



Universidade de São Paulo

Escola Politécnica

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

PMT595 e PMT596

Trabalho de Formatura 2001

**Tema: “Elaboração de uma disciplina de
processamento cerâmico para ensino à
distância em ambiente WEB CT”**

Orientador: Douglas Gouvêa

Aluno: Tiago Akissue de Barros

Nº USP: 2371461

Índice:

1	Objetivos:	14
2	Introdução:	14
3	Revisão Bibliográfica:	15
3.1	Matérias-primas	15
3.1.1	Introdução:	15
3.1.2	Quartzo:	16
3.1.3	Feldspato:	17
3.1.4	Caolinita:	18
3.1.5	Montmorilonita:	20
3.1.6	Ilita:	21
3.1.7	Clorita:	21
3.1.8	Vermiculita:	21
3.1.9	Atapulgita:	22
3.1.10	Calcita:	22
3.1.11	Dolomita:	22
3.1.12	Magnesita:	23
3.1.13	Talco:	23
3.1.14	Classificação dos produtos cerâmicos quanto às matérias-primas:	24
3.2	Caracterização:	29
3.2.1	Determinação de área superficial e estrutura de poros por absorção de gás: 29	
3.2.1.1	Introdução:	29
3.2.1.2	Adsorção isotérmica:	32
3.2.1.3	Equipamento:	35
3.2.1.4	Método volumétrico estático:	36
3.2.1.5	Método dinâmico (flowing gas):	37
3.2.1.6	Gases:	38
3.2.2	Densidade:	39
3.2.2.1	Definição:	39
3.2.2.2	Densidade absoluta:	40
3.2.2.3	Densidade envelope:	44
3.2.2.4	Densidade bulk:	47
3.2.3	Porosimetria por intrusão de mercúrio:	48

3.2.4	Potencial Zeta	55
3.2.4.1	Origem da carga elétrica interfacial:	55
3.2.4.2	Teoria da dupla camada elétrica:	56
3.2.4.3	Modelo de HelmHoltz (1879):	56
3.2.4.4	Modelo de Gouy-Chapman (1910):.....	57
3.2.4.5	Modelo de Stern:.....	58
3.2.4.6	Modelo atual:.....	58
3.2.4.7	Potencial Eletrocinético:	59
3.2.4.8	Íons determinadores de potencial:	60
3.2.4.9	Estabilização de suspensões aquosas:	61
3.2.4.10	Medição do potencial Zeta:.....	63
3.2.5	Tamanho de partícula por difração de laser:	65
3.2.5.1	Esfera Equivalente:.....	69
3.2.6	Determinação do tamanho de partícula por sedimentação:	72
3.2.6.1	Introdução:	73
3.2.6.2	Teoria:	73
3.2.6.3	Equipamento:	76
3.3	Aditivos.....	79
3.3.1	Introdução:.....	79
3.3.2	Água:	79
3.3.3	Líquidos orgânicos:	80
3.3.4	Surfactantes:.....	80
3.3.5	Defloculantes:	81
3.3.6	Coagulante:	82
3.3.7	Floculantes:	82
3.3.8	Plastificantes:	83
3.3.9	Lubrificantes:	83
3.4	Britagem e Moagem:	83
3.4.1	Britador de mandíbulas:	84
3.4.2	Britadores Giratórios:	87
3.4.3	Britadores de Rolos:.....	90
3.4.4	Britadores de impacto:	90
3.4.5	Moinho de martelos:	91
3.4.6	Moinho de carga cadente:	92

3.4.6.1	Moinho de barras:	95
3.4.6.2	Moinho de bolas:.....	97
3.5	Prensagem:	98
3.5.1	Introdução:	98
3.5.2	Passos da prensagem:.....	99
3.5.2.1	Preenchimento do molde:	99
3.5.2.2	Conformação e compactação:.....	100
3.5.2.3	Retirada da peça verde:	102
3.5.3	Tipos de prensagem:.....	102
3.5.3.1	Prensagem uniaxial:	103
3.5.3.2	Prensagem isostática:	103
3.5.3.3	Prensagem vibratória:.....	104
3.5.4	Moldes:.....	105
3.5.5	Defeitos:.....	105
3.6	Secagem:	107
3.6.1	Introdução:	107
3.6.2	Processo de secagem:.....	109
3.6.2.1	Encolhimento e outros defeitos na secagem:.....	110
3.6.2.2	Tipos de secagem:	112
3.7	Fritas, vidrados e esmalte	115
3.7.1	Introdução:	115
3.7.2	Composição:	115
3.7.2.1	Sílica - SiO_2	117
3.7.2.2	Alumina - Al_2O_3	117
3.7.2.3	Borato - B_2O_3	118
3.7.2.4	Óxidos Alcalinos	118
3.7.2.5	Óxido de Chumbo - PbO	118
3.7.2.6	Óxido de Zinco - ZnO	119
3.7.2.7	Outros Componentes	119
3.7.3	Propriedades:	122
3.7.3.1	Viscosidade.....	122
3.7.3.2	Tensão Superficial	122
3.7.3.3	Dureza	123
3.7.3.4	Elasticidade	123

3.7.3.5	Expansão Térmica	123
3.7.3.6	Fusibilidade	124
3.7.3.7	Propriedades Ópticas e Cores	124
3.7.4	Formação:	125
3.7.4.1	Vidrado:	125
3.7.4.2	Fritas:	126
3.7.4.3	Vernizes:	127
3.7.4.4	Silk-Screen:	128
3.7.5	Defeitos:.....	128
3.8	Queima:	129
3.8.1	Sinterização:	129
3.8.1.1	Estágios de sinterização:	130
3.8.1.2	Mecanismos de sinterização:	134
3.8.1.3	Controles da sinterização:	139
4	Softwares utilizados:	143
4.1	 Macromedia® Flash® 4.0:	144
4.2	 Adobe® Photoshop® 5.5:.....	147
5	Animações:	149
5.1	Introdução:	149
5.2	Britador de impacto:	150
5.3	Britador de mandíbulas:	154
5.4	Britador de rolos:	159
5.5	Britador giratório:.....	163
5.6	Moinho de bolas:.....	167
5.7	Moinho de martelos:.....	175
5.8	Prensagem:	180
5.9	Queima/Sinterização:.....	189
6	 WebCT Ambiente WebCT:.....	194
7	Web site	196
8	Trabalhos futuros	200
9	Conclusão	201
10	Agradecimentos.....	201
11	Bibliografia.....	201

Índice de Figuras:

Figura 1: Estrutura que os átomos de silício e oxigênio se arranjam na natureza	16
Figura 2: Três cristais	16
Figura 3: Variação das composições dos feldspatos	18
Figura 4: Estrutura da Caolinita	19
Figura 5: Estrutura da montmorilonita	20
Figura 6: Formas da adsorção isotérmica.....	31
Figura 7: Isoterma de adsorção para um material hipotético não poroso.....	32
Figura 8: Curva de adsorção e desorção mostrando a histerese	33
Figura 9: Esquema que mostra que a evaporação ocorre num processo distinto da evaporação	33
Figura 10: Histerese fixa numa região de pressão.....	34
Figura 11: Isoterma dos materiais.....	35
Figura 12: Elementos essenciais do aparato de adsorção volumétrica	36
Figura 13: Diagrama funcional do equipamento.....	37
Figura 14: Diagrama esquemático de um picnômetro automático.	41
Figura 15: Esquema do equipamento de densidade envelope.....	44
Figura 16: Exemplos de peças cerâmicas.	45
Figura 17: Equipamento usado no método de porosimetria por intrusão de mercúrio.	49
Figura 18: Esquema de um penetrômetro.	49
Figura 19: Mercúrio em contato com um sólido poroso.....	50
Figura 20: Curva de intrusão e extrusão de mercúrio.	51
Figura 21: Demonstração da intrusão e extrusão de mercúrio nos poros com forma de garrafa.	51
Figura 22: Gráfico de intrusão e extrusão cumulativos de volume de poros por diâmetro dos poros.....	53
Figura 23: Diâmetro em que os poros estão concentrados e distribuição característica desses poros.	54
Figura 24: Relação entre o formato dos poros e as curvas de histerese obtidas.	54
Figura 25: Esquema da dupla camada elétrica.....	56
Figura 26: Potencial Eletrocinético.....	59
Figura 27: Demonstração do ponto isoelétrico.	61
Figura 28: Interpenetração de cadeias poliméricas	62
Figura 29: Esquema dos tipos de estabilização de suspensões	63

Figura 30: Disposição dos equipamentos ópticos.	66
Figura 31: Propriedades da Lente Receptora.	67
Figura 32: Propriedades da luz espalhada devido às partículas.	69
Figura 33: Diagrama esquemático do equipamento utilizado na determinação de tamanho de partícula por sedimentação.	76
Figura 34: A Célula.....	77
Figura 35: Resultados do ensaio	78
Figura 36: Resultados do ensaio	79
Figura 37: Orientação das Moléculas	81
Figura 38: Adsorção do defloculante as partículas.....	81
Figura 39: Funcionamento dos aditivos coagulantes.....	82
Figura 40: Interação dos Floculantes.....	82
Figura 41: Britador de mandíbula de dois eixos	85
Figura 42: Movimento da mandíbula	86
Figura 43: Britador de mandíbulas de um eixo.....	86
Figura 44: Esquema de movimentação do britador de mandíbulas.....	87
Figura 45: Britador giratório	88
Figura 46: Esquema da movimentação do britador giratório	88
Figura 47: Fases do britador giratório.....	89
Figura 48: Britador de rolo	90
Figura 49: Britador de impacto	91
Figura 50: Esquema do moinho de martelos.....	92
Figura 51: Moinho de carga cadente	93
Figura 52: Movimentação das bolas quando se aumenta a velocidade de rotação do moinho.....	93
Figura 53: O que acontece se aumentando mais a rotação	94
Figura 54: Comportamento entre a carga e a velocidade de rotação e a ocupação do volume interno do moinho	94
Figura 55: Configurações para os moinhos de barras	96
Figura 56: Funcionalidade das barras dentro do moinho.....	97
Figura 57: Configurações mais comuns empregadas	98
Figura 58: Aletas inclinadas em relação à geratriz do cilindro.....	98
Figura 59: Relação entre duas formas de medida de escoamento.....	99
Figura 60: Estágios da compactação.	100

Figura 61: Deformação dos grânulos.	101
Figura 62: Prensagem uniaxial.	103
Figura 63: Prensagem isostática.	104
Figura 64: Prensagem isostática.	104
Figura 65: Variação de pressão que leva a diferenças na densidade da peça.	106
Figura 66: Mecanismos de Secagem.	107
Figura 67: Estágios da secagem.	109
Figura 68: Fases da Secagem.	110
Figura 69: Empeamento.	111
Figura 70: Equipamento vertical para secagem.	112
Figura 71: Secadora horizontal. À esquerda, uma secadora de apenas um canal e à direita, uma com dois canais.	113
Figura 72: O que acontece na formação de um vidrado.	116
Figura 73: Etapas de reação num vidrado simples para cerâmica branca.	125
Figura 74: Variações observadas na espessura de um vidrado	126
Figura 75: Produção de Frita. Acima um método contínuo, abaixo um método em batelada	127
Figura 76: Alterações na primeira fase de sinterização.	131
Figura 77: Micrografia mostrando a formação do pescoço em detalhes.	131
Figura 78: Alterações na segunda fase de sinterização.	131
Figura 79: Seqüência de imagens que representa a formação do pescoço na sinterização.	132
Figura 80: Alterações na terceira fase de sinterização.	132
Figura 81: Formato dos grãos que traria melhor encaixe a estrutura.	133
Figura 82: Comparação entre o empacotamento de esferas e de ortocaidcaedros.	133
Figura 83: Transporte de material da superfície para a região do pescoço.	135
Figura 84: Transporte de material na sinterização no estado sólido.	136
Figura 85: Gráficos de encolhimento por tempo.	137
Figura 86: Esquema de um forno de resistências.	141
Figura 87: Esquema de um forno do tipo tubo.	142
Figura 88: Esquema de um forno contínuo.	142
Figura 89: Esquema de um forno de parede fria.	143
Figura 90: esquema de um forno de indução.	143
Figura 91: Menu de desenho do Flash.	144

Figura 92: Linha do tempo.	145
Figura 93: Biblioteca de uma animação do Flash.....	145
Figura 94: Exemplo do ambiente Macromedia Flash 4.0.	147
Figura 95: Ambiente Adobe Photoshop 5.5.	148
Figura 96: Exemplo do tipo de criação que pode ser feito no Adobe Photoshop 5.5.....	149
Figura 97: Primeira tela da animação intitulada Britador de impacto.	151
Figura 98: Perfil do britador.....	151
Figura 99: Tela que mostra o local da entrada das rochas.	152
Figura 100: Primeira tela de demonstração da movimentação do equipamento.....	152
Figura 101: Imagem da animação que mostra um comentário sobre a movimentação..	153
Figura 102: Imagem da interação de uma rocha com o britador de impacto.....	153
Figura 103: Imagem da interação de uma rocha com o britador de impacto(2).....	154
Figura 104: Primeira tela da animação intitulada Britador de mandíbulas.	154
Figura 105: Perfil do equipamento.	155
Figura 106: Tela que mostra a localização da mandíbula móvel.....	155
Figura 107: Exemplo de tela mostrando a movimentação do equipamento.	156
Figura 108: Exemplo da explicação da movimentação da mandíbula móvel.	156
Figura 109: Interação de rochas pequenas com o britador de mandíbulas.....	157
Figura 110: Interação de rochas pequenas com o britador de mandíbulas, após a rocha ter sofrido o primeiro impacto.	157
Figura 111: Imagem de uma rocha de tamanho considerável, chegando ao britador de mandíbulas.	158
Figura 112: Imagem da rocha grande após o primeiro impacto.....	158
Figura 113: Imagem da rocha após vários impactos.....	159
Figura 114: Primeira tela da animação intitulada Britador de rolos.....	159
Figura 115: Perfil de um britador de rolos.....	160
Figura 116: Imagem que mostra o rolo dentado.....	160
Figura 117: Imagem que demonstra a movimentação do britador de rolos.....	161
Figura 118: Imagem de uma rocha pequena chegando no equipamento pronto para a britagem.....	161
Figura 119: Imagem de uma rocha pequena após ter sofrido o primeiro impacto.....	162
Figura 120: Imagem de uma rocha grande entrando no britador para ser britado.....	162
Figura 121: Imagem de uma rocha grande após o primeiro impacto com o britador de rolos.....	163

Figura 122: Imagem da rocha grande após britagem quase completa.....	163
Figura 123: Primeira tela da animação intitulada Britador giratório.	164
Figura 124: Perfil de um britador giratório.	164
Figura 125: Demonstração da apresentação das partes do britador giratório.	165
Figura 126: Esquema da movimentação de um britador giratório.	165
Figura 127: Imagem que mostra a interação das rochas com esse britador - Estágio I.	166
Figura 128: Imagem que mostra a interação das rochas com esse britador - Estágio II.	166
Figura 129: Imagem que mostra a interação das rochas com esse britador - Estágio III.	167
Figura 130: Primeira tela da animação intitulada moinho de bolas.....	167
Figura 131: Perfil de um moinho de bolas.....	168
Figura 132: Imagem que mostra a câmara do moinho.	168
Figura 133: Imagem do início da movimentação do moinho de bolas sem as aletas inclinadas.....	169
Figura 134: Imagem do final da movimentação do moinho de bolas sem as aletas inclinadas.....	169
Figura 135: Imagem do início da movimentação do moinho de bolas com as aletas inclinadas.....	170
Figura 136: Imagem do final da movimentação do moinho de bolas com as aletas inclinadas.....	170
Figura 137: Imagem da movimentação de um moinho de bolas numa secção transversal para uma dada velocidade e volume preenchido - posição I.	171
Figura 138: Imagem da movimentação de um moinho de bolas numa secção transversal para uma dada velocidade e volume preenchido - posição II.	171
Figura 139: Imagem do detalhe da movimentação das bolas dentro do moinho.....	172
Figura 140: Imagem da movimentação de um moinho de bolas numa secção transversal numa velocidade superior ao das figuras 42 e 43, e com volume preenchido igual - posição I.....	172
Figura 141: Imagem da movimentação de um moinho de bolas numa secção transversal numa velocidade superior ao das figuras 42 e 43, e com volume preenchido igual - posição II.	173
Figura 142: Imagem da movimentação de um moinho de bolas numa secção transversal na velocidade crítica e com volume preenchido igual - posição I.....	173

Figura 143: Imagem da movimentação de um moinho de bolas numa secção transversal na velocidade crítica e com volume preenchido igual - posição II.....	174
Figura 144: Esboços da movimentação das bolas dentro do moinho de bolas quando se varia a velocidade de rotação.....	174
Figura 145: Esboços da movimentação das bolas dentro do moinho de bolas quando se varia o volume interno preenchido.....	175
Figura 146: Gráfico demonstrativo da variação da movimentação das bolas dentro do moinho com as variações de velocidade de rotação e de volume interno preenchido.	175
Figura 147: Primeira tela da animação intitulada moinho de martelos.	176
Figura 148: Perfil de um moinho de martelos.	176
Figura 149: Imagem que mostra o rotor do moinho de martelos.	177
Figura 150: Imagem que mostra a movimentação de um moinho de martelos.....	177
Figura 151: Imagem da rocha chegando ao moinho de bolas.....	178
Figura 152: Imagem da interação entre a rocha e o moinho de martelos.	178
Figura 153: Imagem da interação entre rocha e moinho de martelos após alguns impactos.....	179
Figura 154: Imagem da rocha com uma partícula estranha chegando ao moinho de bolas.	179
Figura 155: Imagem da interação entre a rocha com uma partícula estranha e o moinho de martelos.....	180
Figura 156: Imagem da interação entre rocha com uma partícula estranha e moinho de martelos após alguns impactos.....	180
Figura 157: Primeira tela da animação intitulada prensagem.....	181
Figura 158: Imagem do equipamento de prensagem uniaxial, mostrando suas principais partes.....	181
Figura 159: Primeiro passo da movimentação - Preenchimento do molde.....	182
Figura 160: Segundo passo da movimentação - - Compactação e conformação.	182
Figura 161: Terceiro passo da movimentação - Extração da peça verde.	183
Figura 162: Finalização do terceiro passo da movimentação e início do primeiro.	183
Figura 163: Início da primeira fase de compactação.....	184
Figura 164: Final da primeira fase de compactação.....	184
Figura 165: Início da segunda fase de compactação.	185
Figura 166: Final da segunda fase de compactação.	185

Figura 167: Início da terceira fase de compactação.....	186
Figura 168: Final da terceira fase de compactação.....	186
Figura 169: Perfil do equipamento de prensagem isostática.....	187
Figura 170: Início do preenchimento da câmara com o fluido compressor.	187
Figura 171: Fase intermediária do preenchimento da câmara com o fluido compressor.	188
Figura 172: Fase de preenchimento finalizada e início da fase de aplicação de pressão na peça.	188
Figura 173: Fase intermediária da aplicação de pressão na peça.	189
Figura 174: Fase final da aplicação de pressão na peça.....	189
Figura 175: Primeira tela da animação intitulada sinterização.....	190
Figura 176: Bases da sinterização.	190
Figura 177: Fase inicial da sinterização.....	191
Figura 178:Fase intermediária da sinterização.	191
Figura 179: Fase final da sinterização.....	192
Figura 180: Início da formação do pescoço.	192
Figura 181: Final da formação do pescoço.	193
Figura 182: Início do crescimento dos grãos grandes em função dos pequenos.	193
Figura 183: Fase intermediária do crescimento dos grãos grandes em função dos pequenos.....	194
Figura 184: Final do crescimento dos grãos grandes em função dos pequenos.	194
Figura 185: Homepage da disciplina.....	197
Figura 186: Página Sumário.	198
Figura 187: Página Plugin.	199
Figura 188: Página da animação de prensagem.....	200

Índice de tabelas:

Tabela 1: Resultado típico de densidade absoluta.	43
Tabela 2: Resultado típico da densidade envelope.	46
Tabela 3: Exemplo típico dos resultados da densidade bulk.	47
Tabela 4: Diâmetros equivalentes de diferentes cilindros.	70
Tabela 5: Formadores e modificadores de rede	116
Tabela 6: Corantes Moleculares	120
Tabela 7: Propriedades dos pigmentos coloidais.	121
Tabela 8: Estágios de sinterização e principais alterações físicas.	130
Tabela 9: Mecanismos de transporte de material na sinterização.	134
Tabela 10: Origem da difusão e caminho par o pescoço.	136
Tabela 11: Exemplos de atmosferas utilizadas na sinterização.	140

1 Objetivos:

Inicialmente, o objetivo do trabalho era elaborar e desenvolver uma disciplina de processamento cerâmico para o setor de pisos para ensino à distância em ambiente WebCT. Porém, depois de um certo tempo de trabalho, decidiu-se estender um pouco mais os horizontes para uma disciplina de processamento cerâmico.

2 Introdução:

Com o objetivo do trabalho definido, a Revisão Bibliográfica começou a ser levantada. Ela é constituída basicamente de oito partes. A primeira delas se refere as matérias-primas das cerâmicas, em geral (já adaptada ao novo objetivo traçado). A segunda parte, chamada de Caracterização, contém informações sobre seis tipos de experimentos que podem ser feitas nas cerâmicas a fim de caracteriza-las. São elas: Adsorção de gás, Densidade, Porosimetria por intrusão de mercúrio, Potencial Zeta, Tamanho de partícula por difração de raio X e tamanho de partícula por sedimentação. A terceira parte da revisão bibliográfica é chamada Aditivos. Neste tópico são discutidos os principais aditivos e suas características e funções. A quarta parte se refere a britagem e moagem. São apresentados vários tipos de Britadores e moinhos, com todas as suas propriedades e mostrando como é o fenômeno de cominuição. A quinta parte se chama Prensagem e nela é discutida toda a teoria sobre a prensagem de peças cerâmicas, assim como são apresentados os equipamentos. A sexta parte é referente a Secagem do produto. A penúltima parte, intitulada Fritas, Vidrado e Esmalte, se refere aos revestimentos que podem ser dados às cerâmicas a fim de aumentar suas propriedades superficiais. Finalmente, a última parte, chamada de Queima, onde é discutido todos os fenômenos que ocorrem na queima da peça cerâmica.

Com a revisão bibliográfica levantada pode-se fazer animações e páginas de internet para disponibilizar o material no WebCT. Para isso, utilizou-se alguns softwares especiais, descritos no tópico Softwares utilizados.

As animações, neste trabalho, têm inúmeras funções, como é discutidos em Animações. Além disso, todas as animações feitas estão apresentadas brevemente neste tópico.

No próximo tópico, chamado Ambiente WebCT, é apresentado este software administrador de cursos a distância. No tópico seguinte, Web site, é mostrado uma rápida visão de como ficou o site.

A seguir, o tópico Trabalhos futuros, apresenta algumas tarefas que podem ser feitas para a melhoria desse trabalho. Em Conclusão, é discutido os resultados desse trabalho. Em Agradecimentos, é demonstrado um pouco da gratidão do autor com aquelas pessoas que o apoiaram na execução desse projeto. E, finalmente, em Bibliografia, é apresentada todas as consultas feitas pelo autor.

3 Revisão Bibliográfica:

3.1 Matérias-primas

3.1.1 Introdução:

A natureza das matérias-primas tem um grande efeito nas propriedades finais das peças cerâmicas. Por isso, a pureza, distribuição do tamanho das partículas, reatividade, formato, disponibilidade e preço devem ser considerados e cuidadosamente controlados.

As cerâmicas têm sido produzidas a séculos. Antigas civilizações descobriram que as argilas se tornam plásticas quando misturadas a água, podendo ser moldadas. As peças poderiam, então, ser secas no sol e endurecidas a altas temperaturas, tornando-se mais resistentes.

Muitas das matérias primas utilizadas por estes povos continuam sendo utilizadas até hoje e é o segmento da indústria cerâmica chamada de cerâmicas tradicionais. As argilas, a sílica e o feldspato são a base deste tipo de matérias-primas.

Durante os últimos 50 anos, cientistas e engenheiros têm adquirido muitos conhecimentos sobre os materiais cerâmicos e seus processamentos. Com isso, eles descobriram que os minerais podem ser refinados ou novos componentes podem ser sintetizados em prol de uma propriedade. A partir daí surgiram as cerâmicas avançadas. Elas têm a composição e a estrutura muito bem controladas e foram projetadas para preencher as lacunas das cerâmicas tradicionais.

A seguir, as matérias-primas utilizadas em cerâmicas tradicionais serão descritas individualmente:

3.1.2 Quartzo:

O quartzo é o anidrido silícico e tem como fórmula SiO_2 (Si $\rightarrow$ 46,75% e O $\rightarrow$ 53,25%), ou seja, é um mineral de sílica. O nome sílica vem do latim *sillex* que quer dizer pedra dura, pois a sua dureza é aproximadamente 7. Ela foi o primeiro mineral que o homem aprendeu a utilizar. Isto porque, de cada 100 átomos na crosta terrestre, 60 são de oxigênio e acima de 20 são de silício.

A estrutura que os átomos de silício e oxigênio se arranjam na natureza é a de tetraedros, como mostra a figura 1:

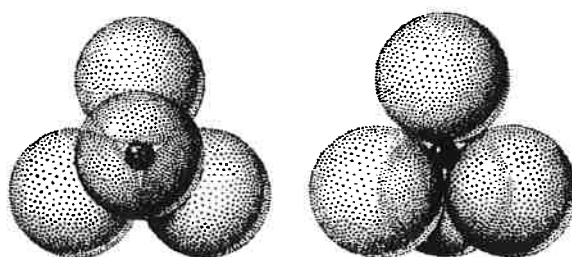


Figura 1: Estrutura que os átomos de silício e oxigênio se arranjam na natureza

O arranjo dos cristais de quartzo se dão pela combinação de romboedros direitos e esquerdos que dão origem aos três cristais a seguir:

Bipirâmide hexagonal	Romboedro (ocorre sozinho ou predomina)	Bipirâmide hexagonal duplamente
-------------------------	---	------------------------------------

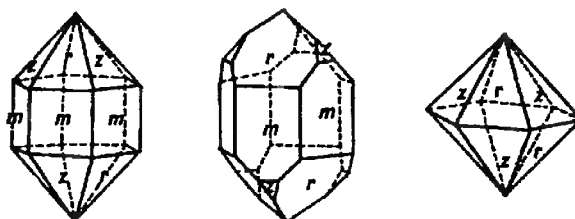


Figura 2: Três cristais

A sílica é uma matéria-prima abundante no planeta, na forma de rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, bem como a desagregação das mesmas (areia). Ela constitui quase 60% da crosta terrestre. Por isso, seu custo é muito baixo.

Isso permite que ela seja empregada para muitas aplicações. A sílica e seus derivados estão presentes em tijolos, pedras, concretos e vidros, sendo fundamentais para a vida do ser humano. Além disso, também são usadas para refratários, mecânica de precisão, abrasivos, aplicações eletrônicas e muitas outras aplicações.

O quartzo tem peso molecular de 60,08 g/mol; peso específico entre 2,65 e 2,66 g/cm³ e índice de refração entre 1,54 e 1,55.

3.1.3 Feldspato:

Os feldspatos são silicatos de alumínio com modificadores de rede como o sódio, potássio, cálcio e o bário. Podem pertencer aos sistemas monoclinicos ou triclinicos, mas os cristais dos diferentes sistemas assemelham-se entre si estritamente nos ângulos e no hábito cristalino. Os tetraedros de alumínio-oxigênio compartilham um oxigênio com os tetraedros de sílica. Isso traz um excesso de cargas negativas que permite que a introdução de cátions na estrutura. Estes cátions ficam rodeados por dez oxigênios e não são considerados como centros de nenhum poliedro regular.

A composição dos feldspatos comuns é considerada como uma solução sólida de três componentes: ortoclásio (KAlSi₃O₈), albita (NaAlSi₃O₈) e anortita (CaAl₂Si₂O₈). O diagrama, apresentado a seguir, representa a variação das composições dos feldspatos:

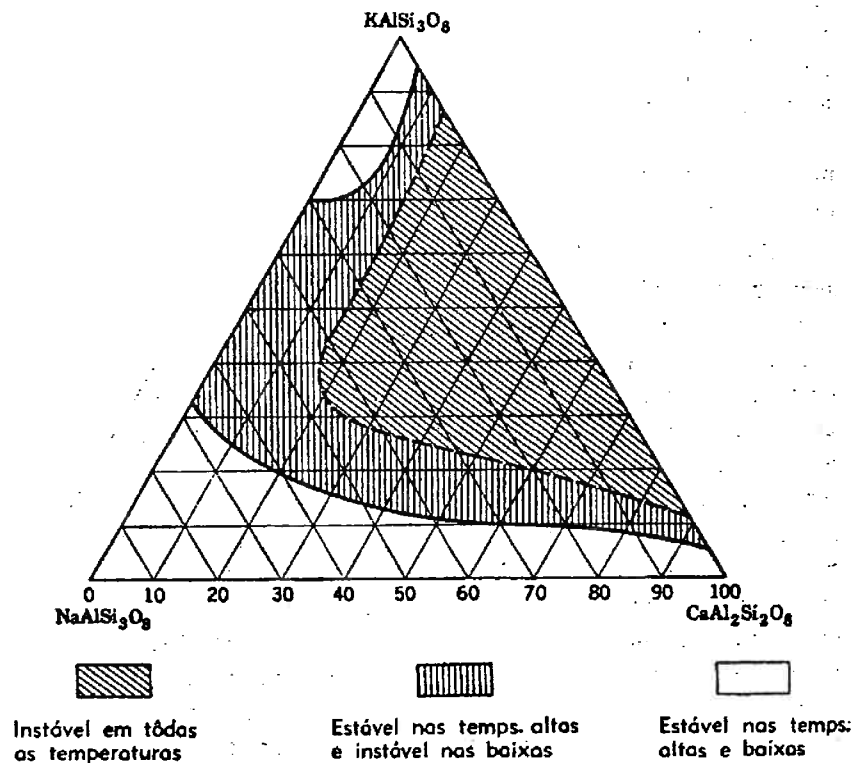


Figura 3: Variação das composições dos feldspatos

Os feldspatos são muito abundantes na natureza e podem ser encontrados em veios e diques de pegmatito e em rochas ígneas (representam 60% destas).

Sua utilização industrial é primariamente na indústria de vidros (65%) e na indústria cerâmica de porcelanas e azulejos brancos (35%). Na fabricação de vidros, o feldspato é utilizado como fonte de alumina e também como fundente, dependendo do teor de álcali presente. A alumina é necessária para melhorar as propriedades mecânicas do vidro e inibir a devitrificação. Na indústria cerâmica, ele é usado para agregar todos os outros materiais, pois consegue estar suficientemente fluido para facilitar as reações químicas e rearranjos de estrutura, o que dificulta o aparecimento de defeitos.

O feldspato tem peso específico entre 2,55 e 2,76 g/cm³ e dureza 6 Mohs.

3.1.4 Caolinita:

A caolinita tem fórmula $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ($Al_2O_3 \rightarrow 39,5\%$, $SiO_2 \rightarrow 46,5\%$ e $H_2O \rightarrow 14,0\%$). É um mineral branco de partículas cristalinas em placas diminutas, delgadas, configuradas em hexágono ou romboedro, que tem um pico endotérmico à 550°C devido

à desidratação e um exotérmico a 980°C devido a formação de mulita. O peso específico da caolinita é 2,60-2,63 g/cm³.

Estruturalmente, a caolinita é composta de camadas de silicato formando uma camada de tetraedros de silício e oxigênio e outro de octaedros de alumínio e hidroxilas unidos por fracas ligações de hidrogênio, como mostra a figura 4:

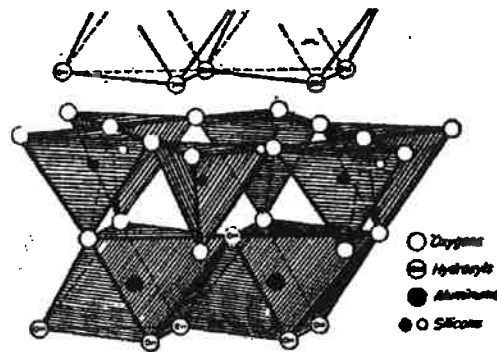


Figura 4: Estrutura da Caolinita

O nome caolinita vem de caulim que vem da palavra chinesa *kauling* que significa 'colina alta', isto é o nome de uma colina onde se obtém o material. A ocorrência desse material é ampla. É o principal constituinte do caulim ou argila. Encontra-se em misturas com o feldspato nas rochas que estão sofrendo alteração, nos solos e, sendo transportada pela água, deposita-se em lagos, sob formas de camadas de argila, misturadas com quartzo e outros materiais.

A caolinita tem muitas aplicações industriais, sendo as principais:

- ✓ papel, como carga e cobertura para as folhas brancas;
- ✓ na indústria cerâmica, devido a sua grande plasticidade que facilita a conformação das peças;
- ✓ borrachas e plásticos;
- ✓ tintas;
- ✓ inseticidas;
- ✓ farmacêutica;
- ✓ aditivos;
- ✓ cosméticos.

3.1.5 Montmorilonita:

É um mineral hidratado de partículas muito finas, de fórmula teórica $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, entre as várias admitidas, mas apresentando também composição muito variável devido a facilidade de substituição na rede espacial, podendo conter também FeO , CaO , Na_2O e K_2O . Entre 100 e 200°C perde água de interposição entre as camadas de silicato.

É constituído por camadas de octaedros de alumínio e hidroxilas entre as duas camadas de tetraedros de silício e oxigênio. A figura 5 representa a estrutura da montmorilonita:

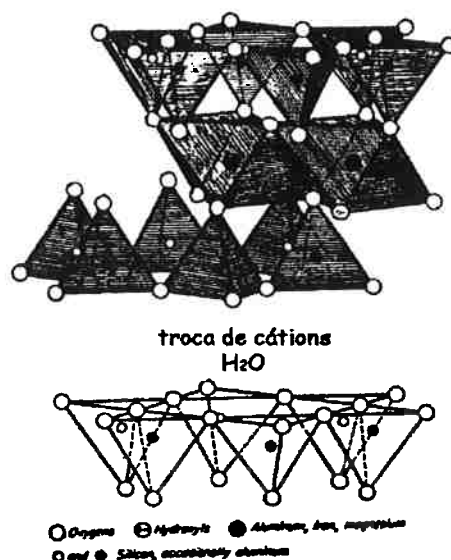


Figura 5: Estrutura da montmorilonita

Observando a estrutura, pode-se explicar a capacidade da montmorilonita de absorver moléculas de água entre as folhas, produzindo expansão acentuada dessa estrutura.

As bentonitas (argilas de Fort Benton, Wyoming) são formadas essencialmente de montmorilonita sódica.

3.1.6 Ilita:

O termo ilita é usado para indicar os minerais argilosos semelhantes à mica. As ilitas diferem das micas por serem menores. Nelas, ocorre a substituição do silício pelo alumínio por conterem água em maior quantidade e porque o potássio é substituído parcialmente pelo cálcio e pelo magnésio. A ilita é o constituinte principal em muitos folhetos e é constituída de cristais monoclinicos prismáticos.

3.1.7 Clorita:

A palavra clorita provém do grego significando verde em alusão à cor usual do mineral. Sua fórmula é $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}_3(\text{OH})_6$, isto é, um silicato de magnésio e alumínio hidratado. O magnésio pode ser substituído pelo ferro ferroso e pelo ferro férrico e o silício pelo alumínio. Os diferentes membros de clorita existentes se dão pelas possibilidades das substituições.

A clorita é um mineral comum e disseminado, usualmente, de origem secundária. Resulta da alteração de silicatos que contêm alumínio, ferro ferroso e magnésio tais como os prixênios, os anfibólios, a biotita, a granada e o idocrásio. Será encontrada onde as rochas contendo esses minerais sofreram alteração metamórficas.

3.1.8 Vermiculita:

É um silicato altamente hidratado de alumínio e magnésio (podendo conter cálcio e níquel) com clivagem paralela, apresentando-se em placas hexagonais, tendo duas reações iniciais, com picos entre 150 e 200°C, seguida imediatamente por outro menor, a 250 a 275°C, ambos referentes à perda de água intersticial.

A formula atribuída á vermiculita é $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Não tem o aspecto comum das argilas com sua fácil dispersão de água. Pode ser considerada como formada de camadas de mica separadas por moléculas de água, daí a sua propriedade de expandir-se pelo aquecimento até expulsar a água, tornando-se um material altamente poroso, com até trinta vezes seu tamanho original, e por consequência, de alto poder isolante quanto ao som e ao calor.

3.1.9 Atapulgita:

É um silicato de magnésio altamente hidratado onde o magnésio em grande parte é substituído por alumínio. Estruturalmente apresenta cadeias de óxido de silício em disposição fibrosa.

Esse material ocorre na natureza intimamente ligada a calcita e ao quartzo.

3.1.10 Calcita:

A calcita é o principal constituinte das rochas calcárias. Ela cristaliza-se, em geral, no sistema romboédrico, porém apresenta-se em agregados de grânulos entre grossos e finos. Também em massas de granulação fina a compacta, terrosas, e sob forma de estalactites.

Sua composição é CaCO_3 ($\text{Ca} \rightarrow 56,0\%$ e $\text{CO}_3 \rightarrow 44,0\%$). Tem peso específico 2,7 g/cm^3 ; dureza de 2 a 3 Mohs, forte dupla refração, é infusível e começa a decompor-se na pressão atmosférica a partir de 725°C , transformando-se em óxido de cálcio.

O emprego mais importante da calcita é na fabricação de cimentos e cal para argamassa. O calcário é a principal matéria-prima que, quando aquecida a 900°C aproximadamente, perde CO_2 e se converte em cal viva, CaO .

Quando cristalina e transparente constitui o *espato da Islândia*, utilizado na construção de prismas para polarização da luz e conhecido como calcita ótica, caracterizada pela transparência e dupla refração.

3.1.11 Dolomita:

A dolomita é um carbonato de cálcio e magnésio de fórmula $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sendo $\text{CaO} \rightarrow 30,4\%$, $\text{MgO} \rightarrow 21,7\%$ e $\text{CO}_2 \rightarrow 47,9\%$. Na dolomita comum, a proporção de CaCO_3 para MgCO_3 é de 1:1. Porém, estas quantidades são variáveis e, além disso, o magnésio pode ser substituído por ferro ferroso e por pequenas quantidades de manganês bivalente e zinco. O cálcio pode ser substituído por pequenas quantidades de chumbo.

Estruturalmente, a dolomita tem os cristais romboédricos fundamentais. Tem uma coloração rósea.

A dolomita ocorre, principalmente, sob forma de massas rochosas, muito extensas, como calcário dolomítico e seu equivalente cristalino, o mármore dolomítico. A ocorrência é a mesma que as rochas calcíticas. Imagina-se que a dolomita, como massa rochosa, seja de origem secundária, tendo sido formada a partir do calcário comum pela substituição do cálcio pelo magnésio.

Emprega-se a dolomita como pedra de construção e ornamental, para fabricação de certos cimentos e para a fabricação de magnésia, usada na preparação de revestimentos refratários dos conversores na fabricação do aço.

3.1.12 Magnesita:

A magnesita é um carbonato de magnésio de composição MgCO_3 com $\text{MgO} \rightarrow 47,8\%$ e $\text{CO}_2 \rightarrow 52,2\%$. O ferro ferroso pode substituir o magnésio e pequenas quantidades de cálcio e manganês podem estar presentes. É um material branco de dureza 3,5 a 4,5 que se dissocia em MgO e CO_2 a partir de 700°C .

Estruturalmente é hexagonal ou romboédrica, usualmente, criptocristalina, em massas brancas, terrosas e compactas. As magnesitas podem ser originadas de rochas eruptivas básicas ou de sedimentos dolomíticos ou ainda de precipitação direta de carbonatos de magnésio.

Sua principal aplicação é na área de refratários para uso nos fornos de aço. Isso devido a grande resistência desse material à corrosão pelas escórias básicas. Outras aplicações são: a fabricação de cimentos magnesianos, a obtenção de magnésio e como carga nas borrachas.

3.1.13 Talco:

É um mineral de cor branca ou esverdeada, pequena dureza (1 a 3) riscável com a unha, e produzindo um pó que dá a sensação de untuosidade. É constituído por silicato de magnésio hidratado, de fórmula $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ sendo $\text{MgO} \rightarrow 31,7\%$, $\text{SiO}_2 \rightarrow 63,5\%$ e $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4,8\%$. Apresenta-se numa estrutura lamelar ou fibrosa, ou ainda, em massas compactas, forma que geralmente recebe o nome de esteatita.

As jazidas de talco são formadas pela alteração de silicatos magnesianos anidridos de rochas eruptivas básicas, ou pelo metamorfismo de calcários dolomíticos, em contato com eruptivas.

O talco é um dos materiais com maior número de aplicações industriais. A principal é na indústria cerâmica, onde ele aumenta a absorção de água após a queima, dá maior estabilidade dimensional à peça e aumenta a resistência a choque térmico. Na indústria de refratários, é utilizado junto com o feldspato na confecção de uma mistura eutética muito importante, para fazer cimento de junção dos blocos refratários e para refratários utilizados em temperaturas muito elevadas. Na produção de papel, cosméticos e medicamentos, é utilizado como carga e clarificante, e na indústria de tintas é utilizado como carga. Ele ainda é utilizado na produção de inseticidas, plásticos e borrachas.

3.1.14 Classificação dos produtos cerâmicos quanto às matérias-primas:

a) CERÂMICA VERMELHA (OU PRODUTOS CERÂMICOS ESTRUTURAIS)

Produtos	Matérias-primas
Tijolos de alvenaria / Tijolos furados / Lajes cerâmicas / Tijolos prensados / Telhas / Elementos vazados ornamentais / Cerâmica utilitária (majólica)	Argilas plásticas caulinito-ilíticas ou em camadas mistas com matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio. Materiais geralmente de margens de rios, lagos ou de várzeas. Material queimado entre 900°C e 1000°C.
Ladrilhos de piso prensados de cor vermelha, amarela, negra e pérola: sem vidrado com vidrado colorido opaco	Argilas plásticas caulinito-ilíticas ou em camadas mistas, ricas em ferro e metais alcalino-terrosos, vitrificando em temperatura de ordem de 1050°C. Argilas sedimentares ou folhelhos argilosos de cores variadas: taguás (São Paulo); massapê (Bahia). Argilas plásticas refratárias. Fluxos e pigmentos. Material queimado entre 1050°C e 1150°C às vezes até 1350°C.

Manilhas vidradas	Argilas plásticas semi-refratárias capazes de receber o vidrado de sal de cozinha ou vidrados sintéticos. Material queimado a cerca de 1000°C-1100°C.
Agregado leve	Folhelhos ilíticos; argilas + fundentes + óleo combustível. Material expandido piroplasticamente entre 1050°C e 1250°C.

b) CERÂMICA BRANCA

<i>Produtos</i>	<i>Matérias-primas</i>
Conduites de porcelana	Caulim + quartzo + feldspato + argila plástica que queimam com cor clara; queimados geralmente entre 1200°C e 1300°C.
Azulejos com vidrados coloridos opacos	a) Caulim + quartzo + feldspato + argila plástica que queima com cor clara; b) silicatos de baixo ponto de fusão; c) talco, pírofilita, sericita, agalmatolito; d) calcita ou dolomita; e) pigmentos inorgânicos; f) fundentes (vidros, biscoito). Temperatura de queima da ordem de 1 200°C.
Pastilhas para revestimento externo com vidrado colorido com vidrado transparente sem vidrado de vidrados coloridos opacos	a) Caulim + quartzo + feldspato + argila plástica que queima com cor clara; b) silicatos de baixo ponto de fusão; c) talco, pírofilita, sericita, agalmatolito; d) calcita ou dolomita; e) pigmentos inorgânicos. Temperatura de queima da ordem de 1200°C.

c) LOUÇA E PORCELANA DOMÉSTICA: PORCELANA ELÉTRICA; MATERIAL SANITÁRIO

Produtos	<i>Matérias-primas</i>
Louça doméstica	a) Argilas plásticas que queimam com cores claras; b) caulim; c) quartzitos ou areias quartzíticas; d) feldspato; e) talco; f) silicatos de baixo ponto de fusão; g) calcita e dolomita; h) pigmentos inorgânicos; i) compostos químicos (carbonatos alcalino-terrosos). Temperaturas de queima entre 1000°C e 1450°C.
Porcelana doméstica	
Porcelana para material de laboratório	
Isoladores elétricos para alta e baixa tensão; esteatitas	
Grés sanitário	
Grés antiácido	
Cerâmica artística	
Cerâmica utilitária	a) Talco maciço ou moído; b) caulim; c) feldspato; d) silicato de chumbo; e) carbonatos alcalino-terrosos. Quartzo; titanatos de metais divalentes. Ferritas ou espinélios de diversos tipos.
Esteatitas de diversos tipos; cordierita	
Materiais piezelétricos	
Materiais ferromagnéticos (cerâmica preta)	Alumina - Al_2O_3 ; zircônia - ZrO_2 , berília - BeO . Porcelana de zirconita e outras. Carbeto de silício; TiO_2 ; soluções sólidas de espinélios.
Dielétricos sinterizados	
Porcelanas elétricas especiais	
Semicondutores	

d) MATERIAIS REFRACTÁRIOS

Dividem-se em dois grandes grupos: naturais e sintéticos. conforme a matéria-prima seja natural ou sintética.

1) *Naturais*

Produtos	<i>Matérias-primas</i>
Sílico-aluminosos	Argilas refratárias com menos de 38,5% de Al_2O_3 no estado cru ou menos de 46% de Al_2O_3 após a queima a 1000°C.
Aluminosos ou altamente aluminosos	a) Argilas refratárias contendo acima de 38,5% de Al_2O_3 no estado cru ou acima de 46% após queima; b) bauxitos.
de sílica	Quartzitos de fácil inversão em cristobalita, com acima de 93% de SiO_2 e teor baixo de ferro, de metais alcalinos e de alcalino-terrosos.
Silicosos	Quartzitos muito impuros ou argilas silicosas contendo até 15% de Al_2O_3 após a queima a 1000°C. Magnesita natural - $MgCO_3$ MgO de água do mar.
de magnesita	
de cromita	Cromita — FeO Cr_2O_3 .
de cromita-magnesita e	Misturas de magnesita e de cromitas naturais.
magnetitacromita	
de zirconita (zircão)	Silicato de zircónio natural de areias residuais; subproduto da industrialização de areias monazíticas e ilmeníticas.
de grafita	Grafita + argila; coque + alcatrão.
de dolomita	Dolomita $(MgCa)(CO_3)_2$.
Isolantes térmicos para temperaturas elevadas	Argilas de baixa refratariedade; diatomito; vermiculita.

2) *Sintéticos*

Corindon ou alumina fundida	Bauxito ou diásporo fundido + argila.
Carbeto de silício	Quartzo + coque.

Zircónia	Minérios de zircónio; sais de zircônio.
Magnésia	Sais de magnésio de água do mar.
Isolantes térmicos de silicato de cálcio para uso até 850 °C	Sílica + hidróxido de cálcio; diatomito, amiantos; carbonato de magnésio.

e) MATERIAIS ABRASIVOS

Produto	<i>Matérias-primas</i>
Abrasivos naturais	Areia; bauxitos e argilas calcinadas; diatomita tripoli; rouge; corindon natural.
Abrasivos sintéticos	Alumina fundida do tipo coríndon; carbeto metálicos sinterizados; óxidos metálicos sinterizados nitratos, boreto e outros.

f) VIDROS

Produto	<i>Matérias-primas</i>
Vidro comum	Areia; feldspato; carbonatos de cálcio e de sódio
Vidros neutros e especiais (vidros semicondutores, cristalizados e outros)	Areia; feldspato; carbonatos ou óxidos metálicos diversos; ácido bórico; compostos químicos diversos.
Fritas, vidrados, esmaltes cerâmicos	Areia; feldspatos; calcita e dolomita; óxidos de zinco e chumbo; pigmentos inorgânicos; talco

g) CIMENTO

Produto	<i>Matérias-primas</i>
Comum	Argila + calcário com baixo teor de magnésio.

Cimento branco	Caulim + calcita; silicato de cálcio.
Cimentos especiais	Compostos de zinco e de magnésio.
Cimentos refratários	Hidróxidos de alumínio e de cálcio.

h) MATERIAIS CERÂMICOS SINTÉTICOS E CONJUGADOS

Produto	<i>Matérias-primas</i>
Cermetos	Agregados de cobalto metálico + óxidos ou carbeto metálicos sinterizados.
Composições de vidro + óxidos sinterizados.	Vidros especiais + óxidos metálicos refratários sinterizados
Ferro esmaltado	Ferro + esmaltes inorgânicos sintéticos.
Alumínio "porcelanizado" ou esmaltado	Alumínio + esmaltes inorgânicos sintéticos.
Óxidos mistos sinterizados	Mistura de óxidos metálicos diversos.
Vidro-cerâmica (<i>glass-ceramic</i>)	Vidros especiais + metais nucleadores.

3.2 Caracterização:

Aqui serão expostos os principais métodos de caracterização de cerâmicas.

3.2.1 Determinação de área superficial e estrutura de poros por absorção de gás:

3.2.1.1 Introdução:

Uma proporção relativamente grande de átomos de um pó fino está na superfície ou próxima dela. Se uma partícula do pó tem trincas ou poros em sua estrutura, essa proporção de átomos expostos é ainda maior. Isso faz com que os pós exibam diferentes propriedades dependendo da magnitude de sua área superficial e da natureza de sua

porosidade. Um pó fino é mais reativo, mais solúvel, sinteriza em temperaturas mais baixas, tem maior capacidade de adsorção e mostra grande atividade catalítica. Isso mostra que a área superficial e a estrutura dos poros são tão importantes quanto a composição química.

A adsorção de gás na superfície dos sólidos e nos poros é um fenômeno complexo que envolve interação de massa e energia e transformações de fases. Muitas teorias têm sido desenvolvidas para explicar esses fenômenos, algumas mais apropriadas sob condições específicas e outras aplicáveis sob certas circunstâncias.

A adsorção física de gases por sólidos cresce com o decréscimo da temperatura e com o aumento da pressão. O processo é exotérmico, isto é, energia é liberada. Condições cinéticas e termodinâmicas têm sido muito estudadas, mas para se entender o processo, é necessário, primeiro, se estudar a adsorção, e desorção, isotérmica. Isso é a medida da quantidade de gás que é absorvida, ou liberada, numa temperatura constante pela superfície de um sólido inicialmente limpa em função da pressão do gás.

Essa adsorção isotérmica geralmente segue uma das seis formas da figura 6 a seguir:

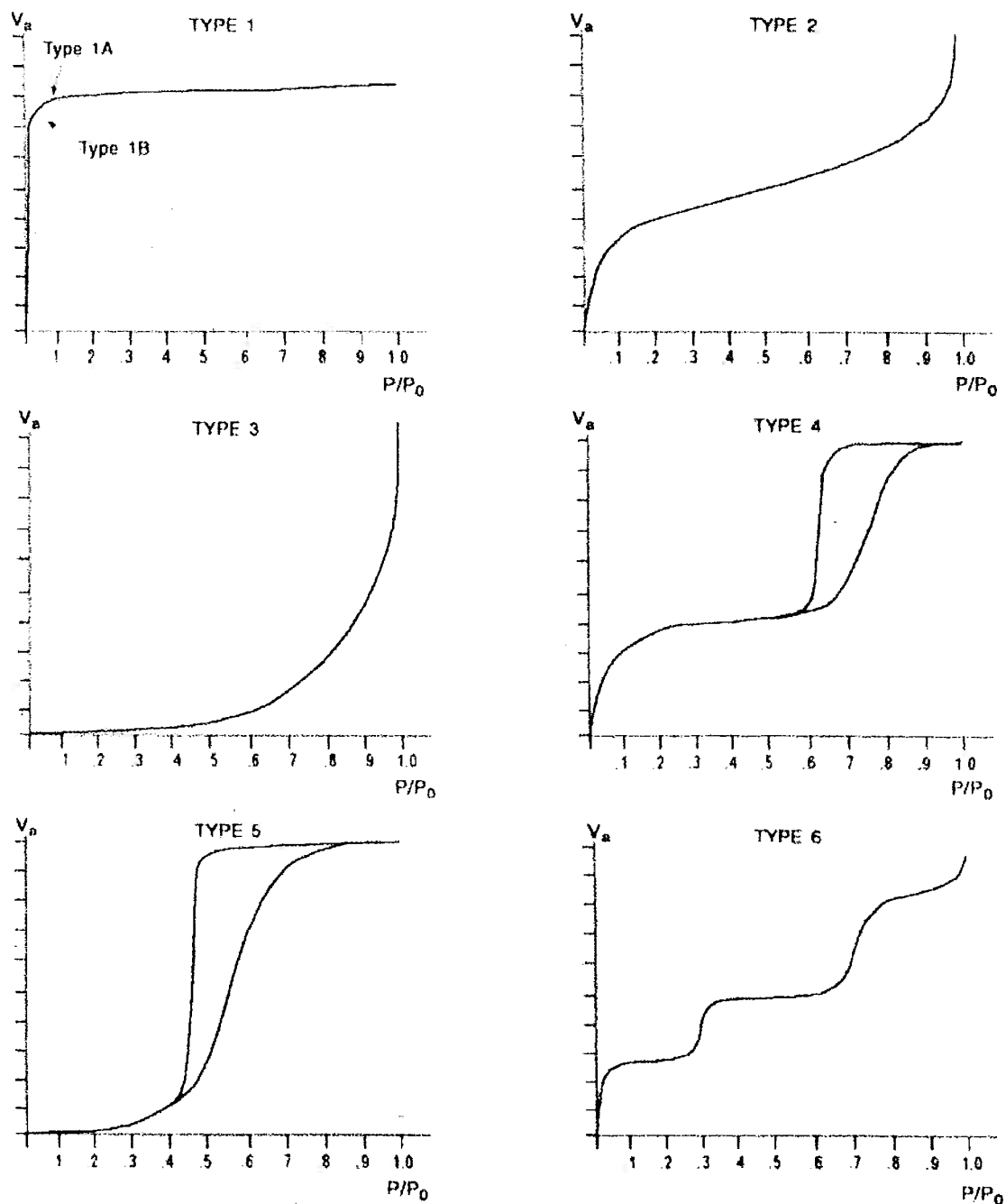


Figura 6: Formas da adsorção isotérmica

A primeira é característica de absorventes com poros extremamente pequenos. Os tipos 2 e 4 são indicativos de absorventes não porosos ou que tem grandes poros, e os tipos 3 e 5 mostram materiais que tem afinidade somente sob certas condições. O tipo 6 indica um sólido não poroso com uma superfície quase que completamente uniforme, o que é muito raro.

3.2.1.2 Adsorção isotérmica:

A isoterma de adsorção para um hipotético material completamente não poroso é mostrada na figura 7:

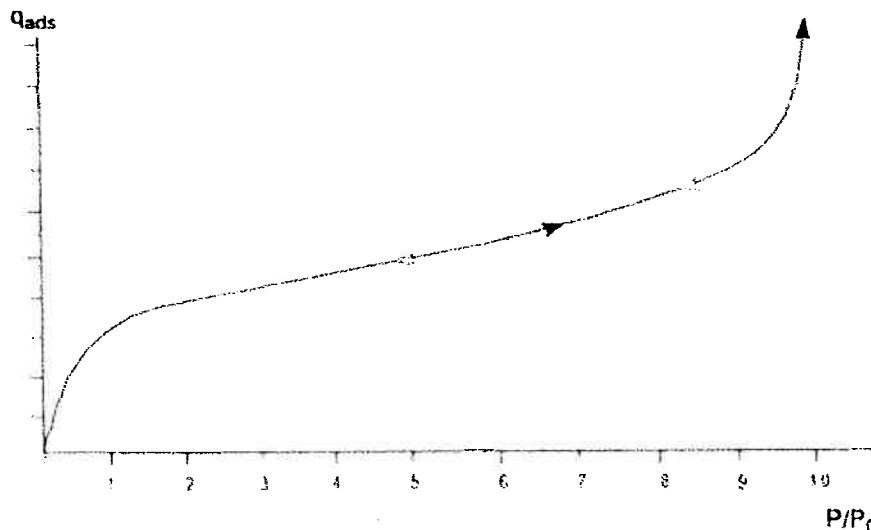


Figura 7: Isoterma de adsorção para um material hipotético não poroso

A isoterma cresce comparativamente rápida a baixas pressões relativas, cresce apenas moderadamente a médias pressões relativas e volta a crescer rapidamente a altas pressões relativas. O crescimento inicial da isoterma se deve a adsorção das primeiras moléculas com as regiões mais energéticas da superfície do sólido. Na região média da isoterma, as moléculas do gás estão sendo adsorvidas por regiões menos energéticas do sólido. A partir do ponto médio da curva, novas ligações com moléculas de gás começam a ocorrer em regiões já ocupadas, formando novas camadas. O crescimento abrupto no final da isoterma se deve a condensação do gás. Além disso, deve-se notar que a desorção ocorre pelo mesmo caminho da adsorção.

A adsorção na figura a seguir se dá nos mesmos formatos da curva anterior, a não ser pelo rápido crescimento na região intermediária e pela histerese que é formada na desorção. Este comportamento é típico de materiais macroporosos e mesoporosos, isto é, materiais com poros maiores que 50 nm e 2 nm, respectivamente. Os poros têm uma grande variedade de tamanhos e formas e podem, ainda, estar interconectados um com os outros.

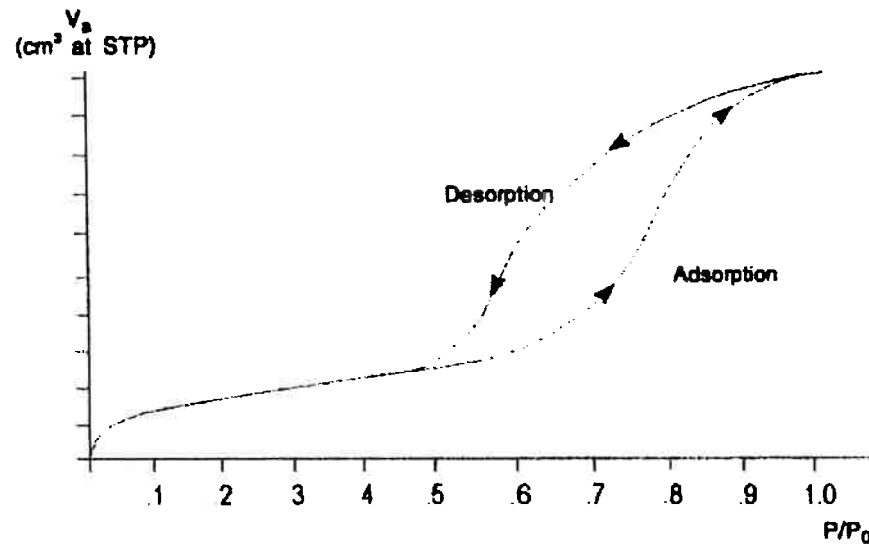


Figura 8: Curva de adsorção e desorção mostrando a histerese

Essas moléculas do gás têm, então, uma grande chance de estar entre duas paredes dentro dos poros. Isso leva a condensação a ocorrer a pressões relativas menores que em sólidos não porosos e ao preenchimento dos poros com múltiplas camadas de moléculas de gás. A histerese mostra que a evaporação ocorre num processo distinto da condensação. A figura 9 auxiliará na explicação do fenômeno:

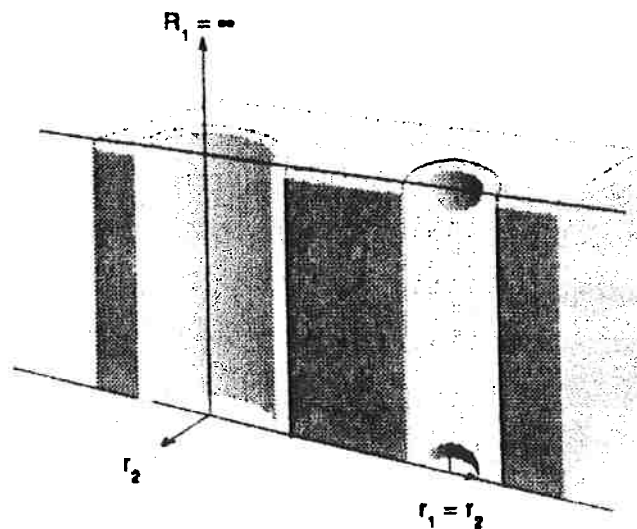


Figura 9: Esquema que mostra que a evaporação ocorre num processo distinto da evaporação

Quando o gás condensa no poro, são formadas novas “paredes” e isso muda a curvatura do poro, trazendo a inibição a evaporação. Essa inibição que causa a mudança da curva de desorção em relação a curva de adsorção.

Vale ressaltar que a ausência da histerese não é uma evidência conclusiva para a não porosidade. Poros com formatos de cones, degraus e fechados podem trazer isotermas sem histerese.

A figura 10 mostra uma histerese fixa numa região de pressão. Essa forma revela que o sólido contém mesoporos com tamanhos limitados.

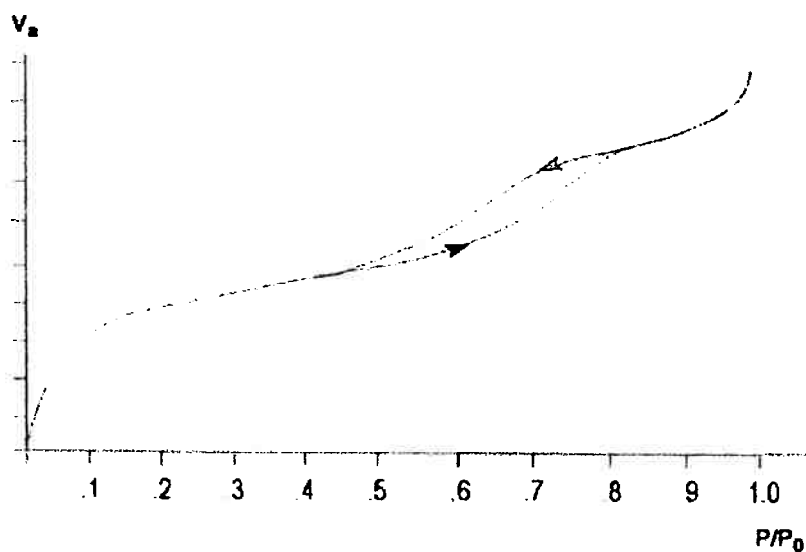


Figura 10: Histerese fixa numa região de pressão

A isoterma de adsorção é um pouco diferente quando o sólido contém microporos menores que 20 Å. A extraordinária capacidade de adsorção destes materiais não é um fenômeno superficial, e sim, um fenômeno dos microporos. A figura 11 mostra a isoterma destes materiais:

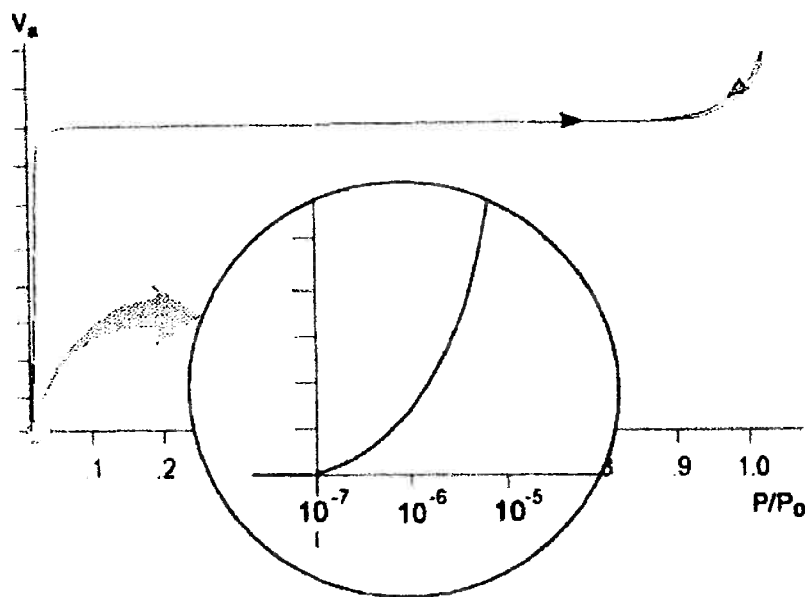


Figura 11: Isotherma dos materiais

A figura mostra a isoterma na mesma escala das outras e pode-se notar que a curva cresce quase que verticalmente num primeiro momento, tem um estágio quase que horizontal e depois cresce novamente devido a condensação. O exame detalhado do início do crescimento revela que a adsorção se torna preenchimento de poros e de poros cada vez maiores. Uma vez os microporos preenchidos, muita pouca adsorção ocorre. Pode-se notar que há uma pequena histerese no final da curva devido aquele fenômeno da evaporação. Mas, além da histerese ser pequena, ela ocorre a pressões relativas grandes.

As isotermas mostradas são para enfatizar características distintas e os materiais têm poros de todos os tamanhos dentro de sua estrutura, nas mais diferentes proporções. Logo, as isotermas terão uma variação enorme e só o exame detalhado da curva junto a conhecimentos de termodinâmica e de outros princípios poderá trazer as informações desejadas sobre área superficial e estrutura de poros.

3.2.1.3 Equipamento:

Existem dois diferentes tipos de equipamento que são empregados para a obtenção de dados de adsorção e desorção. Eles utilizam diferentes técnicas e são identificados como método volumétrico estático e método dinâmico (flowing gas).

3.2.1.4 Método volumétrico estático:

Este método mede a adsorção usando equações de balanço de massa, equações de estado dos gases e medidas de pressão. Durante a análise, a amostra é freqüentemente mantida a temperatura criogênica e geralmente utilizando nitrogênio. O gás é normalmente aplicado a uma temperatura ambiente e uma pressão precisa em uma espécie de tubo (manifold) que tem volume e temperatura conhecidos. A quantidade de gás adsorvida no equilíbrio é computada por alterações na pressão do gás como a quantidade de gás que passa do manifold para a amostra.

A figura 12 mostra um diagrama esquemático dos elementos essenciais deste aparato de adsorção volumétrica.

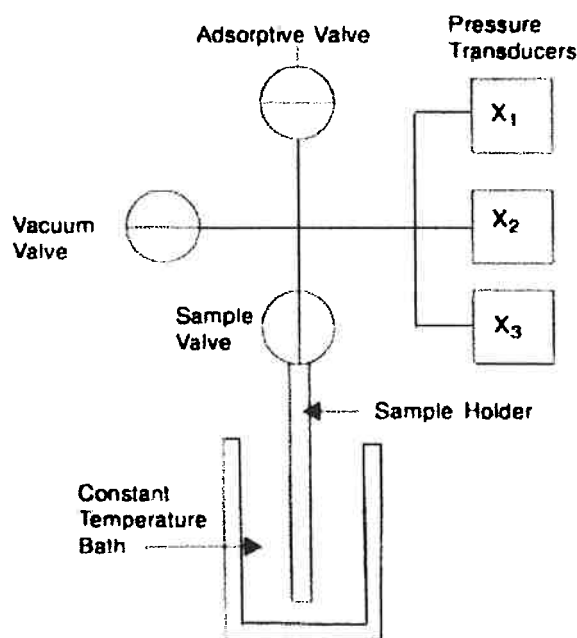


Figura 12: Elementos essenciais do aparato de adsorção volumétrica

O equipamento consiste basicamente em três válvulas, uma para permitir a adsorção, uma para conectar o sistema de evacuação e uma para isolar a amostra; três medidores de pressão que permitem a medida das pressões do gás bem baixas até a ambiente; o suporte da amostra, que pode ser aquecido ou resfriado; e passagens interconectadas, que, em grupo, comprimem o manifold.

Somente depois que todo o sistema de volumes estiver estabelecido, é que a quantidade de gás adsorvido pela amostra pode ser estabelecida. Medidas precisas

requerem cálculos cuidadosos da quantidade de gás e muita atenção para todo e qualquer passo.

3.2.1.5 Método dinâmico (flowing gas):

Este método envolve um escoamento contínuo da mistura de dois gases, um inerte a amostra e outro que adsorve, sobre a amostra a pressão atmosférica. A absorção do gás não inerte pela amostra é medida por um detector de condutividade térmica (TCD). Primeiro, os efluentes do tubo de amostra a temperatura ambiente é monitorado como referência para estabelecer as bases do processo. Depois, a temperatura da amostra é reduzida para promover a adsorção e as alterações resultantes na condutividade térmica da mistura de gases são detectadas. Quando o equilíbrio da adsorção é estabelecido, as proporções da mistura ideal são restabelecidas no efluente e o sinal do TCD retorna ao inicial. Então, a temperatura da amostra é aumentada até a ambiente e outra resposta do detector acontece, referente a desorção, que altera novamente a proporção de gases na mistura do efluente.

A figura 13 mostra um diagrama funcional do equipamento.

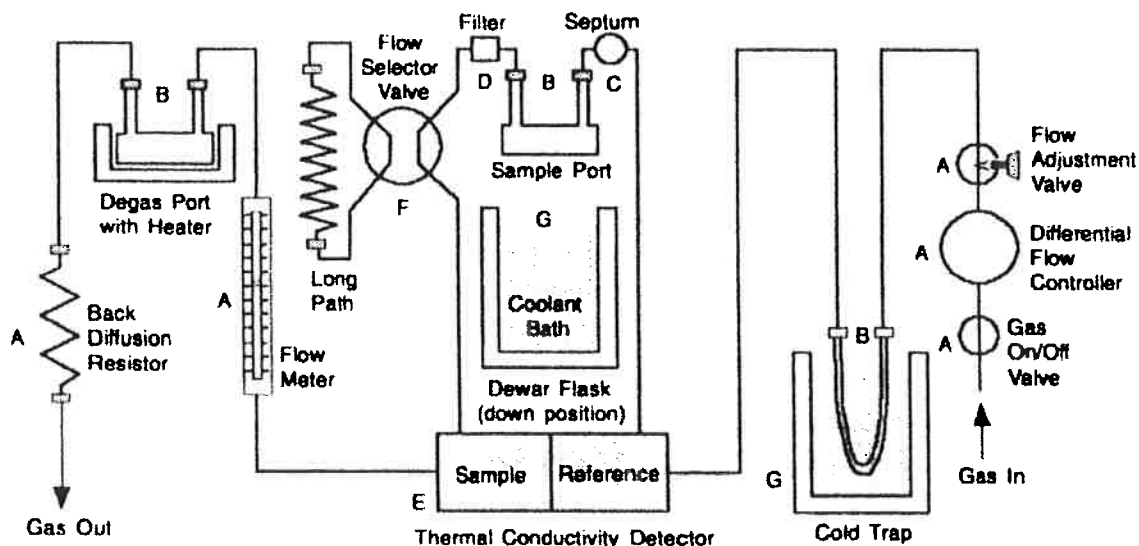


Figura 13: Diagrama funcional do equipamento

Os elementos essenciais são:

- ✓ Componentes de liga/desliga do escoamento de gás, que regulam e direcionam o escoamento e indicam a taxa de escoamento;

- ✓ Pontos de ligação onde podem ser removidos traços de mistura que podem estar presentes na amostra, ou onde a amostra pode ser purificar, ou onde pode ocorrer o teste;
- ✓ Um separador para que uma quantidade de gás conhecida seja introduzida para calibração;
- ✓ Um filtro que previne que pós entrem em partes críticas do equipamento;
- ✓ Um detector de condutividade térmica;
- ✓ Uma válvula de escoamento;
- ✓ Um frasco para resfriamento.

3.2.1.6 Gases:

Existem escolhas a se fazer em relação ao uso dos gases para aplicações particulares. Depende muito do objetivo da análise, isto é, se se deseja analisar a superfície ou estudar o fenômeno da adsorção. A seguir, ter-se-á dois exemplos da escolha do gás.

1) No caso da determinação da área superficial, existem amostras de materiais orgânicos, metais em pó e outras que tem áreas superficiais bem menores que $1 \text{ m}^2/\text{g}$ e que absorvem uma ínfima quantidade de gás. Dependendo do instrumento que se esteja utilizando, existe um limite inferior de área superficial no qual o tamanho do erro relativo se torna inaceitável. O objetivo é, então, aumentar a diferença entre a quantidade de gás dosado e a quantidade de gás remanescente no efluente após o equilíbrio, quando se trabalha com amostras de pequena área superficial. Uma solução óbvia é aumentar a quantidade de amostras, aumentando a quantidade de adsorção. Uma outra solução é mudar o gás de análise.

Comparando o criptônio como nitrogênio, observa-se que a pressão de saturação do criptônio é 300 vezes menor do que a do nitrogênio, isto é, quando o equipamento utilizar criptônio, cerca de 300 vezes menos moléculas estarão sendo dosadas, e a mesma quantidade sendo adsorvida, aumentando a diferença entre a quantidade de gás dosado e a quantidade de gás remanescente no efluente após o equilíbrio.

O argônio também é melhor que o nitrogênio neste caso, mas ainda fica atrás do criptônio.

2) No caso de análise de microporos, a utilização do argônio à temperatura líquida do argônio é melhor do que o nitrogênio ou o argônio à temperatura líquida do nitrogênio. Isso devido ao argônio ser inerte, o que diminui as interações; à temperatura mais elevada, o que diminui o tempo de equilíbrio; e à pressão ser mais elevada, o que facilita a obtenção de medidas precisas.

Vale ressaltar cada gás que é utilizado na adsorção, requer um banho num líquido específico. Por exemplo, o nitrogênio requer um banho de nitrogênio, o argônio requer um banho de argônio (ou de nitrogênio) e o dióxido de carbono requer um banho de lama gelada.

3.2.2 Densidade:

A densidade de um material é uma propriedade direta e de fácil compreensão, e pode ser definida como a massa dividida pelo volume de uma certa quantidade de material. Porém, isso deve ser definido com cuidado e medido com precisão para que possa ser utilizado. Hoje em dia, muitos produtos são formados por mais de um componentes e a medida da densidade pode ajudar no controle do processo de formulação. Outros produtos são, primeiramente, fundidos e depois queimados para obter o objeto final ou são prensados hidrostáticamente a partir do pó e depois tratados com calor. Nos dois casos, a densidade final obtida é uma medida da qualidade do produto.

A redução de peso do produto é uma prioridade em qualquer lugar. É um ganho quando o material pode ser parcialmente poroso e manter suas propriedades. A medida da densidade é uma medida chave nestes desenvolvimentos. Em minerais que sofrem tratamentos para formar cristais, a medida de densidade, antes e depois da transformação, pode quantificar a mudança.

3.2.2.1 Definição:

A massa de um material é uma medida totalmente direta através de uma balança, e o volume apresenta um pouco mais de dificuldades em materiais rígidos, sólidos e de simples geometrias. Nestes casos, a densidade é obtida facilmente. Entretanto, quando o material tem formas irregulares, as Leis de Arquimedes podem ser usadas para facilitar a

medida da densidade. Essa lei, determina o volume através da imersão da peça em água, medindo-se o volume de água deslocada. A técnica, hoje, é conhecida como picnometria e é apropriada para objetos não porosos e, com pequenas variações, para objetos porosos.

Para os materiais porosos, dois tipos distintos de densidade são necessários: um que inclui os poros (densidade envelope) e outro que os exclui (densidade absoluta). Uma terceira e diferente medida ainda pode ser definida para amostras de múltiplos pedaços, chamada de densidade bulk.

3.2.2.2 Densidade absoluta:

A densidade absoluta é obtida quando o volume medido exclui os poros da amostra de material. Até pouco tempo atrás, a densidade absoluta era determinada usando-se água ou outro líquido que se esperava que preenchesse os poros, removendo este volume da medida. Algumas vezes, o material era submetido a fervura num líquido para assegurar a penetração nos poros. A imersão de mercúrio também é muito utilizada neste tipo de medida.

Porém, hoje em dia, um picnômetro de gás hélio é mais utilizado devido a sua precisão, a facilidade de sua aparelhagem e rapidez, pois um gás preenche os poros muito mais rapidamente que qualquer sistema líquido. Logo, nesta parte do trabalho, será descrito este tipo de aparelho.

3.2.2.2.1 Picnômetros automáticos:

O volume da amostra é calculado, neste aparelho, pela observação da mudança de pressão do gás quando ele é expandido de uma câmara, que contém a amostra, para outra sem amostra. O sistema é, primeiramente, calibrado usando como amostra uma ou mais esferas de aço de volumes precisos. O hélio é normalmente o gás empregado devido ao seu comportamento essencialmente ideal e não absorvidade. Em alguns casos, o hélio passa através de paredes que poderiam estar escondendo poros. Outros gases, como o nitrogênio, o dióxido de carbono e até ar seco, são alternativas sobre algumas condições.

A figura 14 é um diagrama esquemático de um picnômetro automático. O sistema é bem simples, consistindo em duas câmaras, um medidor de pressão e três válvulas.

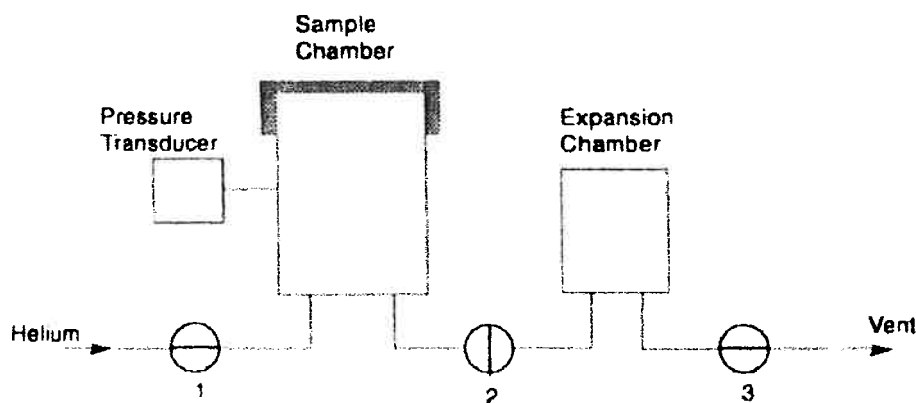


Figura 14: Diagrama esquemático de um picnômetro automático.

A primeira ação que deve ser tomada para a análise de uma amostra é a remoção de ar atmosférico e vapores e a colocação do gás hélio em seu lugar. Isso pode ser feito através de uma série de purgas. O processo de purga é feito seguindo os seguintes passos: com as válvulas 2 e 3 fechadas, a válvula 1 é aberta e preenchida com hélio até uma pressão de duas atmosferas; a válvula 1 é, então, fechada e as válvulas 2 e 3 são abertas para deixar o gás escapar. Este procedimento é repetido até que as câmaras estejam totalmente livres de outros gases.

Para a tomada das medidas de densidade, a seqüência muda. Quando a válvula 1 é aberta, a câmara de amostra é preenchida com gás hélio a pressões elevadas. Essa válvula é, então, fechada e é medida a pressão na câmara. A válvula 2 é aberta, permitindo que o gás expanda até a câmara de expansão. Uma nova pressão é medida. A válvula três é aberta, deixando com que o gás das câmaras escape. Este ciclo é repetido até que se encontrem valores idênticos, dentro dos limites impostos. Finalmente, a amostra é pesada, resultando na determinação da densidade absoluta.

3.2.2.2.2 Teoria:

A teoria por trás desse experimento é muito simples e está baseada na lei dos gases. Mas, a calibração deste instrumento é uma etapa fundamental para a precisão do resultado final. Na calibração o que ocorre é o seguinte: a câmara de amostra, de volume V_a , é preenchida com gás até uma determinada pressão P_1 ; a válvula 2 é aberta e o

volume da câmara de expansão, V_e , também é preenchido, obtendo-se uma pressão P_2 . Com a simplificação da lei dos gases:

$$P_1 V_a = P_2 (V_a + V_e) \quad \text{eq.1}$$

Colocando-se a amostra de volume conhecido V_c , na câmara de amostra e repetindo-se o procedimento:

$$P_1 (V_a + V_c) = P_2 (V_a + V_e + V_c) \quad \text{eq.2}$$

onde P_3 e P_4 são as pressões antes e depois de expansão, respectivamente.

Resolvendo as equações, chega-se aos volumes das duas câmaras:

$$V_e = V_a \left(\frac{P_1 + P_2}{P_2} \right) \quad e \quad V_c = \frac{V_c (P_3 + P_4)}{(P_3 - P_4) - (P_1 - P_2) \left(\frac{P_4}{P_2} \right)} \quad \text{eq.3 e eq. 4}$$

Agora, fica extremamente fácil determinar o volume de uma amostra desconhecida, V_x . É só colocar a mostra no picnômetro e executar o ciclo novamente, obtendo-se as pressões P_5 e P_6 . O resultado é:

$$V_x = V_a - \frac{V_e}{1 - \frac{P_6}{P_5}} \quad \text{eq.5}$$

Medindo-se a massa da amostra seca W , tem-se que a densidade ρ_a é:

$$\rho_a = \frac{W}{V_x} \quad \text{eq.6}$$

A tabela 1 apresenta um típico resultado de densidade absoluta:

Tabela 1: Resultado típico de densidade absoluta.

Run (#)	Volume (cm ³)	Deviation (cm ³)	Density (g/cm ³)	Deviation (g/cm ³)	Elapsed Time (h:m:s)
1	1.2995	-0.0009	2.6719	0.0018	0:11:43
2	1.2008	-0.0007	2.6715	0.0015	0:14:23
3	1.2995	-0.0010	2.6720	0.0020	0:17:04
4	1.3013	0.0008	2.6683	-0.0017	0:19:43
5	1.3022	0.0018	2.6664	-0.0036	0:22:23
Average volume: 1.3004 cm ³			Standard deviation: 0.0012 cm ³		
Average density: 2.6700 g/cm ³			Standard deviation: 0.0025 g/cm ³		

3.2.2.2.3 Alguns cuidados:

O primeiro cuidado que deve ser tomado é quanto a temperatura das partes. A temperatura da amostra, do gás e do instrumento devem ser igualadas rapidamente com pequenos desvios. Isso porque o picnômetro a gás é muito sensível a pressões e conta com uma temperatura constante durante todo o processo.

Outro cuidado que deve ser tomado é com relação a amostras que contenham componentes voláteis. Isso pode prejudicar não na mudança do volume da amostra, que é muito pequena, mas na mudança de pressão que o instrumento mede. Ou seja, acarreta em toda a medida de volume da amostra e, conseqüentemente, na medida da densidade.

Um terceiro fator é as amostras com alta adsorbância. Elas podem trazer dois efeitos indesejados: a massa da amostra não estabiliza e uma quantidade grande de ensaios deve ser feita para que se obtenha um resultado preciso.

As amostras que são permeáveis ao gás hélio também devem ser estudadas com cuidado, pois se poros fechados forem preenchidos com gás, estarão deturpando a medida. Nestes casos, é recomendado utilizar outros gases como o dióxido de carbono ou o nitrogênio.

Para amostras compressíveis sob as pressões utilizadas recomenda-se utilizar menores pressões.

Outros cuidados devem ser tomados com relação a amostras com grandes áreas superficiais e sobre a quantidade de amostras dentro do aparelho. Além disso, se a calibração não for executada adequadamente, todas as medidas estarão fora da realidade.

3.2.2.3 Densidade envelope:

Neste equipamento, o princípio de Arquimedes é novamente utilizado, mas de uma forma diferente. Ao invés de se utilizar um líquido ou um gás, é utilizado um pó seco. Todas as partículas são duras, esféricas e pequenas em diâmetro. O tamanho das partículas não permite que elas entrem nos poros, mas elas devem cobrir toda a extensão do objeto como uma pele. Primeiramente, este pó é compactado e seu volume determinado. A amostra é, então, posicionada junto a esse pó e é compactado novamente. A diferença entre os volumes da primeira medida e da segunda é o volume da amostra com seus poros.

3.2.2.3.1 Equipamento:

O pó é acomodado num cilindro horizontal, onde um êmbolo faz movimentos para frente e para trás. Um disco que está na base do cilindro permite a passagem de ar para dentro e para fora e rotaciona para acomodar o pó. O movimento do equipamento é o seguinte: ele vai para frente pressionando o pó e para; então, ele retorna o suficiente para desfazer o arranjo e o cilindro é reagitado; o cilindro vai para frente novamente. A cada ciclo, o êmbolo tem um incremento, isto é, a cada ciclo que se completa, o êmbolo vai mais para frente, pressionando mais o pó e a amostra. Este avanço do êmbolo é de $2,64 \times 10^{-3}$ mm. Os diâmetros dos cilindros variam de 12,7mm a 50,8mm. A figura 15 mostra um esquema do equipamento.

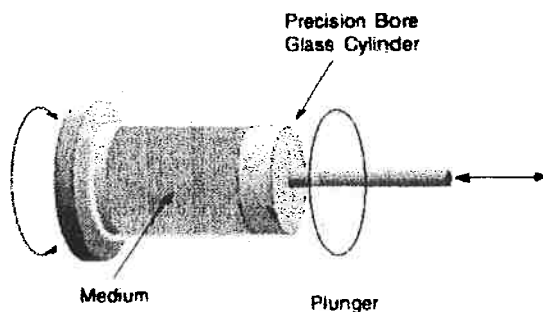


Figura 15: Esquema do equipamento de densidade envelope.

Diferentemente dos líquidos ou gases onde as forças são transmitidas em todas as direções igualmente, o pó, inevitavelmente traz consigo forças de fricção entre as partículas e com a parede do cilindro. A fricção cria distorções e forças desiguais. As distorções são minimizadas quando as partículas do pó são esféricas e rígidas e as forças desiguais são temporariamente destruídas pela agitação. Essa é uma das razões pela qual o êmbolo retorna para depois formar um novo arranjo, cada vez mais compacto. Além disso, as partículas do pó podem ser recobertas com uma fina, seca e lubrificante camada de filme que promove o melhor escoamento.

A força recomendada para ser aplicada na formação do melhor arranjo é bem baixa, normalmente próxima a 28 N (6 lbf) para pequenos cilindros e 180 N (33 lbf) para grandes. Essa força não prejudica a maioria dos materiais desde que aplicadas em objetos em todas as direções.

O número de ciclos também é de extrema importância para o andamento do ensaio. Os primeiros ciclos são sempre descartados (de 5 a 10) e os seguintes entram no cálculo do volume. Um número de cinco ensaios é considerado o mínimo para se ter um resultado estatístico significativo.

A calibração é um passo muito importante no ensaio. Analise as duas imagens da figura 16:

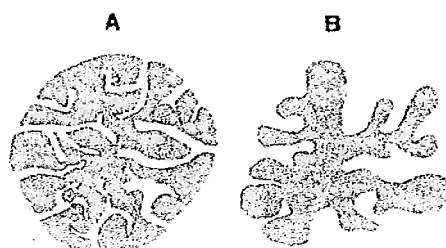


Figura 16: Exemplos de peças cerâmicas.

O exemplo A tem uma forma definida e muitos poros. O exemplo B já não tem essa mesma característica. Não se sabe o que são poros e o que são irregularidades de forma. Para isso se tem a calibração. Primeiramente, deve-se definir onde as irregularidades terminam e onde os poros começam. Então, a calibração é feita com objetos de forma e tamanho similar, feitos, por exemplo, de vidro ou plástico. Isto é, os objetos calibradores são não porosos.

A tabela 2 mostra um resultado típico da densidade envelope:

Tabela 2: Resultado típico da densidade envelope.

Run (#)	Blank Counts	Sample Counts	Volume (cm ³)	Deviation (cm ³)	Density (g/cm ³)	Deviation (g/cm ³)
1	14671	13542	1.6179	-0.0034	2.1217	0.0045
2	14696	13652	1.6251	0.0037	2.1124	-0.0048
3	14709	13577	1.6222	0.0008	2.1161	-0.0011
4	14717	13586	1.6208	-0.0005	2.1180	0.0007
5	14725	13594	1.6208	-0.0005	2.1180	0.0007
Average envelope volume:			1.6213 cm ³	Standard deviation:		0.0026
Average envelope density:			2.1172 g/cm ³	Standard deviation:		0.0034
Percent porosity:			20.70%			
Specific pore volume:			0.098 cm ³ /g			
Percent volume of sample:			38.4%			

Agora, já é possível determinar a porosidade do material:

$$P = 100 \left[1 - \frac{\left(\frac{W}{V_{\text{envelope}}} \right)}{\left(\frac{W}{V_{\text{absoluta}}} \right)} \right] = 100 \left(1 - \frac{V_{\text{absoluta}}}{V_{\text{envelope}}} \right) \quad \text{eq.7}$$

onde: P = porcentagem de porosidade;

(W/ V_{envelope}) = densidade envelope;

(W/ V_{absoluta}) = densidade absoluta;

W = massa da amostra;

V_{envelope} = volume da amostra determinada pela densidade envelope;

V_{absoluta} = volume da amostra determinada pela densidade absoluta.

3.2.2.3.2 Alguns cuidados:

A seleção do cilindro é o primeiro cuidado que se deve ter em relação a esse instrumento. O cilindro deve ser o menor possível para que caiba a amostra com uma pequena folga em seus lados. A quantidade de amostras a serem analisadas também é um fator de atenção no ensaio. Quanto maior for a quantidade de amostras, mais representativo será o ensaio. Na área da calibração, a atenção deve ser tomada no sentido de se usar objetos os mais próximos possíveis do formato e do tamanho da amostra. O último cuidado que é recomendado é quanto à secagem da amostra. Ela não

afetará quase nada a medida do volume da amostra, mas afetará em relação a massa, e, conseqüentemente, em relação a densidade.

3.2.2.4 Densidade bulk:

Essa densidade está associada a medida de densidade de pós finos e materiais granulados. A medida da densidade está relacionada com o empacotamento das partículas ou grânulos dentro de recipiente de área transversal conhecida. É medida a altura alcançada e o sistema é agitado. Este ciclo é executado inúmeras vezes. O método leva em conta os espaços deixados entre as partículas ou grânulos e é auxiliado pela força da gravidade.

O equipamento de determinação da densidade envelope pode ser utilizado para medir este tipo de densidade. O procedimento seria bem simples. Ao invés de se ter aquele pó para a medida da densidade, coloca-se o material que se deseja analisar. Então, todo o procedimento descrito para a obtenção do volume do pó no item anterior é repetido e se chega ao volume da amostra. É lógico que esse volume medido dependerá da força e do número de ciclos empregados, mas os resultados não são muito distantes.

O efeito de parede nas amostras também é relativamente alto, principalmente em partículas grandes e duras, mas pode ser minimizado pela agitação e pela seleção corretado cilindro.

Diferentemente do caso da densidade envelope, onde a amostra só necessitava de estar seca no processo de pesagem, neste caso, a umidade pode causar alguns danos a medida. Dependendo da umidade das partículas, elas podem se agrupar em grânulos, deixando mais espaços e deturpando a medida da densidade.

A tabela 3 mostra um exemplo típico da apresentação dos resultados quando se utiliza o equipamento de determinação da densidade bulk.

Tabela 3: Exemplo típico dos resultados da densidade bulk.

Cycle (#)	Blank Counts	Sample Counts	Volume (cm ³)	Deviation (cm ³)	Density (g/cm ³)	Deviation (g/cm ³)
1	21182	10904	13.7793	-0.0332	0.5434	0.0013
2	21177	10878	13.8075	-0.0050	0.5423	0.0002
3	21172	10867	13.8155	0.0029	0.5420	-0.0001
4	21199	10867	13.8517	0.0391	0.5406	-0.0015
5	21184	10884	13.8088	-0.0037	0.5423	0.0001
Average bulk volume:			13.8126 cm ³	Standard deviation:		0.0259
Average bulk density:			0.5421 g/cm ³	Standard deviation:		0.0010
Sample weight:			7.4889 g	Cell diameter:		25.40 mm
Blank data source:			Stored/Set 4	No. of analysis cycles:		5
Blank data set ID:			25.4 mm	No. of prep cycles:		2
Consolidation force:			10.0 N			

3.2.3 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Em vários tipos de materiais, principalmente, os cerâmicos, é de suma importância se conhecer o tamanho (e a distribuição deste), o volume dos poros e a porcentagem de porosidade. A geometria dos poros influi diretamente nas diversas propriedades do material. Há diversos tipos de poros: aqueles que apresentam duas saídas (com um caminho contínuo), os que apresentam uma única saída, outros que possuem duas saídas do mesmo lado, poros com caminhos tortuosos e conectados, e poros com a entrada mais estreita que o poro (poros com forma de garrafa). Os poros de interesse, aqueles que serão estudados, são os poros abertos.

Há vários métodos para se analisar a estrutura dos poros, dentre eles, será estudado o método de porosimetria por intrusão de mercúrio. A porosimetria por intrusão de mercúrio permite calcular o diâmetro (e a área) do poro, o volume (total e acumulado) de poros, o incremento de volume, densidade do material, porcentagem de porosidade e até mesmo estimar a geometria dos poros. O equipamento está esquematizado na figura 17:

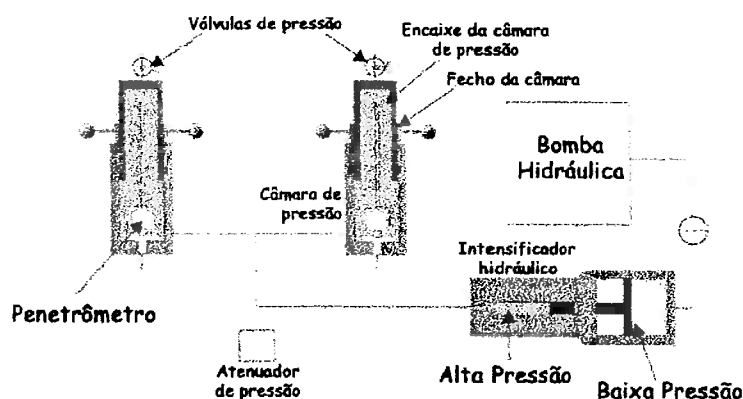


Figura 17: Equipamento usado no método de porosimetria por intrusão de mercúrio.

Ele consiste em uma bomba hidráulica, com controles de pressão, uma ou duas câmaras de pressão e penetrômetros. A bomba hidráulica fornecerá a pressão que será aplicada dentro da câmara e forçará uma coluna de mercúrio, dentro do penetrômetro contra a amostra. O penetrômetro é feito de vidro, recoberto externamente por uma fina camada de metal, e é lacrado por um metal, sendo a rosca de vedação de polímero não-condutor. O penetrômetro é responsável pela intrusão (ou extrusão) do volume de mercúrio na amostra. Há duas partes principais do penetrômetro: uma haste (que serve como capilar para a entrada ou saída de mercúrio) e um suporte para a amostra. Existe uma vasta gama de penetrômetros cada um específico para cada tipo de aplicação. A figura 18 mostra um esquema de um penetrômetro:

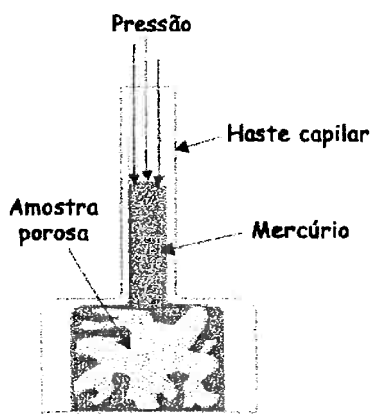


Figura 18: Esquema de um penetrômetro.

O método de porosimetria por intrusão de mercúrio se utiliza do fenômeno de molhabilidade e capilaridade. Isso porque o mercúrio líquido apresenta uma alta tensão

superficial (γ) e um elevado ângulo de contato (ψ) contra a maioria dos sólidos, ou seja, o mercúrio não molha a maioria dos materiais. Assim, o mercúrio não molha os poros pelo efeito de capilaridade, sendo necessário a aplicação de uma pressão que forçará a entrada do mercúrio líquido nos poros. De acordo com a pressão aplicada P , pode-se calcular o diâmetro do poro D (relação de Washburn):

$$D = - (4\gamma\cos\psi) / P \quad \text{eq. 8}$$

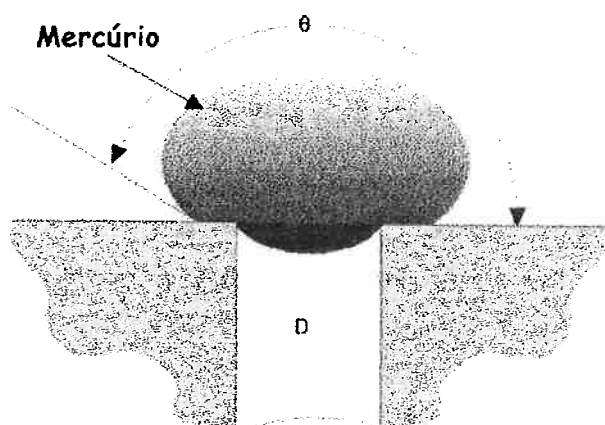


Figura 19: Mercúrio em contato com um sólido poroso.

Para esse estudo, é necessário um processo de formação de vácuo na amostra (por um sistema de válvulas). Então, preenche-se o penetrômetro (que está na posição horizontal) com o mercúrio. Trabalha-se inicialmente com baixas pressões (até 0,5 psi) que permite detectar poros de até $360\mu\text{m}$ de diâmetro. Depois disso, é iniciado a parte de alta pressão. Coloca-se o penetrômetro na posição vertical, aplicando-se pressões até 60000psi. Estas pressões são alcançadas graças a sistemas hidráulicos. Ao aumentarmos a pressão aplicada, aumenta-se o volume de mercúrio que entra nos poros (independente da sua forma), como se pode verificar na figura que segue. Assim, o que será analisado é o volume de mercúrio que entra na amostra em relação com a pressão aplicada.

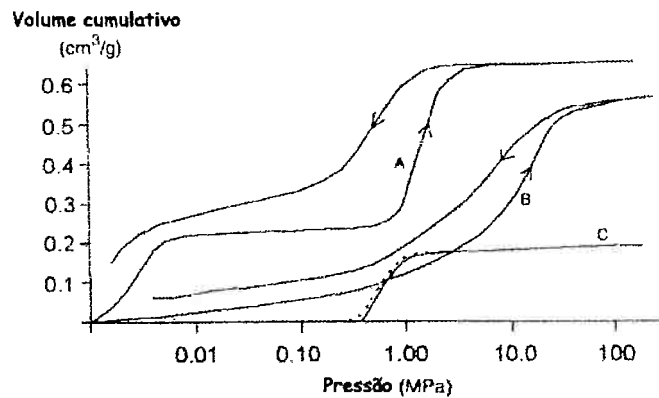


Figura 20: Curva de intrusão e extrusão de mercúrio.

Após a intrusão, há uma extrusão do mercúrio, reduzindo-se a pressão. Geralmente ocorre um histerese das curvas de intrusão e extrusão de mercúrio, devido a poros com forma de garrafa (figura 21) e diferenças que ocorrem no ângulo de contato.

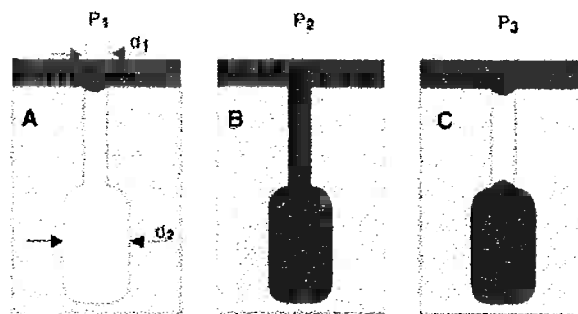


Figura 21: Demonstração da intrusão e extrusão de mercúrio nos poros com forma de garrafa.

De acordo com a figura acima, pode ser visto três tipos de curvas:

A → a amostra apresenta poros abertos entre os grãos (baixa pressão, poro grandes) e poros no interior dos grãos (alta pressão, poros pequenos);

B → neste caso existe uma larga distribuição de tamanhos de poros;

C → não se verifica poros no interior dos grãos (pois em baixa pressão já se detectou todos os poros).

Para os cálculos, deve-se levar em consideração alguns fatores de compensação para maior precisão, assim como: compressão do mercúrio e do vidro, aumento de

temperatura do fluido hidrostático devido à compressão, e as mudanças das constantes dielétricas (ocorridas com a pressão) do fluido, polímero e lacre.

Com todas estas informações, pode-se calcular a porcentagem de porosidade:

$$V_{Hg} = (W_{Hg}/\rho_{Hg}) = (W - W_p - W_s)/\rho_{Hg} \quad \text{eq. 9}$$

$$\rho_{se} = W_s/(V_p - V_{Hg}) \quad \text{eq.10}$$

$$\rho_{sa} = W_s/(V_{se} - V) \quad \text{eq.11}$$

$$\text{Porcentagem de Porosidade} = [1 - (\rho_{se}/\rho_{sa})] \times 100 \quad \text{eq.12}$$

onde : V_{Hg} → volume de mercúrio

W_{Hg} → massa de mercúrio no penetrômetro

ρ_{Hg} → densidade do mercúrio

W → massa total do penetrômetro (já contendo o mercúrio)

W_p → massa do penetrômetro vazio

W_s → massa da amostra

ρ_{se} → densidade da amostra

V_p → volume do penetrômetro vazio

ρ_{sa} → densidade absoluta da amostra

V → volume de mercúrio que preencheu os poros

Outro gráfico que pode ser levantado é o de intrusão e extrusão cumulativos de volume de poros por diâmetro dos poros, que é mostrado na figura 22:

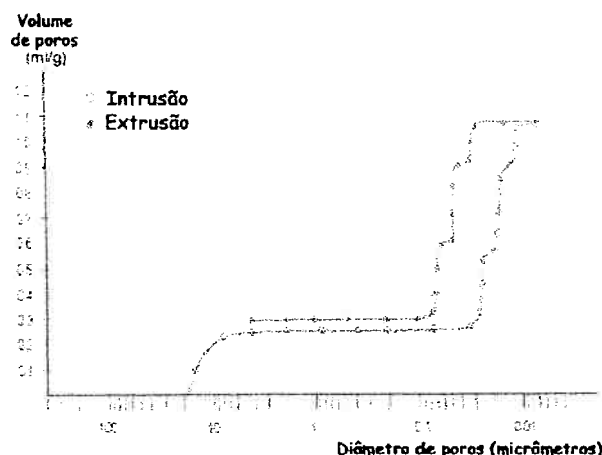


Figura 22: Gráfico de intrusão e extrusão cumulativas de volume de poros por diâmetro dos poros.

Nessa curva observa-se o comportamento do diâmetro dos poros em função do volume. Observa-se duas regiões distintas na curva obtida: uma correspondente a variação do volume por causa dos volumes livres ("voids" → geralmente com diâmetros grandes) e outra correspondente a penetração do mercúrio nos poros ("pores" → geralmente com diâmetros pequenos) propriamente dito. A diferença entre poros e volumes livres é bastante sutil e deve ser analisado com cuidado.

Pode-se observar, ainda na figura, que a variação do volume é mais acentuada para a parte da curva correspondente a penetração do mercúrio nos poros. Isso indica que existe uma pressão mínima (ou crítica) que deve ser aplicada ao material para que o mercúrio penetre nos poros. A partir desse valor, o mercúrio penetra rapidamente resultando na variação brusca do volume cumulativo.

A figura 23 mostra uma curva que pode ser utilizada para verificar qual a faixa de diâmetro em que os poros estão concentrados e para ver qual a distribuição característica desses poros.

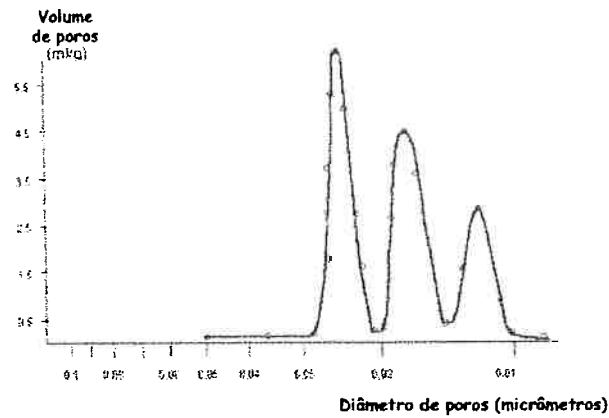


Figura 23: Diâmetro em que os poros estão concentrados e distribuição característica desses poros.

As áreas embaixo dos três picos podem representar a quantidade de poros para cada faixa de diâmetros de poros.

A figura 24 mostra a relação entre o formato dos poros e as curvas de histerese obtidas.

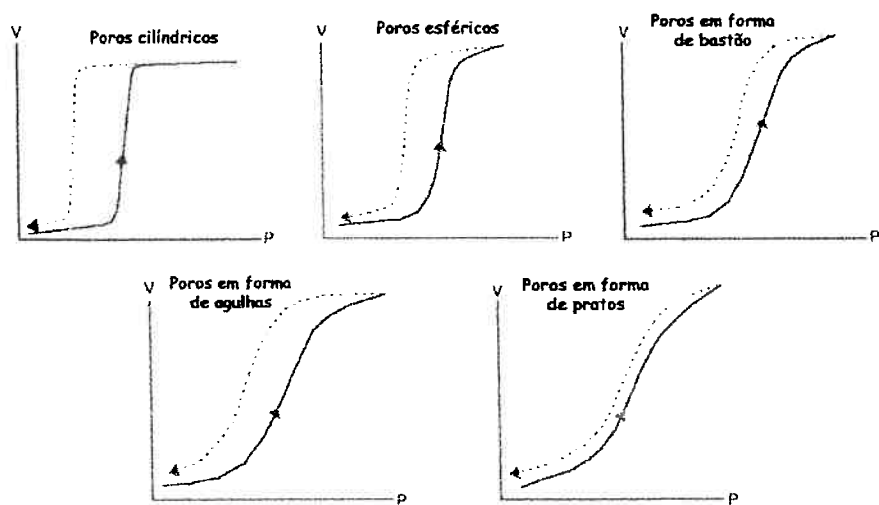


Figura 24: Relação entre o formato dos poros e as curvas de histerese obtidas.

3.2.4 Potencial Zeta

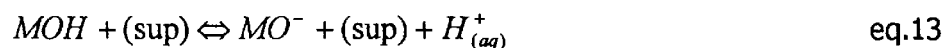
Atualmente, a necessidade em se produzir materiais cerâmicos de bom desempenho faz com que se cresça a preocupação em se melhorar as técnicas de processamento. Isso inclui a ausência de porosidade (dependendo da aplicação), macro-defeitos, heterogeneidades... Estas técnicas de processamento contém pelo menos uma etapa onde se usa suspensões de pós cerâmicos. Sendo assim, é necessário se conhecer e se controlar todo o "comportamento" destas suspensões, pois isto interfere diretamente nas propriedades finais do material. Este "comportamento" é entendido por reologia, estabilidade das dispersões, tamanho das partículas sólidas, fluidez da fase líquida... Neste relatório está descrito, brevemente, o conceito de análise de estabilidade de dispersões (ou seja, análise do potencial zeta).

3.2.4.1 Origem da carga elétrica interfacial:

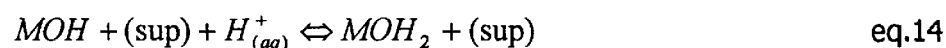
Quando um sólido entra em contato com uma solução aquosa ou, de modo mais abrangente, com um meio polar qualquer, cargas elétricas aparecem espontaneamente na região de contato entre o sólido e a solução. A essa solução, chamamos interface sólido/líquido.

O aparecimento espontâneo de cargas elétrica na interface sólido/líquido pode ser devido tanto a fatores estruturais inerentes ao sólido, como da decorrência de sua interação com o meio polar (doravante somente considerando o meio aquoso).

Óxidos desenvolvem carga elétrica interfacial como resultado de sua superfície se tornar hidroxilada em contato com o meio aquoso. Tal hidroxila se comporta como um ácido de Bronsted-Lowry, participando de reações de dissociação anfótera ou hidrólise, de acordo com o exemplo abaixo:



aparecimento de carga NEGATIVA na superfície



aparecimento de carga POSITIVA na superfície.

A carga dos sólidos óxidos varia conforme o pH da solução.

3.2.4.2 Teoria da dupla camada elétrica:

Sempre que for gerada uma camada de cargas elétricas na interface sólido/líquido, outra camada de sinal oposto aparecerá espontaneamente na solução, nas vizinhanças da primeira camada. Daí o nome DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE). Esse fenômeno constitui uma resposta do sistema visando manter a eletroneutralidade do meio.

Então, a Dupla Camada Elétrica consiste de:

- ✓ Uma camada de íons de mesmo sinal que estão relativamente ligados à fase sólida, chamados de íons determinadores de potencial.
- ✓ Uma quantidade equivalente de íons com carga oposta aos primeiros que se encontram dispersos e distribuídos no meio líquido, próximos da interface sólido-líquido. Tais íons são chamados de contra-íons.

A figura 25 mostra um esquema da dupla camada elétrica:

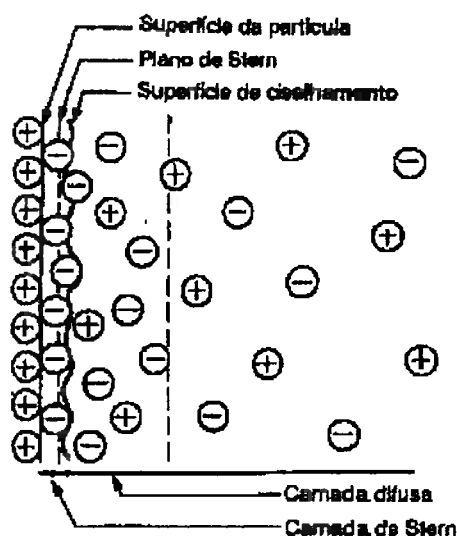


Figura 25: Esquema da dupla camada elétrica.

O modelo da DCE apareceu na segunda metade do século XIX e muito tem evoluído no decorrer dos anos. Veja como a tal evolução aconteceu.

3.2.4.3 Modelo de Helmholtz (1879):

Segundo Helmholtz, a DCE continha camadas compactas, como de um capacitor plano-paralelo: a primeira era constituída pela própria superfície carregada do sólido e a

outra pelas cargas opostas situadas no líquido, a uma distância muito pequena da superfície sólida. O modelo se baseou na premissa errônea de que a capacidade da DCE é constante e não depende do potencial. Os íons estão fixos na interface.

3.2.4.4 Modelo de Gouy-Chapman (1910):

Esse modelo visualizou a DCE supondo que as cargas na fase líquida são pontuais e se movem livremente, formando uma “nuvem” de íons da carga opostas à existente na superfície. Tais cargas estão distribuídas segundo a teoria de Boltzmann e estão sujeitas à agitação térmica do meio (RT). Um gol da teoria de Gouy-Chapman foi o de delimitar a camada difusa ou camada de Gouy, na qual a concentração dos contra-íons nela distribuídos decresce progressivamente até que uma distribuição homogênea seja atingida no seio da solução, ou seja, a fase “bulk”. O tratamento quantitativo da DCE idealizado por este modelo se baseia nas seguintes premissas:

- ✓ A superfície é supostamente plana, de extensão infinita e com cargas distribuídas de maneira uniforme;
- ✓ Os íons na parte difusa da camada são considerados como cargas puntiformes, arranjadas de acordo com a distribuição de Boltzmann;
- ✓ O solvente influencia a DCE somente através da sua constante dielétrica, que tem o mesmo valor para todos os pontos da camada difusa (o que se sabe hoje que não é verdade).

O modelo de Gouy e Chapman é baseado no balanço entre a força elétrica versus agitação térmica. Vejamos como se dá tal equilíbrio:

- ✓ A força elétrica procura manter os contra-íons na interface (mais precisamente na camada de Gouy), isto é, sob sua influência.
- ✓ A agitação térmica (RT) que procura dispensar os contra-íons na fase “bulk”.

Apesar de muito genial para a época, o modelo de Gouy-Chapman apresenta limitações muito importantes:

- ✓ Somente é capaz de prever a adsorção não-específica de contra-íons; isto é, íons com cargas opostas à existente na interface sólido/líquido;
- ✓ Os valores experimentais e teóricos da capacidade da DCE diferem, devido o modelo não considerar as dimensões dos raios iônicos;

- ✓ Não explica a reversão de carga, isto é, a variação no potencial eletrocinético pela adsorção de íons que apresentam mesmo sinal que a interface;
- ✓ Não explica porque diferentes contra-íons de mesma valência produzem diferentes ações sobre a DCE;
- ✓ Trabalha somente com soluções suficientemente diluídas, inferior ou igual a 0,1 N.

Apesar de suas limitações, o modelo de Gouy-Chapman nos legou um tratamento matemático para DCE que permite realizar vários cálculos com razoável precisão quando somente está ocorrendo adsorção não específica.

3.2.4.5 Modelo de Stern:

Trata-se de uma combinação dos dois modelos anteriores. Tal modelo postulou que os íons têm cerca de dimensões finitas e, conseqüentemente, os centros iônicos não devem estar próximos ou ligados à superfície, a uma distância menor que os raios iônicos. Stern também considerou adsorção específica de íons na interface sólido/líquido. Essa adsorção ocorreria a uma distância da superfície do sólido muito menor se comparada com a adsorção não específica prevista pelo modelo de Gouy-Chapman.

3.2.4.6 Modelo atual:

É uma extensão do modelo de Stern. Considera a superfície do sólido recoberta inicialmente por moléculas de água, leito primário de hidratação, onde também ocorre a solvatação total ou parcial dos íons presentes na DCE.

No caso de um sólido mergulhado dentro de uma solução eletrolítica, a fim de se obter a eletroneutralidade, o excesso de carga existente na superfície do sólido pode ser exatamente neutralizado por uma carga equivalente de sinal oposto na solução.

Quando agem somente por interação eletrostática, íons da solução podem aproximar-se do soldo somente até onde o seu raio de solvatação permitir. A linha traçada pelo centro dos íons hidratados adsorvidos não especificamente é conhecida como Plano Externo de Helmholtz (PEH).

Quando espécies químicas se adsorvem especificamente, presume-se que as mesmas estejam em contacto íntimo com a superfície. Deste modo, é necessário que tais

espécies expulsem total ou parcialmente sua água de hidratação e se posicionem muito próximas a essa superfície. A linha traçada pelo entro dos íons desidratados adsorvidos especificamente é conhecida como o Plano Interno de Helmholtz (PIH).

Quando ocorre adsorção específica, a DCE é idealizada como sendo composta por três zonas de carga:

- ✓ Carga superficial, original;
- ✓ A carga adsorvida especificamente, representada pelos íons por cujo centro passa o Plano Interno de Helmholtz;
- ✓ Carga da camada de Gouy (adsorvida não especificamente).

3.2.4.7 Potencial Eletrocinético:

O acúmulo de cargas elétricas na interface sólido/líquido criará uma diferença de potencial entre a interface e a fase "bulk". Na superfície, teremos um potencial ψ_0 . Na medida em que afasta-se da superfície e aproxima-se da fase "bulk", tal potencial irá diminuindo continuamente até que se anule a uma distância X infinita da superfície. Esse fenômeno é ilustrado na figura 26.

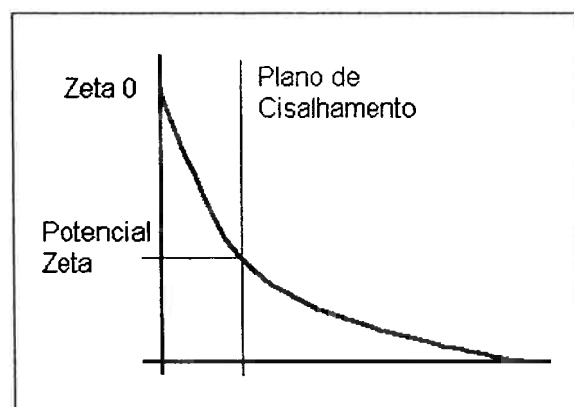


Figura 26: Potencial Eletrocinético.

Variação do Potencial Elétrico (Zeta) em relação à distância X da superfície.

Se o sólido se movimentar relativamente à fase aquosa, a DCE será dividida em duas regiões:

- ✓ Uma região que acompanhará o movimento relativo do sólido. O fato de toda a matéria contida nessa região acompanhar o movimento do sólido significa dizer

que tal matéria se encontrava sob total influência das forças existentes na interface.

- ✓ Outra região permanecerá estacionária, sob influência da fase “bulk”.

Entre uma camada que se move e outra que permanece estacionária sempre ocorrerá cisalhamento. O lugar geométrico que divide as duas regiões é denominado Plano de Cisalhamento.

O Plano de Cisalhamento é muito importante, pois a carga elétrica resultante que existe dentro dele é responsável pela geração de um potencial que é possível de ser medido por uma grande variedade de métodos. Daí a razão de sua grande importância. O potencial elétrico medido no plano de cisalhamento é denominado Potencial Zeta. Se por um lado o potencial Zeta pode ser medido, o potencial na superfície somente pode ser estimado através de cálculos baseados em modelos matemáticos.

3.2.4.8 Íons determinadores de potencial:

A interação adsorvente/adsorvato pode ser de natureza específica ou não-específica. A diferença reside na energia envolvida e na maior ou menor reversibilidade da interação. Agora vamos acrescentar um item a mais na diferença entre esses dois tipos de interação: íons que se adsorvem especificamente na interface sólido/líquido são capazes de aumentar, diminuir e zerar a magnitude do potencial Zeta de uma partícula e ainda, o que é mais importante, reverter o sinal de Zeta. Tais, íons são denominados: Íons Determinadores de Potencial (IDP).

Por outro lado, os íons que se adsorvem na interface sólido/líquido por adsorção não-específica podem apenas diminuir e zerar a magnitude do potencial Zeta. Tais íons são denominados eletrólitos indiferentes. Eles diminuem e/ou zeram a magnitude Zeta por dois mecanismos: 1) adsorvem como contra-íons na interface, visando manter a neutralidade elétrica do meio; 2) aumentam a força iônica, comprimindo a DCE e, como consequência, diminuindo a magnitude de Zeta.

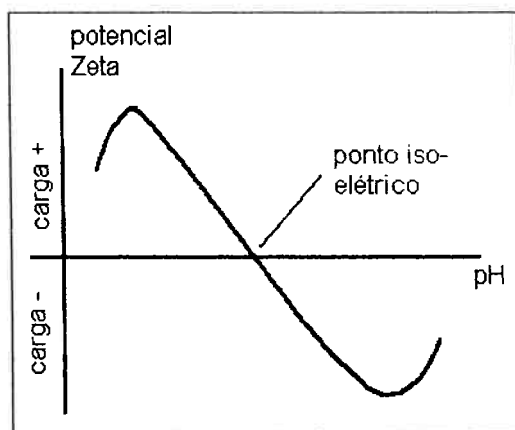


Figura 27: Demonstração do ponto isoelétrico.

Os íons H^+ e OH^- , oriundos da ionização da água, constituem IDP para maior parte dos sólidos existentes. A figura 27 ilustra a variação do potencial Zeta de partículas em função do pH. Através da figura acima pode-se verificar que existe uma certa concentração particular de íons hidrogênio para a qual o módulo de Zeta é nulo. Tal concentração é representada pelas letras PIE (Ponto Iso-Elétrico) ou IEP (Iso-Electric Point).

Seguindo o mesmo raciocínio para o IEP, existe uma certa concentração de IDP na qual o potencial de superfície é nulo. A essa concentração particular chama-se PCZ (Ponto de Carga Zero).

A importância do PCZ está relacionada ao sinal da carga de superfície, a qual é fundamental para o estudo da adsorção de outros íons, principalmente aqueles carregados com cargas opostas à superfície, que funcionam como contra-íons para manter a neutralidade. O potencial de superfície pode ser relacionado com a composição da solução.

A magnitude do potencial Zeta depende da concentração dos eletrólitos indiferentes presentes na solução. No entanto, tanto o IEP como o PCZ permanecem constantes, independentemente da concentração dos eletrólitos indiferentes presentes.

3.2.4.9 Estabilização de suspensões aquosas:

Diz-se que uma suspensão está estável quando as partículas se encontram perfeitamente dispersas no meio aquoso. Pode-se definir dispersão como um processo de

incorporação de partículas sólidas em um meio líquido de maneira tal que o produto final resulte num estado uniforme de distribuição de partículas sólidas no líquido.

O estado de agregação de um sistema disperso se refere à estabilidade termodinâmica da dispersão como tal, geralmente em função do tempo. Partículas de dispersões instáveis tendem a: 1. se agregar, minimizando sua energia interfacial; 2. se segregar do meio (decantar), minimizando sua energia potencial.

São utilizados alguns artifícios para se aumentar as forças de repulsão, ou seja, para tornar a suspensão mais estável. Tais conceitos são de suma importância, e é de grande conveniência apresentá-los:

a) Estabilização eletrostática : a repulsão eletrostática envolve os conceitos da dupla camada elétrica presente nas partículas dispersas no líquido polar (conceito visto acima).

b) Estabilização estérica: é resultado da adição de moléculas orgânicas de cadeia longa (substâncias poliméricas) que são adsorvidos pelas partículas cerâmicas dispersas. Assim, há uma zona de polímeros adsorvidos ao redor das partículas cerâmicas, provocando uma barreira mecânica (forte repulsão para $D < L$) para a aglomeração. O sucesso desse tipo de estabilização depende das características do fluido, comprimento da molécula orgânica, afinidade de adsorção do polímero na superfície das partículas, afinidade entre o polímero (loops e caudas) e o solvente...

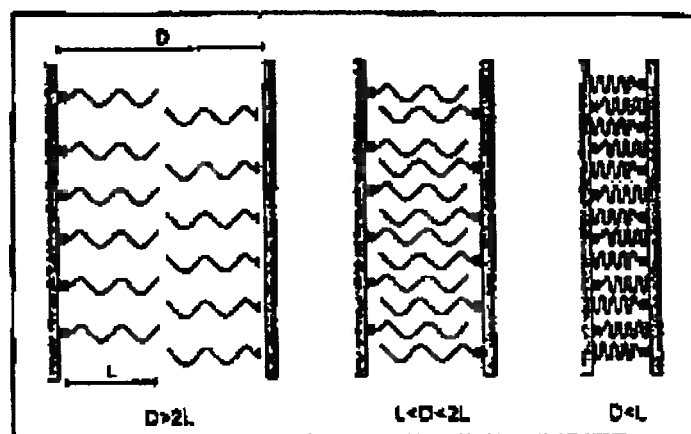


Figura 28: Interpenetração de cadeias poliméricas

As vantagens desta estabilização para a estabilização eletrostática são: pouca sensibilidade à presença de eletrólitos; eficácia em estabilizar suspensões em meios aquosos e não-aquosos, eficaz em estabilização de suspensões com alto teor de sólidos; pode-se reverter a estabilização estérica, mas a eletrostática não.

c) *Estabilização eletroestérica*: trata-se de uma combinação dos dois tipos de estabilizações anteriores. Utiliza-se macromoléculas carregadas eletricamente (cargas associadas ao polímero adsorvido), os polieletrólitos. Eles produzem ambas as repulsões: eletrostática e estérica. Utilizadas principalmente o ácido poliacrílico (PAA) e o ácido polimetacrílico (PMMA)

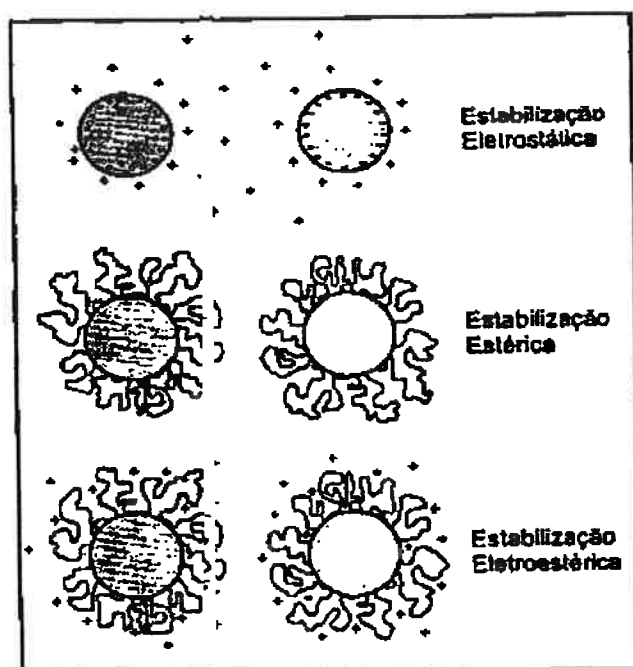


Figura 29: Esquema dos tipos de estabilização de suspensões

3.2.4.10 Medição do potencial Zeta:

O conceito do potencial zeta foi desenvolvido há mais de 100 anos e os instrumentos de medida inicialmente eram frágeis e rudimentares. Hoje em dia há equipamentos bem mais desenvolvidos, mas que ainda se baseiam nas medidas da mobilidade eletroforética.

As medições do potencial zeta são realizadas utilizando-se uma técnica chamada de microeletroforese. Um microscópio de alta capacidade é utilizado para se observar as partículas coloidais que se encontram em uma câmara chamada de célula eletroforética. Estas partículas são imersas em um meio eletrolítico de suporte (solução diluída de eletrólitos monovalentes do tipo NaCl, NaClO₄, KNO₃, etc). Dois eletrodos colocados nos extremos da câmara são conectados à uma fonte elétrica, criando-se assim um campo elétrico que cruza a célula. As partículas carregadas migram pelo campo; se apresentarem carga negativa resultante em sua interface sólido/líquido elas se moverão para o eletrodo positivo e vice-versa. Mede-se a velocidade das partículas observada pelo microscópio equipado com uma retícula micrométrica e um cronômetro, enquanto a medida do gradiente elétrico do campo é feita pela voltagem dos eletrodos dividida pela distância entre os eletrodos dentro da célula. Assim obtemos a mobilidade eletroforética:

$$Me = \frac{Ve}{G} \quad \text{eq.15}$$

onde: Me: mobilidade eletroforética

Ve: velocidade eletroforética

G: gradiente do potencial externo aplicado.

Tal mobilidade pode ser transformada em potencial zeta através de 3 equações: de Hückel, de Smoluchowski e de Henry. De fato, todas as 3 equações são variações da seguinte equação geral:

$$Me = \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{\Psi_z \cdot \epsilon}{\eta} \right) \cdot f(ka) \quad \text{eq.16}$$

onde: Ψ_z : potencial zeta

ϵ : permissividade elétrica do meio

η : viscosidade dinâmica do meio

f (ka): fator dependente do produto ka, onde "k" é o comprimento recíproco de Debye-Hückel em que "a" é o raio das partículas cuja mobilidade foi medida.

Se $ka < 0,5$ então podemos calcular f através da expressão:

$$f = 1 + \frac{(ka)^2}{16} - \frac{5(ka)^3}{48} - \frac{(ka)^4}{96} \quad \text{eq.17}$$

segundo Hückel.

Se $0,5 < ka < 100$, então podemos calcular f através da expressão

$$f = 1,5 - \frac{9}{2(ka)} + \frac{75}{2(ka)^2} - \frac{330}{(ka)^3} \quad \text{eq.18}$$

segundo Henry.

Quando $ka \geq 100$, então $f=1,5$, segundo Smoluchowski.

O comprimento recíproco de Debye-Hückel é calculado segundo a equação:

$$k = \sqrt{\frac{2000 \cdot F^2 \cdot I}{\varepsilon \cdot R \cdot T}} \quad \text{eq.19}$$

onde: F: constante de Faraday

ε : permissividade elétrica do meio

R: constante universal dos gases

T: temperatura absoluta

I: força iônica.

Sendo que a força iônica é calculada como:

$$I = \frac{1}{2} \sum (z_i^2 \cdot c_i) \quad \text{eq.20}$$

onde: z_i : carga do íon "i"

c_i : concentração do íon "i"

Calculando-se o inverso de k teremos a espessura da camada de Gouy, que pode ser considerada como uma estimativa da espessura da dupla camada elétrica.

3.2.5 Tamanho de partícula por difração de laser:

O tamanho das partículas cerâmicas é bastante importante na determinação de propriedades mecânicas nesses materiais. Por esta razão é bastante importante avaliar o tamanho das partículas através do teste de granulometria.

Existem vários testes de granulometria que podem ser utilizados para os materiais cerâmicos. Podem ser utilizadas peneiras com aberturas conhecidas, cromatografia hidrodinâmica capilar, microscopia, espalhamento de um feixe de laser causado por partículas sedimentando, raios X, etc.

Apesar dessa variedade, a técnica que melhor se encaixa no teste de granulometria em partículas cerâmicas é a difração de um feixe de raio laser. A seguir serão discutidos os princípios e vantagens dessa técnica.

Este aparelho funciona graças ao princípio de difração de laser, também conhecida como espalhamento de luz, que permite medidas de partículas de 0,5 a 560 μm dispersas em líquido. Pode-se analisar amostras em várias condições diferentes, contanto que o meio de dispersão utilizado seja opticamente transparente e as partículas tenham um índice de refração diferente do meio. Esta técnica possui as vantagens de ser não intrusiva, rápida, informativa, absoluta, simples e versátil.

Estes aparelhos são categorizados como "sistemas ópticos não geradores de imagem" devido ao fato de que a medição é realizada sem que haja formação de imagens das partículas via um detetor. A configuração óptica é mostrada na figura 30:

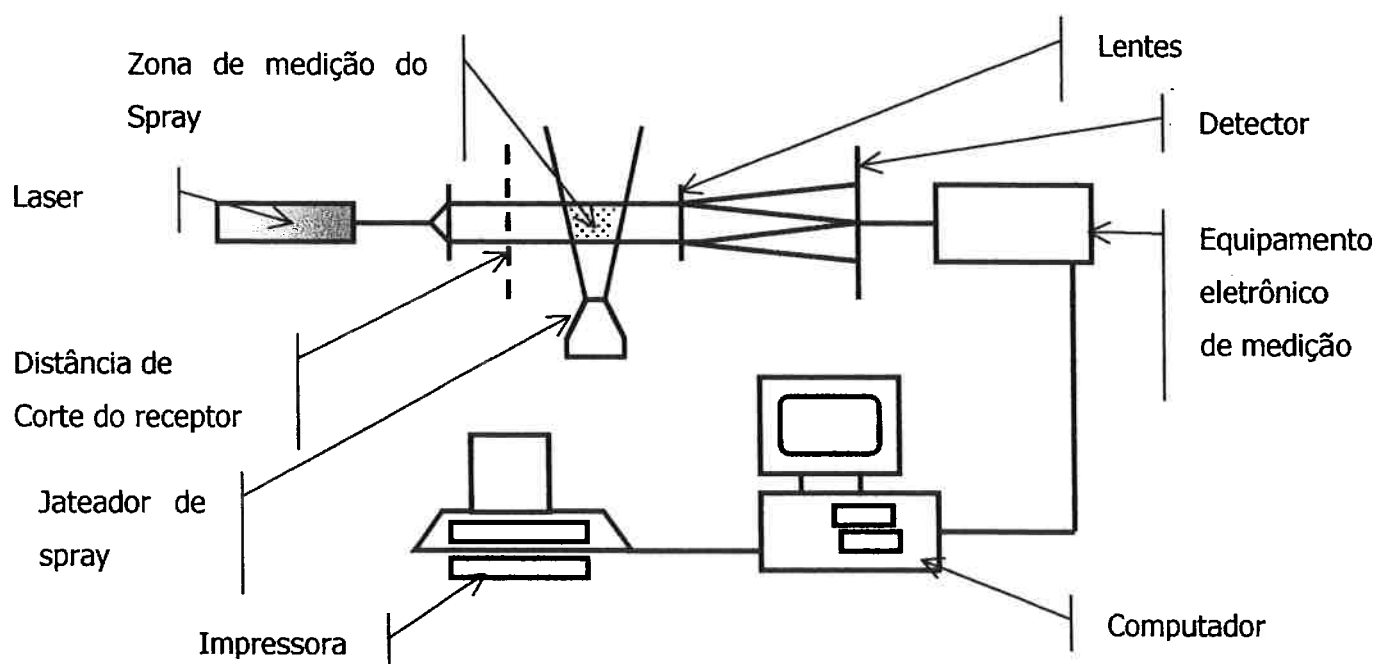


Figura 30: Disposição dos equipamentos ópticos.

A luz emitida por um laser de Hélio-Neônio de baixa potência é utilizada para se criar um feixe de luz colimado e monocromático, tipicamente de 1cm de diâmetro. Este feixe de luz é chamado de Feixe Analisador e qualquer partícula presente no seu trajeto

irá espalhar a luz do laser. As partículas são introduzidas no feixe analisador pelo Módulo de Colocação de Amostra ou por um spray direto pela Zona de Medição.

A luz espalhada pelas partículas e a luz remanescente incidem em uma Lente Receptora. Ela funciona como uma lente de transformada de Fourier, formando o padrão do campo de difração da luz espalhada no seu plano focal. Depois, um detector formado por 31 anéis concêntricos capta a energia da luz espalhada em diversos ângulos de espalhamento.

A luz não espalhada é focalizada no detector e passa por uma pequena abertura no detector e assim deixa o sistema óptico. A potência total de laser que passa para fora do sistema desta maneira é monitorada, pois ela permite o cálculo de concentração de volume da amostra.

A lente detectora tem a propriedade de manter o padrão de difração estacionário e centrado no eixo da lente detectora, não importando a posição da uma partícula no feixe analisador. Isto é mostrado pelo diagrama 31:

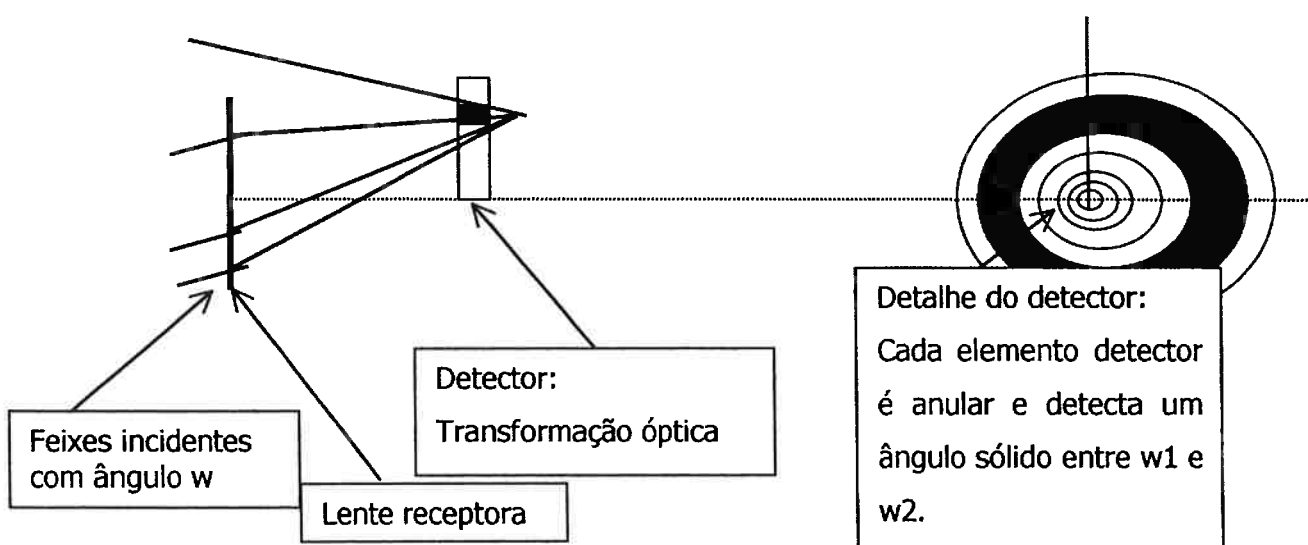


Figura 31: Propriedades da Lente Receptora.

Assim, não importa que uma partícula esteja se movendo pelo feixe analisador, seu padrão de difração continua estacionário e centrado no eixo. Também não importa onde a partícula passa no feixe analisador, o padrão de difração é sempre constante à qualquer distância da lente. A transformação da lente é óptica e, por isso, é extremamente rápida, não há velocidades de amostra rápidas o suficientes para causar erros significantes nesta propriedade.

Na prática, muitas partículas estão simultaneamente presentes no feixe analisador e a luz espalhada medida no detector é a soma de todos os padrões individuais sobrepostos no eixo central. Assim o sistema inerentemente mede o espalhamento integral de todas as partículas presentes no feixe. Em um experimento típico, o número de partículas necessárias simultaneamente no feixe para se obter uma medida adequada do espalhamento seria de 100 a 10000. Então, uma medição instantânea do espalhamento resultaria uma distribuição de tamanhos baseada na seção transversal do material. Isto traria problemas de duas formas: desvio estatístico inadequado e provavelmente uma medida não representativa da amostra total. Isto é evitado por observação média no tempo do espalhamento do material passando pelo feixe analisador.

Conforme o material flui pelo feixe, a medida do espalhamento da luz vai mudando continuamente para fornecer a integral instantânea do material iluminado pelo feixe analisador. Fazendo-se diversas medidas da leitura do detector (varredura) e obtendo-se a média de todas as varreduras torna-se possível a construção das características médias de espalhamento de luz baseada em milhões de partículas individuais. A vantagem de difração de laser nas técnicas de contagem de partículas está no fato de que cada varredura mede centenas ou milhares de partículas em um tempo razoável (5 segundos), com medidas aceitáveis.

O detector promove uma resposta em forma de sinal eletrônico proporcional à energia da luz medida em cada um dos 31 ângulos sólidos separadamente. O computador lê este sinal e realiza a média no tempo pela leitura sucessiva do detector por um período definido pelo operador e soma os dados.

Quando uma partícula espalha a luz, ela produz uma única intensidade de luz característica com ângulo de observação. Como uma simplificação pode-se dizer que ela espalha a luz com um ângulo relacionado com seu diâmetro. Partículas grandes espalham a luz em ângulos pequenos e vice-versa, como ilustrado na figura 32.

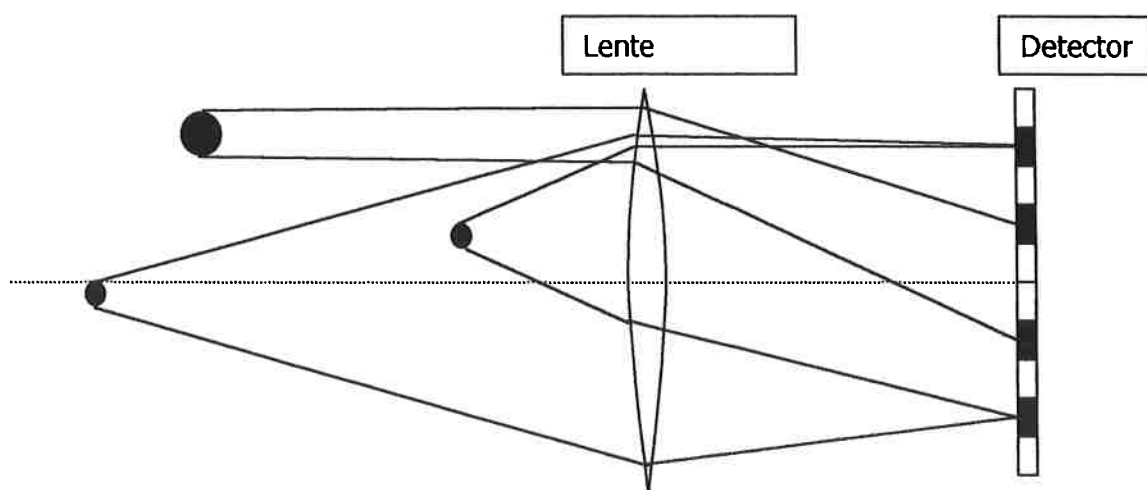


Figura 32: Propriedades da luz espalhada devido às partículas.

Sobre o tamanho de interesse, tipicamente de 1 μ m ou maior, o espalhamento com ângulo é independente das propriedades ópticas do material ou do meio de suspensão.

O computador pode deduzir a Distribuição Volumétrica de Tamanhos que resulta das características de espalhamento observadas. Ele obtém este resultado por um processo de aproximação de quadrados mínimos teóricos relativos à observação feita. É normal que se permita que o resultado da interpolação seja obtido sem nenhuma forma de distribuição de tamanho assumida, e isto permite a caracterização de distribuições multi-modais com alta resolução. Porém em alguns casos o usuário pode desejar o confinamento da análise fazendo com que o computador assuma que a distribuição tem um formato conhecido, tal como Rosin Rammler ou Log Normal em Volume. Os sistemas MALVERN permitem confinamentos de soluções adicionais para serem aplicados de acordo com o desejo do usuário, sendo o resultado a interpolação da forma funcional assumida da distribuição dos dados observados.

Os resultados de análise de medidas são uma distribuição de volume caracterizada pelos limites de tamanho da lente receptora utilizada no experimento. O resultado pode então ser apresentado e impresso em diversas formas diferentes que o usuário possa desejar. Os resultados podem ser gravados para serem estudados posteriormente com toda a liberdade de interpretação que havia quando os resultados foram obtidos.

Além deste tratamento da medida do volume fundamental, é possível obter-se outras informações utilizando-se transformações numéricas. O resultado pode ser convertido na superfície equivalente ou número de distribuição e tabelado e imprimido conforme desejado. O resultado também pode ser obtido como medidas equivalentes realizadas em amostras padrão.

É importante ressaltar que a medida fundamental do instrumento é de volume, todos os outros resultados são transformações numéricas desta simples medida assumindo-se forma esférica das partículas. Estes resultados derivados devem então ser utilizados com cautela para se evitar equívocos devidos à má interpretação.

3.2.5.1 Esfera Equivalente:

Existe somente uma forma que pode ser descrita por uma única dimensão, a esfera. E, se existir um método que meça o peso de uma forma qualquer, pode-se converter esse peso em um peso de uma esfera, lembrando que:

$$\text{PESO} = 4 / 3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho$$

e calculando um único número: $2 \cdot r$, para o diâmetro de uma esfera, de mesmo peso que a outra forma. Esta é a teoria da esfera equivalente. Mede-se alguma propriedade de alguma partícula e assume-se que esta se refere a uma esfera. Isso assegura que não é necessário descrever a partícula 3D com suas três dimensões, apesar que perde-se em confiabilidade.

3.2.5.1.1 Equivalente diâmetro esférico de um cilindro de $100 \times 20 \mu\text{m}$:

Supondo um cilindro de diâmetro $D1 = 20 \mu\text{m}$ e altura de $100 \mu\text{m}$. Existe uma esfera, de diâmetro $D2$, que possui o volume equivalente ao do cilindro. Calcula-se esse diâmetro desta forma:

$$\text{Volume do cilindro: } \pi \cdot r^2 \cdot h = 10000 \cdot \pi [\text{mm}^3]$$

$$\text{Volume da esfera: } 4 / 3 \cdot \pi \cdot r_{\text{equiv}}$$

$$\text{Portanto: } r_{\text{equiv}} = (3 \cdot V / 4 \cdot \pi)^{1/3} = 0.62 \cdot (V)^{1/3} = (30000 \cdot \pi / 4 \cdot \pi)^{1/3} = 19.5 \mu\text{m}$$

Logo, o diâmetro $D2 = 39.1 \mu\text{m}$.

O diâmetro equivalente em volume esférico de um cilindro de $100 \mu\text{m}$ de altura e $20 \mu\text{m}$ de diâmetro, é aproximadamente $40 \mu\text{m}$. A tabela 4 indica diâmetros equivalentes de volume esférico de cilindros de vários raios.

Tabela 4: Diâmetros equivalentes de diferentes cilindros.

TAMANHO DO CILINDRO		PROPORÇÃO ALTURA / DIÂMETRO	DIÂMETRO ESFÉRICO EQUIVALENTE
Altura	Diâmetro		
20	20	1 : 1	22.9
40	20	2 : 1	28.8

100	20	5 : 1	39.1
200	20	10 : 1	49.3
400	20	20 : 1	62.1
10	20	0.5 : 1	18.2
4	20	0.2 : 1	13.4
2	20	0.1 : 1	10.6

3.2.5.1.2 Diferentes técnicas:

Em uma mesma partícula pode-se obter diferentes medidas de tamanho da mesma. Por isso, deve-se estar ciente de que cada técnica de caracterização irá medir uma diferente propriedade da partícula (ex.: comprimento máximo, comprimento mínimo, volume, área da superfície...) e, assim, dar respostas diferentes considerando diferentes métodos. Cada técnica fornece dados diferentes, mas não estão errados, são somente diferentes propriedade medidas.

D [4, 3]

Imagine três esferas de diâmetros 1, 2 e 3 unidades. Qual é o tamanho médio dessa três esferas?!

- ✓ Soma-se todos os diâmetros: $D = 1 + 2 + 3 = 6$;
- ✓ Divide-se pelo número de partículas: $d_{\text{médio}} = 6 / 3 = 2$.
- ✓ Em termos matemáticos, a média é chamada de $D [1, 0]$ porque os termos de diâmetro no numerador possuem grau 1, enquanto no denominador, são de grau 0.

Mas, e comparando essas mesmas esferas por área superficial?! Lembrando que a área superficial de uma esfera é: $S = 4 \cdot \pi \cdot r^2$, mas para comparação, basta elevar todos os diâmetros ao quadrado, somá-los, dividi-los pelo número de partículas e tirar a raiz quadrada para obter um diâmetro médio:

$$((1^2 + 2^2 + 3^2) / 3)^{1/2} = 2.16$$

- › Este é novamente um número médio porque o número de partículas aparece no denominador da equação. Este valor é conhecido por $D [2, 0]$ porque no numerador o Diâmetro tem grau 2 e no denominador, tem grau 0.

Mas, e comparando essas mesmas esferas pelo peso?! Lembrando que o peso de uma esfera é: $P = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho$, portanto, deve-se elevar os diâmetros ao cubo, dividi-los pelo número de partículas e tirar a raiz cúbica para obter um diâmetro médio:

$$((1^3 + 2^3 + 3^3) / 3)^{1/3} = 2.20$$

Novamente este é um número médio, que em termo matemáticos, corresponde a $D [3, 0]$, Diâmetro de grau 3 no numerador e de grau 0 no denominador.

Voltando a uma partícula de forma variável, a esfera de equivalente em volume da partícula corresponde ao valor de $D [4, 3]$, e a esfera de equivalente em área superficial, é $D [3, 2]$. Estes valores podem ser calculados por:

$$D [4, 3] = (1^4 + 2^4 + 3^4) / (1^3 + 2^3 + 3^3) = 2.72$$

$$D [3, 2] = (1^3 + 2^3 + 3^3) / (1^2 + 2^2 + 3^2) = 2.57.$$

3.2.5.1.3 Diferentes técnicas resultam em diferentes médias:

Utiliza-se um microscópio eletrônico para medir as partículas, é provável que as medidas de diâmetro serão feitas com uma grade, somadas e divididas pela quantidade de partículas para se obter o diâmetro médio das partículas – $D [1, 0]$. Se puder medir as áreas da partícula, soma-las e dividi-las pela quantidade de partículas, obtêm-se a área superficial média das partículas – $D [2, 0]$. Se medir o volume das partículas, obtêm-se o volume médio das partículas – $D [3, 0]$. Difração de laser pode gerar $D [4, 3]$ ou o equivalente em volume médio.

Portanto, cada técnica fornece diâmetros médios, assim como outras propriedades da partícula. Imagine 3 esferas de diâmetros de 1, 2 e 3 unidades:

$$X_{nl} = D [1, 0] = (1 + 2 + 3) / 3 = 2.00$$

$$X_{ns} = D [2, 0] = (1 + 4 + 9) / 3 = 2.16$$

$$X_{nv} = D [3, 0] = ((1 + 8 + 27) / 3)^{1/3} = 2.29$$

$$X_{ls} = D [2, 1] = (1 + 4 + 9) / (1 + 2 + 3) = 2.33$$

$$X_{lv} = D [3, 1] = (1 + 8 + 27)^{1/3} / (1 + 2 + 3) = 2.45$$

$$X_{sv} = D [3, 2] = (1 + 8 + 27) / (1 + 4 + 9) = 2.57$$

$$X_{vm} = D [4, 3] = (1 + 16 + 81) / (1 + 8 + 27) = 2.72$$

3.2.6 Determinação do tamanho de partícula por sedimentação:

3.2.6.1 Introdução:

O tamanho das partículas tem uma grande influência nas características do material e do processo de fabricação de uma peça. Como exemplo pode-se citar a compactação e sinterização de pós cerâmicos. Foi, então, desenvolvido um aparelho que determina o tamanho de partículas baseado na lei de Stokes e na absorção de raios X. O método é basicamente o seguinte: uma concentração de partículas em suspensão começa a sedimentar e essa sedimentação é determinada por absorção de um fino e colimado feixe de baixa energia de raios X.

Quando partículas do mesmo material e diferentes tamanhos são agitadas em um meio líquido, a distribuição é homogênea. Mas quando essa agitação cessa, as partículas começam a sedimentar. As partículas maiores sedimentam mais rapidamente que as menores. Logo, haverá um momento em que, na parte superior do líquido, não existirão partículas grandes. Depois, haverá um momento em que não existirão partículas médias. E assim em diante.

3.2.6.2 Teoria:

A análise da sedimentação depende do equilíbrio das velocidades das partículas dentro do líquido viscoso, resultando da ação da força da gravidade, é relatada pela lei de Stokes. Para partículas esféricas, essa lei é expressa da seguinte forma:

$$D = Ku^{1/2} \quad \text{eq.21}$$

onde:

$$K = \left[\frac{18\eta}{(\rho - \rho_0)g} \right]^{1/2} \quad \text{eq.22}$$

e D é o diâmetro da partícula esférica;

u é velocidade de sedimentação de equilíbrio da partícula;
 ρ é a densidade da partícula;
 η é a viscosidade do fluido;
 ρ_0 é a densidade do fluido;
 g é a aceleração da gravidade.

Essa lei está definida para partículas esféricas, mas partículas não esféricas podem ser descritas convenientemente em esferas equivalentes de mesmo material que teriam a mesma velocidade de sedimentação.

As limitações para a aplicação da lei de Stokes estão relacionadas com o número de Reynolds. Quando esse é menor que 0,3, garante-se que o sistema está em escoamento laminar e a lei de Stokes pode ser aplicada. A relação está descrita a seguir:

$$\frac{Du\rho_0}{\eta} < 0,3 \quad \text{eq.23}$$

quando a lei de Stokes se aplica, a partícula de diâmetro esférico equivalente D irá percorrer uma distância h num tempo t de acordo com:

$$D = K \left(\frac{h}{t} \right)^{1/2} \quad \text{eq.24}$$

onde K está definido na equação 2. Conseqüentemente, após um intervalo de tempo t_i , todas as partículas de diâmetros maiores que D_i terão percorrido distâncias maiores que h desde a superfície da suspensão inicial de partículas. Se a concentração uniforme de partículas inicial é C_s (g/mol) e a concentração depois de um tempo t_i numa distância h é C_i (g/mol), então P_i , a porcentagem em peso de partículas menores que D_i , é:

$$P_i = 100 \frac{C_i}{C_s} \quad \text{eq.25}$$

A medida da concentração C_i pode ser obtida através dos cálculos de P_i e D_i . Porém, isso não é feito. O feixe de raio X é responsável por essa medida. Ele mede essa concentração através da transmitância da suspensão relativa à suspensão inicial

homogênea. Ele ainda leva em conta a transmitância de parede da célula e do líquido de suspensão. A transmitância do comprimento de onda do raio X é da concentração em massa de sólidos suspensos. O feixe é extremamente pequeno na direção vertical e, por isso, não perturba a suspensão, trazendo uma medida um tanto quanto precisa.

Quando o raio X atravessa a célula de amostra, de secção transversal retangular, uma fração de radiação incidente transmitida através da célula para as partículas dispersas no líquido é dada por:

$$\frac{I}{I_0} = \exp\{-(a_l\phi_l + a_s\phi_s)L_1 - a_cL_2\} \quad \text{eq.26}$$

onde I é a intensidade de raio X transmitida;

I_0 é a intensidade de raio X incidente;

a_l é o coeficiente de absorção de raio X do líquido;

a_s é o coeficiente de absorção de raio X das partículas sólidas;

a_c é o coeficiente de absorção de raio X da célula;

ϕ_l é a fração em massa de líquido presente na suspensão;

ϕ_s é a fração em massa de sólido presente na suspensão;

L_1 é a espessura interna da célula da direção da irradiação;

L_2 é a espessura total da janela da célula.

Usando-se a relação $\phi_l = 1 - \phi_s$, e definindo-se T , como a fração de transmissão da célula quando preenchida com uma suspensão e comparada com quando está preenchida com líquido de suspensão, pode-se obter a relação:

$$T = \exp\{-\phi_s(a_s - a_l)L_1\} \quad \text{eq.27}$$

ou

$$\ln(T) = -A\phi_s \quad \text{eq.28}$$

onde A é a constante para uma aparelhagem particular e para componentes da suspensão.

Logo, aquela porcentagem em peso de partículas menores que D_i , pode ser obtida da seguinte forma:

$$P_i = 100 \frac{\ln T_i}{\ln T_s} \quad \text{eq.29}$$

onde T_i é a transmitância da suspensão após um intervalo de tempo t_i ;
 T_s é a transmitância da suspensão inicial.

3.2.6.3 Equipamento:

A figura 33 mostra um diagrama esquemático do equipamento utilizado na determinação de tamanho de partícula por sedimentação:

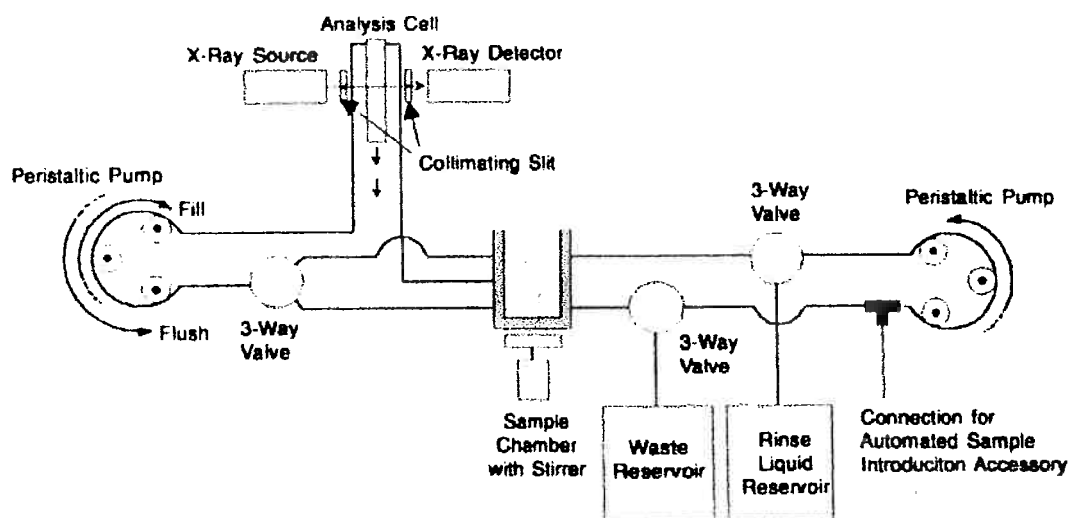


Figura 33: Diagrama esquemático do equipamento utilizado na determinação de tamanho de partícula por sedimentação.

A amostra dispersa em um líquido é introduzida. Essa amostra circula na célula de análise até que uma porção representativa esteja dentro da célula. Quando o tempo de circulação cessa, a análise começa.

A varredura do raio X começa próximo ao fundo da célula. A célula vira para baixo em passos para que as partículas se arrumem e, então, a varredura começa. Primeiro na região em que as partículas grandes estão, depois na região das menores e menores, e assim em diante. Isso permite medidas de uma grande extensão de partículas sem ter de esperar que as partículas menores atravessem toda a extensão da célula.

Depois da análise, a amostra é bombeada automaticamente para um outro recipiente, um líquido fresco é circulado através do sistema e a análise de uma nova amostra pode começar. Antes de a amostra ser adicionada e enquanto só líquido fresco está na célula, o sistema faz a determinação dos parâmetros do equipamento, como a transmitância da célula.

A radiação produzida por um fio de tungstênio é colimada através de uma fenda de cerca de um vigésimo de milímetro na direção vertical. Após passar por esse colimador, o feixe de raio X encontra a célula. A figura 34 mostra em detalhes a célula.

Outlet Inlet



Figura 34: A Célula

As duas janelas são normalmente de materiais de alta resistência química, como o poliestireno. A saída e a entrada da célula são construídas para cima. A entrada é desenhada para assegurar que as partículas grandes tenham acesso a todas as regiões da célula, e a saída no topo, para assegurar que diferenças de pressões hidrostáticas não afetem a sedimentação.

Neste aparelho, o usuário escolhe o maior e o menor tamanho de partícula a ser medido. O instrumento, então, subdivide a distância que a célula deve viajar em intervalos de alturas de sedimentação, utilizando a lei de Stokes. Superestimar o tamanho das maiores partículas aumenta o tempo de análise e, subestimar, traz perda de dados. Do mesmo modo, superestimar o tamanho das partículas menores traz perda de dados e subestimar aumenta o tempo de análise.

Para que as partículas sejam detectadas, elas devem alterar a transmitância do raio X mais que a suspensão líquida. Logo, partículas compostas de elementos de números atômicos menores que 8, normalmente, não absorvem raios X suficiente, isto é, não são detectados. Isso inclui a maioria dos compostos orgânicos. Porém, somente um teste pode dizer se a absorção é ou não suficiente para a detecção.

A solubilidade das partículas é um dos fatores de seleção do líquido que será utilizado. Se as partículas forem solúveis, por exemplo, em água, este não seria um líquido adequado para o teste. Outros líquidos como o hexano, tolueno e alguns álcoois poderiam se utilizados.

Outros fatores são importantes para a seleção do líquido base da suspensão. O primeiro é a resistividade que deve ser no mínimo 15 M Ω .cm. Dois outros fatores são a densidade das partículas e o tamanho máximo das partículas a serem analisadas. Esses fatores não são características do líquido, mas influenciam na seleção do líquido base. Isso por estarem relacionados ao máximo diâmetro de partícula que o líquido suporta em suspensão e ao número de Reynolds (deve ser menor que 0,3 e é ótimo em 0,1 ou menor).

É recomendado o uso de líquidos já preparados, como o *Sedisperse*, pois eles já contem agentes dispersantes e estabilizantes.

Alguns dos resultados deste ensaio estão apresentados nas figuras 35 e 36. A primeira mostra os tamanhos das partículas na forma de um histograma e na forma diferencial. A segunda figura sobrepõe a curva acumulativa com a curva diferencial.

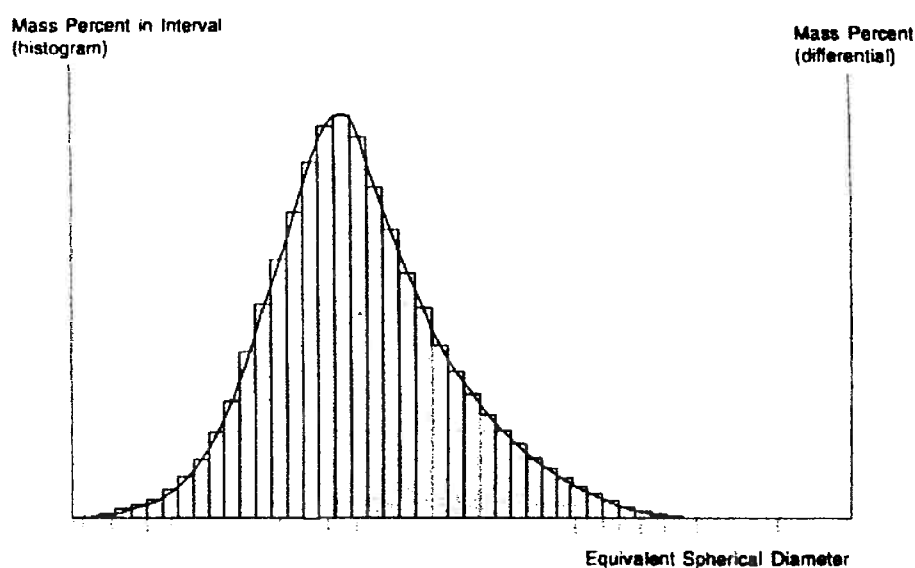


Figura 35: Resultados do ensaio

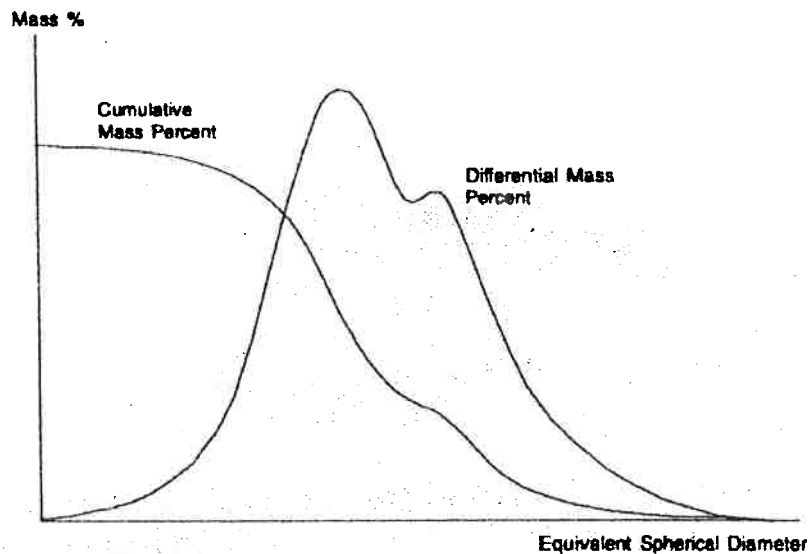


Figura 36: Resultados do ensaio

3.3 Aditivos

3.3.1 Introdução:

Os aditivos líquidos são usados no processamento das cerâmicas para umedecer as partículas cerâmicas, promover uma viscosidade aceitável para o processamento, dissolver sais, compostos e substâncias poliméricas no sistema. Logo, os aditivos líquidos alteram o estado da dispersão das partículas e mudam a consistência mecânica.

Os aditivos sólidos também são usados e são melhor explicados a seguir:

3.3.2 Água:

A água é o principal líquido usado no processamento cerâmico. Porém, ela deve ser monitorada para ter uma qualidade satisfatória.

A água pura tem pH igual a 7, condutividade específica de 0,055 $\mu\text{mho/cm}$ a 20°C, é polar e é um ótimo solvente para componentes polares e iônicos. A água pode formar

pontes de hidrogênio com substâncias contendo um grupo -OH ou -COOH e além de tudo isso, a água tem um custo baixíssimo.

3.3.3 Líquidos orgânicos:

Líquidos não aquosos como tricloroetileno, álcoois, cetonas, óleos refinados e ceras líquidas são usados como líquidos e solventes em suspensões que reagem com a água ou quando dispersões ou secagens são um problema particular como na fundição de substratos eletrônicos. Além disso, eles têm tensão superficial e constante dielétrica menores que a água. Porém, deve-se ter cuidado com estes líquidos, pois eles podem ser tóxicos, inflamáveis e caros.

O poder de dissolução destes líquidos deve ser suficiente para dissolver os aditivos do processo, mas não devem evitar a adsorção destes aditivos nas partículas. Uma solução com estes solventes pode promover um melhor acordo entre a constante dielétrica e a tensão superficial para dispersões, uma melhor dissolução de aditivos, um satisfatório ponto de ebulição e viscosidade, e uma melhor peça verde quanto a manuseio e secagem.

3.3.4 Surfactantes:

Surfactantes são moléculas com um desenho particular onde uma ponta é polar e a outra é apolar. Elas podem ser iônicas ou aniônicas. Quando adicionadas a um líquido polar de alta tensão superficial, como a água, uma parte delas se concentram na superfície da água. Uma concentração de 0,01 a 0,2% pode reduzir a tensão superficial da água significativamente e reduzir o ângulo de molhamento.

As moléculas de surfactantes podem também aumentar a compatibilidade de um sólido com um líquido quando elas são adsorvidas na interface, diminuindo a tensão interfacial. A figura 37 mostra como essas moléculas costumam se orientar.

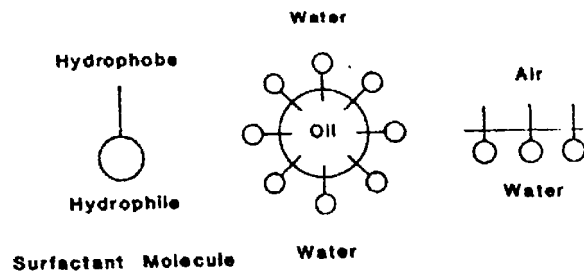


Figura 37: Orientação das Moléculas

A definição mais abrangente para surfactantes é um aditivo que é adsorvido preferencialmente na superfície ou interface e promove molhamento e dispersão, reduzindo a tensão superficial ou interfacial.

3.3.5 Defloculantes:

Pós suspensos em um líquido, espontaneamente se aglomeram, a não ser que algo crie uma repulsão mútua ou previna a aproximação física das partículas. Esse é o papel do defloculante. Uma molécula polimérica com carga que adsorve na superfície da partícula evitando a aproximação das partículas por forças de van der Waals. A forma da repulsão depende do tamanho e da forma das partículas, das distâncias entre as superfícies e da espessura da camada de defloculante. A figura 38 mostra o defloculante adsorvido as partículas.

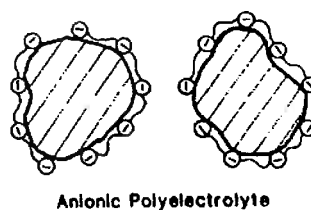


Figura 38: Adsorção do defloculante as partículas

3.3.6 Coagulante:

Estes aditivos tem o efeito contrário ao do defloculante, visando diminuir a repulsão entre as partículas. A figura 39 ajuda a entender o funcionamento destes aditivos:

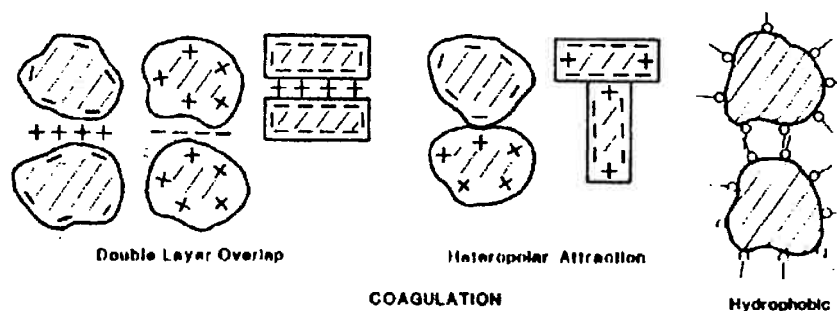


Figura 39: Funcionamento dos aditivos coagulantes

A coagulação pode ocorrer com a saturação de íons no sistema, fazendo com que haja a atração entre as partículas, ou até através de um surfactante, que uni as partes hidrofílicas de suas moléculas ao redor das partículas.

3.3.7 Floculantes:

A floculação está mais ligada a interação mecânica das moléculas, formação de pontes entre as partículas. Floculantes poliméricos formam uma rede em torno das partículas e se unem pelo entrelaçamento das cadeias. A figura 40 mostra a interação:

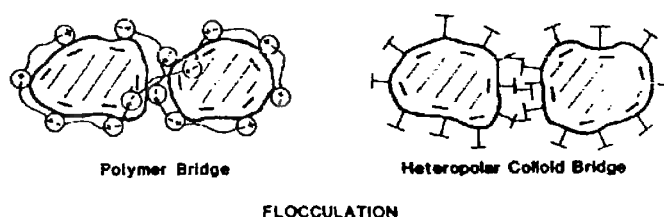


Figura 40: Interação dos Floculantes

Estes floculantes orgânicos, normalmente, se decompõem durante a queima, havendo a liberação de gases e podendo deixar uma certa quantidade de carbono

adsorvido. Já os flocculantes inorgânicos não se decompõem na queima, eles se tornam parte da cerâmica.

As argilas, exemplo típico de flocculante inorgânico, são adsorvidas à superfície das partículas cerâmicas e constroem pontes para se unir.

Os flocculantes, em geral, trazem uma maior resistência à peça verde e oferecem uma certa lubrificação durante a prensagem.

3.3.8 Plastificantes:

Os plastificantes são substâncias que alteram os flocculantes, deixando-os mais maleáveis.

3.3.9 Lubrificantes:

Os lubrificantes reduzem a fricção entre as partículas, entre os grânulos e entre o pó compactado e a parede do molde. Isso resulta no aumento da uniformidade da parte prensada, da densidade a verde, da vida útil das ferramentas, o tempo de limpeza da ferramenta e reduz a pressão de ejeção.

3.4 Britagem e Moagem:

Para entender os fenômenos de britagem e moagem é necessário saber anteriormente o que significa cominuição. Cominuição é o conjunto de operações de redução do tamanho de partículas, executado de maneira controlada e de modo a cumprir um objetivo pré-determinado. Isto inclui as exigências de controlar o tamanho máximo dos produtos e de evitar a geração de quantidades excessivas de finos.

As operações de cominuição são a britagem e a moagem. Elas são diferentes não só em termos da faixa de tamanhos considerada, como principalmente, dos mecanismos de redução de tamanhos envolvidos.

Nos processo de britagem, as partículas grosseiras sofrem a ação de forças de compressão ou de impacto. Dependendo destas forças, a britagem exige um volume de partículas onde ela possa se desenvolver, isto é, ela fica restrita a tamanhos de partículas

maiores. A fratura se desenvolve segundo tensões principais de cisalhamento, fazendo com que as partículas tendam a se apresentar com certa cubicidade e faces relativamente planas. A britagem tem uma relação de redução pequena: as forças aplicadas são elevadas e a geometria do equipamento tem uma importância fundamental.

A moagem leva a grandes relações de redução e compreende as operações de cominuição na faixa de tamanhos de $\frac{3}{4}$ de polegada. Ela é efetuada mediante os mecanismos de arredondamento de partículas, quebra de pontas e abrasão.

As operações de cominuição de moagem podem ser feitas a seco ou a úmido. "A úmido" significa que a moagem é feita numa polpa com água suficiente para o transporte dos sólidos. "A seco" significa com a umidade natural do minério, isto é, sem adição de água, o que é possível somente até um certo limite de umidade. As vantagens do processamento a úmido são muitas:

- ✓ facilidade de transporte do material (a seco são necessários ventiladores ou sistemas especiais para remover o material já moído);
- ✓ dissipação de calor gerado, que é muito. Este calor freqüentemente causa problemas de lubrificação muito difíceis de se resolverem;
- ✓ não há emissão de poeiras.

A única vantagem dos processos a seco é a diminuição do desgastes abrasivo, pois a polpa é um sistema eletrolítico onde estão dissolvidos íons de diferentes espécies, sendo sempre potencialmente corrosiva. Isso acelera o processo abrasivo do equipamento. Normalmente se utiliza a moagem via seca em regiões áridas ou em casos em que os componentes reajam com a água, como é o caso da cal virgem, do clínquer do cimento e de materiais solúveis, como o sal.

A seguir serão descritos vários equipamentos utilizados na cominuição.

3.4.1 Britador de mandíbulas:

A figura 41 representa um britador de mandíbula de dois eixos:

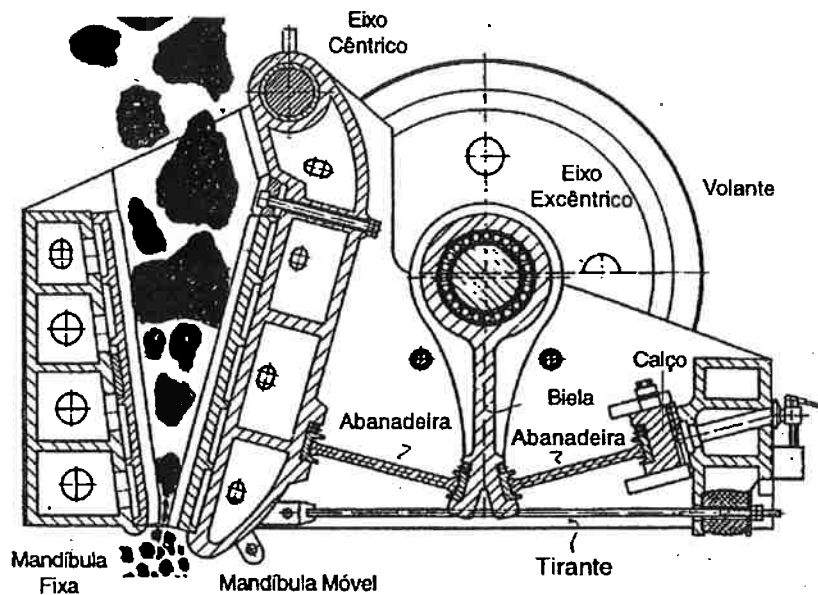


Figura 41: Britador de mandíbula de dois eixos

A britagem consiste na introdução do material no espaço entre duas mandíbulas, placas metálicas: uma fixa e outra móvel, que se move em movimento recessivo (aproxima-se e afasta-se da outra). A distância entre as mandíbulas é um parâmetro muito importante e é chamado de gape. Durante o movimento de aproximação das mandíbulas, o material é esmagado e os fragmentos resultantes escoam para baixo, durante o afastamento.

A mandíbula móvel se movimenta em torno de um eixo cêntrico. O movimento é gerado por um outro eixo, excêntrico, que aciona uma biela. Esta está ligada a duas placas rígidas de metal, chamadas abanadeiras. A abanadeira da direita tem sua extremidade da direita fixa e a extremidade da esquerda sobe e desce com o movimento da biela, percorrendo um arco de círculo, empurrando a ponta inferior da biela para frente e depois retornando com ela. A abanadeira da esquerda tem um movimento mais complexo. A ponta da direita dela sobe e desce e vai para frente e retorna, transmitindo estes movimentos para a mandíbula, à qual está presa pela sua extremidade esquerda. Como a mandíbula móvel está presa pelo eixo cêntrico, o movimento que ela tem liberdade para fazer é percorrer um arco de círculo, aproximando e afastando a sua extremidade inferior da mandíbula fixa (abrindo e fechando), como mostra a figura 42.

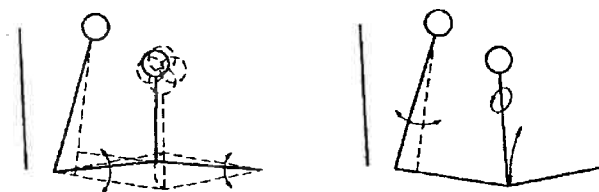


Figura 42: Movimento da mandíbula

Note-se que a abanadeira da direita apóia-se num calço. Este calço pode ser substituído por outro, maior ou menor, para aumentar ou diminuir o gape.

Em um britador de mandíbulas de um eixo, como o da figura 43, os elementos ativos são os mesmos, as duas mandíbulas. A móvel se aproxima e se afasta da fixa. Porém, a mandíbula móvel, neste modelo, movimenta-se em torno de um eixo excêntrico. O movimento é gerado por esse eixo, que aciona a extremidade superior da mandíbula móvel num movimento circular. Esta mandíbula está ligada a uma única abanadeira, que tem sua extremidade à direita fixa. A extremidade à esquerda sobe e desce com o movimento da mandíbula, percorrendo um arco de círculo e empurrando a parte inferior da mandíbula para frente e para baixo e depois para trás e para cima. A mandíbula móvel, então, tem um movimento mais complexo: toda ela sobe e desce e vai para frente e retorna, num movimento circular (e não mais reto como no anterior), como mostra a figura 44.

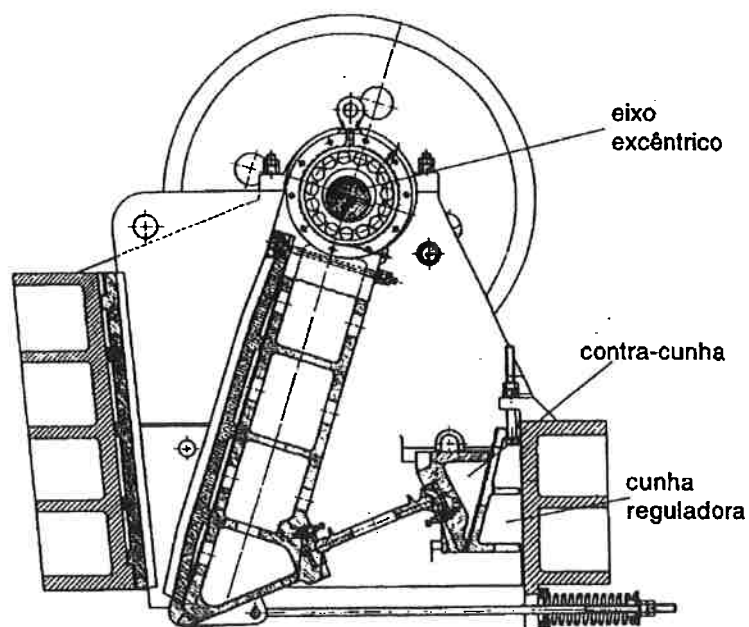


Figura 43: Britador de mandíbulas de um eixo

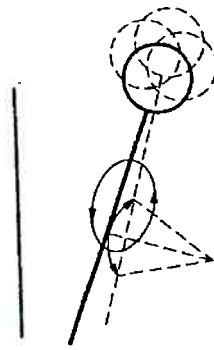


Figura 44: Esquema de movimentação do britador de mandíbulas

3.4.2 Britadores Giratórios:

Estes britadores estão esquematizados na figura 45 e também se caracterizam pela presença de duas partes: a fixa e a móvel.

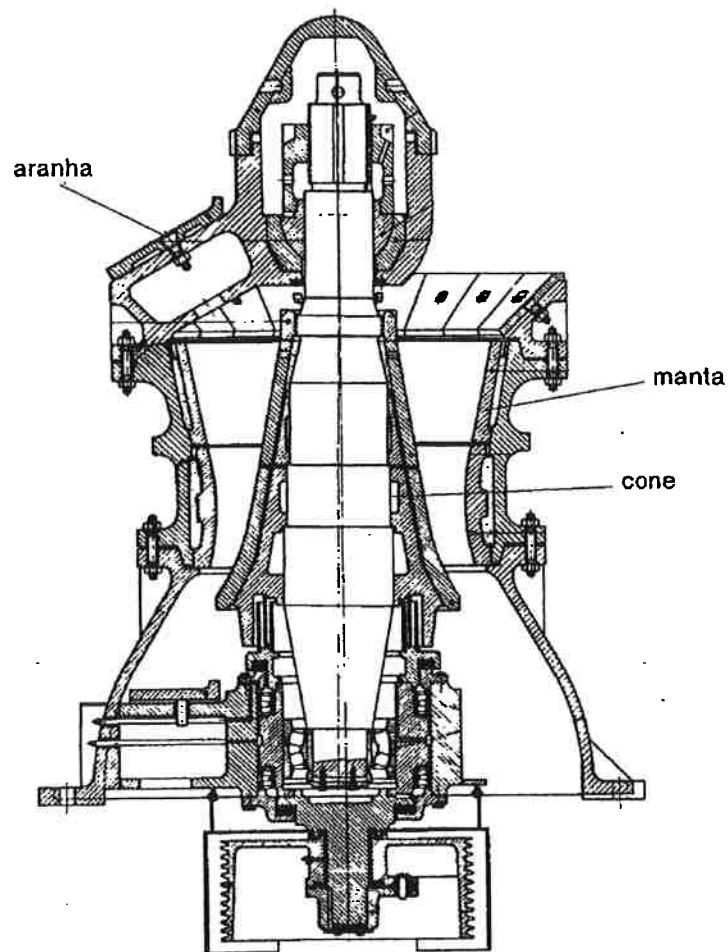


Figura 45: Britador giratório

O elemento móvel é um cone e o fixo é o manto. O cone tem um movimento excêntrico, isto é, ele gira em torno de um eixo que não é o eixo do cone. Desta forma, ele se aproxima e se afasta das paredes internas do manto, num movimento recessivo circular, como mostra a figura 46:

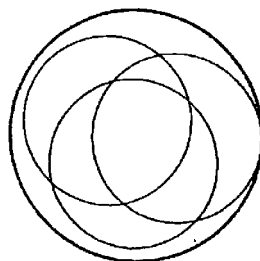


Figura 46: Esquema da movimentação do britador giratório

Na parte em que o cone se aproxima do manto, há o esmagamento, e, na parte em que o cone se afasta do manto, o escoamento das partículas.

O britador giratório trabalha, então, da mesma forma que o britador de mandíbulas, exceto pela maior cominuição, que leva a uma maior capacidade de britagem, e pelo fato de a área transversal entre as mandíbulas diminuir de cima para baixo, o que aumenta a eficiência do trabalho e evita o entupimento.

Existem três tipos de britadores giratórios:

O cone é longo e a câmara é aberta, o que possibilita receber fragmentos de grandes dimensões;

A altura do cone é reduzida em relação ao diâmetro de sua base e o manto se fecha no topo, permitindo melhor aproveitamento do volume da câmara. Estes britadores são chamados de cônicos;

Estes são os britadores quaternários, que na realidade estão mais para moinhos do que para britadores. Isto porque a redução do tamanho das partículas se dá mais pelo atrito entre as partículas do que pelo esmagamento. A altura do cone é ainda mais diminuída em relação ao diâmetro de sua base e a câmara tem um formato diferenciado, ficando mais larga que nos outros tipos. A figura 47 explica as fases desse britador, que lhe dão esse nome:

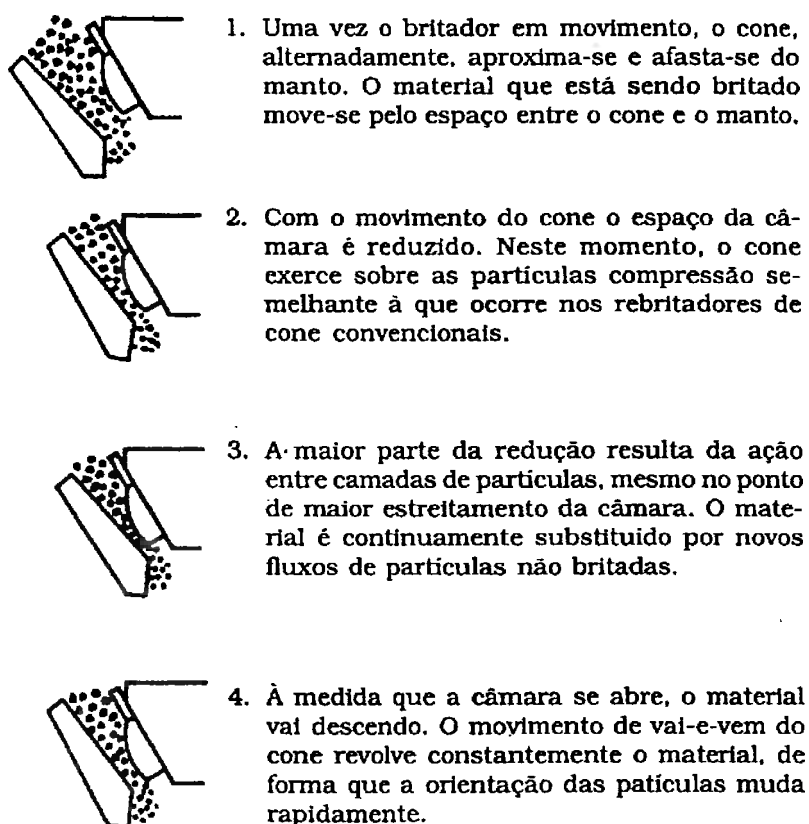


Figura 47: Fases do britador giratório

3.4.3 Britadores de Rolos:

Os britadores de dois rolos são muito conhecidos e pouco usados industrialmente. A principal razão é a sua baixa capacidade e a dificuldade em se distribuir a alimentação de modo a se ocupar todo o espaço entre os rolos. A alimentação se concentra em certos pontos, ocorrendo um desgaste maior naquele local. Isso leva a uma descalibração do britador. Os rolos, de metal duro de difícil usinagem, podem ser lisos ou denteados.

Os britadores de um único rolo são muito utilizados na britagem de carvão. Tratam-se de britadores em que a mandíbula móvel é substituída por um rolo dentado. A mandíbula fixa tem um formato convergente, como mostra a figura 48, de modo que o movimento do rolo vai prensando as partículas contra ela. A cominuição ocorre por esmagamento e por cisalhamento, os dentes efetivamente cortando o material.

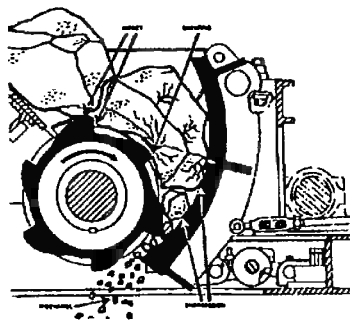


Figura 48: Britador de rolo

3.4.4 Britadores de impacto:

Nos britadores de impacto, a redução de tamanho ocorre pelo impacto sobre as partículas e pelo impacto destas contra a carcaça ou barras de impacto. Estes britadores não têm grelhas o que deixa a descarga de material livre. Além disso, a câmara é grande para permitir a livre movimentação das partículas e de blocos de grandes dimensões. A figura 49 ilustra um britador de impacto:

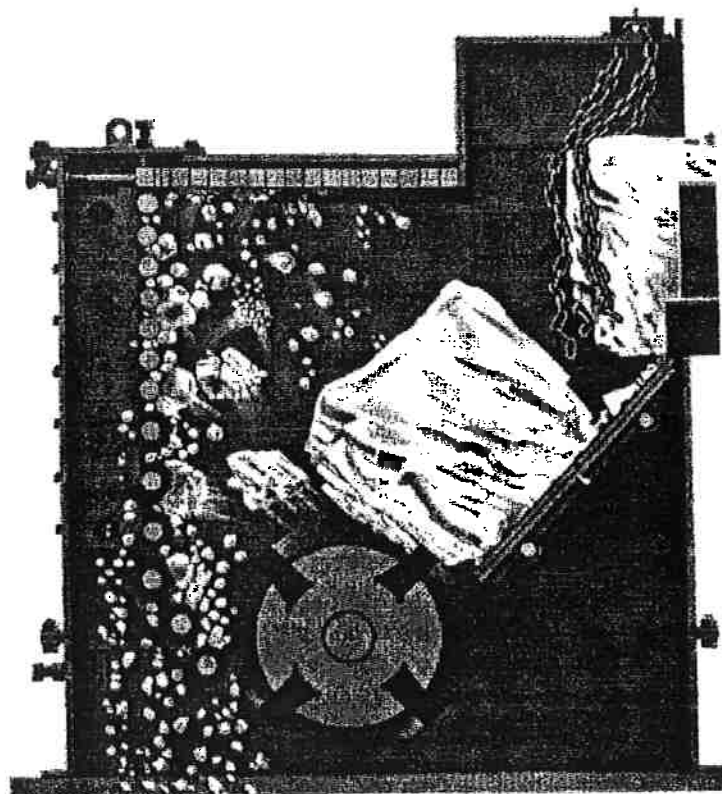


Figura 49: Britador de impacto

O britador de impacto tem um rotor cilíndrico maciço com duas ou mais barras de impacto. Estas barras são fixas em relação ao rotor em alguns modelos e em outros têm liberdade para um movimento pendular em torno do ponto de fixação. A velocidade de rotação deste britador é relativamente alta e quanto maior a velocidade, menor a granulometria.

3.4.5 Moinho de martelos:

No moinho de martelos, a redução de tamanho ocorre apenas em parte pela ação do impacto dos martelos sobre as partículas. A maior parte da geração de finos se dá pelo atrito e cisalhamento das partículas entre os martelos e a grelha. A grelha fecha totalmente a câmara de moagem e a partícula só sai quando passa através dela. Partículas mais duras, peças metálicas ou outro objetos impossíveis de serem moídos acabam indo parar na câmara mostrada a direita no equipamento. A figura 50 mostra um esquema de um moinho de martelos:

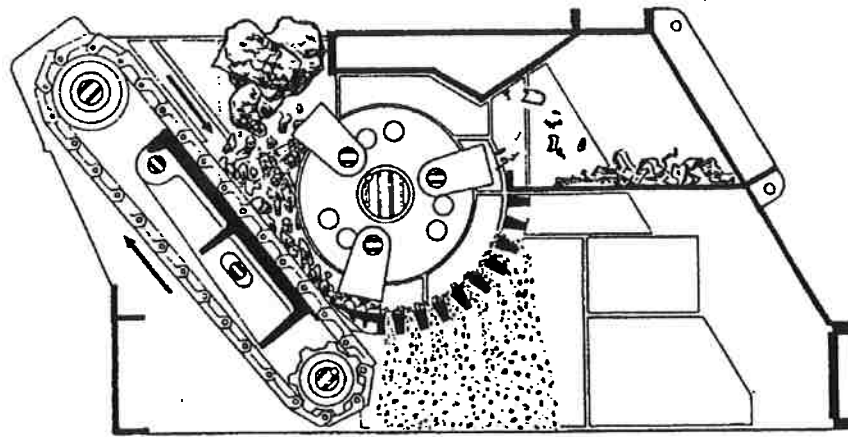


Figura 50: Esquema do moinho de martelos

O moinho de martelos tem um certo número de martelos, presos ao rotor, mas livres para executar o movimento pendular em torno do ponto de fixação. Os martelos podem ter diferentes desenhos, como barras, T's, anéis lisos, anéis dentados e facas.

3.4.6 Moinho de carga cadente:

Existem dois tipos de moinhos de carga cadente. São eles o moinho de barras e o moinho de bolas. As duas grandes diferenças entre esses dois moinhos são que um usa barras e o outro, bolas, como elementos de moagem, e que a velocidade de rotação no moinho de barras é menor que no moinho de bolas.

Porém, os dois moinhos têm dinâmicas internas muito semelhantes. Os fatores que afetam essa dinâmica são as dimensões do moinho, a potência instalada e algumas variáveis operacionais. Essas variáveis são a quantidade de corpos moedores carregada no moinho (geralmente expressa em porcentagem do volume interno), a velocidade de rotação e a porcentagem volumétrica da carga.

Este tipo de moagem é feito de preferência a úmido. Isto significa, em uma polpa de 50 a 60% de sólidos. A quantidade de água adicionada junto à alimentação de minério a moer afeta não somente a velocidade com que as partículas passam por dentro do moinho, como também a viscosidade e a densidade da polpa e, em consequência, a ação mecânica das barras e bolas. Esta porcentagem de sólidos é, portanto, uma variável que deve ser cuidadosamente otimizada.

Dentro de um moinho de carga cadente, conforme aumenta a sua velocidade de rotação, acontecem os seguintes fenômenos:

Em baixa velocidade, as bolas ou barras são arrastadas pela carcaça até uma certa altura, de onde rolam sobre as outras como mostra a figura 51. Este rolamento se dá em camadas, cujo perfil é mostrado na figura 51. Este movimento é chamado de "rolamento". Individualmente, as bolas também têm o seu movimento de rotação próprio, mostrado na figura 51:

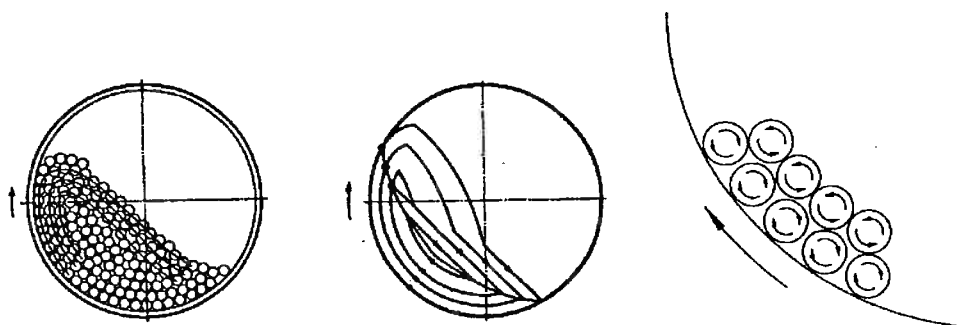


Figura 51: Moinho de carga cadente

Conforme se aumenta a velocidade de rotação do moinho, as bolas passam a ser lançadas para cima e a percorrer uma trajetória parabólica, acabando por cair sobre as outras, como é mostrado na figura 52. Esse movimento é chamado de "cascadeamento".

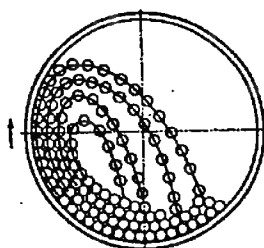


Figura 52: Movimentação das bolas quando se aumenta a velocidade de rotação do moinho

Aumentando ainda mais a rotação, as bolas ultrapassam o leito de bolas e começam a cair sobre o revestimento do lado oposto, como mostra a figura 53:

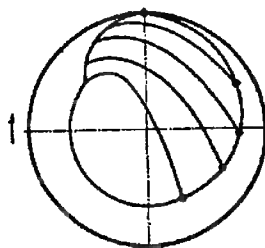


Figura 53: O que acontece se aumentando mais a rotação

Aumentando ainda mais a velocidade de rotação, chega-se a uma situação em que a carga é centrifugada contra a carcaça do moinho e fica estacionária em relação a esta. Esta rotação é chamada de velocidade crítica e a rotação do moinho é sempre referida como porcentagem deste valor a que o moinho está operando.

A situação 'c' é altamente indesejável, pois não se traduz em moagem efetiva do minério, significando apenas aumento do desgaste dos corpos moedores e do revestimento, aumento do nível de ruído e aumento do consumo de energia.

A quantidade de carga dentro do moinho afeta o estabelecimento dos regimes descritos. A figura 54 mostra o comportamento entre a carga e a velocidade de rotação e a ocupação do volume interno do moinho. Vale ressaltar que a velocidade está expressa em porcentagem da velocidade crítica e o volume em porcentagem do volume interno do moinho.

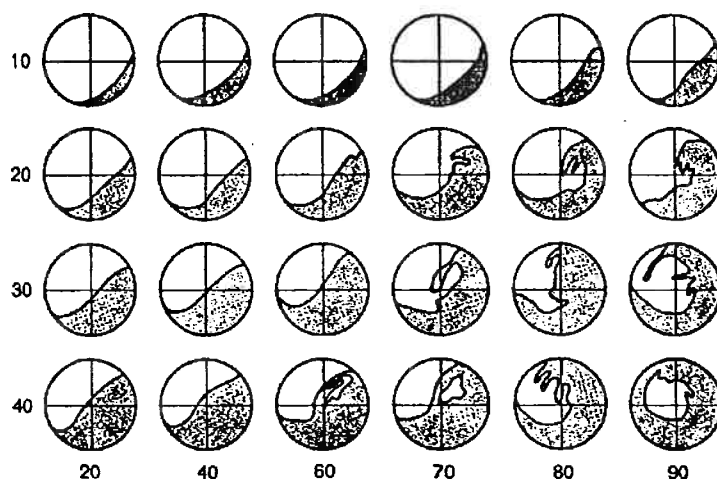


Figura 54: Comportamento entre a carga e a velocidade de rotação e a ocupação do volume interno do moinho

O perfil do revestimento interno do moinho também afeta sensivelmente a trajetória dos corpos moedores. As saliências no revestimento servem para levantar as barras ou bolas, dando-lhes um impulso ascendente. Todos os desenhos de trajetórias mostrados anteriormente são para superfícies lisas. Revestimento liso faz com que predomine o rolamento, sendo, portanto, adequado para moagem fina e quando não há partículas grosseiras na alimentação.

Agora, cada o moinho, o de barras e o de bolas, serão descritos separadamente:

3.4.6.1 Moinho de barras:

Como já foi mencionado, este tipo de moinho gira em rotações mais baixas que o moinho de bolas. As barras devem rolar e ser levemente arremetidas contra a carga – mais rolar que arremeter, o que implica em velocidades de rotação mais baixas. Conforme aumenta o diâmetro do moinho, a sua rotação precisa diminuir ou a velocidade periférica aumentará muito.

O limite prático para o comprimento das barras é de 20 ft. Além desse valor, a deformação e a quebra são muito intensas e prejudicam a operação. O comprimento da barra deve ser sempre 1,25 vezes maior que o seu diâmetro, pois caso contrário as barras poderiam ficar atravessadas dentro do moinho ou emaranhar-se.

As barras carregadas dentro do moinho assumem uma distribuição de diâmetro bem característica. Desta forma, as barras vão se desgastando dentro do moinho e quando chegam a um diâmetro em que possam se quebrar e emaranhar-se a carga, devem ser retirados.

Existem três configurações para os moinhos de barras que são mostradas na figura 55:

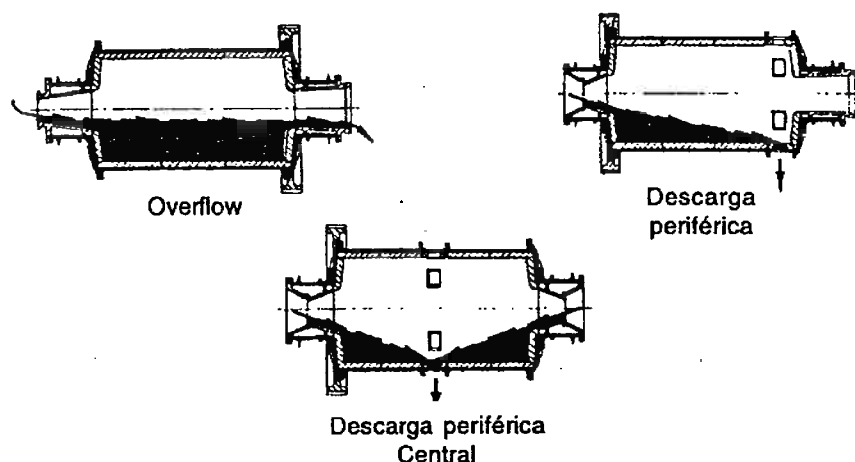


Figura 55: Configurações para os moinhos de barras

Descarga por overflow: a boca de descarga tem diâmetro maior que a boca de alimentação, de modo que a pequena diferença de nível entre a entrada e a saída é suficiente para que a polpa flua através do moinho. Obviamente, esta configuração só permite a operação a úmido. Funciona melhor com produtos mais finos, que não apresentem problemas de transporte. As relações de redução obtidas são da ordem 15 a 20.

Descarga periférica: a descarga é feita por um rastro na extremidade do tambor oposta à entrada, com isso, o volume ocupado pela polpa, dentro do moinho, é reduzido à metade e o tempo de residência do material dentro do moinho diminui proporcionalmente. As relações de redução obtidas são da ordem 12 a 15.

Descarga central: semelhante a descarga periférica, apenas diferindo pela localização do rasgo: no centro do tambor. A alimentação é feita pelos dois pescoços do moinho. O volume útil e o tempo de residência são ainda mais reduzidos. Esta configuração é restrita a operações a seco. As relações de redução obtidas são da ordem 4 a 8.

As cargas usuais para esse tipo de moinho são de 35 a 40 %, podendo chegar a 45% do volume interno.

A figura 56 demonstra a funcionalidade das barras dentro deste moinho:

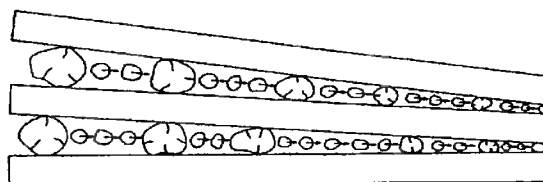


Figura 56: Funcionalidade das barras dentro do moinho

As partículas grossas, junto a entrada, separam as barras, abrindo o feixe. Como junto à descarga o tamanho das partículas é menor, o feixe de barras está lá mais fechado. O volume de barras e o espaço entre elas têm portanto um formato afunilado. Em consequência, as partículas movem-se livremente no espaço inter-barras, enquanto este é maior que o seu tamanho. Quando ele se torna igual, elas são retiradas e fraturadas, os fragmentos voltando então a se mover até serem retidos e cominuídos, de maneira cíclica e sucessiva.

Há três mecanismos de quebra variando de acordo com o tamanho da partícula:

Uma grossa cercada por partículas finas: abrasão;

Várias grossas próximas umas as outras: compressão aplicada pelas barras;

Várias finas próximas, sem a presença de grossas: impacto.

3.4.6.2 Moinho de bolas:

A grande vantagem desse tipo de moinho é a geração um produto tão fino quanto se deseja. Conforme se deseja uma maior finura, aumenta-se a relação comprimento/diâmetro interno, que varia de 1 a 5. o volume de bolas que resulta na melhor moagem é aquele que preenche entre 50 a 55% do volume interno do moinho. Isso representa entre 50 a 54% do diâmetro interno. O tamanho mínimo das bolas é de 1" e devem ser descarregadas quando chegam a valores próximos a 3/8". Embora o formato mais comum seja as esferas, outros formatos também podem ser utilizados.

As configurações mais comuns empregadas são descarga por overflow, como no moinho de barras, e descarga através de diafragma (uma espécie de disco crivado), como mostra a figura 57. A descarga por diafragma corresponde à descarga periférica dos moinhos de barras, porém o tamanho do diafragma é bem menor. Utiliza-se esta configuração para alimentações grosseiras ou quando se deseja minimizar a geração de finos.

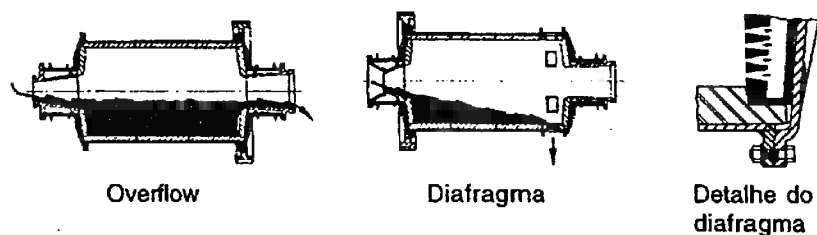


Figura 57: Configurações mais comuns empregadas

Durante a moagem do material, existe uma espécie de migração das bolas maiores em direção à descarga, onde elas são inúteis, e das menores em sentido contrário, onde elas também são inúteis. Para reverter este fenômeno, revestimentos aletados são construídos com as aletas inclinadas em relação à geratriz do cilindro, de modo a jogar as bolas para trás como mostra a figura 58:

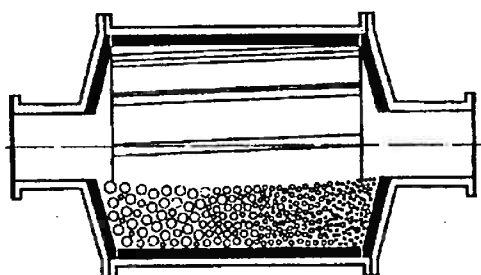


Figura 58: Aletas inclinadas em relação à geratriz do cilindro

3.5 Prensagem:

3.5.1 Introdução:

A prensagem é definida como uma simultânea compactação e conformação de um pó ou granulo de um material confinado dentro de um molde rígido ou flexível. Ou seja, o material inicial deve estar em forma de pó ou granulo, podendo conter ou não aditivos, e será compactado por meio de uma pressão exercida sobre ele dentro de um molde.

Nos tópicos a seguir, serão abordados os passos principais da prensagem, os tipos de prensagem, os moldes e os principais defeitos.

3.5.2 Passos da prensagem:

Como todo processo de conformação, a prensagem envolve uma sequência de passos que devem ser cuidadosamente controlados para a qualidade do produto final. Esses passos são: preenchimento do molde, conformação e compactação, e retirada da peça verde.

Na maioria das vezes, o material a ser prensado já está com aditivos. Estes têm como função promover lubrificação na prensagem, dar maior resistência e flexibilidade a peça verde e diminuir a fricção entre as partículas.

3.5.2.1 Preenchimento do molde:

Um bom escoamento do pó ou grânulo é essencial para a reprodução volumétrica do molde, uma densidade uniforme e um rápido processamento. Este escoamento normalmente é determinado pela medida de tempo para uma massa ou volume específico escoar dentro de um funil padrão ou pelo ângulo de repouso do pó numa superfície plana. A figura 59 mostra que há uma relação entre estas duas formas de medida do escoamento.

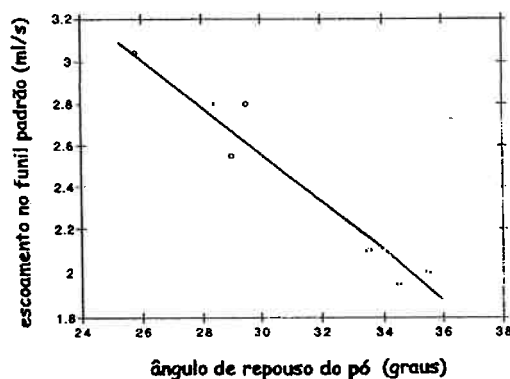


Figura 59: Relação entre duas formas de medida de escoamento.

Partículas ou grânulos próximas ao formato esférico, densas, lisas, não aderentes e próximas a 20 μm tem um escoamento muito bom e são utilizados. A presença de mais de 5% de finos menores que 20 μm podem até parar o escoamento. Podem também entrar nos vazios, aumentando a fricção e reduzindo o escape do ar. Partículas ou

grânulos muito grandes e irregulares podem impedir o escoamento e deixar a densidade não uniforme. Os aditivos são muito usados para melhorar as propriedades de escoamento das partículas, mas são necessários alguns cuidados como o controle da umidade.

Problemas com a prensagem são reduzidos quando a densidade conseguida no preenchimento do molde é alta. Esta densidade reduz a quantidade de ar que deve ser retirada de dentro do molde e reduz a distância percorrida pelo pistão na prensagem. A densidade típica é de 25 a 35% no ensaio de escoamento do funil. Vibrações no molde podem aumentar esta densidade.

3.5.2.2 Conformação e compactação:

A conformação ocorre através da compactação do material contra o molde. Este tem o formato negativo da peça e deve conter uma superfície o mais lisa possível para que a peça se ajuste ao seu perfil e para auxiliar na retirada da mesma.

A compactação se dá através de três estágios que podem ser bem identificados na figura 60:

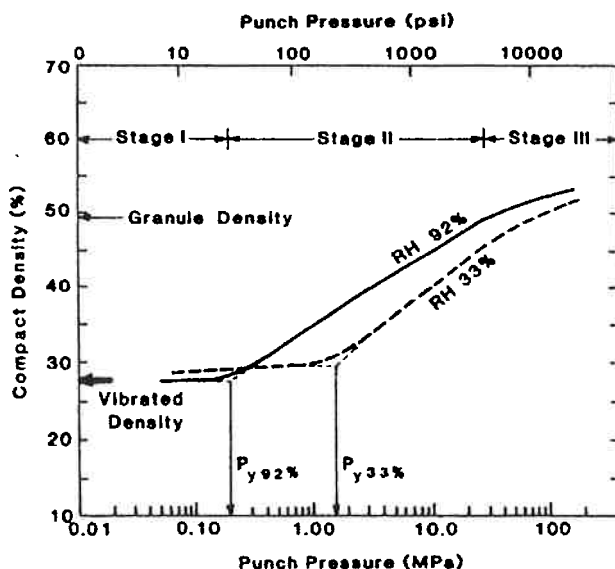


Figura 60: Estágios da compactação.

Os três estágios são: 1. escoamento e rearranjo das partículas ou grânulos, 2. deformação dos grânulos e 3. densificação dos grânulos.

No primeiro estágio, há o escorregamento e o rearranjo dos grânulos a baixas pressões com o contato do pistão sobre o pó. Isto traz uma modesta densificação.

No segundo estágio, começa a deformação dos grânulos para dentro dos interstícios quando a pressão excede a pressão de escoamento dos grânulos. A redução no volume e no tamanho relativo dos interstícios ocorre com a deformação dos grânulos como mostra a figura 61:

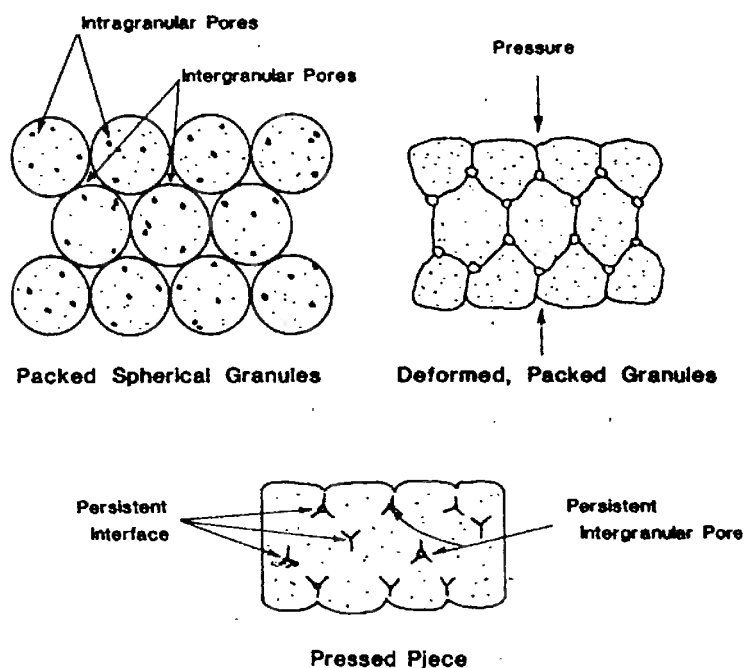


Figura 61: Deformação dos grânulos.

A interface entre grânulos grandes e pequenos começa a desaparecer neste estágio.

É importante ressaltar que é neste estágio que a maior densificação ocorre. A deformação dos grânulos é o mecanismo predominante, mas a densificação deles também ocorre.

No terceiro estágio, a pressão é mais elevada e ocorre a densificação dos grânulos com o escoamento e o rearranjo das partículas dentro do grânulo. Os poros intergranulares somem e as interfaces entre os grânulos já não existem. Podem ocorrer fraturas dos grânulos evitando a densificação se a pressão for muito elevada ou concentrada.

Em pós com grânulos que variam a tensão de escoamento ou a densidade, pode não ocorrer a transição entre as duas últimas etapas da compactação. A deformação e a densificação dos grânulos podem ocorrer simultaneamente também quando a densidade do grânulo é relativamente alta.

3.5.2.3 Retirada da peça verde:

A retirada da peça verde é a última etapa do processo de prensagem. Para entender-se este processo é necessário levar em conta a expansão que ocorre quando se tira a pressão da peça (springback). Isto se deve a compressão elástica que ocorreu na peça nos estágios 2 e 3 da compactação. Uma expansão linear de menos de 0,75% é a desejada. Expansões maiores podem causar defeitos na retirada da peça.

Geralmente, a expansão é maior quando se tem uma grande concentração de aditivos orgânicos ou quando a temperatura na qual é aplicada a pressão é inferior a temperatura de transição vítrea do aditivo polimérico. A presença de aditivos que aumentam a plasticidade do aditivo polimérico, como misturas, pode trazer a redução dessa expansão.

Outro ponto que deve ser estudado é a força de ejeção. Ela depende da redução de espessura e das condições de superfície da peça, das tensões residuais na peça, da lubrificação da parede da peça e da taxa de ejeção. A pressão de ejeção é menor para reduções de espessuras maiores e para peças com superfície lisa. Aditivos podem reduzir a pressão de ejeção a até 80%.

3.5.3 Tipos de prensagem:

Existem muitas classificações quanto ao tipo de prensagem. Uma bem interessante é quanto à quantidade de água e aditivos no pó. Se for entre 0 a 4%, a prensagem é dita a seco. Se superior a 4% é dita a úmido. Vale ressaltar que essa quantidade tem um limite, aproximadamente 15%, quando a mistura se torna pastosa e escoa.

Outro tipo de classificação é quanto à temperatura. Pode-se ter processos onde a prensagem e a queima ocorrem simultaneamente, prensagem a quente. Ou processos onde se têm as duas partes do processo separadamente, a prensagem e depois a queima. Pode-se ter também uma prensagem com uma temperatura intermediária para se queimar um aditivo ou ter certa propriedade.

Porém, a grande classificação que se segue é quanto à aplicação da pressão. Ela pode ser uniaxial, como na maioria dos casos; isostática, a pressão em todas as direções; ou vibratória, a pressão é exercida sobre a peça junto com uma vibração.

3.5.3.1 Prensagem uniaxial:

Este tipo de prensagem envolve a compactação de um pó dentro de um molde rígido e a aplicação de pressão ao longo de uma direção axial por um pistão, como mostra a figura 62. O processo é bem simples, mas está limitado a formas simples e que apresentam relações de compactação iguais em todas as secções longitudinais. Neste processo, há uma grande influência da parede do molde na formação das peças.

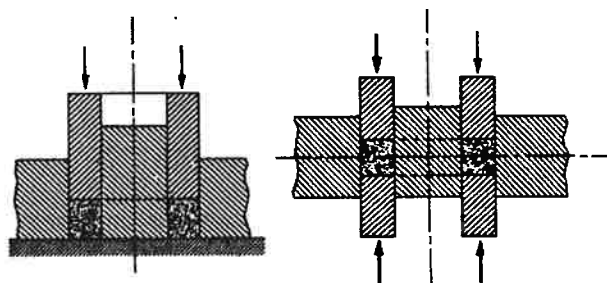


Figura 62: Prensagem uniaxial.

3.5.3.2 Prensagem isostática:

Também conhecida como prensagem hidrostática, este processo consiste em carregar o pó dentro de um molde flexível (normalmente borracha) dentro de uma câmara hidráulica com um fluido que aplica pressão em todas as direções. Neste processo, o atrito nas paredes do molde é desprezível, a densidade da peça é praticamente uniforme, mas a expansão após a prensagem é maior e deve ser controlada por meio de uma descompressão vagarosa. Este processo é muito empregado na produção de velas de ignição.

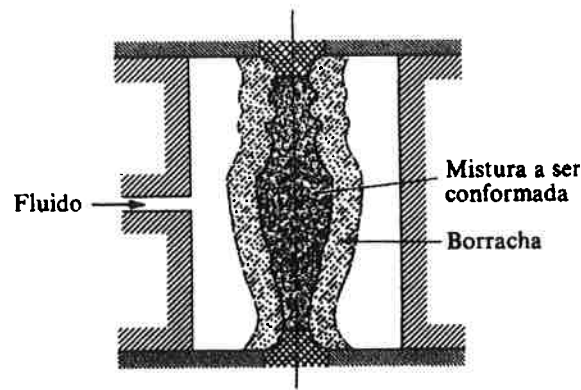


Figura 63: Prensagem isostática.

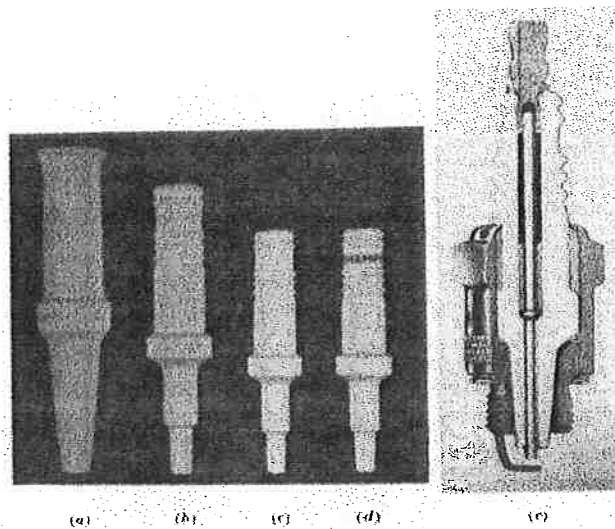


Figura 64: Prensagem isostática.

3.5.3.3 Prensagem vibratória:

Este tipo de prensagem pode ser utilizado para evitar a formação de vazios e os problemas de atrito com a parede do molde. Porém, ele tem alguns inconvenientes quanto ao tipo de molde, amplitude de vibração, dependência da vibração de acordo com a finura do pó, etc, que faz com dele um processo não muito usual.

3.5.4 Moldes:

Os moldes dão textura, forma e dimensões à peça. Eles podem ser metálicos, metálicos revestidos ou de borracha.

Os moldes metálicos apresentam alguns problemas durante a prensagem. A abrasão nos moldes é particularmente crítica. A fim de evitar uma grande abrasão, os moldes são aquecidos a temperaturas entre 70 e 100°C para que não haja adesão de partículas à superfície do molde. Ainda assim a abrasão é muito elevada. Surgiu a idéia de revestir os moldes com borracha vulcanizada. Desta forma a abrasão foi diminuída. E, além disso, como efeito colateral benéfico, a borracha permite a realização de texturas mais finas. Alguns exemplos disso são os pisos anti-derrapantes e aqueles que imitam ardósia.

Outra inovação nos moldes foi a utilização de formatos de hexagonais (como colméias) no verso das peças. Isto aumenta a resistência mecânica da peça e proporciona uma economia entre 10 a 15% de material, o que diminui o custo unitário das peças.

Os moldes de borracha são utilizados para a prensagem isostática e devem ser flexíveis e resilientes.

3.5.5 Defeitos:

Os defeitos mais comuns na prensagem são as chamadas laminations e cracks. Estas são causadas por tensões produzidas por springbacks. E isso, por sua vez, é causado por:

Gradientes de pressão na compactação devido à fricção com a parede do molde;

Não uniformidade na compressão elástica devido à variação dos grânulos, preenchimento não uniforme ou ar comprimido;

Fricção na retirada da peça verde devido a rugosidade da parede do molde ou a má lubrificação do mesmo;

springbacks entre a parte que já saiu do molde e a parte que ainda não saiu do molde na retirada da peça.

Normalmente, a tendência para as laminations decresce com a redução da pressão de prensagem que reduz a média de springback, a mudança a composição do aditivo para

aumentar a resistência da peça e diminuir o springback, a lubrificação do molde para reduzir os gradientes de pressão e a utilização de um molde suficientemente resistente e com paredes lisas e uma entrada inclinada.

Outro ponto importante que pode ser causador de defeitos, como distorções e trincas na queima, é a densidade não uniforme da peça. Uma razão para essa descontinuidade é a fricção entre a parede do molde e os grânulos e entre os próprios grânulos. Áreas com menor fricção irão comprimir mais do que as outras trazendo diferentes densidades. A figura 65 exemplifica a variação de pressão que leva a diferenças na densidade da peça.

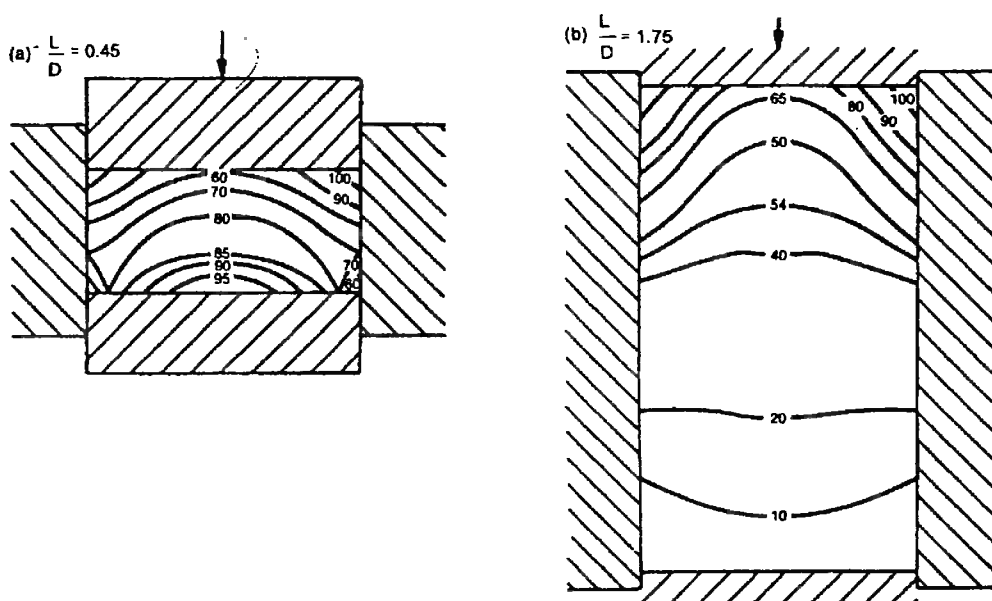


Figura 65: Variação de pressão que leva a diferenças na densidade da peça.

Uma segunda razão para a densidade não uniforme é o preenchimento não uniforme do molde. Regiões com maiores concentrações de pó irão comprimir e ficar com maiores densidades. E estas regiões com porosidade muito pequena irão encolher menos durante a densificação, resultando em distorções.

A terceira razão para a não uniformidade da densidade a verde é a variação da dureza dos grânulos no pó. Os grânulos mais duros darão cobertura para os mais moles, formando grupos de grânulos mais moles, resultando em diferenças na compactação. Além disso, os grânulos duros podem aprisionar a porosidade, podem ter diferentes contrações na queima e podem deixar bolsas de ar.

3.6 Secagem:

3.6.1 Introdução:

Secagem pode ser definida como a remoção de líquido de um material poroso por meio de transporte e evaporação num gás insaturado ou, em alguns casos, um desiccating liquid. Ela é uma operação importante, anterior a queima e que tem um custo relativamente alto, devido ao consumo de energia. Por isso, e por ela poder trazer defeitos (seja através de tensões de diferentes encolhimentos ao longo da peça ou a pressões do gás), ela deve ter um monitoramento cuidadoso. Além disso, a eficiência da secagem é sempre muito importante para o melhor aproveitamento da queima.

A taxa de evaporação abaixo do ponto de ebulição varia diretamente com a temperatura e a área superficial e inversamente com a concentração de líquido no ar. Acima do ponto de ebulição, a taxa de evaporação depende da taxa com que o calor é fornecido e não depende da concentração de líquido no ar. A umidade é definida com sendo a massa de líquido sobre a massa de ar e a umidade relativa, como a umidade sobre o máximo de umidade possível àquela temperatura.

Durante a evaporação com fluxo de ar, uma camada de ligação estática se forma entre o ar em movimento e a peça. O líquido é transportado por difusão nesta camada de ligação da peça para o ar. A figura 66 demonstra o processo. Essa taxa de evaporação a uma dada temperatura varia indiretamente com a quantidade de sal que existe no líquido e com as forças de interação do líquido com a superfície do sólido.

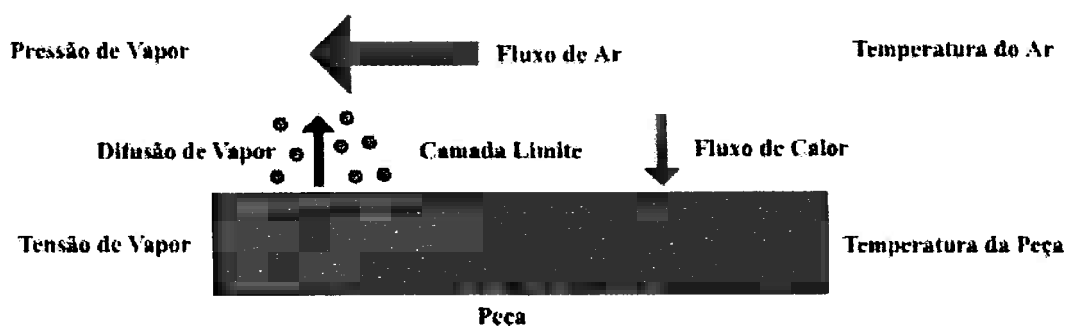


Figura 66: Mecanismos de Secagem.

O transporte de calor pode ocorrer de três maneiras: por convecção, por condução ou por radiação. O mais normal é que ocorra uma superposição das três. Quando por convecção, o calor é transmitido pelo ar e quanto maior a velocidade de movimentação do ar, menor a espessura da camada de ligação, maior a taxa de transmissão de calor, aumentando a taxa de evaporação aparente.

A secagem por condução é rara pois necessitaria que houvesse contato físico entre um corpo quente e a peça a ser seca. Isto poderia causar trincas e deformações na peça.

A secagem por radiação está começando a ser utilizada. Neste processo um corpo muito quente é deixado próximo às peças, por irradiação de seu calor ele aquece as peças. O transporte de calor por radiação independe da camada de ligação e das condições do escoamento do ar.

Outra forma de aproveitar este fenômeno é utilizar um emissor de ondas, tal como microondas. Neste caso, assim como no da convecção é importante que haja um fluxo de gás para retirar a umidade superficial da peça.

Outro fator importante em todos os casos é o controle da umidade no fluxo de ar. O ar deve entrar o mais seco possível na secadora para que consiga retirar a maior quantidade de umidade com o menor gasto de energia. A economia de energia é justificada pela necessidade de um menor fluxo para extrair uma mesma quantidade de umidade.

No interior do produto, o transporte de calor ocorre por condução ou por radiação. A condução através do sólido ocorre por propagação de fônons, e num líquido, entre partículas e poros, por vibração molecular. A condutividade térmica da cerâmica é relativamente mais alta do que a da água. No caso dos infravermelhos, eles não conseguem entrar muito no interior da peça, pois são absorvidos pelas partículas e, no caso das microondas, elas são adsorvidas pelas moléculas de água.

A migração do líquido para a superfície pode ocorrer por meio do escoamento capilar, difusão química ou difusão térmica. A migração por capilaridade é dependente das forças de capilaridade e são muito influenciadas pelo raio dos poros, pela tensão superficial e pela viscosidade do líquido. Por difusão química, o líquido e o vapor se difundem por gradientes de concentração. Já no caso da difusão térmica, a migração é devido a um gradiente térmico e é muito importante quando se tem um aquecimento por condução, uma secagem por microondas ou uma secagem dielétrica.

Deve-se levar em conta aqui as duas categorias de água presentes no interior da peça: água livre e água de ligação química. A água livre evapora na temperatura normal

de 100°C. Sua taxa de evaporação é constante para uma mesma condição do ambiente. A água de ligação química, conforme a força de ligação, pode se desprender a temperaturas mais altas (em alguns casos, como o das esmectitas, até 350 – 500°C). Neste caso a taxa de evaporação decresce com a saída de vapor.

3.6.2 Processo de secagem:

Geralmente a secagem ocorre em três estágios que estão ligados a taxa de secagem. A figura 67 demonstra as três fases: crescente, constante e decrescente.

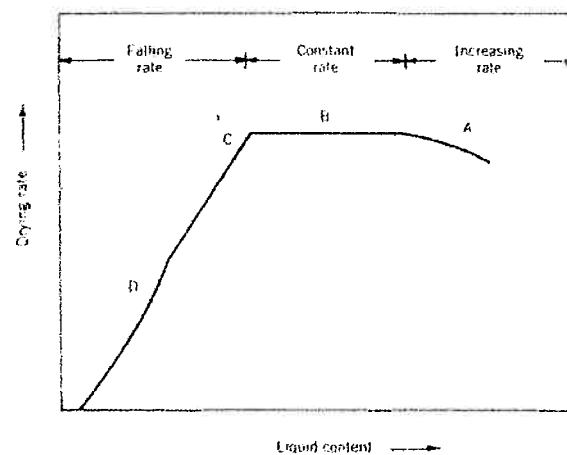


Figura 67: Estágios da secagem.

A figura 68 mostra as fases.

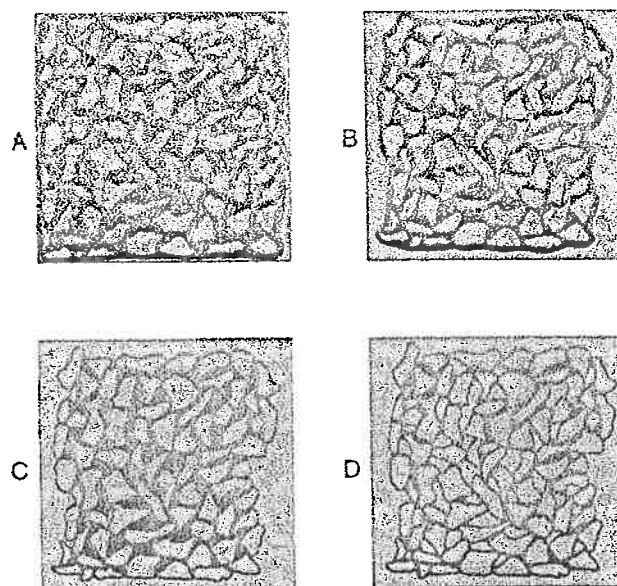


Figura 68: Fases da Secagem.

A figura A, mostra o estágio inicial da peça. As partículas estão totalmente envolvidas por líquido. Na figura B já pode ser observado que a primeira fase da evaporação (curva crescente) se dá inicialmente na superfície externa com a perda de líquido entre as partículas por capilaridade. Pode-se notar um encolhimento e um aumento na resistência plástica ao cisalhamento. Quando a taxa de transporte interno de líquido se torna menor que a taxa de evaporação e quando os poros dentro do corpo se tornam insaturados, a taxa de secagem começa a decrescer (figura C). A temperatura na superfície pode se elevar rapidamente e a difusão térmica diminui. O transporte por difusão de vapor aumenta e a migração por capilaridade cessa. Os grandes poros e interstícios secam primeiro, como pode ser visto na figura D, e um aumento da energia fornecida é necessário para se retirar o líquido dos interstícios e poros menores.

3.6.2.1 Encolhimento e outros defeitos na secagem:

O encolhimento ocorre durante a secagem, pois o líquido que existia entre as partículas é removido e a separação entre elas diminui. Este defeito pode ser reduzido com a diminuição da quantidade de líquido utilizado ou o aumento do tamanho médio das partículas.

Durante a secagem, o gradiente de concentração de líquido no início da fase decrescente pode causar encolhimentos diferenciais nas regiões e tensões residuais na

superfície. Trincas na superfície podem se formar quando o material próximo a superfície se torna frágil e quando o encolhimento diferencial produz uma tensão que excede a resistência do material. As tensões produzidas durante a secagem podem ser aumentadas pela pressão de vapor nos poros. Pequenas trincas, chamadas "checks", são produzidas por encolhimentos diferenciais em pequenas regiões. Uma trinca interna também pode se desenvolver se o encolhimento da superfície terminou e o encolhimento interno ainda continua.

O empenamento é um defeito bastante comum também. Ele pode ser produzido por uma diferença na quantidade de líquido ao longo da peça quando formada ou por taxa de secagens diferentes ao longo da peça. A figura 69 mostra este defeito.

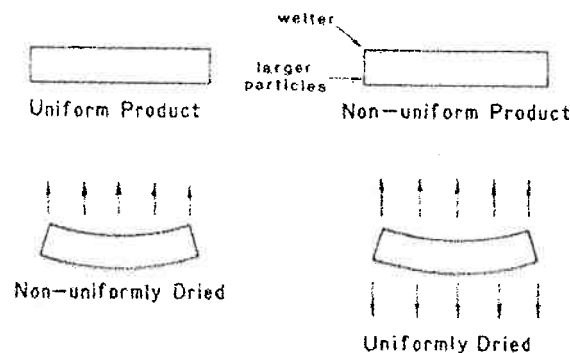


Figura 69: Empeamento.

Uma outra fonte de trincas na secagem das peças é a fricção no contato entre a peça e a base, especialmente se a peça for pesada e a base rugosa. Além disso, mais dois defeitos podem ser ressaltados: a migração de colóides para a superfície, produzindo uma pele com propriedades diferentes da esperada, e pressões internas de gás produzidas pela rápida volatilização de líquidos e insuficiente permeabilidade dos poros.

3.6.2.2 Tipos de secagem:

Existem vários tipos de secagem que serão descritos a seguir:

3.6.2.2.1 Fluxo de ar:

Os produtos a serem secos são percolados com ar quente e seco. Desta forma ocorre o aquecimento das peças e a umidade é retirada pelo fluxo de ar. As figuras 70 e 71 mostram o secador por fluxo de ar que é o equipamento mais utilizado atualmente. O secador pode ser vertical ou horizontal. Em ambos os casos as peças a serem secas são submetidas a uma contra-corrente de ar quente que faz a secagem.

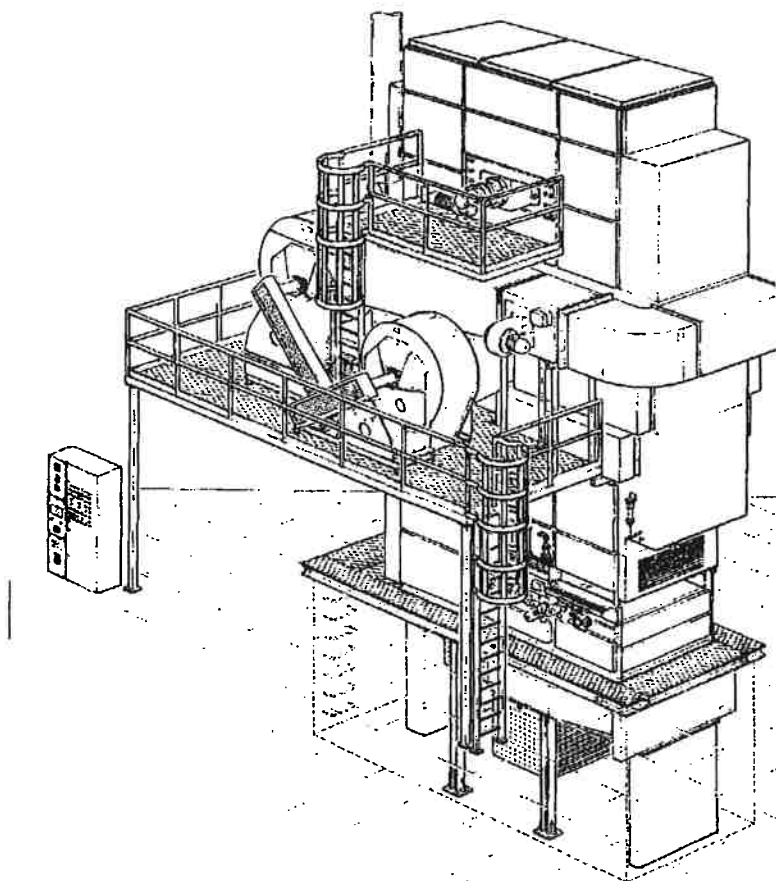


Figura 70: Equipamento vertical para secagem.

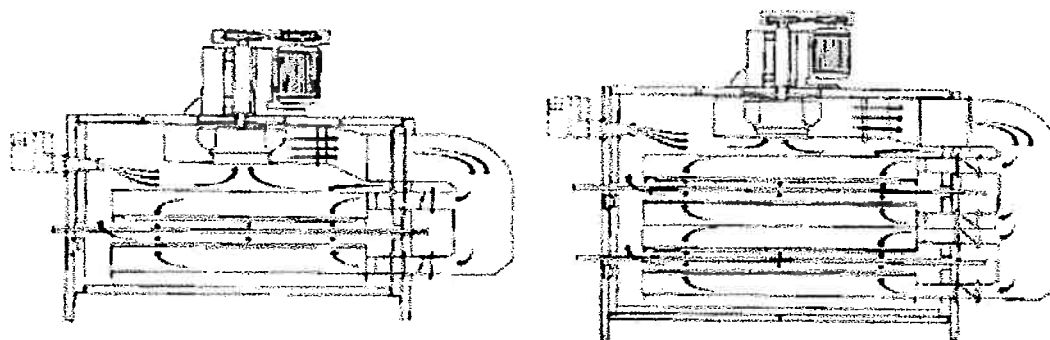


Figura 71: Secadora horizontal. À esquerda, uma secadora de apenas um canal e à direita, uma com dois canais.

3.6.2.2.2 Secagem com umidade controlada:

Aquecendo o produto em ar úmido, a evaporação da superfície não ocorre e a viscosidade do líquido diminui antes da secagem. Quando é reduzida a umidade do ar, a secagem pode ocorrer com uma taxa fantástica sem o aumento do gradiente de concentração do líquido, causador de defeitos.

3.6.2.2.3 Secagem com microondas:

As microondas são normalmente refletidas por condutores elétricos, transmitidas por isolantes elétricos e absorvidas por dielétricos. A água líquida se comporta como um dielétrico, pois ela é polar e quando sujeita a um campo de microondas, elas se direcionam. A absorção das microondas causa o aquecimento e a evaporação da água, independente da condutividade do sólido. A penetração dessas microondas aumenta com a vaporização e difusão do gás para a superfície. Este processo é normalmente utilizado para secagem de produtos sensíveis a temperatura (pois a temperatura máxima deste processo deve ser de 50°C), secagens mais rápidas, secagem de produtos com grandes seções transversais e com grandes moldes de gesso, e para secagem de produtos com materiais coloidais, como gels, pigmentos e argilas.

3.6.2.2.4 Slurry drying:

Matérias-primas misturadas suportadas por um cinto metálico e filmes moldados são secados continuamente e relativamente rapidamente. Na secagem com o cinto metálico, o aquecimento é feito por condução através do cinto e pelo ar quente, que pode exceder 400°C. No caso do filme moldado, o filme fino não pode ser secado tão rapidamente, pois a secagem é unidirecional e a permeabilidade do líquido na fita é bem baixa. A concentração de líquido no ar no início da secagem deve ser relativamente alta e a temperatura máxima do líquido deve ser menor que o ponto de ebulição. Com um controle do fluxo de ar e da temperatura durante o processo, a taxa de secagem é maximizada e os gradientes de concentração são minimizados.

3.6.2.2.5 Supercritical drying and freeze drying:

Supercritical drying pode ser usada para minimizar o efeito das tensões superficiais do líquido durante a secagem. O produto é aquecido em uma autoclave até o líquido se tornar um fluido supercritical. A secagem ocorre durante a despressurização isotérmica. A freeze drying é usada para secar produtos onde a formação do líquido e o aquecimento do produto devem ser evitados.

3.6.2.2.6 Spray drying:

É relativamente eficiente comparada com a secagem convencional, pois o material está bem disperso, o caminho de difusão é menor e a maior área superficial contribui para a maior taxa de evaporação por unidade de massa do produto.

3.7 Fritas, vidrados e esmalte

3.7.1 Introdução:

Para a obtenção de propriedades superficiais na peça, além de um bom efeito estético, é necessário que a peça seja coberta com um vidrado. O vidrado, que também pode ser chamado de fritas, é uma mistura de óxidos, com um alto teor de silicatos. Essa mistura possui um alto ponto de fusão e é capaz de propiciar as propriedades mecânicas e químicas desejadas à superfície da peça.

Em tecnologia cerâmica, os termos fritas e vidrado são utilizados indistintamente para as misturas que geram cores ou tem efeito opaco após a queima. Os termos verniz e esmalte também são utilizados indistintamente para as misturas que após a queima ficam transparentes. Os esmaltes são aplicados sobre os vidrados para proteger a superfície, dar dureza e permitir que os efeitos obtidos com o vidrado possam ser vistos.

3.7.2 Composição:

Os vidrados são fundamentalmente similares aos vidros, mas contém mais componentes e tem temperaturas de fusão menores. Todos os vidrados contêm sílica, que funde a temperaturas próximas de 1700°C. Porém, quando misturados com certos tipos de óxidos, esta temperatura de fusão pode cair agressivamente. Isso se deve a modificação estrutural do vidro de sílica, isto é, a rede formada pelas moléculas de sílica são quebradas por esses óxidos, aumentando a mobilidade dos átomos, diminuindo a temperatura de fusão. A figura 72 ajuda a entender o que acontece na formação de um vidrado:

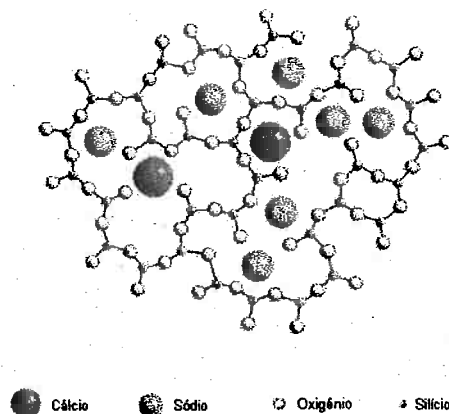


Figura 72: O que acontece na formação de um vidrado

Na realidade, não são os óxidos que quebram a rede de sílica, e sim, os cátions desse óxido. Os cátions presentes na estrutura amorfa podem ser divididos em três categorias:

- ✓ Formadores de rede: são os cátions que podem ficar no centro de um poliedro de coordenação, como o silício. São caracterizados por pequenos raios atômicos e alta energia de ligação (Maior que 80 kcal/mol).
- ✓ Modificadores de rede: são aqueles que podem ficar entre os espaços dos poliedros, são os cátions alcalinos. Possuem grande raio atômico e baixa energia de ligação (Menor que 60 kcal/mol).
- ✓ Intermediários: são aqueles que dependendo da composição da mistura podem atuar como formadores ou modificadores de rede.

Tabela 5: Formadores e modificadores de rede

Íon	Energia de ligação (kcal/mol)	Raio iônico (Å)	Número de Coordenação
Formadores			
B3+	119	0.20	3
P5+	118-88	0.34	4

Si ⁴⁺	106	0.41	4
Modificadores			
Mg ²⁺	37	0.65	6
Li ⁺	36	0.60	4
Ca ²⁺	32	0.99	8
Na ⁺	20	0.95	6
Ba ²⁺	33	1.35	8
K ⁺	113	1.33	9
Intermediários			
Be ²⁺	63	0.31	4
Al ³⁺	53-6	0.50	6
Ti ⁴⁺	73	0.68	6
Zr ⁴⁺	61	0.80	8

Outra diferença em relação aos vidros é a impossibilidade do uso de óxidos solúveis em água, visto que seu processamento leva água. Além disso, os vidrados também não podem ter materiais tóxicos.

3.7.2.1 Sílica - SiO₂

É o principal componente de todos os vidrados. Pode ser utilizado em diversos graus de pureza, inclusive na forma de silicatos, feldspatos e argilas.

Um alto teor de sílica gera um vidrado de alto ponto de fusão, bastante viscoso. Possui um baixo coeficiente de expansão térmica, boa resistência química e alta resistência mecânica.

3.7.2.2 Alumina - Al₂O₃

É um material anfótero, podendo se ligar tanto à sílica quanto aos óxidos alcalinos, desta forma atua como estabilizador da rede. Sua efetividade é muito afetada pela granulometria, quanto mais fino o particulado, mais ativa é a alumina.

Tem os seguintes efeitos: diminui a tendência de vitrificação e o coeficiente de expansão térmica, aumenta o ponto de fusão, a viscosidade, as resistências química e mecânica e a opacidade (quando em grandes teores).

A alumina é utilizada na forma de argilas, feldspatos ou alumina hidratada.

3.7.2.3 Borato - B_2O_3

Quando é introduzido em mistura com a sílica, abaixa seu ponto de fusão, solubiliza óxidos metálicos e diminui a viscosidade, melhorando o aspecto superficial. Segundo o teor presente pode reduzir (até 12 –16%) o coeficiente de expansão térmica, acima desse teor aumenta o coeficiente.

O uso de borato ou óxido de chumbo é essencial para conseguir um ponto de fusão mais baixo sem, contudo, prejudicar as propriedades químicas e mecânicas.

É utilizado na forma de bórax, ácido bórico ou em minerais (naturais ou sintéticos) que contenham boro.

3.7.2.4 Óxidos Alcalinos

Os óxidos alcalinos atuam como modificadores de rede, quebrando as ligações do silício com o oxigênio. Estas quebras geram um menor ponto de fusão e uma maior viscosidade.

O coeficiente de expansão térmica aumenta, enquanto a dureza diminui, a resistência mecânica diminui e no caso do sódio e do potássio a resistência ao ataque químico também diminui.

Os vidrados ricos em óxido de sódio são parcialmente solúveis em água. Se o teor for muito grande eles podem ficar totalmente solúveis.

Os óxidos alcalinos são adicionados na forma de carbonatos, nitratos, feldspatos e silicatos.

3.7.2.5 Óxido de Chumbo - PbO

O óxido de chumbo é um forte fundente. Também reduz a viscosidade e aumenta o índice de refração. Este aumento dá um brilho muito característico aos vidrados que contem este óxido.

Um alto teor de óxido de chumbo prejudica a resistência química e deixa o ambiente do forno tóxico, pois a pressão de vapor do chumbo é baixa.

Este óxido diminui o coeficiente de expansão térmica e favorece a coloração do vidrado.

É normalmente utilizado na forma de minerais de chumbo.

3.7.2.6 Óxido de Zinco - ZnO

Este óxido atua como fundente e diminui a viscosidade do vidrado.

Um excesso de óxido de zinco aumenta a devitrificação e torna o vidrado muito suscetível aos ataques químicos.

É adicionado na forma de óxido puro.

3.7.2.7 Outros Componentes

3.7.2.7.1 Opacificantes

São adicionados para aumentar a formação de partículas opacas.

Os mais utilizados são o óxido de titânio, o óxido de zircônia e o óxido de estanho. São utilizados na forma de minerais do elemento desejado.

3.7.2.7.2 Corantes

- Moleculares

Estes óxidos metálicos fornecem uma cor transparente e um ótimo acabamento superficial, mesmo que não possuam uma larga faixa de cores.

O óxido de ferro produz uma cor esverdeada em vidros sem chumbo e ricos em elementos alcalinos; marrom e vermelho em vidros de sílica e chumbo; e azul em vidros de sílica, chumbo e boro.

O óxido de cobalto sempre dá uma cor azul.

As tonalidades de marrom são obtidas com óxido de manganês na presença de sílica e chumbo, as tonalidades de violeta são obtidas com o mesmo óxido na presença de sílica e óxidos alcalinos.

O óxido de cobre gera cores vermelhas em ambientes redutores, em ambientes oxidantes gera cores azul-esverdeadas.

Tabela 6: Corantes Moleculares

Óxido	Cor que fornece
Ferro	Marrom, vermelho, azul, verde e rosa
Cromo	Verde, vermelho, marrom e laranja
Cobre	Verde, azul e vermelho
Cobalto	Azul
Manganês	Vermelho, violeta, rosa e preto
Níquel	Marrom, amarelo, verde, violeta, vermelho e azul
Antimônio	Amarelo e cinza
Vanádio	Verde, amarelo e azul turquesa
Selênio	Vermelho
Cádmio	Amarelo

- Coloidais

Os pigmentos coloidais seguem a tabela 7:

Tabela 7: Propriedades dos pigmentos coloidais.

COLOUR	SERIES	% OF USE	FAVOURABLE ELEMENTS	BASE	INCOMPAT. ELEMENTS	FIELD OF THERMIC STABIL. (°C)	STABILITY	
							OKCATIVE ATMOSP.	REDUCING ATMOSP.
YELLOW	lemon-orange	Pb-Sb	5-8	lead		<1050	good	very bad
	pale-yellow	Zr-V	2-8	high visc.	B-Pb	<1350	good	good
	lemon	Zr-Si-Pr (Fe)	1-5	any	Pb	<1350	good	good
	lemon	Sn-V (Ti)	1-5	low visc.		<1300	good	very bad
	lemon	Ti-Sb-Ni	1-5	nanium		<1300	good	very bad
ORANGE	orange	Pb-Sb (Fe-Ca-Zn)				1030-1050		
	beige-brown	Ti-Sb-Cr	2-5	nanium		<1300	good	very bad
RED	salmon	Zr-Si-Fe	2-5	any		<1350	good	good
	brick	Al-Fe	5-10	lead		<900	good	very bad
	brown-red	Fe-Cr-Zn	2-5	any		<1400	good	good
	dark	Fe-Cr-Zn-Mn	2-5	any		<1400	good	good
	brown-savana	Fe-Cr-Zn-Al	2-5	any		<1400	good	good
BROWN	pink-carm red	Si-Ca-Cr	5-15	any		<1400	good	good
	pink	Mn-Al		calcareous		<1300	good	very bad
	salmon	Cr-Al-Zn	3-8	alum. zinc	Nb-Sb-Pb-Zn	<1400	good	good
	light pink	Al-Mn-Mn	2-6	aluminous	B-Ca-Pb-Sn	<1400	good	good
	dark salmon	Zr-Si-Fe	2-5	any	B-Pb-Zn	<1350	good	good
VIOLET		Cr-Sn			Zn			
	Sèvres	Co-Si	1-3	any	Sn-Zn	<1400	good	good
SKY-BLUE BL. JE	blue-pale blue	Al-Zn-Co				<1300		
	blue-pale blue	Al-Co	1-3	aluminous		<1350	good	good
	turquoise	Zr-Si-V	2-5	any		<1300	good	good
	light	Si-Ca-Cn	2-5	any		<1300	good	good
	var. with the kind of glass	Cr			Sn-Sb-Mg-Zn-B			
GREEN	var. with the kind of glass	Cr-Ca-Zr				<1200		
	var. with the kind of glass	Cr-Co-(Al-Zn-Sb)	1-5	any	Sn-Zn	<1300	good	very bad
	var. with the kind of glass	Si-Zr-V	2-5	any		<1300	good	good
	light	Si-Sb	1-5	any		<2400	good	good
	grey-slate grey	Co-Ni-(Zr-Sn)	1-5	any		<1400	good	good
GREY	grey-slate grey	Cr-Fe	1-5	any		<1350	good	very bad
		Co-Fe(Mn-Ni-Cr-Si)	1-5	any		<1350	good	very bad
BLACK								

3.7.2.7.3 Outros aditivos

Aqui se enquadram todas as outras substâncias utilizadas no preparo dos vidrados e em sua aplicação:

- ✓ Ligantes (CMC, metil-celulose, polissacarídeos, resinas etc.);
- ✓ Defloculantes;
- ✓ Estabilizantes;
- ✓ Aditivos tixotrópicos;

- ✓ Preservantes.

3.7.3 Propriedades:

3.7.3.1 Viscosidade

Esta propriedade influencia muitos fenômenos durante a queima, tais como a fusão e velocidade de difusão, interações químicas entre os componentes, homogeneidade da mistura fundida e os processos de cristalização. Todos estes fenômenos são determinantes na qualidade final da superfície do produto.

Os vidrados têm uma alta viscosidade, principalmente para impedir que ocorra a devitrificação.

A viscosidade varia com a composição da mistura. Os óxidos formadores de rede aumentam a viscosidade. Os modificadores, principalmente os alcalinos, diminuem a viscosidade.

3.7.3.2 Tensão Superficial

Quando a tensão superficial é muito alta, ocorre a tendência das partículas, ao fundirem, formarem gotas. Isto pode ser um efeito desejado para certas aplicações estéticas, porém é mais normal ocorrer como problema. Pois, se o vidrado forma gotas ao invés de molhar a superfície da peça, haverá regiões não molhadas, que representam defeitos.

Uma boa molhabilidade, tensão superficial ideal, garante a adesão do vidrado ao biscoito. Pois, se a superfície esta totalmente recoberta por vidrado, ao ocorrerem as reações que dão resistência mecânica ao biscoito, as reações também ocorrerão com o vidrado garantindo a adesão.

Em alguns casos, é desejada uma tensão superficial acima daquela que seria ideal. Isto é compensado com uma aplicação de uma camada maior de vidrado. Esta situação pode ocorrer se o biscoito liberar gases a alta temperatura. Para evitar a formação de bolhas no vidrado, coloca-se um vidrado de maior tensão superficial e os gases ficam aprisionados na peça.

3.7.3.3 Dureza

É uma propriedade importante sobretudo para pisos cerâmicos, que devem suportar o risco e a abrasão. A dureza pode ser medida e expressa de diversas maneiras, resistência ao risco, resistência à abrasão e resistência à penetração.

A dureza aumenta com o aumento da temperatura de queima e é influenciada pela composição do vidrado. Uma composição com cátions de raio iônico menor gera uma dureza maior, o inverso também é válido.

3.7.3.4 Elasticidade

É expressa pelo módulo de Young (E). Pode ser estimada, de forma muito limitada, pela fórmula da mistura.

O módulo dos vidrados depende fortemente da espessura da camada depositada. Quanto menor a camada, maior será seu módulo.

3.7.3.5 Expansão Térmica

Os valores de coeficiente de expansão térmica são, em sua maioria, determinados experimentalmente em um dilatômetro, nos intervalos de temperatura desejados.

Quanto menores forem as forças de ligação menor é o ponto de fusão e maior é o coeficiente de expansão térmica. Isso quer dizer que os formadores de rede tendem a diminuir o coeficiente, enquanto os modificadores tendem a aumentar o coeficiente de expansão térmica.

Não existe um valor absoluto de coeficiente de expansão que seja ótimo. O que deve ocorrer é que o vidrado tenha o mesmo coeficiente de expansão que o biscoito. Desta forma, são evitados muitos defeitos decorrentes de tensões residuais térmicas.

3.7.3.6 Fusibilidade

A fusibilidade pode ser estimada pela regra da mistura. Outra fonte de informação para a estimativa são os diagramas de fase. Contudo, devido à complexidade das misturas são apenas estimativas.

Os maiores esforços quanto à fusibilidade são para diminuir o ponto de fusão, o que acarreta uma grande economia de combustível. Contudo, as variações mais sensíveis de diminuição do ponto de fusão geram graves problemas, como alto coeficiente de expansão térmica e baixa resistência ao ataque químico.

3.7.3.7 Propriedades Ópticas e Cores

Em um vidro, a característica mais importante é o índice de refração. É ele que determina o brilho, ou a opacidade de uma peça cerâmica. A opacidade não deve ser considerada um defeito, pois pode ser importante para que se atinja certos efeitos estéticos.

A opacidade é resultado de uma dispersão de partículas sólidas e bolhas no vidro. Quanto maior a diferença entre os índices de refração do material disperso e do vidro maior será a opacidade.

A outra propriedade óptica importante é a coloração. A cor é o resultado de diversos efeitos, da cor da luz incidente, da absorção de cor pelo vidro, da reflexão de cor pelo vidro e se a peça for transparente ou translúcida da refração da luz.

Desta forma, um corpo que absorve todas as ondas no comprimento do espectro visível (380 – 800nm) é visto como negro. Outro corpo que não absorva nada nesta faixa será branco se opaco, ou incolor se transparente.

Os agentes corantes podem estar dissolvidos no vidro (coloração molecular) ou finamente dispersos na forma de partículas (coloração coloidal).

Os agentes de coloração molecular são diversos óxidos de metais de transição, como: vanádio, ferro, cobre, manganês, cobalto, níquel etc.

Os agentes de coloração coloidal são minerais obtidos pela calcinação de misturas de óxidos e metais a altas temperaturas (800-1400°C).

3.7.4 Formação:

3.7.4.1 Vidrado:

Os diagramas da figura 73 mostram as etapas de reações que se processam num vidrado fritado simples para cerâmica branca; são reações semelhantes à fusão do vidro, excetuando a reação com o corpo cerâmico. Na primeira etapa, as partículas do vidrado coalescem e reduzem o volume dos poros. A etapa seguinte é a formação de uma fase vítrea contínua, com o aprisionamento das bolhas deixadas nos poros e a decomposição dos carbonatos e da argila. As bolhas se deslocam à superfície e arrebentam, onde formam poros (pits), os quais logo se fecham. As forças que trazem as bolhas à superfície não são forças de gravidade, como é o caso da refinação de vidro, porém são forças de tensão superficial tentando fazer a área da superfície livre atingir um mínimo.

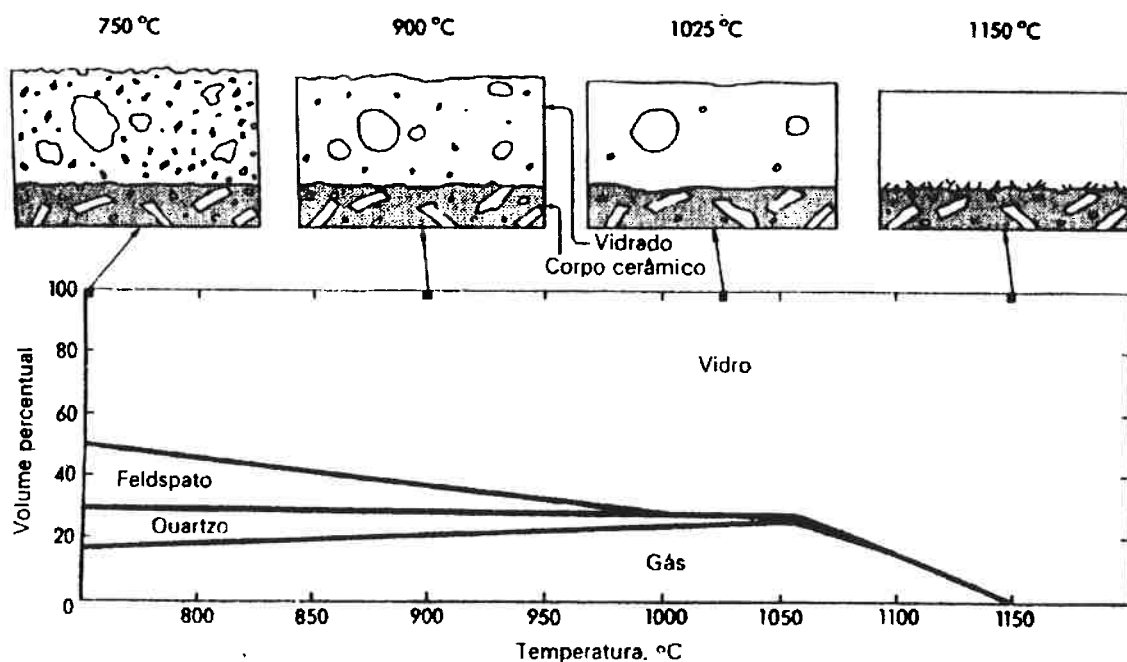


Figura 73: Etapas de reação num vidrado simples para cerâmica branca

A reação entre o vidrado e o corpo cerâmico é importante porque forma uma camada intermediária com as propriedades do corpo cerâmico e as do próprio vidrado. Essa camada frequentemente contém agulhas de mulita que se desenvolvem no vidrado a partir do corpo cerâmico, servindo como âncoras. A zona intermediária é mais

desenvolvida em casos onde corpo e vidrado são queimados juntos (monoqueima), uma vez que a interação pode ser mais completa.

Este tipo de interação está sendo estudado por meio de exames ópticos de finas secções transversais dessas camadas. Alguns exemplos são mostrados na figura 74. Em (a), é mostrada a variação do índice de refração de acordo com a distância da borda do vidrado. Pode-se observar que há realmente reações entre o vidrado e o corpo cerâmico. Em (b) e (c), é mostrado a entrada de átomos de chumbo e sódio, respectivamente, do vidrado para o corpo cerâmico. Com isso, fica claro que há reação entre as partes, o que traz maior estabilidade para essa junção.

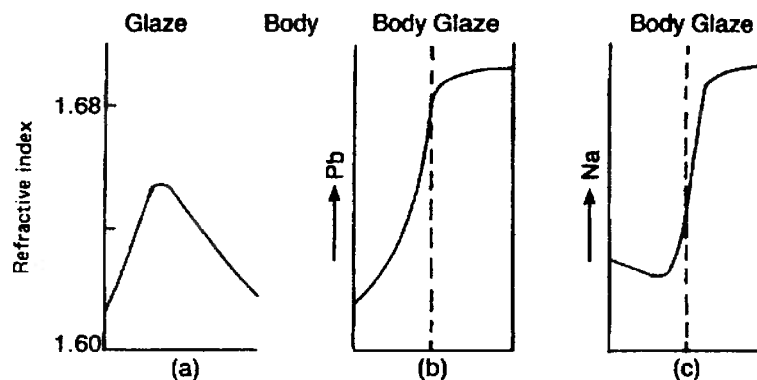


Figura 74: Variações observadas na espessura de um vidrado

3.7.4.2 Fritas:

As fritas são um tipo de vidrado obtido pelo rápido resfriamento de uma massa fundida. Esta massa fundida ao cair em um recipiente com água, faz um barulho semelhante à fritura, da onde vem o nome frita.

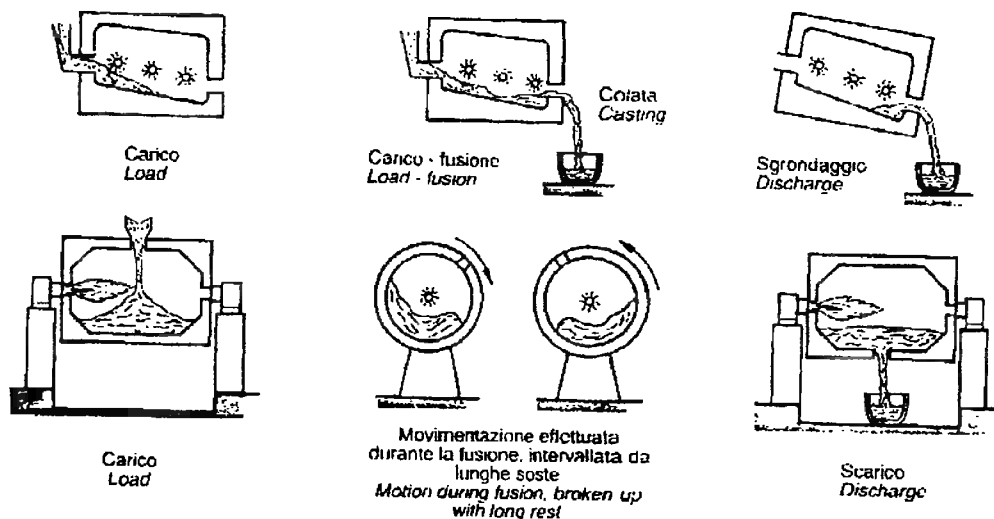


Figura 75: Produção de Frita. Acima um método contínuo, abaixo um método em batelada

Este método de preparação da frita, mostrada na figura 75, é utilizado para produzir vidrados com elementos solúveis em água. Já que na fusão, estes elementos se combinam com outros e não estão livres para se solubilizar na água. Em outros casos os elementos só têm efetividade como vidrado se forem primeiro solubilizados em uma frita, tal é o caso do cádmio e do selênio.

De acordo com a composição da frita é possível ter uma larga faixa de fusão, o que melhora as propriedades de fusibilidade e molhamento.

Devido ao rápido resfriamento, a frita sofre um choque térmico e estoura em pequenos pedaços, muito friáveis. Estas partículas são moídas, prepara-se a barbotina e então é feita a aplicação.

3.7.4.3 Vernizes:

Os vernizes são um tipo de vidrado, normalmente, transparente. São normalmente utilizados para proteger as camadas estéticas inferiores. Desta forma, possuem composição que dá uma boa molhabilidade e dureza superficial.

Outro efeito que pode ser dado com o verniz é utilizar uma camada com alto índice de refração para que o produto final apresente brilho. O oposto também pode ser feito, pode ser utilizado um verniz opaco para dar a impressão de névoa, ou perolizar a superfície.

3.7.4.4 Silk-Screen:

Atualmente, esta é a forma utilizada para decorar as peças. É uma forma barata de produzir várias peças iguais com uma alta produtividade.

Para a aplicação das cores via silk-screen, é necessário que haja uma matriz com o desenho. Esta matriz é uma peneira fina, onde uma resina tampa os poros onde não se deseja a aplicação. Olhando para a matriz o que se vê é o negativo do desenho.

Para a aplicação, coloca-se a matriz sobre a peça. Despeja-se barbotina na matriz e uma espátula força a passagem da barbotina nos lugares determinados.

Para a aplicação deste método em peças a verde é necessário que elas tenham boa resistência à flexão.

A “tinta” para a aplicação são as barbotinas de vidrado.

Em uma esteira pode haver mais de uma aplicação de silk – screen, desta forma não são obtidas apenas as cores aplicadas, mas também a composição destas. Porém, deve-se tomar cuidado. Pois não estamos misturando tintas e sim materiais que serão fundidos. Logo, é possível que com a aplicação de amarelo e azul não se obtenha verde, mas uma outra cor, resultante de uma reação química.

3.7.5 Defeitos:

Trincamento: ocorre quando o vidrado é muito fluido e pouco resistente. Durante a queima, ele pode escoar para a porosidade presente no biscoito e gerar regiões de diferentes espessuras e resistências. Desta forma existem tensões residuais, fortes o suficiente para trincar o vidrado caso seja aplicada uma pequena força na superfície. Uma forma de aplicar esta força é na aplicação da peça, outra é no resfriamento da peça e há outra ainda, após a colocação da peça, ocorre a absorção de umidade que gera uma certa expansão na peça, esta expansão é suficiente para quebrar o vidrado.

Escamação: ocorre quando o vidrado tem um coeficiente de expansão menor que o do biscoito, de forma que no resfriamento o vidrado esteja em forte compressão residual. A compressão pode ser tão forte que o vidrado trinca na forma de escamas, arrancando pedaços do biscoito. Este defeito é mais raro que o trincamento, pois a força de compressão é cerca de 10 vezes mais forte que a de tração. Um caso particular e extremo deste defeito é o descolamento total do vidrado, sem trincar. Isto ocorre quando além da falta de ajuste entre os coeficientes de expansão térmica, também existe uma acentuada falta de aderência.

Trincamento retardado: mesmo o vidrado bem ajustado pode mostrar gretamento após exposição à umidade (por um período grande de tempo). Isso é causado por uma reidratação parcial do corpo cerâmico, o qual provoca uma ligeira dilatação e conseqüente aumento de tração no vidrado. Esse efeito é mais pronunciado em corpos porosos, e não é encontrado no caso de porcelanas. O ponto c na figura 4 mostra a tensão após o corpo de prova ter sido exposto à umidade por algum tempo. Se o vidrado não sofresse elevada compressão inicialmente, teria ocorrido o gretamento.

Retração de vidrado: defeito mais comumente encontrado por iniciantes é a retração do vidrado. Isso é causado pelo trincamento da camada quando o vidrado seca, devido a uma retração muito grande ou a uma aderência inadequada ao corpo. Na queima, o vidrado geralmente retrai da trinca para revelar áreas não-esmaltadas de biscoitos. Esse defeito é evitado mantendo-se um biscoito livre de poeira ou óleo, usando-se menos argila, moendo menos, ou adicionando algum adesivo ou goma.

3.8 Queima:

3.8.1 Sinterização:

A densificação de partículas cerâmicas compactadas é tecnicamente chamada de sinterização. Sinterização é essencialmente a remoção de poros entre as partículas, acompanhado de encolhimento, combinado com formação e crescimento de ligações entre partículas adjacentes. Para que ocorra a sinterização, os dois critérios a seguir devem ser cumpridos:

- Deve-se ter um mecanismo para o transporte de material;

- Deve-se ter uma fonte de energia para ativar e sustentar o transporte de material.

Os mecanismos primários para o transporte de material são a difusão e o escoamento viscoso. O calor é a fonte primária de energia, junto com gradientes de energia devido ao contato partícula-partícula e a tensão superficial.

3.8.1.1 Estágios de sinterização:

A sinterização é normalmente dividida em estágios de acordo com a sequência de mudanças físicas que ocorrem como a formação da ligação entre as partículas e o desaparecimento dos poros.

Os estágios e principais alterações físicas estão listados na tabela 8:

Tabela 8: Estágios de sinterização e principais alterações físicas.

1º estágio	-	Rearranjo das partículas
	-	Formação do pescoço
2º estágio	-	Crescimento do pescoço
	-	Crescimento do grão
	-	Encolhimento alto
	-	Poros contínuos
3º estágio	-	Crescimento de muitos grãos
	-	Poros descontínuos
	-	Ligação entre grãos e poros é eliminada

A fase inicial envolve o rearranjo das partículas e inicial formação de um pescoço no ponto de contato entre as partículas. O rearranjo consiste numa leve movimentação ou rotação de partículas adjacentes a fim de aumentar o número de pontos de contato. As ligações ocorrem nos pontos de contato onde o transporte de material pode acontecer e onde a energia de superfície é alta. Essas alterações do primeiro estágio podem estar ilustradas na figura 76:

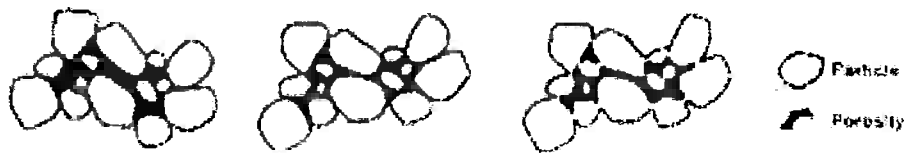


Figura 76: Alterações na primeira fase de sinterização.

A formação do pescoço nos pontos de contato pode ser observada nesta micrografia da figura 77:

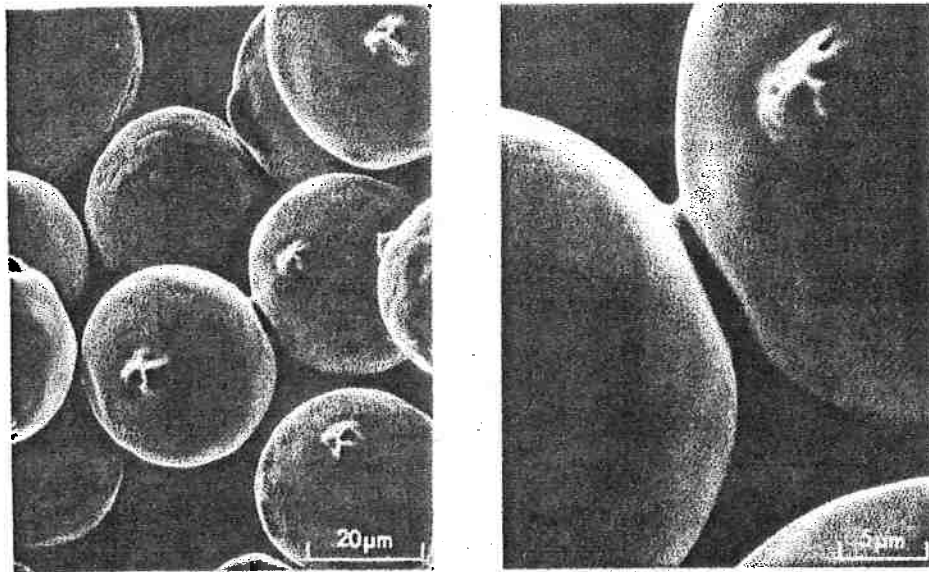


Figura 77: Micrografia mostrando a formação do pescoço em detalhes.

O segundo estágio de sinterização é chamado de intermediário. As mudanças físicas que ocorrem nesse estágio são ilustradas na figura 78:



Figura 78: Alterações na segunda fase de sinterização.

O tamanho dos pescoços entre as partículas cresce, como mostra a figura 79:

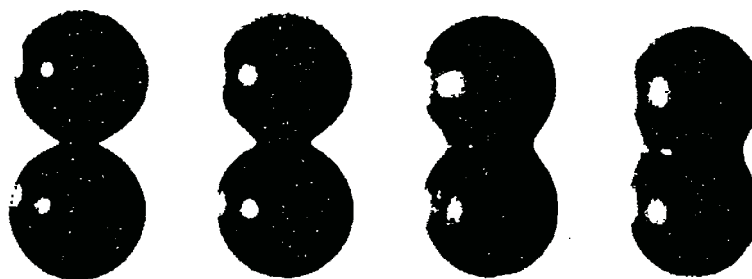


Figura 79: Seqüência de imagens que representa a formação do pescoço na sinterização.

A porosidade diminui e os centros das partículas originais se aproximam. Isso é resultado do encolhimento equivalente a diminuição da porosidade. As ligações entre os grãos começam a se mover e as partículas (agora chamadas de grãos) começam a crescer enquanto que as adjacentes são consumidas. Isso permite alterações geométricas que são necessárias para a acomodação do crescimento do pescoço e remoção da porosidade. Este estágio permanece até que os poros fiquem isolados. Vale ressaltar que a maior parte do encolhimento existente na sinterização ocorre neste estágio.

Na terceira fase da sinterização, a porosidade é removida por difusão de lacunas ao longo do contorno de grão. Logo, se a velocidade de crescimento do grão for muito rápida, isto é, se o contorno de grão se movimentar muito rapidamente, o poro pode ficar preso dentro do grão. Isso mostra que essa velocidade de crescimento de grão deve ser controlada. A figura 80 ilustra as alterações físicas deste estágio:



Figura 80: Alterações na terceira fase de sinterização.

O crescimento de grão é controlado pela energia de superfície. As forças da natureza agem de forma a minimizar a área superficial, minimizando a energia livre de superfície. Esta é a razão pela qual a água, quando derramada em mercúrio, fica em formato esférico. Esta mesma relação de energia existe no sólido durante a sinterização.

Os contornos de grão tentam se arrumar de forma a terem o menor raio de curvatura, ou seja, de forma a ficarem retos. Porém, outra regra da natureza também deve ser respeitada, a tensão superficial. No encontro de três grãos do mesmo material, como é o caso, os ângulos de 120° devem ser respeitados. Isso leva a uma única saída, o crescimento dos grãos grandes em favor do desaparecimento dos grãos menores.

O formato final dos grãos que traria melhor encaixe dos grãos e menor energia livre de superfície é ilustrado na figura 81. A forma é chamada de ortocaidecaedro.

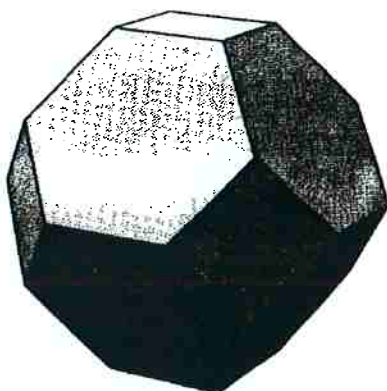


Figura 81: Formato dos grãos que traria melhor encaixe a estrutura.

A forma tem seis faces quadradas, oito hexagonais com 24 vértices, cada qual tendo dois ângulos de 120° e um de 90° . Porém, este é um formato ideal e, no mundo real, os grãos não têm exatamente este formato. Vejam na figura 82 como este formato é muito mais compacto do que as esferas:

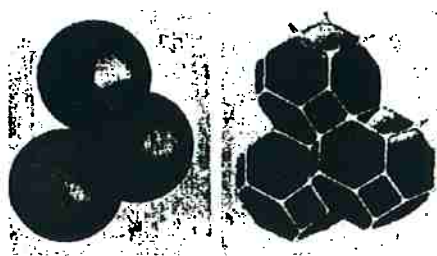


Figura 82: Comparação entre o empacotamento de esferas e de ortocaidecaedros.

3.8.1.2 Mecanismos de sinterização:

A sinterização pode ocorrer por uma variedade de mecanismos, como mostra a tabela 9. Cada mecanismo pode trabalhar sozinho ou em combinação com outro para que aconteça a densificação.

Tabela 9: Mecanismos de transporte de material na sinterização.

Tipo de sinterização	Mecanismo de transporte de material	Controle
Fase vapor	Evaporação – condensação	Diferenças de pressão de vapor
Estado sólido	Difusão	Diferenças de energia livre ou potencial químico
Fase líquida	Escoamento viscoso Difusão	Pressão de capilaridade, tensão superficial
Líquido reativo	Escoamento viscoso Solução - precipitação	Pressão de capilaridade, tensão superficial

3.8.1.2.1 Fase vapor:

A sinterização com fase vapor é importante somente em poucos sistemas de materiais e será discutida brevemente. A energia que controla este tipo de sinterização é a diferença de pressões de vapor como função da curvatura da superfície. Como ilustrado na figura 83, o material é transportado da superfície das partículas, que tem um raio de curvatura positivo e relativamente alta pressão de vapor, para a região entre as partículas, que tem um raio de curvatura negativo e pressão de vapor baixo. Quanto menor a partícula, maior o raio de curvatura e maior a força para o transporte por fase vapor.

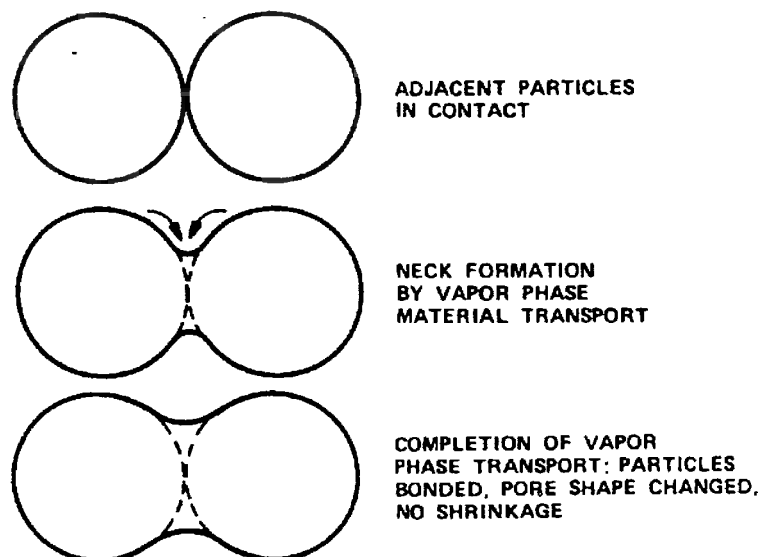


Figura 83: Transporte de material da superfície para a região do pescoço.

Este tipo de transporte de material muda a forma dos poros e forma a ligação entre as partículas adjacentes, aumentando a resistência do material e diminuindo a permeabilidade. Porém, esta sinterização não traz encolhimento e não traz densificação. Ele deve ser acompanhado de outros mecanismos para trazer transporte para todo o volume do material e para transportar os poros para a superfície externa.

3.8.1.2.2 Estado sólido:

A sinterização no estado sólido envolve transporte de material por difusão no volume, como mostra a figura 84:

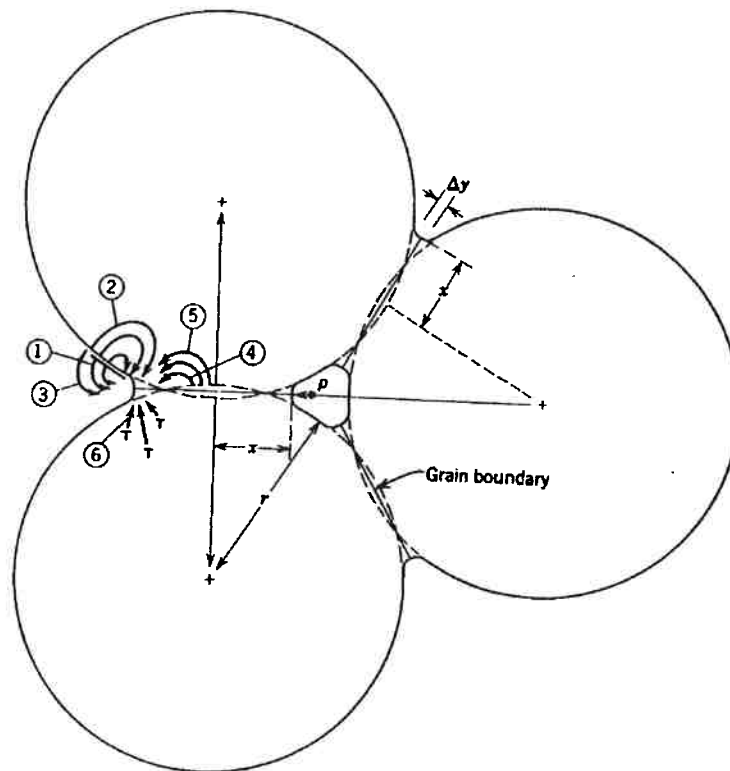


Figura 84: Transporte de material na sinterização no estado sólido.

A tabela 10 explica a origem da difusão e o caminho dela para o pescoço. Vale ressaltar que o mecanismo 3 diz respeito a sinterização de fase vapor.

Tabela 10: Origem da difusão e caminho par o pescoço.

Número do mecanismo	Origem	Caminho
1	Superfície	Difusão pela superfície
2	Superfície	Difusão pelo interior do grão
3	Superfície	Fase vapor (Difusão pela superfície)
4	Contorno de grão	Difusão pelo contorno de grão
5	Contorno de grão	Difusão pelo interior do grão
6	Discordâncias	Difusão pelo interior do grão

A difusão pela superfície não resulta em encolhimento, enquanto que os outros tipos de difusão resultam em encolhimento.

A energia que controla este tipo de sinterização é a diferença de energia livre ou potencial químico entre as superfícies livres das partículas e os pontos de contato entre partículas adjacentes. Neste tipo de sinterização, o tamanho das partículas tem um fundamental efeito sobre a taxa de sinterização. Quanto menor as partículas, maior a taxa. A temperatura também tem seu efeito devido a relação exponencial entre a temperatura e o coeficiente de difusão. A figura 85 apresenta gráficos de encolhimento por tempo, pra várias temperaturas, que ilustram o efeito da temperatura sobre este tipo de sinterização.

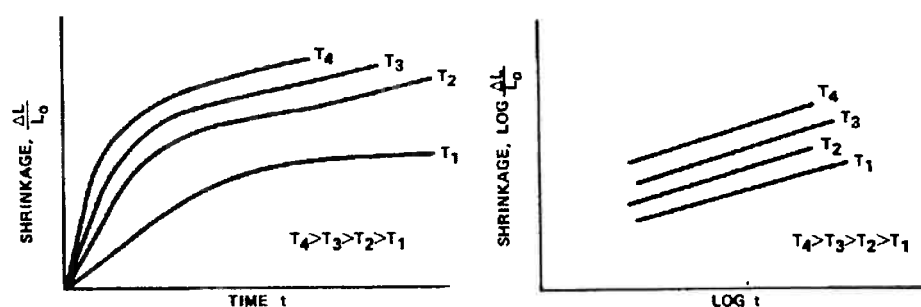


Figura 85: Gráficos de encolhimento por tempo.

Algumas outras características que são importantes para a sinterização são a uniformidade da compactação das partículas, a forma das partículas e a distribuição do tamanho das partículas. Se a compactação das partículas não for uniforme, é muito difícil de se eliminar a porosidade durante a sinterização. Se houver concentração de partículas alongadas ou chatas, pontes podem ser formadas, produzindo grandes e irregulares poros que são muito difíceis de se remover durante a sinterização. Se as partículas forem todas do mesmo tamanho, a compactação não é eficiente, formando grandes poros e uma alta porcentagem de porosidade, que levará a um grande encolhimento e a permanência de porosidade.

Outro ponto que deve ter uma atenção na sinterização no estado sólido é o exagerado crescimento de grão. Esse rápido crescimento resulta em aprisionamento de porosidade dentro do grão e isso não é fácil de ser removido após a sinterização. Uma solução é a adição de uma pequena porcentagem de um outro material, que diminuirá a taxa de movimentação do contorno, permitindo que a porosidade seja eliminada.

3.8.1.2.3 Fase líquida:

A sinterização com fase líquida envolve a presença de um líquido viscoso na temperatura de sinterização e é o mecanismo de densificação da maioria dos silicatos. Existem três fatores que controlam a taxa de sinterização:

- ✓ O tamanho das partículas;
- ✓ A viscosidade do líquido;
- ✓ A tensão superficial.

A viscosidade e a tensão superficial são fortemente afetadas pela composição e temperaturas.

A sinterização ocorre quando o líquido molha as partículas sólidas na temperatura de sinterização. O líquido nos estreitos canais entre as partículas resulta numa pressão de capilaridade substancial, que ajuda na densificação de várias maneiras: rearranjando as partículas para obtenção de um melhor empacotamento, aumentando a pressão de contato entre as partículas, que aumentam a taxa de transferência de material por dissolução/precipitação, por arraste e por deformação plástica, por transporte de vapor e por crescimento de grão.

Partículas menores resultam em maiores pressões de capilaridade e também tem maior energia superficial devido ao menor raio de curvatura. A taxa de sinterização também é fortemente afetada pela temperatura. Para a maioria das composições, um pequeno aumento na temperatura, resulta num aumento da quantidade de líquido presente. Em alguns casos, isso pode ser benéfico, por aumentar a taxa de sinterização, mas em outros pode ser prejudicial, por causar excessivo crescimento de grão ou por causar deformações.

3.8.1.2.4 Líquido reativo:

A sinterização por líquido reativo é também chamada de sinterização por líquido transiente. Um líquido está presente durante a sinterização para promover os mesmos tipos de densificação discutidos na sinterização com fase líquida, mas o líquido também muda de composição ou desaparece como progresso do processo de sinterização ou depois disso completado. Desde que a fase líquida seja consumida na reação, o material

resultante pode ter propriedades extremamente boas a altas temperaturas e em alguns casos pode até ser utilizado na temperatura de sinterização.

Uma forma de encontrar o líquido reativo da sinterização é selecionar as matérias-primas e os aditivos que apresentem uma série de combinações ou reações químicas antes do componente final ser formado, onde um ou mais componentes intermediários sejam líquidos e o final sólido. Outra forma é usar matérias-primas que formarão soluções sólidas no equilíbrio, mas passarão por uma fase líquida antes do equilíbrio ser alcançado. Uma terceira opção é resfriar para escoar um vidro nas ligações dos grãos, e, depois, fazer um tratamento térmico para cristalizar o vidro.

3.8.1.3 Controles da sinterização:

Muitos fatores ao lado da composição, tamanho de partícula, temperatura e tempo devem ser controlados. Esses fatores, incluindo atmosfera, ciclos tempo temperatura, projeto do forno, material de construção do forno e elementos aquecedores, disposição dos corpos a serem sinterizados e todos os passos de compactação, são importantes para a sinterização. Alguns deles serão discutidos a seguir.

3.8.1.3.1 Atmosfera:

A atmosfera (composição do gás) no forno pode ter efeitos sobre a sinterização, devido a sua interação com o material em processo. De maneira geral, a atmosfera de sinterização exerce basicamente as seguintes funções:

- ✓ Evitar ou minimizar as reações químicas do sinterizante, as quais podem inibir ou interferir no processo. Por exemplo, evitar a oxidação.
- ✓ Limpar e purificar o sinterizante de impurezas, não só aquelas adsorvidas na superfície como também filmes óxidos e elementos, incluso no volume, que podem difundir para a superfície e conseqüentemente evaporar. A limpeza da superfície é uma maneira muito eficaz de aumentar a força motora da sinterização.

A maioria das atmosferas empregadas nos processos de sinterização tem capacidade de reduzir camadas de óxidos superficiais do material sinterizante e também evitar a formação de novos óxidos durante o processo de sinterização.

Algumas das atmosferas utilizadas estão descritas na tabela 11 com suas características:

Tabela 11: Exemplos de atmosferas utilizadas na sinterização.

Atmosfera	Características
Hidrogênio	- Altamente redutor de óxidos metálicos - Muito inflamável - Ótimo condutor de calor - Remove facilmente impurezas de oxigênio e vapor d'água
Nitrogênio	- Não redutor de óxidos - Reage com um certo número de elementos - Pode formar soluções de nitrogênio alterando as propriedades do material sinterizado
Mistura de hidrogênio e nitrogênio	- Pode ser produzida pela dissociação da amônia - Tem propriedades semelhantes a das duas anteriormente descritas
Gases de hidrocarbono reformados (exogás ou endogás)	- Baixo custo de produção - Formado pela reação de gás combustível com ar nas devidas proporções - Pode ser exotérmico ou endotérmico
Argônio / Hélio	- Gases inertes
Vácuo	

3.8.1.3.2 Ciclos tempo temperatura:

Estes ciclos se referem a taxa de aquecimento, pico de temperatura, tempo no pico de temperatura e taxa de resfriamento. O tempo nas temperaturas elevadas tem influência na densificação total e no grau de crescimento do grão. A taxa de resfriamento afeta a quantidade de vidro residual na microestrutura e podem influenciar na resistência e tenacidade do material. Finalmente, as taxas de aquecimento e resfriamento podem afetar a integridade mecânica das partes a ser sinterizadas. Se essas taxas forem muito

altas, fraturas podem ocorrer devido a choques térmicos ou a evaporação muito rápida de aditivos.

3.8.1.3.3 Projeto do forno:

Um projeto de forno adequado é uma das partes mais críticas da sinterização. As chaves desse negócio incluem a temperatura de topo do forno, o controle da temperatura, a uniformidade da temperatura e o controle da atmosfera. Alguns materiais requerem controle de 10°C. Crescimento excessivo de grãos, deformação ou mudanças na composição podem ocorrer se a temperatura do forno desviar do esperado. Densificação incompleta pode ocorrer se o forno não alcançar a temperatura esperada. Temperaturas não uniformes podem resultar em densificação incompleta em partes da cerâmica e overfiring em outras, além de poder existir encolhimentos diferentes ao longo do corpo.

A figura 86 mostra um forno simples com aquecimento por resistências. Ele consiste em uma câmara de tijolos refratários cobertos com mantas refratárias. O elemento de aquecimento pode ser horizontal ou vertical. Este aquecimento pode ser ainda por combustão de gás natural. A atmosfera é normalmente ar ou gases de combustão reformados.

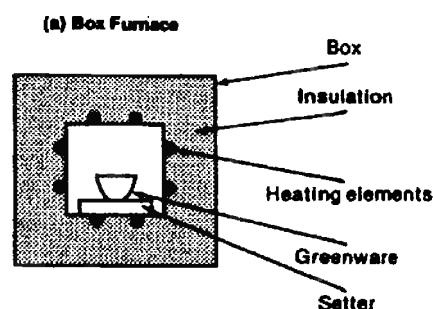


Figura 86: Esquema de um forno de resistências.

Algumas vezes é necessário ter-se uma atmosfera controlada, mas isso é bem difícil nesse tipo de forno. Uma opção é colocar o que se quer sinterizar em um recipiente fechado dentro do forno. Uma outra opção é usar um forno tubo, como mostra a figura 87. Este forno consiste num tubo de cerâmica impermeável inserido dentro de um forno

box. As extremidades do tubo se estendem através das paredes do frono e são resfriadas o bastante para serem seladas e manipuladas com gases selecionados.

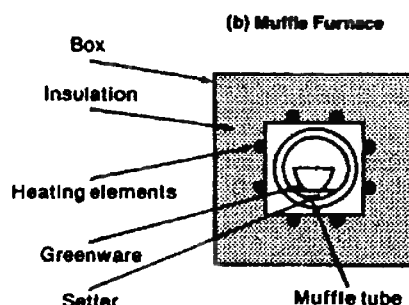


Figura 87: Esquema de um forno do tipo tubo.

Fornos contínuos são normalmente mais usados para a produção de cerâmicas. Os elementos desse tipo de forno estão demonstrados na figura 88. São eles um longo forno refratário, porções do forno com diferentes aquecimentos e temperaturas, e um sistema de conversores que move os corpos cerâmicos dentro do forno. Esses fornos podem ser aquecidos por combustão ou por resistências elétricas e operam com ar atmosférico ou atmosfera controlada.

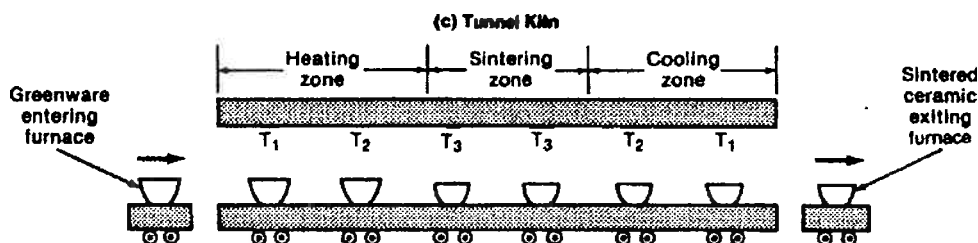


Figura 88: Esquema de um forno contínuo.

Existem muitos outros projetos de fornos, cada qual com suas características específicas para a obtenção de propriedades específicas. A figura 89 mostra um forno de parede fria. Ele pode operar em temperaturas maiores que 2000°C, com atmosferas relativamente puras e pressões maiores que a atmosférica. O forno é envolvido por um recipiente de metal, como uma autoclave, e tem tubos de resfriamento com água externamente. No seu interior, normalmente há uma camada de isolantes térmicos e ele é aquecido por resistências elétricas.

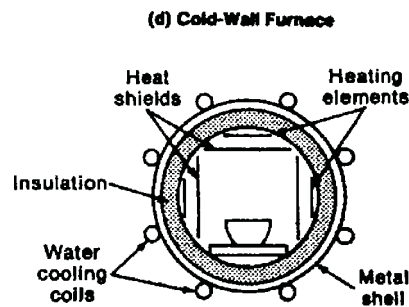


Figura 89: Esquema de um forno de parede fria.

A figura 90 ilustra um forno de indução. Os elementos desse forno são espiras de cobre resfriadas com água e um susceptor de semicondutor separados por isolantes elétricos e térmicos. Um campo de alta frequência é aplicado na espira. Isso produz um campo magnético que induz uma corrente elétrica no susceptor, resultando numa produção de calor do susceptor por efeito Joule.

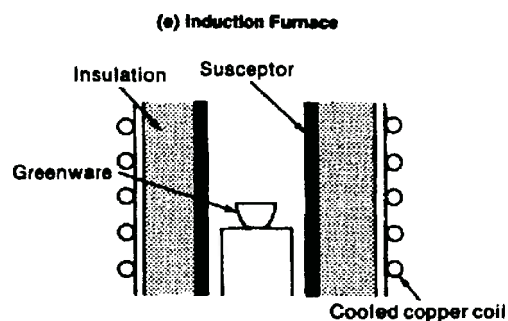


Figura 90: esquema de um forno de indução.

4 Softwares utilizados:

Os softwares utilizados neste trabalho têm uma grande importância para o resultado final. Então, serão discutidas algumas palavras sobre dois softwares que foram cruciais para a execução desse trabalho.

4.1 Macromedia® Flash® 4.0:

O Flash 4.0 é um software desenvolvido pela Macromedia para se fazer desenhos e animações no ambiente da internet. Ele está um pouco ultrapassado, visto que já existe uma nova versão, o Flash 5.0. Porém, a disponibilidade legal dos softwares levou ao uso do Macromedia Flash 4.0.

O Flash 4.0 usa gráficos vetoriais com mapa de bits, áudio, animações e interatividade para criar sites que atraiam e cativem os usuários de internet.

Ele é um software muito simples de se usar, pois utiliza os mesmos tipos de ferramentas de desenho e pintura encontrados na maioria dos aplicativos gráficos. A figura 91 mostra o menu de desenho do Flash:

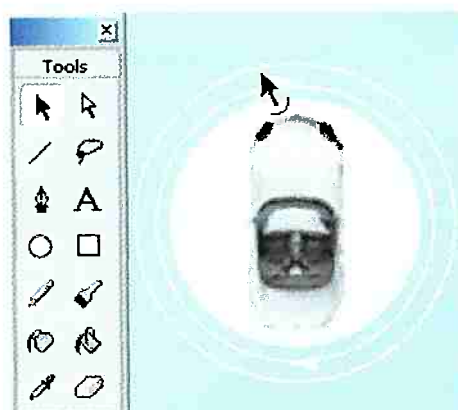


Figura 91: Menu de desenho do Flash.

O Flash permite que você crie animações quadro-a-quadro e intercaladas. A animação quadro-a-quadro consiste em uma série de imagens estáticas apresentadas em alta velocidade para criar a ilusão de movimento. Na animação intercalada, são definidas apenas as posições e/ou condições inicial e final de um objeto. O Flash, então, interferirá na animação interpolando as posições de movimento.

Neste método de interpolação, pode-se trabalhar com posições ou com formas. O Flash tem a possibilidade de interpolar posições (por exemplo, uma esfera indo da direita para a esquerda) ou formas (por exemplo, um banana se transformar numa maçã).

Estas animações são controladas por uma linha do tempo que é apresentada na figura 92:

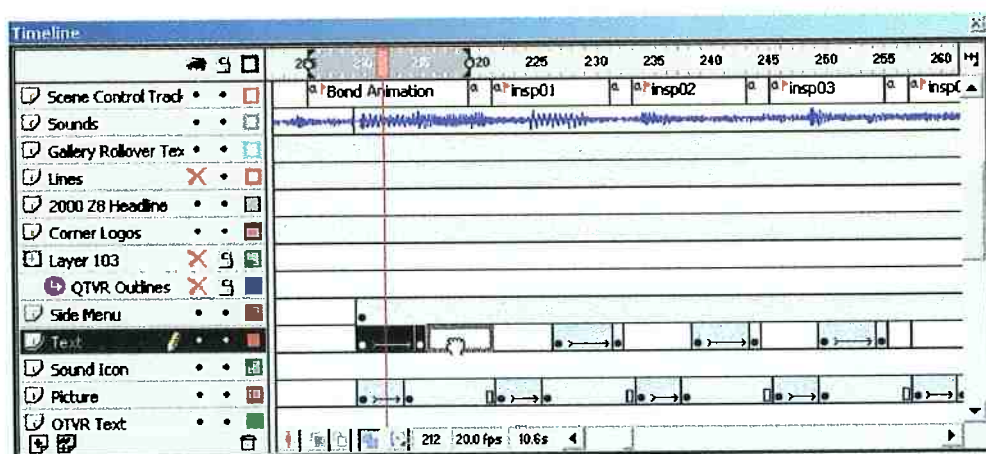


Figura 92: Linha do tempo.

Além disso, o Flash pode proporcionar interatividade com o usuário, através de botões clicáveis, quadros de ação, entre outros. Isso é uma das grandes vantagens do Macromedia Flash sobre os outros softwares.

Outra vantagem é que o Flash salva os objetos e grupos de objetos como símbolos. Estes símbolos podem ser utilizados inúmeras vezes dentro da animação, sendo carregado apenas uma vez. Isso economiza tempo de criação e também reduz o tempo de download para as pessoas que estiverem vendo o trabalho. Clipes de som e figuras importadas também podem ser gravadas como símbolos e cada animação tem a sua biblioteca própria de símbolos. A seguir está apresentada uma figura de uma biblioteca de uma animação (figura 93):

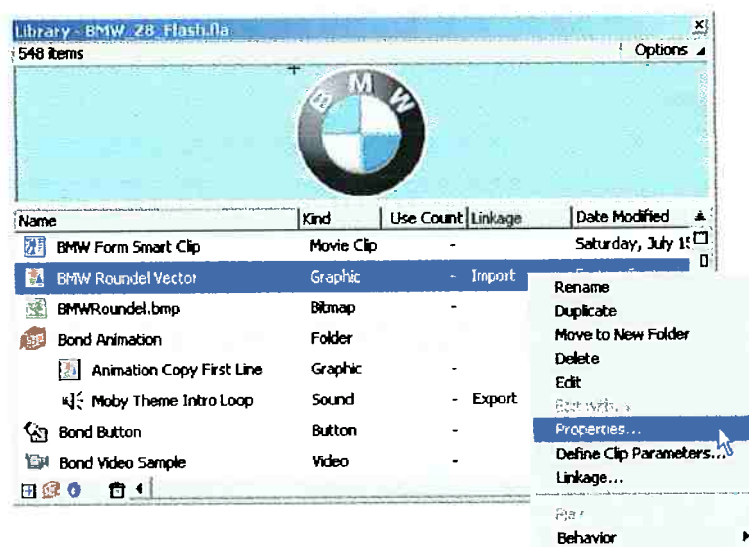


Figura 93: Biblioteca de uma animação do Flash.

As figuras de uma animação podem ser compartilhadas em outra animação, o que facilita muito a vida do criador.

A utilização de imagens importadas nas animações é, hoje em dia, uma constante. Para isso, o Flash tem a capacidade de importar quase todos os tipos de arquivos de imagem e pode trabalhar com eles sem nenhum problema.

A paleta de cores do Flash é universal e tem recursos especiais, como transparência e degrados.

Ao terminar a animação, o Flash pode salvar o arquivo na extensão .fla. Esta é uma extensão própria do Macromedia Flash e só poderá ser vista dentro de seu ambiente. Este arquivo .fla compreende tudo o que foi feito pelo criador, a biblioteca, a linha do tempo e as configurações estabelecidas.

A outra extensão que o Flash pode salvar sua animação é .swf. Esta é uma extensão diferente da .fla, pois não carrega bibliotecas e linha do tempo. Ela é o executável do Flash. Para ser vista, o usuário não necessita de ter o Macromedia Flash instalado em sua máquina, é necessário somente um plugin.

O Macromedia Flash pode publicar sozinho um arquivo, sem a necessidade de um editor de HTML(Hyper Text Mark-up Language - linguagem de programação utilizada na internet), como o Microsoft FrontPage ou o Macromedia Dreamweaver. Isto é, o arquivo HTML é produzido automaticamente pelo Flash. Isso facilita muito a vida de um criador de Web.

Na figura 94 está mostrado o ambiente do Macromedia Flash 4.0:

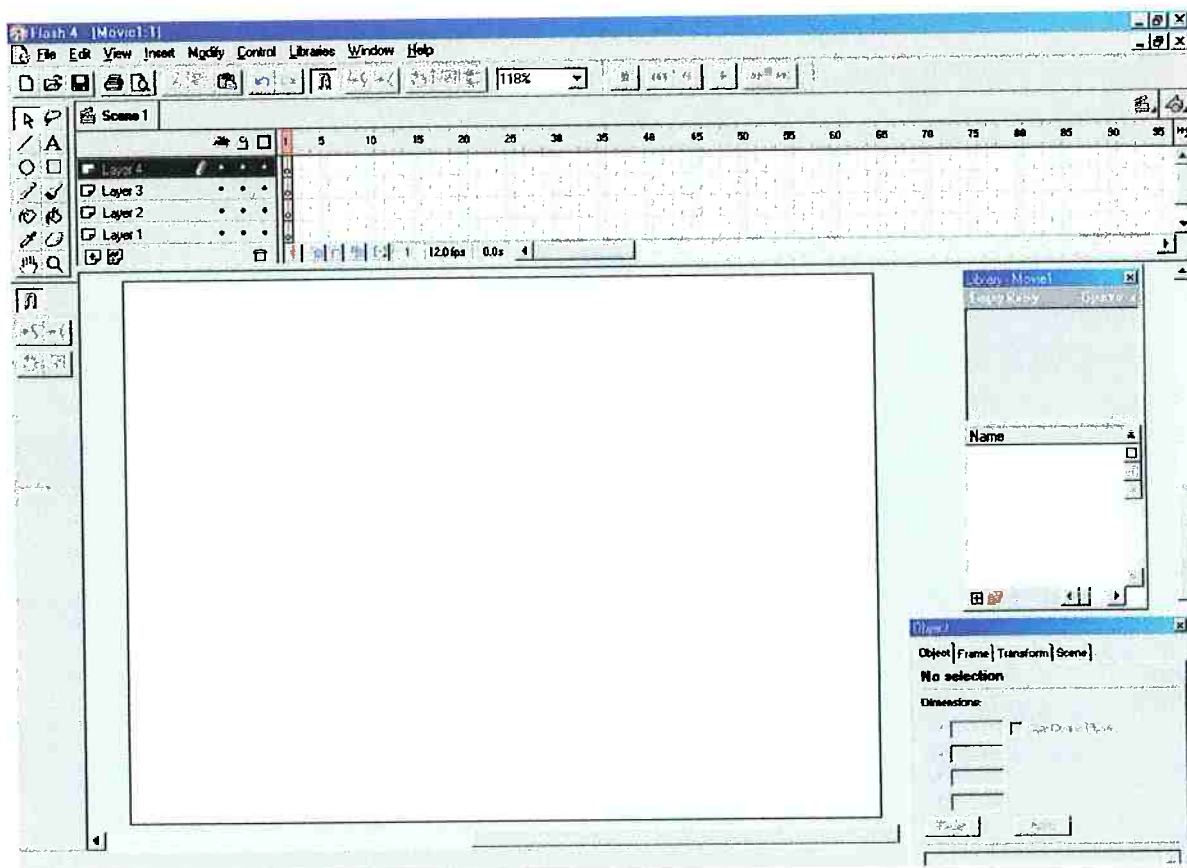


Figura 94: Exemplo do ambiente Macromedia Flash 4.0.

4.2 Adobe® Photoshop® 5.5:

Adobe Photoshop é a solução para editar imagens de padrão mundial, tanto para gráficos Web como de impressão. Ele contempla uma variedade de ferramentas para manipular fotos digitais ou para criar gráficos Web.

A área de trabalho de Adobe Photoshop consiste da janela de imagem, caixa de ferramentas, barra de opções e um conjunto de paletas flutuantes, que são usadas repetidas vezes durante o processo de editar. A janela de imagem é o setor de trabalho do software. A caixa de ferramentas contém todas as ferramentas à disposição do criador. A barra de opções contém configurações sensíveis ao contexto pertencentes à ferramenta atualmente selecionada. As paletas flutuantes controlam as configurações usadas pelo criador. A figura 95 mostra o ambiente do Adobe Photoshop 5.5:

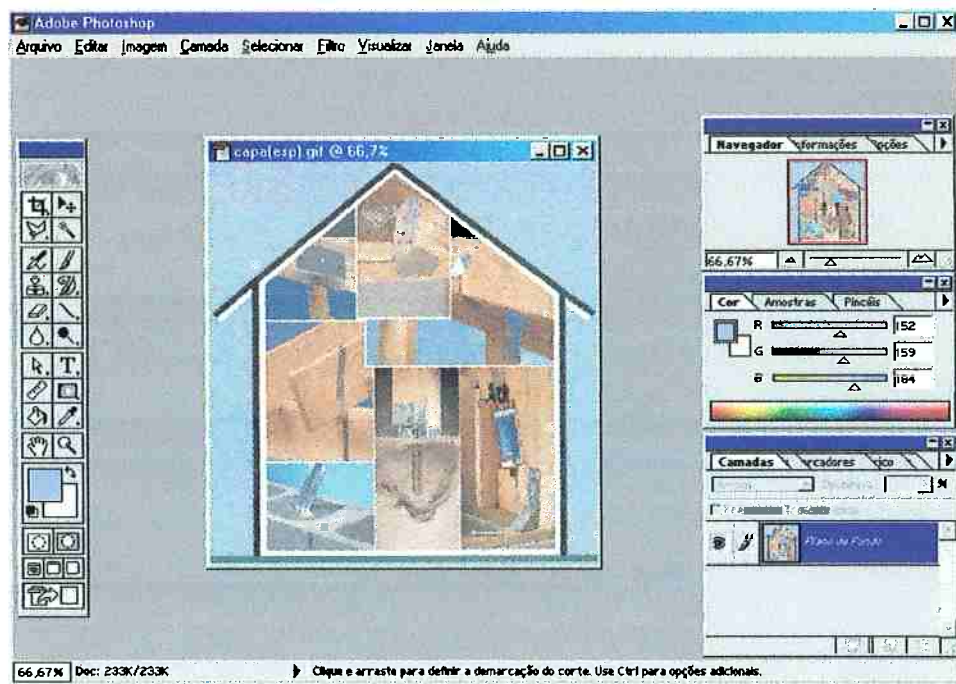


Figura 95: Ambiente Adobe Photoshop 5.5.

O Photoshop permite criar novas imagens, importar imagens digitais guardadas em vários formatos, e escanear ou capturar imagens de um dispositivo de imagens. Além disso, ele está equipado com uma rica coleção de comandos e ferramentas de editar que você pode usar para modificar suas imagens e criar uma variedade ilimitada de efeitos especiais usando os comandos de Filtro. Outras ferramentas permitem-lhe distorcer imagens e texto para alcançar resultados criativos. Na figura 96 está um exemplo simples do que pode ser feito em dois minutos com uma imagem no Photoshop:

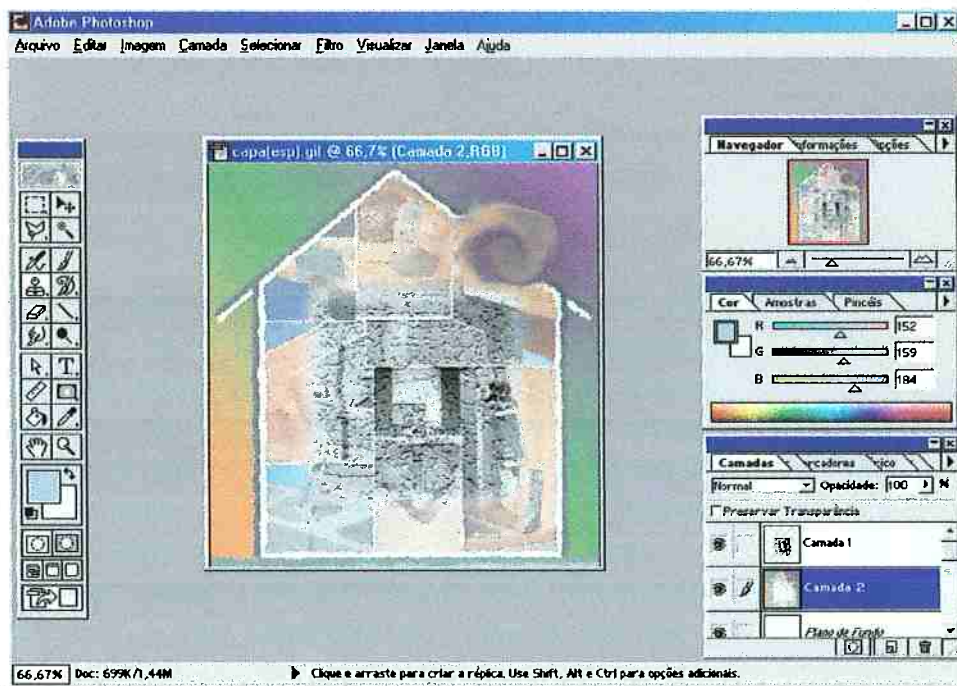


Figura 96: Exemplo do tipo de criação que pode ser feito no Adobe Photoshop 5.5.

Esse software utiliza camadas para organizar e controlar os vários componentes de sua imagem.

O software aceita um gama enorme de arquivos de imagem e pode cria-los na mesma proporção. Existe também a possibilidade de variar os modos de imagem (RGB, CMYK, Tons de cinza...), trabalhar com seleção de imagens, alterar as dimensões e resoluções de uma imagem, entre outros.

5 Animações:

5.1 Introdução:

Existem certos assuntos que são difíceis de entender ao se ler. Para melhor entendimento destes tópicos foram desenvolvidas animações. A animação traz a possibilidade de se visualizar movimentos, juntamente com explicações. Por exemplo, na movimentação de um britador de martelos pode-se ter uma idéia de como é a movimentação através de figuras e textos, mas a movimentação real estaria limitada a

imaginação do leitor, que poderia até ter uma visão errada desta. Com a animação, as dúvidas são solucionadas. Outro exemplo seria a movimentação dos grãos dentro do processo de compactação. Como é a evolução dos grãos? Essa dúvida pode ser respondida facilmente através de uma animação.

Outro ponto interessante sobre as animações é a melhor fixação da matéria estudada. Muitas vezes, quando se vê um instrumento em movimento, seja numa experiência, seja numa animação, as pessoas gravam melhor a matéria do que quando está se lendo algo. Deve-se lembrar que essa disciplina foi desenvolvida para ensino a distância, isto é, não haveria a possibilidade das pessoas de terem laboratórios com experiências, sendo, então, de extrema importância às animações.

O último ponto a se ressaltar sobre as animações é o fato de ela quebrarem o gelo entre o leitor e os estudos. Quando se estuda algo à distância, normalmente, a única fonte de informações é documentos escritos. Isso pode cansar o leitor. A animação entraria neste setor, entretendo a pessoa e dando mais ânimo para ela continuar seus estudos.

As animações foram feitas com o intuito de estimular o aluno a aprender sobre o tema. Logo, elas têm a característica de uma aula. Existe uma introdução inicial, onde é apresentado o tópico ou o equipamento. A seguir vêm as discussões sobre o tema, como movimentação de uma máquina ou dos grãos. Todas as partes da animação são mostradas juntamente com textos que explicam o que está acontecendo. A seguir serão apresentadas brevemente as animações feitas para o trabalho:

5.2 Britador de impacto:

A primeira tela desta animação está apresentada na figura 97:

Veja o movimento de um

Britador de Impacto

Figura 97: Primeira tela da animação intitulada Britador de impacto.

Após isso, é apresentado o perfil do britador (figura 98):

Este é um perfil de um britador de impacto.

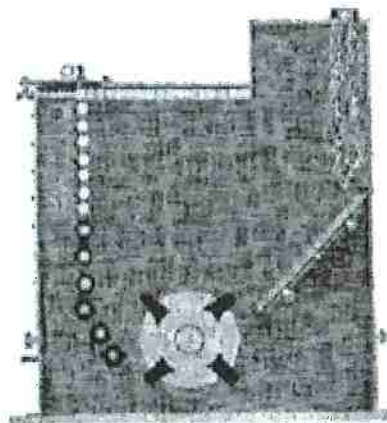


Figura 98: Perfil do britador.

Então, cada parte do equipamento é mostrado, como por exemplo na figura 99:

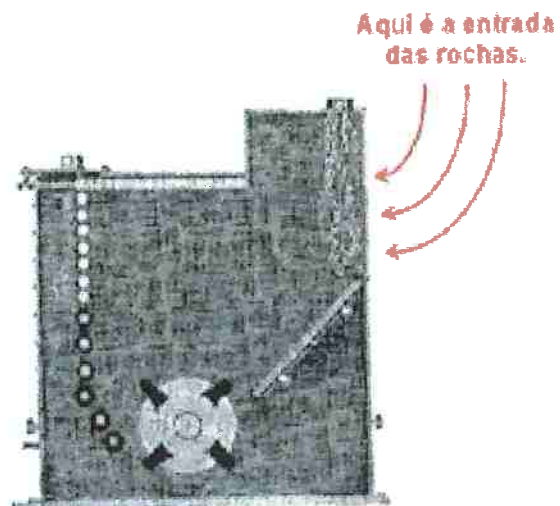


Figura 99: Tela que mostra o local da entrada das rochas.

Agora, a movimentação é demonstrada, juntamente com as devidas explicações, como mostram as figuras 100 e 101:

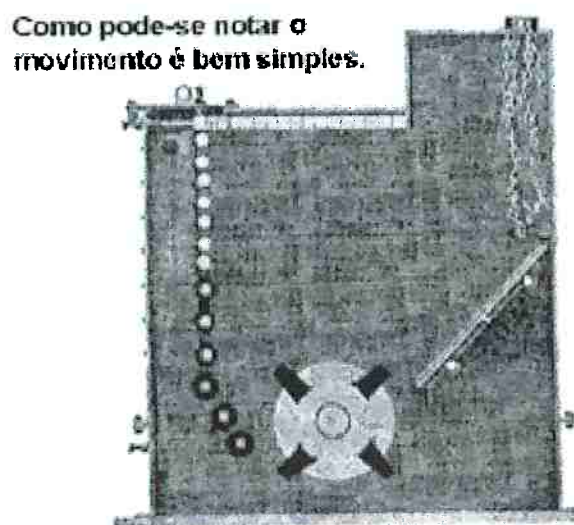


Figura 100: Primeira tela de demonstração da movimentação do equipamento.

Pode-se notar que a velocidade de rotação é extremamente alta.

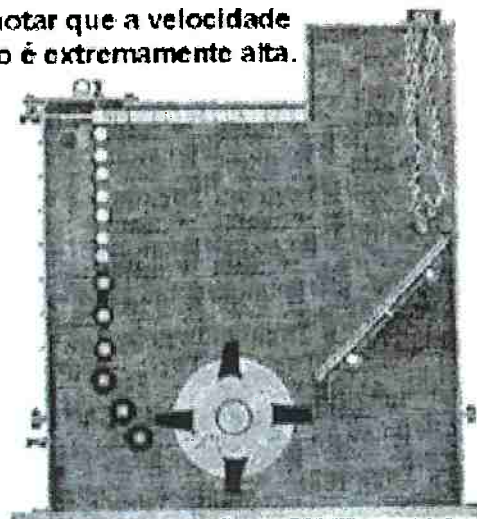


Figura 101: Imagem da animação que mostra um comentário sobre a movimentação.

A seguir é demonstrado como as rochas interagem com esse tipo de britador. As figuras 102 e 103 apresentam duas fases dessa parte da animação:

Vejam que o impacto sobre as rochas acontece em dois pontos.



Figura 102: Imagem da interação de uma rocha com o britador de impacto.

E na parede da câmara.

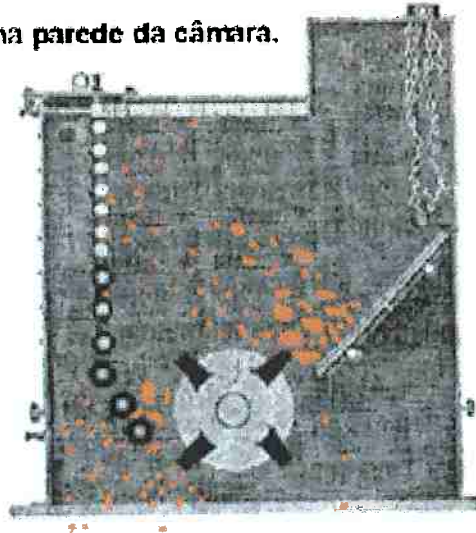


Figura 103: Imagem da interação de uma rocha com o britador de impacto(2).

Após isso, a movimentação é reprisada algumas vezes e passada em câmera lenta, para melhor fixação.

5.3 Britador de mandíbulas:

A primeira tela desta animação está apresentada na figura 104:

Veja o movimento de um
*Britador de
mandíbulas
de dois eixos*

Figura 104: Primeira tela da animação intitulada Britador de mandíbulas.

A seguir, é apresentado o perfil do equipamento (figura 105):

Este é o britador de mandíbulas:

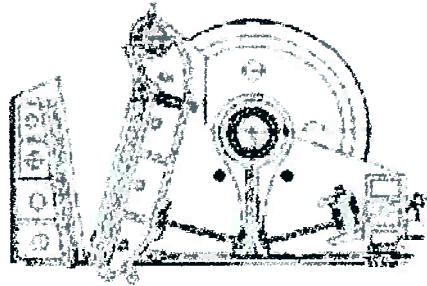


Figura 105: Perfil do equipamento.

Então, cada parte do equipamento é mostrado, como por exemplo na figura 106:

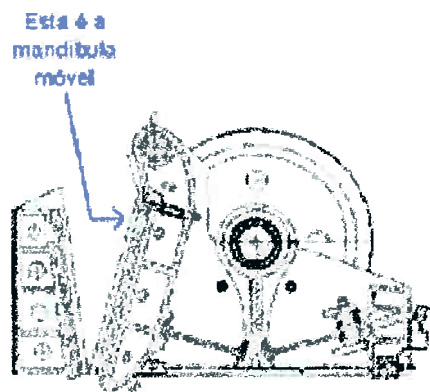


Figura 106: Tela que mostra a localização da mandíbula móvel.

Agora, a movimentação é demonstrada, juntamente com as devidas explicações, como mostram as figuras 107 e 108:

A mandíbula móvel se movimenta em torno de um eixo cêntrico.

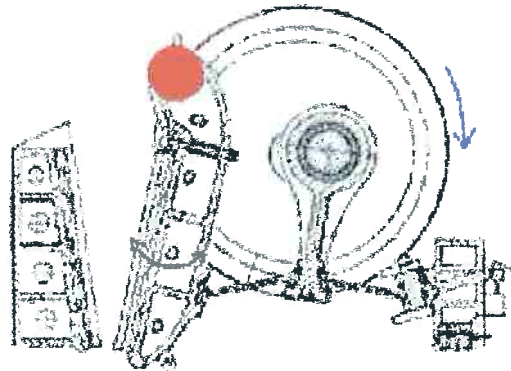


Figura 107: Exemplo de tela mostrando a movimentação do equipamento.

Como a mandíbula móvel está presa pelo eixo cêntrico, o movimento dela é um arco de círculo, aproximando e afastando a sua extremidade inferior da mandíbula fixa.

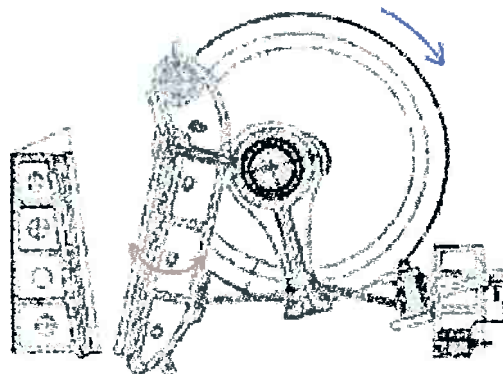


Figura 108: Exemplo da explicação da movimentação da mandíbula móvel.

A seguir, a interação entre as rochas pequenas e o equipamento é o tema, como mostram as figuras 109 e 110:

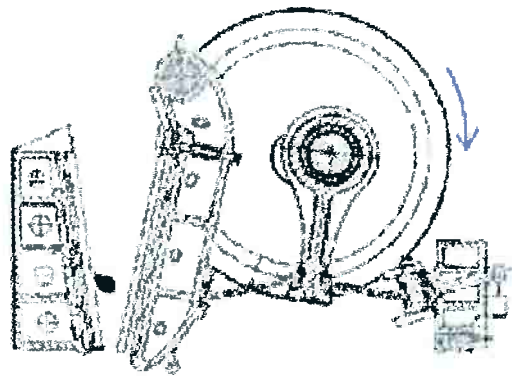


Figura 109: Interação de rochas pequenas com o britador de mandíbulas.

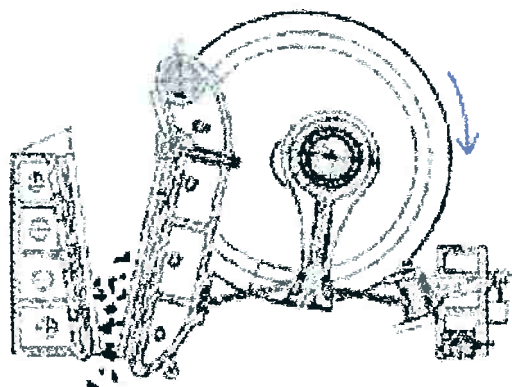


Figura 110: Interação de rochas pequenas com o britador de mandíbulas, após a rocha ter sofrido o primeiro impacto.

Depois, é mostrada a interação do equipamento com rochas maiores (figuras 111, 112 e 113):

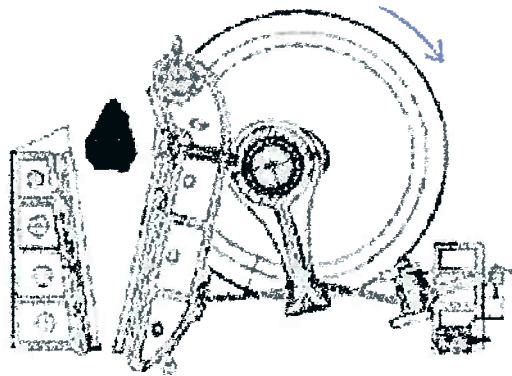


Figura 111: Imagem de uma rocha de tamanho considerável, chegando ao britador de mandíbulas.

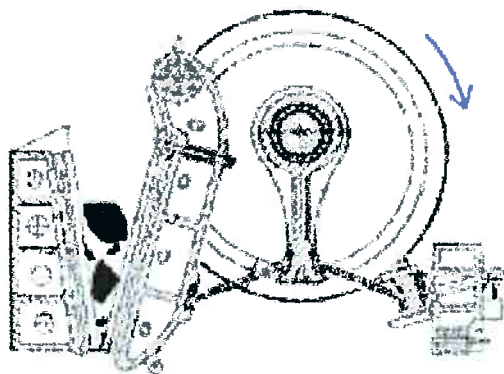


Figura 112: Imagem da rocha grande após o primeiro impacto.

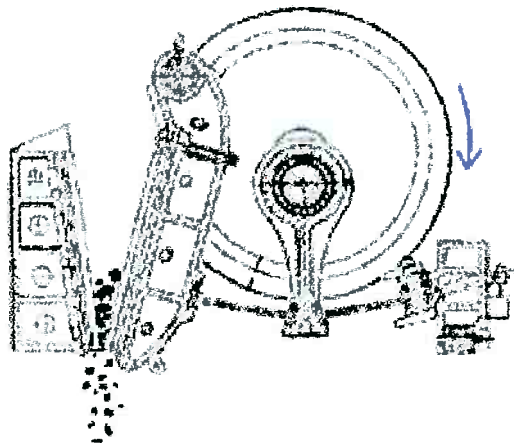


Figura 113: Imagem da rocha após vários impactos.

5.4 Britador de rolos:

A primeira tela desta animação está apresentada na figura 114:

Veja o movimento de um

*Britador
de Rolos*

Figura 114: Primeira tela da animação intitulada Britador de rolos.

Depois é apresentado o perfil do britador de rolos (figura 115):

Este é um perfil de um britador de rolos.

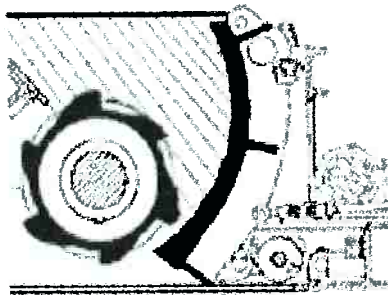


Figura 115: Perfil de um britador de rolos.

Então, são apresentadas as partes do equipamento, como no exemplo mostrado na figura 116:



Figura 116: Imagem que mostra o rolo dentado.

Após essa apresentação, a movimentação é demonstrada junto com as explicações (figura 117):

O rolo dentado gira em torno de um eixo cêntrico.

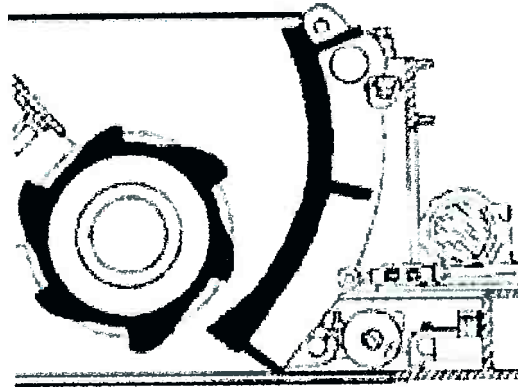


Figura 117: Imagem que demonstra a movimentação do britador de rolos.

A interação do britador com as rochas pequenas é demonstrado logo após, como mostra as figuras 118 e 119:

Primeiro rochas pequenas...

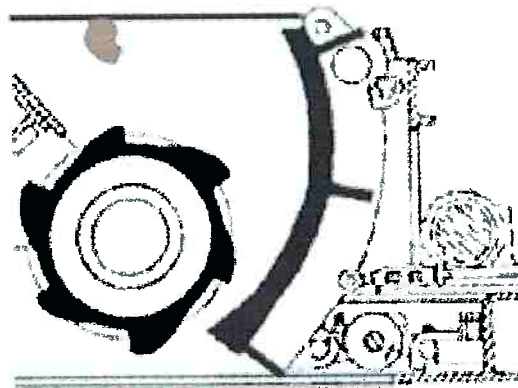


Figura 118: Imagem de uma rocha pequena chegando no equipamento pronto para a britagem.

Vejam de novo.
A rocha sofre um impacto inicial e depois é esmagada

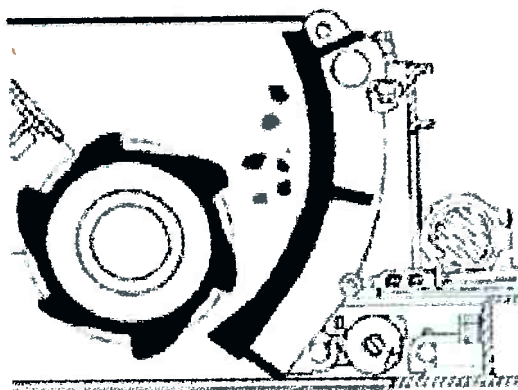


Figura 119: Imagem de uma rocha pequena após ter sofrido o primeiro impacto.

Depois são mostradas as interações de rochas grandes com o equipamento, como mostra a figura 120, 121 e 122:

Vejam que o processo de ruptura das rochas é o mesmo

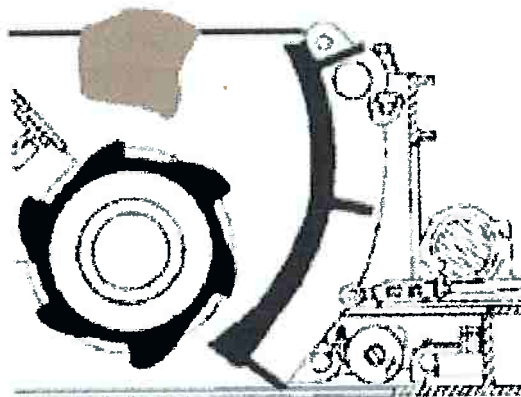


Figura 120: Imagem de uma rocha grande entrando no britador para ser britado.

Vejam de novo.
A rocha sofre um impacto
inicial e depois é esmagada.

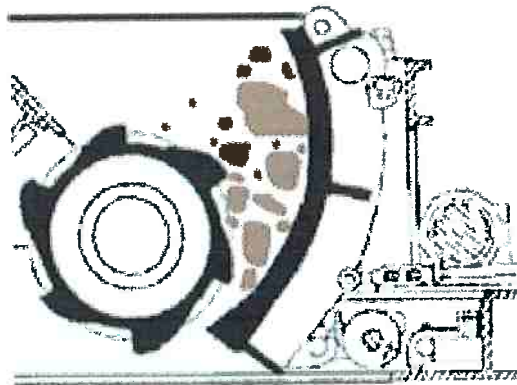


Figura 121: Imagem de uma rocha grande após o primeiro impacto com o britador de rolos.

Replay

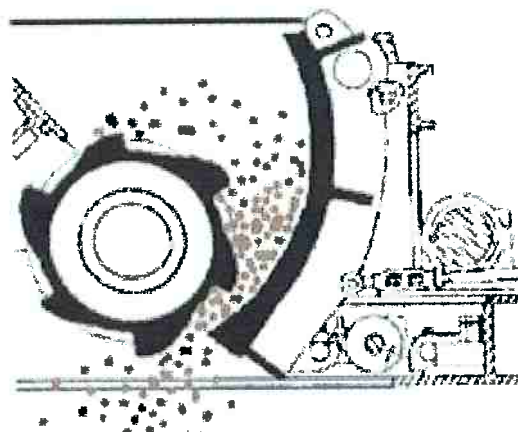


Figura 122: Imagem da rocha grande após britagem quase completa.

5.5 Britador giratório:

A primeira tela desta animação está apresentada na figura 123:

Veja o movimento de um

Britador Rotatório

Figura 123: Primeira tela da animação intitulada Britador giratório.

A seguir, é apresentado o perfil do equipamento (figura 124):

Este é o perfil de um britador rotatório.

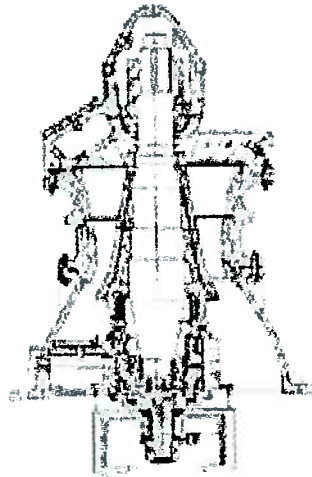


Figura 124: Perfil de um britador giratório.

Então, cada parte do equipamento é apresentado, como na figura 125:

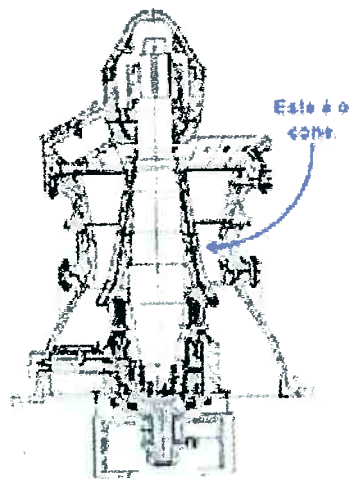


Figura 125: Demonstração da apresentação das partes do britador giratório.

Depois, é descrita a movimentação do equipamento em forma de esquemas, como mostra a figura 126:

Veja como o cone se aproxima e se afasta do manto.

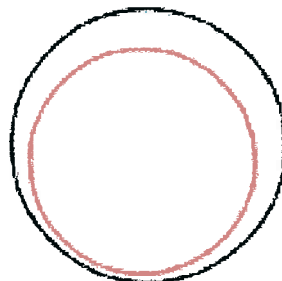


Figura 126: Esquema da movimentação de um britador giratório.

Então, é demonstrado como as rochas são britadas dentro deste equipamento (figuras 127,128 e 129):

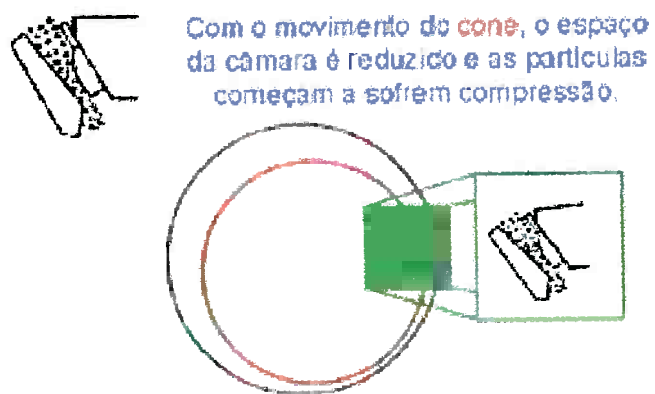


Figura 127: Imagem que mostra a interação das rochas com esse britador - Estágio I.

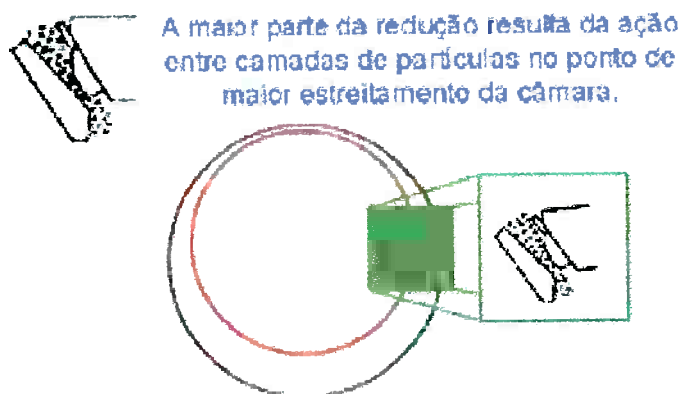


Figura 128: Imagem que mostra a interação das rochas com esse britador - Estágio II.

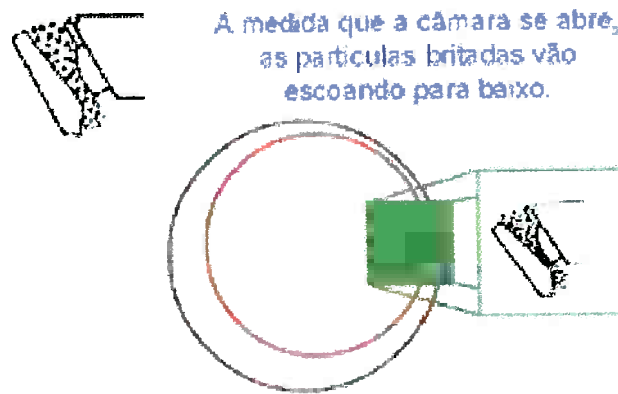


Figura 129: Imagem que mostra a interação das rochas com esse britador - Estágio III.

5.6 Moinho de bolas:

A primeira tela desta animação está apresentada na figura 130:

Veja o movimento de um
**Moinho de
 Bolas**

Figura 130: Primeira tela da animação intitulada moinho de bolas.

A seguir, é apresentado o perfil do equipamento (figura 131):

Este é um perfil de um moinho de bolas.

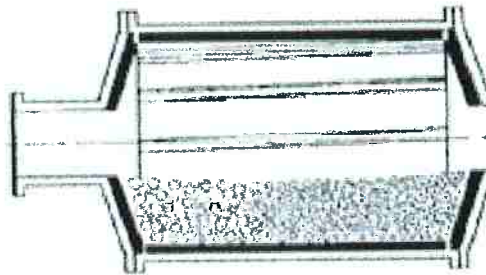


Figura 131: Perfil de um moinho de bolas.

A seguir são descritas as partes do equipamento, como no exemplo da figura 132:

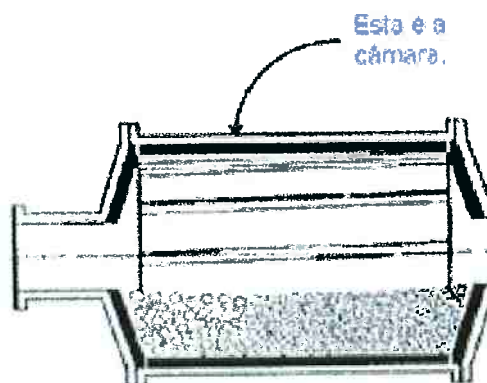


Figura 132: Imagem que mostra a câmara do moinho.

Então, é mostrada a movimentação da câmara sem as aletas inclinadas, como mostram as figuras 133 e 134:

Primeiro sem as aletas ..



Figura 133: Imagem do início da movimentação do moinho de bolas sem as aletas inclinadas.

Primeiro sem as aletas ..



Figura 134: Imagem do final da movimentação do moinho de bolas sem as aletas inclinadas.

Depois disso, a movimentação é analisada com as aletas inclinadas, como mostram as figuras 135 e 136:

Para isso é que servem as aletas

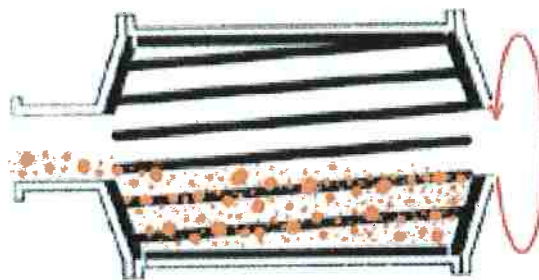


Figura 135: Imagem do início da movimentação do moinho de bolas com as aletas inclinadas.

Para isso é que servem as aletas...

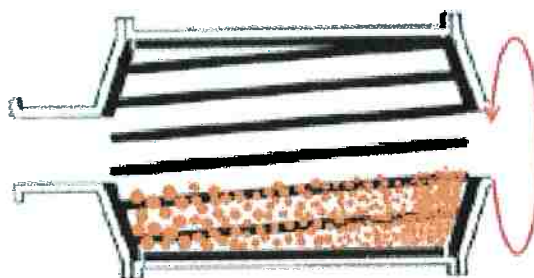


Figura 136: Imagem do final da movimentação do moinho de bolas com as aletas inclinadas.

Então, a movimentação é analisada numa outra vista, a transversal, como mostram as figuras 137 e 138:

Essa configuração
é definida para
uma certa
velocidade
e um certo
volume
interno
preenchido

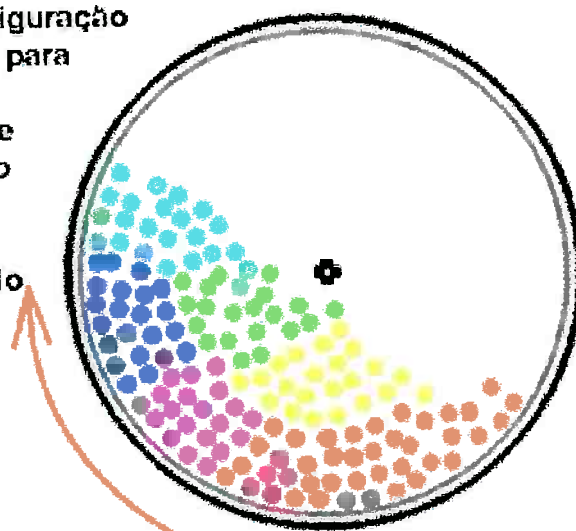


Figura 137: Imagem da movimentação de um moinho de bolas numa secção transversal para uma dada velocidade e volume preenchido - posição I.

Essa configuração
é definida para
uma certa
velocidade
e um certo
volume
interno
preenchido.

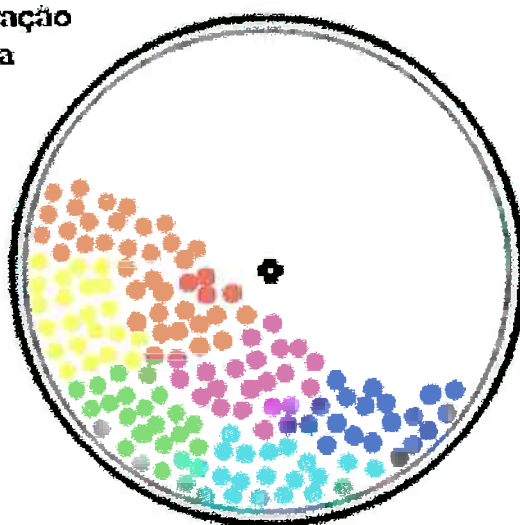


Figura 138: Imagem da movimentação de um moinho de bolas numa secção transversal para uma dada velocidade e volume preenchido - posição II.

É mostrado, então, a movimentação das bolas em detalhe, como pode ser visto na figura 139.

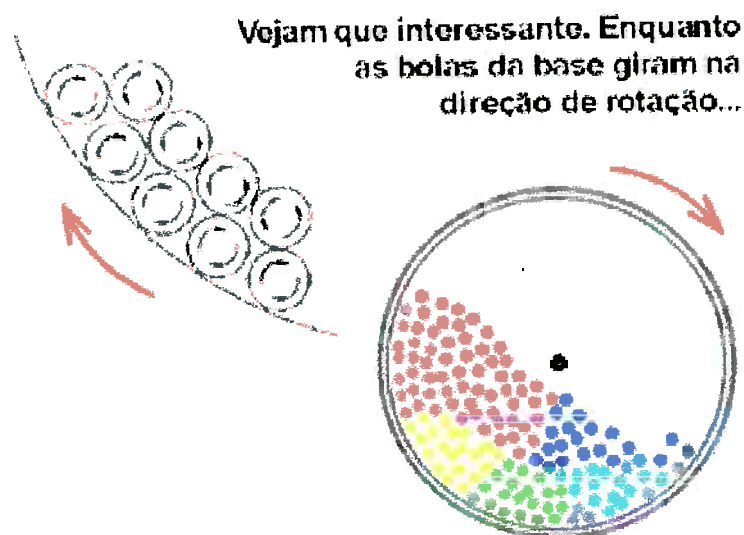


Figura 139: Imagem do detalhe da movimentação das bolas dentro do moinho.

A velocidade de rotação é aumentada e é o que está demonstrado nas figuras 140 e 141:

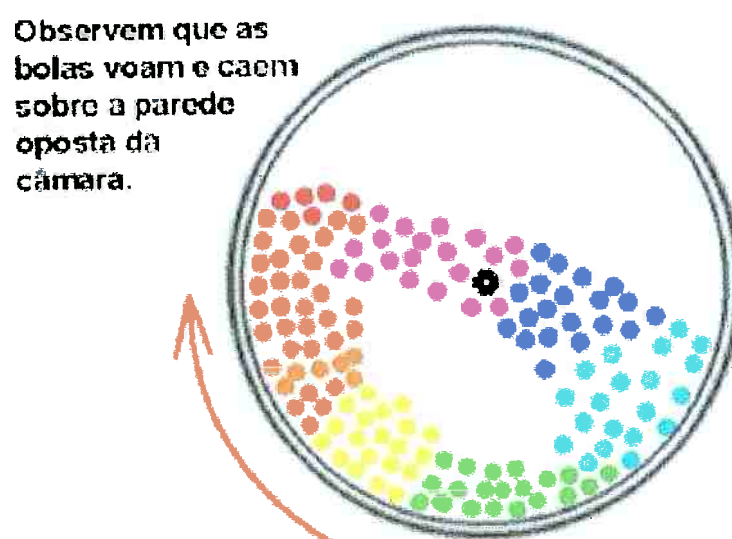


Figura 140: Imagem da movimentação de um moinho de bolas numa secção transversal numa velocidade superior ao das figuras 42 e 43, e com volume preenchido igual - posição I.

Esse movimento é indesejado.

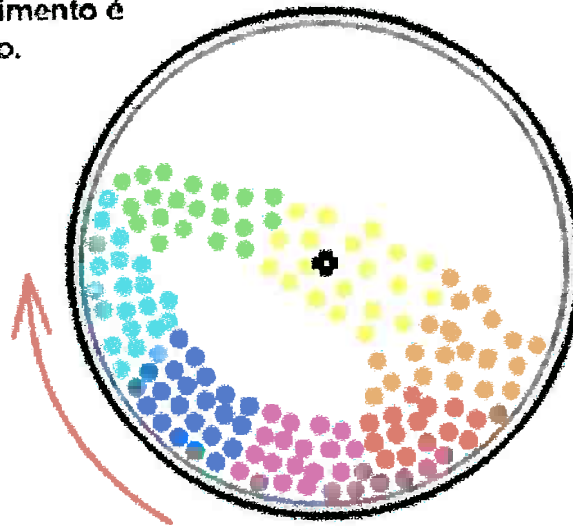


Figura 141: Imagem da movimentação de um moinho de bolas numa secção transversal numa velocidade superior ao das figuras 42 e 43, e com volume preenchido igual - posição II.

Aumentando-se ainda mais a velocidade chega-se a situação crítica, demonstrada nas figuras 142 e 142:

Aumentando ainda mais a velocidade de rotação...

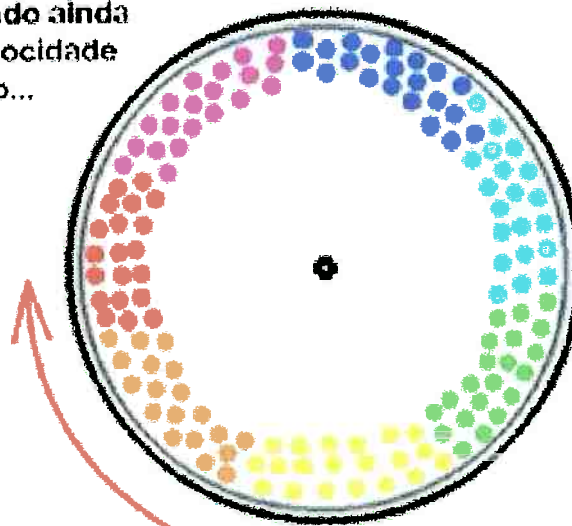


Figura 142: Imagem da movimentação de um moinho de bolas numa secção transversal na velocidade crítica e com volume preenchido igual - posição I.

Observe que as bolas são centrifugadas em relação ao moinho e elas ficam estacionárias em relação a câmara.

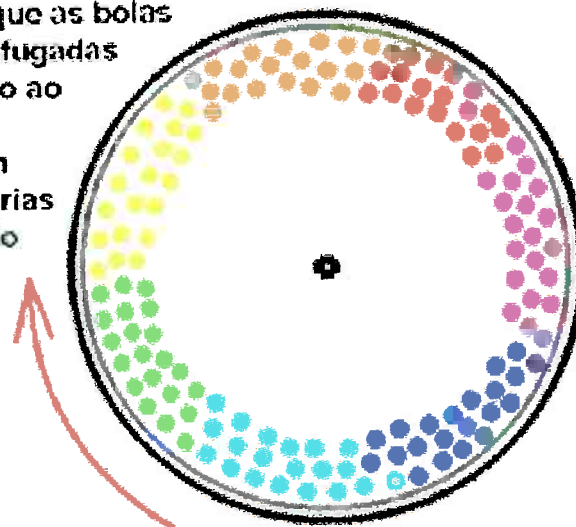
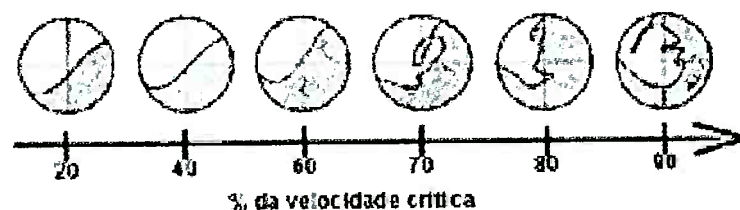


Figura 143: Imagem da movimentação de um moinho de bolas numa secção transversal na velocidade crítica e com volume preenchido igual - posição II.

Depois disso, são mostrados esboços de movimentações das bolas dentro do moinho variando-se a velocidade de rotação (figura 144), o volume interno preenchido (figura 145) e um gráfico geral com todas as variações (figura 146):

Estes são os desenhos da movimentação das bolas dentro do moinho, variando as velocidades:



Esse desenho foi feito admitindo que 30% do volume interno da câmara está preenchido.

Figura 144: Esboços da movimentação das bolas dentro do moinho de bolas quando se varia a velocidade de rotação.

Agora vamos variar o volume interno preenchido do moinho e manter a velocidade de rotação em 60%:

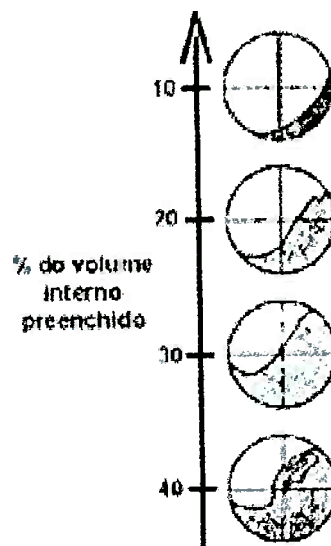


Figura 145: Esboços da movimentação das bolas dentro do moinho de bolas quando se varia o volume interno preenchido.

Agora vamos ver o gráfico inteiro:

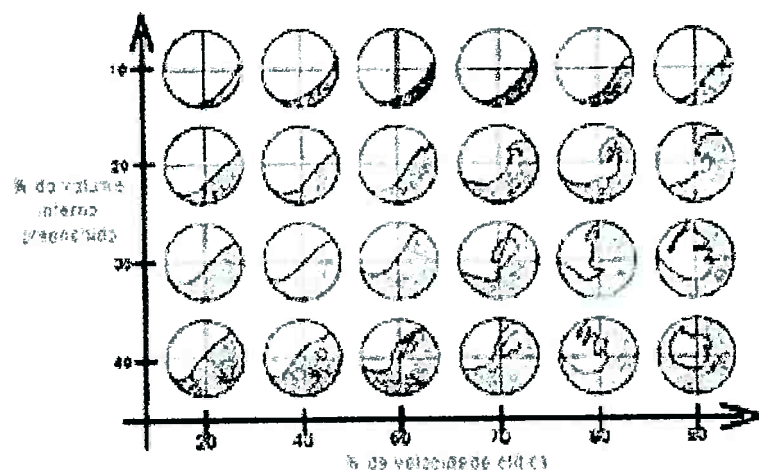


Figura 146: Gráfico demonstrativo da variação da movimentação das bolas dentro do moinho com as variações de velocidade de rotação e de volume interno preenchido.

5.7 Moinho de martelos:

A primeira tela desta animação está apresentada na figura 147:

Veja o movimento de um

Moinho de Martelos

Figura 147: Primeira tela da animação intitulada moinho de martelos.

A seguir, é apresentado o perfil do equipamento (figura 148):

Este é um perfil de um moinho de martelos.

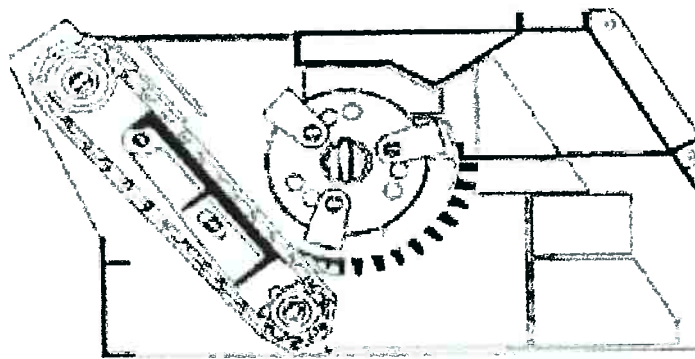


Figura 148: Perfil de um moinho de martelos.

Após isso, cada parte do equipamento é descrita como no exemplo da figura 149:

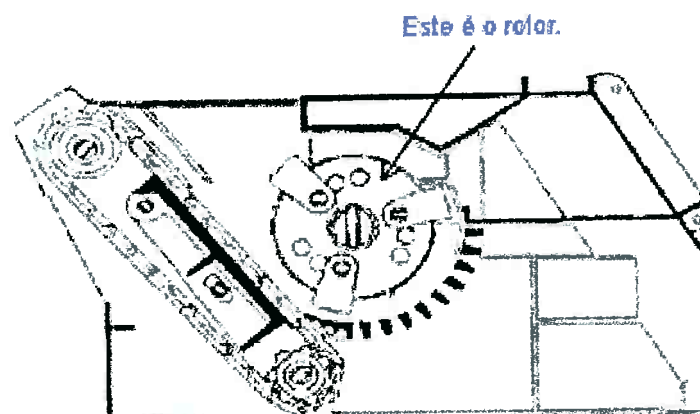


Figura 149: Imagem que mostra o rotor do moinho de martelos.

Então, o movimento do moinho é apresentado, como na figura 150:

Os martelos tem movimentação pendular.

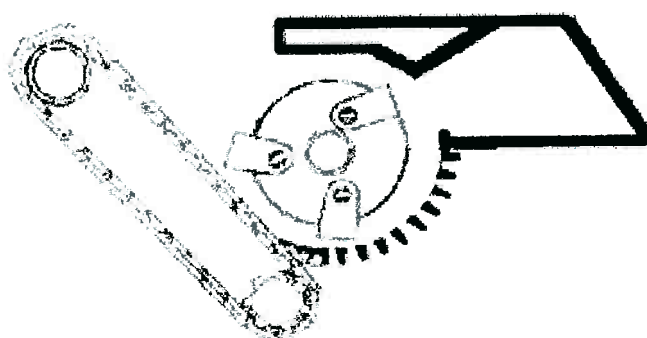


Figura 150: Imagem que mostra a movimentação de um moinho de martelos.

Após isso, é revelado como é a interação entre o equipamento e as rochas, como é mostrado nas figuras 151, 152 e 153:

Veja como a rocha é quebrada inicialmente pelo impacto dos martelos.

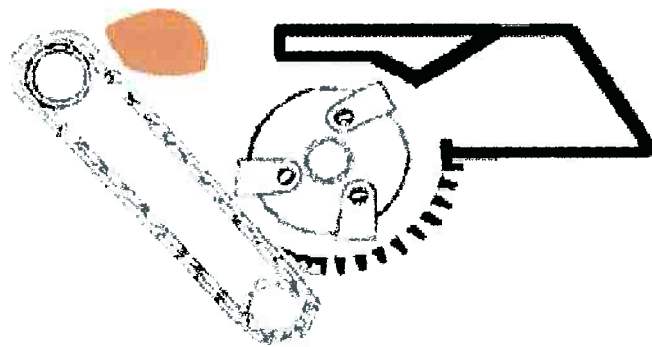


Figura 151: Imagem da rocha chegando ao moinho de bolas.

Veja como a rocha é quebrada inicialmente pelo impacto dos martelos.



Figura 152: Imagem da interação entre a rocha e o moinho de martelos.

Veja como a rocha é quebrada inicialmente pelo impacto dos martelos.

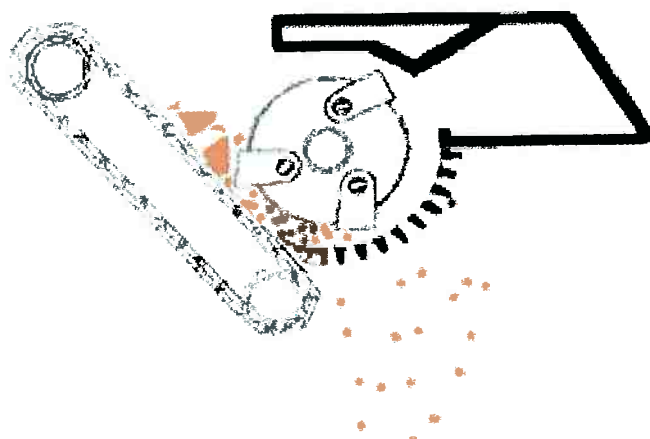


Figura 153: Imagem da interação entre rocha e moinho de martelos após alguns impactos.

Então, é mostrada a interação entre o equipamento e as rochas quando se tem uma partícula dura ou metálica, como pode ser visto nas figuras 154, 155 e 156:

Observe como ela é levada a câmara de refugos.

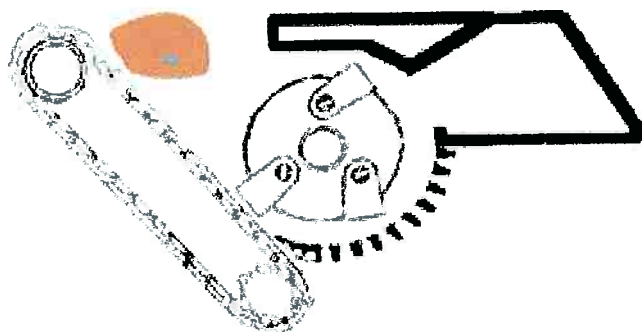


Figura 154: Imagem da rocha com uma partícula estranha chegando ao moinho de bolas.

Observe como ela é levada a câmara de refugos.

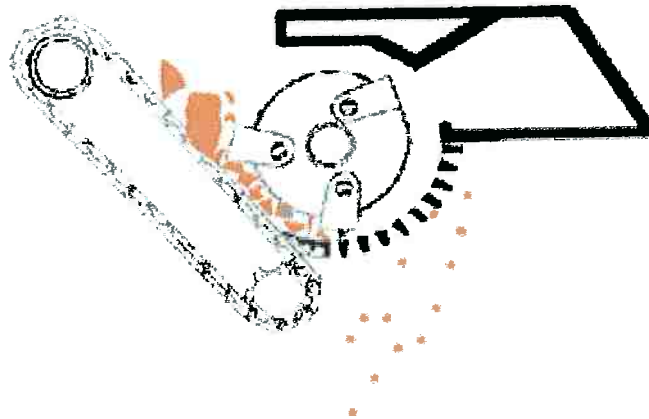


Figura 155: Imagem da interação entre a rocha com uma partícula estranha e o moinho de martelos.

Observe como ela é levada a câmara de refugos.

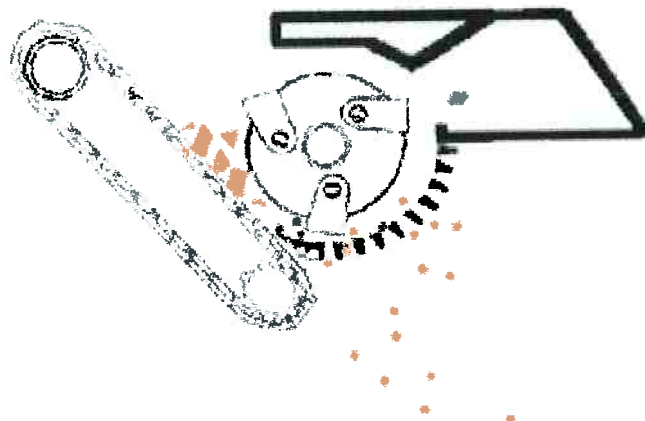


Figura 156: Imagem da interação entre rocha com uma partícula estranha e moinho de martelos após alguns impactos.

5.8 Prensagem:

A primeira tela desta animação está apresentada na figura 157:

Vamos aprender um pouco mais sobre *Prensagem*

Figura 157: Primeira tela da animação intitulada prensagem.

A seguir, é apresentado o equipamento de prensagem uniaxial e suas partes principais (figura 158):

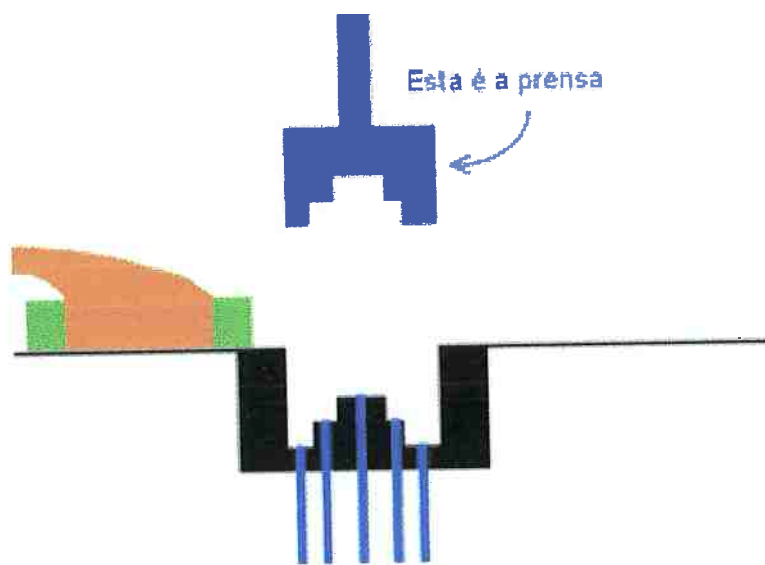


Figura 158: Imagem do equipamento de prensagem uniaxial, mostrando suas principais partes.

Então, é demonstrada a movimentação do equipamento, como mostrado nas figuras 159, 160, 161 e 162:

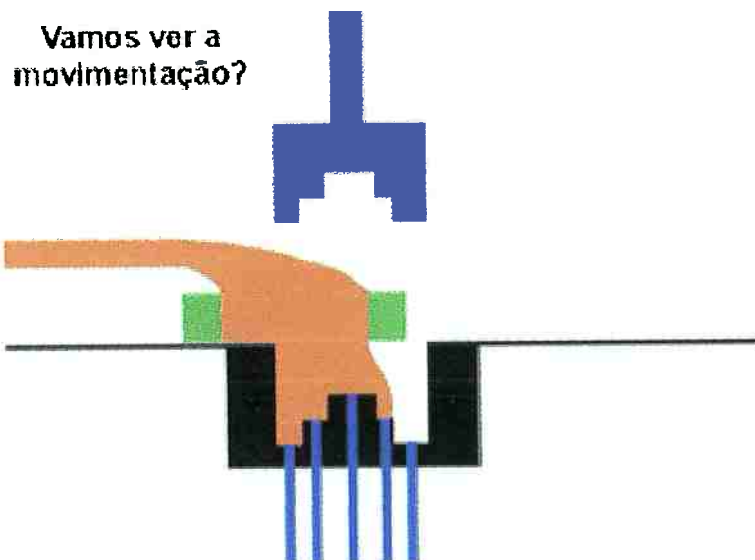


Figura 159: Primeiro passo da movimentação - Preenchimento do molde.

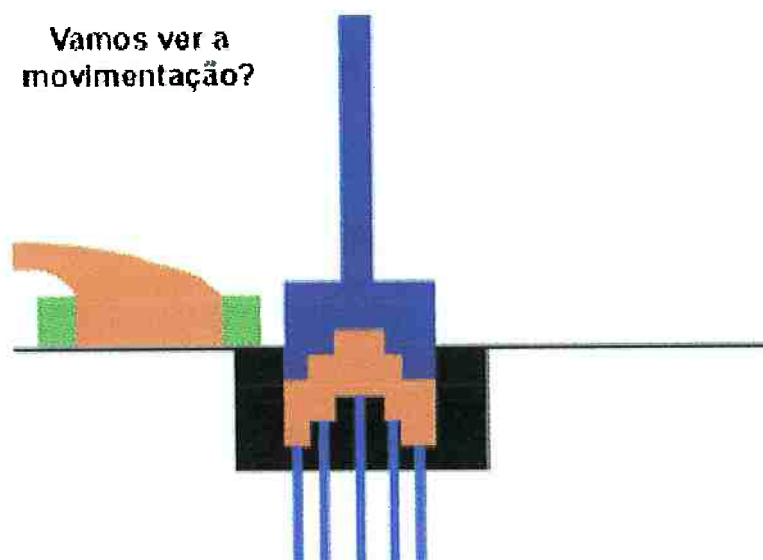


Figura 160: Segundo passo da movimentação - - Compactação e conformação.

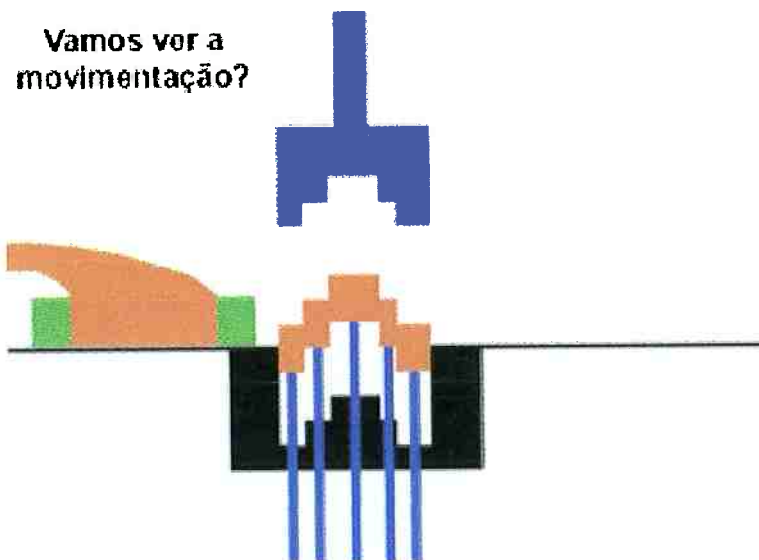


Figura 161: Terceiro passo da movimentação - Extração da peça verde.

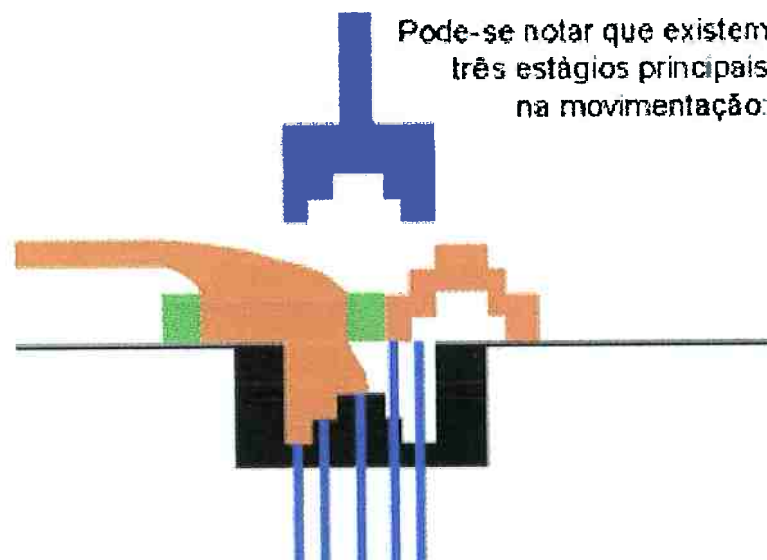
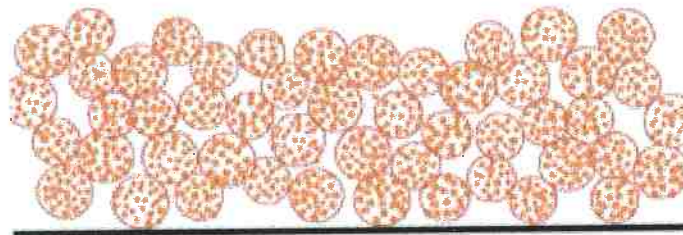


Figura 162: Finalização do terceiro passo da movimentação e início do primeiro.

Então, são explicadas em detalhes as três fases de compactação. A primeira fase, chamada de escoamento e rearranjo dos grânulos, é demonstrada nas figuras 163 e 164:

Primeira fase

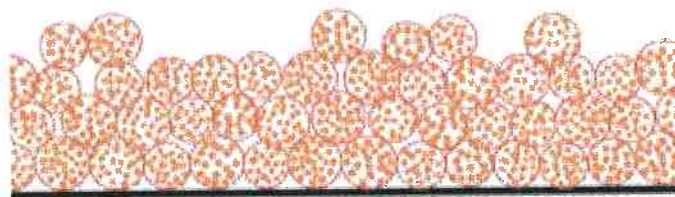
Pressão
inicial



Esta fase é chamada de escoamento e rearranjo dos grânulos.

Figura 163: Início da primeira fase de compactação.

Pressão
inicial



Esta fase é chamada de escoamento e rearranjo dos grânulos.

Figura 164: Final da primeira fase de compactação.

A segunda fase de compactação, chamada de deformação dos grânulos para dentro dos interstícios, é mostrada nas figuras 165 e 166:

Segunda fase

Esta fase é conhecida como deformação dos grânulos para dentro dos interstícios.

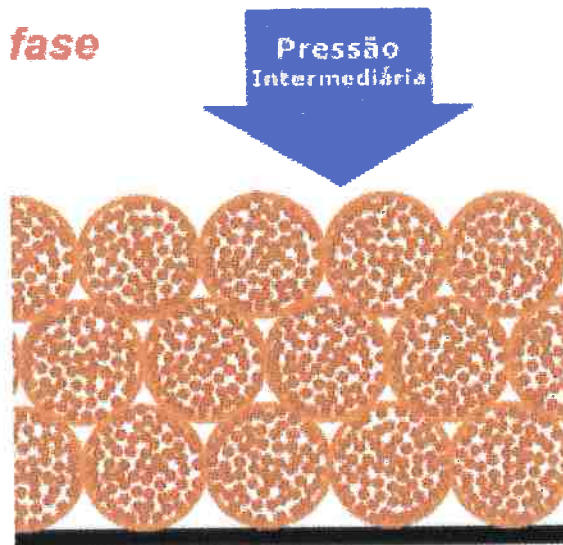


Figura 165: Início da segunda fase de compactação.

Esta fase é conhecida como deformação dos grânulos para dentro dos interstícios.

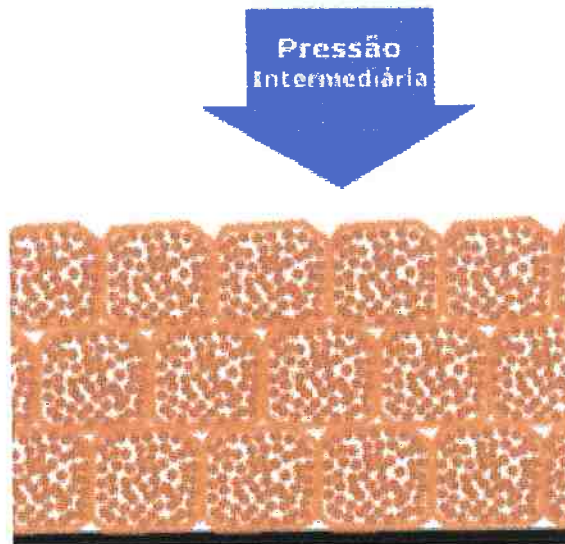


Figura 166: Final da segunda fase de compactação.

A terceira fase de compactação, chamada de densificação dos grânulos, está demonstrada nas figuras 167 e 168:

Terceira fase



Esta fase
é chamada de
densificação
dos grânulos.

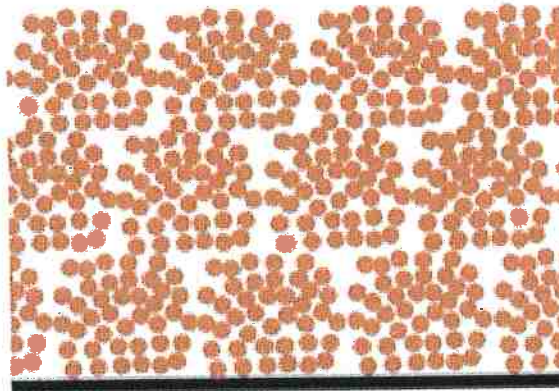


Figura 167: Início da terceira fase de compactação.

Terceira fase



Esta fase
é chamada de
densificação
dos grânulos.

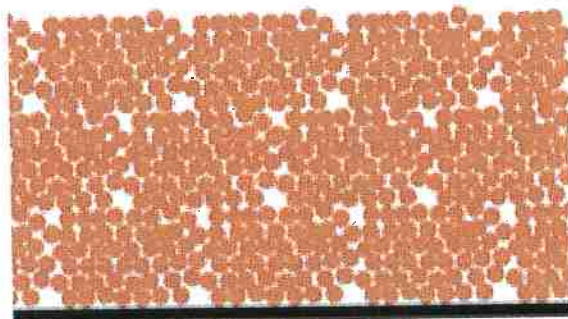


Figura 168: Final da terceira fase de compactação.

A seguir, é apresentado o equipamento de prensagem isostática e sua movimentação (figuras 169, 170, 171, 172, 173 e 174):

Vamos ver agora a movimentação
da prensa isostática?

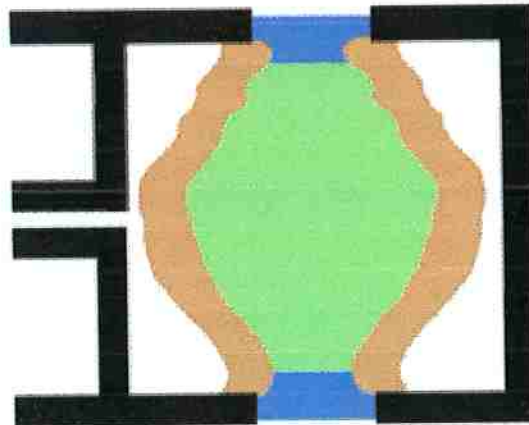


Figura 169: Perfil do equipamento de prensagem isostática.

Vamos ver agora a movimentação
da prensa isostática?

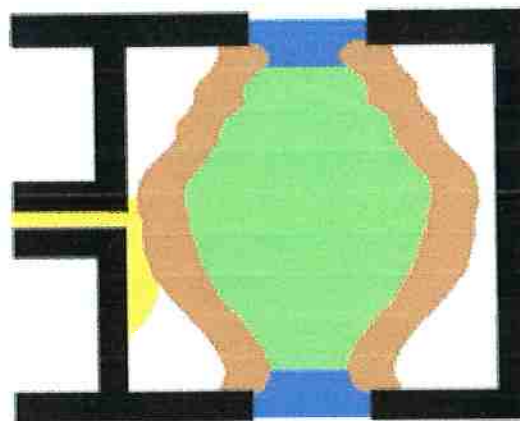


Figura 170: Início do preenchimento da câmara com o fluido compressor.

Vamos ver agora a movimentação
da prensa isostática?

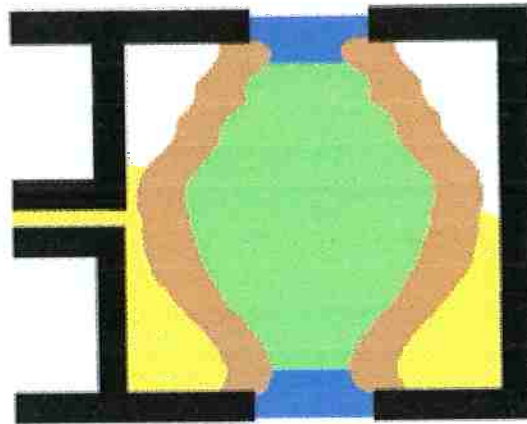


Figura 171: Fase intermediária do preenchimento da câmara com o fluido compressor.

Este processo de prensagem também é
conhecido como prensagem hidrostática.

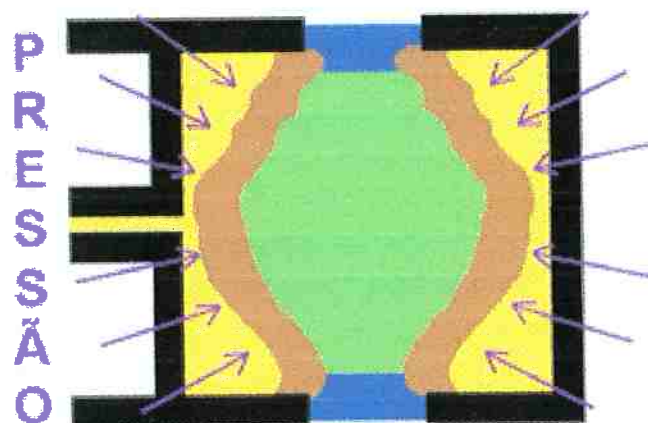


Figura 172: Fase de preenchimento finalizada e início da fase de aplicação de pressão na peça.

Este processo de prensagem também é conhecido como prensagem hidrostática.

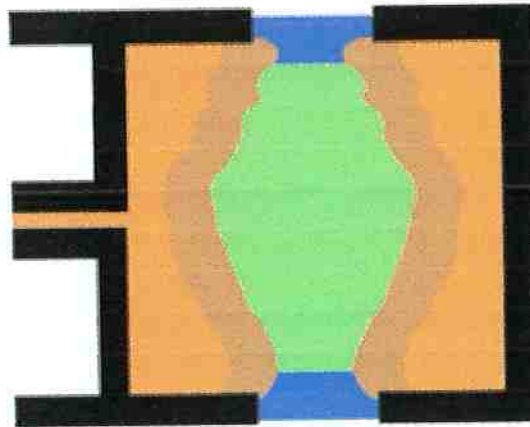


Figura 173: Fase intermediária da aplicação de pressão na peça.

Este processo de prensagem também é conhecido como prensagem hidrostática.

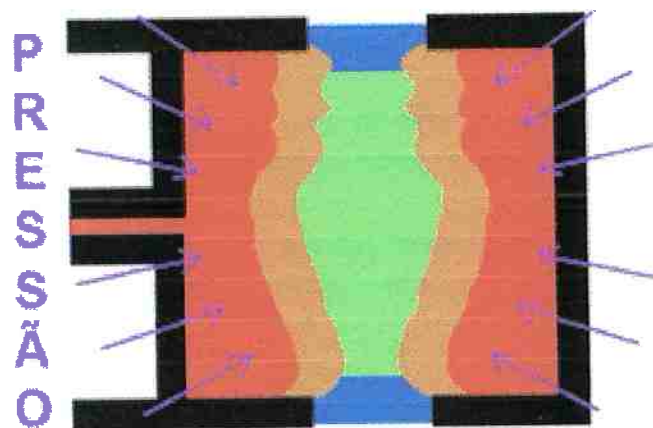


Figura 174: Fase final da aplicação de pressão na peça.

5.9 Queima/Sinterização:

A primeira tela desta animação está apresentada na figura 175:

Vamos aprender um pouco sobre

Sinterização

Figura 175: Primeira tela da animação intitulada sinterização.

A seguir, é descrito rapidamente o que é a sinterização e suas bases (figura 176):

O que é sinterização?

Sinterização é essencialmente a remoção de poros entre as partículas, acompanhado de encolhimento, combinado com formação e crescimento de ligações entre partículas adjacentes.

Figura 176: Bases da sinterização.

Então, é mostrada a movimentação dos grãos durante a sinterização, como pode ser visto nas figuras 177, 178 e 179:

A fase inicial envolve o rearranjo das partículas e inicial formação de um pescoço no ponto de contato entre as partículas.



Figura 177: Fase inicial da sinterização.

O rearranjo consiste numa leve movimentação ou rotação de partículas adjacentes a fim de aumentar o número de pontos de contato.



Figura 178: Fase intermediária da sinterização.

As ligações ocorrem nos pontos de contato onde o transporte de material pode acontecer e onde a energia de superfície é alta.



Figura 179: Fase final da sinterização.

Após isso, é mostrada a formação do pescoço na sinterização de dois grãos próximos, como mostram as figuras 180 e 181:

Vamos ver a formação do pescoço?



Figura 180: Início da formação do pescoço.

Vamos ver a formação
do pescoço?



Figura 181: Final da formação do pescoço.

Depois disso, é mostrado o fenômeno de crescimento de grãos grandes em função dos pequenos, como pode ser visto nas figuras 182, 183 e 184:

Vamos ver agora
como os grãos
grandes crescem
em função dos
pequenos.

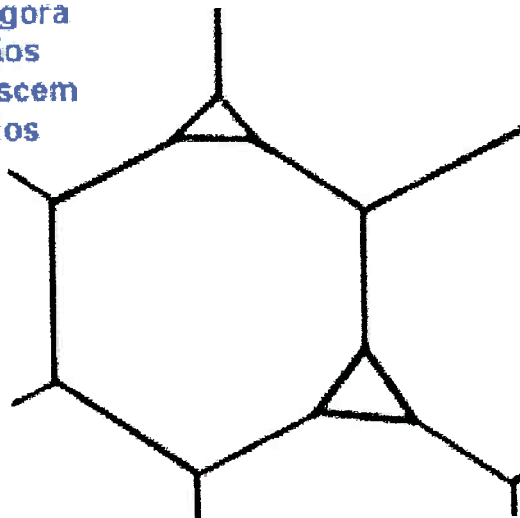


Figura 182: Início do crescimento dos grãos grandes em função dos pequenos.

As forças da natureza agem de forma a minimizar a área superficial, minimizando a energia livre de superfície.

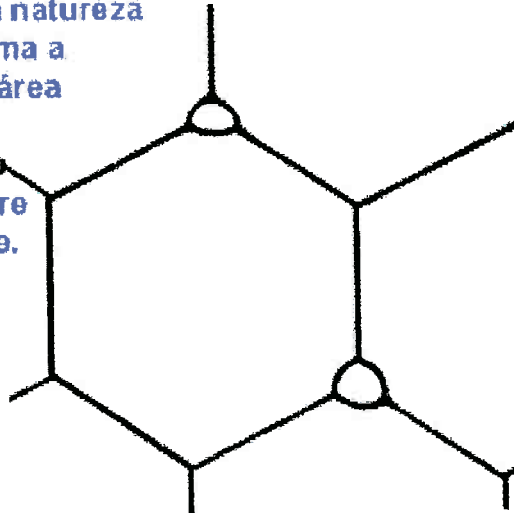


Figura 183: Fase intermediária do crescimento dos grãos grandes em função dos pequenos.

Isso leva a uma única saída: o crescimento dos grãos grandes em favor do desaparecimento dos grãos menores.

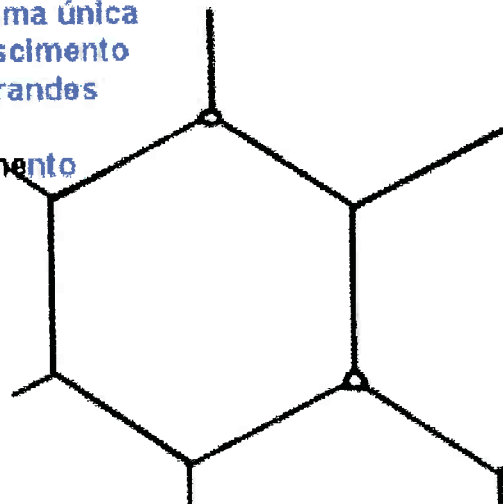


Figura 184: Final do crescimento dos grãos grandes em função dos pequenos.

6 WebCT: Ambiente WebCT:

WebCT é um administrador de cursos na internet. Ele integra ferramentas pedagógicas com uma grande infraestrutura dentro de um ambiente seguro na web e fora da tradicional sala de aula. Isto é, o WebCT é um software que pode ser usado para

criar cursos online ou complementos para cursos. Ele é instalado em um servidor seguro e pode ser acessado de qualquer computador via internet, tanto por alunos quanto por professores.

O WebCT pode ser usado para:

- ✓ Mostrar o material do curso, como textos, imagens, vídeos e áudios;
- ✓ Integrar o curso com pesquisas web;
- ✓ Obter dados que permitem aos professores analisar a efetividade do curso;
- ✓ Facilitar a interação do professor com o aluno através de fóruns, e-mail e do chat;
- ✓ Mostrar o calendário do curso;
- ✓ Disponibilizar exercícios;
- ✓ Executar testes online com os alunos;
- ✓ Oferecer aos alunos gabaritos e suas notas;
- ✓ E muito mais.

Toda alteração que o professor fizer, será vista imediatamente por seus alunos, pois ambos utilizam o mesmo servidor e quando ocorre uma alteração, todos que estiverem acessando o servidor verão a alteração.

Uma grande vantagem de se utilizar um software como esse é a facilidade de construção e manutenção dos cursos. Ele foi desenvolvido de uma maneira na qual o professor que está disponibilizando o curso no WebCT não precisa ter muitos conhecimentos sobre como se constrói páginas de internet, etc. O método de construção é muito simples, utilizando uploads e só é necessário seguir os passos que o software lhe fornece.

Uma outra característica é que ele tem uma série de restrições quanto a usuários. Ou seja, somente usuários cadastrados podem viajar pelo mundo WebCT, e não todo internauta. Isso é ótimo para os professores, pois eles têm controle sobre os acessos dos alunos, quais as maiores dificuldades, etc. Além disso, o WebCT fornece relatórios sobre page views, click throughs, visitors, paths e muitos mais.

O WebCT aceita uma grande infinidade de arquivos das mais variadas extensões, sendo que sua base está em arquivos HTML. Isso facilita muito aos usuários do WebCT, tanto professores como alunos, que podem interagir da forma que desejarem.

Em relação aos testes online, existem três tipos diferentes que podem ser utilizados. O primeiro é o Verdadeiro ou Falso, o segundo, Múltipla Escolha, e o terceiro,

questões dissertativas com limite de caracteres. Fica a critério dos professores desenvolverem e corrigirem os testes, assim como fornecerem os gabaritos. Porém, o desenvolvimento deste tipo de testes toma o mesmo tempo que os tradicionais testes no papel. No caso do Verdadeiro ou Falso e de Múltipla Escolha, a correção pode ser instantânea e os gabaritos e as notas podem ser dados imediatamente após o término do teste. Outra façanha desse software é a programação de tempo para a execução dos testes.

Quanto a interação aluno-professor, o WebCT mostra que é realmente o melhor software de administração de cursos do mundo. Ele proporciona três tipos de comunicação. A primeira é o “tradicional” e-mail. O segundo, são fóruns que podem ser feitos, onde seria possível dar uma aula para todos os alunos cadastrados ao mesmo tempo. E o terceiro, é o chat, que é um e-mail de resposta instantânea, como se fosse uma conversa, um pergunta e o outro responde. Mas para isso, o professor e o aluno devem estar conectados ao chat ao mesmo tempo.

7 Web site

Aqui, será apresentado brevemente o Web site construído para oferecer a disciplina de processamento cerâmico.

Esta seria a página inicial do site (figura 185):

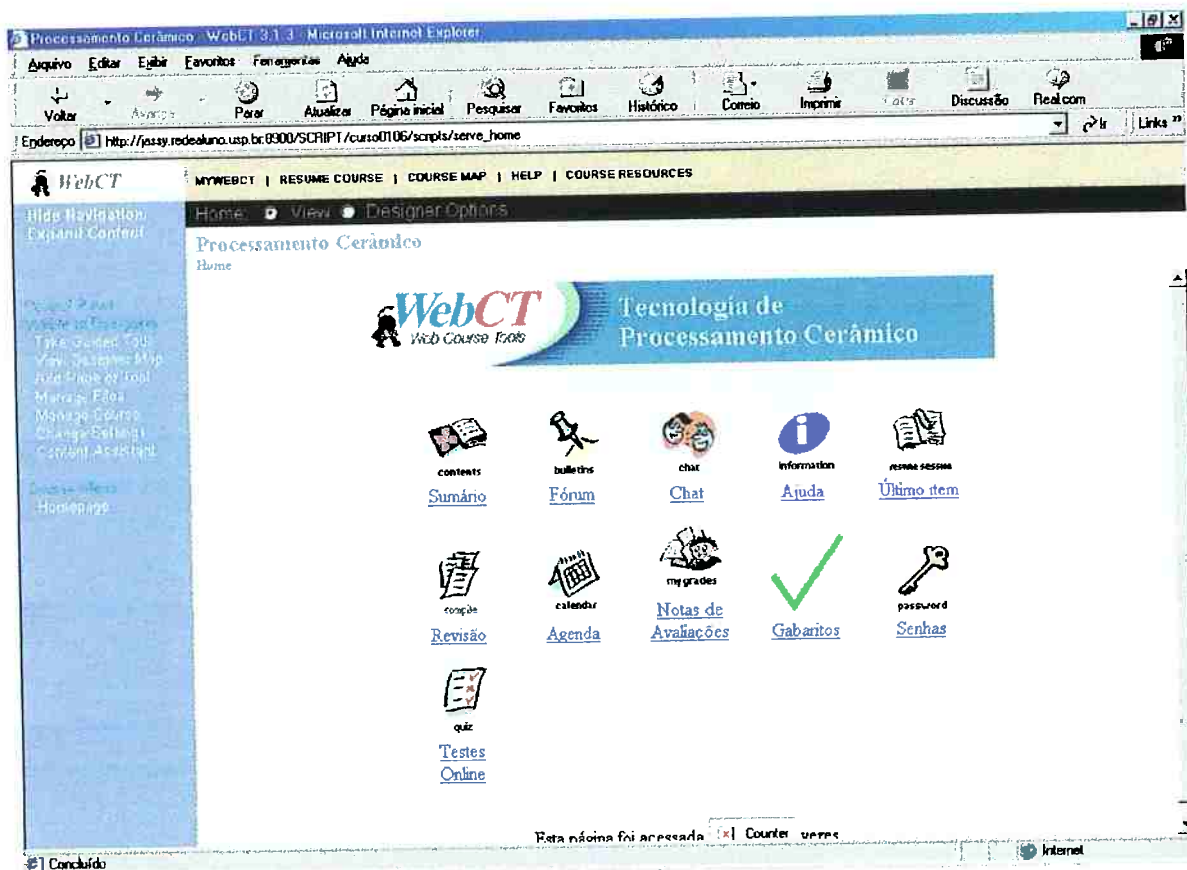


Figura 185: Homepage da disciplina.

A figura 186 mostra a página interna Sumário:

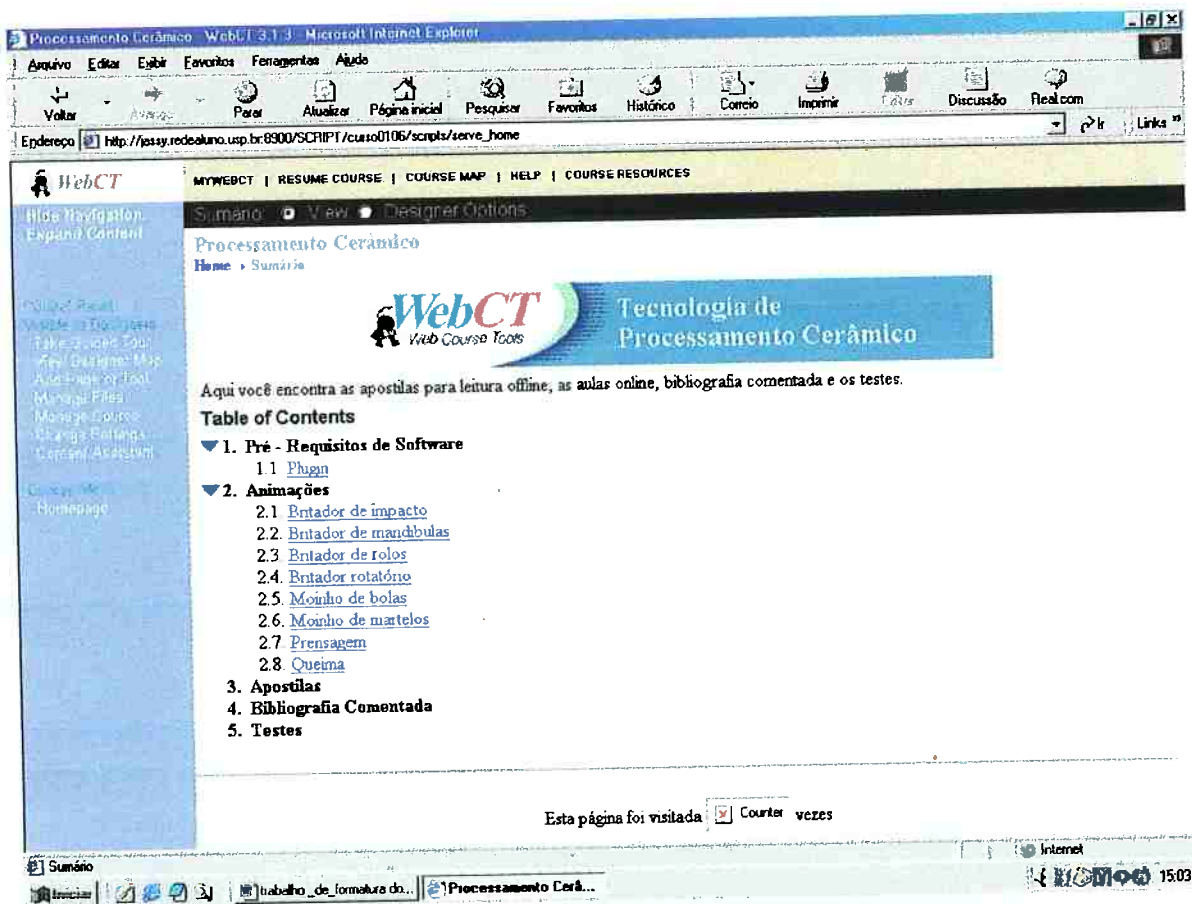


Figura 186: Página Sumário.

A página Plugin está demonstrada na figura 187:

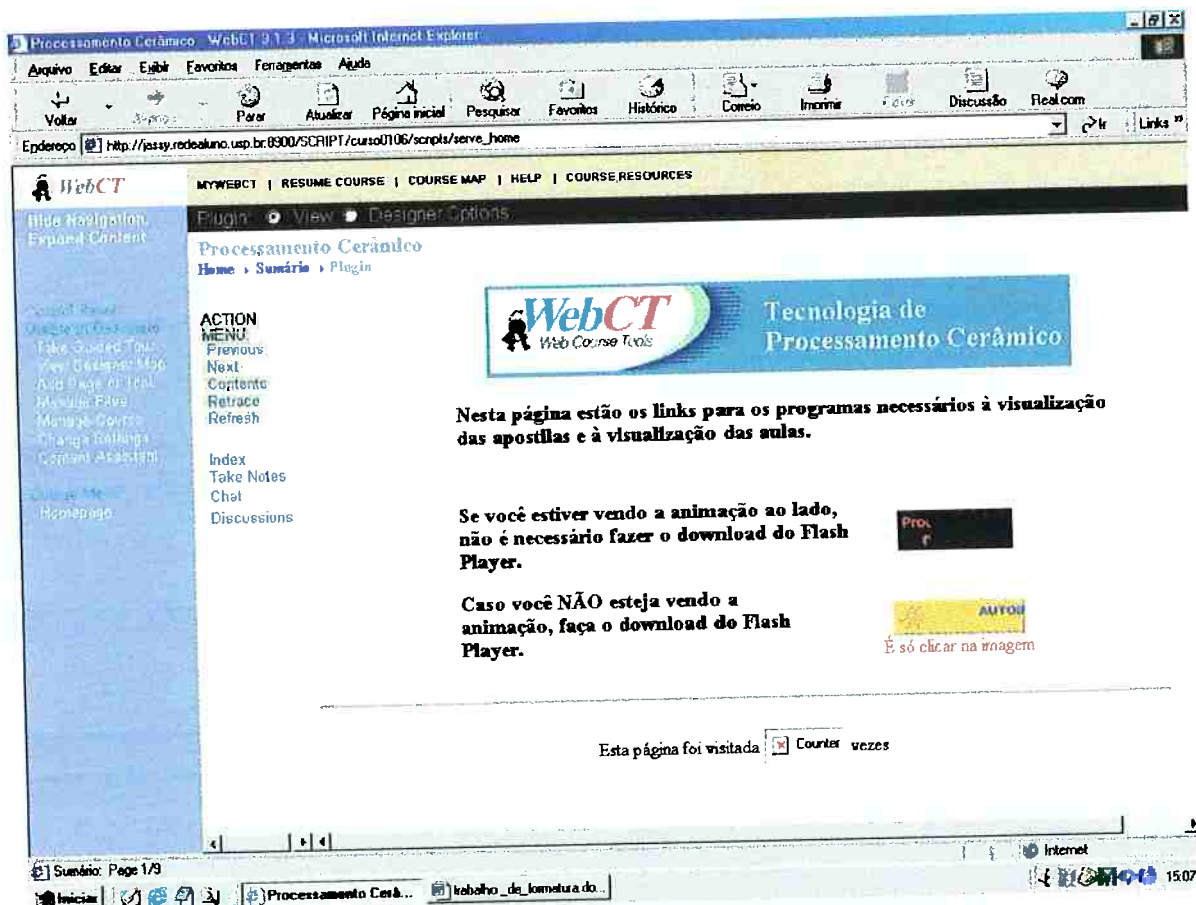


Figura 187: Página Plugin.

A figura 188 mostra a página da animação de prensagem, como exemplo das páginas de animação:

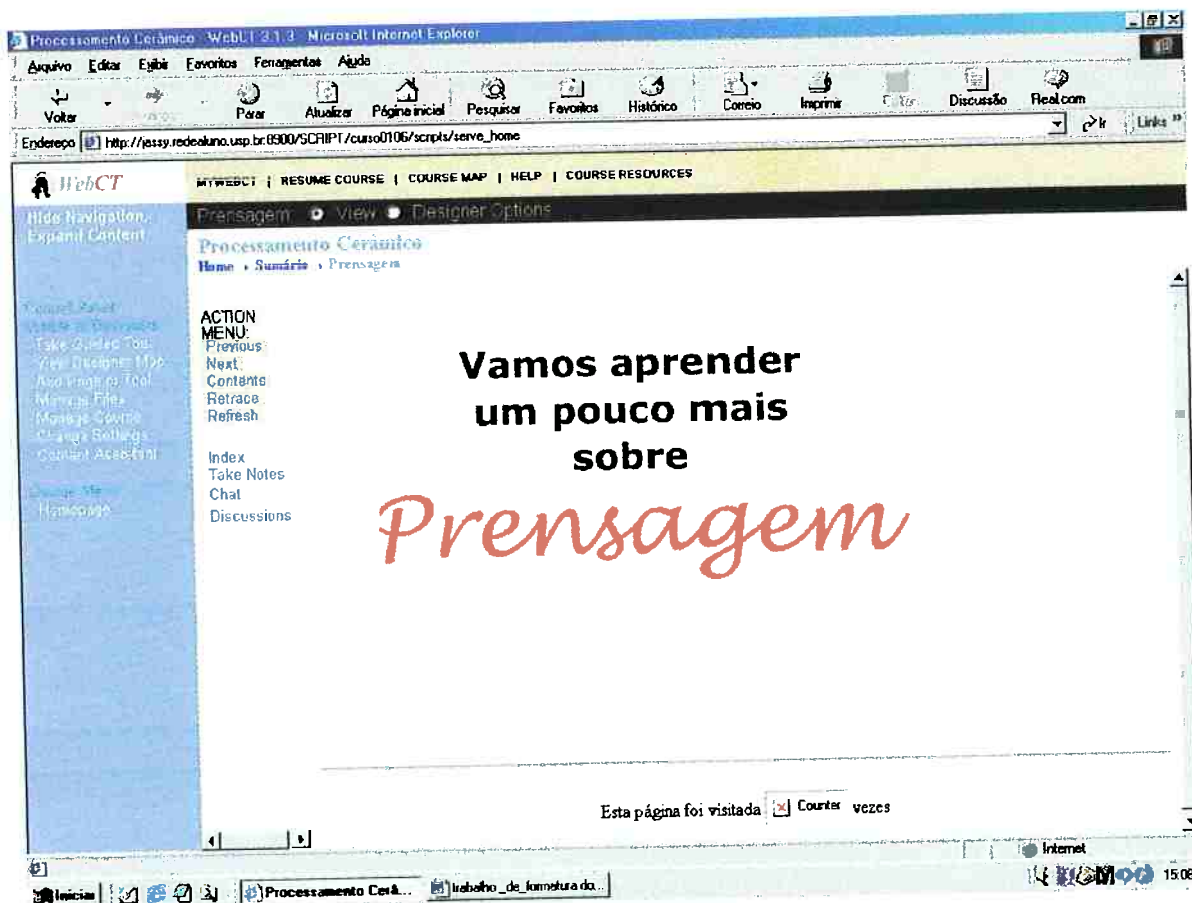


Figura 188: Página da animação de prensagem.

As apostilas disponibilizadas no site estão em formato pdf para fazer downloads.

8 Trabalhos futuros

Para a complementação desse trabalho, tem-se que levantar a revisão bibliográfica do restante dos métodos de conformação de peças cerâmicas, tem-se que fazer aulas com a revisão bibliográfica já levantada, para que haja maior interatividade entre a matéria e o aluno e tem-se que desenvolver mais animações.

9 Conclusão

O trabalho de se elaborar uma disciplina para estudo à distância é muito grande. A revisão bibliográfica é uma das partes mais desgastantes do trabalho, mas sem ela não existiria um trabalho.

A forma com que se desenvolvem as animações e o site é uma das grandes responsáveis pelo sucesso do ensino a distância. Deve tentar produzir o máximo de interatividade entre o aluno e a matéria e deve ter uma clareza enorme. Por isso, essas duas partes do trabalho tiveram a maior atenção ao serem feitas.

A real conclusão deste trabalho só virá quando esta disciplina entrar no ar e o feedback dos alunos é que trará o sucesso.

10 Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que conviveram comigo neste período esplêndido que foi a faculdade.

Agradeço aos funcionários dos departamentos que fizeram com que meu dia-a-dia não tivesse preocupações.

Agradeço aos professores que me ensinaram não só a engenharia e a ciência dos materiais, mas também a como estudar, como me desenvolver, como crescer.

Agradeço aos amigos que fiz aqui dentro, por sua fidelidade, alegria, compaixão, enfim, agradeço por sua amizade.

Agradeço a minha família por me apoiar nos períodos alegres e no tristes, nos momentos fáceis e difíceis... Obrigado.

Agradeço a todos e a Deus por me fazerem feliz por cinco anos maravilhosos.

11 Bibliografia

1. Richerson, D.W., "Modern Ceramic Engineering*: Properties, Processing and Use in Design"; 2 edition, Marcel De Kker; inc; 1992, USA, NY.

2. Santos, P.S.; "Tecnologia de Argilas aplicada às argilas brasileiras", volume 2: Aplicações/ Volume 1: Fundamentos, ed. Edgard Blucher Ltda., 1975, Brasil.
3. Smith, W.F.; "Principles of Meteviels Science and Engineering", 5 edition, Mc Grew Hill, inc, 1996, USA.
4. Reed, J.S.; "Principles of Ceramics Process", 2 edition, John Wiley & Sons, inc, 1995, USA.
5. Chaves, A.P. e Peres, A.E.C.; "Teoria e Prática do Tratamento de Minérios", volume 3: Britagem, Peneiramento e Moagem, 1ª edição, Signus Editora Ltda., 1999, Brasil, SP.
6. Abreu, S.F.; "Recursos Minerais no Brasil", Volume 1: Materiais não metálicos, 5ª edição, editora da Universidade de São Paulo, 1960, Brasil, RJ.
7. Dana, J.D.; "Manual de Mineralogia", volume 2, tradução Franco, R.R., editora USP, 1969, Brasil, RJ.
8. Wohe, J.A; "Mineral Resources - a world review", Chapmen and Hall Ltd., 1984, USA, NY.
9. Cahh; R.W., Haasen, P., Kramer E.J.
10. Brook, R.J., volume editor, "Materials Science and Technology - A comprehensive Treatment"; volume 17^A: Processing Ceramics - Part I, VCH.
11. Notas sobre Metalurgia de Pó e Sinterização; prof. Vilame Umbelino Gomes, depto de física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
12. Chiang, Y.M.; Birnic, P.P; Kingery, W.D., Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering; john Wiley & Sons, inc; 1997.
13. Webb, P.A; Orr, C.; "Analytical Methods in fine Particle Technology", Micromeritics Instrument Corp., 1997, USA.
14. Rabockai, T. Físico-química de superfícies, Secretaria-Geral de Organização dos Estados Americanos, Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Washington, D.C., 1979.
15. Hunter, J.R. Foundations of Colloid Science, Volume II, Clarendon Press, Oxford, 1989.
16. King, R.P. Principles of Flotation, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 1982.
17. Matec Applied Sciences. ESA-8000 Operation Manual, Hopkinton.
18. Web site: <http://www.macromedia.com>.

19. Web site: <http://www.adobe.com>.

20. Web site: <http://www.webct.com>.

21. Web site: <http://www.usp.br/cce/webct>.

22. WebCT 3.X: Reference manual for designers – Module 1; WebCT courses-campus-community; 2000.

23. WebCT 3.0 Help Index; WebCT courses-campus-community; 2000.