

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

Letícia Cursini

Suspensões aquosas de diopsídio ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ ) vítreo para colagem de fitas

São Carlos  
2021



Letícia Cursini

Suspensões aquosas de diopsídio ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ ) vítreo para colagem de fitas

Monografia apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do Título de Engenheira de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira

Coorientador: Raúl Julián Revelo Tobar

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

202

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,  
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS  
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da  
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

C977      Cursini, Leticia  
Suspensões aquosas de diopsídio ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ )  
vítreo para colagem de fitas / Leticia Cursini;  
orientador Eduardo Bellini Ferreira; coorientador Raúl  
Julián Revelo Tobar. São Carlos, 2021.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais  
e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da  
Universidade de São Paulo, 2021.

1. Diopsídio. 2. Tape Casting. 3. Suspensões  
Cerâmicas . 4. Substratos Cerâmicos. 5. Colagem de  
Fita. I. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

<b>Candidato:</b> Leticia Cursini
<b>Título do TCC:</b> Suspensões aquosas de diopsídio ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ ) vítreo para colagem de fitas
<b>Data de defesa:</b> 19/05/2021

Comissão Julgadora	Resultado
Professor Doutor Eduardo Bellini Ferreira (orientador)	aprovada
Instituição: EESC - SMM	
Professor Associado Haroldo Cavalcanti Pinto	aprovada
Instituição: EESC - SMM	
Especialista Raúl Julián Revelo Tobar	aprovada
Instituição: EESC - SMM	

Presidente da Banca: **Professor Doutor Eduardo Bellini Ferreira**



---



## DEDICATÓRIA

*A minha família e amigos pelo  
apoio inestimável durante  
esses anos.*





## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Eduardo Bellini Ferreira, pela orientação, confiança, ensinamentos e paciência ao longo do projeto.

Ao Doutor Raúl Julian Revelo, pela coorientação, ensinamentos e apoio.

A todos os membros do Grupo de Engenharia de Materiais Vítreos (GEMaV), pela colaboração e disposição.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP), que com seus ensinamentos permitiram que eu pudesse hoje estar concluindo esse trabalho.

Aos meus colegas de graduação que sempre estiveram presentes e marcaram essa etapa da minha vida.

A minha família por todo o apoio, paciência e honestidade durante os momentos de preocupação me deram oportunidade de finalizar a graduação.

A todos os contribuintes brasileiros, que por meio da Universidade de São Paulo, proporcionaram minha formação como Engenheira de Materiais e Manufatura.



## RESUMO

CURSINI, L. **Suspensões aquosas de diopsídio ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ ) vítreo para colagem de fitas.** 2021. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Substratos cerâmicos fabricados por colagem de fitas a partir de suspensões ou barbotinas são muito utilizados em aplicações tecnológicas no setor eletrônico. As características das suspensões interferem diretamente nas propriedades finais de tais substratos. Desse modo, é essencial, durante o desenvolvimento de uma suspensão, avaliar os principais parâmetros que definem suas propriedades, como a estabilização elétrica e química, a distribuição de tamanhos de partículas, e seu comportamento reológico.

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo preparar suspensões cerâmicas aquosas homogêneas de diopsídio ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ ) vítreo para conformação de substratos finos cerâmicos mediante a técnica de colagem de fitas (*tape casting*). Para isto, obteve-se o vidro de diopsídio a partir da fusão de matérias-primas e preparou-se o material particulado em diferentes distribuições de tamanho de partícula, a partir da moagem do vidro com diferentes técnicas. Avaliou-se o efeito do Darvan-CN, adicionado como defloculante, e do pH na carga superficial das partículas. Procurou-se entender o comportamento reológico da suspensão de maior tamanho de partícula na presença do dispersante, variando-se a basicidade da suspensão. Foi possível analisar o efeito da concentração de dispersante e basicidade da suspensão para elaboração de uma suspensão cerâmica aquosa adequada para conformação por colagem de fitas e obtenção de produtos cerâmicos à base de diopsídio voltados para aplicações na indústria eletrônica.

Palavras-chave: Diopsídio. Colagem de fita. Tape Casting. Suspensões Cerâmicas. Substratos Cerâmicos.



## ABSTRACT

CURSINI, L. **Aqueous diopside glass suspensions (CaO.MgO.2SiO<sub>2</sub>) for tape-casting.** 2021. Monografia (Trabalho de Conclusão) – São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, 2021.

Ceramic substrates manufactured by tape-casting from suspensions are widely used in technological applications in the electronic sector. The characteristics of the suspensions directly interfere with the final properties of such substrates. Thus, it is essential, during the development of a suspension, to evaluate the main parameters that define its properties, such as electrical and chemical stabilization, the distribution of particle sizes, and its rheological behavior.

In this context, the present work aimed to prepare homogeneous aqueous ceramic suspensions of diopside (CaO.MgO.2SiO<sub>2</sub>) to form thin ceramic substrates using the tape casting technique. For this, the diopside glass was obtained from the melting of raw materials and the particulate material was prepared in different particle size distributions, from the grinding of the glass with different techniques. The effect of Darvan-CN, added as a deflocculant, and pH on the surface charge of the particles were evaluated. We tried to understand the rheological behavior of the suspension of larger particle size in the presence of the dispersant, varying the basicity of the suspension. It was possible to analyze the effect of the dispersant concentration and basicity of the suspension for the elaboration of an aqueous ceramic suspension suitable for forming by bonding tapes and obtaining diopside-based ceramic products for applications in the electronics industry.

**Keywords:** Diopside. Tape Casting. Ceramic Suspensions. Ceramic Substrates.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Projeções dos Principais Indicadores do Setor Eletrônico.....	25
Figura 2. Projeções do Faturamento por Área (R\$ milhões);.....	26
Figura 3. Substratos cerâmico finos. Fonte: Coorstek (2020).....	29
Figura 4. Processo de Colagem de Folhas Cerâmicas.....	35
Figura 5. Mecanismo de plastificação; a) polímeros, b) plastificante, c) polímeros plastificados (espaço entre as moléculas aumenta) .....	37
Figura 6. Estrutura básica de um agente dispersante (esquerda: parte lipofílica, direita: parte hidrofílica) [Exemplo: ácido graxo de sódio].....	38
Figura 7. Curvas de defloculação para o dispersante DARVAN C-N para diferentes tamanhos de partícula de dióxido de silício em meio aquoso. ....	39
Figura 8. Comportamentos básicos dos fluidos. (1A) Fluido newtoniano, os demais são fluidos não-newtonianos divididos em comportamentos independentes do tempo; (2A) pseudoplástico; (3A) dilatante, e os dependentes do tempo; (4B) tixotropia; (5B) reopexia .....	40
Figura 9. Geometrias básicas de partículas assimétricas: (a) disco, (b) bastão, (c) e (d) esferoides .....	42
Figura 10. Espessura da dupla camada com uma superfície de carga positiva .....	44
Figura 11. Variação da concentração de íons na camada difusa .....	45
Figura 12. Estrutura Cristalina do Dióxido.....	48
Figura 13. Vidro de dióxido obtido após fusão e vertimento em gotas com splat cooling.....	57
Figura 14. Distribuição de tamanho de partículas de vidro dióxido após moagem de discos. .	58
Figura 15. Distribuição granulométrica das partículas de vidro de dióxido peneirado em malha de abertura de 60 $\mu\text{m}$ .....	59
Figura 16. Distribuição de tamanho de partículas de vidro dióxido peneirado com abertura de 10 $\mu\text{m}$ . ....	60
Figura 17. Imagem obtida com análise microscópica com luz transmitida para a amostra de 3 $\mu\text{m}$ , numa escala de 100 $\mu\text{m}$ .....	61
Figura 18. Potencial zeta em função do pH para partículas de tamanho médio de 13 $\mu\text{m}$ .....	62
Figura 19. Potencial zeta em função do pH para partículas com tamanho médio de 3 $\mu\text{m}$ .....	63
Figura 20. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões aquosas com variação do pH (10 e 12) com tamanho de partícula de 13 $\mu\text{m}$ e concentração de sólidos de 72% em massa. ....	66





## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produção Física Brasil - Indústria eletroeletrônica – IBGE .....	27
Tabela 2. Maiores Competidores Mundiais do Mercado de Substratos Cerâmicos .....	30
Tabela 3. Principais vitrocerâmicas comerciais com indicação do sistema de origem .....	31
Tabela 4. Grau de estabilidade das suspensões/soluções em função das faixas de valores de potencial zeta.....	46
Tabela 5. Características das amostras utilizadas nos experimentos para determinação das curvas de Potencial Zeta em função do pH .....	53
Tabela 6. Formulação da suspensão aquosa utilizada nos ensaios de viscosidade .....	55
Tabela 7. Análise química em % massa e % mol do vidro de dióxido de silício determinada por FRX. 57	
Tabela 8. Valores de $D_{10}$ , $D_{50}$ , $D_{90}$ das curvas de distribuição de tamanho.....	58
Tabela 9. Valores de $D_{10}$ , $D_{50}$ , $D_{90}$ da distribuição de tamanho, peneiradas com abertura de 60 $\mu\text{m}$ . ....	59
Tabela 10. Valores de $D_{10}$ , $D_{50}$ , $D_{90}$ da distribuição de tamanhos de pós peneirados em malha com abertura de 10 $\mu\text{m}$ .....	59
Tabela 11. Dados obtidos para a Figura 16 das partículas com tamanho médio de 13 $\mu\text{m}$ .....	61
Tabela 12. Medidas de pH para as suspensões em que a viscosidade foi analisada .....	66



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IBGE	–	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPEA	–	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
LTCC	–	Low Temperature Cofired Ceramics



## LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
D <sub>10</sub>	Porcentagem volumétrico para diâmetros de partículas superiores a 10% do volume total de partículas
D <sub>50</sub>	Porcentagem volumétrico para diâmetros de partículas superiores a 50% do volume total de partículas
D <sub>90</sub>	Porcentagem volumétrico para diâmetros de partículas superiores a 90% do volume total de partículas



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>25</b>
1.1	Breve Panorama da Indústria Eletrônica no Brasil	25
1.2	Substratos Cerâmicos	28
1.3	Substratos Vitrocerâmicos	30
<b>2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>33</b>
2.1	Objetivo Principal	33
2.2	Objetivos Específicos	33
<b>3</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>35</b>
3.1	Colagem de Folhas Cerâmicas	35
3.1.1	Ligantes	36
3.1.2	Plastificantes	37
3.1.3	Dispersantes	38
3.2	Suspensões Cerâmicas Aquosas e suas Propriedades	39
3.2.1	Parâmetros Importantes na Caracterização de Suspensões Cerâmicas Aquosas	41
3.2.2	Formato, Tamanho e Distribuição de Partículas	41
3.2.3	pH	43
3.2.4	Espessura da Dupla Camada Elétrica	44
3.2.5	Potencial Zeta	45
3.2.6	Viscosidade	46
3.3	Vidro Diopsídio e suas Aplicações como Substrato Cerâmico	47
<b>4</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>51</b>
4.1	Fusão do vidro diopsídio ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ )	51
4.2	Moagem e Granulometria	51
4.3	Construção da curva de pH x Potencial Zeta	52
4.4	Viscosimetria	54
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>57</b>
5.1	Fusão do vidro diopsídio ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ )	57
5.2	Moagem de Discos	58
5.3	Moagem de Bolas e Peneiração	58
5.4	Curvas de pH vs Potencial Zeta	62
5.5	Viscosimetria	65
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>69</b>
<b>7</b>	<b>Trabalhos Futuros</b>	<b>71</b>
<b>8</b>	<b>Referências</b>	<b>73</b>





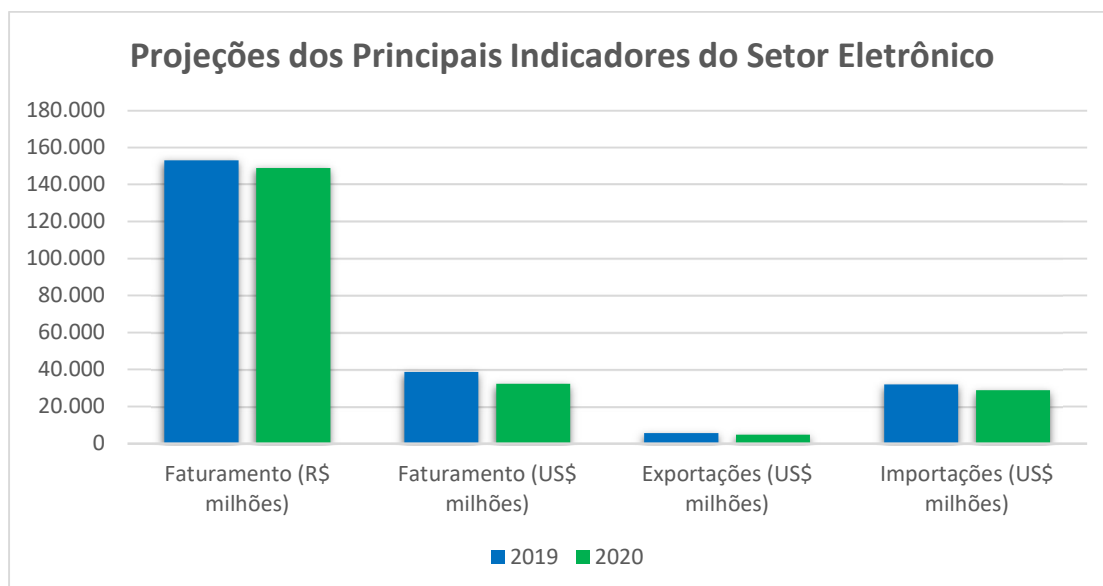
# 1 Introdução

## 1.1 Breve Panorama da Indústria Eletrônica no Brasil

O setor eletrônico vem expandindo rapidamente nos últimos anos como resultado da crescente demanda em mercados emergentes como China, Taiwan, Rússia e Brasil (MCGREGOR, 2020). Consequentemente, muitos países têm aumentado sua fabricação de produtos eletrônicos e investido em novas tecnologias para incrementar suas exportações (ZEMIN, 2010).

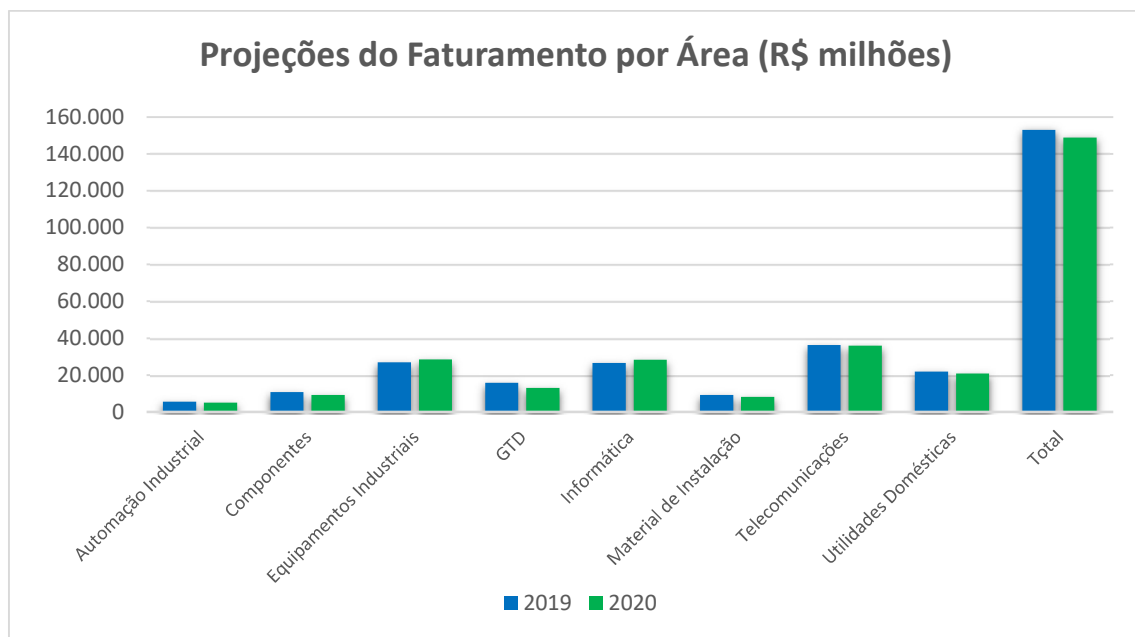
Entretanto, o contexto provocado pela pandemia de SARS-CoV-2 a partir de 2020 prejudicou o crescimento dos setores industriais como um todo. O setor eletroeletrônico sofreu uma queda da ordem de 3,0% no faturamento anual, contrastando com a previsão inicial de crescimento de 8,0%, anterior à pandemia. Ainda referente a 2020, as exportações no setor sofreram recuo de 15%, enquanto as importações diminuíram 10%. Todavia, os dados do setor eletroeletrônico (ABINEE, 2020) indicam que esta indústria é uma das menos afetadas pela crise mundial instaurada, conforme mostrado na Figura 1, que apresenta as projeções para o setor eletrônico em 2020, e na Figura 2 que mostra projeções para o faturamento por área do setor (ABINEE, 2020).

Figura 1. Projeções dos Principais Indicadores do Setor Eletrônico.



Fonte: Adaptado de IBGE (2020).

Figura 2. Projeções do Faturamento por Área (R\$ milhões);



Fonte: Adaptado de IBGE (2020).

Os maiores incrementos se devem à produção de pilhas e baterias (+28,7%), de eletrodomésticos (+21,3%) e de equipamentos para distribuição e controle de energia elétrica (+3,9%) (ABINEE, 2020), conforme a relação da produção física no Brasil de componentes eletroeletrônicos no Brasil, feita pelo IBGE em 2020, mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Produção Física Brasil - Indústria eletroeletrônica – IBGE

Período	Jul/20 x jun/20 (s/ ajuste sazonal)	Jul/20 x jul/19	Jan-jul/20 x jan- jul/19	Acumulado em 12 meses
<b>TOTAL 26+27 – INDÚSTRIA ELETROELETRÔNICA</b>	23,4%	8,1%	-11,2%	-5,1%
<b>TOTAL 26 – INDÚSTRIA ELETRÔNICA</b>	28,8%	9,1%	-12,0%	-4,9%
26.1 – Componentes eletrônicos	30,9%	14,5%	4,7%	6,1%
26.2 – Equipamento de informática e periféricos	35,8%	-15,4%	-18,1%	-7,2%
26.3 Equipamentos de comunicação	10,5%	22,7%	-13,5%	-10,9%
26.4 – Aparelhos de recepção, reprodução, gravação e ampliação de áudio e vídeo	38,5%	27,2%	-8,8%	-1,1%
26.5 – Aparelhos e instrumentos de medida, teste e controle, cronômetros e relógios	16,9%	-23,9%	-18,6%	-9,6%
<b>TOTAL 27 INDÚSTRIA ELÉTRICA</b>	18,8%	7,2%	-10,4%	-5,2%
27.1 – Geradores, transformadores e motores elétricos	13,2%	-8,0%	-11,3%	-7,7%
27.2 – Pilhas, baterias e acumuladores elétricos	9,5%	28,7%	-9,5%	-5,5%
27.3 – Equipamentos para distribuição e controle da energia elétrica	14,3%	3,9%	-5,9%	-3,9%
27.4 – Lâmpadas e outros equipamentos de iluminação	26,1%	-4,5%	-23,0%	-15,5%
27.5 – Eletrodomésticos	29,5%	21,3%	-12,2%	-3,1%
27.9 – Equipamentos e aparelhos elétricos não especificados anteriormente	-5,7%	-15,0%	-13,9%	-15,0%

Fonte: Abinee (2020).

Outro fator que contribui para a manutenção do crescimento da indústria eletroeletrônica no Brasil é a taxa de adoção de *smartphones*, que alimenta o mercado global de eletrônicos de consumo. Inovações e o surgimento de tecnologias avançadas, como 4G e 5G, impulsionarão essa demanda, contando com o investimento dos consumidores em aparelhos e tecnologias cada vez mais específicos para seus perfis de compra (GLOBAL NEWS WIRE, 2020).

Segundo um estudo da PWC Brasil (2020), houve um crescimento de 24% no consumo de dados móveis para visualização de vídeos em smartphones. Além disso, a

pesquisa revelou que o consumo de dados no Brasil deve ser três vezes maior em 2021 do que em 2016, sendo que 43% dos dados serão utilizados para consumir vídeos em dispositivos móveis, reforçando o crescimento e possibilidades de desenvolvimento da indústria eletrônica no país.

Desse modo, são notórias a importância e a relevância econômica do setor eletrônico mesmo suscetível a declínios de crescimento devido à crise do SARS-CoV-2, demonstrando o grande potencial da indústria brasileira. Nesse contexto, estudos relacionados à otimização de substratos cerâmicos para aplicações em produtos do setor eletrônico têm grande relevância para a academia e o mercado em geral.

## **1.2 Substratos Cerâmicos**

Substratos cerâmicos vêm sendo utilizado em diversos setores industriais, sobretudo na composição de peças e instrumentos da indústria eletrônica, por exemplo, antenas, sistemas micro-eletromecânicos, e dispositivos em multicamadas. Seu uso advém de suas propriedades, como alta condutividade e inércia térmica, excelente resistência mecânica e relativo baixo custo, dependendo da matéria-prima (KOSHIMIZU E MORELLI, 2012).

Normalmente, substratos cerâmicos são confeccionados a partir de alumina, zircônia ou dióxido de titânio, compostos que apresentam ótimo isolamento elétrico, resistência mecânica elevada, alta dureza, baixa densidade, e altas resistências à corrosão e ao desgaste, ficando evidente seu excelente custo-benefício (TECCER, 2019).

Hoje, é de grande interesse tecnológico o desenvolvimento de substratos cerâmicos de espessura fina ( $< 1$  mm), que encontram diversas aplicações, dentre as quais se destacam a produção de sistemas de refrigeração e circuitos elétricos (KOSHIMIZU E MORELLI, 2012).

Dentre as diversas técnicas de conformação a partir de suspensões cerâmicas, a colagem de fitas (*tape casting*) é a mais empregada na produção de substratos cerâmicos ou vitrocerâmicos. Esse método permite o controle da espessura das folhas cerâmicas, as quais podem variar entre 2 e 20  $\mu\text{m}$ . (ARAÚJO, 2016).

Substratos cerâmicos finos têm relevante importância para a indústria, uma vez que permitem conferir um acabamento superficial superior onde são aplicados, além de possuírem alta pureza, o que permite sua aplicação em dispositivos eletrônicos de última geração com espaçamentos ultrafinos (MISTLER, 2000). A Figura 3 mostra exemplos de substratos cerâmicos comerciais.

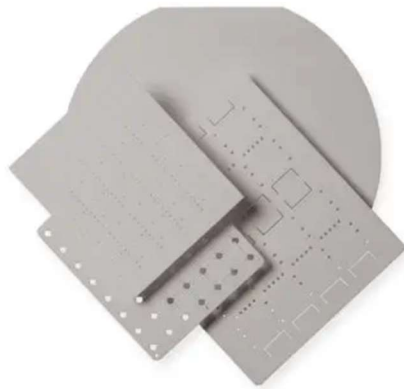


Figura 3. Substratos cerâmico finos. Fonte: Coorstek (2020)

No âmbito econômico, mesmo em meio à crise de COVID-19, o mercado global de substratos cerâmicos estimado em US\$ 6,6 bilhões no ano de 2020, está projetado para atingir um tamanho revisado de US\$ 10 bilhões em 2027, crescendo a uma taxa de 6% no período entre 2020- 2027 (BUSINESS WIRE, 2020).

Nos EUA, o mercado de substratos cerâmicos é estimado em US\$ 1,8 bilhão no ano de 2020. A China, a segunda maior economia do mundo, deve atingir um mercado projetado de US\$ 2,1 bilhões até o ano de 2027, com uma taxa de crescimento de 9,1% ao longo do período de análise de 2020 a 2027 (BUSINESS WIRE, 2020). Entre os outros mercados notáveis estão o do Japão e Canadá, cada um com previsão de crescer 3,3% e 5,4%, respectivamente, no mesmo período. Na Europa, a previsão é de que a Alemanha cresça aproximadamente 3,8%. A Tabela 2 mostra os maiores competidores mundiais no mercado de substratos cerâmicos, bem como os países sede das empresas.

Tabela 2. Maiores Competidores Mundiais do Mercado de Substratos Cerâmicos

Principais Competidores	País Sede
<i>Advanced Substrate Microtechnology Corporation</i>	EUA
<i>Asahi Glass Co., Ltd.</i>	Japão
<i>CeramTec GmbH</i>	Alemanha
<b><i>Beijing Asahi Glass Electronics Co., Ltd</i></b>	China
<b><i>Chaozhou Three-Circle (Group) Co., Ltd.</i></b>	China
<i>CoorsTek, Inc.</i>	EUA
<i>Ecocera Optoelectronics</i>	Taiwan
<i>ICP Technology Co., Ltd.</i>	Taiwan
<b><i>LEATEC Fine Ceramics Co., Ltd</i></b>	Taiwan
<i>Koa Corporation</i>	Japão
<i>Maruwa CO., Ltd</i>	Japão
<i>Murata Manufacturing Co., Ltd.</i>	Japão
<i>Nikko Company</i>	Japão
<i>Nippon Carbide Industries Co., Inc.</i>	Japão
<b><i>TA-I TECHNOLOGY CO., LTD.</i></b>	Taiwan
<i>Kyocera Corporation</i>	Japão
<i>Toshiba Materials Co., Ltd.</i>	Japão
<i>Yokowo Co., Ltd</i>	Japão

Fonte: Research and Markets (2020).

Tendo em vista a relevância e importância dos substratos cerâmicos no setor industrial e seu notório crescimento econômico global nos últimos anos, o aprofundamento no tema de otimização de suspensões cerâmicas aquosas compostas por partículas de vidro para conformação de substratos finos cerâmicos é válido e de interesse para futuras pesquisas.

### 1.3 Substratos Vitrocerâmicos

Os substratos vitrocerâmicos têm grande potencial de alcançar boa resistência mecânica, química e à abrasão, elevada dureza, coeficiente de expansão térmica variável de acordo com a composição química, possibilidade de sinterização com densidades relativamente elevadas (92-98%), e a temperaturas em média inferiores a 1000 °C (ARCARO, 2013).

As propriedades físicas dos substratos vitrocerâmicos advêm, sobretudo, das propriedades intrínsecas e da morfologia dos cristais formados, da porosidade e da fase vítrea residual. A fase cristalina é controlada por meio da composição química do precursor vítreo e do ciclo de tratamento térmico aplicado. Na Tabela 3 são representados alguns materiais vitrocerâmicos usados comercialmente e indicações de suas principais fases cristalinas, propriedades e aplicações (OLIVEIRA, 1997).

Tabela 3. Principais vitrocerâmicas comerciais com indicação do sistema de origem

Sistema	Nome Comercial	Fase Cristalina	Propriedades	Aplicações
<b>Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	Pynoceram (9608)	Espodumênio-β	Material opaco com baixo coeficiente de expansão térmica (CET) e quimicamente durável.	Utensílios de cozinha resistentes ao choque térmico e ao calor, etc.
	Fotoceram	Metassilicato de lítio e dissilicato de lítio	Material opaco, com excelentes propriedades dielétricas e boa resistência mecânica e química.	Pequenos componentes de precisão, etc.
	Cer-vit	Quartzo-β	Pode ser transparente ou opaco. CET muito baixo, alta resistência ao choque térmico, boa resistência mecânica e química.	Espelhos, componentes de telescópios, ópticos em geral, placas de aquecimento
<b>MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	Pynoceram (9606)	Cordierita	Elevada resistência mecânica, opaco, excelente propriedade elétrica, eleva resistência à abrasão, transparente a ondas de radar.	Cápsulas de mísseis, cápsulas de radares, antenas micro-ondas
	Slagceram	Wollastonita, anortita	Alta resistência mecânica e ao desgaste abrasivo.	Pavimentos que necessitam de elevada resistência ao desgaste abrasivo
<b>CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub></b>				

Fonte: Oliveira (1997).

No passado, a alumina era o material mais usado na produção de substratos cerâmicos para aplicações em módulos multicamadas com baixa espessura (SHIMADA *et al.*, 1983). No entanto, a alumina tem temperatura de sinterização elevada (1500 °C) (TOBAR, 2018) o que em escala industrial se torna custoso e de difícil aplicação. Desse modo, composições de menor temperatura de sinterização, como as vitrocerâmicas (<900 °C), tem sido implementada e investigada (RAUSCHER E ROOSEN, 2009; ABHILASH *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2019)

Shimada (1983) estudou vitrocerâmicas contendo alumina como carga ou *filler* ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com temperatura de sinterização de 900 °C, as quais podiam utilizar condutores não só de ouro, mas de ligas de prata, o que geraria redução de custos. Além disso, os compostos possuíam baixo coeficiente de expansão térmica e dielétrica, além de uma alta resistência mecânica, características desejáveis para um bom substrato.

Recentemente, Li (2019) manufacturou fitas cerâmicas utilizando como substrato o sistema vitrocerâmico  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , as quais revelaram propriedades dielétricas de alta performance. O estudo também analisou a influência da aplicação de ácido poliacrílico / óxido de polietileno (PAA/PEO) como dispersante na suspensão. Com testes reológicos e de potencial zeta, pôde-se concluir que quando adicionado 1% em massa de PAA/PEO em relação à quantidade de sólidos as fitas cerâmicas resultantes tinham boas propriedades, com uma densidade a verde de 1,60 g/cm<sup>3</sup> e resistência à tração de 2 MPa. Já quando essas fitas foram sinterizadas a 850 °C por 10 minutos as propriedades encontradas foram ainda melhores, apresentado uma densidade de 2,51 g/cm<sup>3</sup>.

Além disso, Oliveira (1997) pesquisou e desenvolveu um material vitrocerâmico sinterizado, processado a partir do pó, pertencente ao sistema LZS ( $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ), com propriedades interessantes, particularmente do ponto de vista de sua resistência mecânica e de suas altas dureza e resistências à abrasão e ataques químicos. No entanto, os vitrocerâmicos obtidos possuíam elevados coeficientes de expansão térmica, o que os tornavam incompatíveis com aplicações para substratos cerâmicos de revestimentos.

Com base na vasta bibliografia sobre o tema de substratos vitrocerâmicos, brevemente discutida, e suas inúmeras aplicações, no presente trabalho se propõe preparar e analisar suspensões cerâmicas aquosas homogêneas de vidro diopsídio para conformação de substratos finos cerâmicos.



## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivo Principal**

Preparar suspensões aquosas de vidro diopsídio altamente concentradas e avaliar sua capacidade de estabilização, buscando obter um material com qualidade satisfatória para conformação de produtos cerâmicos diversos, em especial, substratos finos cerâmicos mediante o método de colagem de fitas (*tape casting*).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Obter e caracterizar a composição química do vidro diopsídio;
- Analisar a distribuição de tamanho das partículas de vidro e avaliar o formato das partículas obtidas, após a moagem do vidro;
- Avaliar o efeito de um defloculante, do pH e da distribuição de tamanhos na carga superficial das partículas; e
- Formular uma suspensão cerâmica homogênea altamente concentrada de partículas de vidro diopsídio e avaliar a influência do pH na viscosidade da suspensão.

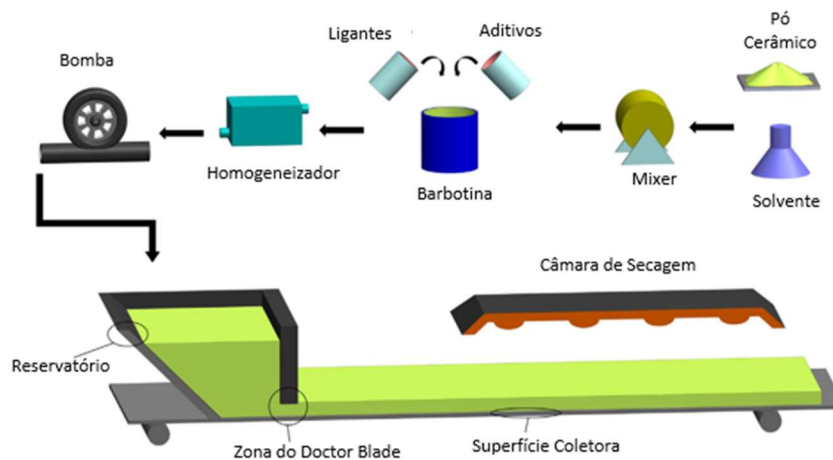


### 3 Revisão Bibliográfica

#### 3.1 Colagem de Folhas Cerâmicas

A colagem de fitas (*tape casting*) avançou após a 2ª Guerra Mundial devido à necessidade de se encontrar um substituto para a mica como material capacitor (MISTLER, 2000). Ela se destacou entre os demais processos de fabricação de filmes cerâmicos por ser um método simples, com fácil execução industrial, baixo-custo e elevada capacidade de produzir placas finas (de 0,025 a 1 mm), planas e, principalmente, com grande área superficial, o que é dificilmente obtido utilizando outras técnicas (MYUNG *et al.*, 2014). Devido a essas características, o método possui larga aplicação em dispositivos eletrônicos, por exemplo, para a fabricação de capacitores multicamadas, sistemas micro-eleto-mecânicos (MEMs) e células à combustível de óxido sólido (SOFC) (HAYAMIZU *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2018).

Figura 4. Processo de Colagem de Folhas Cerâmicas



Fonte: Adaptado Jabbari (2016)

O processo exemplificado na Figura 4 inicia-se com a preparação de uma suspensão de um pó cerâmico, a qual será colada sobre uma superfície, normalmente polimérica. A suspensão pode ter em sua composição solventes (água ou líquidos orgânicos), dispersantes, ligantes e plastificantes. Posteriormente, ocorre a secagem, natural ou forçada, do solvente, restando sobre a superfície a folha cerâmica, a qual pode ser enrolada, cortada, perfurada, estampada ou laminada. Posteriormente, o material é

tratado termicamente para a eliminação das substâncias orgânicas e sinterizado (HOTZA E GREIL, 1995).

Nas últimas décadas, houve crescente interesse no uso da colagem de folhas cerâmicas para a produção de substratos cerâmicos para construção de dispositivos eletrônicos (BAKER *et al.*, 2005; RAJESH *et al.* 2012). As pesquisas se baseiam, sobretudo, sobre o entendimento da influência de variáveis como: o tamanho e a distribuição de partículas na densidade da folha, utilização de estabilização eletrostática e outros métodos para estabilização da suspensão usada na colagem (REN *et al.*, 2018). Além disso, a preparação de boas suspensões depende de uma análise reológica profunda que está interligada com as características dos componentes adicionados durante a colagem de folhas cerâmicas, como dispersantes, plastificantes, ligantes e o pó cerâmico base do processo (REN *et al.*, 2018).

A partir dessas informações, novos aditivos e métodos de manufatura de substratos cerâmicos de alta qualidade para dispositivos eletrônicos estão sendo desenvolvidos com o objetivo de tornar o processo mais favorável técnica e economicamente (SEBASTIAN *et al.*, 2016); (REN *et al.*, 2018). Sendo assim, é de suma importância o entendimento dos compostos que farão parte da suspensão cerâmica aquosa que será a base para realização da colagem e formação do substrato cerâmico.

### **3.1.1 Ligantes**

Os ligantes desempenham muitas funções nos processos de produção de fitas pelo método de colagem. Durante o processo eles garantem a resistência à tração, maleabilidade e flexibilidade da fita, mantendo sua umidade e evitando que ela se quebre. Devido a essas propriedades, os ligantes são essenciais para prevenir a formação de defeitos e falhas na estrutura das fitas quando esta é submetida a tensões ou durante a secagem. Além disso, eles previnem a variação das dimensões da fita após a secagem, devido às variações das condições ambientes, como temperatura e umidade (IMANAKA, 2005).

Como requisitos essenciais de qualidade, os ligantes não devem dissolver ou aumentar sua molhabilidade durante a impressão nas fitas cerâmicas, processo em que a pasta do eletrodo é impressa no padrão do circuito elétrico desejado. Ademais, como o

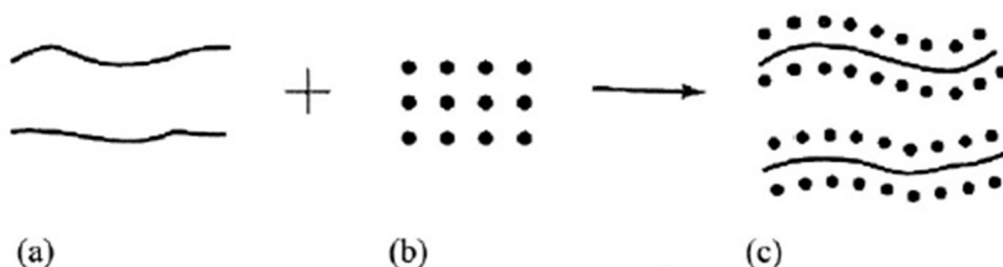
objetivo principal dos ligantes é unir as fitas verdes, eles devem possuir excelentes propriedades adesivas (REN *et al.*, 2018); (IMANAKA, 2005).

### 3.1.2 Plastificantes

Plasticidade é a qualidade de ser deformado permanentemente pela aplicação de uma força. O plastificante, como aditivo, diminui a temperatura de transição vítrea e o ponto de fusão do ligante, conferindo flexibilidade à fita em menores temperaturas de processamento e tornando-a fácil de moldar (IMANAKA, 2005).

As seguintes qualidades são requeridas dos plastificantes usados em fitas verdes produzidas por colagem: excelente compatibilidade com o ligante escolhido, alto ponto de ebulição e baixa pressão de vapor, alta eficiência de plastificação, estabilidade em relação ao calor, luz e substâncias químicas, excelente flexibilidade a baixas temperaturas, e o plastificante não deve migrar prontamente quando em contato com outros materiais (IMANAKA, 2005). Na Figura 5, ilustra-se o mecanismo de plastificação de um polímero.

Figura 5. Mecanismo de plastificação; a) polímeros, b) plastificante, c) polímeros plastificados (espaço entre as moléculas aumenta)



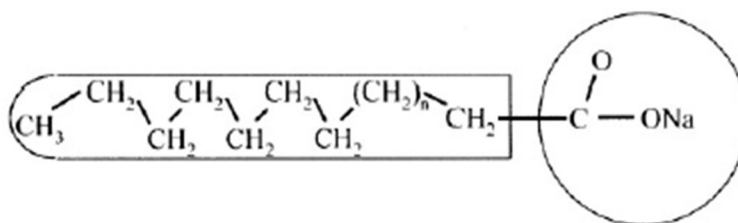
Fonte: Imanaka (2005).

Os plastificantes são divididos em dois tipos: internos e externos. Os internos atuam através de métodos químicos, como reações de substituição, enxerto e copolimerização. Já os externos atuam como lubrificantes entre as cadeias poliméricas, não apenas proporcionando melhor mobilidade na fita seca, mas também reduzindo a reticulação entre as cadeias. Nos dois tipos, a distância entre as cadeias poliméricas aumenta à medida que o plastificante é adicionado, o que reduz a resistência entre as cadeias e aumenta a flexibilidade (REN *et al.*, 2018).

### 3.1.3 Dispersantes ou Defloculantes

Quando as partículas vítreas são finamente moídas, elas tendem a formar aglomerados fracamente ligados devido a forças de Van der Waals ou outras forças interpartículas. Esse comportamento é prejudicial à colagem de fitas cerâmicas, pois aglomerados aumentam a viscosidade da suspensão, produzem heterogeneidade e diminuem a densidade aparente a verde. Desse modo, os dispersantes são adicionados para aumentar as forças repulsivas entre as partículas e minimizar a aglomeração (REN *et al.*, 2018). Na Figura 6, ilustra-se a estrutura básica de um agente dispersante.

Figura 6. Estrutura básica de um agente dispersante (esquerda: parte lipofílica, direita: parte hidrofílica) [Exemplo: ácido graxo de sódio]



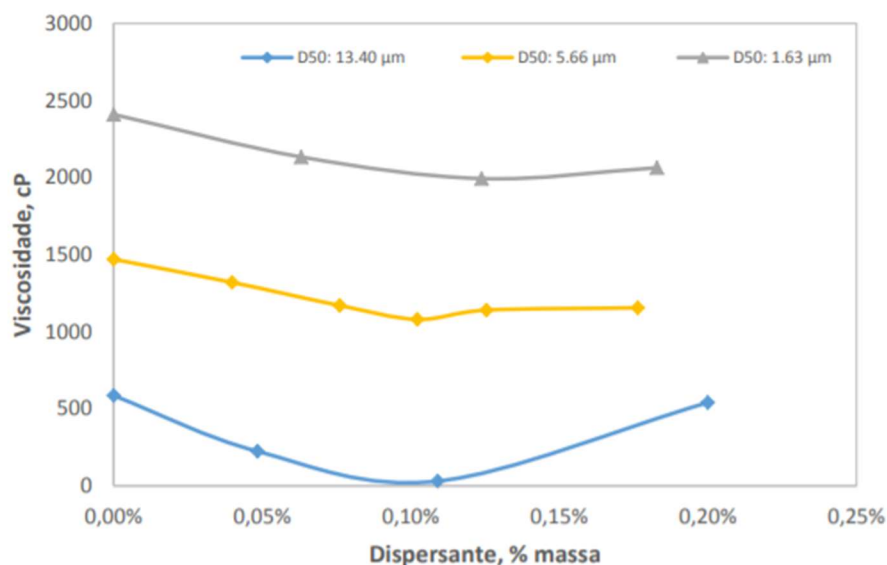
Fonte: Imanaka (2005).

Testes reológicos e experimentos de sedimentação usando uma suspensão com carga fixa de sólidos são comuns para a pesquisa da qualidade de dispersantes. (MAITI E RAJENDER, 2002). Os principais dispersantes aplicados em barbotinas não-aquosas são: éster do ácido fosfórico e óleo de peixe, os quais, em comparação com outras substâncias, produz um efeito adequado de dispersão em quantidades inferiores. No caso de barbotinas de base aquosa, principalmente polieletrólitos do tipo sal de amônio e o sal de sódio de políácidos carboxílicos têm sido utilizados como meio de dispersão (DA SILVA, 2003).

Para observar o efeito da concentração do dispersante Darvan C-N na viscosidade de uma suspensão de vidro diopsídio Tobar (2018) mediu os valores de viscosidade para diferentes distribuições de tamanho de partículas, utilizando uma suspensão com 34 %vol. de sólidos a uma taxa de cisalhamento de  $1,7 \text{ s}^{-1}$ . Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 7 e revelam que o mínimo valor de viscosidade, para todas as distribuições de tamanho, foi alcançado para uma adição de

dispersante entre 0,1% e 0,12% em massa de sólidos, sendo que para maiores adições ocorre aumento da viscosidade.

Figura 7. Curvas de defloculação para o dispersante DARVAN C-N para diferentes tamanhos de partícula de dióxido de titânio em meio aquoso.



Fonte: Tobar (2018).

Tendo em vista o processo de colagem de fitas, é relevante entender em profundidade os parâmetros que definem a qualidade das suspensões utilizadas para a fabricação de substratos cerâmicos.

### 3.2 Suspensões Cerâmicas Aquosas e suas Propriedades

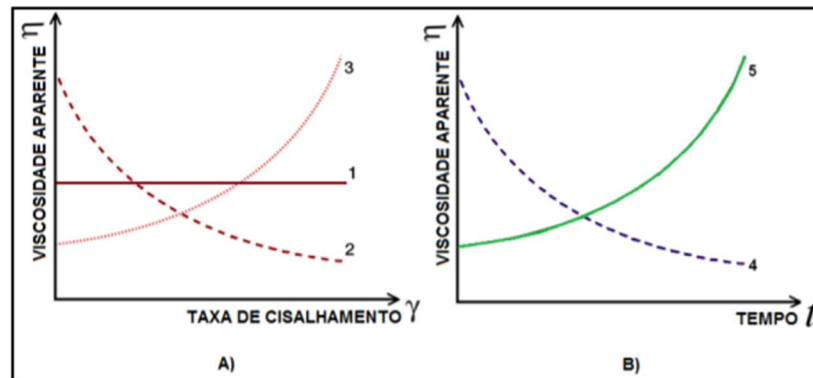
Suspensões cerâmicas aquosas são misturas onde as partículas do pó cerâmico são diluídas em água. Nessa condição, forças de Van der Waals ocasionam a interação superficial entre os dipolos elétricos presentes nas partículas (SILVA *et al.*, 2016).

Um produto cerâmico com qualidade satisfatória depende de suspensões iniciais com concentrações específicas e muito bem estabilizadas (DA SILVA, 2003). A existência de partículas floculadas e aglomeradas no meio aquoso gera poros no produto cerâmico final, o que contribui para a formação de trincas, reduzindo a sua qualidade.

Em relação ao comportamento reológico, em geral suspensões cerâmicas exibem comportamento reológico não newtoniano devido à formação de uma estrutura com diferentes formas e tamanhos de partículas. Tal comportamento ocorre quando a tensão

de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de deformação, ou seja, não existe uma viscosidade constante. Esses fluidos apresentam dois tipos de fenômenos: os que não são dependentes do tempo e os que são dependentes do tempo conforme representado na Figura 8.

Figura 8. Comportamentos básicos dos fluidos. (1A) Fluido newtoniano, os demais são fluidos não-newtonianos divididos em comportamentos independentes do tempo; (2A) pseudoplástico; (3A) dilatante, e os dependentes do tempo; (4B) tixotropia; (5B) reopexia



Fonte: Brookfield Engineering Laboratories (2020).

O conhecimento da reologia das suspensões cerâmicas pode garantir qualidades como: homogeneização, elevada estabilidade, maior concentração de sólidos e redução de defeitos. Para isso ocorrer é necessário obter suspensões estabilizadas livres de aglomerados. A dispersão das partículas em uma suspensão é responsável em parte por sua estabilização e é consequência de três mecanismos básicos: estabilização eletrostática, estabilização estérica e estabilização eletroestérica. (OLIVEIRA, 2000; ORTEGA, 1997).

Segundo Da Silva (2003) os três mecanismos básicos de estabilização de suspensão são definidos da seguinte forma:

- **Estabilização Eletrostática:** A estabilização eletrostática é consequência da presença de uma dupla camada de íons adsorvidos em partículas carregadas eletricamente, dispersas num líquido polar (água ou solvente orgânico).
- **Estabilização Estérica:** A estabilização estérica é consequência da interação física de substâncias poliméricas de cadeia longa, que são adsorvidas por partículas dispersas em uma barbotina.



- **Estabilização Eletroestérica:** Uma combinação dos mecanismos, eletrostático e estérico, pode resultar uma melhor estabilização. Essa combinação se denomina estabilização eletroestérica.

### **3.2.1 Parâmetros Importantes na Caracterização de Suspensões Cerâmicas Aquosas**

Nessa seção são introduzidos e revisados os parâmetros mais importantes para análise das suspensões cerâmicas aquosas homogêneas.

### **3.2.2 Formato, Tamanho e Distribuição de Partículas**

O conhecimento do formato, tamanho e da distribuição do tamanho de partículas é um pré-requisito fundamental para as operações de produção e processamento envolvendo suspensões de particulados cerâmicos.

A distribuição do tamanho de partículas influi de maneira significativa em várias etapas de produção (transporte, compactação, sinterização, etc.) e na microestrutura do material, afetando sua resistência mecânica, densidade e propriedades térmicas e elétricas finais (PAPINE, 2003). Comumente, a descrição da distribuição de tamanhos de partículas é feita através de gráficos das distribuições de frequência acumulada e incremental e pelos decis  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$ , que correspondem, respectivamente, aos diâmetros em que 10, 50 e 90% das partículas na distribuição apresentam diâmetros menores, respectivamente.

Em relação à influência do tamanho de partículas na reologia da suspensão, Verma (2006) observou suspensões à base de água constituídas de cinzas da queima de carvão e constatou que a tensão limite de escoamento e a viscosidade das suspensões aumentavam à medida que o tamanho das partículas diminuía. Na mesma linha, Omland (2005) concluiu que uma distribuição de tamanho de partículas constituída principalmente por partículas finas aumenta a viscosidade da suspensão independentemente do tipo de partícula. Segundo esses autores, o comportamento se deu pelo aumento do número de partículas por unidade de volume, aumentando as interações entre as mesmas e com isso a resistência ao escoamento.

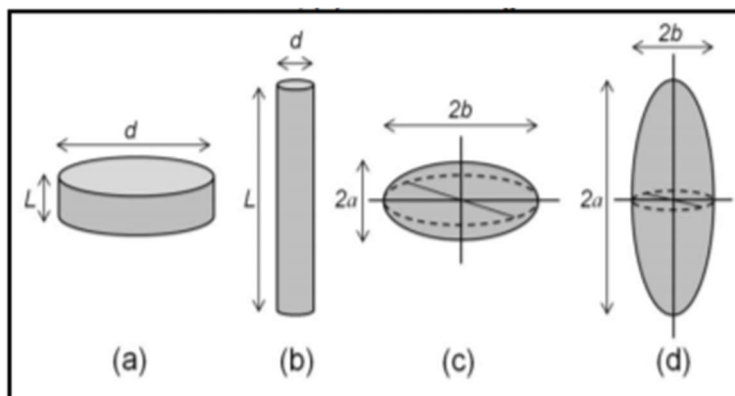
Na determinação da distribuição do tamanho de partículas, é importante entender qual dimensão está sendo medida. Uma esfera, por exemplo, pode ter seu tamanho

definido por um único valor: o diâmetro. O tamanho de partículas com formatos irregulares normalmente é definido pelo diâmetro de uma esfera equivalente para que também seja quantificado como base em uma única medida (PAPINE, 2003).

As forças exercidas pelo fluido em partículas não esféricas dependem de suas orientações durante o escoamento (SATO, 2019). Devido ao torque sofrido, partículas com diferentes geometrias mudam de direção constantemente, exibindo movimento senoidal quando ocorre escoamento. Desse modo, apesar das partículas de uma suspensão estarem inicialmente distribuídas aleatoriamente, quando esta é submetida à cisalhamento, as partículas tendem a se orientar no sentido do escoamento. Esse fenômeno torna a viscosidade da suspensão dependente da razão de aspecto e da distribuição inicial das partículas (DA SILVA, 2003).

Portanto, a dependência da viscosidade com a orientação inicial das partículas é gradualmente perdida em sistemas reais. As possíveis causas incluem a distribuição de tamanho e/ou forma, imperfeições das partículas, interações hidrodinâmicas e inércia (AMADIO, 2012). Na Figura 9 estão representadas as geometrias básicas de partículas assimétricas.

Figura 9. Geometrias básicas de partículas assimétricas: (a) disco, (b) bastão, (c) e (d) esferoides



Fonte: Amadio (2012).

Vale ressaltar também que durante a análise de tamanhos de partículas é essencial que agregados ou aglomerados não sejam interpretados como partículas individuais. Para isso, deve-se garantir que o pó cerâmico esteja bem disperso, o que também garante uma maior estabilidade e melhora a reprodutibilidade da análise.

### 3.2.3 pH

O pH, definido como potencial hidrogeniônico, é uma escala logarítmica que indica com valores de 0 a 14 se a solução é ácida, neutra ou básica. É um dos principais fatores que determinam o grau de dissociação das partículas em suspensões, de acordo com a concentração de íons presentes na solução, ou força iônica (ORTEGA, 1997).

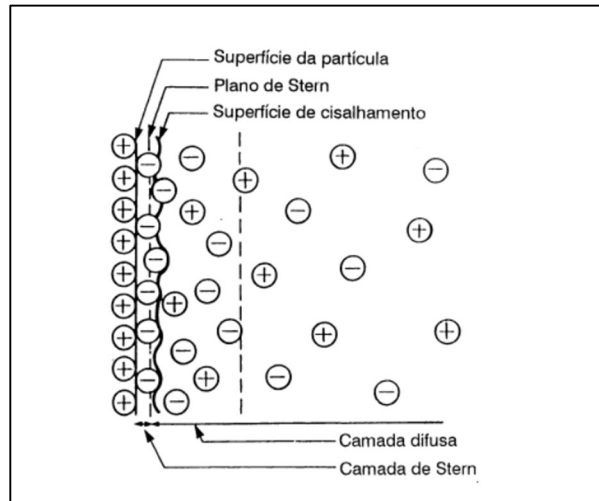
Segundo Ortega (1997), uma suspensão cerâmica estável pode ser obtida através da combinação de um pó cerâmico, um solvente e um dispersante. Polímeros adsorvidos (defloculantes), às partículas de óxidos podem estabilizar uma suspensão através da formação de um potencial de repulsão entre as partículas que pode ser de origem eletrostática, estérica ou da combinação das duas. A adsorção depende das características da superfície dos óxidos cerâmicos utilizados. O  $\text{SnO}_2$  apresenta um ponto isoelétrico igual a 4 e a alumina igual a 8.

Outros estudos comprovaram o aumento da eficiência de dispersantes em suspensões com pH básicos pela análise do comportamento reológico e dos mecanismos de estabilização em relação a medidas de potencial zeta. (HUI *et al.*, 2007; ORTEGA, 1997).

### 3.2.4 Espessura da Dupla Camada Elétrica

Pela teoria de Stern, a dupla camada elétrica, esquematizada na Figura 10, consiste em uma camada fixa de íons de carga contrária à da superfície da partícula, nomeada de plano de Stern, e de uma camada móvel de íons, nomeada camada difusa. (HOTZA, 1997; DA SILVA, 2003).

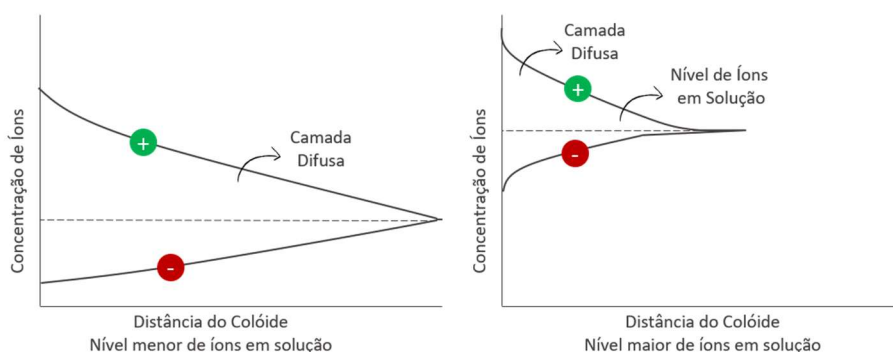
Figura 10. Espessura da dupla camada com uma superfície de carga positiva



Fonte: Hotza (1997).

De acordo com a teoria de Stern, as partículas vítreas presentes nas suspensões cerâmicas com cargas superficiais são cercadas por íons e moléculas polares. Íons igualmente carregados são repelidos devido à força de Coulomb, enquanto íons com carga oposta e moléculas polares são atraídos. Em consequência, a concentração de contraíons aumenta na superfície da partícula, criando um potencial elétrico entre sua superfície e a suspensão (DA SILVA, 2003). Na Figura 11 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** está representada a variação da densidade de íons na camada difusa.

Figura 11. Variação da concentração de íons na camada difusa



Fonte: Adaptado de Da Silva (2003).

A espessura da dupla camada elétrica, representada na Figura 10, depende da concentração de sólidos em suspensão. Uma concentração mais alta de sólidos significa que mais íons são necessários para neutralizar o colóide. O resultado é uma dupla camada mais fina. Diminuindo-se a concentração de sólidos, diluindo-se a suspensão, reduz-se o número de íons disponíveis e assim a dupla camada fica mais espessa para uma mesma concentração de íons ou moléculas polares na solução (DA SILVA, 2003; RAVINA, 1993).

### 3.2.5 Potencial Zeta

O potencial zeta é um parâmetro eletrocinético determinado indiretamente pelas cargas superficiais presentes nas partículas em suspensão em um meio polar, podendo ser medido por um instrumento no qual é inserida uma pequena amostra da suspensão, oferecendo leitura em mV, que pode ser um número positivo ou negativo. O valor medido fornece uma indicação a respeito da estabilidade da suspensão. A magnitude do potencial zeta, por si só, não pode garantir a estabilidade das suspensões. No entanto, através da sua manipulação, orientações podem ser tomadas para a estabilização das suspensões aquosas de partículas cerâmicas (ALVES, 2013).

O estado de dispersão de uma suspensão cerâmica aquosa pode ser controlado pelo potencial elétrico da superfície das partículas e pela espessura da dupla camada elétrica composta pelos íons de cargas opostas àquelas da superfície (contraíons). O estudo do potencial de superfície é feito por meio da determinação do potencial zeta (DA SILVA, 2003; ALVES, 2013). Uma importante característica é que o potencial

zeta pode ser medido de maneira simples enquanto o potencial da superfície, não. Com isso, o potencial zeta vem sendo muito utilizado no controle da distribuição das partículas, pois mudanças no seu valor indicam alterações na força repulsiva entre as partículas da suspensão (SATO, 2019).

O quociente entre o potencial zeta e o potencial de superfície depende da espessura da dupla camada elétrica (DA SILVA, 2003). Dessa forma, quando há baixa concentração de íons na suspensão, a dupla camada elétrica é relativamente larga. Neste caso, o potencial zeta é uma boa aproximação do potencial de superfície. Entretanto, quando há alta concentração de sólidos na suspensão, o alto nível de íons disponíveis no meio comprime a dupla camada elétrica e a curva de potencial. A Tabela 4 apresenta os graus de estabilidade de suspensões/soluções, em geral, em função das faixas de potencial zeta.

Tabela 4. Grau de estabilidade das suspensões/soluções em função das faixas de valores de potencial zeta.

<b>Característica de Estabilidade</b>	<b>Potencial Zeta (mV)</b>
<b>Aglomerção máxima e precipitação</b>	<b>0 a +3</b>
<b>Faixa de forte aglomerção e precipitação</b>	<b>+5 a -5</b>
<b>Limite de aglomerção</b>	<b>-10 a -15</b>
<b>Limite de dispersão delicada</b>	<b>-16 a -30</b>
<b>Estabilidade moderada</b>	<b>-31 a -40</b>
<b>Estabilidade relativamente boa</b>	<b>-41 a -60</b>
<b>Estabilidade muito boa</b>	<b>-61 a -80</b>
<b>Estabilidade excelente</b>	<b>-81 a -100</b>

Fonte: Da Silva (2003).

### 3.2.6 Viscosidade

A viscosidade pode ser entendida como a “resistência à deformação” de um líquido com uma tensão externa aplicada. Suspensões cerâmicas aquosas estáveis e concentradas revelam um comportamento de viscosidade de equilíbrio em taxas de cisalhamento relativamente baixas, devido ao movimento térmico ser predominante sobre as forças relacionadas à viscosidade. Sob altas taxas de cisalhamento, as forças relacionadas à viscosidade afetam a estrutura da suspensão e um comportamento pseudoplástico aparece (ALVES, 2013).

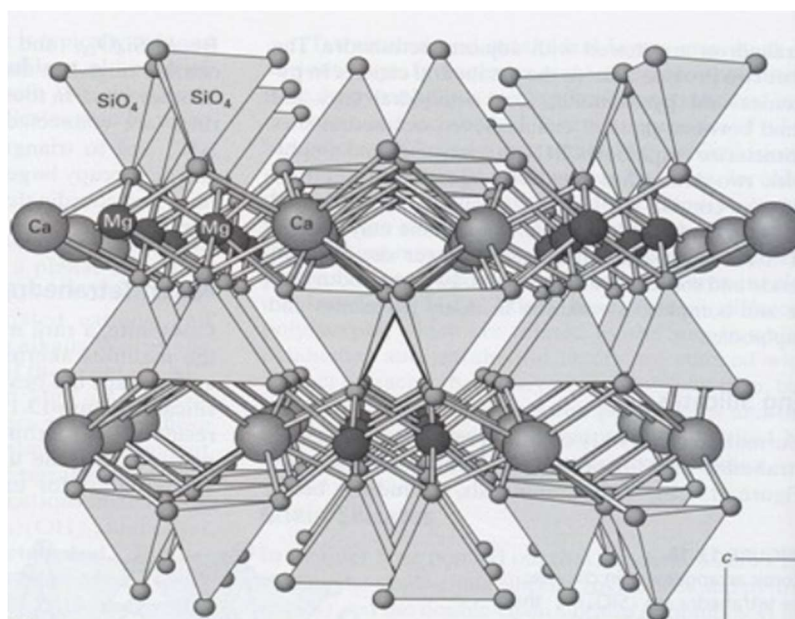
A viscosidade de uma suspensão cerâmica aquosa é fortemente dependente do teor de sólidos presentes. Estudos revelam que em concentração de sólidos onde a distância média de separação das partículas tende a zero, a fluidez da suspensão se torna impossível. Outros fatores que influenciam também a viscosidade é a distribuição de tamanhos das partículas. Desse modo, à medida que se aumenta o teor de sólidos, a viscosidade da suspensão se eleva exponencialmente, até atingir um valor que tende ao infinito. Ao atingir o ponto de máxima viscosidade, as partículas formam um arranjo tridimensional rígido que impede a movimentação relativa entre elas e a suspensão perde a fluidez. (ALVES, 2013).

Brito (2013), estudou o método de viscosimetria rotacional com geometria de cilíndricos concêntricos para avaliar a estabilidade de suspensões cerâmicas de um sistema varistor à base de ZnO. A partir do comportamento reológico, foi possível estabelecer as condições ótimas de pH e quantidade de dispersante em 9,0 e 1,70 mg/g, respectivamente. Com estas condições foi determinado o limite de concentração de sólidos de 43,4% em massa para tamanhos de partícula de 1,68  $\mu\text{m}$ , tamanho considerada pequeno e deve estar provavelmente ligado ao fator de empacotamento prejudicado pela estreita distribuição granulométrica do ZnO.

### **3.3 Vidro Diopsídio e suas Aplicações como Substrato Cerâmico**

O diopsídio é um inossilicato da família dos piroxênios. Em relação a sua estrutura, o diopsídio cristaliza no sistema monoclinico, e os cristais resultantes podem apresentar hábito granular, colunar, lamelar ou maciço. É formado por metamorfismo regional ou de contato sobre rochas silicosas ricas em cálcio. As associações frequentes são: diopsídio-forsterita ou diopsídio-forsterita-calcita; em temperaturas mais altas forma-se a monticellita (MUSEU DE MINERAIS, MINÉRIOS E ROCHAS HEINZ EBERT, 2017). A estrutura cristalina do diopsídio está representada na Figura 12.

Figura 12. Estrutura Cristalina do Diopsídio



Fonte: Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert (2017).

Pesquisas foram feitas para compreender as propriedades elásticas, térmicas e químicas do diopsídio (KIM et al, 2008; NONAMI, T. & TSUTSUMI, S., 1999). O material revelou-se promissor para aplicações como substrato para dispositivos elétricos, devido à sua baixa constante dielétrica  $\epsilon_r = 6 \sim 8,6$  a 1 GHz (KIM et al, 2009).

Nesse sentido, e sabendo-se do potencial do diopsídio para aplicações em dispositivos elétricos, Kim (2018) analisou o comportamento de substratos finos cerâmicos a base de diopsídio fabricados por meio da técnica de *tape casting*. A resistência à flexão e as propriedades dielétricas das fitas elaboradas foram analisadas em função da temperatura de sinterização. Os resultados ( $167.2 \pm 13.1$  Mpa) sugerem que a fita obtida possui qualidade satisfatória, o que torna o diopsídio um bom candidato para aplicações como substratos em dispositivos elétricos.

Procurando entender melhor o efeito da cristalização nas propriedades dielétricas do vidro de diopsídio, Choi (2012) realizou ensaios de análise térmica diferencial (DTA) e análise de difração de raios X (XRD) pelos métodos combinados de Rietveld e razão de intensidade de referência (RIR). Com isso, confirmou a estrutura monoclinica monofásica para o diopsídio cristalino e pequenas variações para a constante dielétrica com o aumento da temperatura de sinterização do ensaio e do tamanho de partícula.



Dessa forma, pode-se reforçar o potencial do vidro de diopsídio como matéria-prima para a fabricação de substratos cerâmicos voltados para finalidades eletroeletrônicas.

Considerando a revisão acima sobre o desenvolvimento de substratos cerâmicos, fica evidente que conhecer o comportamento de suspensões cerâmicas aquosas de partículas de vidro diopsídio é uma alternativa ainda pouco explorada científica e tecnologicamente para a conformação de substratos finos cerâmicos. Entender os métodos e procedimentos envolvidos na fabricação dos substratos cerâmicos também é de suma importância para o entendimento das propriedades e características do material final.



## 4 Materiais e Métodos

Os equipamentos e materiais utilizados na pesquisa foram disponibilizados pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos (SMM/USP).

### 4.1 Fusão do vidro diopsídio ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ )

Inicialmente separou-se as matérias-primas  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{SiO}_2$  na proporção em massa dos componentes desejados 55,5%  $\text{SiO}_2$ , 25,9%  $\text{CaO}$  e 18,6%  $\text{MgO}$  (166,66 g  $\text{SiO}_2$ , 140,07 g  $\text{CaCO}_3$  e 56,82 g  $\text{MgO}$ ) após secagem por 24 h em estufa à 120 °C. Posteriormente, os compostos foram misturados por 2 h em um homogenizador mecânico (modelo Turbula, Eskens). Simultaneamente, preparou-se o forno de fusão (modelo DT-31-RS78-E3504, Deltech Inc., Denver, EUA) para realização da fusão dos óxidos, este foi aquecido até 1450°C durante 3 horas. Colocou-se a mistura em um cadinho de platina, o qual foi inserido no interior do forno de fusão, já aquecido, durante por 3h, a fim de garantir melhor homogeneização, em seguida, deu-se início ao processo de vertimento do vidro fundido sobre uma placa de inox. Obteve-se aproximadamente 300 g de vidro diopsídio ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ ). Ao final, a composição química do vidro obtido foi verificada por fluorescência de raios X (FRX) no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

### 4.2 Moagem e Granulometria

A moagem para atingir a distribuição de tamanho de partículas necessária para a realização dos experimentos com o diopsídio ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ ) foi realizada em três etapas: moagem por impacto, entre discos rotativas de zircônia e com moinho de bolas de alumina de alta densidade.

Uma amostra de 150 g de vidro diopsídio foi moída em um pilão de aço inoxidável até ser reduzido a um tamanho de partícula inferior a 4 mm. Em seguida, esse pó grosso de vidro foi cominuído em um moinho de discos de zircônia (modelo Pulverizette 13, Fritsch, Alemanha), sucessivas vezes, até atingir um tamanho inferior a 50  $\mu\text{m}$ . Os resultados da moagem foram caracterizados por difração a laser em um granulômetro (modelo Analysette 22, Fritsch, Alemanha).

Em sequência, em um jarro de alumina com capacidade para 1 L, preparou-se uma mistura contendo 148 g de vidro diopsídio ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ ) e 300 ml de álcool isopropílico, junto a qual foram adicionados aproximadamente 590 g de bolas de alumina de alta densidade (~50% do volume do jarro de alumina). Posteriormente, o recipiente foi colocado para rolar em um moinho de bolas (modelo SL 34/4, Solab, Brasil) durante 6 h.

Depois de seco, o material foi peneirado em malha (Tegape –São Paulo, Brasil) com abertura de 60  $\mu\text{m}$ , para quebrar possíveis aglomerados. Por fim, em uma malha (Tegape –São Paulo, Brasil) com abertura de 10  $\mu\text{m}$  as partículas foram novamente peneiradas e separadas em 2 amostras. Os resultados da moagem também foram caracterizados pela granulometria e os resultados são detalhados na Discussão desse trabalho.

A amostra de vidro foram analisadas em um microscópio óptico com luz transmitida (Leica, modelo DM4-P, Wetzlar, Alemanha) para avaliação do resultado da moagem em relação ao formato das partículas obtidas. Além disso, os diâmetros médios das partículas foram calculados a partir das imagens obtidas por microscopia, bem como o desvio padrão dos dados, a fim de compará-los com os resultados encontrados no granulômetro. Foram obtidas três imagens para cada um dos tamanhos de partícula, por microscopia ótica, e medidos 10 diâmetros por imagem. As dimensões reais das imagens foram obtidas em comparação com uma escala padrão de 100  $\mu\text{m}$ .

#### **4.3 Construção da curva de pH x Potencial Zeta**

Para avaliar a estabilidade, a homogeneização da suspensão, a densidade das cargas superficiais das partículas na defloculação e alterações na espessura da dupla camada elétrica, foram medidos o potencial zeta em função do pH para as duas amostras de tamanhos de partícula de vidro diopsídio obtidas na etapa de moagem. O ajuste do pH, ácido e básico, foi realizado misturando-se soluções diluídas de HCl (1:200) e KOH (1:100), em volume, respectivamente.

A presença de dispersante na composição das amostras e o tamanho médio de partículas nas amostras utilizadas nos ensaios de pH e Potencial Zeta estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5. Características das amostras utilizadas nos experimentos para determinação das curvas de Potencial Zeta em função do pH

Descrição da Amostra	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Tamanho Médio ( $\mu\text{m}$ )	13	13	3	3
Dispersante	Sim	Não	Sim	Não

Inicialmente, preparou-se, em béquer de 1 L, uma solução base contendo 1 L de H<sub>2</sub>O destilada, 1 g de vidro diopsídio e 0,01 g do defloculante poliacrilato de amônio (Darvan C-N, Vanderbilt, Norwalk, CT), correspondente a 1% da massa de sólidos (TOBAR, 2018). Em seguida, 10 béqueres de 50 ml foram preparados igualmente contendo 2 g de solução base diluídos em 20 ml de H<sub>2</sub>O. A temperatura do laboratório foi mantida a 21 °C. Separou-se um dos béqueres para controle.

Posteriormente, calibrou-se o pHmetro (modelo PG1800, Gehaka, Brasil) e mediu-se o pH da solução controle. Após isso, quantidades variadas (As quantidades adicionadas não foram medidas, uma vez que o intuito do ensaio realizar medições variadas de pH) de HCl diluído 1:200 foram adicionadas em sete dos dez béqueres contendo solução base e mediu-se o pH de cada uma das suspensões resultantes. Em dois dos béqueres restantes foram adicionadas diferentes quantidades de KOH diluído 1:100 e mediu-se o pH das soluções.

Após a identificação adequada de cada béquer, mediu-se o potencial zeta das dispersões aquosas de partículas de vidro diopsídio com diferentes valores de pH, usando a técnica de dispersão de luz eletroforética (ELS) (modelo litesizer 500, Anton Paar, Austria). Repetiu-se o procedimento descrito para os dois tamanhos de partículas de vidro diopsídio preparados, a fim de entender a influência do tamanho de partícula nos parâmetros analisados.

Por fim, para analisar a influência do defloculante poliacrilato de amônio (Darvan C-N, Vanderbilt, Norwalk, CT) nos parâmetros analisados (pH e Potencial Zeta), repetiu-se os experimentos acima, para os dois tamanhos de partículas de vidro diopsídio disponíveis, para uma solução base composta apenas de 1 L de H<sub>2</sub>O destilada e 1 g de vidro diopsídio (CaO.MgO.2SiO<sub>2</sub>), sem a presença de defloculante Darvan-CN, como nos ensaios anteriores.

#### 4.4 Viscosimetria

A caracterização reológica de suspensões aquosas de vidro de diopsídio com diferentes concentrações do dispersante (Darvan C-N, Vanderbilt, Norwalk, CT) foi realizada pela determinação das curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Para tanto, utilizou-se um viscosímetro rotacional com frequência entre 50-60 Hz e potência de 150 W (Brookfield, USA).

Optou-se por realizar os ensaios com o maior tamanho de partícula obtido (12,54  $\mu\text{m}$ ), porque na literatura encontraram-se evidências de que tamanhos menores de partícula limitam o volume de sólidos adicionados na suspensão, sobretudo devido ao aumento da área superficial intensificar fenômenos de interação entre partículas (TOBAR,2018). Além disso, optou-se por realizar o ensaio com suspensão contendo dispersante, uma vez que sistemas mais eficientemente dispersos apresentam viscosidade menor, permitindo um aumento na concentração de sólidos e, conseqüentemente, produtos cerâmicos conformados com superior densidade e microestrutura mais homogênea (DE MORAIS,2007).

Na Tabela 6 está descrita a formulação da suspensão cerâmica aquosa utilizada nos ensaios de viscosidade. Primeiro determinou-se a máxima concentração de sólidos em massa, com tamanho médio de partícula 12,54  $\mu\text{m}$ , que pode ser adicionada na suspensão. Para isso, num béquer contendo 20 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , adicionou-se o dispersante Darvan C-N (1% massa de sólidos) e sucessivamente 1 g de pó de diopsídio até ser alcançada a máxima concentração possível (72%). Para auxiliar na dispersão das partículas de vidro foi utilizado um agitador magnético comum. Para garantir a estabilização da suspensão agitou-se a mistura por 15 min no agitador magnético. Mediu-se o pH da suspensão com o pHmetro (modelo PG1800, Gehaka, Brasil).

Tabela 6. Formulação da suspensão aquosa utilizada nos ensaios de viscosidade

<b>Material</b>	<b>Densidade Teórica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Concentração em massa na suspensão</b>
<b>Dióxido</b>	2,82	72%
<b>Água</b>	1,00	27%
<b>Dispersante</b>	1,00	1%

Com a suspensão concentrada elaborada, realizou-se o primeiro ensaio no viscosímetro, as medidas de viscosidade foram realizadas em taxas de cisalhamento descritas nos resultados desse trabalho, com duração de 5 s por medida, com velocidades variando entre 1 e 200 rpm, com *spindle* SC4-31.

Em seguida, para analisar a influência do pH na viscosidade da suspensão, foi elaborada uma solução diluída de KOH (1:100), a qual misturou-se na solução com máxima concentração de sólidos utilizada no primeiro ensaio. Mediu-se o pH da nova suspensão com o pHmetro (modelo PG1800, Gehaka, Brasil).

Por fim, realizou-se o segundo ensaio no viscosímetro da mesma forma descrita acima.





## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Fusão do vidro diopsídio ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ )

O vidro fundido foi conformado pelo vertimento em uma placa grossa de aço inoxidável e prensagem com auxílio de outra placa grossa de aço inoxidável acionada manualmente, para resfriamento rápido (método conhecido como *splat cooling*). A Figura 13 mostra exemplos de amostras obtidas após fusão e *splat cooling*.

Figura 13. Vidro de diopsídio obtido após fusão e vertimento em gotas com *splat cooling*



Os resultados da análise da composição química do vidro, caracterizada por fluorescência de raios X (FRX), são apresentados na Tabela 7. A composição encontrada corresponde à composição teórica no intervalo de erros associados às medidas. O material obtido foi utilizado nos processos de moagem para a produção de partículas para a composição das suspensões analisadas.

Tabela 7. Análise química em % massa e % mol do vidro de diopsídio determinada por FRX.

Componente	Composição Teórica		Composição Experimental	
	Mass %	Mol %	Massa %	Mol %
<b>MgO</b>	18,6	25,0	18,2	25,4
<b>CaO</b>	25,9	25,0	26,3	24,5
<b>SiO<sub>2</sub></b>	55,5	50,0	55,5	50,1

## 5.2 Moagem de Discos

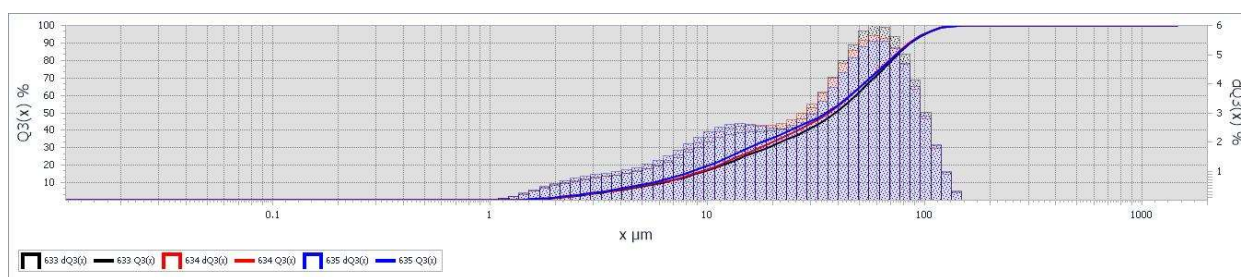
A granulometria e a densidade das partículas são características importantes para a determinação de seu comportamento reológico em suspensão aquosa, de empacotamento à verde e na densificação durante a queima.

A moagem de discos foi realizada com o objetivo de reduzir o máximo possível o tamanho médio e reduzir o posterior tempo de moagem das partículas em moinho de bolas. Os valores obtidos com o processo estão dispostos na Tabela 8 e a curva de distribuição de tamanho de partículas é exibida na Figura 14. O tamanho médio encontrado foi de 37  $\mu\text{m}$  com um coeficiente de variação (CV) de 4,4%. Esses valores são coerentes, dado que o mínimo distanciamento entre os discos do moinho é de 50  $\mu\text{m}$ .

Tabela 8. Valores do  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  das curvas de distribuição de tamanho.

(%)	CV%	Médias
10	5,0	5,87
50	4	36,62
90	0	85,67

Figura 14. Distribuição de tamanho de partículas de vidro diopsídio após moagem de discos.



## 5.3 Moagem de Bolas e Peneiração

Após moagem de bolas em álcool isopropílico, o pó de vidro obtido foi peneirado. Foram obtidas duas amostras de tamanhos de partícula diferentes após a última peneiração (abertura de 10  $\mu\text{m}$ ). Buscou-se encontrar tamanhos médios entre 2 e 20  $\mu\text{m}$ , de acordo com os resultados encontrados na literatura (Tobar, 2018).

Tamanhos médios de 13 e 3,0  $\mu\text{m}$  foram encontrados para as partículas após peneiração (Tabelas 9 e 10 ). Nas figuras 15 e 16 estão detalhadas as curvas de distribuição granulométrica das partículas.

Para ambas as amostras, o coeficiente de variação foi calculado pelo equipamento, ou seja, a variação dos dados obtidos em relação à média. Quanto menor o valor desse coeficiente, mais homogêneos são os dados referentes ao tamanho médio das partículas. O valor obtido para o coeficiente foi inferior a 3,0%, nos dois casos analisados, valores adequados para o presente experimento, segundo a literatura Tobar (2018).

Tabela 9. Valores de  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  da distribuição de tamanho, peneiradas com abertura de 60  $\mu\text{m}$ .

(%)	Média ( $\mu\text{m}$ )	CV%
10	3,6	1,3
50	13	2,2
90	27	0,9

Figura 15. Distribuição granulométrica das partículas de vidro de diopsídio peneirado em malha de abertura de 60  $\mu\text{m}$

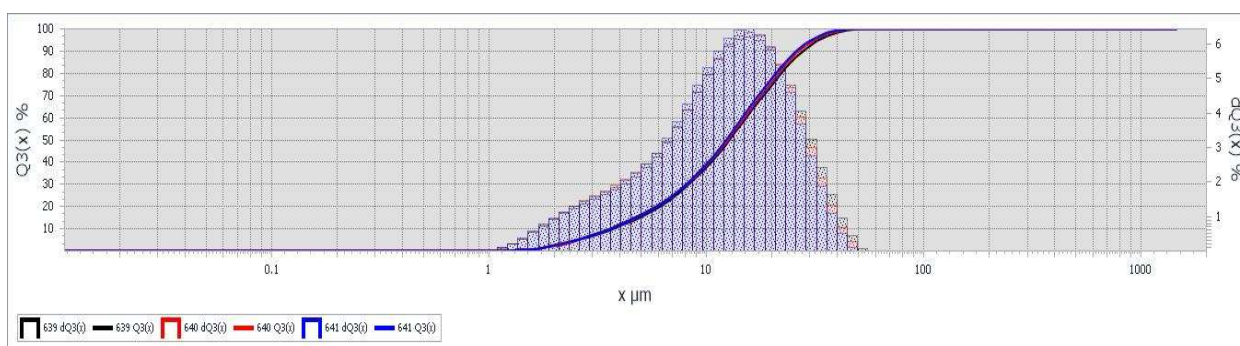
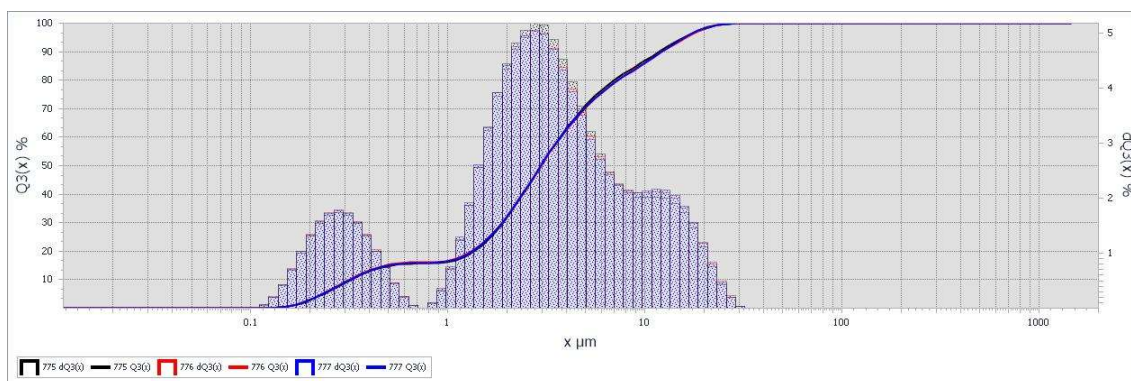


Tabela 10. Valores de  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  da distribuição de tamanhos de pós peneirados em malha com abertura de 10  $\mu\text{m}$ .

(%)	Média ( $\mu\text{m}$ )	CV%
10	0,3	0,8
50	3,0	0,2
90	9,0	1,6

Figura 16. Distribuição de tamanho de partículas de vidro diopsídio peneirado com abertura de 10  $\mu\text{m}$ .



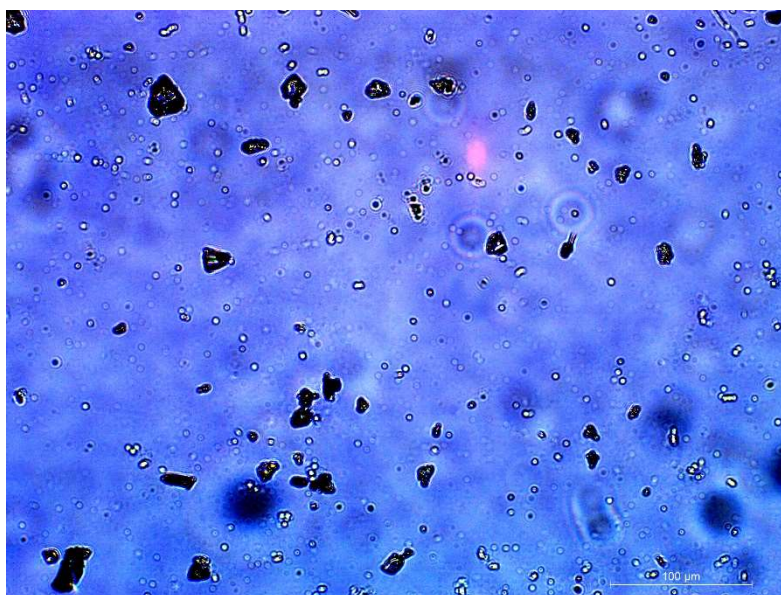
A presença de partículas finas aumenta a viscosidade da suspensão. Observa-se uma curva trimodal nas distribuições de tamanho de partículas (

Figura 16).

Sabe-se que distribuições de tamanhos variados (polidispersas), como a obtida na Figura 16, apresentam menor viscosidade para uma mesma fração volumétrica que distribuições monodispersas (DA SILVA, 2003). Isso ocorre porque pós com distribuições polidispersas ocupam volume menor do que pós com partículas de um único tamanho (DA SILVA, 2003) e a camada de água formada entre as partículas fica mais espessa, permitindo o escoamento mais fácil do conjunto. No entanto, vale lembrar que, além das características físicas das partículas, a sua afinidade com o meio dispersante e as propriedades do solvente também são fatores que influenciam as propriedades reológicas das suspensões.

Por fim, a análise com microscopia óptica com luz transmitida não permitiu analisar o formato das partículas menores (3  $\mu\text{m}$ ) com precisão, uma vez que o limite de resolução do microscópio utilizado era de 10 microns. Entretanto, para as partículas de 13  $\mu\text{m}$ , foi possível obter algumas imagens, como pode ser observado na Figura 17, notou-se a formação de alguns aglomerados de partículas de diopsídio. Para as partículas individuais observou-se formatos diversos de partículas, o que pode ter afetado o valor da viscosidade da suspensão final elaborada, gerando aumento geral dos valores.

Figura 17. Imagem obtida com análise microscópica com luz transmitida para a amostra de 3 $\mu$ m, numa escala de 100  $\mu$ m.



Por fim, processou-se no software ImageJ as imagens obtidas para a amostra com tamanho médio de 13  $\mu$ m, os resultados são exibidos na Tabela 11. Observa-se um diâmetro médio geral de 14  $\mu$ m, com pouca variação no diâmetro médio e desvio padrão entre as medidas (Tabela 13).

Tabela 11. Dados obtidos para a Figura 16 das partículas com tamanho médio de 13  $\mu$ m

Dados Calculados	a	b	c	Geral
Diâmetro médio por Imagem ( $\mu$ m)	15	14	15	14
Desvio Padrão por Imagem	3	3	3	3

Com os resultados obtidos por microscopia óptica pode-se inferir que a viscosidade das suspensões aquosas poderá ser influenciada pela variação de formatos de partículas presentes no pó vítreo analisado. Como discutido brevemente na revisão desse trabalho, partículas esféricas causam uma perturbação relativamente pequena na viscosidade de uma suspensão, se comparadas com partículas de formato irregular. Partículas em forma de placa ou agulhas provocam turbulência no líquido ao girarem,

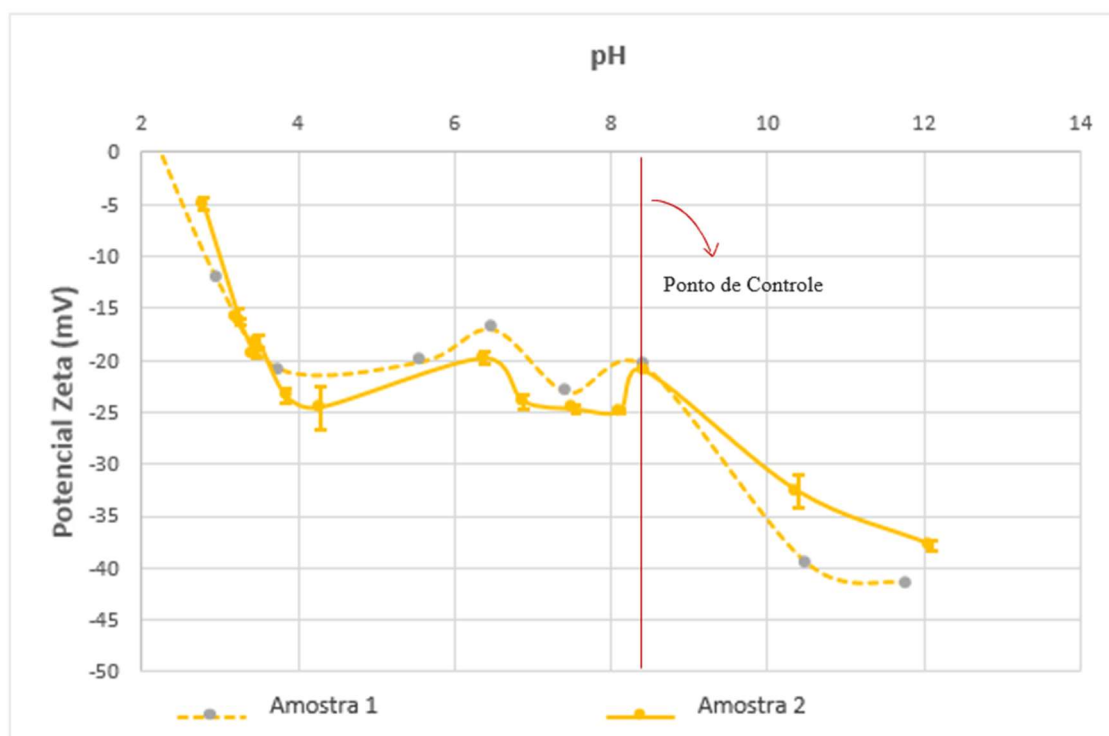
provocando maior dissipação de energia verificada como aumento na viscosidade. (BOSCO, 2018).

#### 5.4 Curvas de pH vs Potencial Zeta

Mediu-se o pH das soluções descritas na Tabela 7 utilizando-se um pHmetro Gehaka PG180. As amostras 1 e 3 continham as partículas maiores e menores, respectivamente, e dispersante em sua formulação. O pH das soluções foram alterados pela adição de soluções ácidas e básicas, com exceção da solução 1 adotada como controle.

A Figura 18 mostra os resultados para o ensaio realizado com as amostras 1 e 2, contendo partículas sólidas de 13  $\mu\text{m}$ , em que a linha tracejada representa a amostra 1, com dispersante, e a contínua a amostra 2, sem dispersante.

Figura 18. Potencial zeta em função do pH para partículas de tamanho médio de 13  $\mu\text{m}$ .



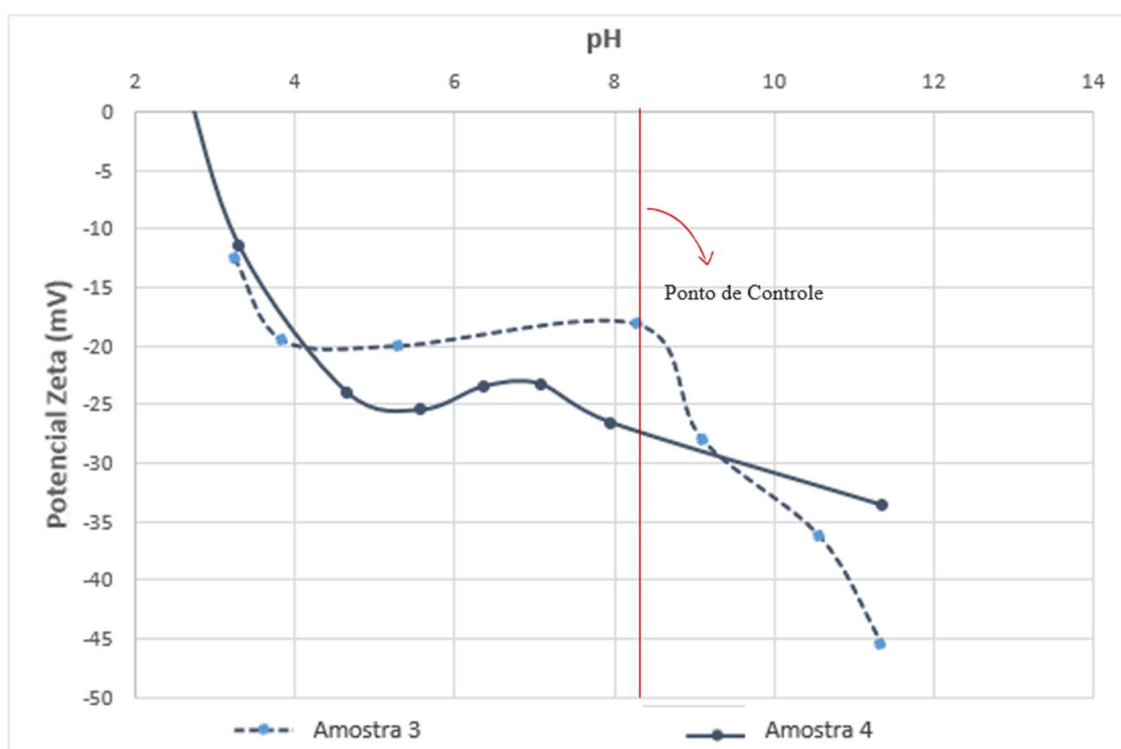
Observa-se que as amostras 1 e 2 apresentam comportamento semelhante em relação à variação de potencial zeta com alterações de pH entre 2 e 9. Entretanto, a



amostra 1 exibe um decaimento brusco do valor potencial zeta em pH básico entre 10 e 12, chegando a -40mV. A curva da amostra 2 exibe sinais de estabilização com um potencial zeta de 37,5 mv para o mesmo pH.

A Figura 19 mostra os resultados de potencial zeta para as amostras 3 e 4, contendo partículas sólidas de 3  $\mu\text{m}$ , em que a linha tracejada representa a amostra 3, com dispersante, e a contínua a amostra 4, sem dispersante.

Figura 19. Potencial zeta em função do pH para partículas com tamanho médio de 3  $\mu\text{m}$ .



Observa-se que a amostra 4, apresenta valores absolutos de potencial zeta maiores que o da amostra 3 em pH entre 4 e 9. A amostra 3 apresenta um decaimento elevado de potencial zeta para pH básico entre 9 e 12, chegando a -46 mV com pH próximo a 12. Já a curva da amostra 4, apresenta sinais de estabilização do potencial zeta de 35,5 mv no mesmo pH.

É notável a influência do dispersante no comportamento do potencial zeta. O dispersante provoca uma queda brusca nos valores de potencial zeta em pH básico acima de 10, independente do tamanho das partículas. Uma das consequências desse comportamento é a não formação de aglomerados de partículas devido ao dispersante.

As forças superficiais de atração (dipolos induzidos) intensificam a formação de ligações de Van der Waals e a aglomeração em suspensões de partículas menores.

Das curvas obtidas se obtém informações relacionadas à estabilidade e homogeneidade da suspensão, influência do defloculante na carga superficial das partículas, alteração na espessura da dupla camada elétrica, e ao efeito do tamanho das partículas nos valores de potencial zeta.

Ortega (1997) define o ponto de carga zero (pcz) como o ponto em que as partículas alcançam neutralidade elétrica na superfície, o que permite a sua aproximação e formação de dipolos induzidos, resultando em uma máxima aglomeração das partículas e instabilidade da solução (potencial zeta = 0 mV). Os resultados indicam que o pcz para partículas de dióxido ocorre em pH próximo a 2, sofrendo poucas alterações com a variação de tamanho de partículas na suspensão. Sabe-se que esse valor é característico de todas as suspensões de sistemas silicatos, em que os grupos  $\text{SiO}^-$  existentes na superfície das partículas reagem com os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  da solução aquosa (ANTONIO et al, 2011; BEHRENS et al, 2001).

Ainda, suspensões aquosas com potencial zeta superior a +30 mV ou inferior a -30 mV são estáveis eletrostaticamente, enquanto aquelas com potencial zeta entre esses limites são instáveis, podendo flocular e sedimentar (PANDOCHI, 2009). Para o vidro dióxido sem adição de dispersante, a região de estabilidade, definida como ponto de controle nas figuras analisadas, ocorre para pH básicos acima de 8,5, independentemente dos tamanhos de partículas analisados (vide Tabela 4). Portanto, as suspensões elaboradas nesse trabalho têm uma estabilidade moderada e para um pH = 11,5 (Figura 19), onde o potencial zeta chega à -46 mV, a estabilidade é considerada boa.

Também é visível nas figuras analisadas, a influência da concentração de sólidos na variação do potencial zeta das suspensões. As medições foram feitas para suspensões de baixa concentração de sólidos (1g de dióxido), em que a concentração iônica do meio é baixa, havendo poucos íons positivos disponíveis, e gerando menor redução do valor absoluto do potencial zeta e baixa compressão na espessura da dupla camada elétrica. Para concentrações de sólidos maiores, o alto nível de íons disponível contribui para o aumento do valor absoluto do potencial zeta, retração na espessura da dupla camada elétrica e estabilidade da suspensão (DA SILVA, 2003; HOTZA, 1997).



Todas as suspensões analisadas, independentemente do tamanho das partículas presentes, apresentam valores absolutos de potencial zeta máximos em pH básico entre 10 e 12. As soluções que continham partículas com 1% em massa de dispersante (Darvan-CN) em relação à massa de sólidos apresentaram maior estabilidade do que as amostras 4 e 2, sem adição de dispersante, atingindo potenciais zeta menores que -40 mv. Tal tendência era esperada devido ao comportamento geral dos defloculantes, que adsorvem na superfície das partículas em suspensão, resultando na diminuição da energia superficial e provocando repulsão entre elas. Pode-se também explicar o fenômeno observado levando em consideração também as características técnicas do defloculante utilizado. O Darvan-CN é um polieletrólito aniônico, derivado do ácido poliacrílico, neutralizado com sais de amônia (GOMIDE, 2005). Este tipo de polieletrólito é mais eficiente quando a suspensão apresenta pH acima de 7, nesses casos as partículas de sólidos de dióxido de silício têm a liberação de íons  $\text{SiO}^-$  intensificada, gerando repulsão entre as partículas e dando maior estabilidade para a suspensão até certo ponto.

Além disso, observou-se que para partículas menores (3  $\mu\text{m}$ ) a influência do dispersante é mais intensa do que para as maiores (13  $\mu\text{m}$ ), já que o decaimento do potencial zeta foi maior para os mesmos valores de pH. Esse fenômeno ocorre devido à maior liberação de íons  $\text{SiO}^-$  causada pela facilidade de recobrimentos pelo aumento da área superficial das partículas na suspensão.

## **5.5 Viscosimetria**

Da Silva (2003) afirma que quanto maior a concentração de sólidos nas suspensões, menor o grau de retração à verde, maior a resistência e menor o empenamento das folhas coladas. Com isso, uma maior concentração de sólidos resulta em um melhor desempenho do substrato cerâmico final. Dessa forma, optou-se por utilizar o pó de vidro de maior tamanho (13  $\mu\text{m}$ ) devido a maior facilidade de obter-se concentrações elevadas de sólidos, embora os resultados indiquem maior estabilidade em suspensões de partículas menores.

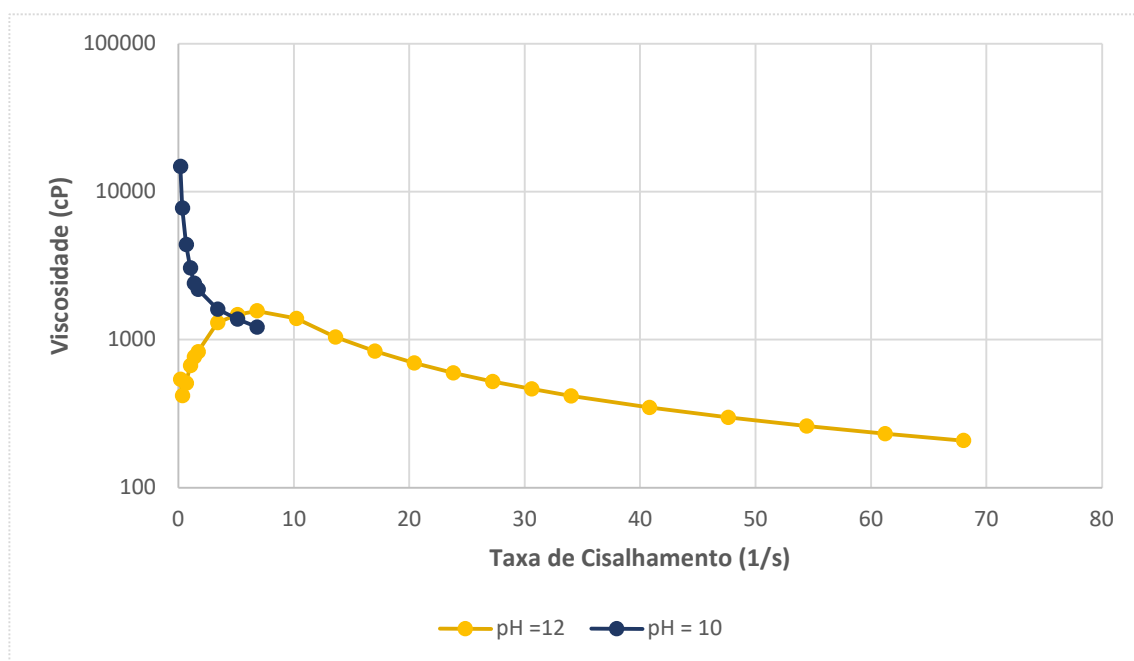
Com o pHmetro (modelo PG1800, Gehaka, Brasil) mediu-se, para as suspensões analisadas e descritas na Tabela 6, os valores de pH dispostos Tabela 12.

Tabela 12. Medidas de pH para as suspensões em que a viscosidade foi analisada

Suspensão	pH
Sem adição de KOH	10
Com adição de KOH	12

Os resultados dos ensaios de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as suspensões analisadas são exibidos na Figura 20 . Essas curvas permitem analisar o efeito do aumento do pH no comportamento reológico das suspensões de vidro de dióxido de silício em pó.

Figura 20. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões aquosas com variação do pH (10 e 12) com tamanho de partícula de 13  $\mu\text{m}$  e concentração de sólidos de 72% em massa.



Observa-se que para a suspensão com pH de (10), os valores de viscosidade obtidos oscilaram entre 2000 e 15000 cP para taxas de cisalhamento entre 0 e 7  $\text{s}^{-1}$ . Os valores medidos são maiores que os obtidos para a suspensão de pH = 12, os quais oscilaram entre 200 e 1600 cP para taxas de cisalhamento entre 0 e 70  $\text{s}^{-1}$ .

Sabendo-se que a única diferença entre os dois ensaios foi o aumento da basicidade (10 para 12), é possível inferir que essa alteração levou à diminuição brusca da viscosidade da suspensão e alteração do comportamento pseudoplástico para um

comportamento newtoniano. Isso pode ser explicado pelo aumento do grau de dissociação das partículas de dióxido de silício na suspensão (ORTEGA, 1997). O grau de dissociação é a grandeza utilizada para expressar a força de uma base, ou seja, sua capacidade de conduzir corrente elétrica, a qual depende da quantidade de íons liberados na dissociação. Dessa forma, a alteração na basicidade provocou a liberação de íons  $\text{SiO}^-$  presentes no vidro diminuindo a neutralidade dos íons e, conseqüentemente, garantindo maior solubilidade na suspensão (BRITO, 2007).

HOTZA (1997) afirma que para obter um bom substrato cerâmico é ideal que se tenha baixa viscosidade entre 100 e 2000 cP para a suspensão cerâmica, visando facilitar o processo de colagem. No entanto, a viscosidade não deve ser baixa a ponto de haver sedimentação. Ainda, para se obter maior densidade a verde após a colagem, a carga de sólidos deve ser relativamente alta, de modo a se reduzir a retração final.

Os demais componentes adicionados à suspensão cerâmica para conformação da barbotina (plastificantes, ligantes, solventes), em geral, aumentam sua viscosidade, escalando o comportamento pseudoplástico da suspensão. Valores típicos de viscosidade para barbotinas no processo de colagem de fitas cerâmicas estão na faixa de 5000 a 25000 cP, gradientes de velocidade de até  $1000 \text{ s}^{-1}$  (MORENO, 1992).

Com base nas informações discutidas, infere-se que os valores de viscosidade obtidos para a suspensão cerâmica em que houve alteração do pH permitem uma maior fluidez da barbotina, a ser elaborada futuramente, possibilitando aumento da concentração de sólido. Já, os valores de viscosidade obtidos para a suspensão com pH 10 possuem valores próximos aos previstos na literatura para a barbotina final, em geral, impossibilitando a adição de mais sólidos à suspensão e provavelmente diminuindo a qualidade técnica das folhas coladas (MORENO, 1992).



## 6 Conclusões

Neste trabalho foram preparadas suspensões aquosas de vidro diopsídio altamente concentradas, buscando avaliar sua capacidade de estabilização, concentração de dispersante e basicidade da suspensão.

O vidro diopsídio obtido a partir da fusão de matérias primas mostrou composição química com baixo desvio em relação à sua composição teórica. As distribuições de tamanho de partículas alcançadas por meio de diversas técnicas de moagem apresentaram diâmetros médios de 3 e 13  $\mu\text{m}$ , interessantes para a realização da análise subsequente com base nos dados encontrados na literatura.

Foi possível avaliar e analisar os efeitos da adição de defloculante, da distribuição de tamanho e do pH na carga superficial das partículas. Concluiu-se que a presença do defloculante Darvan-CN aumentou em pequena escala o valor absoluto do potencial zeta das suspensões, principalmente aquelas com menor tamanho de partícula. A maior área de superfície e interações entre partículas de menor tamanho são as causas prováveis de tal efeito.

Determinou-se também o ponto de controle das suspensões elaboradas nesse trabalho. Embora naturalmente (sem adições) as suspensões tenham apresentado estabilidade moderada, em pHs acima de 12 a estabilidade foi maior. Além disso, observou-se que para partículas menores, a influência do dispersante é mais intensa do que para as maiores, à medida que o decaimento do potencial zeta foi maior para os mesmos valores de pH.

Além disso, elaborou-se uma suspensão altamente concentrada de diopsídio com tamanho médio de partículas de 13  $\mu\text{m}$  e analisou-se seu comportamento reológico na presença de dispersante, alterando-se a basicidade da suspensão. Pôde-se concluir que para pHs mais básicos ( $>12$ ) o aumento no grau de dissociação dos íons na suspensão permitiu maior solubilidade do diopsídio, diminuindo a viscosidade da suspensão de valores entre 2000 e 15000 cP para uma faixa de valores entre 200 e 1600 cP, com taxas de cisalhamento entre 0 e 70  $\text{s}^{-1}$ . Tal diminuição de viscosidade permite que a suspensão seja uma boa candidata em aplicações para processos de colagem de fitas cerâmicas e

sugere-se que a concentração de sólidos da suspensão final possa ser aumentada (HOTZA, 1997; BOSCO, 2018).

## **7 Trabalhos Futuros**

Propõe-se que os seguintes trabalhos futuros na área de suspensões cerâmicas aquosas homogêneas de diopsídio para conformação de substratos finos cerâmicos mediante o método de tape-casting:

- Ensaios de viscosidade para suspensões com tamanhos de partícula com aproximadamente 3  $\mu\text{m}$ , para comparação com os resultados desse trabalho.
- Colagem de fitas e desenvolvimento de substratos cerâmicos, considerando os resultados obtidos nesse estudo.





## 8 Referências

- ABHILASH, P. et al. **A facile development of homemade substrate using “quench free” glass-ceramic composite and printing microstrip patch antenna on it.** Materials Design, v. 137, p. 38-46, jan 2018.
- AMADIO, T. M. **Produção De Compósitos De Matriz Cerâmica De Alumina A Partir De Colagem De Fitas Em Meio Aquoso.** 2012. 149 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012
- ANTONIO, J. et al. (2014). **The Behavior of Zeta Potential of Silica Suspensions.** New Journal of Glass and Ceramics, 4, 29-37.
- ANTOLINI, E.; FERRETTI, M.; GEMME, S. **Preparation of porous nickel electrodes for molten carbonate fuel cells by non-aqueous tape casting.** Journal of Materials Science, v. 31, n. 8, p. 2187-2192, apr 1996.
- ALVES, J.A.J. **Utilização da Técnica de Conformação por Coagulação Direta (Direct Coagulation Casting) em Massas Refratárias de Sílica para Processos de Fundição por Cera Perdida.** 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- ARAÚJO, M. R. **Estudo de Fitas Nanocerâmicas de Zircônia Obtidas por Tape Casting.** 2016. 127 f. Dissertação (Doutora em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- ARCARO, S. **Síntese e Caracterização de Compósitos de Vitrocerâmica do Sistema LZS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$  para Aplicações na Tecnologia LTCC.** 2013. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- Avaliação Conjuntural do Setor Eletroeletrônico – 1º trimestre/2020. **Associação Brasileira de Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE).** São Paulo, 2020. Disponível em: <http://www.abinee.org.br/abinee/decon/decon25.htm>. Acesso em: 10/10/2020
- BAKER, A. et al. **Integration Concepts for the Fabrication of LTCC Structures.** International Journal of Applied Ceramic Technology, v. 2, n. 6, p. 514-520, nov 2005.
- BEHRENS, S. H. et al. **The charge of glass and silica surfaces.** 6717, (2001).
- BRITO, S. L. M., GOUVÊA, D., & GANZELLA, R.. (2007). **Comportamento reológico de suspensões aquosas de um sistema varistor à base de ZnO.** Cerâmica, 53(326), 169-174.
- BOSCO, A. J. T. **Influência Do Formato Das Partículas No Comportamento Reológico De Fluidos Dilatantes Para Aplicações Balísticas.** 2018. 122 f.

Dissertação (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Carta de Conjuntura: Atividade Econômica: Revisão das Previsões de Crescimento 2020/2021. **Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA)**. São Paulo, 2020. Seção V. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/> . Acesso em: 15/10/2020

Ceramic Substrates – **Global Market Trajectory & Analytics. Research and Markets**. Julho, 2020. Disponível em: <https://www.researchandmarkets.com/>. Acesso em : 20/10/2020.

CHOI, J.-J. et al. **Co-firing of PZN-PZT/Ag multilayer actuator prepared by tape-casting method**. *Materials Research Bulletin*, v. 43, n. 2, p. 483-490, feb 2008.

Como o brasileiro consome dados. **PWC Research**. São Paulo, 03, outubro, 2020. Disponível em: <https://www.pwc.com.br/> .Acesso em: 15/10/2020

CUTLER, R. A.; KLEINLEIN, B. **Effect of the hydroxyl content and molecular weight of polyvinyl butyral on tape properties**. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, n. 15, p. 3211-3218, dec 2009.

DA SILVA, J. G. **Reologia E Microestrutura Na Estabilização De Suspensões Concentradas De Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 2003. 134 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Ouro Preto, Belo Horizonte, 2003.

DE MORAIS SALES, L. L.; de Souza, A. G.; Soledade, L. E. B.; dos Santos, I. M. G.; Neto, J. B. R.; Longo, E. & Paskocimas, C. A, 2007.

DE OLIVEIRA, I. R.; Sepulveda, P. & Pandolfelli, V. C. **Heterodefloculação no sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC Cerâmica**, *FapUNIFESP (SciELO)*, 1998, 44, 238-243

Influência do pH sobre a estabilidade de suspensões de alumina estabilizadas eletrostericamente *Química Nova, FapUNIFESP (SciELO)*, 2007, 30, 70-74

Diopsídio. **Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert**, UNESP, Rio Claro, 2020. Disponível em: < <https://museuhe.com.br/mineral/diopsidio-diopside/>>. Acesso em: 01/03/2021

Global Consumer Electronics Market Will Reach USD 1,787 Billion by 2024.: Zion Market Research. **Global News Wire**. Nova York, 29, junho, 2018. Disponível em: <https://www.globenewswire.com/> .Acesso em: 03/10/2020.

Global Ceramic Substrates Industry (2020 to 2027) - Market Trajectory & Analytics. **Business Wire**. EUA, 2020. Disponível em: <https://www.businesswire.com-> . Acesso em: 19/10/2020

HAYAMIZU, Y.; KATO, M.; TAKAMURA, H. **Effects of surface modification on the oxygen permeation of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> membrane**. *Journal of Membrane Science*, v. 462, p. 147-152, jul 2014.

HOTZA, D.; GREIL, P. **Review: aqueous tape casting of ceramic powders.** Materials Science and Engineering: A, v. 202, n. 1-2, p. 206-217, nov 1995.

HUANG, J. et al. **Fabrication of integrated BZY electrolyte matrices for protonic ceramic membrane fuel cells by tape-casting and solid-state reactive sintering.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 43, n. 28, p. 12835-12846, jul 2018.

HUI, L. et al. **Dispersion mechanisms of aqueous silicon nitride suspensions at high solid loading.** Materials Science and Engineering: A, v. 465, n. 1-2, p. 13-21, sep 2007.

IMANAKA. **Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technology.** Kluwer Academic Publishers, 2005.

JABBARI, M. et al. **Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis.** Materials Science and Engineering: B, v. 212, p. 39-61, oct 2016.

KIM, J., HWANG, S., SUNG, W. *et al.* **Effect of anorthite and diopside on dielectric properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /glass composite based on high strength of LTCC substrate.** *J Mater Sci* 43, 4009–4015 (2008).

KOSHIMIZU, L.; MORELLI, M. R. **Adicao de grafite na conformacao de substratos ceramicos porosos processados por rolos a frio.** Cerâmica, v. 58, n. 348, p. 516-520, dec 2012.

LEVIEN, L., Weidner, D.J. & Prewitt, C.T. **Elasticity of diopside.** *Phys Chem Minerals* 4, 105–113 (1979).

LI, P. et al. **Manufacturing a High-Performance Dielectric Tape Based on a  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Glass}Ceramic.** Journal of Electronic Materials, v. 48, n. 11, p. 7452-7459, aug 2019.

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. **Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes.** *Rem: Revista Escola de Minas*, 54(2), 155-159, (2001).

MAITI, A. K.; RAJENDER, B. **Terpineol as a dispersant for tape casting yttria stabilized zirconia powder.** Materials Science and Engineering: A, v. 333, n. 1-2, p. 35-40, aug 2002.

MCGREGOR, Jim. **The Electronics Industry Faces A Hazy Forecast.** Forbes, EUA, 21, abril, 2020. Disponível em: <https://www.forbes.com/sites/tiriasresearch/2020/04/21/the-electronics-industry-faces-a-hazy-forecast/#3c70aa687d8b>. Acesso em: 03/10/2020.

MISTLER, T. **Tape Casting.** John Wiley & Sons, 2000. ISBN 1574980297. Available at: [https://www.ebook.de/de/product/5971356/mistler\\_twiname\\_tape\\_casting.html](https://www.ebook.de/de/product/5971356/mistler_twiname_tape_casting.html) >.

MYUNG, J.-H. et al. **Development of solid oxide fuel cells (SOFCs) by tape-casting and single-step co-firing of monolithic laminates.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 5, p. 2313-2319, feb 2014.

MORENO, R. **The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology: Part II -  $\frac{3}{4}$  Binders and Plasticizers.** *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71 (11): 1647-57, 1992.

NONAMI, T., Tsutsumi, S. **Study of diopside ceramics for biomaterials.** *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 10, 475–479 (1999).

OLIVEIRA, A.P.N. de. **Progettazione, caratterizzazione ed ottenimento di vetri-vetroceramici appartenenti al sistema  $\text{Li}_2\text{OZrO}_2\text{-SiO}_2$ .** 1997. Tese (Douttorato di Ricerca in Ingegneria dei Materiali) - Università degli Studi di Modena, Modena, Itália, 1997.

OLIVEIRA, I. R.; STUART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico.** Fazenda Arte, São Paulo, SP, 2000.

ORTEGA, F.S., PANDOLFELLI, J.A. **Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersante poliacrílicos.** *Industrial*, v. 2, n. 5, p. 34-37, 1997.

PANDOCHI, Luciano. **Estudo do comportamento coloidal de suspensão de fibra de celulose, carbonato de cálcio, amido catiônico: variação da força iônica e do pH.** 2009. 57 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2009.

Pesquisa Industria Mensal – Produção Dísica Brasil - IBGE. **Associação Brasileira de Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE).** São Paulo, julho, 2020. Disponível em: <http://www.abinee.org.br/abinee/decon/decon25.htm>. Acesso em: 10/10/2020

PAPINE, C.J. **Estudo Comparativo de Métodos de Determinação do Tamanho de Partícula.** 2003. 130 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

RAJESH, S. et al. **Low Temperature Sintering and Dielectric Properties of Alumina-Filled Glass Composites for LTCC Applications.** *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 9, n. 1, p. 52-59, jan 2012.

RAUSCHER, M.; ROOSEN, A. **Effect of Particle Shape on Anisotropic Packing and Shrinkage Behavior of Tape-Cast Glass-Ceramic Composites.** *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 6, n. 1, p. 24-34, jan 2009.

RAVINA, L., Apostila: “Everything You Want to Know About Coagulation and Flocculation...” - **Zeta Meter**, Inc., 1-37, 1993.

REN, L.; LUO, X.; ZHOU, H. **The tape casting process for manufacturing low-temperature co-fired ceramic green sheets: A review.** Journal of the American Ceramic Society, v. 101, n. 9, p. 3874-3889, apr 2018.

SATO, A. C. K. **Reologia de suspensões-modelo: efeito da concentração de sólidos e da matriz de dispersante.** 2019. 169 f. Dissertação (Doutorado em Ciências) – Universidade de Campinas, Campinas, 2019.

SEBASTIAN, M. T.; WANG, H.; JANTUNEN, H. **Low temperature co-fired ceramics with ultra-low sintering temperature: A review.** Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 20, n. 3, p. 151-170, jun 2016.

SHIMADA, Y. et al. **Low Firing Temperature Multilayer Glass-Ceramic Substrate.** {IEEE} Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, v. 6, n. 4, p. 382-388, dec 1983.

SILVA, S.A., S. L. MINEIRO, M. C. A. NONO E R. M. OLIVEIRA. **Caracterização da Viscosidade da Suspensão Cerâmica ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Estabilizada com Defloculante Ácido para Aminobenzoico para Obtenção de Filmes de Cerâmica Porosas.** 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, SP, 2016. Disponível em: <http://metallum.com.br/60cbc/anais/PDF/17-029TT.pdf>. Consultada em 2020.

Substratos Cerâmicos e Outras Vantagens. **Teccer.** São Paulo, 2019. Disponível em: <http://www.teccer.unucseh.ueg.br/> . Acesso em 15/10/2020

Substrato Cerâmico em Camadas Finas. **Coorstek.** Disponível em: <https://www.directindustry.com/pt/prod/coorstek/product-28310-1377899.html>. Acesso em 19/10/2020.

TOBAR, R. J. R. **Obtenção e Caracterização de Substratos Vitrocerâmicos Dielétricos a base de Dióxido de Silício Conformados por Tape Casting.** 2018. 100 f. Dissertação (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

ZEMIN, J. **Report on an Inspection Tour of the US and Canadian Electronics Industries.** In: (Ed.). On the Development of China Information Technology Industry: Elsevier, 2010. p.59-72.