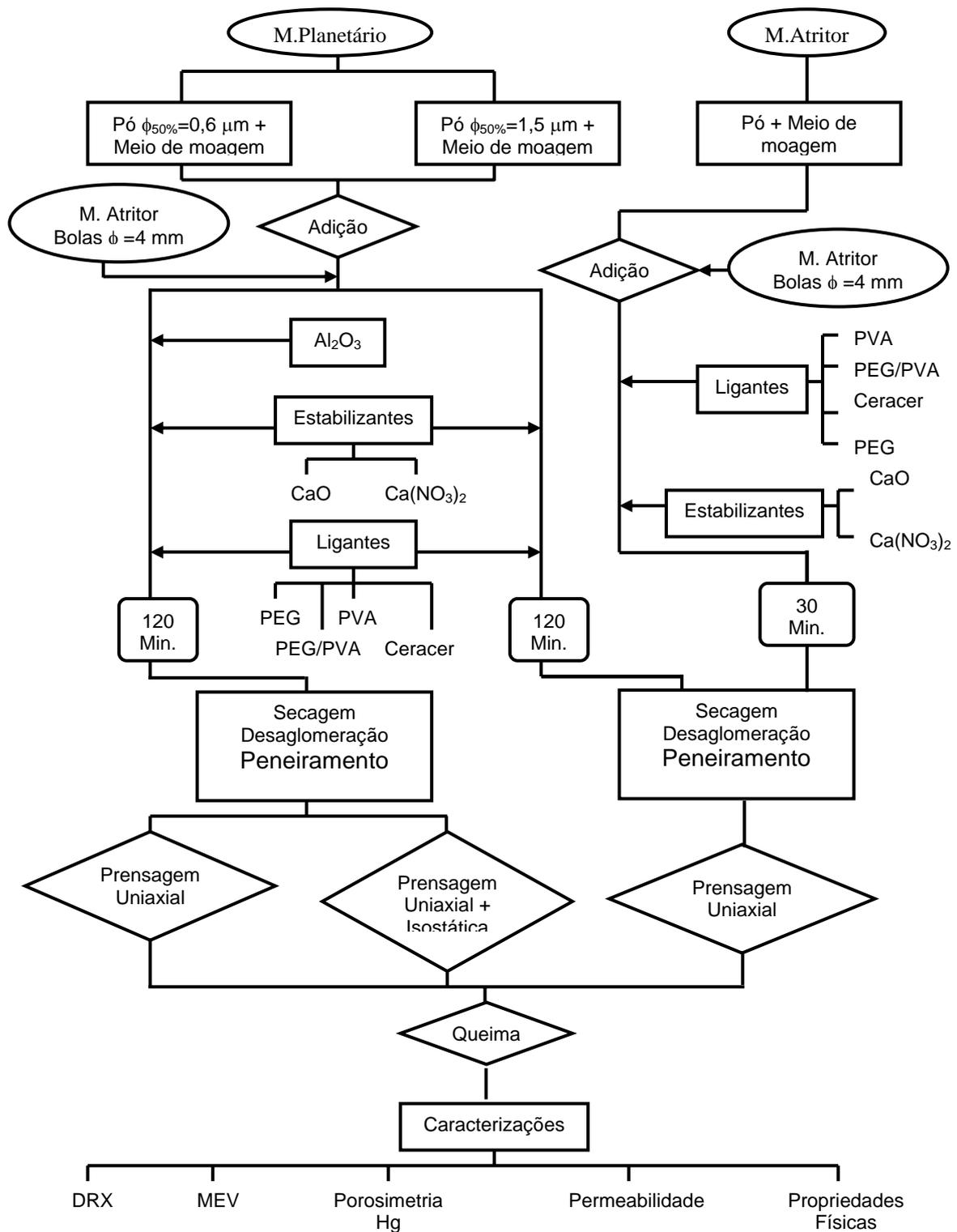


Figura 32 – Fluxograma para as etapas de adição de aditivos, conformação e queima das composições utilizadas para fabricação do meio poroso

### 3.2.1 – Técnicas de Análise

Neste trabalho, foram utilizadas algumas técnicas de análise em diversas etapas, desde a caracterização das matérias-primas até a avaliação das propriedades do produtos final. Abaixo estão apresentadas algumas das técnicas utilizadas para auxiliar a pesquisa.

#### Granulometria

A análise granulométrica permite determinar o tamanho de partícula e a distribuição granulométrica de um pó.

Uma faixa de tamanho de partícula pode ser dividida em diversos tamanhos. Cada uma irá gerar um modelo de difração de acordo com a média de seu tamanho e a intensidade dependerá do número de partículas contidas na faixa de tamanho.

O pó a ser medido é disperso em um banho onde é agitado, podendo ou não fazer uso de ultra-som, e circulado através de uma célula de medida feita de vidro. A célula é iluminada por um laser e a luz dispersa é focalizada em um detetor multi-elementar. O sinal derivado do detetor, de acordo com a intensidade da luz, é coletado e digitalizado por um processador de computador de alta velocidade. Cada instrumento usa um software especializado para gerar a distribuição de tamanho de partícula dos sinais [56]. Um esquema representativo do processo pode ser observado na Figura 33.

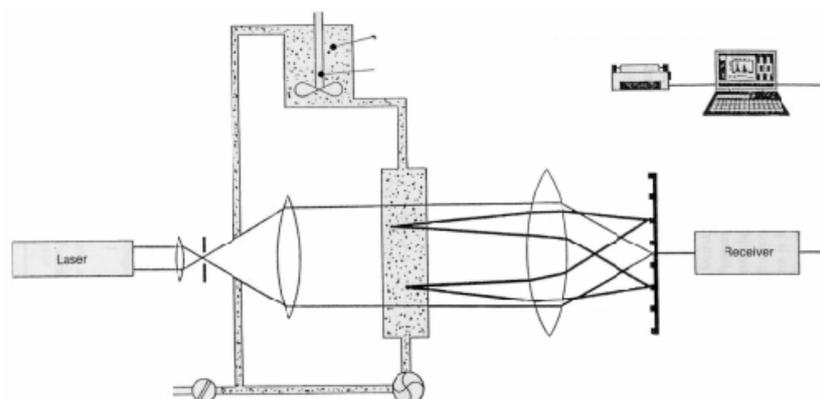


Figura 33 - Esquema representativo do analisador de tamanhos de partículas a laser

Para as medições de tamanho de partícula utilizou-se o aparelho Cilas, modelo 1046.

Para realizar as análises de distribuição de tamanhos de partículas adicionamos à cuba do aparelho, contendo aproximadamente 400mL de água, um agente para auxiliar a dispersão do pó: o pirofosfato de sódio (1,5g - Ph =10). Após sua solubilização, o pó a ser medido é adicionado à cuba e sua homogeneização é feita por um agitador mecânico (do próprio CILAS). Utilizou-se o recurso de ultra-som, também do próprio aparelho, durante a medida de tamanho de partícula para auxiliar também na dispersão do pó.

### Difração de Raios X (DRX)

A difração de Raios X permite examinar e determinar exatamente a forma básica dos cristais e suas distâncias interatômicas, determinando assim as fases cristalinas presentes no material.

O princípio básico desta análise é incidir um feixe de Raios X sobre uma superfície plana do material a ser analisado. Os diferentes planos cristalinos (no caso de material cristalino) existentes no material sob análise difratam os Raios X em diferentes ângulos e a radiação difratada é detectada. Os gráficos obtidos associam a intensidade de radiação difratada com o ângulo de detector (ou, indiretamente, a distância planar). A interpretação dos gráficos pode ser conduzida utilizando softwares.

As difrações de Raios X realizadas nesta tese utilizaram um difratômetro de radiação monocromática Cu  $K\alpha=1,54$ , marca PHILLIPS modelo X'pert. Mediu-se a intensidade em função do ângulo de varredura  $2\theta$ , variando-se de 5 a 80 graus. A velocidade utilizada foi de 0,05 grau/s Os espectros foram interpretados digitalmente por comparação com o branco de padrões ICCD.

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de análise de superfícies. É análoga à microscopia óptica, no entanto, fontes diferentes de radiação são utilizadas para produzir a iluminação requerida.

Na microscopia eletrônica de varredura a luz visível é substituída por elétrons. Basicamente os mesmos princípios da microscopia óptica de reflexão são seguidos, sendo que, a lâmpada usada na microscopia óptica é substituída por um filamento que emite elétrons que são acelerados sobre a

amostra e os elétrons secundários de baixa energia refletidos são captados através de um sensor. Como o comprimento de onda dos elétrons é bem menor, consegue-se aumentos de até 100000 X e uma resolução de 300 nm (com 1000 X de aumento). Além disso, a profundidade de foco é de até 0.1 mm (com 1000 X de aumento), permitindo uma imagem perfeita, uma vez que os níveis topográficos da região observada são preservados. Amostras não condutoras devem ser recobertas com uma película condutora, por exemplo, de ouro ou carbono. O acoplamento de um sensor EDS pode ainda qualificar e semi-quantificar elementos químicos presentes na amostra.

A razão principal de sua utilização está associada então, à alta resolução que pode ser atingida e à grande profundidade de foco, resultando em imagens com aparência tridimensional.

O MEV consiste basicamente em uma coluna ótico-eletrônica, da câmara para a amostra, sistema de vácuo e controle eletrônico e sistema de imagem [57, 58]. Estes componentes estão esquematizados na Figura 34.

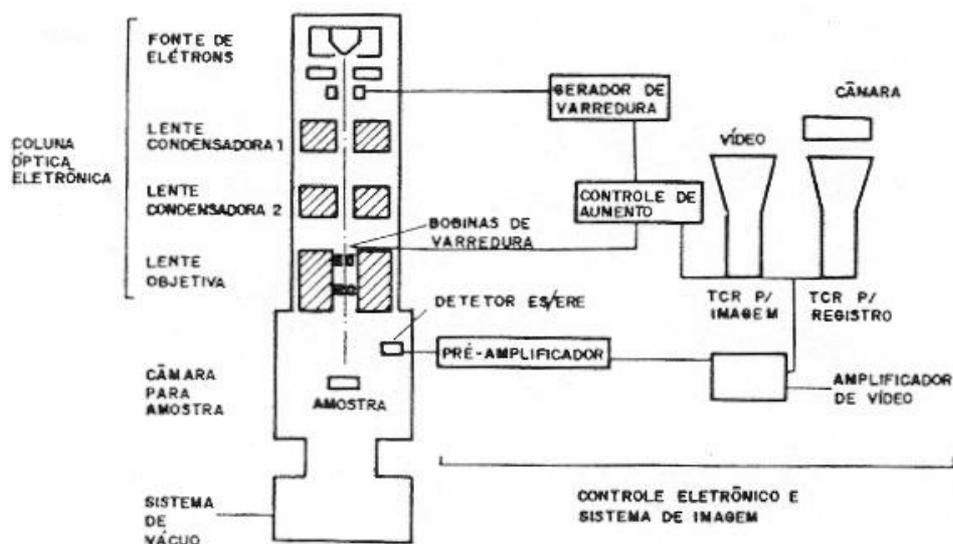


Figura 34 - Componentes básicos de um microscópio eletrônico de varredura

O preparo das amostras para o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) envolveu dois métodos, dependendo da natureza da amostra. Em todas as análises obtivemos micrografias a partir de elétrons secundários.

### *Amostras sob a forma de pó*

Foi necessário aderir um adesivo condutor dupla face ao suporte metálico do MEV, onde uma gota da dispersão previamente preparada com água e o pó (AEROSIL tratado termicamente nas temperaturas de 900<sup>o</sup>C, 1000<sup>o</sup>C e 1050<sup>o</sup>C) foi colocada sobre esse adesivo. O suporte foi seco a temperatura ambiente por 24 horas e em seguida as amostras (suporte + pó aderido) foram recobertas com um filme de ouro para permitir a passagem de corrente e possibilitar assim a análise.

### *Amostras do corpo de prova sinterizado*

Utilizou-se uma máquina de corte de precisão, que faz uso de um disco diamantado, efetuando-se o corte do corpo de prova sinterizado, obtendo-se assim uma amostra com uma seção de superfície plana. Utilizou-se cola prata para colar as amostras em suportes metálicos e para fazer a ponte lateral entre a amostra e o suporte. Em seguida as amostras foram recobertas com um filme de ouro para permitir a passagem de corrente e possibilitar assim a análise.

### Propriedades Físicas

O método de Arquimedes [59] (ABNT MB-67) é um dos métodos mais simples de se determinar a porosidade aparente ( $P_a$ ), absorção de água ( $A$ ), volume aparente ( $V_a$ ), volume aparente da parte sólida ( $V_{as}$ ), massa específica aparente ( $M_{ea}$ ) e massa específica da parte sólida ( $M_{eas}$ ). O método consiste em retirar com um pincel o pó e as partículas que não estejam firmes, secar em estufa até massa constante, pesagem em balança analítica (massa seca -  $m_s$ ), imergir o corpo de prova em um recipiente com água destilada e ferver por uma hora, pesagem em balança analítica do corpo fervido (sempre imerso em água destilada) apoiado sobre um suporte imerso em água destilada (massa imersa -  $m_i$ ) (Figura 35) e em uma última etapa, retirar o excesso de água na superfície do corpo de prova por meio de um pano úmido e pesagem em balança analítica (massa úmida -  $m_u$ ). A partir daí, as fórmulas matemáticas apresentadas na Tabela 9 são utilizadas com a finalidade de se obter os dados mencionados.

Tabela 9 - Fórmulas para cálculo das propriedades físicas

Propriedade	Fórmula
Volume Aparente (cm <sup>3</sup> )	$V_a = m_u - m_i / \rho_{(H_2O)T}$
Volume Aparente da Parte Sólida (cm <sup>3</sup> )	$V_{as} = m_s - m_i / \rho_{(H_2O)T}$
Massa Específica Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	$M_{ea} = m_s / V_a$
Massa Específica Aparente da Parte Sólida (g/cm <sup>3</sup> )	$M_{eas} = m_s / V_{as}$
Porosidade Aparente (%)	$P_a = 100 \times m_u - m_s / m_u - m_i$
Absorção de Água (%)	$A = 100 \times m_u - m_s / m_s$

onde  $\rho_{(H_2O)T}$  é a densidade da água a uma dada temperatura.

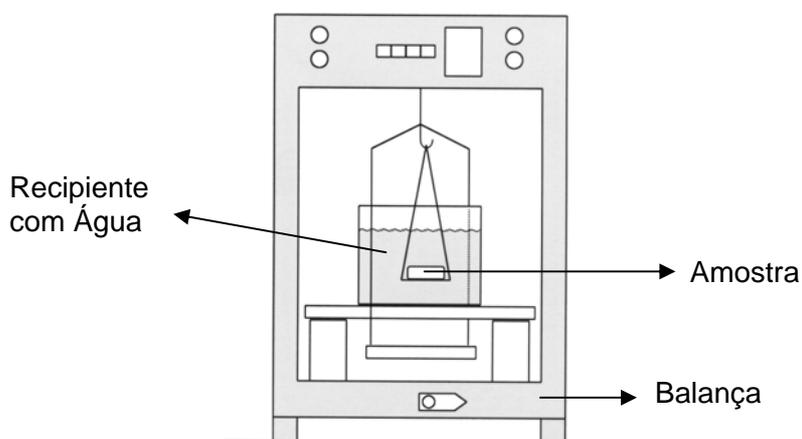


Figura 35 - Esquema representativo da pesagem da massa imersa

### Permeabilidade

Permeabilidade é a medida da capacidade de um meio poroso transmitir fluidos. Ela é a medida da condutividade de um líquido ou gás pelo material e, conseqüentemente, representa o recíproco da resistência que o material oferece ao escoamento destes fluidos. Para fluxos laminares através de um material poroso macroscopicamente homogêneo a lei de Darcy, aplica-se:

$$U = \frac{K \Delta P}{L}$$

onde  $\Delta P$  é a queda de pressão total através de um meio poroso de comprimento  $L$  e permeabilidade específica  $K$  e velocidade média  $U$ . Para um gás isto implica em fluxo isotérmico a baixas quedas de pressão [56].

A determinação da permeabilidade em Darcy, também pode ser expressa por:

$$K = \frac{\mu \cdot Q \cdot L}{A \cdot \Delta P}$$

onde,  $Q$  é a vazão de fluxo (ml/s),  $\mu$  é a viscosidade do fluido (em centipoises),  $L$  é o comprimento do meio poroso,  $A$  é área para o escoamento do fluido e  $\Delta P$  é a diferença de pressão observada na passagem do fluido pelo material (em atmosferas) [56].

O uso de gás como meio de teste é vantajoso para materiais de baixa permeabilidade intrínseca ou para materiais com potencial de reação com o fluido de teste [56].

Para a realização das medidas de permeabilidade, em alguns permeabilímetros, as amostras devem ser seladas, à exceção das faces de incidência e de saída de fluxo. Para tal, inúmeros materiais têm sido utilizados, incluindo asfalto, borrachas butílicas e borracha silicone. Após a cobertura com selante o mesmo deve ser curado, recomendando-se 2 horas como tempo de cura para borracha silicone. Como método alternativo, de maior rapidez e facilidade de execução, usa-se realizar as medidas de permeabilidade em permeabilímetros dotados com células de confinamento, que garantem a selagem das amostras a ensaiar, permitindo somente a passagem do fluxo na direção em que se interessa realizar a medida de permeabilidade [56].

No permeabilímetro utilizado há um reator que é envolvido internamente por uma câmara de ar de borracha, onde a amostra é inserida para análise. Vácuo é aplicado no reator para possibilitar a etapa de inserção da amostra na aparelhagem em questão. Quando a amostra está inserida no reator, desliga-se o vácuo e a câmara de borracha comprime a amostra fazendo sua vedação lateral, não sendo necessário utilizar a cobertura selante nos corpos de prova. Com a amostra inserida no reator, um fluxo de gás (utilizou-se nitrogênio AP da White Martins) perpendicular a superfície da amostra passa através do reator e dependendo da vazão de gás adotada, há variação da diferença de pressão observada na passagem do fluido pelo material.

Dados de vazão (NL/Min.), coletados de um rotâmetro da marca OMEL S.A., e de diferença de pressão -  $\Delta P$  (mbar), coletados a partir de um manômetro da marca SALCAS nos permitirão determinar, através das fórmulas matemáticas a permeabilidade dos corpos de prova.

### Porosimetria de Mercúrio

A porosimetria de Mercúrio [56] é largamente usada para determinação da distribuição de tamanho de poros de materiais porosos. O método é baseado no fenômeno do aumento da capilaridade através do qual um excesso de pressão é requerido para induzir a subida de um líquido não molhável em um capilar estreito. A diferença de pressão na interface é dada pela equação de Young e Laplace abaixo:

$$\Delta P = \gamma [1/r_1 + 1/r_2] \cos \theta$$

onde  $\gamma$  é a tensão superficial do líquido,  $r_1$  e  $r_2$  são os raios perpendiculares e  $\theta$  é o ângulo de contato entre o líquido e a parede do capilar, é sempre medido no interior do líquido.

A equação pode ser reduzida à expressão de Washburn abaixo se o raio do capilar não for muito grande.

$$\Delta P = \frac{-2\gamma \cos \theta}{r}$$

Para ângulos de contato maiores de  $90^\circ$ , a diferença de pressão é negativa e o nível do menisco no capilar irá ser menor que o nível no reservatório do líquido.

O equipamento [60] (Figura 36) deve possuir a facilidade de evacuar a amostra, cerca-la com mercúrio e gerar pressões altas o suficiente para que o mercúrio preencha os poros. Em quase todos os porosímetros, a quantidade de mercúrio que penetra nos poros é determinada pela queda no nível da interface entre o mercúrio e do fluido hidráulico, correções são aplicadas para compressão do mercúrio e distorções na interface.

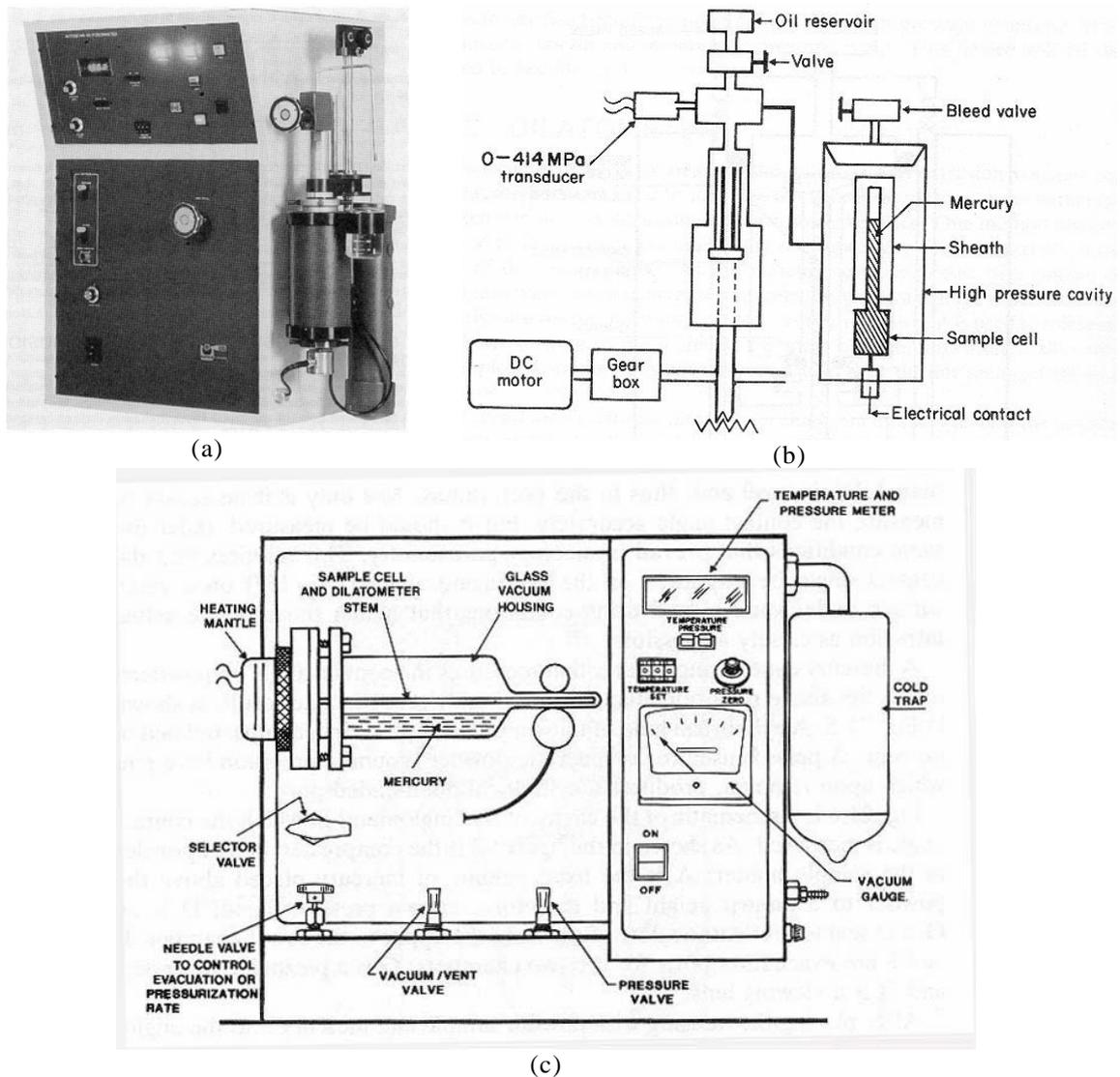


Figura 36 - (a) Porosímetro atoscan-60 usado nas análises, (b) diagrama esquemático do porosímetro de mercúrio utilizado, (c) mecanismo de preenchimento de mercúrio das amostras

Os dados experimentais são obtidos sob a forma de pressão contra volume intrudado.  $P$  é convertida no raio do poro pela equação de Washburn, assumindo a tensão superficial do mercúrio de  $0,480\text{Nm}^{-1}$  e o ângulo de contato de  $130^\circ$ . Assim a equação transforma-se em:

$$r = \frac{89,5}{P}$$

O porosímetro utilizado foi da marca Quantachome modelo Autoscan 33 e o mecanismo de preenchimento de mercúrio das amostras foi o Autoscan Filling Apparatus da marca Quantachome.

### 3.3. Metodologia de fabricação dos meios porosos

Abaixo estarão descritos detalhadamente os métodos utilizados neste trabalho, desde o processamento das matérias primas até a manufatura dos meios porosos.

#### 3.3.1. Avaliação da temperatura de conversão do AEROSIL

Nesta etapa visou-se a conversão do AEROSIL (Si-O-OH à SiO<sub>x</sub>) através de sua queima, a fim de melhorar as etapas de processamento subsequentes.

Com a finalidade de se reduzir a área superficial do AEROSIL para se conseguir conversões de maiores quantidades do material, ele foi misturado com etanol, formando um gel, que por sua vez foi disposto em recipientes de alumina e levado a estufa para evaporação do excesso de etanol por 24 horas, antes da etapa de tratamento térmico.

Foram avaliadas três temperaturas de conversão do AEROSIL: 900°C, 1000°C e 1050°C. Os tratamentos térmicos foram realizados utilizando o forno marca LINN, modelo VMK 135S sob atmosfera de O<sub>2</sub> nos seguintes ciclos:

##### ciclo A : (900°C)

- velocidade de subida do patamar: 5°C/min.
- temperatura do patamar: 900°C
- tempo do patamar: 120 minutos
- velocidade de descida do patamar: 5°C/min.

##### ciclo B (1000°C)

- velocidade de subida do patamar: 5°C/min.
- temperatura do patamar: 1000°C
- tempo do patamar: 120 minutos
- velocidade de descida do patamar: 5°C/min.

### ciclo C (1050°C)

- velocidade de subida do patamar: 5°C/min.
- temperatura do patamar: 1050°C
- tempo do patamar: 120 minutos
- velocidade de descida do patamar: 5°C/min.

O AEROSIL, tratado termicamente a temperaturas de 900°C, 1000°C e 1050°C, foi em seguida analisado por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

### **3.3.2 - Avaliação das etapas de moagens**

Nesta etapa serão apresentadas as composições e as condições de moagens utilizadas para os três tipos de moinhos: moinho de bolas, moinho atritor e moinho planetário.

Os moinhos utilizados foram o moinho de bolas M.A. 500 com jarra e meios moedores de alumina  $\varnothing = 10$  mm, o moinho atritor da marca Szegvari, tipo 01 HD, com copo e haste revestido de Tefsel e moinho planetário da marca Retsch PM-4 de laboratório, com motor de 750 W e recipientes de aço inoxidável revestidos de ágata.

Meios moedores de zircônia com diâmetro  $\varnothing = 4$  mm e de nitreto de silício com diâmetro  $\varnothing = 2$  mm foram testados no moinho atritor para analisar a influência no tamanho médio das partículas.

Durante os ensaios de moagem foram retiradas alíquotas para análise das distribuições granulométricas, a partir das quais pôde-se determinar o diâmetro médio das partículas através do espalhamento por laser.

Os ensaios realizados estão descritos abaixo e suas condições foram resumidas na Tabela 10.

#### MOAGEM EM MOINHO DE BOLAS

- Moagem 1 - Moagem do AEROSIL convertido a 1050°C em água, sem ajuste de pH e sem adição de dispersantes. Condições de moagem: 1994g de pó, 5362g de bolas e 2,9L de EtOH. Meios moedores: esferas de alumina de  $\varnothing = 10$  mm, rotação: 83 rpm. As alíquotas foram retiradas com 24 e 28 horas de moagem.

### MOAGEM EM MOINHO ATRITOR

O AEROSIL moído nas moagens de 3 a 8 passou por uma moagem prévia em moinho de bolas, nas condições descritas na moagem 1 (moinho de bolas).

- Moagem 1 - Moagem do AEROSIL convertido a 900<sup>0</sup>C em etanol, sem ajuste de pH e sem adição de dispersantes. Condições de moagem: 152,8g de pó, 400g de bolas e 300mL de EtOH. Meios moedores: esferas de zircônia de  $\varnothing = 4$  mm, rotação: 600 rpm. As alíquotas foram retiradas com 3 horas de moagem.

- Moagem 2 - Moagem do AEROSIL convertido a 1000<sup>0</sup>C em etanol, sem ajuste de pH e sem adição de dispersantes. Condições de moagem: 152,8g de pó, 400g de bolas e 300mL de EtOH. Meios moedores: esferas de zircônia de  $\varnothing = 4$  mm, rotação: 600 rpm. As alíquotas foram retiradas com 3 horas de moagem.

- Moagem 3 - Moagem do AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C em etanol, sem ajuste de pH e sem adição de dispersantes. Condições de moagem: 152,8g de pó, 400g de bolas e 300mL de EtOH. Meios moedores: esferas de zircônia de  $\varnothing = 4$  mm, rotação: 600 rpm. A alíquota foi retirada com 3 e 6 horas de moagem.

- Moagem 4 - Moagem do AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C em etanol, sem ajuste de pH e sem adição de dispersantes. Condições de moagem: 152,8g de pó, 400g de bolas e 300mL de EtOH. Meios moedores: esferas de zircônia de  $\varnothing = 4$  mm, rotação: 400 rpm. A alíquota foi retirada com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 horas de moagem.

- Moagem 5 - Moagem do AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C em água, sem ajuste de pH e sem adição de dispersantes. Condições de moagem: 152,8g de pó, 400g de bolas e 300mL de EtOH. Meios moedores: esferas de zircônia de  $\varnothing = 4$  mm, rotação: 400 rpm. A alíquota foi retirada com 1, 2, 3 e 4 horas de moagem.

- Moagem 6 - Moagem do AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C em água, com ajuste de pH (pH 9-10) e com adição do dispersante pirofosfato de sódio. Condições de moagem: 152,8g de pó, 400g de bolas e 300mL de EtOH. Meios moedores: esferas de zircônia de Ø = 4 mm, rotação: 400 rpm. A alíquota foi retirada com 1, 2, 3 e 4 horas de moagem.

- Moagem 7 - Moagem do AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C em água, com ajuste de pH (pH 9-10) e com adição do dispersante trifosfato de sódio. Condições de moagem: 100g de pó, 800g de bolas e 300mL de EtOH. Meios moedores: esferas de zircônia de Ø = 4 mm, rotação: 400 rpm. As alíquotas foram retiradas com 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 horas de moagem.

- Moagem 8 - Moagem do AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C em etanol, sem ajuste de pH e sem adição de dispersante. Condições de moagem: 100g de pó, 429g de bolas e 200mL de EtOH. Meios moedores: esferas de nitreto de silício de Ø = 2 mm, rotação: 600 rpm. As alíquotas foram retiradas com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 horas de moagem.

#### MOINHO PLANETÁRIO

- Moagem 1 - Moagem do AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C em etanol, sem ajuste de pH e sem adição de dispersantes. Condições de moagem: 31,45g de pó, 429g de bolas e 76,5mL de Etanol. Meios moedores: esferas de nitreto de silício de Ø = 2 mm, rotação: 250 rpm. As alíquotas foram retiradas com 1 e 2 horas de moagem.

- Moagem 2 - Moagem do AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C em etanol, sem ajuste de pH e sem adição de dispersantes. Condições de moagem: 56,95g de pó, 429g de bolas e 136mL de Etanol. Meios moedores: esferas de nitreto de silício de Ø = 2 mm, rotação: 250 rpm. As alíquotas foram retiradas com 15, 20, 30, 45, 60 e 120 minutos de moagem.

- Moagem 3 - Moagem do AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C em água, sem ajuste de pH e sem adição de dispersantes. Condições de moagem: 56,95g de pó, 429g de bolas e 136mL de Etanol. Meios moedores: esferas de nitreto de silício de Ø = 2 mm, rotação: 250 rpm. A alíquota foi retirada com 15 min.

A Tabela 10 apresenta um resumo das condições de moagens utilizadas.

Tabela 10 - Condições de moagens utilizadas

Moinho	Moagem	Material	Esferas (mm)	Rotação (rpm)	Disp.	Meio de moagem	Tempo (hs)
Bolas	1	AERO. 1050	10	83	-	Água	24 e 28
Atritor	1	AERO. 900	4	600	-	Etanol	3
	2	AERO. 1000	4/	600	-	Etanol	3
	3	AERO. 1050	4	600	-	Etanol	3 e 6
	4	AERO. 1050	4	400	-	Etanol	1-6
	5	AERO. 1050	4	400	-	Água	1-4
	6	AERO. 1050	4	400	P	Água	1-4
	7	AERO. 1050	4	400	T	Água	1-10
	8	AERO. 1050	2	600	-	Etanol	1-6
Planet.	1	AERO. 1050	2	250	-	Etanol	1 e 2
	2	AERO. 1050	2	250	-	Etanol	1-2
	3	AERO. 1050	2	250	-	Água	0,25

P - Pirofosfato de Sódio

T - Trifosfato de Sódio

AERO. 900 – AEROSIL queimado a 900<sup>o</sup>C

AERO. 1000 – AEROSIL queimado a 1000<sup>o</sup>C

AERO. 1050 – AEROSIL queimado a 1050<sup>o</sup>C

### 3.3.3. Preparação das Composições

As composições estudadas estão separadas em quatro grupos principais, chamadas aqui de séries 1, 2, 3 e 4. As séries de 1 a 3 utilizaram somente o AEROSIL convertido a sílica como material de partida e a série 4 utilizou o AEROSIL convertido mais a adição de 30% de Alumina.

A temperatura de conversão do AEROSIL utilizado na preparação das composições foi 900<sup>o</sup>C (série 3) e 1050<sup>o</sup>C (séries 1 e 2).

Os solventes utilizados foram variados de acordo com a etapa subsequente de adição de ligante:

- Etanol → adições que utilizaram PEG (3% em peso), PEG (1,5% em peso) + PVA (1,5% em peso) e CERACER 632 (3% em peso);

- Água → adições que utilizaram PVA (3% em peso) e PEG (1,5% em peso) + PVA (1,5% em peso)

Utilizamos óxido de cálcio (CaO - 2% em peso) e nitrato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  - 8,42% em peso) como agentes estabilizantes da fase cristobalita.

**SÉRIE 1** - AEROSIL convertido a  $1050^\circ\text{C}$ , moído em moinho planetário nas mesmas condições da moagem 2 (página 67) durante uma hora. Tamanho de grão no final da moagem  $D_{50} = 0,6 \mu\text{m}$ .

- Composição 1 - 56,9g de AEROSIL, 300mL de Etanol, 0,85g de PEG, 9,39g de uma solução 10% de PVA em água e 1,14g de óxido de cálcio.

- Composição 2 - 56,9g de AEROSIL, 300mL de Etanol, 1,71g de PEG e 4,79g de nitrato de cálcio.

- Composição 3 - 56,9g de AEROSIL, 300mL de Etanol, 1,71g de CERACER 632 e 4,79g de nitrato de cálcio.

- Composição 4 - 56,9g de AEROSIL, 300mL de água, 18,78g de uma solução 10% de PVA em água e 4,79g de nitrato de cálcio.

- Composição 5 - 56,9g de AEROSIL, 300mL de Etanol, 0,85g de PEG, 9,39g de uma solução 10% de PVA em água e 4,79g de nitrato de cálcio.

Após a adição dos ligantes e aditivos de sinterização, as composições foram homogeneizadas utilizando-se moinho atritor nas condições: 350rpm, 2 horas, 800g de meios moedores de zircônia  $\varnothing = 4\text{mm}$ . Após esta etapa, as misturas foram secas em rota evaporador e, posteriormente, foram colocadas em estufa a  $65^\circ\text{C}$  por aproximadamente 24 horas, a fim de garantir que elas não iriam absorver umidade.

Em seguida o pó foi desaglomerado em grau e pistilo de porcelana, peneirado em peneira de malha 65 mesh ( $210\mu\text{m}$ ) e levado novamente à estufa por aproximadamente 1dia antes da etapa de conformação.

- Composição 6 - 56,9g de AEROSIL, 70mL de água e 4,79g de nitrato de cálcio.

- Composição 7 - 100g de AEROSIL, 46mL de água e 8,42g de nitrato de cálcio. Utilizou-se Resifoam L900 como agente anti-espumante.

Após a adição dos ligantes e aditivos de sinterização, as composições foram homogeneizadas utilizando-se as mesmas condições descritas acima. Em seguida as misturas foram conformadas através da técnica de *slip casting* ou moldagem em barbotina, utilizando moldes de gesso cilíndricos nas dimensões 6,0 cm de diâmetro e 1,0 cm de altura.

**SÉRIE 2** - AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C, moído em moinho planetário nas mesmas condições da moagem 2 (página 67) durante 15 minutos. Tamanho de grão no final da moagem  $D_{50\%} = 1,5\mu\text{m}$ .

- Composição 1 - 56,9g de AEROSIL, 300mL de Etanol, 1,71g de PEG e 4,79g de nitrato de cálcio.

- Composição 2 - 56,9g de AEROSIL, 300mL de Etanol, 1,71g de CERACER 632 e 4,79g de nitrato de cálcio.

- Composição 3 - 56,9g de AEROSIL, 300mL de água, 18,78g de PVA e 4,79g de nitrato de cálcio.

- Composição 4 - 56,9g de AEROSIL, 300mL de Etanol, 0,85g de PEG, 9,39g de uma solução 10% de PVA em água e 4,79g de nitrato de cálcio.

Após a adição dos ligantes e aditivos de sinterização, as composições foram homogeneizadas utilizando-se moinho atritor nas condições: 350rpm, 2 horas, 800g de meios moedores de zircônia  $\varnothing = 4\text{mm}$ . Após esta etapa, as misturas foram secas em rota evaporador e, posteriormente, foram colocadas em estufa a 65<sup>0</sup>C por aproximadamente 24 horas, a fim de garantir que elas não iriam absorver umidade.

Em seguida o pó foi desaglomerado em grau e pistilo de porcelana, peneirado em peneira de malha 65 mesh (210 $\mu\text{m}$ ) e levado novamente à estufa por aproximadamente 1dia antes da etapa de conformação.

**SÉRIE 3** - AEROSIL convertido a 900<sup>o</sup>C desaglomerado em grau e pistilo de porcelana e peneirado em peneira de malha 65 mesh (210 $\mu$ m). Não foi realizada a etapa de moagem em moinho de bolas e nos moinhos de alta energia - atritor e planetário devido a sua granulometria bem fina e má dispersão no meio de moagem. Não foi possível medir sua granulometria pois sempre que tentávamos o granulômetro CILAS acusava um erro.

- Composição 1 - 26g de AEROSIL, 100mL de água, 8,58g de uma solução 10% de PVA em água e 2,19g de nitrato de cálcio.

Após a adição dos ligantes e aditivos de sinterização, as composições foram homogeneizadas, secas e desaglomeradas utilizando-se as mesmas condições descritas na série 2 .

**Série 4** - AEROSIL convertido a 1050<sup>o</sup>C, moído em moinho planetário nas mesmas condições da moagem 2 (página 67) durante uma hora (tamanho de grão no final da moagem  $D_{50\%} = 0,6 \mu\text{m}$ ) e Alumina A-1000 (tamanho de grão  $D_{50\%} = 0,4 \mu\text{m}$ ).

- Composição 1 - 56,9g de AEROSIL, 24,3g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 250mL de água, 1,22g de PEG, 13,42g de uma solução 10% de PVA em água e 4,0g de nitrato de cálcio. Adição do dispersante ácido cítrico e controle de pH ( $\text{pH} \cong 4$ ).

Após a adição dos ligantes e aditivos de sinterização, as composições foram homogeneizadas, secas e desaglomeradas utilizando-se as mesmas condições descritas na série 2 .

A Tabela 11 apresenta o resumo das composições estudadas e descritas acima.

Tabela 11 – Resumo das composições estudadas

Série	Ø <sub>50%</sub> (µm)	Composição	Matéria-Prima (g)			Aditivos de Processamento (g)							
			AERO 900°C	AERO 1050°C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PEG	PVA	CERACER 632	CaO	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Disp	Anti- Esp.	
1	0,6	1	-	56,9	-	0,85	9,39	-	1,14	-	-	-	
		2	-	56,9	-	1,71	-	-	-	4,79	-	-	
		3	-	56,9	-	-	-	1,71	-	-	4,79	-	-
		4	-	56,9	-	-	18,78	-	-	-	4,79	-	-
		5	-	56,9	-	0,85	9,39	-	-	-	4,79	-	-
		6	-	56,9	-	-	-	-	-	-	4,79	-	-
		7	-	100,0	-	-	-	-	-	-	8,42	Ac. Cit.	Resifoam
2	1,5	1	-	56,9	-	1,71	-	-	-	4,79	-	-	
		2	-	56,9	-	-	-	1,71	-	4,79	-	-	
		3	-	56,9	-	-	18,78	-	-	4,79	-	-	
		4	-	56,9	-	0,85	9,39	-	-	4,79	-	-	
3	-	1	26,0	-	-	-	8,58	-	-	2,19	-	-	
4	0,6	1	-	56,9	24,3	1,22	13,42	-	-	4,00	Ac. Cit	-	

AERO 900 – AEROSIL queimado a 900°C

AERO 1050 – AEROSIL queimado a 1050°C

Disp. - Dispersante

Anti-Esp. – Anti Espumante

Ac. Cit – Ácido Cítrico

### 3.3.4. Conformação dos Corpos de Prova

Neste capítulo estão descritos os métodos de conformação dos corpos de prova utilizados nesta pesquisa. Foram utilizadas principalmente duas técnicas: prensagem uniaxial e prensagem isostática.

A moldagem por barbotina, ou *slip casting*, foi utilizada apenas como técnica auxiliar e não será muito discutida.

A compactação uniaxial foi realizada em uma matriz de aço com 58 mm de dimensão e 22g de amostra, em uma máquina de ensaios mecânicos AMLER, utilizando o método dos dois punções móveis e da camisa flutuante. As pressões adotadas foram de 16 toneladas (60MPa) e 8 toneladas (30MPa). Os corpos de prova foram mantidos durante 30 segundos às pressões citadas. Utilizou-se ácido oleico como lubrificante do molde de aço.

Os corpos de prova que foram submetidos a pressão de 8 toneladas passaram por um novo processo de conformação: prensagem isostática. Utilizou-se uma prensa isostática “wet bag”, adotando-se as pressões: 50MPa, 100MPa, 150MPa, 200MPa e 300MPa.

Utilizou-se moldes de gesso cilíndricos, com diâmetro aproximado de 6,0cm, para conformar os corpos de prova através da técnica de *slip casting*. Em seguida os corpos de prova conformados foram levados a estufa a aproximadamente 65<sup>o</sup>C durante 4 horas.

A Tabela 12 apresenta as pressões utilizadas nos métodos de compactação uniaxial e isostática utilizadas nesta tese.

Tabela 12 - Pressões adotadas na conformação dos corpos de prova

Série	Composição	Pressão de conformação (MPa)	
		Prensagem Uniaxial	Prensagem Isostática
1	1	60	-
	2	30	50/100/150/200
		60	-
	3	60	-
	4	60	-
5	60	-	
2	1	60	-
	2	60	-
	3	60	-
	4	60	-
3	1	60	-
4	1	30	50/ 100/ 150/ 200/ 300
		60	-

Utilizou-se um paquímetro digital com duas casas decimais para medição dos diâmetros e alturas dos corpos de prova. Através das fórmulas matemáticas apresentadas na Tabela 13 foi possível se obter os valores de densidade e porosidade a verde para os corpos que utilizaram a prensagem como etapa de conformação:

Tabela 13 - Fórmulas para cálculo da densidade teórica de uma composição, da densidade a verde, da porosidade a verde e da razão  $\rho_{\text{verde}}/\rho_{\text{sílica}}$ 

Propriedades	Fórmula
densidade teórica de uma composição	$1/\rho_t = ( CA/\rho_A + CB/\rho_B + \dots + CN/\rho_n)$
densidade a verde	$\rho_v = \text{massa} / \text{volume}$
porosidade a verde	$P_v = 1 - \rho_v/\rho_t$

onde  $\rho_t$  é a densidade teórica da composição e  $\rho_v$  é a densidade do corpo de prova após a compactação (densidade a verde). A densidade teórica da sílica, alumina e óxido de cálcio são  $2,33\text{g/cm}^3$ ,  $3,96\text{ g/cm}^3$  e  $3,34\text{g/cm}^3$ , respectivamente. O volume adotado para os cálculos é o volume de um cilindro :  $V = (\pi.\text{raio}^2).\text{altura}$

### 3.3.5. Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos realizados nos corpos de prova conformados estão relatados abaixo e resumidos na Tabela 14. Utilizamos um ciclo único para realizar as etapas de retirada de ligante, pré-sinterização e sinterização. Utilizou-se um forno Thermolyne 46100 (temperatura máxima: 1600°C).

<ul style="list-style-type: none"> <li>- velocidade de subida do 1º patamar: 2°C/min.</li> <li>- temperatura do 1º patamar: 230°C</li> <li>- tempo do 1º patamar: 30 minutos</li> <li>- velocidade de subida do 2º patamar: 2°C/min.</li> <li>- temperatura do 2º patamar: 400°C</li> <li>- tempo do 2º patamar: 120 minutos</li> </ul>	}	Retirada de ligante
<ul style="list-style-type: none"> <li>- velocidade de subida do 3º patamar: 5°C/min.</li> <li>- temperatura do 3º patamar: 1050°C</li> <li>- tempo do 3º patamar: 120 minutos</li> </ul>	}	Pré-Sinterização
<ul style="list-style-type: none"> <li>- velocidade de subida do 4º patamar: 5°C/min.</li> <li>- temperatura do 4º patamar: 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C, 1525°C e 1550°C</li> <li>- tempo do 4º patamar: 120 minutos</li> <li>- velocidade de descida do 4º patamar: 5°C/min</li> </ul>	}	Sinterização

Tabela 14 - Tratamentos térmicos dos corpos de prova à verde

Série	Composição	Prensagem (MPa)		Temperatura de Sinterização (°C)
		Uniaxial	Isostática	
1	1	60	-	1350 / 1550
	2	60	-	1350 / 1550
		30	50, 100,150, 200	1350
	3	60	-	1350 / 1550
	4	60	-	1350 / 1550
	5	60	-	1350 / 1550
	6	-	-	1350
7	-	-	1350	
2	1	60	-	1350 / 1550
	2	60	-	1350 / 1550
	3	60	-	1350 / 1550
	4	60	-	1350 / 1550
3	1	60	-	1350
4	1	60	-	1350 / 1550
		30	50, 100,150, 200, 300	1350

### 3.3.6. Caracterização e determinação das propriedades do material sinterizado

A caracterização do material processado e sinterizado foi realizada pelas técnicas descritas a seguir e detalhadas no item **3.2.1** desta tese.

- Determinação das propriedades físicas pelo método de Arquimedes;
- Avaliação da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Identificação das fases cristalinas através da difração de raios X;
- Determinação da distribuição de poros através da porosimetria de mercúrio;
- Determinação da permeabilidade à gás.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Avaliação da temperatura de conversão do AEROSIL

Após o tratamento térmico do AEROSIL nas três temperaturas de teste foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura, a fim de se avaliar a morfologia do pó, e ensaios de difração de raios X, a fim de se avaliar as fases cristalinas presentes no material.

Nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura realizados, não foram observadas variações na morfologia do material tratado termicamente nas temperaturas de 900°C, 1000°C e 1050°C. As micrografias apresentadas na Figura 37 ilustram a morfologia do AEROSIL tratado termicamente a 1050°C.

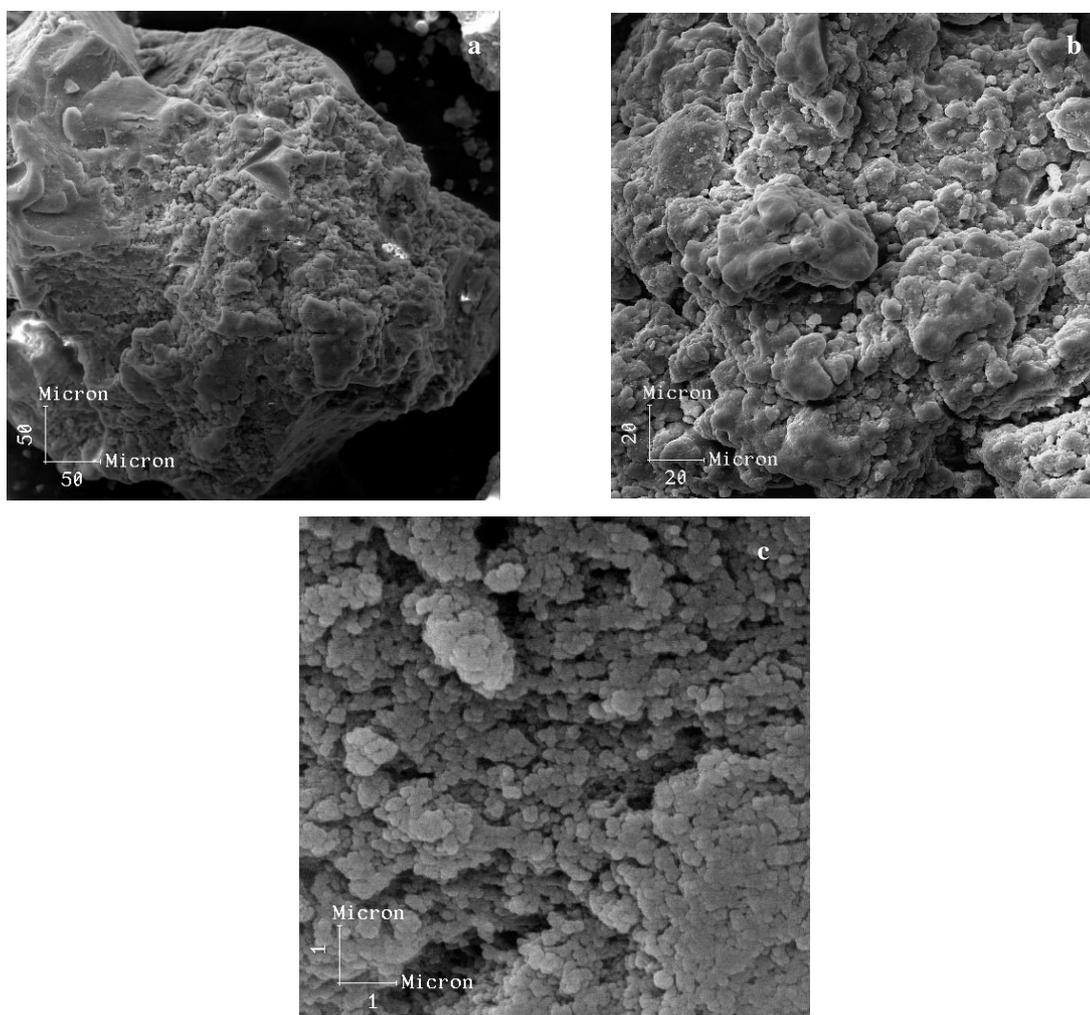


Figura 37 – Micrografia eletrônica de varredura do AEROSIL queimado a 1050°C com aumentos de (a) 200x, (b) 500x, (c) 10.000x.

A micrografia (a) disposta na Figura 37 apresenta uma partícula com regiões lisas e através das micrografias (b) e (c) podemos perceber algumas partículas unidas, constatando assim a presença de agregados.

O resultado da análise de difração de Raios X, realizada no AEROSIL após o tratamento térmico, não apresentou perfil de compostos cristalinos, mantendo sua estrutura amorfa.

A Figura 38 apresenta o difratograma de Raios X para a amostra de AEROSIL convertido a 1050<sup>o</sup>C. As análises de difração de Raios X para o AEROSIL convertido a 900<sup>o</sup>C e 1000<sup>o</sup>C não apresentaram diferença da análise apresentada na Figura 38.

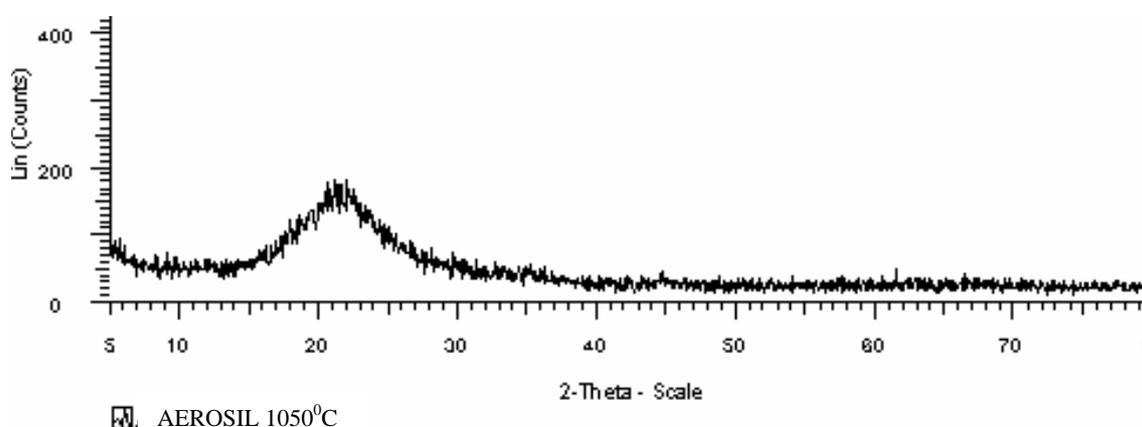


Figura 38 - Difratograma de uma amostra de AEROSIL convertido a 1050<sup>o</sup>C

#### 4.2. Avaliação das etapas de moagens

O processo de moagem foi realizado em três tipos de moinhos, quais sejam: moinho de bolas, moagem de baixa energia que visa a desaglomeração e redução de partículas e agregados formados durante a etapa de tratamento térmico do AEROSIL, e dois moinhos de alta energia: moinho atritor e planetário, que foram utilizados para se obter uma redução de tamanho de partícula mais efetiva. Foram feitas comparações das condições de moagens utilizadas em cada moinho e entre os moinhos de alta energia, a fim de se avaliar o método de moagem para esta pesquisa.

A Tabela 15 apresenta os resultados das análises de distribuição granulométrica, realizadas através do granulômetro a laser CILAS modelo 1046 para tamanho de partícula D<sub>50%</sub> das moagens realizadas e descritas no item 3.3.2.

Tabela 15 – Tamanho médio de partícula dos materiais

Moinho	Moagem	Tempo (hs)	D <sub>50%</sub> (µm)	
Bolas	1	24	6,07	
		28	5,48	
Atritor	1	3	18,38	
		3	17,17	
	3	3	2,32	
		6	1,70	
	4	1	3,85	
		2	3,17	
		3	2,65	
		4	2,35	
		5	2,10	
		6	1,82	
	5	1	3,77	
		2	3,17	
		3	2,67	
		4	2,34	
	6	1	3,87	
		2	3,14	
		3	2,66	
		4	2,46	
	Atritor	7	1	3,91
			2	3,22
3			2,83	
4			2,42	
5			2,18	
6			1,94	
7			1,82	
8			1,66	
9			1,51	
10			1,44	
8		1	2,88	
		2	1,68	
		3	1,28	
		4	0,96	
		5	0,81	
		6	0,67	
Planetário		1	1	0,52
			2	0,32
		2	0,25	1,51
			0,33	1,34
	0,50		1,03	
	0,75		0,75	
	1		0,59	
	2		0,39	
	3	0,25	1,48	

As Figuras 39, 40, 41 e 42 apresentam as curvas de moagem para tamanho de partícula (D<sub>50</sub>) em microns x tempo das moagens em horas. Variamos algumas das condições de moagem do moinho atritor, entre elas o meio de moagem, uso de dispersantes, velocidade de moagem e tamanho dos meios moedores. A Figura 43 apresenta uma comparação entre os moinhos de alta energia, atritor e planetário, utilizados nesta tese. Os dados de tamanho de partícula utilizados para a construção dos gráficos estão dispostos na Tabela 15 deste item e as condições de cada moagem estão descritas no item **3.3.2**. É válido lembrar que em todos os casos o tamanho de partícula inicial (D<sub>50</sub>) é 5,48µm.

A Figura 39 apresenta um gráfico para o tamanho de partícula ( $D_{50}$ ) x tempo de moagem (moinho atritor) que nos permite avaliar os meios de moagens utilizados: etanol representado através da moagem 4 e água representado através da moagem 5.

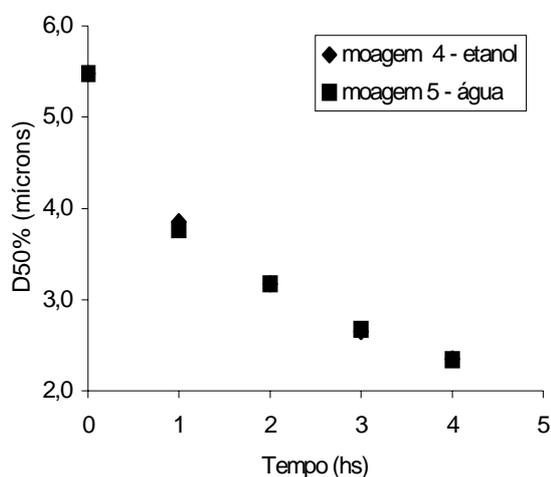


Figura 39 – Gráfico de tamanho de partícula ( $D_{50}$ ) x tempo de moagem das moagens 4 e 5 que utilizaram etanol e água como meio de moagem.

A Figura 40 apresenta o gráfico para o tamanho de partícula ( $D_{50}$ ) x tempo de moagem que nos permite comparar a ação dos dispersantes utilizados: pirofosfato de sódio para a moagem 6 e trifosfato de sódio para a moagem 7, com a moagem 5 que não utilizou dispersante.

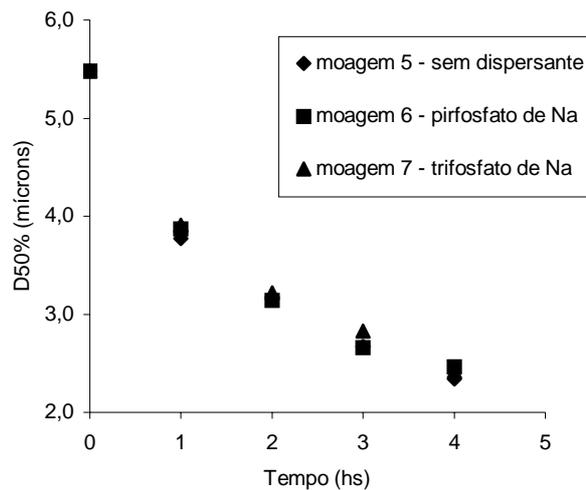


Figura 40 - Gráfico para o tamanho de partícula ( $D_{50\%}$ ) x tempo de moagem das moagens 5, que não utilizou dispersante, 6 que utilizou pirófosfato de sódio e 7 que utilizou trifosfato de sódio

A Figura 41 apresenta o gráfico para o tamanho de partícula ( $D_{50\%}$ ) x tempo de moagem que nos permite avaliar a influência da velocidade, utilizando 600rpm para a moagem 3 e 400rpm para a moagem 4.

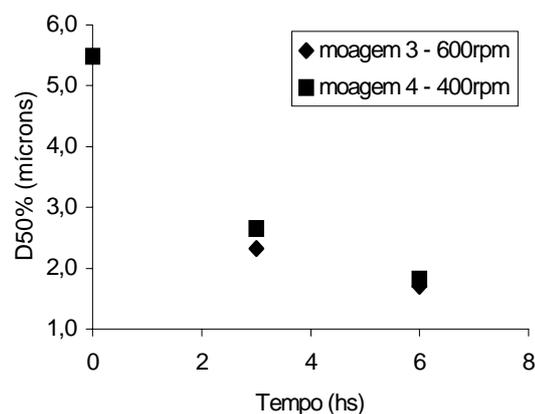


Figura 41 - Gráfico para o tamanho de partícula ( $D_{50\%}$ ) x tempo de moagem das moagens 3 e 4 que utilizaram velocidades de 600rpm e 400rpm respectivamente.

A Figura 42 apresenta o gráfico para o tamanho de partícula ( $D_{50\%}$ ) x tempo de moagem que nos permite avaliar a influência de dois tamanhos de meios moedores: 4mm de diâmetro para a moagem 3 e 2mm de diâmetro para a moagem 8.

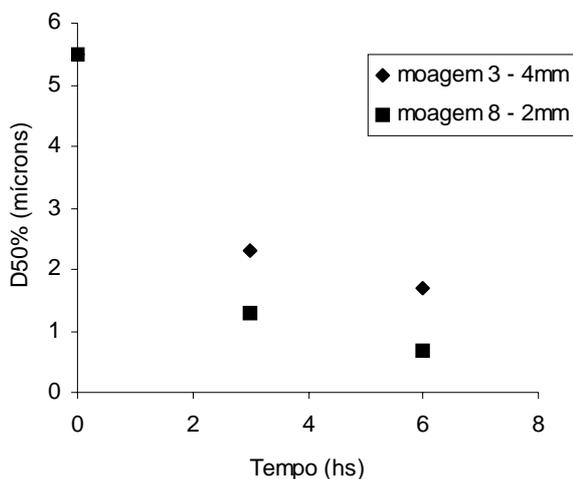


Figura 42 - Gráfico para o tamanho de partícula ( $D_{50\%}$ ) x tempo de moagem das moagens 3 e 8 que utilizaram meios moedores de 4mm e 2mm respectivamente.

A Figura 43 apresenta o gráfico para o tamanho de partícula ( $D_{50\%}$ ) x tempo de moagem que nos permite avaliar os dois moinhos de alta energia utilizados. A moagem 3 foi realizada em moinho atritor e a moagem 2 em moinho planetário.

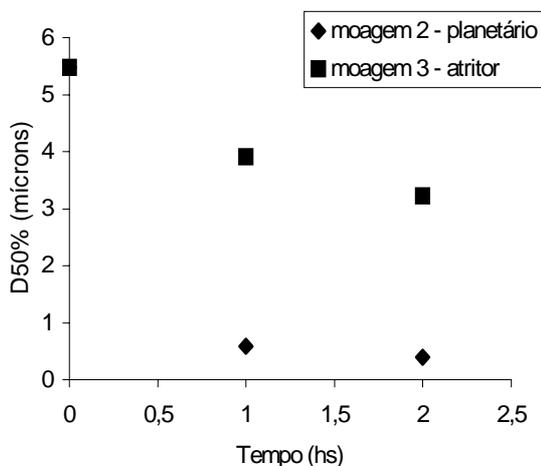


Figura 43 – Gráfico para o tamanho de partícula ( $D_{50\%}$ ) x tempo de moagem das moagens 2 e 3 realizadas nos moinhos planetário e atritor respectivamente.

As Figuras 44 e 45 apresentam os gráficos das curvas de moagem para a melhor condição de moagem no moinho atritor - moagem 8 e para a moagem realizada em moinho planetário - moagem 2 respectivamente.

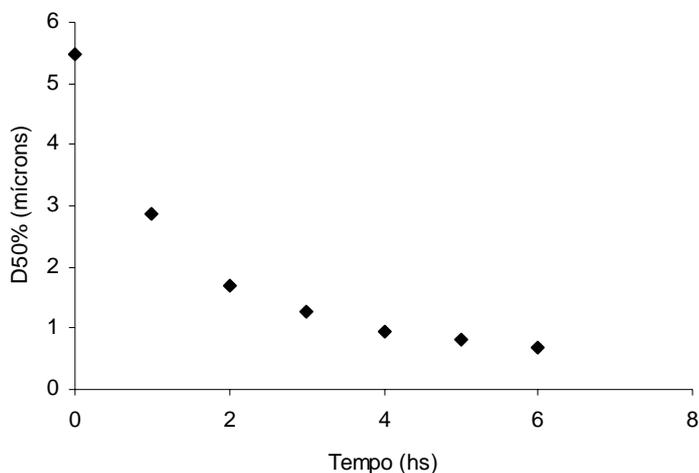


Figura 44 – Gráfico para o tamanho de partícula ( $D_{50\%}$ ) x tempo de moagem da moagem 8 realizada em moinho atritor

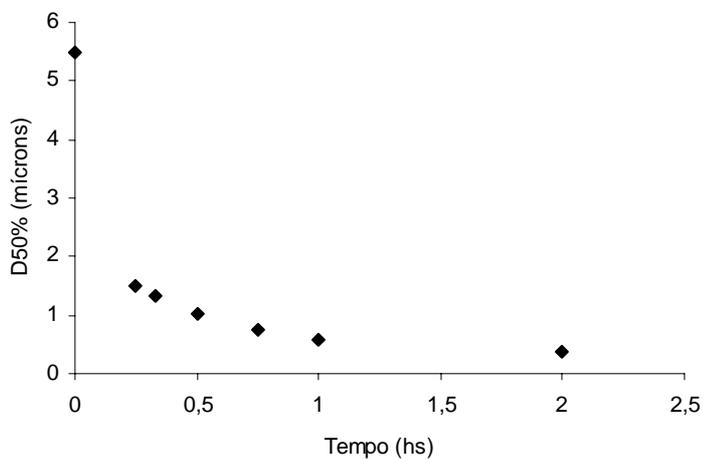


Figura 45 – Gráfico para o tamanho de partícula ( $D_{50\%}$ ) x tempo de moagem da moagem 2 realizada em moinho planetário

### 4.3. Adição dos Aditivos de Processamento e da Alumina

Após definirmos as etapas de conversão e moagem do AEROSIL, prosseguimos a pesquisa estudando as composições e etapas de processamento para a manufatura dos meios porosos. As composições estudadas estão separadas em quatro grupos principais, conforme descritas no item **3.3.3** da página 72.

Primeiramente foram avaliadas as composições que apresentavam somente AEROSIL convertido a sílica. Foram avaliados quatro tipos de ligantes diferentes, nas mesmas proporções finais (3% em peso), e dois tipos de estabilizantes para a fase cristobalita. Os ligantes avaliados foram aqueles que são usualmente utilizados nos processamentos cerâmicos: PEG, PVA e PEG/PVA e ainda o Ceracer, que é um polietileno de baixo peso molecular. Sobre pressão ele se torna viscoso, gerando as características que um ligante deve apresentar em uma composição.

Para avaliarmos se algum dos sistemas ligantes se destacaria, prensou-se uniaxialmente utilizando as mesmas condições, corpos de prova com composições variando apenas os sistemas ligantes. Por causa dos baixos valores de densidade a verde e das delaminações observadas em quase todos os corpos de prova que utilizaram somente AEROSIL convertido a 1050<sup>o</sup>C, começamos a suspeitar da incompatibilidade parcial dos sistemas ligantes avaliados com o material utilizado.

Observou-se também a formação de uma borra branca nas composições 4 das SÉRIES 1 e 2 que utilizaram o sistema ligante PEG/PVA em meio etanólico, tendo como agente estabilizante o nitrato de cálcio. O aspecto da borra formada é igual ao de uma borracha.

Realizando mais alguns testes, descobriu-se que a borra era formada pela adição da solução aquosa de PVA (10%) a solução etanólica de nitrato de cálcio, nas mesmas proporções descritas para as composições 4 das SÉRIES 1 e 2, sendo que em concentrações menores não se evidenciou a formação da borra. Não se observou a formação do composto descrito em nenhuma das outras composições avaliadas. Fica claro então a incompatibilidade do PVA em soluções etanólicas de nitrato de cálcio, nas condições descritas. Para se utilizar o sistema ligante PEG/PVA sem o comprometimento da composição, em virtude da formação da borra, utilizaram-se soluções aquosas.

A borra formada foi retirada do meio de mistura dos aditivos e seca em estufa  $\cong 60^{\circ}\text{C}$ . A Figura 46 apresenta a difração de raios X realizada na borra. Não foi identificada nenhuma fase cristalina.

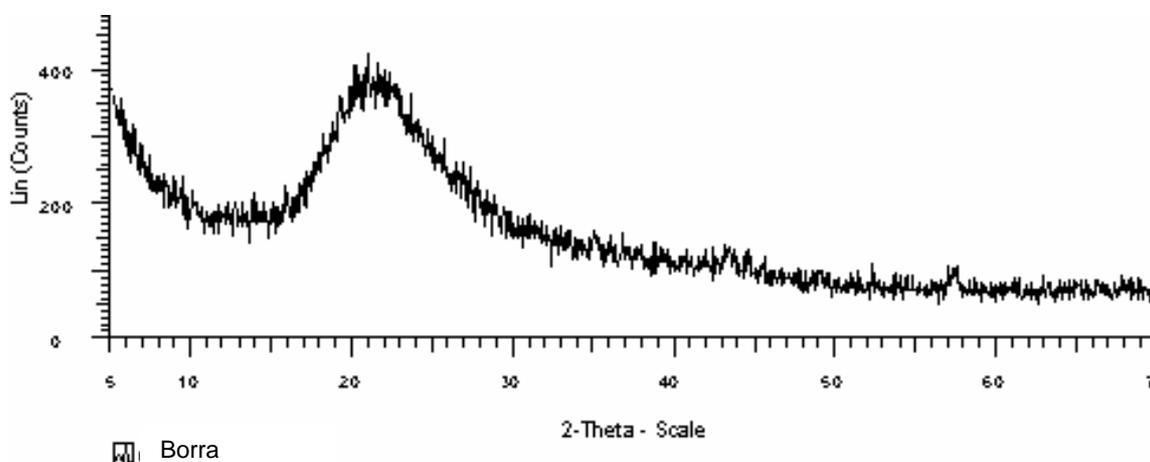


Figura 46 - Difração de raios x da borra formada nas composições 4 das SÉRIES 1 e 2

Observa-se um perfil muito semelhante do difratograma da borra formada (Figura 46) e do difratograma do AEROSIL convertido a sílica a temperatura de  $1050^{\circ}\text{C}$  (Figura 38 do item 4.1).

Os estabilizantes da fase cristobalita foram variados em virtude da alta viscosidade conferida ao meio de mistura pela adição do óxido de cálcio. Não foi observada alteração da viscosidade utilizando-se o nitrato de cálcio, sendo este o composto escolhido como estabilizante. A eficiência para reter a fase da cristobalita, impedindo a transformação de fase para o quartzo, dos dois compostos foi avaliada através das análises de difração de Raios X, que estão dispostas no item 4.6.2.

As composições onde Alumina foi adicionada, apresentaram uma maior viscosidade tornando-se difícil a etapa de adição dos aditivos de processamento. Observou-se que a adição do dispersante ácido cítrico, corrigindo o pH para aproximadamente quatro, diminuía a viscosidade tornando o meio mais favorável à incorporação dos aditivos e à homogeneização da alumina.

#### 4.4. Conformação dos Corpos de Prova

Em nossa próxima etapa, avaliou-se os métodos para a conformação do pó. As composições estudadas estão separadas em três grupos principais: AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C com um tamanho de partícula médio de 0,6 $\mu$ m, AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C com um tamanho de partícula médio de 1,5 $\mu$ m e AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C com um tamanho de partícula médio de 0,6 $\mu$ m mais 30% de alumina.

Foram utilizados dois métodos de conformação por prensagem: uniaxial e uniaxial seguida da isostática, a fim de proporcionar um melhor empacotamento dos grãos e reduzir os problemas de prensagem, tais como as delaminações, a fim de ajudar a etapa de sinterização dos corpos de prova.

Avaliou-se primeiramente a conformação das composições que não continham alumina através da prensagem uniaxial. Foram observadas delaminações na parte inferior de todos os corpos de prova após sua remoção do molde. Com a finalidade de eliminar as delaminações, variamos alguns fatores tais como sistemas ligantes, granulometria do pó e pressão de compactação. Nenhum dos sistemas ligantes utilizados melhorou a compactação do material. O aumento do tamanho de partícula e a redução da tensão de compactação de 60MPa para 30MPa também não nos permitiram obter corpos de prova livres de delaminações.

Utilizando a prensagem uniaxial como método de conformação, não conseguiu-se obter corpos de prova sãos em nenhuma das variações das composições. Partiu-se então para avaliar o efeito da prensagem isostática sobre os corpos de prova pré-conformados através da prensagem uniaxial a 30MPa.

Os corpos de prova pré-moldados uniaxialmente foram submetidos a uma nova etapa de conformação, utilizando tensões isostáticas de 50, 100, 150 e 200MPa. Não obtivemos os problemas de prensagem observados anteriormente. As delaminações desapareceram em todos os corpos de prova.

A etapa de conformação para as composições onde alumina foi adicionada, foi realizada com sucesso. Não foram observadas delaminações ou qualquer outro tipo de problema nos corpos de prova, apresentando inclusive maiores valores de densidades a verde, apresentados na Tabela 16.

Realizou-se também um experimento isolado utilizando o AEROSIL convertido a 900<sup>0</sup>C. Como já dito anteriormente, o pó após a conversão se apresenta solto e de fácil desaglomeração. Como a moagem desse material

não foi bem sucedida, decidimos então desaglomerar o pó em grau e pistilo de porcelana. Peneiramos o pó em peneira de malha 65 mesh (210 $\mu$ m) e adicionamos os aditivos de processamento: PVA como ligante e nitrato de cálcio como estabilizante. Não conseguimos medir seu tamanho de partícula, pois o granulômetro utilizado sempre acusava um erro, dizendo que as lentes deveriam ser limpas.

A conformação do AEROSIL convertido a 900<sup>0</sup>C através do método de prensagem uniaxial não foi bem sucedida. Os corpos de prova apresentaram fraturas cônicas, características de corpos de compactações sem o uso de ligantes.

A Tabela 16 abaixo apresenta os resultados de porcentagem da densidade teórica, densidade a verde e porosidade a verde das composições que utilizaram PEG, PVA, Ceracer (3% em peso) e PEG/PVA (1,5%/1,5% em peso) como ligantes. O tamanho de grão ( $\phi_{50}$ ) apresentado na tabela é em relação ao AEROSIL convertido á sílica. Os dados apresentados foram calculados utilizando a média dos valores de densidade à verde e porosidade à verde dos corpos de prova conformados.

Tabela 16 - Densidade e porosidade a verde dos corpos de prova conformados através da técnica de prensagem

Série	Composição	Material	$\phi_{50\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	Ligante	Tensão (MPa)		$D_v$ (g/cm <sup>3</sup> )	% da $D_{\text{Teórica}}$	$P_v$ (%)
					Uniaxial	Isostática			
1	1	AERO 1050	0,6	PEG/PVA	60	-	0,9829	41,94	58,06
	2	AERO 1050	0,6	PEG	30	-	1,0345	44,14	55,86
						50	1,1038	47,09	52,91
						100	1,1105	47,38	52,62
						150	1,1364	48,48	51,52
						200	1,1614	49,55	50,45
	3	AERO 1050	0,6	Ceracer	60	-	1,0163	43,36	56,64
4	AERO 1050	0,6	PVA	60	-	1,0523	44,90	55,10	
5	AERO 1050	0,6	PEG/PVA	60	-	1,0277	43,85	56,15	
2	1	AERO 1050	1,5	PEG	60	-	1,0468	44,66	55,34
	2	AERO 1050	1,5	Ceracer	60	-	1,0164	43,36	56,64
	3	AERO 1050	1,5	PVA	60	-	1,0476	44,70	55,30
	4	AERO 1050	1,5	PEG/PVA	60	-	1,0309	43,98	56,02
3	1	AERO 900	-	PVA	60	-	0,6442	27,48	72,52
4	1	AERO + Al	0,6	PEG/PVA	60	-	1,2108	45,43	54,57
					30	50	1,2942	48,56	51,44
						100	1,3078	49,07	50,93
						150	1,4048	52,71	47,29
						200	1,4716	55,22	44,78
						300	1,5433	57,91	42,09

AERO. 900 – AEROSIL convertido a 900<sup>o</sup>C

AERO. 1050 – AEROSIL convertido a 1050<sup>o</sup>C

$D_v$  - Densidade a verde dos corpos de prova

$P_v$  - Porosidade a verde dos corpos de prova

A densidade a verde dos corpos de prova conformados aumenta com o aumento da tensão de conformação. Não se observou uma diferença significativa nos valores de densidade e porosidade a verde entre os ligantes adicionados (PEG, PVA, PEG/PVA e Ceracer 632) e os pós com diferentes tamanhos de partícula ( $\phi_{50}=0,6\mu$  e  $\phi_{50}=1,5\mu$ ). Os corpos de prova submetidos á prensagem isostática, subseqüentemente a prensagem uniaxial, apresentaram maior densidade a verde nas duas composições utilizadas.

A Figura 47 apresenta curvas para a influência da pressão de compactação isostática na densidade a verde dos corpos de prova que utilizaram somente AEROSIL ( $\phi_{50\%}= 0,6\mu\text{m}$ , convertido a temperatura de  $1050^{\circ}\text{C}$ ) como material de partida e para as composições que utilizaram AEROSIL ( $\phi_{50\%}= 0,6\mu\text{m}$ , convertido a temperatura de  $1050^{\circ}\text{C}$ ) com adição de 30% de Alumina A-1000.

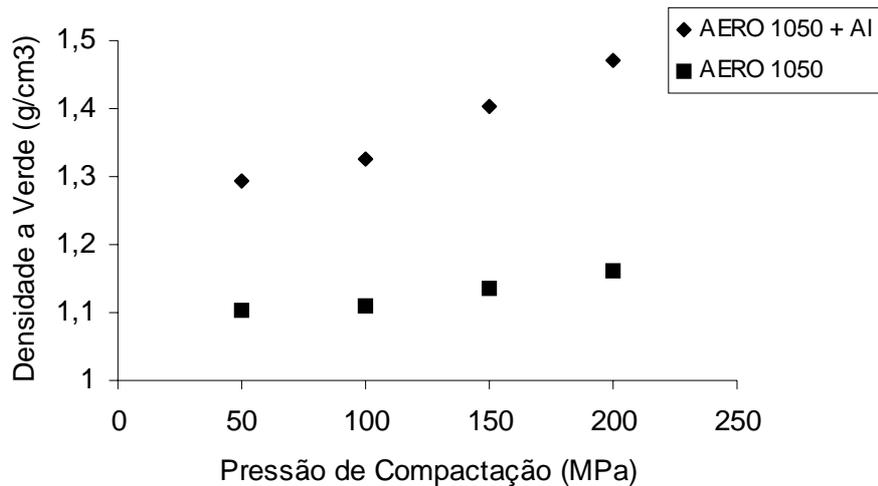


Figura 47 - Gráfico para densidade a verde isostática x pressão de compactação dos corpos de prova que utilizaram somente o AEROSIL convertido a  $1050^{\circ}\text{C}$  e o AEROSIL convertido a  $1050^{\circ}\text{C}$  + Alumina

A fim de se obter ligação entre as partículas agregadas na etapa de conformação e reduzir a porosidade dos compactos, os corpos de prova foram tratados termicamente. Não se conseguiu chegar à faixa de porosidade desejada para os corpos de prova que utilizaram somente o AEROSIL como material de partida.

Para se avaliar a dependência da sinterabilidade do material de partida com os métodos de conformação por pressão utilizados, alguns corpos de prova foram conformados através do método de *slip casting* ou colagem por barbotina. Foram realizados poucos experimentos, onde se visava apenas saber se o material iria alcançar os valores de porosidade desejados.

No primeiro experimento, composição 6 da SÉRIE 1, uma grande trinca foi formada nos corpos de prova enquanto o molde de gesso drenava a água da suspensão. Fazendo alguns ajustes e melhoramentos na suspensão tais como, diminuir a quantidade de água e utilizar um agente anti-espumante (composição 7 da SÉRIE 1), não foram mais observados tais trincas ou outros problemas.

Após a etapa de sinterização, observou-se uma redução significativa nos valores de porosidade aparente dos corpos de prova, apresentados na Tabela 17 da página 93, que utilizaram o *Slip Casting* como método de conformação.

#### **4.5. Sinterização**

Como já citado anteriormente, a etapa de sinterização é aquela que proporciona uma ligação entre as partículas agregadas na etapa de conformação com a ajuda de um gradiente térmico, reduzindo a porosidade dos corpos de prova.

Após essa etapa, poderemos estudar as propriedades que os compactos desenvolveram ao longo do processo. Dividiremos a pesquisa basicamente em dois grupos: os que não utilizaram alumina na composição e os que utilizaram.

##### Utilizando somente o AEROSIL convertido

Apesar das delaminações encontradas nos corpos de prova prensados uniaxialmente, todos foram submetidos a etapa de sinterização. Após essa etapa todos mantiveram o mesmo padrão das delaminações.

Os corpos de prova, livres de delaminações, que foram submetidos a prensagem isostática subsequente a uniaxial, não apresentaram problemas após a etapa de sinterização.

### Utilizando AEROSIL convertido mais 30% de alumina

Não foram observados problemas de delaminações em nenhuma das temperaturas utilizadas. Alguns corpos de prova apresentaram, aleatoriamente, um pequeno empenamento.

A etapa de sinterização será melhor avaliada e discutida através dos resultados dos ensaios de porosidade aparente dos compactos sinterizados.

#### **4.6. Caracterização e determinação das propriedades do material sinterizado**

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização dos corpos de prova após a etapa de sinterização. Foram avaliadas a porosidade aparente, absorção de água, microestrutura, estrutura cristalina, distribuição de poros e permeabilidade.

##### **4.6.1. Propriedades Físicas**

Uma das propriedades dos corpos de prova que nos permite avaliar a etapa de sinterização é a porosidade aparente. Após essa etapa os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de Arquimedes, descrito no item **3.2.1**, onde pode-se determinar algumas de suas propriedades.

### Composição utilizando somente AEROSIL como Material de Partida

Não se conseguiu obter valores de porosidade a verde próximos a faixa desejada utilizando a compactação por pressão como método de conformação. A Tabela 17 apresenta os dados de porosidade aparente (Pa) e absorção de água (A) após a etapa de sinterização descrita no item **3.3.5**.

Os dados apresentados na Tabela 17 foram calculados utilizando a média dos valores de porosidade aparente e absorção de água.

A Figura 48 apresenta o gráfico de pressão de compactação isostática x porosidade aparente. Os corpos de prova foram sinterizados a temperatura de 1350°C.

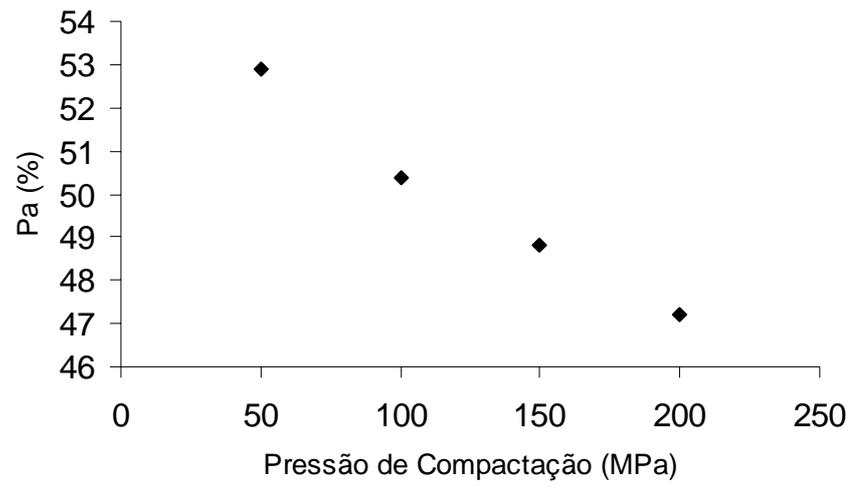


Figura 48 - Gráfico de Pressão de Porosidade Aparente (%)x Compactação Isostática (MPa) para as composições que utilizaram somente AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C.

Tabela 17 - Resultados de porosidade aparente e absorção de água dos corpos de prova que utilizaram somente AEROSIL convertido

Série	Composição	Material	$\phi_{50\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	Tensão (MPa)		Temperatura de Sinterização ( $^{\circ}\text{C}$ )	Porosidade Aparente(%)	Absorção Água (%)
				Uniaxial	Isostática			
1	1	AERO 1050	0,6	60	X	1350	51.62	43.00
						1550	53.25	48.21
	2	AERO 1050	0,6	60	X	1350	53.96	50.05
						1550	54.41	50.38
				30	50	1350	52.91	48.05
					100	1350	50.36	43.39
					150	1350	48.80	40.68
	200	1350	47.20	38.25				
	3	AERO 1050	0,6	60	X	1350	54.79	51.97
						1550	55.17	52.12
	4	AERO 1050	0,6	60	X	1350	50.18	42.98
						1550	50.09	42.60
	5	AERO 1050	0,6	60	X	1350	54.79	50.86
						1550	55.17	52.07
6	AERO 1050	0,6	X	X	1350	26.17	15.92	
7	AERO 1050	0,6	X	X	1350	24.66	15.16	
2	1	AERO 1050	1,5	60	X	1350	53.60	49.87
						1550	54.82	50.67
	2	AERO 1050	1,5	60	X	1350	55.32	53.41
						1550	56.58	55.00
	3	AERO 1050	1,5	60	X	1350	50.99	44.49
						1550	52.05	46.38
	4	AERO 1050	1,5	60	X	1350	53.53	49.32
						1550	54.58	50.96
3	1	AERO 900	x	60	X	1350	42.27	31.88

A seguir serão apresentadas algumas análises de microscopia eletrônica de varredura que nos ajudaram a esclarecer os altos valores de porosidade aparente.

As micrografias das composições que utilizaram PVA como ligante, prensagem uniaxial a 60MPa como método de conformação e um tamanho médio de grão de  $1,5\mu\text{m}$  e  $0,6\mu\text{m}$  estão apresentadas nas Figuras 49 (composição 4 SÉRIE 1) e 50 (composição 3 SÉRIE 2) respectivamente.

As micrografias das composições que utilizaram PEG como ligante, prensagem uniaxial a 60MPa como método de conformação e um tamanho médio de grão de  $0,6\mu\text{m}$  estão apresentadas na Figura 51 (composição 2 SÉRIE 1).

A Figura 52 apresenta um desenho esquemático da chamada porosidade de segunda geração.

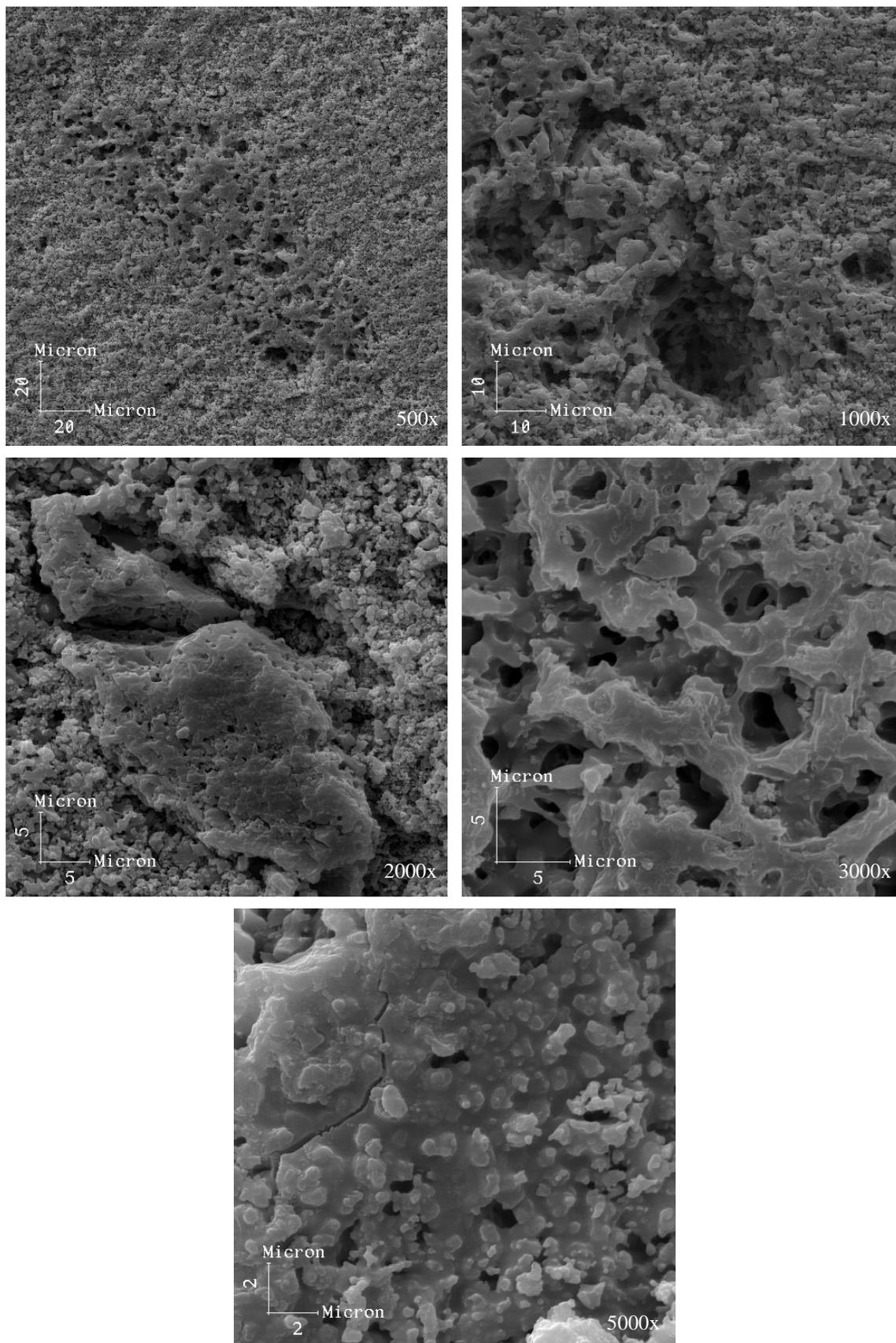


Figura 49 – Micrografias das composições que utilizaram PVA como ligante, tamanho médio de grão ( $D_{50\%}$ ) de  $1,5\mu\text{m}$  e prensagem uniaxial a 60MPa nos aumentos de 500x, 1000x, 2000X, 3000x e 5000x.

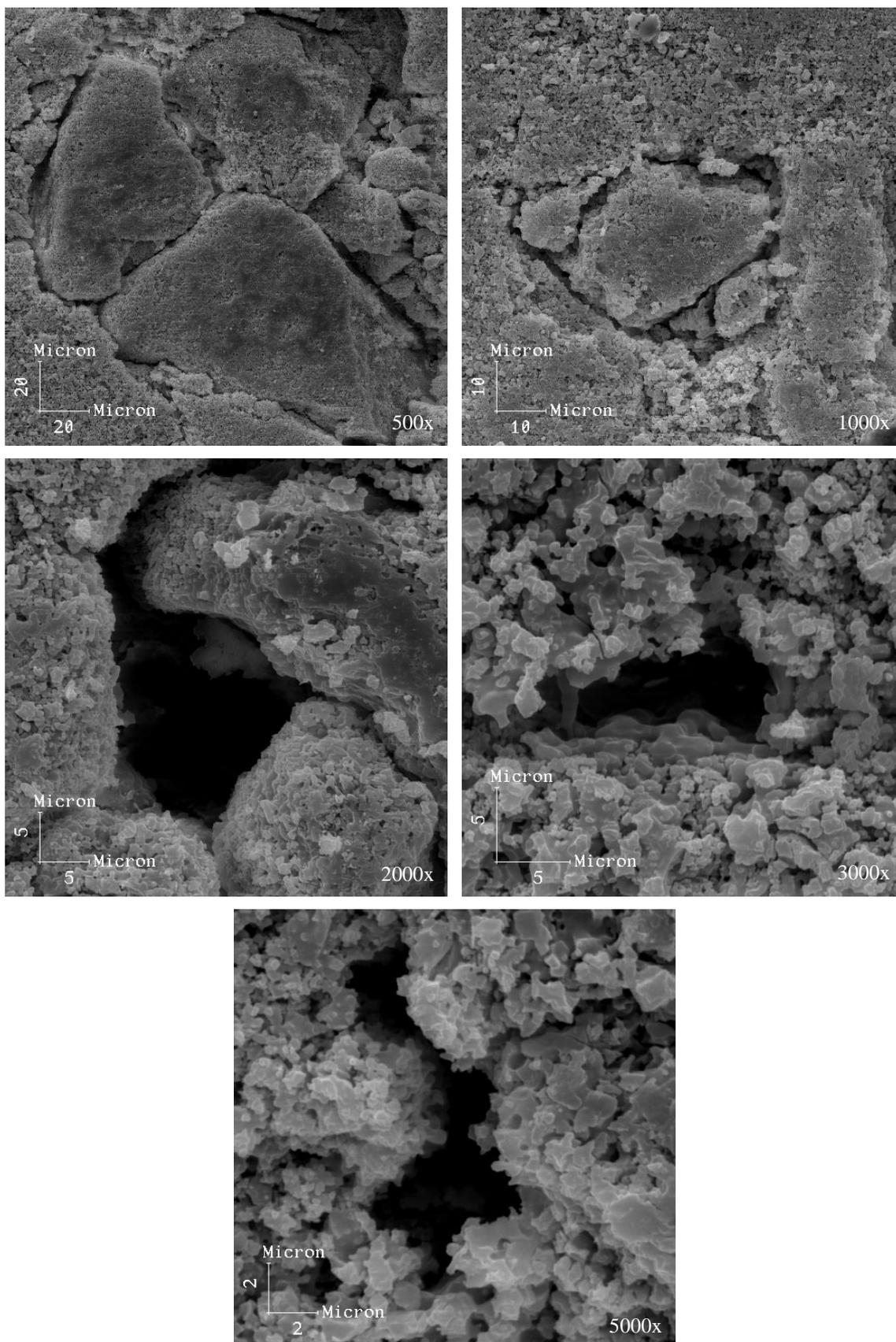


Figura 50 – Micrografias das composições que utilizaram PVA como ligante para o tamanho médio de grão ( $D_{50\%}$ ) de  $0,6 \mu\text{m}$  e prensagem uniaxial a 60MPa nos aumentos de 500x, 1000x, 2000x, 3000x e 5000x.

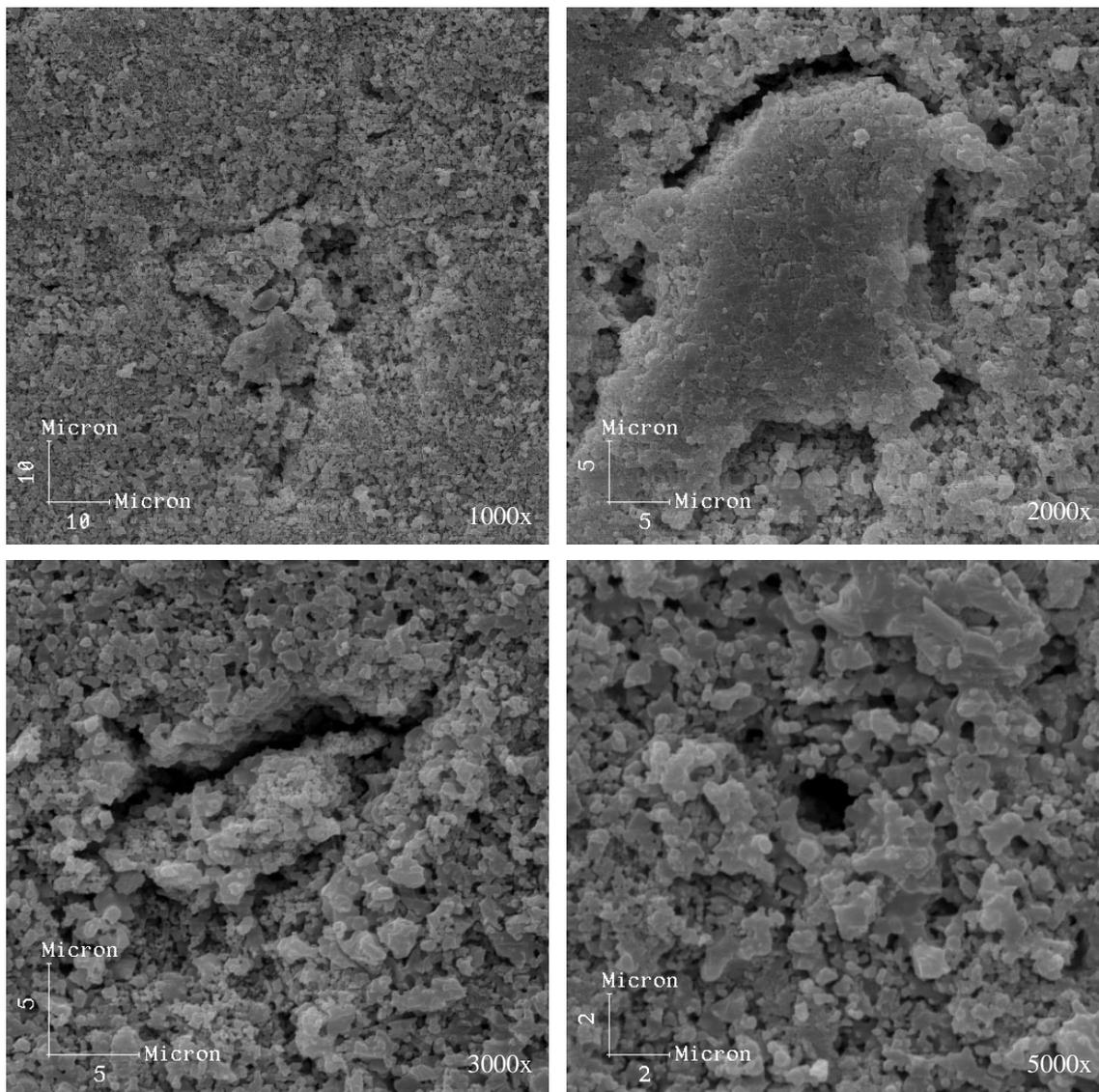


Figura 51 – Micrografias das composições que utilizaram PEG como ligante para o tamanho médio de grão ( $D_{50\%}$ ) de  $0,6\mu\text{m}$  e prensagem uniaxial a 60MPa nos aumentos de 1000x, 2000X, 3000x e 5000x.

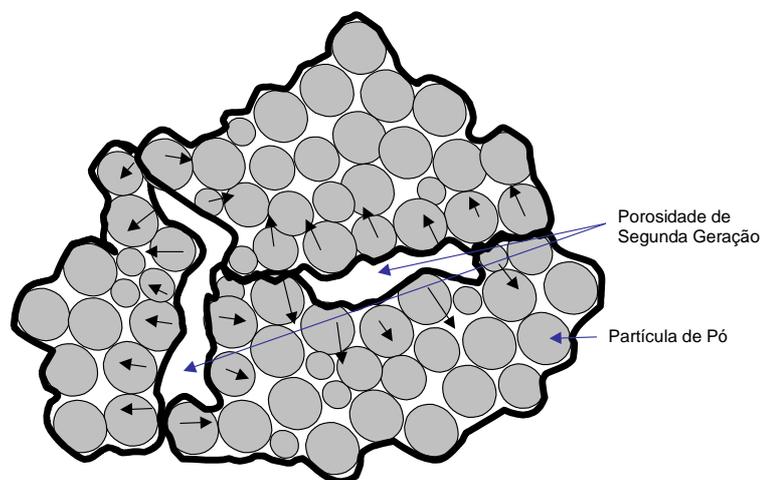


Figura 52 - Desenho esquemático evidenciando a chamada porosidade de segunda geração, e as regiões prensadas mais eficientemente.

As micrografias do meio poroso produzido pelo método de conformação por prensagem uniaxial a 60MPa seguida de prensagem isostática a 200MPa para composições que utilizaram um tamanho médio de grão de 0,6 $\mu$ m estão apresentadas na Figura 53 (composição 2 SÉRIE 1).

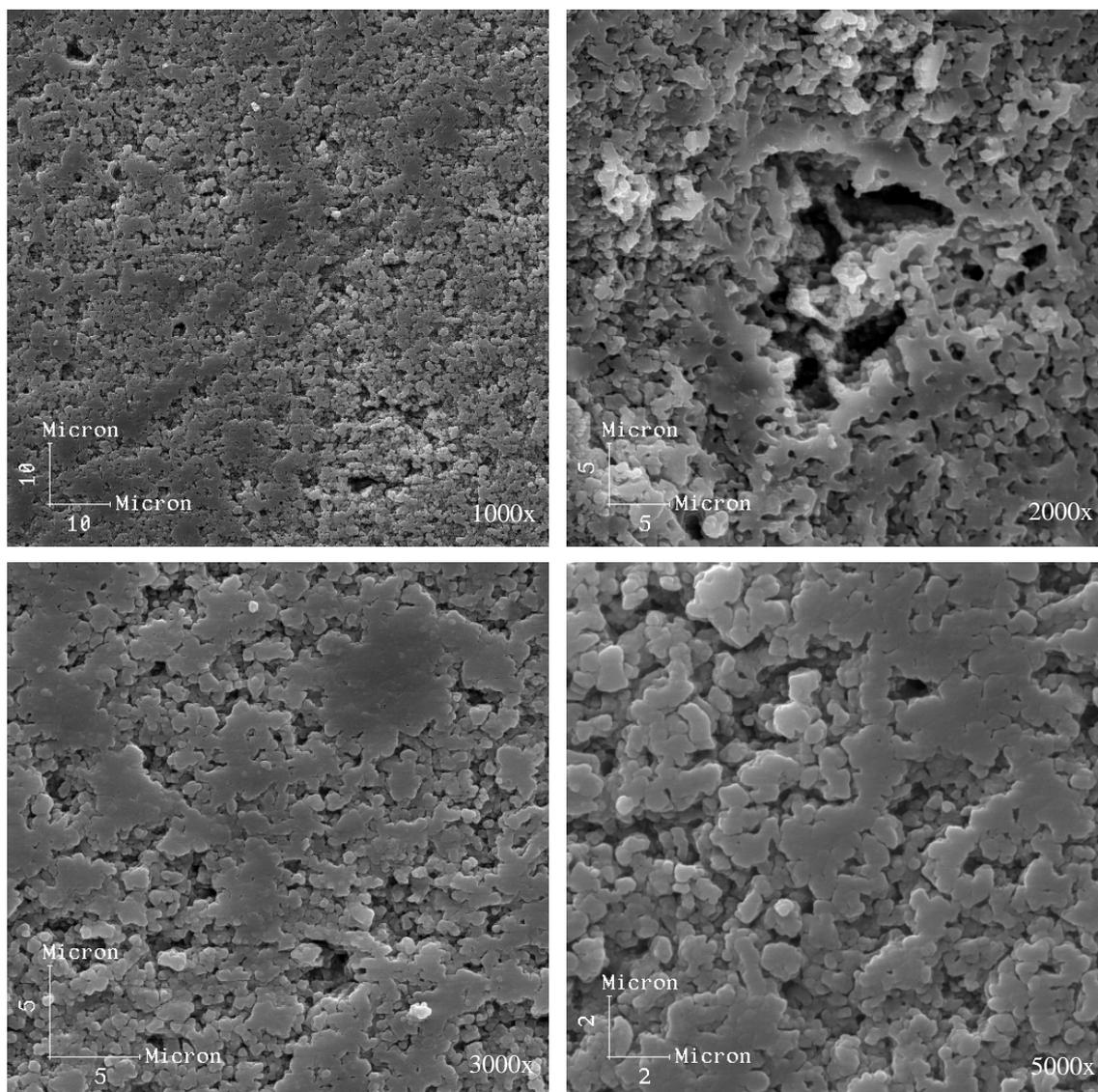


Figura 53 – Micrografias das composições que utilizaram PEG como ligante para o tamanho médio de grão ( $D_{50\%}$ ) de 0,6 $\mu$ m e prensagem isostática a 200MPa após a prensagem uniaxial a 60MPa nos aumentos de 1000x, 2000x, 3000x e 5000x.

### Composição utilizando AEROSIL + 30% Alumina

Com a adição da alumina à composição conseguimos reduzir a porosidade aparente à faixa dos valores dos filtros comerciais. A Tabela 18 apresenta os dados de porosidade aparente (Pa) e absorção de água (A) após a etapa de tratamento térmico descrita no item **3.3.5**.

Os dados apresentados na Tabela 18 foram calculados utilizando a média dos valores de porosidade aparente e absorção de água.

A Figura 54 apresenta algumas micrografias realizadas nos corpos de prova que utilizaram AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C como material de partida e alumina. Os corpos de prova utilizaram a prensagem uniaxial como método de conformação e foram sinterizados a 1350<sup>0</sup>C.

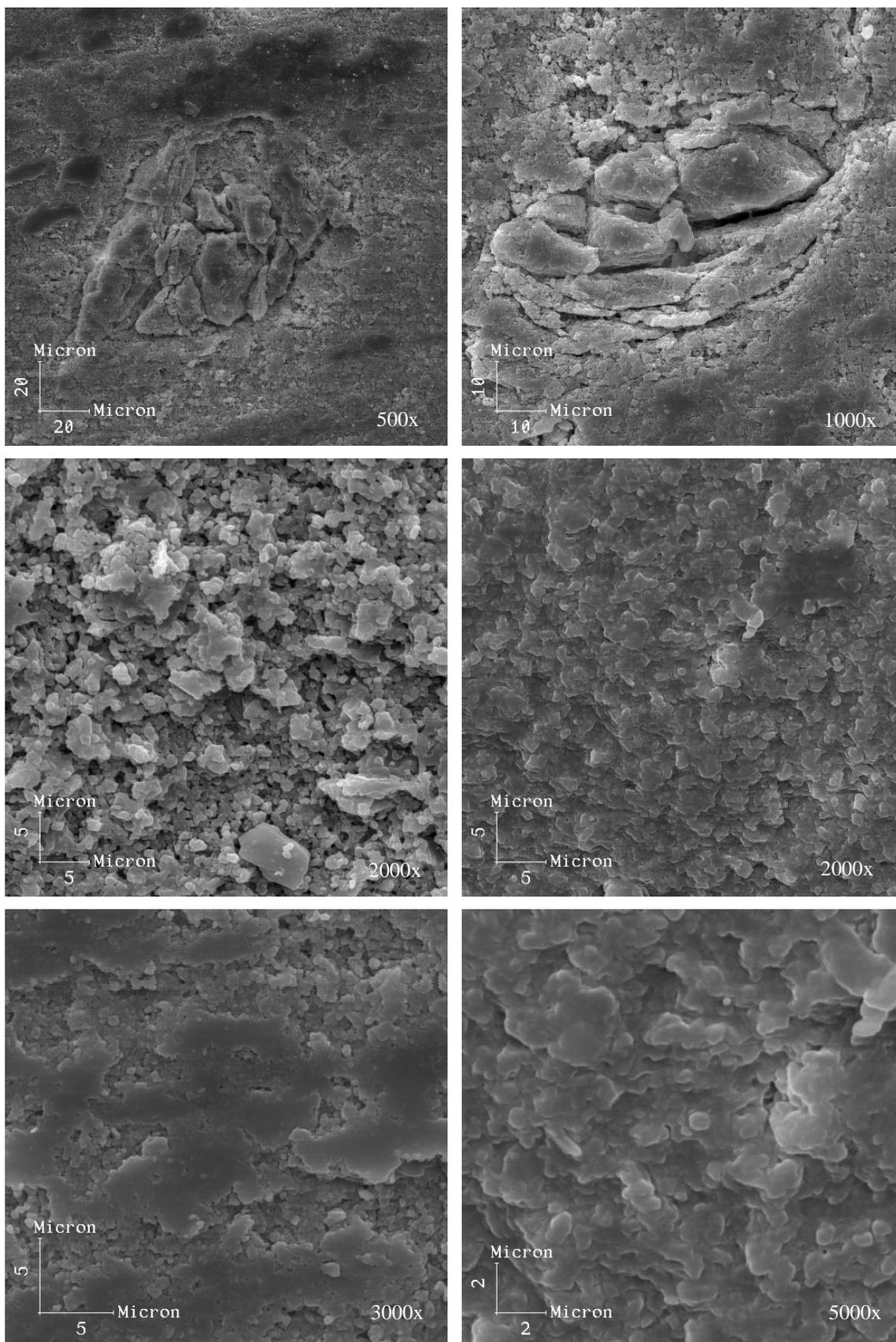


Figura 54 - Micrografias dos corpos que utilizaram composições de AEROSIL convertido a sílica com adição de 30% de Alumina, prensagem uniaxial a 60MPa e sinterização a 1350<sup>o</sup>C nos aumentos de 500x, 1000x, 2000x, 3000x e 5000x.

Tabela 18 - Resultados de porosidade aparente e absorção de água dos corpos de prova que utilizaram AEROSIL convertido + Alumina

Série	Composição	Material	$\phi_{50\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	Tensão (MPa)		Temperatura de Sinterização ( $^{\circ}\text{C}$ )	Porosidade Aparente(%)	Absorção Água (%)
				Uniaxial	Isostática			
4	1	AERO + Al	0,6	60	X	1350	35.01	20.69
				60	X	1400	37.52	23.30
				60	X	1450	37.04	22.76
				60	X	1500	32.11	18.53
				60	X	1525	18.78	9.02
				60	X	1550	0.34	0.13
				30	50	1350	34.20	19.89
				30	100	1350	32.67	18.59
				30	150	1350	31.33	17.54
				30	200	1350	29.72	16.40
				30	300	1350	29,16	16,11

A Figura 55 apresenta o gráfico de temperatura de sinterização x porosidade aparente. Os corpos de prova foram prensados a 60Mpa.

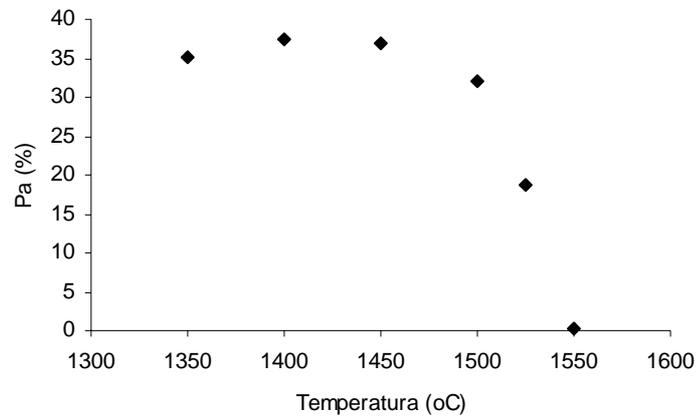


Figura 55 - Gráfico de Porosidade Aparente x Temperatura de Sinterização para as composições que utilizaram AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C + 30% de Alumina.

As Figuras 56, 57, 58, 59 e 60 apresentam as micrografias realizadas nos corpos de prova que utilizaram AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C como material de partida e 30% de alumina, prensagem uniaxial a 60MPa como método de conformação e sinterização a temperatura de 1400<sup>0</sup>C, 1450<sup>0</sup>C, 1500<sup>0</sup>C, 1525<sup>0</sup>C e 1550<sup>0</sup>C.

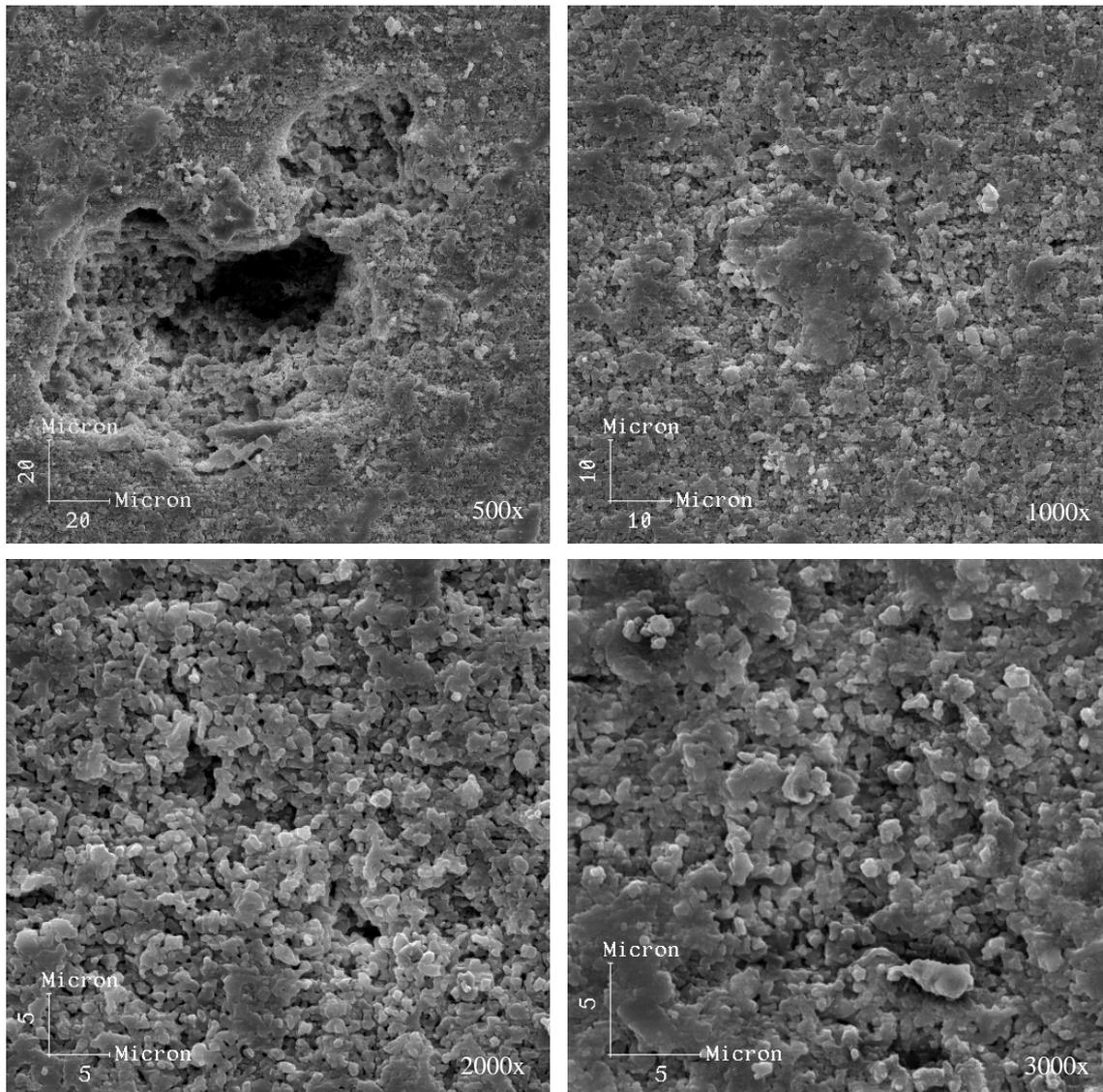


Figura 56 - Micrografias das composições que utilizaram AEROSIL convertido a sílica a  $1050^{\circ}\text{C}$  com adição de 30% de Alumina, sinterizadas a  $1400^{\circ}\text{C}$  nos aumentos de 500x, 1000x, 2000X e 3000x.

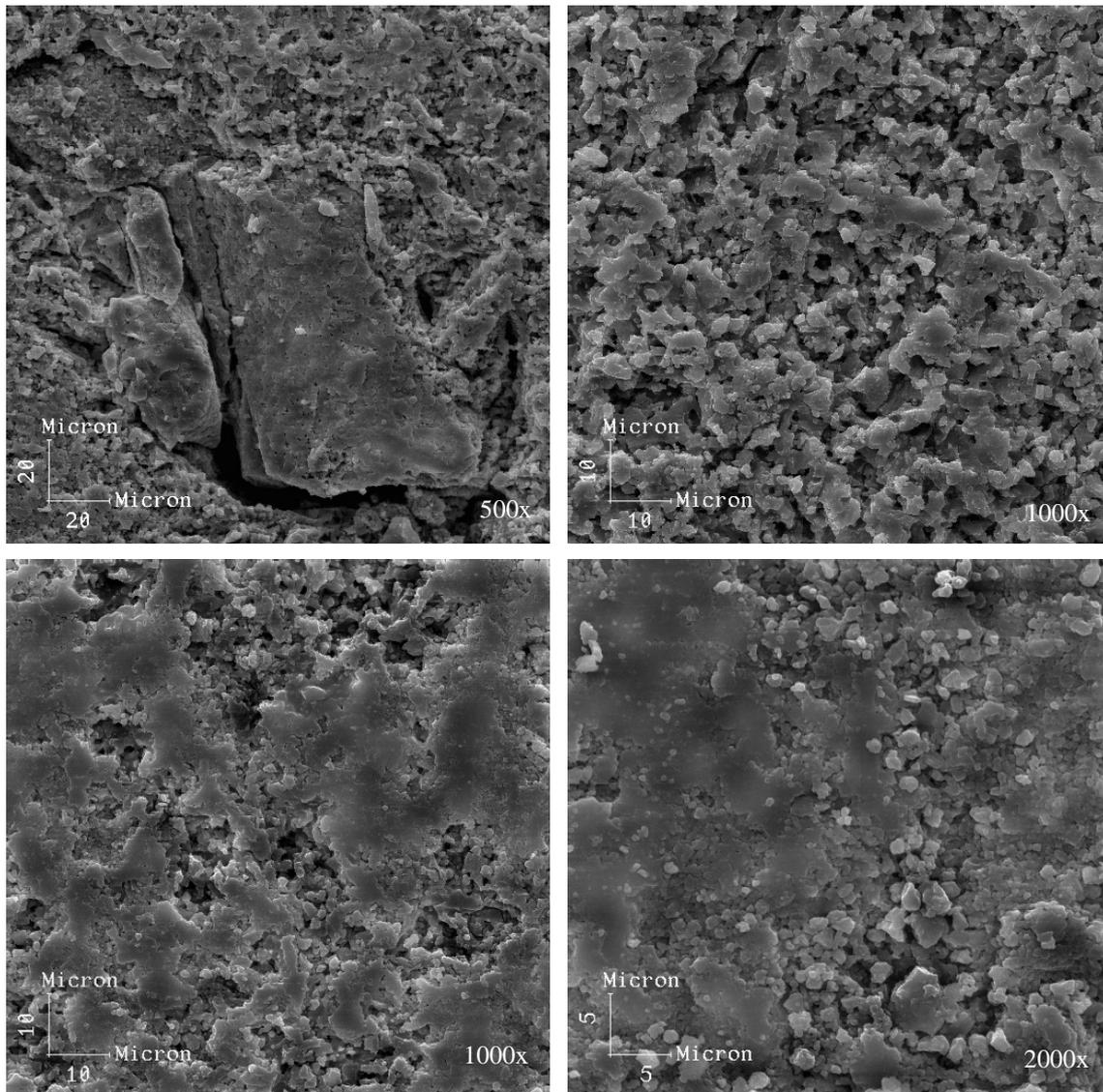


Figura 57 - Micrografias das composições que utilizaram AEROSIL convertido a sílica a 1050<sup>o</sup>C com adição de 30% de Alumina, sinterizadas a 1450<sup>o</sup>C nos aumentos de 500x, 1000x e 2000X.

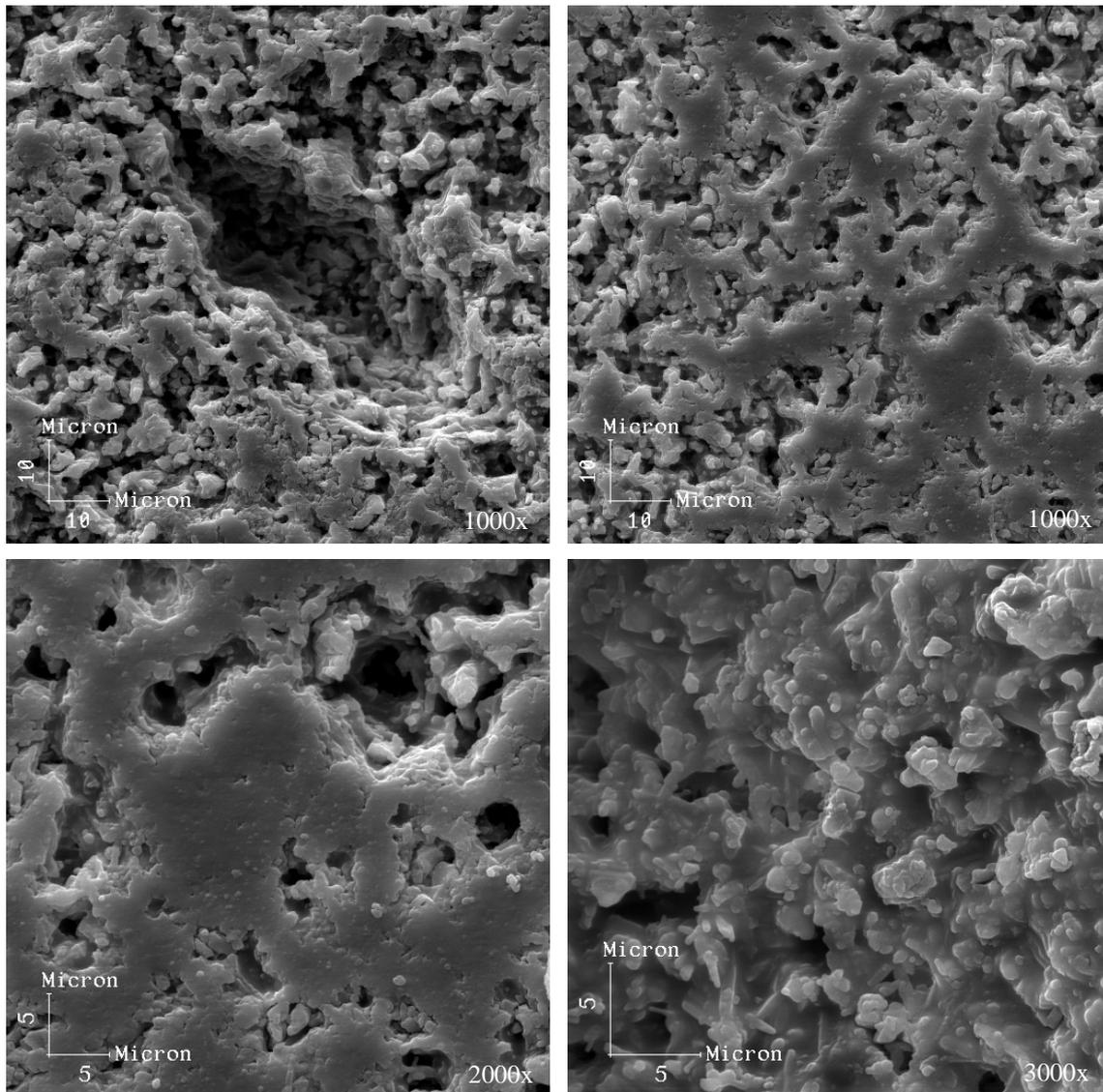


Figura 58 - Micrografias das composições que utilizaram AEROSIL convertido a sílica a  $1050^{\circ}\text{C}$  com adição de 30% de Alumina, sinterizadas a  $1500^{\circ}\text{C}$  nos aumentos de 1000x, 2000X e 3000x.

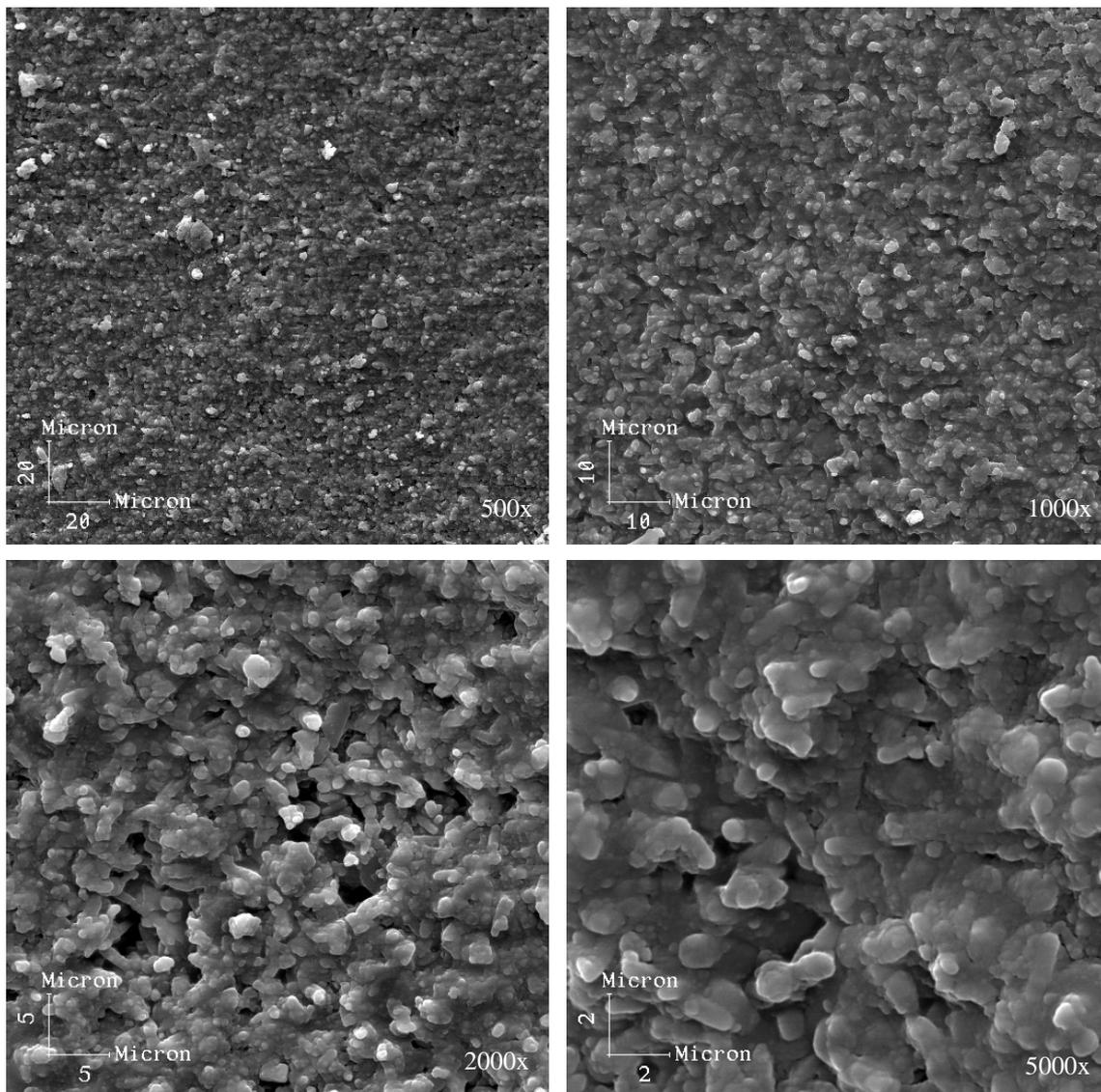


Figura 59 - Micrografias das composições que utilizaram AEROSIL convertido a sílica a  $1050^{\circ}\text{C}$  com adição de 30% de Alumina, sinterizadas a  $1525^{\circ}\text{C}$  nos aumentos de 500x, 1000x 2000X e 5000x.

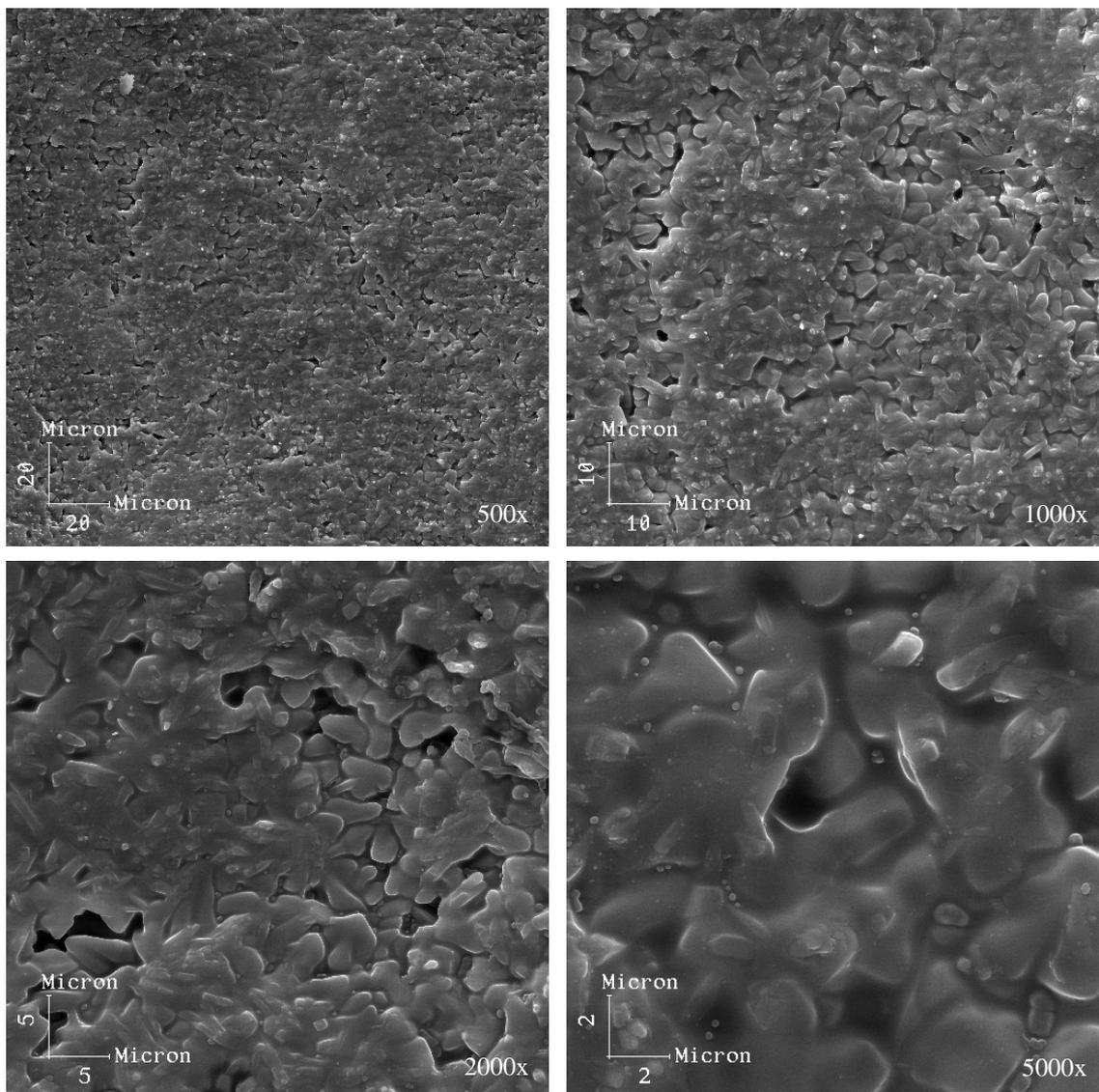


Figura 60 - Micrografias das composições que utilizaram AEROSIL convertido a sílica a  $1050^{\circ}\text{C}$  com adição de 30% de Alumina, sinterizadas a  $1550^{\circ}\text{C}$  nos aumentos de 500x, 1000x 2000X e 5000x.

A Figura 61 apresenta o gráfico de pressão de compactação isostática x porosidade aparente. Os corpos de prova foram sinterizados a temperatura de 1350<sup>o</sup>C.

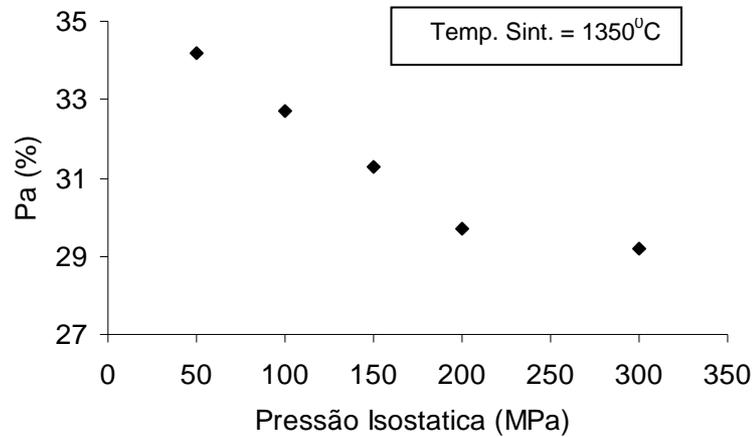


Figura 61 - Gráfico de Pressão de Porosidade Aparente (%)x Compactação Isostática (MPa) para as composições que utilizaram AEROSIL convertido a 1050<sup>o</sup>C e Alumina.

As micrografias do meio poroso produzido pelo método de conformação por prensagem uniaxial a 60MPa seguida de prensagem isostática a 200MPa para composições que utilizaram AEROSIL convertido a 1050<sup>o</sup>C e alumina estão apresentadas na Figura 62.

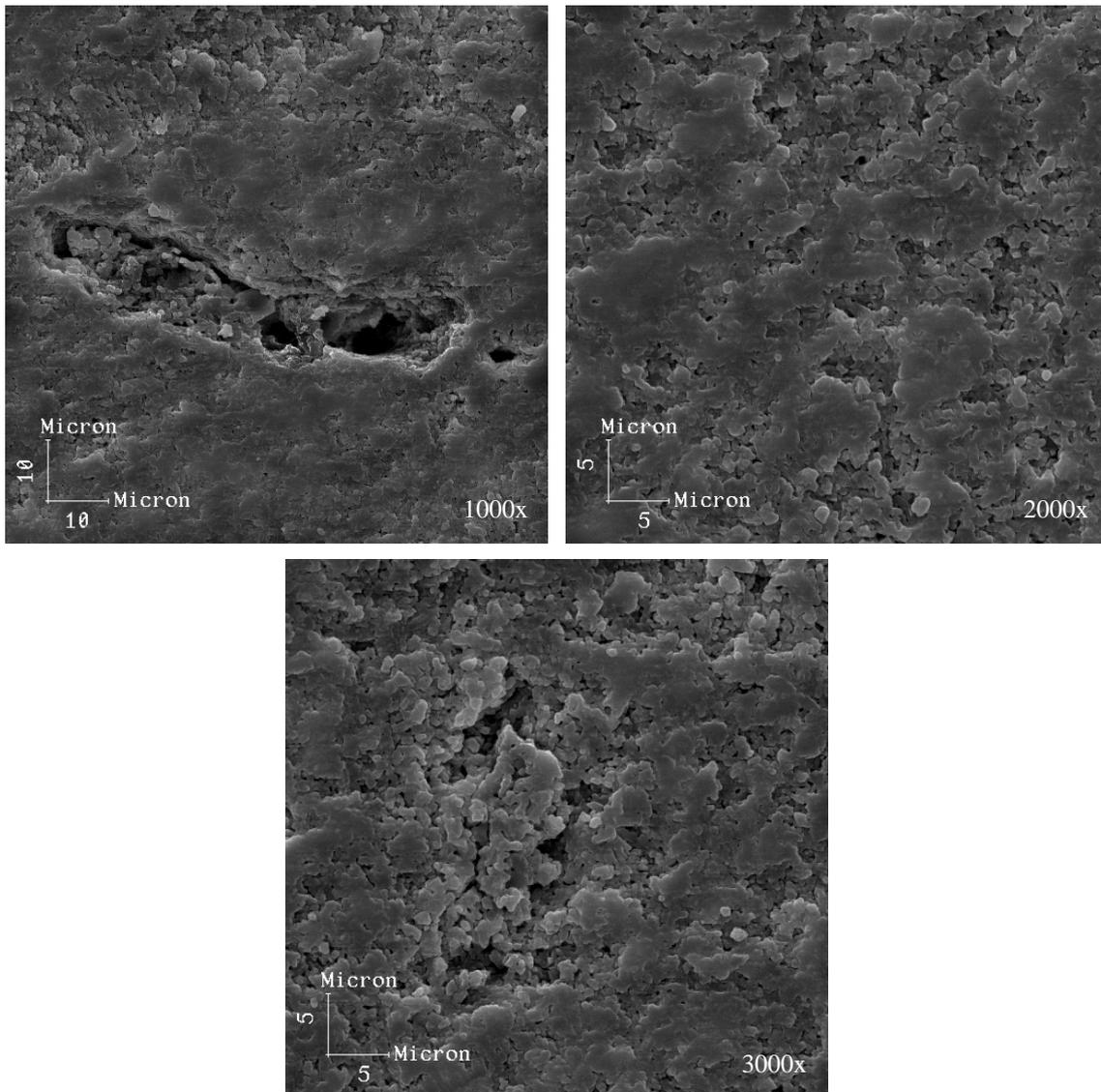


Figura 62 – Micrografias das composições que utilizaram PEG/PVA como ligante e prensagem isostática a 200MPa após a prensagem uniaxial a 60MPa nos aumentos de 1000x, 2000X e 3000x.

A Figura 63 apresenta uma comparação entre as curvas de pressão de compactação isostática x porosidade aparente para as composições que utilizaram somente AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C e para as composições que utilizaram AEROSIL convertido a 1050<sup>0</sup>C + 30% de Alumina. Os corpos de prova foram sinterizados a temperatura de 1350<sup>0</sup>C.

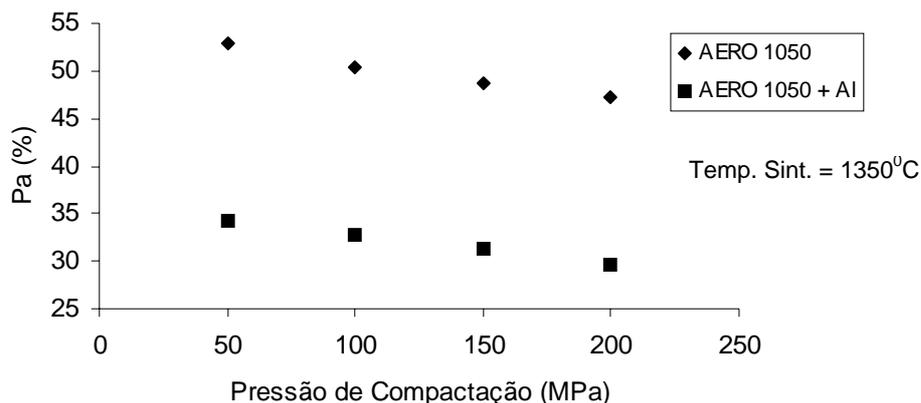


Figura 63 - Gráfico de porosidade aparente x pressão de compactação isostática para as composições que utilizaram somente AEROSIL convertido a 1050°C e para as que utilizaram AEROSIL convertido a 1050°C + 30% de Alumina.

#### 4.6.2. Difração de Raios X

Neste capítulo serão apresentados os difratogramas e as fases cristalinas desenvolvidas nos corpos de prova sinterizados das duas composições utilizadas.

##### Composição utilizando somente AEROSIL como Material de Partida

Observaram-se basicamente duas fases cristalinas: (i)  $\alpha$ -cristobalita, (ii) traços  $\alpha$ -quartzo, para os corpos de prova sinterizados a temperatura de 1350°C e 1550°C, que utilizaram somente AEROSIL (convertido a 1050°C) como material de partida, independentemente das outras variáveis adotadas no processo.

As difrações apresentadas na Figura 64 nos permitem comparar os estabilizantes da fase cristobalita utilizados. Eles representam corpos de prova sinterizados. As análises de difração de raios X foram realizadas utilizando 1count/s e 2 counts/s para os difratogramas do CaO e do  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  respectivamente. Os cromatogramas individuais das análises estão apresentados no anexo 1.

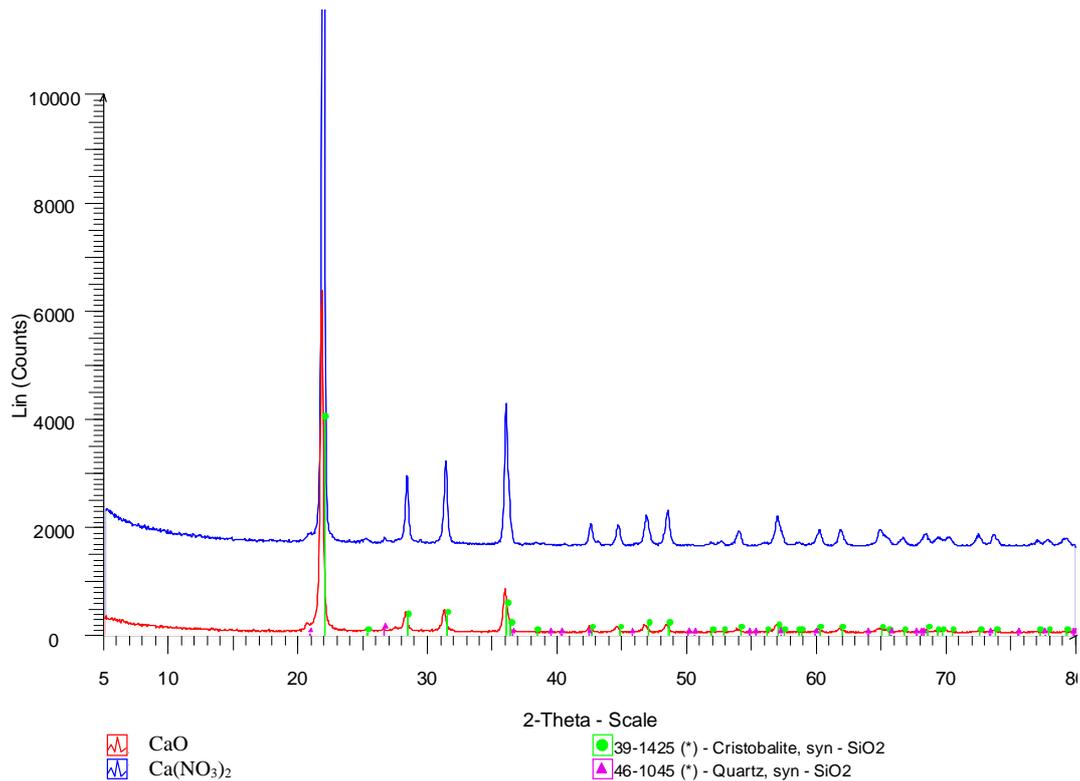


Figura 64 – Difração de raios X dos corpos de prova sinterizados a 1350<sup>0</sup>C que utilizaram CaO e Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como estabilizantes de fase.

As difrações apresentadas na Figura 65 nos permite comparar as fases cristalinas desenvolvidas nos corpos de prova sinterizados a 1350<sup>0</sup>C e 1550<sup>0</sup>C. As análises de difração de raios X foram realizadas utilizando 1count/s e 2 counts/s para os difratogramas dos corpos de prova sinterizados a 1550<sup>0</sup>C e 1350<sup>0</sup>C respectivamente. Os difratogramas individuais das análises estão apresentados no Anexo 1.

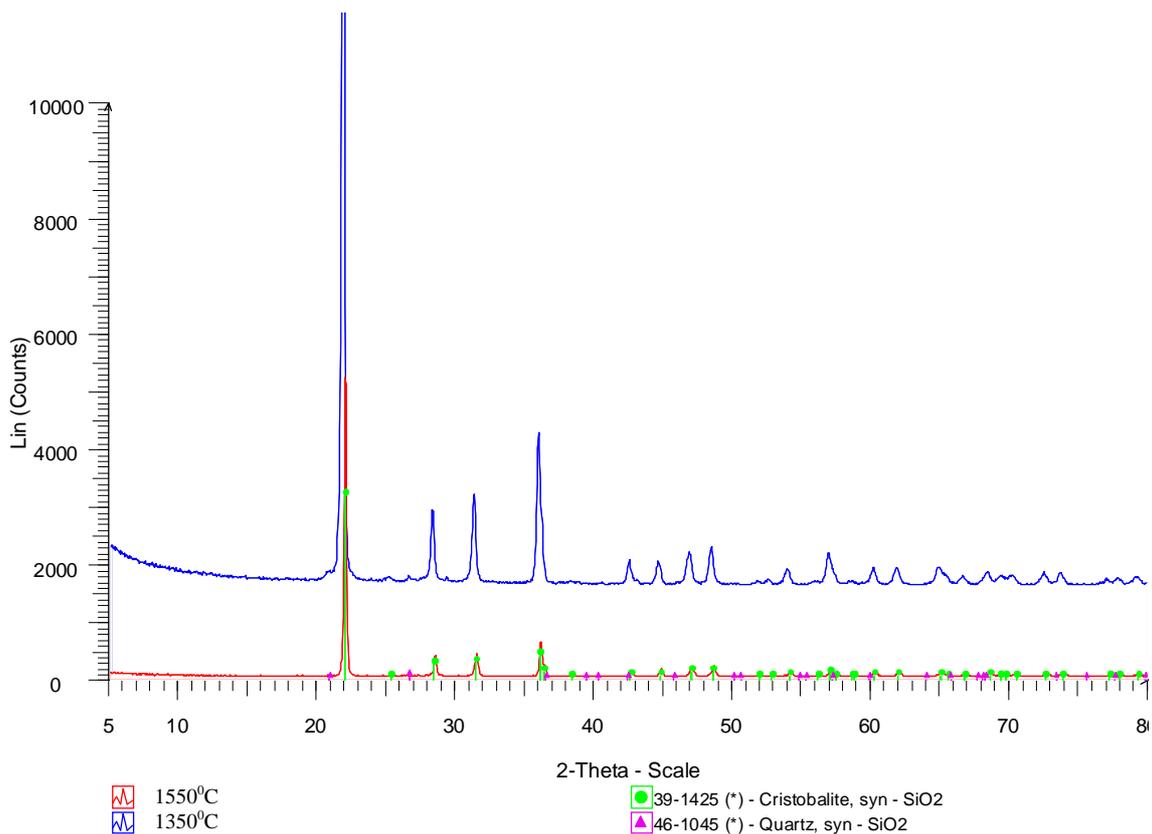


Figura 65 – Difração de raios X dos corpos de prova sinterizados a 1350<sup>o</sup>C e 1550<sup>o</sup>C

Percebe-se que mesmo com um aumento de 200<sup>o</sup>C na temperatura de sinterização não há mudança de fase no sistema.

### Composição utilizando AEROSIL + 30% Alumina

Foram observadas basicamente três estruturas cristalinas nos corpos de prova que utilizaram o processamento proposto nesta tese e a composição em questão:  $\alpha$ -cristobalita, corundum (alumina) e mulita.

Os difratogramas apresentados na Figura 66 nos permitem avaliar evolução das fases cristalinas nos corpos de prova sinterizados nas temperaturas 1350<sup>o</sup>C, 1400<sup>o</sup>C, 1450<sup>o</sup>C, 1500<sup>o</sup>C, 1525<sup>o</sup>C e 1550<sup>o</sup>C. As análises de difração de Raios X foram realizadas utilizando 1count/s para todos os difratogramas. Os cromatogramas individuais das análises estão apresentados no Anexo1.

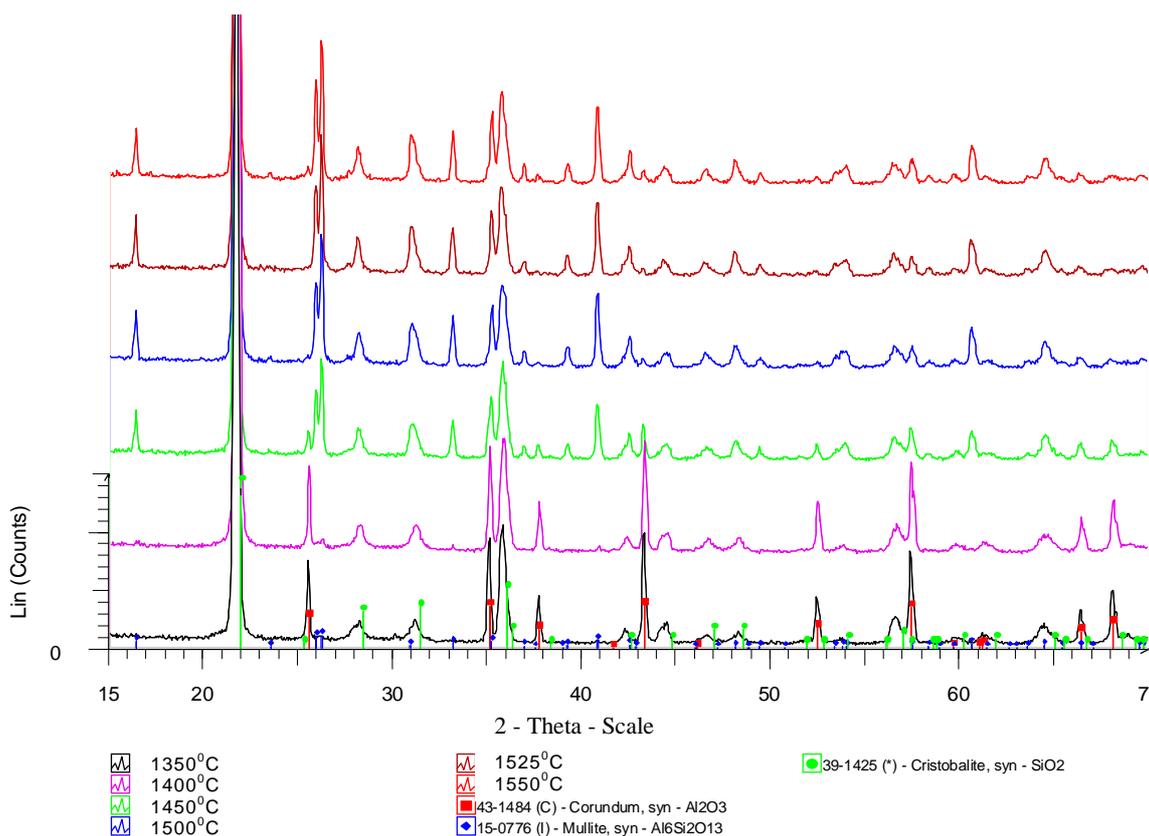


Figura 66 – Difração de raios X dos corpos de prova sinterizados a 1350<sup>o</sup>C, 1400<sup>o</sup>C, 1450<sup>o</sup>C, 1500<sup>o</sup>C, 1525<sup>o</sup>C e 1550<sup>o</sup>C

#### 4.6.3. Porosimetria de Mercúrio

A distribuição de poros, após a etapa de sinterização, foi avaliada através dos gráficos de  $dV/dP$  x diâmetro dos poros e de fração de números de poros x diâmetro dos poros das análise de porosimetria de mercúrio para se avaliar a porcentagem existente de poros em faixas determinadas de diâmetro de poros.

Neste capítulo serão apresentados os resultados de três avaliações utilizando o sistema  $Al_2O_3/SiO_2$ : (i) o efeito dos métodos de prensagem sobre distribuição de poros do material; (ii) o efeito da pressão utilizada na prensagem isostática sobre distribuição de poros do material; (iii) o efeito da temperatura sobre a porosimetria em prensagem uniaxial.

### Efeito dos métodos de prensagem sobre a distribuição de poros do material

Nesta etapa visou-se estudar como a distribuição de poros se comporta, após a etapa de sinterização, em função aos dois métodos de conformação empregados: (i) compactação uniaxial utilizando pressões de 60MPa e (ii) compactação uniaxial utilizando pressões de 30MPa seguida de compactação isostática utilizando pressões de 50MPa. Os resultados apresentados representam corpos de prova que foram sinterizados a 1350°C.

A Figura 67 apresenta os perfis de distribuição de diâmetro de poros para os dois métodos de conformação utilizados.

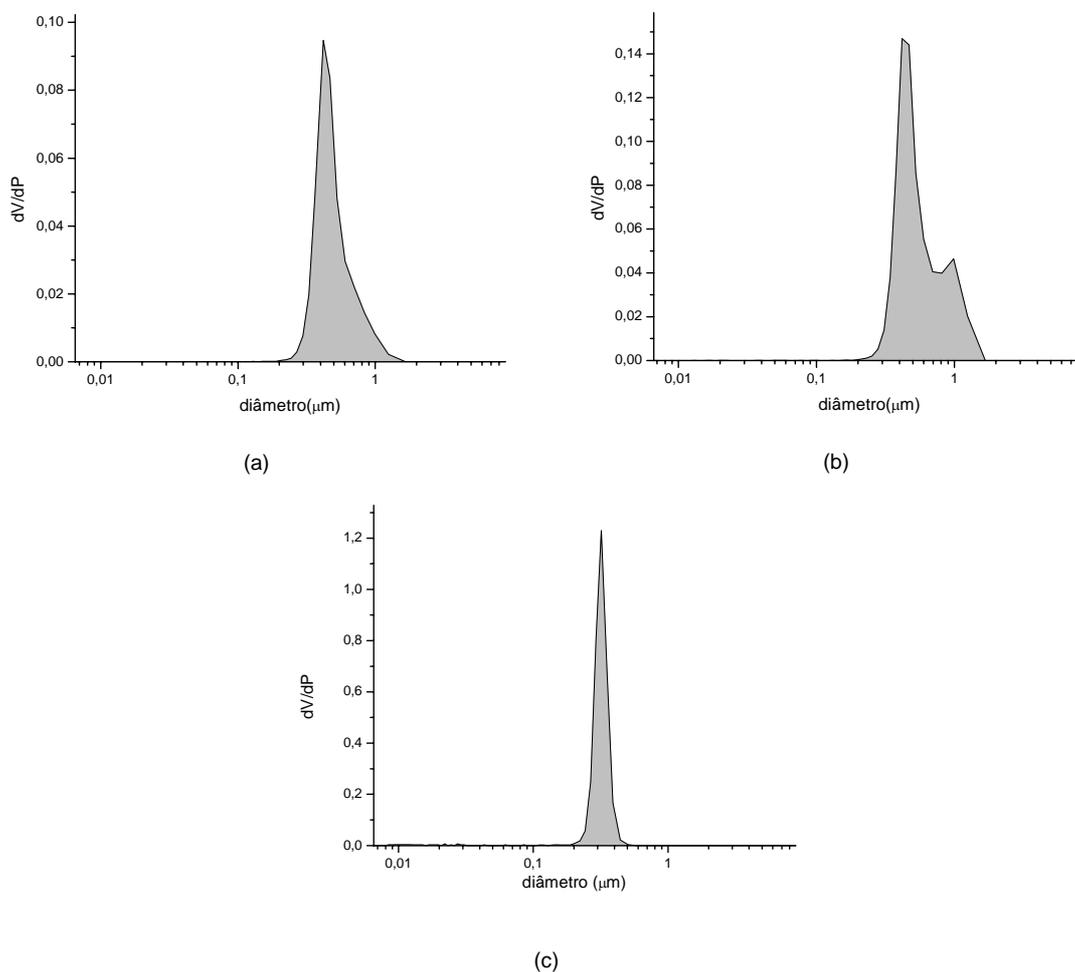


Figura 67 - Gráfico de  $dV/dP$  x diâmetro de poros para corpos de prova que utilizaram (a,b) prensagem uniaxial utilizando pressão de 60MPa; (c) prensagem uniaxial utilizando pressão de 30MPa seguida de prensagem isostática utilizando pressão de 50MPa como método de conformação

Podemos perceber claramente, através dos gráficos da Figura 67 (a) e (b) duas funções de distribuição de tamanhos de poros ao se utilizar a prensagem uniaxial, o que nos indica a grande variabilidade desse método.

Através da integração dos gráficos de fração de números de poros x diâmetro dos poros, obtivemos o percentual de poros em faixas definidas de diâmetro de poros. Os resultados apresentados na Tabela 19 correspondem, respectivamente, aos corpos de prova apresentados na Figura 67 (a) e (b) que serão identificados como prensagem A e prensagem B. A média dos valores das prensagens uniaxiais realizadas será identificada como  $PU_M$  e a média dos valores das prensagens uniaxial + isostática será identificada como  $PU+I_M$ .

Tabela 19 - Porcentagem de poros compreendidos nas faixas de diâmetros de poros especificadas na tabela para os dois métodos de conformação em questão

Método de conformação		% de poros nas faixas de diâmetro de poros			
		> 1 $\mu$ m	1.0- 0.1 $\mu$ m	0.1- 0.01 $\mu$ m	< 0.01 $\mu$ m
Prensagem Uniaxial	Prensagem A	0,7	88,7	6,4	4,2
	Prensagem B	3,3	71,3	15,9	9,5
	$PU_M$	1,1	83,2	9,4	6,3
$PU+I_M$		0	86,2	9,8	4,0

$PU_M$ : média dos valores da prensagem uniaxial

$PU+I_M$ : média dos valores da prensagem uniaxial + isostática

Através da Tabela 19 podemos comprovar numericamente a variabilidade da distribuição de poros quando utilizamos a prensagem uniaxial. A maior variação observada está relacionada com a faixa de diâmetro de poros maiores que 1,0 $\mu$ m, que tem influência direta nas propriedades do produto final.

Ao compararmos a média dos valores obtidos na prensagem uniaxial com a média dos valores obtidos na prensagem isostática, podemos comprovar o que já havíamos observado através do tratamento gráfico, isto é, conseguimos eliminar os poros com diâmetro maior que 1,0  $\mu$ m, restringindo a faixa de diâmetro de poros.

Efeito da pressão utilizada na prensagem isostática sobre distribuição de poros do material

Nesta etapa serão apresentados os gráficos de  $dV/dP$  x diâmetro dos poros (Figura 68) para um grupo de experimentos que visou estudar como a distribuição de poros se comporta, após a etapa de sinterização, em função das diferentes pressões isostáticas aplicadas na etapa de compactação. Os resultados apresentados representam corpos de prova que foram sinterizados a 1350°C.

Através da integração dos gráficos de fração de números de poros x diâmetro dos poros, obtivemos o percentual de poros em faixas definidas de diâmetro de poros. Os resultados estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Porcentagem de poros compreendidos nas faixas de diâmetros de poros especificadas na tabela para as diferentes pressões isostáticas aplicadas à etapa de conformação

Pressão Isostática (MPa)	Pa (%)	% de poros nas faixas de diâmetro de poros			
		> 1 $\mu$ m	1.0- 0.1 $\mu$ m	0.1- 0.01 $\mu$ m	< 0.01 $\mu$ m
50	34,20	0,0	86,2	9,8	4,0
100	32,67	0,0	83,5	8,5	8,0
150	31,33	0,0	76,7	12,8	10,5
200	29,72	0,0	84,5	7,8	7,7
300	29,16	0,0	71,5	14,0	14,5

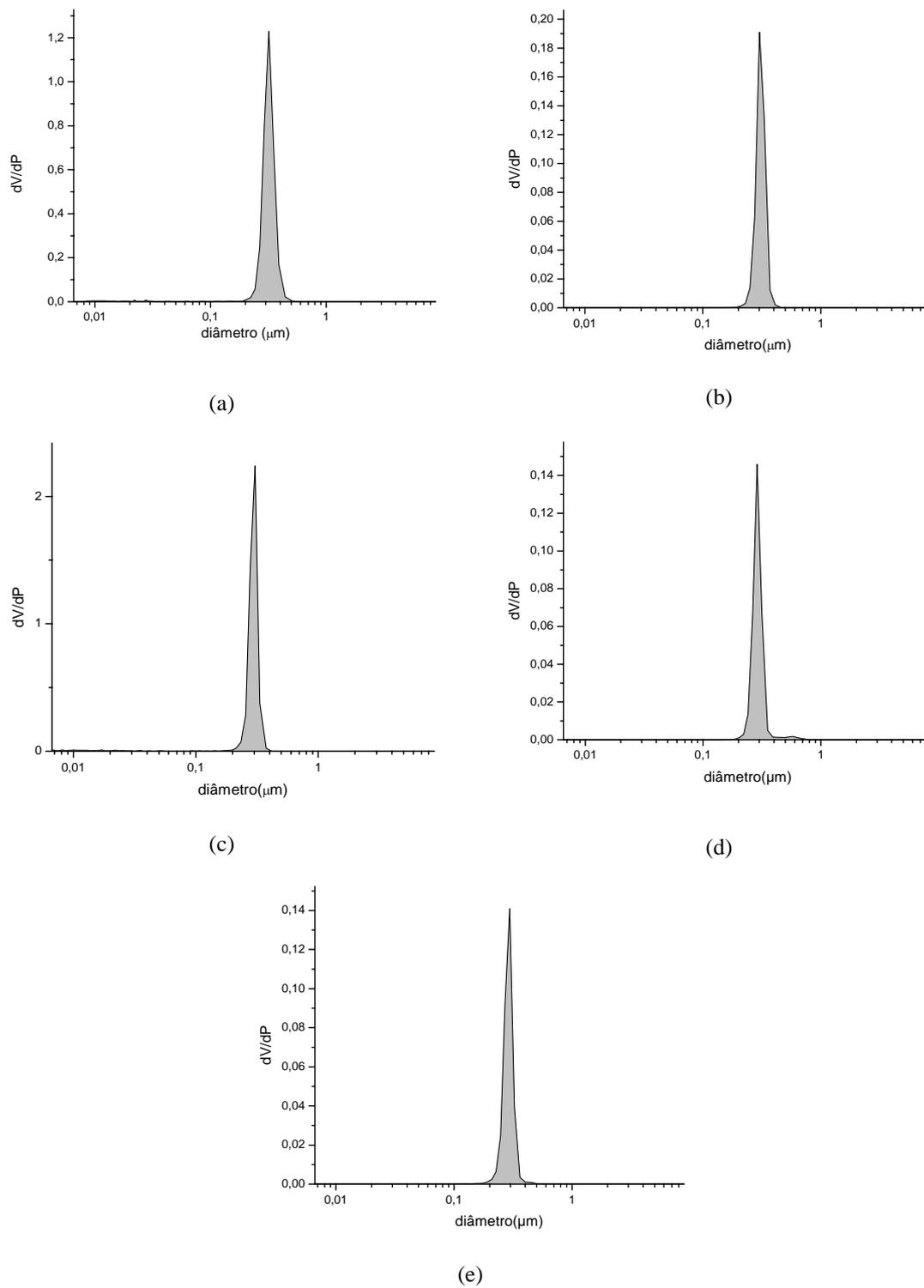


Figura 68 - Gráfico de  $dV/dP$  x diâmetro de poros para corpos de prova que utilizaram como método de conformação a prensagem uniaxial (pressão:30MPa) seguida de prensagem isostática, utilizando pressões de (a) 50 MPa, (b) 100MPa, (c) 150 MPa, (d) 200 MPa, (e) 300 MPa

Em relação ao valor da pressão isostática adotada na etapa de conformação, não foram observadas grandes alterações na distribuição de diâmetro de poros. Com o aumento da pressão isostática nota-se uma pequena variação na distribuição de diâmetro de poros, não muito visível através dos gráficos da Figura 68, mas mais perceptível através dos valores apresentados na Tabela 20, onde podemos comprovar que conseguimos eliminar todos os poros com diâmetros maiores que  $1,0\ \mu\text{m}$  utilizando todas as pressões isostáticas adotadas.

#### Efeito da temperatura de sinterização sobre distribuição de poros do material utilizando a prensagem uniaxial

Para finalizar os estudos de distribuição de diâmetro de poros avaliou-se como a distribuição de poros se comporta, após a etapa de sinterização, em função das diferentes temperaturas de sinterização empregadas nesta tese. O método de conformação utilizado foi a prensagem uniaxial utilizando pressão de 60MPa.

A Figura 69 apresenta os perfis de distribuição de poros nas temperaturas de sinterização de (a)  $1350^{\circ}\text{C}$ , (b)  $1400^{\circ}\text{C}$ , (c)  $1450^{\circ}\text{C}$ , (d)  $1500^{\circ}\text{C}$ , (e)  $1525^{\circ}\text{C}$  e (f)  $1550^{\circ}\text{C}$ .

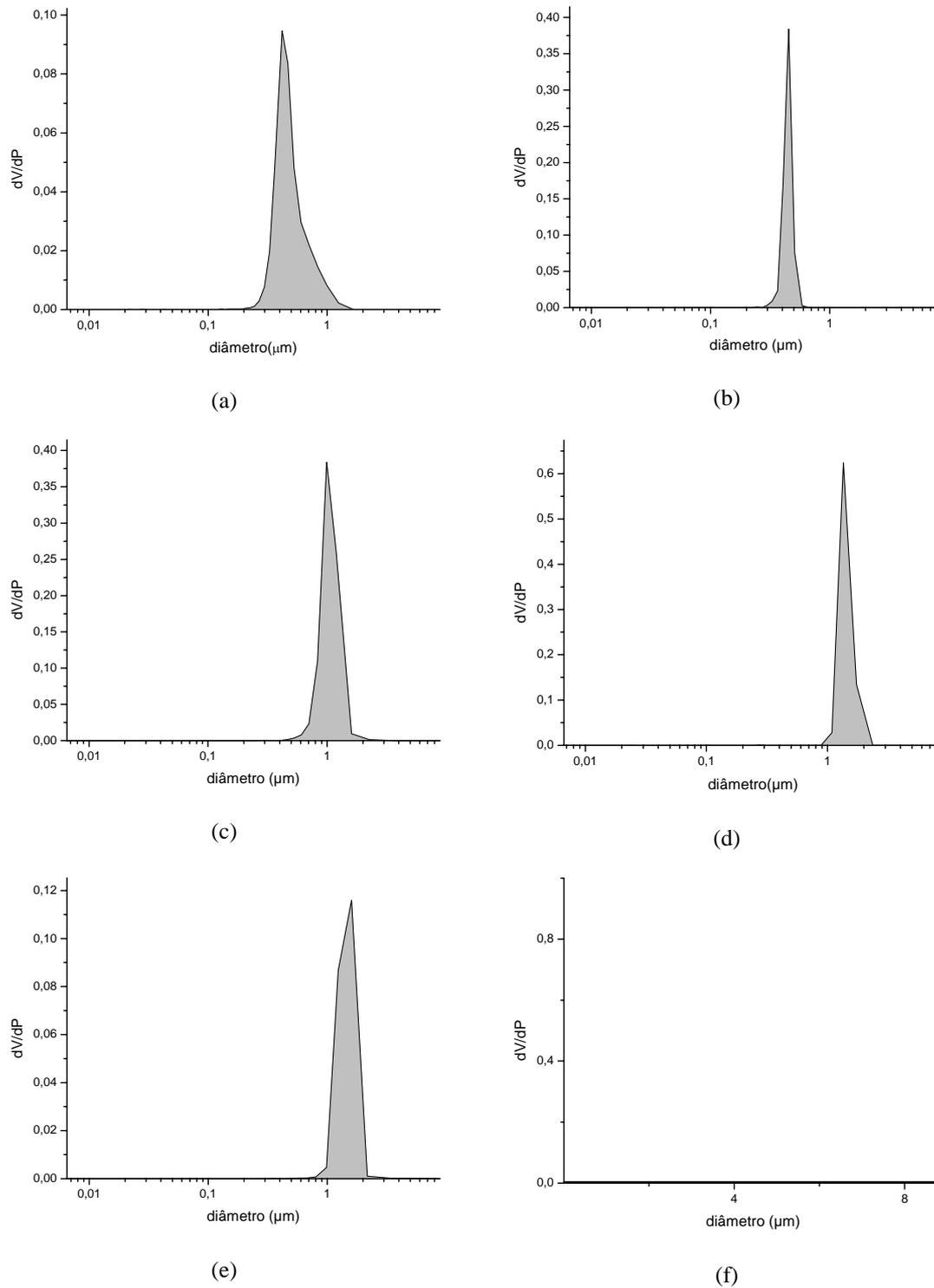


Figura 69 - Gráfico de diâmetro de poros x  $dV/dP$  para corpos de prova que utilizaram como temperatura de sinterização (a) 1350°C, (b) 1400°C, (c) 1450°C, (d) 1500°C, (e) 1525°C, (f) 1550°C

Através da integração dos gráficos de fração de números de poros x diâmetro dos poros, obtivemos o percentual de poros em faixas definidas de diâmetro de poros. Os valores médios desses percentuais de poros estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Porcentagem de poros compreendidos nas faixas de diâmetros de poros especificadas na tabela para as diferentes temperaturas de sinterização

Temperatura Sinterização (°C)	Pa (%)	% de poros nas faixas de diâmetro de poros			
		> 1µm	1.0- 0.1µm	0.1- 0.01µm	< 0.01µm
1350	35.01	1.1	83.2	9.4	6.3
1400	37.52	0.0	92.1	6.6	1.3
1450	37.04	43.5	45.3	7.7	3.5
1500	32.11	87.5	1.7	8.2	2.6
1525	18.78	97.6	2.4	0.0	0.0
1550	0.34	0.0	0.0	0.0	0.0

Podemos observar uma tendência na redução do percentual dos poros de maior diâmetro, o que acarreta um aumento no percentual dos poros menores quando aumentamos a temperatura de 1350°C a 1400°C – densificação do material. Com o aumento de mais 50°C na temperatura de sinterização, suficiente para o desenvolvimento da fase cristalina da mulita, há o aparecimento de um grande percentual de poros com diâmetro maior que 1µm. Quanto maior a quantidade de mulita formada, maior é a quantidade de poros com diâmetro maior que 1µm evidenciados. Esse aumento na percentagem de poros maiores pode ser observado até a temperatura de sinterização de 1525°C. Aumentando-se mais 50°C, temos praticamente a densificação total do material, deixando o compacto livre de poros.

#### 4.6.4. Permeabilidade a Gás

Os dados de permeabilidade a gás foram obtidos conforme o método descrito no item 3.2.1 desta tese.

Não foram realizados ensaios de permeabilidade nos corpos de prova que utilizaram somente AEROSIL convertido como material de partida pois todos apresentavam fissuras, delaminações e outros problemas que influenciariam no resultado final do ensaio.

### Composição utilizando AEROSIL + 30% Alumina

Os resultados de permeabilidade não devem ser analisados isoladamente. A permeabilidade é uma função delicada que está ligada com a porosidade, a distribuição de poros, as fases cristalinas formadas e de suas microestruturas.

A Tabela 22 faz uma correlação dos fatores descritos acima, que podem influenciar na permeabilidade, para cada temperatura de sinterização.

Os valores de porosidade aparente, dos percentuais de poros distribuídos nas faixas de diâmetro de poros apresentadas e os valores de permeabilidade correspondem aos valores médios das análises.

Tabela 22 – Correlação entre Porosidade, Fases Cristalinas, Porosimetria de Hg e Permeabilidade

Temp. Sint (°C)	Compactação (MPa)		PA (%)	Fases Cristalinas	Porosimetria de Hg % de poros nas faixas de diâmetro de poros				Permeabilidade* (mD)
	Uni.	Isos.			> 1µm	1.0- 0.1µm	0.1- 0.01µm	< 0.01µm	
1350	60	X	35,0	α-crist./cor.	1,1	83,2	9,4	6,3	1,58
1400	60	X	37,5	α-crist./cor.	0,0	92,1	6,6	1,3	2,16
1450	60	X	37,0	α-crist./cor./mul.	43,5	45,3	7,7	3,5	12,0
1500	60	X	32,1	α-crist./mul.	87,5	1,7	8,2	2,6	13,0
1525	60	X	4,3	α-crist./mul.	97,6	2,4	0,0	0,0	4,6
1550	60	X	0,3	α-crist./mul.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3
1350	30	300	29,2	α-crist./cor.	0,0	71,5	14,0	14,5	0,59

Temp. Sint. - Temperatura de Sinterização

Uni – Uniaxial

Isos – Isostática

PA - porosidade aparente

α-crist. - α-cristobalita

cor. – corundum

mul. – mulita

\* medida a uma vazão de 0.005 NL/min. e a uma pressão de 2000mbar

## 5. Discussão de Resultados

A escolha da fonte de sílica utilizada levou em consideração a pureza, a facilidade de compra no mercado e o desafio de se estudar o processamento de um material pouco avaliado. Deve-se salientar portanto que não foi encontrada muita literatura existente e disponível.

### 5.1. Avaliação da temperatura de queima do AEROSIL

O AEROSIL pode ser representado através da estrutura Si-O-OH. Para realizarmos sua conversão a sílica,  $\text{SiO}_{x=2}$ , utilizamos aquecimento. Foram testadas três temperaturas de queima:  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$  e  $1050^{\circ}\text{C}$ .

Devido a alta área superficial do AEROSIL, encontrou-se um grande problema na etapa de conversão. Grandes volumes de AEROSIL representam quantidades em massa muito pequenas. Em virtude dessa característica e do tamanho do forno, não conseguiríamos acumular uma quantidade necessária de material convertido para os estudos em um tempo razoável. Para tentar resolver esse problema teríamos que reduzir sua área superficial, conseguindo assim diminuir o volume a ser queimado por batelada.

A redução da área superficial foi conseguida através da adição de etanol, que quando adicionado ao AEROSIL forma um gel, reduzindo seu volume.

Verificou-se que o AEROSIL (Si-O-OH) não se dispersa bem em água ou etanol. Percebeu-se também que os materiais resultantes dos tratamentos térmicos a  $900^{\circ}\text{C}$  e  $1000^{\circ}\text{C}$  também não apresentavam boa dispersão nos meios avaliados. Essa característica nos dá um indício de que as temperaturas  $900^{\circ}\text{C}$  e  $1000^{\circ}\text{C}$  podem não ter sido suficiente para se obter um bom rendimento na conversão do AEROSIL, resultando assim em uma fração volumétrica de Si-O-OH muito maior que a fração volumétrica de  $\text{SiO}_2$ , prejudicando a dispersão do material e sua moagem.

É possível que com o aumento da temperatura utilizada na conversão do AEROSIL, o rendimento da conversão também aumente. Como não obtivemos problemas de dispersão ao utilizarmos a temperatura de  $1050^{\circ}\text{C}$ , é provável que a essa temperatura, a fração volumétrica de  $\text{SiO}_2$  seja maior ou igual a fração volumétrica de Si-O-OH, minimizando os problemas evidenciados nas conversões que utilizaram as temperaturas de  $900^{\circ}\text{C}$  e  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Uma outra diferença foi observada no material resultante do tratamento térmico que utilizou as temperaturas de  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$  e  $1050^{\circ}\text{C}$ . Adotando

900<sup>o</sup>C e 1000<sup>o</sup>C obteve-se um material solto, de fácil desaglomeração. Utilizando a temperatura de 1050<sup>o</sup>C, o material resultante apresentava-se sob a forma de agregados bastante duros, necessitando ser cominuído em uma etapa anterior a etapa de moagem mais agressiva, utilizando-se para isso a etapa de moagem em moinho de bolas descrita no item **3.3.2**.

É provável que os agregados observados e evidenciados através das micrografias eletrônicas dispostas na Figura 37 tenham se formado através da ligação de algumas partículas, caracterizando assim uma pré-sinterização do material. Esse processo pode ter sido facilitado pela alta área superficial do AEROSIL, já que a força motriz do processo de sinterização é a redução da área superficial e diminuição da energia livre superficial.

Através da técnica de microscopia eletrônica da varredura não foi possível diferenciar a morfologia do AEROSIL convertido nas três temperaturas utilizadas. Em todas as micrografias foram observados agregados com o mesmo perfil da Figura 37. Não esperávamos encontrar esse perfil no material resultante da conversão a 900<sup>o</sup>C e 1000<sup>o</sup>C, já que estes se apresentavam solto, fino e de fácil desaglomeração.

## **5.2 - Avaliação das etapas de moagens**

Visando-se obter uma distribuição de tamanho de partículas adequada para o processamento e manufatura dos meios porosos, parâmetros de moagem tais como tempos e velocidades de moagem, agentes dispersantes, ajuste de pH, percentagem de sólidos, meios moedores e tipos de moinhos foram variados.

Não foi necessária esta etapa de moagem para a alumina pois ela já é comercializada em um tamanho de partícula adequado para o processamento dos meios porosos estudados nesta pesquisa.

A moagem do material resultante da conversão do AEROSIL nas três temperaturas foi avaliada através do resultado das análises granulométricas das alíquotas retiradas durante as moagens. Não se obteve bons resultados de redução do tamanho de partícula utilizando o material convertido a 900<sup>o</sup>C e 1000<sup>o</sup>C (apresentados na Tabela 15 do item **4.2**).

Quando as partículas de AEROSIL são postas em água elas não ficam isoladas, mas combinadas para formar agregados estáveis, que por sua vez formam aglomerados. Assim, o AEROSIL não se dispersa bem em água [24, 25]. Esses aglomerados podem ser quebrados sujeitando o sistema a uma

tensão mecânica, mas como a sílica fumada tem uma alta afinidade pela água e é completamente molhada por ela, adsorvendo quantidades de água consideráveis, os agregados não são destruídos [24]. O impacto da colisão desse material agregado com os meios de moagem pode ter apenas destruído os aglomerados, não reduzindo o tamanho das partículas.

É provável que os resultados ruins das análises granulométricas realizadas após a moagem do AEROSIL convertido a 900°C e 1000°C sejam em função da má dispersão do material, já que nessas temperaturas de conversão ainda tenhamos uma fração volumétrica grande de AEROSIL.

Devido a essa má dispersão, escolheu-se trabalhar com o material convertido a 1050°C, mesmo sendo ele um material mais duro e agregado, necessitando ainda da etapa de moagem em moinho de bolas.

Diferentes condições de moagem (descritas no item **3.3.2**) foram então avaliadas visando uma redução no tamanho de partícula mais efetiva. Os resultados das análises granulométricas realizadas estão dispostos na Tabela 15.

#### Considerando as condições de moagens realizadas em moinho atritor

Obtivemos uma certa dificuldade de redução no tamanho de partícula utilizando o moinho atritor. Os primeiros parâmetros avaliados foram o meio de moagem e o uso de agentes dispersantes, pois ao dispersarmos bem o material, podemos reduzir o tamanho das partículas ao invés de apenas destruir os agregados, através do impacto dos meios de moagem com o material em questão.

Uma adequada dispersão de pós evita a presença de aglomerados. Sabe-se que suspensões coloidais estão sobre constantes influências de forças atrativas. Para se obter uma boa dispersão, as forças repulsivas entre as partículas devem exceder as forças atrativas [33-34]. Os dispersantes são substâncias que ao se adsorverem sobre as partículas em suspensão, formam barreiras que superam as forças de atração entre as partículas [36], melhorando assim a dispersão.

Através da Figura 39 pudemos avaliar que os meios de moagens não exerceram influência significativa no mecanismo de redução do tamanho de partícula. As duas curvas apresentam tamanhos de partículas muito próximos para todas as alíquotas analisadas.

Avaliou-se então, se o uso dos dispersantes trifosfato de sódio e pirofosfato de sódio, usualmente utilizados como dispersantes em fase aquosa para a sílica, iriam ajudar na dispersão do material, aumentando a eficiência da moagem. Mais uma vez, as três curvas apresentadas na Figura 40, não nos mostram diferenças significativas.

Descartando-se os meios de moagens e os agentes dispersantes como os principais parâmetros para aumentar a eficiência de moagem, investigamos se a velocidade de moagem ocasionaria um aumento na eficiência da moagem, já que aumentando a velocidade de rotação do moinho aumentamos também a potência transferida à carga, conseguindo assim uma maior energia de impacto. Foram testadas duas velocidades: 400rpm e 600rpm, mas analisando as curvas de moagem do gráfico apresentado na Figura 41, não foi possível chegar a tamanhos de grãos adequados (menores que  $1,0\mu\text{m}$ ) em tempos razoáveis para a manufatura dos meios porosos.

Sabemos também que o número de colisões entre os corpos moedores é constante para um dado volume de carga e para uma dada velocidade de rotação do moinho. Assim a única maneira de se aumentar o número de colisões entre os corpos moedores a fim de se obter uma moagem mais eficiente, é aumentar o seu número. Isso essencialmente corresponde a reduzir o tamanho dos corpos moedores [28]. Reduzimos então de 4 para 2mm o diâmetro dos corpos moedores. A Figura 42 nos mostra uma diferença significativa entre as curvas de moagem, confirmando a teoria de que um dos fatores fundamentais para melhorar a eficiência da moagem é a redução de tamanho dos meios moedores.

Apesar de todos os esforços para reduzir o tamanho de partícula, nas condições mais favoráveis de moagem testadas (velocidade de moagem: 600rpm; e tamanhos dos meios moedores: 2mm de diâmetro), só conseguimos obter tamanhos de grão adequados para a manufatura dos meios porosos em tempos de moagem muito longos, entre 5 e 6 horas.

Decidiu-se então utilizar um outro tipo de moinho, ainda de alta energia, mas com uma potência mais alta, já que o atritor não havia conseguido reduzir o tamanho de partícula a faixas requeridas. Utilizou-se o moinho planetário, para tentar otimizar a moagem do AEROSIL convertido a  $1050^{\circ}\text{C}$ .

### Comparação entre as moagens realizadas em moinho atritor e planetário

Observou-se uma enorme diferença entre as curvas de moagem apresentadas na Figura 43 ao utilizarmos a melhor condição de moagem realizada no moinho atritor (apresentada na Figura 44) e a moagem 2 realizada em moinho planetário (apresentada na Figura 45). Enquanto no moinho atritor eram necessárias seis horas para obtermos um  $D_{50} \cong 0,6\mu\text{m}$ , no moinho planetário necessitamos de apenas uma hora para que chegássemos a esse valor de tamanho de partícula.

Em relação a quantidade de massa moída em cada moinho, no moinho atritor, utilizando a melhor condição avaliada - moagem 8, precisávamos de seis horas para moer 100g de pó. No moinho planetário precisamos apenas de uma hora para moer aproximadamente 227g de pó (4 x 56,9g) a um tamanho de partícula  $D_{50\%} \cong 0,6\mu\text{m}$ , pois o moinho planetário dispõe de 4 jarros de moagem que podem ser utilizados juntos a cada moagem.

Uma explicação razoável para o aumento da eficiência de moagem no moinho planetário pode ser dada em virtude da maior potência de seu motor (700W contra 190W do moinho atritor). A potência do motor é responsável pela energia de impacto que o moinho oferece. Sendo assim o moinho planetário utilizado tem uma energia de impacto muito maior que o moinho atritor utilizado, conseguindo assim reduzir o tamanho de partícula em um tempo muito menor. É provável que se utilizássemos um tempo bastante longo de moagem no moinho atritor chegássemos aos mesmos valores de tamanho de partícula.

### **5.3. Conformação dos Corpos de Prova**

Existem vários tipos de defeitos de conformação ao utilizarmos a prensagem como método de conformação, alguns deles estão descritos no item **2.3.3.1** na página 39. Para obtermos corpos de prova livres desses defeitos, devemos levar em consideração vários fatores, entre eles pressão de compactação, sistemas ligantes, tamanho de grão...

Em virtude das delaminações e dos baixos valores de densidades a verde observados nos corpos de prova após a etapa conformação através do método de prensagem uniaxial, variamos alguns desses fatores a fim obtermos corpos de prova livres desses problemas.

Sabemos que problemas de delaminações, conforme os evidenciados, podem ser ocasionados durante a prensagem de pós com tamanho de partícula muito pequeno devido ao grande atrito gerado entre as partículas [47]. Em virtude disso, avaliamos o impacto que dois tamanhos de partículas diferentes ( $D_{50\%} = 0,6\mu\text{m}$  e  $D_{50\%} = 1,5\mu\text{m}$ ) podem exercer na prensagem uniaxial, utilizando pressões de 60MPa. Não observamos nenhuma melhora nos problemas de delaminações nos corpos de prova que utilizaram o maior tamanho de grão ( $D_{50\%} = 1,5\mu\text{m}$ ), assim como também não observamos nenhum aumento significativo na densidade a verde desses corpos de prova, sugerindo que o tamanho de grão não é a variável principal que ocasiona os problemas de prensagem no presente trabalho.

Realizamos alguns ensaios de conformação utilizando pressões de 30MPa, ou seja, reduzindo à metade o valor da pressão de compactação adotada inicialmente (60MPa) a fim de avaliar a compressibilidade do material nas condições utilizadas. Assim como na primeira avaliação feita, onde o tamanho de partícula foi praticamente dobrado, também não se conseguiu obter corpos de provas livres de delaminações reduzindo a pressão de compactação à metade, sugerindo que a pressão de compactação também não é o principal fator que ocasiona os problemas de prensagem.

Ainda na tentativa de produzir corpos de prova sãos, avaliou-se também a etapa de conformação utilizando o AEROSIL convertido a  $900^{\circ}\text{C}$ . Após a prensagem uniaxial observou-se um outro tipo de fratura nos corpos de prova: fraturas cônicas como mostradas no item **2.3.3.1** na página 41. Essas fraturas são típicas de compactações que não utilizaram ligantes. Como o AEROSIL convertido a  $900^{\circ}\text{C}$  não se dispersa bem em água, é muito provável que a incorporação do sistema ligante não tenha sido eficiente, ocasionando esse tipo de fratura durante a etapa de conformação.

Um outro problema que ocorre em compactações por pressão é o gradiente de densidade gerado nos corpos de prova. Pelo fato de parte da força de compressão ser absorvida pela parede do molde, grandes relações comprimento/diâmetro (L/D) provocam grandes variações nas pressões aplicadas, resultando em diferentes densidades após a aplicação da pressão. A relação máxima sugerida para a prensagem uniaxial é 2, ou seja, o comprimento pode ser até duas vezes o diâmetro. Quanto maior for a relação L/D maior será a diferença de densidade após a compactação.

A lubrificação dos moldes é uma técnica empregada para tentar evitar as heterogeneidades mencionadas acima. Kamm e colaboradores mostraram que,

se a parede do molde estiver lubrificada, obtém-se homogeneidade na compactação, muito embora as superfícies das partículas não estejam lubrificadas. Porém, se houver movimentos laterais entre as partículas, como aconteceria numa forma irregular, as superfícies das partículas devem ser lubrificadas [6].

Como a relação comprimento/diâmetro utilizada nesta pesquisa é bem inferior a 2 e ainda durante a compactação o molde foi lubrificado, a probabilidade dos problemas evidenciados na prensagem ser um problema do método de conformação é bem pequena.

Tendo em vista os resultados negativos anteriores, os quais não nos ajudaram a produzir corpos de prova livres de delaminações, resolvemos avaliar a eficiência dos sistemas ligantes adotados.

Para que os sistemas ligantes sejam eficientes e conduzam uma boa compactação eles devem conferir ao material algumas características necessárias e fundamentais, entre elas reduzir a fricção entre os grânulos da massa e a parede do molde durante a etapa de compactação, reduzir o atrito entre a peça conformada e a parede do molde durante a etapa de extração da peça, permitir a deformação dos grânulos e o escorregamento e rearranjo das partículas, reduzindo a porosidade e aumentando o número de contatos intergranulares.

Quatro sistemas ligantes diferentes foram testados, mas não se conseguiu obter corpos de prova livres de delaminações e com valores de densidades a verde satisfatórios em nenhum deles. É importante salientar que não foram encontrados trabalhos que utilizassem sílica conformada por prensagem, sendo assim, os ligantes avaliados foram aqueles utilizados corriqueiramente no sistema da alumina.

Após essa exaustiva busca, sem grandes sucessos até agora, por melhores valores de densidade a verde e corpos de prova livres de delaminações, podemos sugerir que os sistemas ligantes adotados não confirmam ao material as características necessárias e fundamentais para uma boa compactação, gerando assim atrito entre as partículas durante a prensagem. Esse atrito gerado pode ocasionar gradientes de densidades nos corpos de prova e pode ser o responsável pelas delaminações evidenciadas e pelos baixos valores de densidade a verde.

Decidimos então avaliar mais alguns fatores, a fim de chegarmos a uma conclusão sobre o motivo dos problemas ocasionados na etapa de

conformação. Dentre eles avaliamos a prensagem isostática subsequente a prensagem uniaxial e ainda a mudança da composição.

Ao utilizarmos a prensagem isostática subsequente a prensagem uniaxial, os problemas de delaminações observados anteriormente desapareceram, mas ainda não conseguimos obter um aumento considerável na densidade a verde dos corpos de prova, sugerindo assim que ainda não foi possível obtermos uma prensagem efetiva. Podemos tentar explicar essa melhora sugerindo que a pressão aplicada, agora em todas as direções, minimiza os problemas apresentados anteriormente, diminuindo o gradiente de densidade e reduzindo o atrito.

Os meios porosos utilizados pelo Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES) nos ensaios de pressão capilar são formados basicamente por sílica e alumina. Em virtude disso e dos problemas encontrados na etapa de conformação, utilizando somente o AEROSIL convertido, adicionamos 30% de alumina à nossa composição.

Avaliando a etapa de prensagem uniaxial, utilizando as mesmas condições anteriores, obtivemos corpos de provas livres de delaminações além do aumento de seus valores de densidades a verde. A melhora evidenciada na compactação uniaxial também é observada em sua compactação isostática, onde se observa um aumento significativo nos valores de densidade a verde, sugerindo assim uma etapa de conformação mais eficiente. Através do gráfico comparativo de densidade a verde para as duas composições utilizadas disposto na Figura 47 da página 89, podemos observar claramente a grande melhora nesses valores ao utilizarmos a composição onde alumina foi adicionada. Além disso, percebemos através das inclinações das duas curvas apresentadas que o aumento da pressão de compactação no sistema sílica/alumina nos dá uma resposta muito mais significativa que no sistema da sílica, indicando que o material é suscetível a prensagem.

Podemos tentar explicar essa grande melhora na compactação nos baseando no sistema ligante. O sistema ligante avaliado, PEG/PVA, é eficiente para a prensagem de composições de alumina. Assim, devido ao acréscimo de 30% desse material, é provável que tenha ocorrido uma maior interação do sistema ligante com o pó, aumentando assim a eficiência do sistema ligante utilizado.

Podemos sugerir então que a incompatibilidade dos sistemas ligantes com a fonte de sílica utilizada pode ter sido o principal motivo que ocasionou as delaminações e os baixos valores de densidades observados, visto que

com a adição da alumina e o conhecimento e utilização de um sistema ligante eficiente conseguimos aumentar esses valores e acabar com os problemas de prensagem nos dois métodos de conformação utilizados.

O próximo passo, após a etapa de conformação, é a sinterização dos corpos de prova, que visa, entre outros fatores, reduzir a sua porosidade. Os problemas observados na etapa de conformação da composição que utilizou somente AEROSIL poderiam dificultar a etapa de sinterização, o que se confirmou através dos resultados dos ensaios de porosidade aparente apresentados na Tabela 17 da página 93.

Para avaliar se a má compactação do material poderia ser a causa do problema encontrado na etapa de sinterização, resolvemos avaliar a dependência da sinterabilidade do material de partida com os métodos de conformação utilizados. Decidimos utilizar a colagem por barbotina por ser um método de conformação com princípios diferentes da compactação uniaxial ou isostática, onde não se utiliza pressão para aproximar as partículas e se tem um tempo bem maior para as partículas se reorganizarem.

Como observamos uma redução significativa nos valores de porosidade aparente dos corpos de prova, aumentando assim a eficiência da sinterização, podemos dizer que o material é sinterizável e que um dos grandes fatores, se não o principal, que dificulta sua densificação são os problemas gerados na etapa de conformação.

A conformação por prensagem é muito delicada. Vários problemas, de diferentes fontes, podem ser gerados prejudicando a manufatura e até mesmo o desempenho do produto final. Foram observados muitos desses problemas em nosso estudo, retardando a continuidade da pesquisa. Vários fatores que podem ter influenciado foram variados, mas a maioria não apresentou respostas significativas. Somente com a adição da alumina conseguimos resultados satisfatórios na etapa de conformação. Agregando esse fato aos resultados ruins de sinterização ao utilizarmos somente o AEROSIL convertido como material de partida, adotamos a composição sílica/alumina como principal em nosso estudo.

Após a etapa de conformação os corpos de prova foram sinterizados a fim de desenvolverem suas propriedades finais. A etapa de sinterização e todo o processo irão influenciar nessas características. No próximo item, de posse dos dados dos ensaios realizados com os dos corpos de prova, discutiremos as propriedades desenvolvidas por eles. Tentaremos entender e explicar como

cada etapa influencia nas características finais do compacto, onde estão nossos problemas e como podemos solucioná-los.

#### **5.4. Caracterização e determinação das propriedades do material sinterizado**

Dividiremos o estudo em dois grupos principais: Os que utilizaram somente AEROSIL convertido e os que utilizaram AEROSIL convertido mais 30% de alumina.

##### **5.4.1. Porosidade Aparente e Absorção de Água**

Um dos indicadores que nos permite avaliar a etapa de sinterização é a porosidade aparente. A redução da porosidade aparente é um índice que pode nos revelar se a sinterização está ou não sendo eficiente.

Ser eficiente depende dos critérios adotados. É importante lembrar que estamos estudando meios porosos, e que não desejamos obter um compacto denso, sem poros. Desejamos ter controle sobre a etapa de sinterização, obtendo uma faixa de porosidade em torno de 30%. Isso é ter uma sinterização eficiente neste estudo.

##### Composição utilizando somente AEROSIL como Material de Partida

A porosidade aparente desenvolvida nos corpos de prova, conformados através dos métodos de prensagem (uniaxial e isostática), é bem superior àquelas necessárias para se desenvolver as características do filtro requerido. Variamos alguns dos parâmetros mais importantes em um ciclo de sinterização, entre eles a temperatura e o tamanho médio de partícula, a fim de ajudar a redução dos valores de porosidade aparente.

A força motriz da sinterização é a redução da área superficial e diminuição da energia livre superficial. Pequenas partículas têm mais energia superficial pois têm maior área superficial, sinterizando mais rápido que as maiores [5]. Sendo assim avaliamos a redução do tamanho de grão do material. Utilizamos composições com tamanhos de grão ( $D_{50\%}$ ) de  $0,6\mu\text{m}$  (composições 1-7 da SÉRIE 1) e  $1,5\mu\text{m}$  (composições 1-4 da SÉRIE 2) e através dos valores de porosidade aparente dispostos na Tabela 17 página 93, percebe-se que não houve diferença significativa nos resultados das

composições utilizadas, ambas mantendo valores altos de porosidade aparente. Sendo assim o tamanho de partícula não é o principal fator que está dificultando a sinterização.

Outra tentativa de redução da porosidade aparente foi aumentarmos a temperatura de sinterização, aumentando assim a energia do sistema. Apesar de um aumento de  $200^{\circ}\text{C}$  ( $1350^{\circ}\text{C} \rightarrow 1550^{\circ}\text{C}$ ), não obtivemos sucesso na redução dos valores da porosidade aparente, que ainda se mantiveram altos, aproximadamente na mesma faixa dos corpos sinterizados a  $1350^{\circ}\text{C}$ . Assim, descartamos também o fator temperatura como principal responsável da má sinterização no sistema estudado.

É importante notarmos que todo esse grupo apresentou problemas na etapa de conformação, o que pode prejudicar a etapa de sinterização. Como mostrado anteriormente há uma importante ligação entre a conformação do material e sua sinterização. Assim, esperávamos que os corpos de prova sinterizados através da prensagem uniaxial seguida de isostática apresentassem bons resultados na etapa de sinterização, pois estes apresentaram melhores resultados de densidade a verde, indicando uma melhor compactação. Ao avaliarmos esses corpos de prova percebemos uma melhora na sinterização, mas ainda não foi possível reproduzir a mesma faixa de porosidade dos filtros comerciais (aproximadamente 30%). Não obtivemos uma redução significativa nos valores de porosidade aparente, mesmos a altas pressões isostáticas (200MPa).

A Figura 48 na página 92 apresenta o gráfico relacionando a porosidade aparente com o aumento da pressão de compactação isostática. Como esperávamos, quanto maior a densidade a verde dos corpos de prova, menor será a porosidade aparente dos compactos sinterizados, isso porque quanto mais denso o compacto a verde estiver, mais próximas estarão as partículas e menos poros teremos que eliminar na etapa de sinterização.

Deveríamos ter encontrado valores de porosidade aparente mais baixos do que os encontrados, pois utilizamos condições muito favoráveis de sinterização. Mas como explicar essa má sinterização? Como mencionado e avaliado anteriormente, o material é sinterizável pois apresentou valores de porosidade aparente satisfatórios ao utilizarmos o método de conformação colagem por barbotina. Então, até agora, os problemas de má sinterização podem ser relacionados aos problemas de compactação gerados na prensagem do material.

Esses problemas de compactação podem ser comprovados e explicados também através das análises de microscopia eletrônica de varredura apresentadas nas Figuras 49, 50 e 51 dispostas nas páginas 95, 96 e 97. As micrografias apresentam a formação da chamada porosidade de segunda geração, representada pelo desenho esquemático da Figura 52 página 97.

Esse tipo de problema pode ocorrer quando há uma prensagem diferencial, ou seja, quando regiões são prensadas mais eficientemente que outras gerando um gradiente de densidade no corpo de prova. Essas regiões possuem taxas, tempos, e direções de sinterização diferentes e com o aumento da temperatura, os poros gerados e evidenciados nas MEV, devem aumentar com o aumento da temperatura. Esse problema pode ser explicado pois essas regiões com diferentes densidades (no mesmo corpo de prova) devem se retrair nas direções indicadas pelas setas na Figura 52, aumentando ainda mais os “espaços vazios”, chamados aqui de porosidade de segunda geração.

Observou-se uma microestrutura mais fechada, melhor sinterizada nos corpos de prova que utilizaram a prensagem uniaxial seguida da prensagem isostática a 200MPa (Figura 53). É provável que a prensagem isostática minimize o efeito de diferença de densidade em um mesmo corpo de prova, já que pressão é aplicada em todas as direções, minimizando assim o problema na sinterização diferencial, que é uma das razões para ocasionar os poros de segunda geração. Além da redução na porosidade aparente, só identificamos uma região (Figura 53 2000x de aumento da página 98) com a chamada porosidade de segunda geração nos corpos de prova analisados por MEV, enquanto nos corpos de prova conformados utilizando somente pressões uniaxiais de 60MPa observamos varias dessas regiões.

Levando em consideração que os problemas de sinterização encontrados são principalmente gerados ainda na etapa de conformação devido a formação de gradientes de densidade, é importante lembrar que mesmo com a utilização da prensagem isostática não conseguimos atingir os valores adequados de porosidade aparente para esta pesquisa, indicando que ainda não foi possível sanar todos os problemas de prensagem.

### Composição utilizando AEROSIL + 30% Alumina

Como já mencionado, a alumina foi adicionada à composição pois, além de alguns filtros comerciais terem essa composição e conhecermos bem suas propriedades, não se conseguiu obter a faixa requerida de porosidade utilizando somente o AEROSIL como material de partida.

O sistema ligante PEG/PVA foi adotado para a composição pois ele é um dos mais eficazes para se obter uma boa densidade a verde (alta densidade e baixa porosidade a verde) na etapa de conformação da alumina.

Pequenas partículas têm mais energia superficial, pois têm maior área superficial. Como a força motriz que comanda o processo de densificação é a redução da área superficial e diminuição da energia livre superficial elas sinterizam mais rápido que as maiores. Sendo assim adotou-se o tamanho de grão de 0,6 $\mu$ m para a fonte de sílica utilizada na composição.

Através das microestruturas apresentadas nas Figuras 49, 50 e 51 dispostas nas páginas 95, 96 e 97 respectivamente, observamos que os problemas de prensagem evidenciados ao se utilizar somente o AEROSIL convertido estavam influenciando na sinterização pois geravam áreas com gradientes de densidades que possuem taxas, tempos e direções de sinterizações diferentes. Ao adicionarmos a alumina ao sistema conseguimos minimizar bastante os problemas evidenciados na etapa de conformação provavelmente em função da maior interação dos ligantes com a composição, reduzindo o gradiente de densidade gerado e obtendo assim uma prensagem mais eficiente. Esse pode ter sido o fator responsável para a redução significativa nos valores de porosidade aparente dos corpos de prova sinterizados até 1500<sup>o</sup>C.

Através da micrografia disposta na Figura 54 podemos observar uma diminuição considerável dos defeitos chamados aqui de porosidade de segunda geração sugerindo assim uma redução do problema de gradiente de densidade evidenciado na etapa de conformação. Além de uma diminuição considerável desses defeitos, podemos observar que a microestrutura dos corpos de prova ainda é heterogênea, com regiões bem sinterizadas e outras um pouco mais porosas. Podemos atribuir a presença da porosidade de segunda geração e das regiões mais porosas nos corpos de provas a grande quantidade de AEROSIL convertido ainda presente na composição, dificultando a etapa de conformação por prensagem.

O gráfico apresentado na Figura 55, disposta na página 102, apresenta um perfil curioso para a sinterização desse grupo de corpos de prova. Os valores de porosidade aparente se mantêm em torno de 36% para aqueles sinterizados até a temperatura de 1450<sup>o</sup>C. Percebe-se uma ligeira queda nesses valores a 1500<sup>o</sup>C e a partir dessa temperatura, uma queda bem mais acentuada é evidenciada nos valores de porosidade, chegando a praticamente zero ao utilizarmos a temperatura de 1550<sup>o</sup>C.

Podemos tentar explicar esse perfil de sinterização nos baseando no diagrama de equilíbrio SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como usamos uma quantidade muito pequena de cálcio (reapresentando 1,1% em peso), faremos essa discussão utilizando o diagrama binário de equilíbrio de fases para a sílica e alumina, disposto na Figura 13 da página 28.

Através do diagrama de equilíbrio de fase podemos sugerir que a sinterização pode ocorrer via estado sólido ou via fase líquida ou até mesmo através da influência dos dois mecanismos. Podemos observar que a formação da fase líquida deve ocorrer a partir da temperatura de sinterização de aproximadamente 1550<sup>o</sup>C. Antes disso não devemos encontrar presença de fase líquida, sendo a sinterização comandada via estado sólido.

Ao observarmos o perfil do gráfico da Figura 55 podemos sugerir que 1500<sup>o</sup>C é um ponto crítico para a sinterização, onde não se sabe ao certo se a sinterização ocorre via fase sólida ou se os dois mecanismos de sinterização estão atuando. Antes dessa temperatura, a sinterização provavelmente ocorre via estado sólido pois além da temperatura ainda ser muito baixa para esperarmos a formação de uma fase líquida não pudemos evidenciá-la nas micrografias apresentadas nas Figuras 54, 56 e 57 dispostas nas páginas 100, 103 e 104, respectivamente. Após 1500<sup>o</sup>C podemos dizer que o principal fator responsável pela queda brusca nos valores de porosidade aparente é a formação da fase líquida.

A velocidade de sinterização devido à fase líquida foi formulada por Mackenzie [6]. Essa relação, que por muitas vezes é complexa, pode ser resumida para altas temperaturas, onde a densificação aumenta à medida que diminui a viscosidade do líquido. Assim, com o aumento da temperatura, a viscosidade do líquido tende a diminuir favorecendo a sinterização. Esse seria o principal fator para os valores de porosidade aparente tão baixos encontrados acima de 1525<sup>o</sup>C.

De acordo com o diagrama de equilíbrio apresentado não deveríamos esperar a formação da fase líquida antes de 1550<sup>o</sup>C, mas não podemos

esquecer que ainda temos, embora em uma quantidade muito pequena, o cálcio em nossa composição. O cálcio é utilizado na indústria de vidro pois tem a capacidade de reduzir a temperatura de fusão do material e a viscosidade da fase líquida. Além disso, não podemos esquecer da variação de temperatura do forno e de outras fontes de incertezas que poderiam estar influenciando e fazendo com que a temperatura observada para a formação da fase líquida seja diferente da apresentada no diagrama.

Através das Figuras 54, 56, 57, 58, 59 e 60 podemos acompanhar a evolução da microestrutura dos corpos de prova sinterizados a 1350<sup>o</sup>C, 1400<sup>o</sup>C, 1450<sup>o</sup>C, 1500<sup>o</sup>C, 1525<sup>o</sup>C e 1550<sup>o</sup>C. Podemos perceber que a partir de 1500<sup>o</sup>C já se observa uma mudança na microestrutura. Esse fato é mais uma evidência de que essa temperatura se torna crítica para a sinterização, sendo provavelmente limitante para a formação da fase líquida. Em 1525<sup>o</sup>C a microestrutura se revela mais fechada e que a 1550<sup>o</sup>C a microestrutura praticamente não apresenta mais porosidade, comprovando assim a queda mais acentuada e a porosidade praticamente nula nos dados de porosidade aparente já discutidos. Podemos observar claramente através da micrografia disposta na Figura 60 com um aumento de 5000x a fase líquida formada entre os grãos, comprovando assim a ocorrência da sinterização via fase líquida e de ser esse o principal fator que influencia a brusca redução da porosidade aparente.

Também foi possível reproduzir à mesma faixa dos valores de porosidade aparente dos filtros comerciais (aproximadamente 30%) os corpos de prova que foram conformados utilizando prensagem uniaxial seguida de isostática. A Figura 61 disposta na página 108 apresenta o gráfico que relaciona a porosidade aparente com o aumento da pressão de compactação. Quanto maior é a densidade a verde dos corpos de prova, menor é a porosidade aparente dos meios porosos produzidos, seguindo assim o comportamento da outra composição, mas agora atingindo os valores desejados.

A Figura 62 disposta na página 109 apresenta micrografias dos corpos de prova prensados uniaxialmente a 30MPa seguidos de prensagem isostática a 200MPa. Os defeitos observados, embora em menor quantidade na microestrutura dos corpos de prova, foram gerados provavelmente pelas dificuldades encontradas na etapa de conformação empregada, já discutidos anteriormente. Nota-se que a microestrutura é bem fechada, comprovando os valores de porosidade aparente apresentados na Tabela 18 e discutidos neste item.

É importante ressaltar que utilizando a prensagem uniaxial seguida da isostática como método de conformação chegamos aos valores de porosidade aparente dos filtros comerciais utilizando 1350<sup>0</sup>C como temperatura de sinterização, onde não há formação de fase líquida. Utilizando somente a prensagem uniaxial como método de conformação só foi possível chegar a esses valores utilizando temperaturas de sinterização acima a 1500<sup>0</sup>C, onde provavelmente já ocorre a formação da fase líquida. Esse fato nos dá mais um indício de que a sinterização do sistema, mesmo com a adição da alumina, ainda é fortemente influenciada pela conformação e pelos defeitos gerados nessa etapa.

#### Comparação entre as composições utilizadas

Observa-se uma redução significativa nos valores de porosidade aparente dos corpos de prova prensados uniaxialmente a 60MPa e sinterizados a 1350<sup>0</sup>C comparando as composições que não utilizaram alumina (Pa  $\cong$  55%) com as que utilizaram (Pa  $\cong$  35%). Essa diferença significativa nos valores de porosidade aparente se torna mais brusca, chegando a valores de porosidade aparente aproximadamente zero, para temperaturas próximas a 1550<sup>0</sup>C.

A Figura 63 apresenta um gráfico que nos permite fazer uma comparação entre as melhores condições de processamento das duas composições, ou seja, entre as condições que nos permitiram alcançar as menores faixas de porosidade aparente: prensagem uniaxial seguida de isostática. Seguindo o padrão anterior, observamos uma redução significativa nos valores de porosidade aparente ao adicionarmos alumina à composição.

Podemos sugerir que a redução dos valores de porosidade a verde até 1500<sup>0</sup>C ocorreu em função da provável diminuição dos problemas evidenciados na etapa de conformação, entre eles o gradiente de densidade gerado na prensagem dos corpos de prova.

Através do diagrama de fases do sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observamos que seria possível a formação de uma fase líquida. Pudemos comprovar a existência desse líquido através da micrografia disposta na Figura 60, sendo ele provavelmente o grande responsável pela densificação do material até níveis bem baixos de porosidades.

Observamos que também há a formação de uma fase líquida após 1400<sup>o</sup>C através do diagrama de fase do sistema SiO<sub>2</sub> – CaO apresentado na Figura 10 disposta na página 22. Para quantidades pequenas de cálcio a quantidade de líquido formada aumenta muito pouco ao se elevar a temperatura de 1436<sup>o</sup>C até 1705<sup>o</sup>C. Assim, qualquer líquido que se possa formar não penetra nos contornos de grão, e como resultado, um adequado contato sólido-sólido é mantido. [6, 61]. Baseando-se na pequena quantidade de líquido formada, que não consegue penetrar nos contornos de grãos, podemos explicar porque não se observou nenhuma redução nos valores de porosidade aparente como foi observado na composição onde alumina foi adicionada, onde chegou-se a valores praticamente nulos de porosidade aparente .

#### **5.4.2. Fases cristalinas**

Outra caracterização extremamente importante realizada foi a elucidação das fases cristalinas desenvolvidas nos corpos de prova. Principalmente para a composição onde alumina foi adicionada esse ensaio foi essencial para as discussões posteriores de distribuição de poros e permeabilidade.

#### Composição utilizando somente AEROSIL como Material de Partida

Os estabilizantes da fase cristobalita foram utilizados para se tentar impedir as várias e indesejáveis transformações de fase que podem ocorrer no sistema da sílica, as quais são responsáveis pelas expansões volumétricas que podem gerar diversos problemas de trincamento nos corpos de prova.

O óxido de cálcio, quando adicionado a composição ainda na fase da adição dos aditivos de processamento, conferia a mistura uma viscosidade elevada, dificultando a homogeneização e o incorporamento dos aditivos utilizados. Já o nitrato de cálcio não conferia esse comportamento a mistura. Sendo assim resolveu-se investigar se os dois compostos eram eficientes para reter a configuração da cristobalita, impedindo as transformações de fases.

Observou-se através das análises de difração de Raios X apresentadas na Figura 64 disposta na página 111 que ambos os compostos se mostraram eficientes, conseguindo reter a configuração da fase cristalina  $\alpha$ -cristobalita nas amostras analisadas, impedindo assim as transformações para as fases da tridimita e do quartzo. Isso foi possível pois é provável que o cálcio, agindo

como elemento compensador de valência, tenha entrado na estrutura de fase de um cristal de estrutura aberta (como por exemplo a tridimita ou cristobalita) na forma de “solução sólida intersticial”, impedindo a inversão para o quartzo, em função deste ser a modificação de estrutura mais densa do sistema  $\text{SiO}_2$ , não podendo acomodar o elemento adicional. Se o elemento compensador de valência for adicionado em uma quantidade suficiente para preencher os primeiros espaços disponíveis da cristobalita, então a inversão para a tridimita é também desfavorecida [21].

A incompatibilidade do estabilizante nitrato de cálcio com o ligante PVA em meio etanólico foi observada devido a formação de uma borra branca com aspecto de borracha, dificultando ainda mais a incorporação dos aditivos de processamento. Com o objetivo de investigar um pouco mais essa borra realizou-se um ensaio de difração de Raios X, onde através da Figura 46 apresentada na página 85 não foi possível identificar nenhuma fase cristalina presente. Não se investigou muito mais a formação dessa borra, evitando o seu aparecimento através da não utilização do sistema ligante PEG/PVA e o estabilizante nitrato de cálcio em meio etanólico

#### Composição utilizando AEROSIL + 30% Alumina

Em função da alta viscosidade apresentada na composição que utilizou somente AEROSIL como material de partida durante a etapa de adição de aditivos de processamento, utilizou-se somente o composto nitrato de cálcio -  $(\text{CaNO}_3)_2$  - como agente estabilizador de fase cristalina, já que o mesmo conferiu a mesma eficiência para estabilização da fase cristobalita.

Os resultados de difração de Raios X apresentados na Figura 65 página 112 mostram a estabilização da fase cristobalita como praticamente a única fase do sistema sílica presente, em todas as temperaturas de sinterização, como esperado e discutido para composições que utilizaram somente AEROSIL.

Observa-se, através da Figura 66 disposta na página 113, que a reação da alumina com a sílica para a formação do composto mulita acontece a partir de  $1450^\circ\text{C}$ . Aumentando-se a temperatura de sinterização, percebe-se uma diminuição da fase relacionada a alumina - corundum, em virtude da sua reação com a sílica, e a formação de uma nova fase cristalina, a mulita. A partir de  $1500^\circ\text{C}$  não há mais a presença da fase cristalina corundum no

sistema o que nos mostra que toda alumina adicionada reagiu com a sílica formando a fase cristalina mulita.

Através da Figura 13 - diagrama de fases do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  - disposta na página 28, deveríamos esperar encontrar a fase cristalina mulita presente nos corpos de prova que utilizaram temperaturas de sinterização iguais ou superiores a  $1300^\circ\text{C}$ , mas assim como na Figura 7 página 18, que mostra as relações de estabilidade do sistema  $\text{SiO}_2$ , esse diagrama também não partiu de um sistema puro, utilizando AEROSIL como material de partida, sendo possível assim ocorrer as alterações apresentadas.

#### 5.4.3 Distribuição de poros

A distribuição dos diâmetros de poros nos corpos de prova foi avaliada utilizando os ensaios de porosimetria de mercúrio. Ela foi utilizada para se avaliar a porcentagem de poros existente em faixas determinadas de diâmetro de poros, sendo assim possível ter uma idéia da sua distribuição nos compactos sinterizados. Somando-se esse ensaio ao de porosidade aparente, difração de Raios X e permeabilidade obtivemos resultados bastante interessantes.

Foram avaliados os efeitos dos métodos de prensagem sobre distribuição de poros do material; da pressão utilizada na prensagem isostática sobre distribuição de poros do material e da temperatura sobre a porosimetria na prensagem uniaxial. Toda a análise de distribuição de poros foi realizada utilizando somente a composição  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , já que a adotamos como principal nesta pesquisa.

Avaliando-se os métodos de prensagem, percebe-se claramente através da Figura 67 (a), (b) e (c) disposta na página 114, que os corpos de prova conformados pela prensagem uniaxial apresentaram maior variabilidade nas funções de distribuição de diâmetro de poros se compararmos aos corpos de prova que foram conformados através do método de prensagem uniaxial seguida de isostática. Observamos basicamente dois tipos de funções, monomodal e bimodal, para os corpos de prova prensados uniaxialmente. Esse fato pode reforçar a idéia de que, mesmo com a adição da alumina à composição, a prensagem uniaxial ainda gera problemas de compactação que se refletem nas propriedades finais dos corpos de prova, como observado aqui. Também podemos comprovar, com base nas estreitas faixas de

distribuição de poros e de seus diâmetros menores, que quando acoplamos a prensagem isostática a uniaxial esses problemas são minimizados.

Podemos perceber, através dos dados numéricos apresentados na Tabela 19, uma estreita faixa de distribuição de diâmetro de poros quando utilizamos o método de prensagem uniaxial + isostática enquanto na prensagem uniaxial a faixa observada é muito mais larga e a população de poros apresenta um diâmetro bem maior. Assim, podemos dizer que quanto mais eficiente é a etapa de prensagem menor serão os poros gerados após a sinterização, sendo reduzida a quantidade de poros maiores.

Esse controle da distribuição de diâmetros de poros é muito importante para as propriedades finais dos meios porosos, principalmente àquelas ligadas a permeabilidade, onde a morfologia dos poros é de extrema importância para conferir as características necessárias ao meio permeável.

O método de conformação que utiliza a prensagem uniaxial seguida da isostática compacta melhor o pó pois, provavelmente, minimiza o gradiente de densidade gerado na etapa de prensagem, alcançando assim uma maior uniformidade da peça. Isso faz com que a etapa subsequente de sinterização seja mais eficiente, diminuindo a formação das regiões de porosidade de segunda geração e reduzindo o diâmetro dos poros dos corpos de prova. Assim a região de poros maiores tende a desaparecer como evidenciado na Figura 67 (c).

Avaliando-se a influência que a pressão isostática, adotada na etapa de conformação, exerce sobre a distribuição de diâmetro de poros percebeu-se que com o aumento da pressão isostática tende-se a reduzir a quantidade de poros com diâmetros maiores. Isso porque com o aumento da pressão adotada tende-se a uma prensagem mais efetiva que se reflete em uma sinterização mais efetiva, o que pode ser comprovado inclusive pela redução da porosidade aparente.

Vale notar que quando utilizamos a pressão de 200MPa obtivemos uma faixa de distribuição de diâmetro de poros maior do que aquelas onde pressões menores de compactação foram utilizadas. Isso não era esperado pois, como discutido anteriormente, com o aumento da pressão de compactação deveríamos observar maiores valores de densidade a verde o que se refletiria em uma maior redução dos valores de porosidade aparente, obtendo-se assim uma melhor sinterização. Isso tudo pode ser confirmado através dos valores de densidade a verde e porosidade aparente dispostos nas Tabela 16 e 19 dispostas nas páginas 88 e 115, respectivamente. Mas

embora os corpos de prova apresentem uma quantidade de poros menor (29,72% a 200MPa contra 34,20% a 50MPa) a quantidade de poros maiores aumentou. Podemos tentar explicar esse aumento em função do gradiente de densidade gerado ainda na etapa de conformação.

Como discutido anteriormente conseguimos minimizar bastante esse problema ao adicionarmos alumina à composição e ainda mais ao acoplarmos a prensagem isostática à uniaxial, mas ainda não conseguimos solucioná-lo completamente. Assim podemos dizer que a faixa de diâmetro de poros maior evidenciada pode decorrer da formação de regiões de porosidade de segunda geração, que sinterizam diferentes das outras regiões gerando poros maiores.

A avaliação do efeito da temperatura de sinterização sobre a distribuição de diâmetro de poros nos apresentou resultados bastante interessantes, que devem ser avaliados juntamente com o desenvolvimento das fases cristalinas nos compactos.

Observamos através dos gráficos apresentados na Figura 69, curiosos perfis de distribuição de diâmetro de poros. Esperávamos que o aumento da temperatura de sinterização acarretasse uma redução do percentual dos poros de maior diâmetro, devido a maior sinterização do material. Mas só observamos esse comportamento quando aumentamos a temperatura de sinterização de 1350<sup>o</sup>C a 1400<sup>o</sup>C, após essa temperatura o percentual de poros com diâmetros maiores não se mantém decrescente. Em 1450<sup>o</sup>C observamos um acentuado crescimento nesse percentual que segue até a temperatura de sinterização de 1525<sup>o</sup>C e só após essa temperatura temos uma queda nesse percentual chegando a praticamente zero. A Tabela 21 disposta na página 120 apresenta a percentagem de poros compreendidos nas faixas de diâmetros de poros estabelecidas.

Os fatos apresentados acima podem ser explicados considerando principalmente dois fatores: as fases cristalinas desenvolvidas nos corpos de prova e os mecanismos sinterização.

Como mostrado anteriormente, até 1500<sup>o</sup>C a sinterização ocorre via estado sólido e através do estudo das fases cristalinas desenvolvidas nos compactos após a sinterização observa-se que a aparição da mulita, composto formado através da reação da alumina com a sílica a altas temperaturas, se dá a partir de 1450<sup>o</sup>C. Sendo assim, sem a existência da fase líquida para influenciar, é possível que o desenvolvimento dessa fase cristalina desenvolva uma microestrutura mais aberta, influenciando diretamente a distribuição de

diâmetro de poros que provavelmente influenciará as funções de permeabilidade dos meios porosos.

Esse argumento pode ser sustentado pelo fato de que, ao se aumentar a temperatura de sinterização deve-se esperar que mais alumina reaja com a sílica, aumentando assim a quantidade de mulita formada. Sendo a mulita uma fase cristalina mais aberta, a medida que maiores quantidades vão sendo formadas, a distribuição de poros maiores deve aumentar, como foi observado.

A fase líquida formada é um importante fator a ser considerado pois pode influenciar diretamente na distribuição de poros a medida que sua viscosidade diminui, preenchendo com maior eficácia os poros formados. Assim teremos dois fatores que influenciarão: a mulita formada e o aparecimento da fase líquida.

Como discutido anteriormente, é bem provável que a fase líquida já esteja presente a temperatura de sinterização de 1525<sup>o</sup>C. Ao analisarmos os valores da Tabela 21 observamos que reduzimos a quantidade de poros com diâmetro menor. Como não há a possibilidade da formação de uma quantidade maior de mulita pois toda alumina livre já havia reagido, esse comportamento pode ser explicado principalmente pela formação da fase líquida. A viscosidade da fase líquida nessa temperatura ainda pode ser alta, impedindo que ela tenha a mobilidade necessária para preencher todos os poros. Com o aumento da temperatura de sinterização a viscosidade da fase líquida diminui, permitindo que ela preencha praticamente todos os poros existentes, resultando em uma porosidade praticamente zero como foi observado através dos ensaios de porosidade aparente e porosimetria de mercúrio.

Então podemos dizer que com a formação da fase líquida e o desenvolvimento de uma viscosidade adequada, a fase cristalina da mulita não é mais o principal fator que governa a distribuição de poros.

#### **5.4.4. Permeabilidade a gás**

Não foram realizados ensaios de permeabilidade nos corpos de prova que utilizaram somente AEROSIL convertido como material de partida pois todos apresentavam fissuras, delaminações e outros problemas que influenciariam no resultado final do ensaio.

### Composição utilizando AEROSIL + 30% Alumina

Os resultados de permeabilidade não devem ser analisados isoladamente. A permeabilidade é uma função delicada que está ligada com a porosidade, a distribuição de poros, as fases cristalinas formadas e de suas microestruturas.

A Tabela 22 nos permite fazer uma correlação entre a porosidade aparente, as fases cristalinas, a porosimetria de mercúrio e a permeabilidade dos corpos para cada temperatura de sinterização.

Era de se esperar que a redução da porosidade aparente dos corpos de prova, a medida que a temperatura de sinterização é elevada, reduzisse os valores de permeabilidade. Reunindo todos os resultados dos ensaios realizados podemos discutir porque não observamos esse perfil.

Analisando primeiramente a permeabilidade desenvolvida pelos corpos de prova que não utilizaram a etapa de prensagem isostática, nas diferentes temperaturas de sinterização, percebe-se que os fatores principais que a influenciam são o desenvolvimento da fase cristalina mulita e a sinterização via formação da fase líquida.

Antes do desenvolvimento da mulita, ou seja, até a temperatura de sinterização de  $1400^{\circ}\text{C}$ , observamos que quanto menor a porosidade aparente menor é a permeabilidade desenvolvida.

Através dos resultados das análises de difração de Raios X, a mulita começa a ser formada a temperatura de sinterização de  $1450^{\circ}\text{C}$ . Há um grande aumento nos valores de permeabilidade a partir do seu desenvolvimento. Isso é provavelmente devido ao desenvolvimento de um microestrutura mais aberta. Apesar de não termos conseguido evidenciar essa mudança da microestrutura e da morfologia dos compactos porosos através dos ensaios de MEV realizados, podemos observar claramente através dos ensaios de porosimetria de mercúrio que há um enorme aumento da quantidade de poros com diâmetros superiores a  $1\mu\text{m}$ , o que nos permite sustentar a idéia da provável microestrutura mais aberta da mulita.

A altas temperaturas de sinterização, após  $1500^{\circ}\text{C}$ , pode se evidenciar a formação da fase líquida e da sua grande influência na questão da redução da porosidade aparente e permeabilidade. Podemos dizer então que apesar de gerarmos uma microestrutura mais aberta, com a maioria dos diâmetros de poros acima de  $1\mu\text{m}$ , o desenvolvimento da fase cristalina da mulita a altas

temperaturas não é mais o fator fundamental que governa a permeabilidade. Com a formação da fase líquida e a redução da sua viscosidade é possível se obter uma maior sinterização, gerando uma grande redução nos valores de porosidade aparente. Essa grande redução da porosidade aparente é a principal responsável pela redução dos valores de permeabilidade encontrados nos compactos.

Avaliamos também a influência do acoplamento da prensagem isostática à uniaxial sobre as propriedades finais dos compactos. Observamos valores de permeabilidade muito baixos utilizando 1350°C como temperatura de sinterização. Ao utilizarmos somente a prensagem uniaxial como método de conformação é importante lembrar que resultados como esses só foram conseguidos quando valores de porosidade muito baixos foram alcançados ao utilizarmos temperaturas muito altas de sinterização.

Esse fato pode ser considerado como mais um indício que a prensagem uniaxial, mesmo com a adição da alumina à composição, ainda ocasione problemas na etapa de conformação que são refletidos nas propriedades finais dos compactos.

## 6. Conclusões

A temperatura de conversão do AEROSIL à sílica é de extrema importância para dar continuidade a todo o estudo do processamento desse material até a manufatura dos meios porosos desejados. Assim, com base nos estudos apresentados, a temperatura indicada para obtemos uma maior conversão, diminuindo bastante os problemas de dispersão gerados pelo AEROSIL, é 1050°C.

Quanto às condições de moagem no moinho atritor, só observou-se uma diferença significativa no diâmetro médio do pó quando reduzimos o tamanho dos meios moedores.

Considerando os moinhos de alta energia, o moinho planetário se apresentou muito mais eficiente principalmente em função de seu motor possuir uma potência muito maior, resultando em energias de impactos muito mais elevadas do que as conseguidas pelo moinho atritor.

Uma dificuldade encontrada nesta pesquisa foi a etapa de conformação do material. Nenhum dos ligantes adotados se mostrou compatível com o AEROSIL convertido, gerando um gradiente de densidade no corpo verde. Esse gradiente por sua vez, é responsável por uma sinterização diferencial, gerando poros de segunda geração que impedem a redução da porosidade aparente.

O acoplamento da prensagem isostática à prensagem uniaxial apresentou uma melhora na etapa de conformação, minimizando assim o gradiente de densidade e a porosidade aparente dos corpos de prova sinterizados.

A etapa de conformação por *slip casting* foi avaliada em função da sinterabilidade do material. Ficou comprovado, através dos corpos de prova conformados por esse método e sinterizados, que o AEROSIL convertido é capaz de produzir corpos cerâmicos com porosidade menores àquelas obtidas inicialmente pelos corpos de prova que foram conformados por compactação.

Não se conseguiu obter uma boa sinterização ao utilizarmos a composição que tinha somente AEROSIL convertido como material de partida. Isso se deu provavelmente em função dos problemas de compactação observados.

É provável que a inserção da alumina ao sistema tenha conferido uma maior compatibilidade do sistema ligante com a composição. Esse fato pode

ser observado pelo aumento nos valores de densidade a verde e através da isenção de delaminações nos corpos de prova.

Obtivemos um sucesso maior na etapa de sinterização que utilizou a composição do AEROSIL com 30% de adição de alumina em função da redução dos problemas gerados na etapa de conformação. A etapa de sinterização dessa composição é governada por dois mecanismos de sinterização: (i) via estado sólido até 1500<sup>0</sup>C, e (ii) via fase líquida depois de 1500<sup>0</sup>C. A formação da fase líquida foi o principal fator para a brusca redução da porosidade aparente.

A permeabilidade, característica fundamental dos meios porosos nesta pesquisa, só foi avaliada para a composição onde alumina foi adicionada pois os corpos de prova da primeira composição estudada apresentavam fissuras que mascarariam os resultados.

Pudemos observar nesta pesquisa que dois fatores são cruciais para governar a permeabilidade: (i) o desenvolvimento da fase cristalina da mulita e (ii) a formação da fase líquida.

É provável que até 1500<sup>0</sup>C a sinterização ocorra via estado sólido, não apresentando a formação da fase líquida. Com isso, é provável que o desenvolvimento da fase cristalina mulita, formada pela reação entre a sílica e alumina, gere uma microestrutura mais aberta, que influencia diretamente na permeabilidade aumentando seus valores.

Após 1500<sup>0</sup>C, pode se evidenciar a formação da fase líquida e da sua grande influência na questão da redução da porosidade aparente e permeabilidade.

O acoplamento da prensagem isostática à uniaxial, melhorando ainda mais as condições de compactação da composição AEROSIL+ alumina, tem uma forte influência sobre as propriedades finais dos compactos, chegando a valores de permeabilidade muito baixos utilizando 1350<sup>0</sup>C como temperatura de sinterização.

Com isso fechamos um grupo de resultados que nos permite avaliar as melhores condições para o processamento dos meios porosos que apresentem propriedades finais típicas àqueles utilizados nos ensaios de pressão capilar na indústria do petróleo.

Devemos nos preocupar ainda para uma maior pesquisa em sistemas ligantes compatíveis ao AEROSIL convertido, melhorando assim as condições de conformação utilizadas que refletem nas propriedades finais requeridas pelo produto.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- 1- Página da internet acessado em setembro de 2004-  
[http://www.abceram.org.br/asp/abc\\_21.asp](http://www.abceram.org.br/asp/abc_21.asp)
- 2- Página da internet acessado em outubro de 2004-  
[http://www.abceram.org.br/asp/abc\\_21.asp](http://www.abceram.org.br/asp/abc_21.asp)
- 3- Sheppard, L.M., "Porous Ceramics: Processing and Applications" In "**Ceramic Transactions**" V. 31, Ed Kozo Ishizaki...[et al], 1993.
- 4- Martins, J.V.B. "**Perspectivas de Desenvolvimento no Brasil de Alguns Polímeros especiais. (1ª : processos com membranas)**". Rio de Janeiro, 1987.
- 5- Kingery, W.D.; Bowen, H.K.; Uhlmann, D.R. "**Introduction to Ceramics**", 2ª ed., Ed John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- 6- Van Vlack, L. H., "**Propriedades dos Materiais Cerâmicos**" Ed
- 7- Rocha, J.C., Teixeira. J. L. M., Duailibi, J. F., "Aumento da tenacidade da alumina com adições de zircônio pelo mecanismo de microtrincamento". In: **Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Iberoamericano e cerâmica, vidro e refratário**, pp. 497-506, Maio 1991
- 8- Bressiani, J.C., Bressiani, A. J. A., "Cerâmicas à base de Zircônia"; **Informativo INT**, v.20, n. 41, pp. 24-27, 1988
- 9- Rocha, J.C. "Meios Porosos Cerâmicos", **Relatório Técnico, Instituto Nacional de Tecnologia (INT)**, Departamento de materiais cerâmicos e Metálicos (DMCM), 2000.
- 10- Saggio-Woyansky, J., Scott, C., Minnear, W., "Processing of Porous Ceramic", **Am Ceram. Soc. Bull.**, Vol. No 11, pp.1674-1682, 1992, The American Ceramic Society.
- 11- Amyx, J. W.; Bass, D. M. Jr.; Whiting, R. L. "**Petroleum Reservoir Engineering**", Ed McGraw-Hill Book Company, 1960.
- 12- ROSÁRIO, F.F., 1991, "**Precipitação e Mobilização de Partículas Finas de Sulfeto de Ferro a sua Influência na Permeabilidade de Meios Porosos**", Tese de mestrado MSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 13- Página da internet acessado em julho de 2004-  
[http://www.pwcglobal.com/extweb/indissue.nsf/2e7e9636c6b92859852565e00073d2fd/e7bb79298a6985b4852569c9002efeea/\\$FILE/Overview\\_2000.pdf](http://www.pwcglobal.com/extweb/indissue.nsf/2e7e9636c6b92859852565e00073d2fd/e7bb79298a6985b4852569c9002efeea/$FILE/Overview_2000.pdf)
- 14- Página da internet acessado em julho de 2004 -  
[http://www.osha.gov/dts/osta/otm/otm\\_iv/otm\\_iv\\_2.html](http://www.osha.gov/dts/osta/otm/otm_iv/otm_iv_2.html)

- 15- Página da internet acessado em julho de 2004-  
<http://www.oit.doe.gov/petroleum/profile.shtml>
- 16- Página da internet acessado em julho de 2004 -  
<http://pumpjack.tamu.edu/~piper/PETE%20311/Lecture%20Notes/Lec15.ppt>
- 17- Página da internet - <http://www.epa.gov/ada/download/reports/capillary.pdf>
- 18- Green, A. T.; Stewart, G. H. "**Ceramics - A Symposium**", The British Ceramic Society, 1953.
- 19- Norton, F.H. "**Elements of Ceramics**", 2ª ed., Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1957.
- 20- I. J. McColm; "**Ceramic Science for Materials Technologists**", 1ª ed., 1983.
- 21- Eitel, W. "**The Physical Chemistry of the Silicates**", University of Chicago Press, 1954
- 22- Hummel, Floyd A., "**Introduction to Phase Equilibria in Ceramic Systems**", Marcel Dekker, INC., 1984
- 23- Página da internet - <http://ontspct.com/pigments.htm>
- 24- **SÖFW-Journal**, 129. Jahrgang 8-2003, Fumed silica for personal care and cosmetics – versatile and effective S. Hasenzahl\*, A. Braunagel\*\*
- 25- Página da internet acessado em agosto de 2004- [www.degussa.com.br](http://www.degussa.com.br)
- 26- Página da internet acessado em agosto de 2004- [www.alcoa.com](http://www.alcoa.com)
- 27- Página da internet acessado em agosto de 2004-  
<http://web.umn.edu/~ownby/2001%20Tutorials/Alumina%20&%20Alumina%20Containing%20Phases.ppt>
- 28- Tavares, L. M. M., "**Moagem Ultrafina**", COPPE – UFRJ – COT 760, 2001.
- 29- Gao, M. W., Forsberg, E., "Increasing the Specific Surface Area of Dolomite by Stirred Ball Milling", In: Kawatra, S. K., **Comminution** – Theory and Practice, S. Komar Kawatra, 2 ed., chapter 12, Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., pp. 153-170, 1992.
- 30- Conley, R. F., "Attrition Milling of Industrial Minerals", **Ultrafine Grinding and Separation of Industrial Minerals**, chapter 4, pp. 37-48, 1992.
- 31- Sivamohan, R., Vachot, P., "A Comparative Study of Stirred and Vibratory Mills for the Fine Grinding of Muscovite, Wollastonite and Kaolinite", **Powder Technology**, v.61, pp. 119-129, 1990.
- 32- Oliveira, I. R., Pandolfelli, V. C., et al., **Dispersão e Empacotamento de Partículas**, 1 ed., São Paulo, SP, Fazendo arte editorial, pp. 25-91, 2000.

- 33- Wei, Wen-cheng J., Wang, Sheng-Chang, Ho, Fan-Yuan, "Electrokinetic Properties of Colloidal Zirconia Powders in Aqueous Suspension", **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n.12, pp. 3385-3392, 1999.
- 34- Shaw, Duncan J., **Introdução à Química dos Coloides e de Superfícies**, 1 ed. , São Paulo, SP, Tradução: Juergen Heinrich Maar, Edgard Blücher, pp. 31-36, 102-152, 1975.
- 35- Página da internet -<http://ww.geocities.com/CapeCanaveral/Hangar/5555/zeta.htm>
- 36- OLIVEIRA, L. G., 2002, "**Efeito do Processamento nas Propriedades Mecânicas da Alumina Tenacificada por Zircônia Parcialmente Estabilizada com Cálcia ou Ítria**". Tese de mestrado MSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 37- Hunter, Robert J., Xiaoxian, H., et al., "**Zeta Potencial in Colloid Science, Principles and Applications**", 2 ed., London, Academic Press Inc., pp. 1-31, 69-74, 98-117, 258-295, 1986
- 38- Pileggi, R. G., Studart, A.R., Pandolfelli, V.C., "Um modelo para a previsão da viscosidade mínima de suspensões cerâmicas" **Cerâmica**, v. 46, n.299, pp.160-165. 2000.
- 39- Ortega, S. P., Pandolfelli, V. C., et al., "Aspectos da reologia e da estabilização de suspensões cerâmicas. Parte I: Fundamentos", **Cerâmica**, v. 43, n. 279, pp. 5-10, Jan/fev 1997
- 40- Ortega, F. S., Pandolfelli, V. C., et al., " Aspectos da reologia e estabilização de suspensões cerâmicas. Parte II: Mecanismos de Estabilidade Eletrostática e Estérica", **Cerâmica**, v. 43, n. 280, pp. 77-83, Mar/Abr 1997
- 41- Ortega, F. S., Pandolfelli, V. C., et al., " Aspectos da reologia e estabilização de suspensões cerâmicas. Parte III: Mecanismos de Estabilização Eletroestéricas de suspensões com Alumina", **Cerâmica**, v. 43, n. 281-282, pp. 113-119, Mar/Abr 1997
- 42 - Kamiya, h., Fukuda, Y., et al., "Effect of Polymer Dispersant Structure on Electrostatic Interaction and Dense Alumina Suspension Behavior", **J. Am. Ceram, Soc.**, v. 82, n. 12, pp. 3407-3412, 1999
- 43- Bergtröm, L., Blomberg, E., Pedersen, G., "Interparticle Forces And Rheological Properties of Ceramic Suspensions", **Key Engineering Materials**, v. 159-160, pp. 119-126, 1999
- 44- Fengqiu, T., Xiaoxian, H., et al, "Effect of dispersants on surface chemical properties of nano-zirconia suspensions", **Ceramic International**, v. 26, pp. pp. 93-95, 2000

- 45- Wang, J., Gao, L., "Surface and eletrokinetic properties of Y-TZP suspensions satabilized by polyelectolytes", **Ceramic International**, v. 26, pp. 187-191, 2000
- 46- Duailibi, J.F.; Rocha, J.C, "Ceramicas de alta alumina", **Informativo INT**, V. 20, n. 41, pp 19-23, 1988.
- 47- Rocha, J. C., Duailibi, J. F., "Avaliação do efeito do sistema ligante PVA/PEG na microestrutura do compacto a verde, sinterabilidade e resistência mecânica da alumina", In: **4nais do XXW Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Iberoamericano de Cerâmica, Vidro e Refratário**, pp. 5 1 5 -52 1, Maio 1991
- 48- Albero, J.L. A., " A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde", **Cerâmica Industrial**, 5 (5) Setembro/Outubro, 2000.
- 49- Terpstra, R.A.; Pex, P.P.A.C.; de Vries, A.H. "**Ceramic Processing**", Ed. Chapman & Hall, 1995.
- 50- Albero, J.L. A., "A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte V: Descrição da Etapa de Prensagem", **Cerâmica Industrial**, 6 (3) Maio/Junho, 2001
- 51- Rocha, J. C., 1981, "**Produção de Alumina Sinterizada a partir do Pó e Otimização dos Parâmetros de Sinterização para a Máxima Resistência Mecânica**", Tese de M.Sc. IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1981
- 52- Marchi, J.,1999, "**Estudo de Sinterização de Cerâmicas à Base de Nitreto de Silício Utilizando-se como Aditivos Óxidos de Céio e Alumínio**", Tese de M.Sc., IPEN, São Paulo, SP, Brasil.
- 53- Shaw, N.J., "Densification and Coarsening during Solid State Sintering of Ceramics: A review of Models - I. Densification", **Powder Metallurgy International**, v. 21, n.3, 1989
- 54- Shaw, N.J., "Densification and Coarsening during Solid State Sintering of Ceramics: A review of Models - II. Grain Growth", **Powder Metallurgy International**, v. 21, n.5, 1989
- 55- Shaw, N.J., "Densification and Coarsening during Solid State Sintering of Ceramics: A review of Models - III. Coarsening", **Powder Metallurgy International**, v. 21, n.6, 1989
- 56- Allen, T. "**Particle Size Measurement**", 4<sup>a</sup> ed., Ed. Chapman and Hall, 1990.
- 57- Kestenbach, H.-J., Filho, W.J.B. "**Microscopia Eletrônica Transmissão e Varredura**", Ed. Associação Brasileira de Metais, 1989.

- 58- Gabriel, B. L. "**SEM. A User's Manual for Material Science**", 3<sup>a</sup> ed., Ed. American Society for Metals, 1992.
- 59- **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**. MB- 67 Material Refratário Denso – Determinação da Massa Específica Aparente, Porosidade Aparente, Absorção e Massa Específica da parte Sólida. Rio de Janeiro : ABNT, 1989. 2 p. (NBR 6220).
- 60- Lowell, S., Shields, J.E. "**Powder Surface Area and Porosity**" 3<sup>a</sup>ed., Ed. Chapman & Hall, 1991.
- 61- Segadães, A. M., "**Diagrama de Fases – Teoria e aplicações em Cerâmica**", Ed. Edigard BlücherLTDA

## 8. Anexo 1

Este anexo apresentará os difratogramas individuais das análises apresentadas no capítulo 5.4.2 página 141 desta tese.

### Composição utilizando somente AEROSIL como Material de Partida

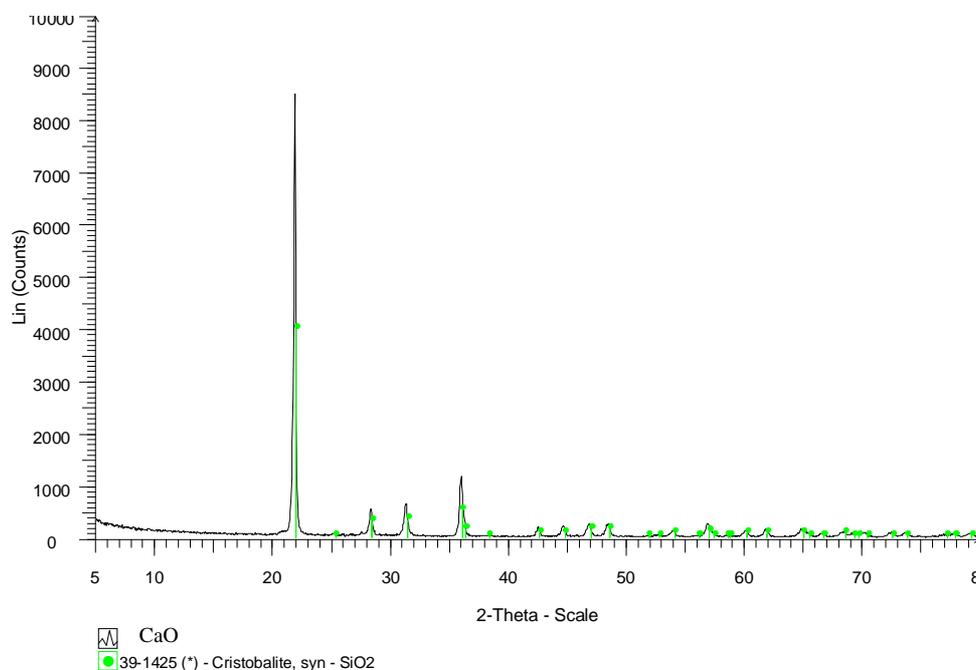


Figura 70 - Difração de raios X do corpo de prova sinterizado a 1350<sup>0</sup>C que utilizou CaO como estabilizante de fase

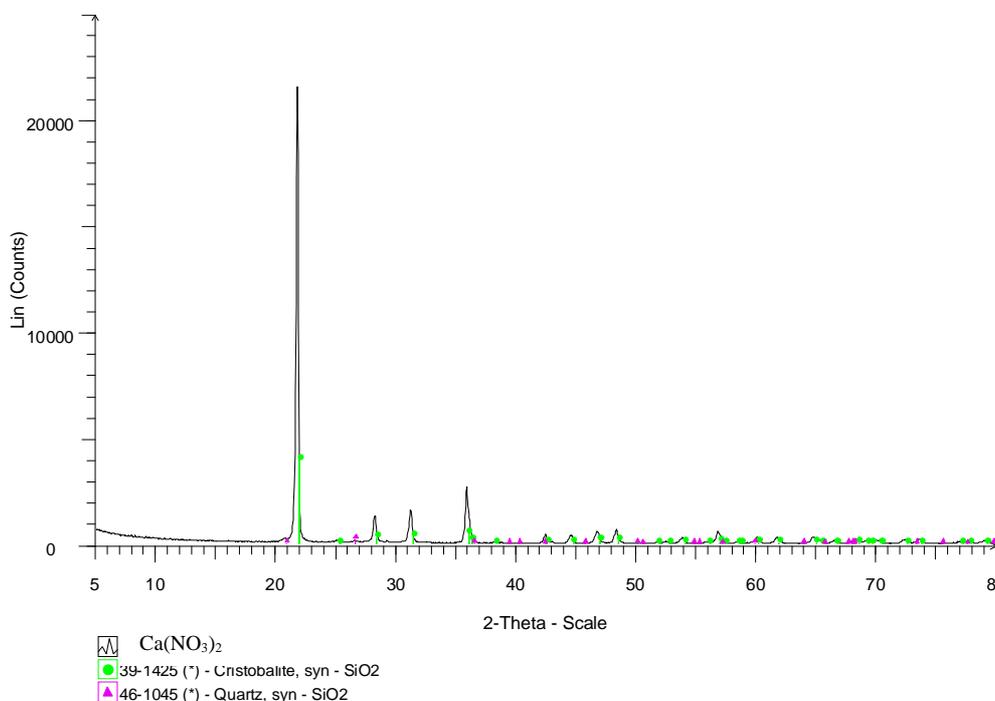


Figura 71 - Difração de raios X do corpo de prova sinterizado a 1350<sup>0</sup>C que utilizou Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como estabilizante de fase.

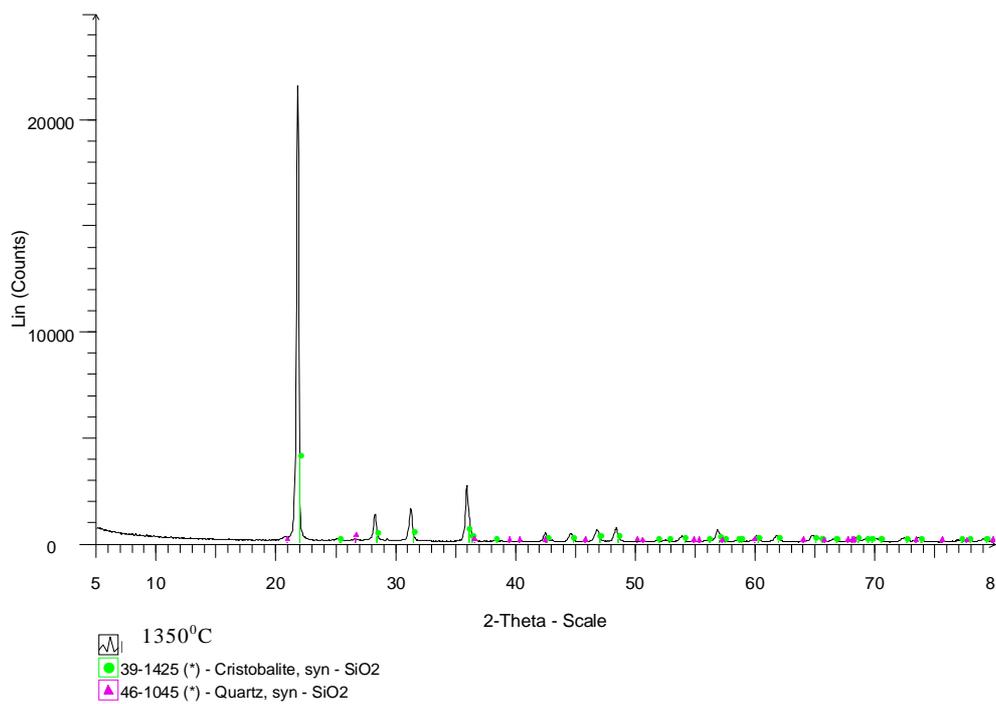


Figura 72 - Difração de raios X do corpo de prova sinterizado a 1350°C

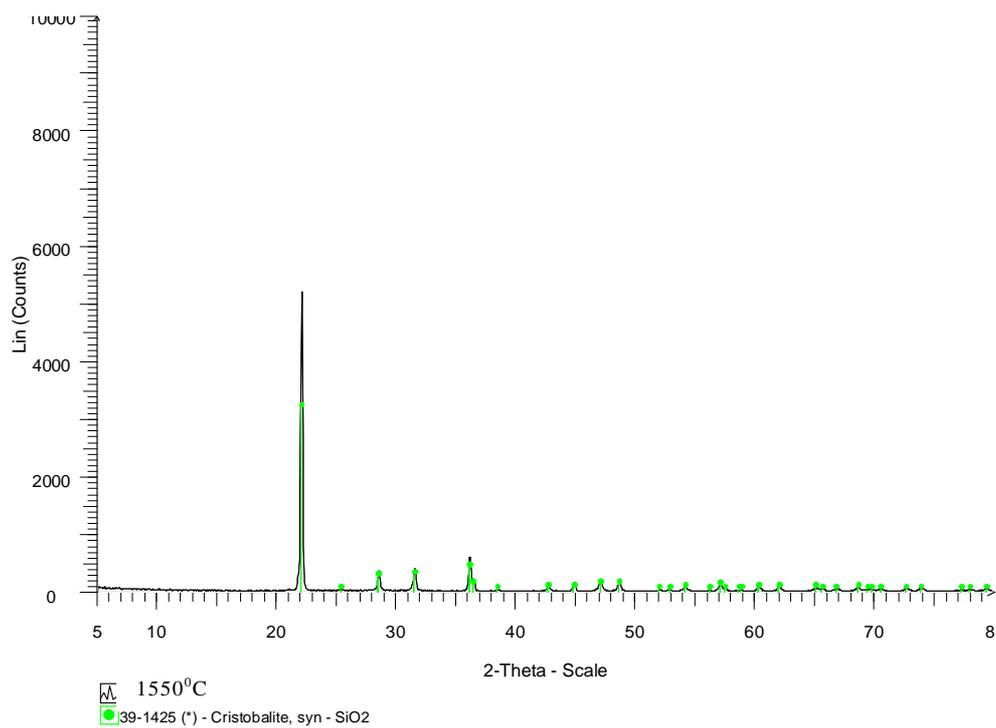


Figura 73 - Difração de raios X do corpo de prova sinterizado a 1550°C

### Composição utilizando AEROSIL + 30% Alumina

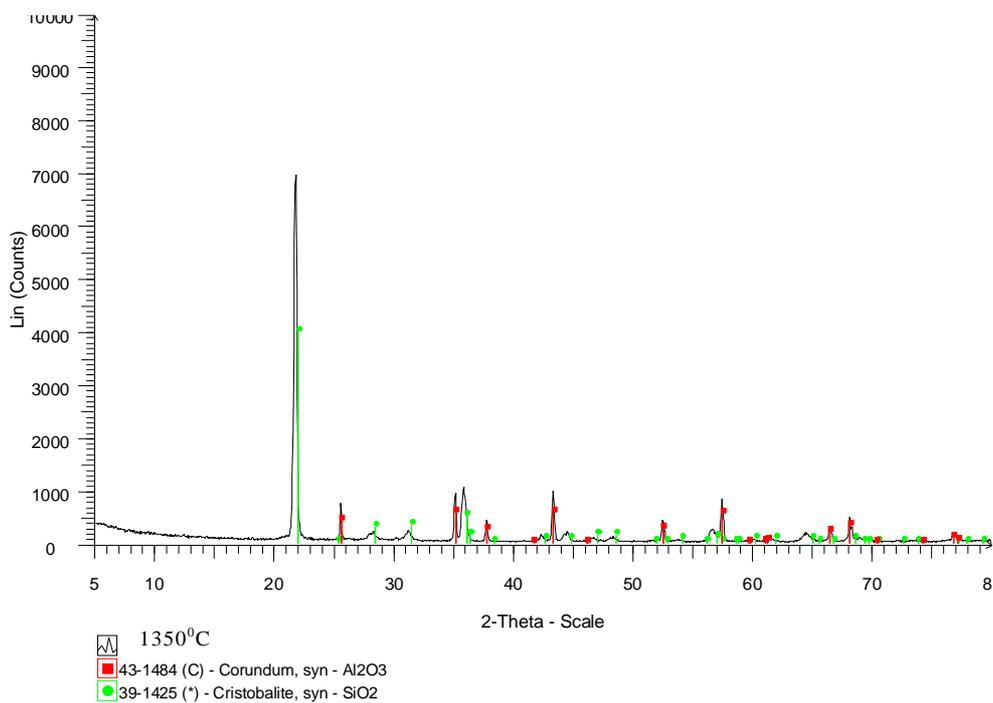


Figura 74 - Difração de raios X do corpo de prova sinterizado a 1350°C

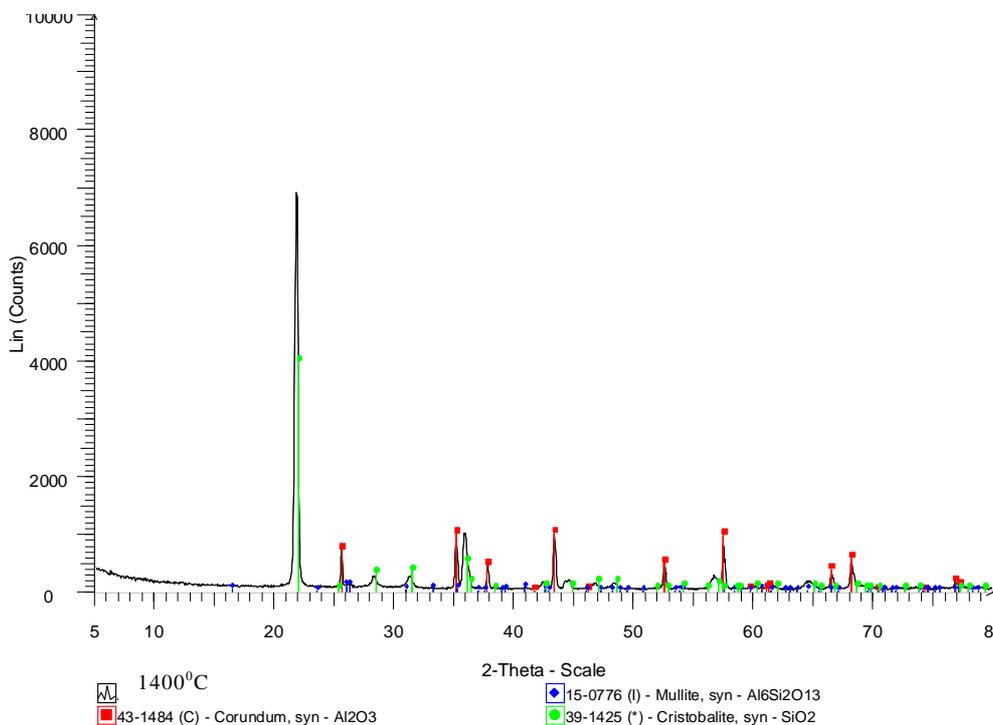


Figura 75 - Difração de raios X do corpo de prova sinterizado a 1400°C

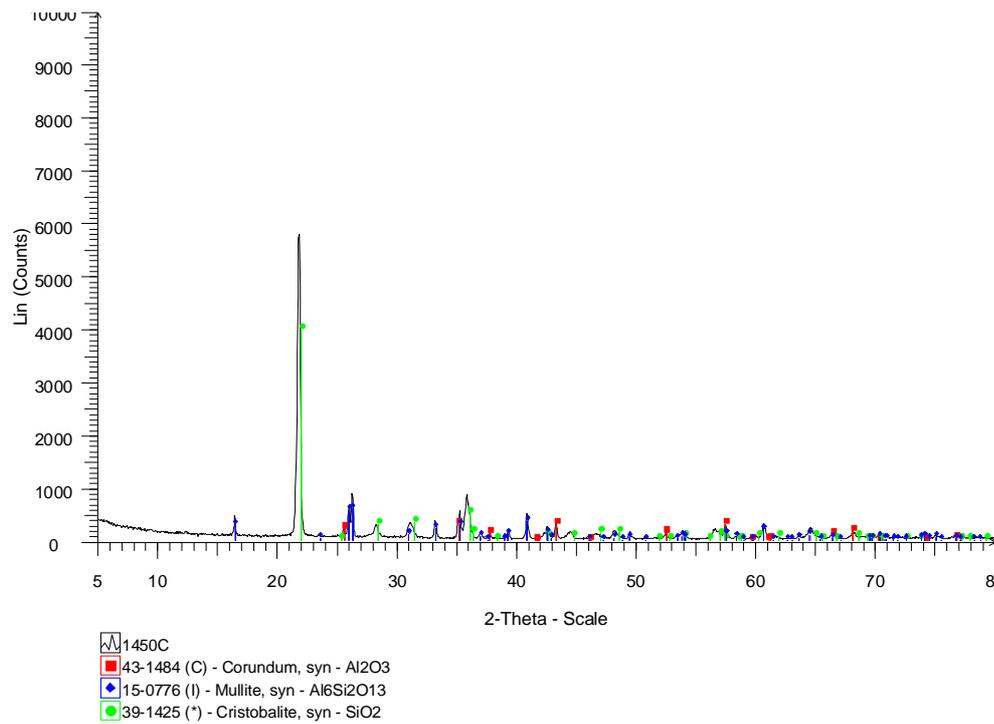


Figura 76 - Difração de raios X do corpo de prova sinterizado a 1450<sup>0</sup>C

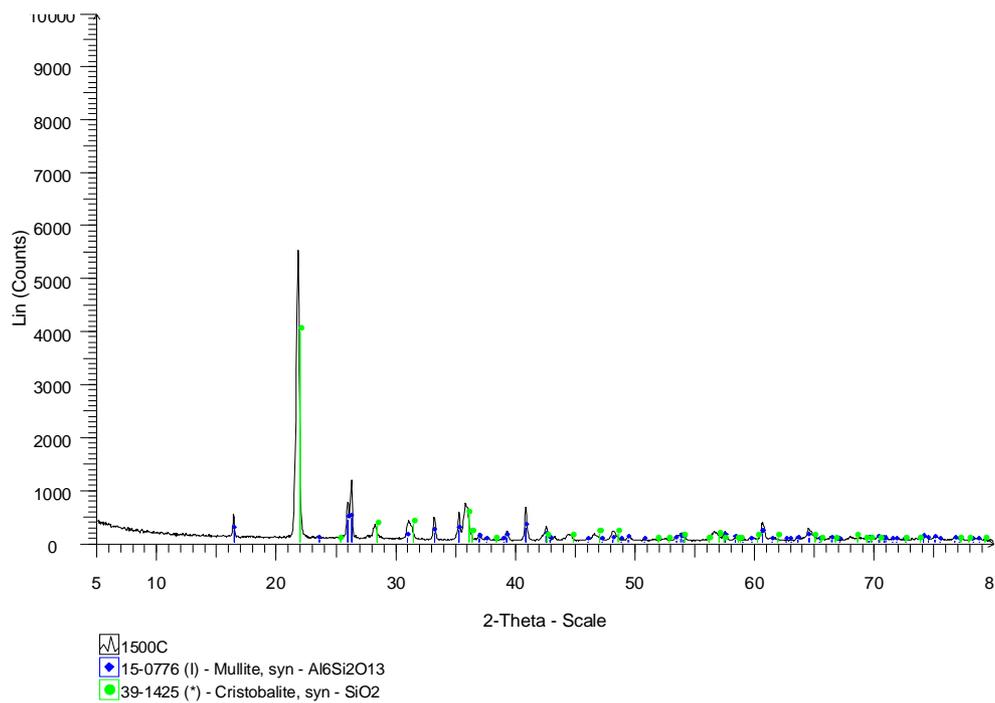
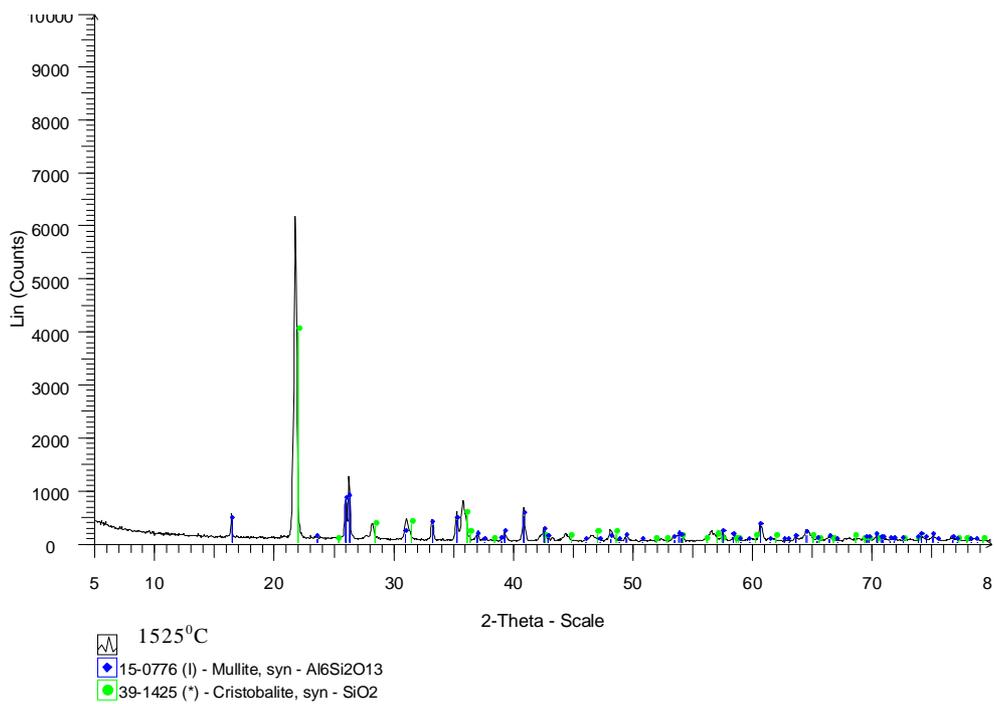
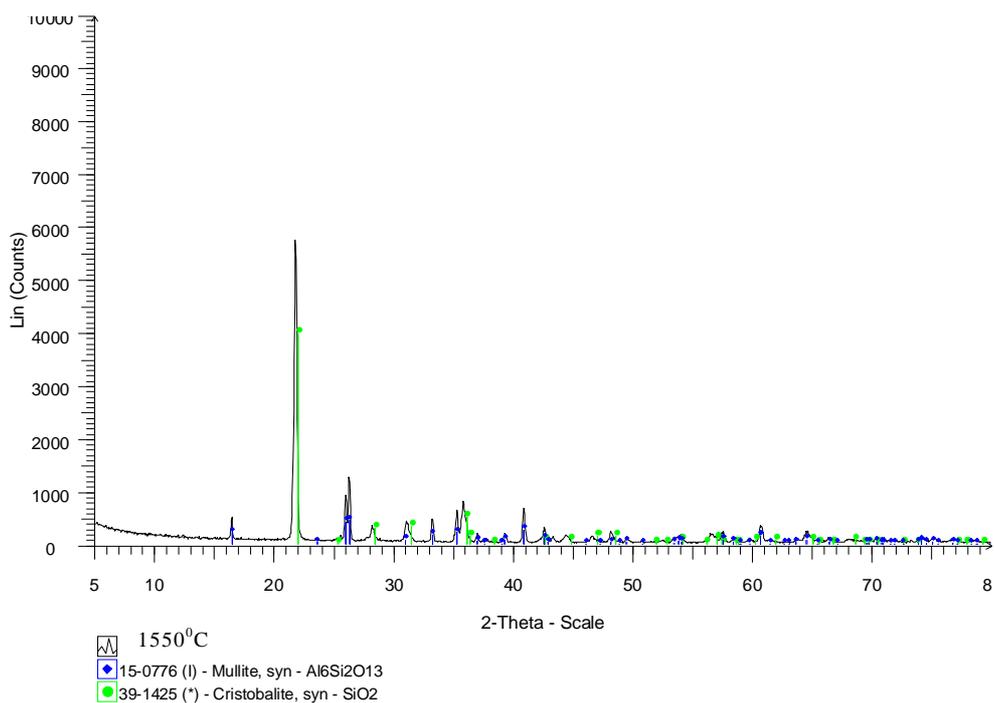


Figura 77 - Difração de raios X do corpo de prova sinterizado a 1500<sup>0</sup>C

Figura 78 - Difração de raios X do corpo de prova sinterizado a 1525<sup>o</sup>CFigura 79 - Difração de raios X do corpo de prova sinterizado a 1550<sup>o</sup>C