

CARLOS EDUARDO BITELI

**INFLUÊNCIA DO EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS NAS
PROPRIEDADES DE UM SISTEMA VARISTOR À BASE DE ZnO**

Trabalho de Formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo

**SÃO PAULO
2003**

CARLOS EDUARDO BITELI

**INFLUÊNCIA DO EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS NAS
PROPRIEDADES DE UM SISTEMA VARISTOR À BASE DE ZnO**

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo

Área de Concentração:
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador:
Prof. Dr. Douglas Gouvêa

**SÃO PAULO
2003**

BITELI, Carlos Eduardo

INFLUÊNCIA DO EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS
NAS PROPRIEDADES DE UM SISTEMA VARISTOR À BASE DE ZnO.
São Paulo-SP, 2003.

p 52

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Varistor 2. Suspensões Cerâmicas 3. Empacotamento de Partículas
4. ZnO

I. Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais.

DEDICATÓRIA

*“Não fazemos aquilo que queremos e, no entanto,
somos responsáveis por aquilo que somos.”*

Jean-Paul Sartre

*Dedico este trabalho às pessoas mais importantes na minha
vida.*

Meus pais

Augusto César Biteli

Ednéia Veroneze Biteli

Meus irmãos

Luis Gustavo Biteli

Ana Carolina Biteli

Minha grande paixão

Carolinne Schwartz

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, em especial ao Professor Douglas, pela orientação, compreensão e profissionalismo; e ao Sílvio, por toda a assistência e paciência ao longo deste último semestre.

Aos amigos das turmas de 98 e 99 da Materiais – EPUSP e da turma 99 do Bacharelado em Direito – Fernão Dias, pelo apoio e estímulo necessários a minha conclusão nas faculdades, em especial ao Bruno, Nicholas, Danilo, Nilsson, Carla, Renato, Lily, Raquel, Fernando e Paula.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Processos Cerâmicos que colaboraram com o trabalho: Kleber, Ricardinho, Gilberto e Paulo.

À empresa Indústria Eletromecânica Balestro Ltda., que forneceu a matéria-prima utilizada no trabalho.

Finalmente, à direção da empresa em que trabalho, Cartoon Network do Brasil, pela antecipação das minhas férias, para dedicação exclusiva à conclusão deste trabalho.

RESUMO

Suspensões de óxido de zinco preparadas a partir da mistura de pós com distribuições granulométricas diferentes foram preparadas a fim de se verificar o efeito do empacotamento de partículas no comportamento reológico das suspensões.

Antes de serem utilizados na preparação das suspensões, os óxidos foram caracterizados por técnicas complementares para melhor compreensão de suas características físicas.

Pastilhas cerâmicas foram obtidas por colagem a partir das suspensões estudadas para se verificar a influência do empacotamento de partículas na compactação. Em seguida, as pastilhas foram sinterizadas para estudo do impacto do empacotamento na densificação e retração volumétrica decorrentes do processo de queima.

Com base nos estudos realizados, foi possível determinar uma composição de mistura de pós, cujas suspensões possuíam baixa viscosidade, alta densidade aparente a verde e baixa retração volumétrica na queima, sem prejudicar a densificação durante a sinterização.

Palavras-chave: varistor, ZnO, empacotamento de partículas, fisico-química de superfície, estabilização eletro-estérica, comportamento reológico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1 CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTAIS DO ÓXIDO DE ZINCO	12
2.2 VARISTOR	13
2.3 REOLOGIA	18
2.4 SUSPENSÕES CERÂMICAS.....	20
2.5 EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS.....	25
2.5.1 Terminologia	26
2.5.2 Fatores que Afetam o Empacotamento de Partículas	27
2.5.3 Modelos de Empacotamento de Partículas	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS.....	35
3.1.1 Preparação das Amostras	35
3.1.2 Distribuição Granulométrica (Laser)	36
3.1.3 Área de Superfície Específica (BET).....	37
3.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES	38
3.2.1 Composição das Suspensões	38
3.2.2 Análise Reológica do Sistema	42
3.3 AVALIAÇÃO DA DENSIFICAÇÃO	43
3.3.1 Determinação da densidade aparente por medição de massa e dimensões dos corpos cerâmicos	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS.....	45
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES	49
4.3 AVALIAÇÃO DA DENSIFICAÇÃO	55
5. CONCLUSÕES	61
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do ZnO, similar a da wurtzita, onde os círculos maiores representam o oxigênio e os círculos menores representam o zinco ^[3]	12
Figura 2 - Circuito esquemático para proteção a aumentos repentinos de densidade de corrente ^[2]	14
Figura 3 - Curva <i>V-I</i> característica de um varistor de ZnO. Em pontilhado é apresentada a curva <i>V-I</i> do varistor de SiC para comparação ^[3]	15
Figura 4 - Componentes microestruturais que compõem o varistor de ZnO, com as várias fases cristalinas, formulações químicas, local e dopantes existentes nas fases ^[3]	17
Figura 5 – Comportamentos reológicos ^[2]	19
Figura 6 - Ilustração dos mecanismos de estabilização de suspensões: (a) através de cargas nas superfícies das partículas, (b) da adsorção de polímeros, (c) da adsorção de moléculas ionizadas ou polieletrólitos ^[2]	25
Figura 7 – Efeito da quantidade e do tamanho de partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento teórica; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grandes; (e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas. ^[1]	26
Figura 8 – Porosidade aparente dos corpos à verde obtidos pelas diferentes técnicas de compactação: prensagem uniaxial, prensagem isostática e colagem uniaxial em molde de gesso; referentes às distribuições de Alfred e Andreasen ($q = 0,37$). ^[1]	29
Figura 9 – Distribuição granulométrica contínua de máxima densidade de empacotamento segundo o modelo de Furnas. ^[1]	31
Figura 10 – Distribuições granulométricas contínuas, segundo o modelo de Andreasen, para diferentes valores de q . ^[1]	32
Figura 11 – Distribuição granulométrica segundo o modelo de Alfred. ^[1]	33
Figura 12 – Distribuição granulométrica do ZnO obtida por espalhamento de Laser.....	45
Figura 13 – Evolução da distribuição granulométrica das amostras calcinadas em função da temperatura de calcinação.....	46
Figura 14 – ASE das amostras calcinadas em função da temperatura de calcinação, utilizando-se o método BET.....	47
Figura 15 – Curva de viscosidade aparente x taxa de cisalhamento da amostra 1.2, mostrando seu caráter pseudoplástico.....	50
Figura 16 – Curvas de defloculação e pH para as amostras dos grupos 1 a 5.....	51
Figura 17 - Curva de viscosidade aparente x taxa de cisalhamento da amostra 10.1, mostrando seu caráter newtoniano.....	53
Figura 18 – Curvas de defloculação e pH dos grupos 7 a 10.....	54
Figura 19 – Retração volumétrica em função do teor de pó calcinado.....	59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do Óxido de Zinco ^[4]	13
Tabela 2 – Propriedades elétricas de um varistor de ZnO ^[7]	16
Tabela 3 – Propriedades do dispersante utilizado no preparo das suspensões.	36
Tabela 4 – Composição das suspensões de ZnO para estudos de empacotamento	39
Tabela 5 – Composições das suspensões de ZnO para estudo de empacotamento.	40
Tabela 6 – Diâmetros médios de partículas das amostras calcinadas obtidas pelo ensaio de espalhamento a Laser.....	46
Tabela 7 – Valores de ASE em função da temperatura de calcinação, usando o método BET.....	47
Tabela 8 – Tabela de Avaliação da Densificação das Amostras	55

1. INTRODUÇÃO

Diversas áreas industriais têm utilizado cada vez mais materiais cerâmicos na fabricação de inúmeros componentes, em virtude do avanço tecnológico e do estudo mais aprofundado de suas propriedades que vêm sendo desenvolvidos nas últimas décadas. O conhecimento das propriedades elétricas dos materiais cerâmicos têm feito com que eles sejam utilizados como base numa série de componentes com aplicações eletrônicas, como varistores, capacitores dielétricos, transdutores piezoelétricos, etc.

Muitos projetos de pesquisa e desenvolvimento são realizados utilizando-se pós como matéria-prima, abrangendo diversas áreas do conhecimento humano, como cerâmica, farmacêutica, engenharia civil (concretos), metalurgia, química (tintas), etc. O estudo do empacotamento de partículas torna-se então extremamente importante e necessário, uma vez que muitas propriedades dos materiais obtidos a partir do pó estarão diretamente relacionadas à maneira como as partículas se compactarão ao longo do espaço.

O conhecimento do empacotamento de partículas também permite a realização de projetos visando se obter as propriedades requeridas para um produto. Por exemplo, empacotamentos densos são de interesse na obtenção de concretos e materiais cerâmicos. Já empacotamentos de baixa densidade são necessários na produção de revestimentos isolantes térmicos^[1].

O objetivo deste trabalho é estudar a influência do empacotamento de partículas nas propriedades de suspensões de óxido de zinco (ZnO), assim como seu efeito na compactação de corpos cerâmicos obtidos por colagem a partir dessas suspensões. Além disso, verificar-se-á o impacto do empacotamento na sinterização dos corpos cerâmicos.

A principal motivação deste trabalho é buscar a melhoria nas propriedades mecânicas de corpos cerâmicos de um sistema varistor à base de óxido de zinco obtidos por deposição eletroforética (EPD), trabalho este desenvolvido por Brito^[2]. Através da

melhoria no empacotamento das partículas, tentar-se-á obter corpos cerâmicos mais compactos a verde e que possuam menor retração volumétrica quando sinterizados, diminuindo assim a susceptibilidade ao trincamento quando submetidos à conformação por EPD.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características Fundamentais do Óxido de Zinco

O óxido de zinco (ZnO) possui a mesma estrutura cristalina da wurtzita, onde os íons de oxigênio se posicionam na forma hexagonal compacta, e os íons Zn^{2+} ocupam metade dos interstícios tetraédricos. A figura 1 mostra a estrutura cristalina do ZnO, assim como a coordenação tetraédrica dos íons que o compõem (O e Zn).

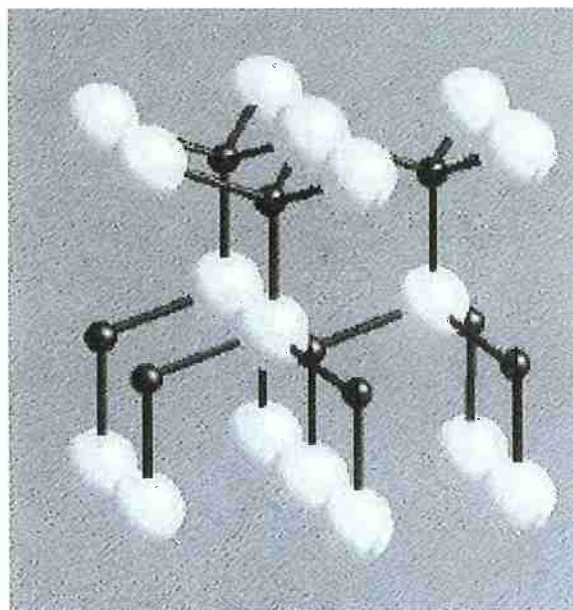


Figura 1 – Estrutura do ZnO, similar a da wurtzita, onde os círculos maiores representam o oxigênio e os círculos menores representam o zinco^[3].

Pode-se dizer que a estrutura do ZnO é relativamente aberta, uma vez que todos os sítios octaédricos e metade dos tetraédricos estão desocupados. Isto facilita a introdução e a incorporação de aditivos, possibilitando a sua utilização em uma grande quantidade de aplicações elétricas. Outras características marcantes do ZnO são a possibilidade de se obter corpos densos em uma larga faixa de temperatura de sinterização e a excelente resistência ao choque térmico. A tabela 1 mostra algumas propriedades do óxido de zinco.

Tabela 1 – Propriedades do Óxido de Zinco^[4]

Propriedade	Valor Característico
Energia da banda proibida (temperatura ambiente)	3,3 eV
Densidade teórica	5,606 g/cm ³
Calor de formação (ΔH_{298}°)	-348,342 x 10 ⁻⁶ J/kg-mol
Energia livre de formação (ΔF_{298})	-318,406 x 10 ⁻⁶ J/kg-mol
Ponto de fusão	1975°C
Condutividade térmica (50°C)	0,5945 W/m
Módulo de elasticidade (25°C, 100% denso)	123,5 GN/m ²
Condutividade elétrica (20°C, no vácuo)	1,2 x 10 ⁻² ohm/m
Cor	Branca

2.2 Varistor

Varistor é um componente eletro-eletrônico aplicado na proteção de circuitos, mas especificamente sistemas de proteção de sobre-tensão (figura2). Os varistores apresentam características isolantes até um determinado valor de tensão (chamada de tensão de ruptura), a partir da qual passa a apresentar um comportamento condutor. Desse modo, danos causados por aumentos repentinos de tensão acima da tensão de ruptura do varistor são evitados, já que parte da energia é dissipada na forma de calor. Esta tensão de ruptura é a característica determinante de um varistor, podendo variar desde baixas tensões (6V) até altas tensões (3kV a 30kV).

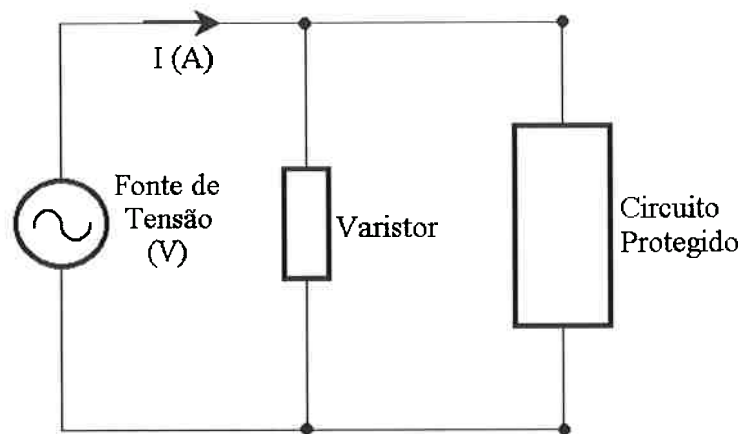


Figura 2 - Circuito esquemático para proteção a aumentos repentinos de densidade de corrente^[2].

O varistor cerâmico é principalmente caracterizado pela diminuição da resistência elétrica com o aumento da tensão aplicada. Em 1969, Matsuoka desenvolveu um varistor com composição à base de óxido de zinco (ZnO)^[5], tendo 2 anos mais tarde publicado um artigo bem mais detalhado descrevendo várias características do varistor em função da quantidade de dopantes adicionados no sistema^[6]. Ele observou que a característica semicondutora do ZnO ocorre através da adição de íons substitucionais e da densificação por sinterização da fase líquida. Esta fase líquida é rica em Bi_2O_3 e tende a segregar no contorno de grão.

Varistores comerciais que têm ZnO como óxido base são obtidos por técnicas convencionais de processamento cerâmico através da mistura de óxidos. Os principais óxidos adicionais são Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO ou Co_3O_4 , MnO ou MnO_2 , NiO, Cr_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , BaO, entre outros. A sequência de processamento inclui moagem em moinho de bolas dos óxidos em meio aquoso, granulação, prensagem, sinterização e encapsulamento.

A principal e mais importante propriedade do varistor à base de ZnO é a característica não linear da curva $V-I$. Na figura 3 podemos observar que existem três regiões características. A primeira região, de baixa corrente, é chamada pré-ruptura, onde a

densidade de corrente aumenta linearmente com a tensão aplicada até valores de densidade de corrente de aproximadamente 10^{-4} A/cm², sendo semelhante a um resistor ôhmico. A segunda região de corrente intermediária é chamada de “não-linear”, onde a densidade de corrente aumenta bruscamente com pequenas variações de tensão aplicada até valores de densidade de corrente de aproximadamente 100 A/cm², sendo similar a um resistor não-ôhmico. A terceira região de alta corrente é chamada de “pós-ruptura”, e é onde a curva volta a ter característica linear, sofrendo grande influência da temperatura.

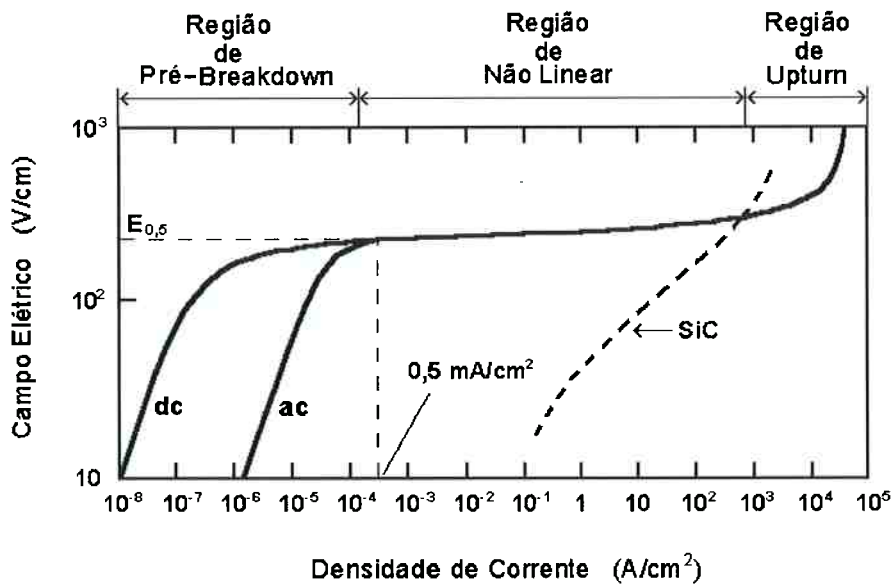


Figura 3 - Curva V - I característica de um varistor de ZnO. Em pontilhado é apresentada a curva V - I do varistor de SiC para comparação^[3].

A segunda região define uma das propriedades mais importantes na caracterização de varistores, que é o coeficiente de não-linearidade α , dado pela equação (1):

$$\alpha = \frac{\frac{dI}{I}}{\frac{dV}{V}} = \frac{d(\log I)}{d(\log V)} \cong \frac{\log_{10} I_2 - \log_{10} I_1}{\log_{10} V_2 - \log_{10} V_1} \quad (1)$$

onde V_1 e V_2 são tensões aplicadas que geram correntes I_1 e I_2 , respectivamente.

A tabela 2 apresenta algumas propriedades básicas de um varistor de óxido de zinco com valores que podem variar dentro da faixa dada, de acordo com a formulação e processamento.

Tabela 2 – Propriedades elétricas de um varistor de ZnO^[7].

PROPRIEDADES	VALORES
Resistência do contorno de grão	$\approx 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$
Resistência do grão	$\approx 1 - 10 \Omega \cdot \text{cm}$
Barreira de tensão do contorno de grão	$\approx 2 - 4 \text{V}$
Tensão não-linear	$\approx 1 - 10 \text{ kV/cm}$
Coefficiente não-linear	$\approx 15 - 100$
Capacitância do contorno de grão	$\approx 0,2 \mu\text{F/cm}^2$
Constante dielétrica aparente relativa	$\approx 10^3 - 10^4$
Espessura da camada de depleção	$\approx 50 - 100 \text{ nm}$
Capacidade de absorção de energia	$\approx 100 - 300 \text{ J/cm}^3$ ($\approx 0,5 - 1,5 \text{ kW} \cdot \text{h/in.}^3$)
Tempo de Resposta	$\approx 5 - 10 \text{ ns}$
Perda de Potência	$\approx 10 - 100 \text{ mW/cm}^3$
Tempo de vida	$> 30 \text{ anos}$

A base fenomenológica do varistor de ZnO é que o transporte eletrônico através do contorno de grão depende da tensão. Logo, as características $V-I$ são controladas pela existência de uma barreira de potencial eletrônico no contorno de grão. A tensão de ruptura vai depender das características desta barreira e de quantas barreiras efetivas são formadas^[8].

A literatura apresenta inúmeros trabalhos relacionados a varistores de ZnO, mas poucas modificações em relação à composição desenvolvida por Matsuoka^[6] foram

implementadas. Gupta^[7] classifica os aditivos usados na composição do varistor à base de ZnO em 3 categorias:

- Óxidos que se segregam no contorno de grão, fundamentais na obtenção das propriedades varistoras do sistema ZnO, sendo os principais os óxidos de bismuto, antimônio, bário, estanho e praseodímio.
- Óxidos que aumentam o coeficiente de não-linearidade e a capacidade de absorção de energia, melhorando as características da curva $V-I$. Destacam-se os óxidos de cobalto, manganês, níquel, cromo e titânio.
- Óxidos que melhoram propriedades específicas do varistor, como a sua estabilidade. Aqui aparecem os óxidos de sódio, potássio, alumínio e gálio.

Trabalhos relacionados com o estudo da microestrutura do varistor de ZnO^[9-12] mostram que são 4 os compostos presentes em sua formulação básica: ZnO, espinélio, pirocloro e fases ricas em bismuto. A figura 4 mostra o local e a formulação química mais comum destes compostos.

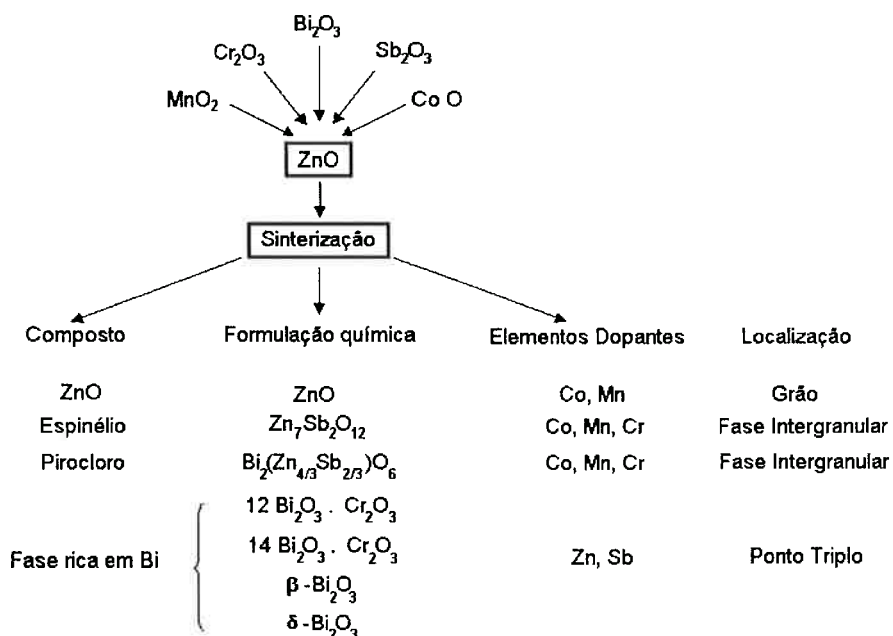


Figura 4 - Componentes microestruturais que compõem o varistor de ZnO, com as várias fases cristalinas, formulações químicas, local e dopantes existentes nas fases^[3].

O material base do varistor é o óxido de zinco. Os óxidos de bismuto e antimônio são adicionados com o intuito de formar uma camada segregada não-ôhmica nos contornos de grão do ZnO. No entanto, esses óxidos evaporam quando sinterizados numa temperatura maior do que 1250°C para o Bi₂O₃ e 1150°C para o Sb₂O₃. Para corrigir esse problema, óxidos contendo elementos dopantes são também adicionados, formando fases intergranulares com maior ponto de fusão: o espinélio e o pirocloro. Os principais dopantes são: CoO, MnO e Cr₂O₃.

2.3 Reologia

Reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão ou solicitação mecânica externa^[13]. O controle das propriedades reológicas de suspensões cerâmicas se deve ao fato dos processamentos cerâmicos, em pelo menos uma de suas etapas, envolver a obtenção de um fluido constituído por uma mistura de pós em líquidos ou dispersão.

O comportamento reológicos dos materiais é usualmente descrito através de relações matemáticas entre a tensão aplicada (τ) e sua respectiva deformação ou fluxo ($\dot{\gamma}$), além de suas variações em relação ao tempo. Newton propôs um modelo que explicava o comportamento dos líquidos perfeitos, dado pela equação (2):

$$\tau = \frac{F}{a} = \eta \dot{\gamma} \quad (2)$$

onde η é conhecida como viscosidade e representa a constante de proporcionalidade entre a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e a tensão externa aplicada, denominada tensão de cisalhamento (τ).

Nos fluidos ditos newtonianos, a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento é linear e a viscosidade do fluido permanece constante na medida em que a

taxa de cisalhamento varia. Este é o caso de suspensões diluídas e de grande parte dos líquidos puros, como água, acetona, álcool.

Fluidos com adições de partículas formando suspensões tendem a apresentar desvios do modelo newtoniano, principalmente para altas concentrações volumétricas de sólidos. Fatores como concentração volumétrica de sólidos, características físicas das partículas (tamanho, forma, área específica), tipo de interação entre partículas, entre outros, determinam o comportamento reológico destes sistemas. Outros comportamentos foram observados e nomeados de não-newtonianos, pois a viscosidade de tais fluidos altera-se na medida em que a taxa de cisalhamento varia. Esta viscosidade então medida deixa de ser um coeficiente para se tornar uma propriedade que varia de acordo com as condições nas quais o fluido é submetido e é chamada de “*viscosidade aparente*”. Podemos classificar estes comportamentos em dois grupos principais:

- Os que independem do tempo que destaca além do comportamento newtoniano, também os comportamentos pseudoplástico e dilatante, como observado na figura 5;
- Os que dependem do tempo destacando os comportamentos tixotrópicos e reopéxicos.

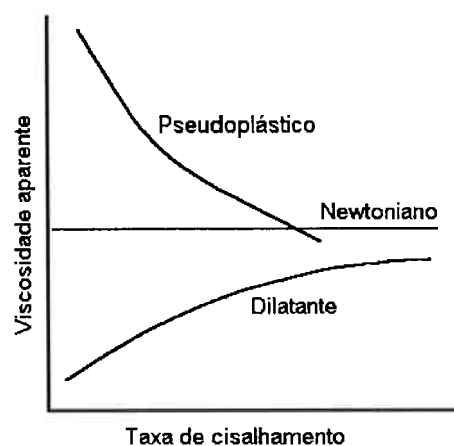


Figura 5 – Comportamentos reológicos^[2]

As principais características de cada comportamento são as seguintes:

- Pseudoplasticidade: o fluido exibe uma viscosidade aparente decrescente com o aumento da taxa de cisalhamento. Inclui tintas, emulsões e dispersões de vários tipos.
- Dilatância: o fluido exibe um aumento da viscosidade com aumento da taxa de cisalhamento. Observada em suspensões com elevada concentração de sólidos, compostos cristalizados, amidos de cereais em água, misturas de água/areia e barbotinas de argilas.
- Tixotropia: fenômeno de redução da viscosidade aparente em função do tempo em que suspensões são submetidas a uma taxa ou tensão de cisalhamento constante.
- Reopexia: fenômeno de aumento da viscosidade aparente em função do tempo em que suspensões são submetidas a uma taxa ou tensão de cisalhamento constante.

Portanto podemos esperar em que se tratando de suspensões cerâmicas com introdução de aditivos (dispersantes, ligantes, plastificantes), vários fatores podem influenciar a ocorrência de comportamentos distintos, e a avaliação destas influências podem contribuir de forma considerável para o entendimento e adequação dos parâmetros de acordo com as exigências do processo de conformação.

2.4 Suspensões Cerâmicas

Suspensões são misturas do tipo sólido/líquido formadas por um conjunto de partículas distribuídas de forma relativamente uniforme através de um meio líquido, sem que haja dissolução significativa do material particulado em função do tempo^[1]. Uma suspensão cerâmica é formada no mínimo por um pó cerâmico, um solvente e um

dispersante, sendo o ponto de partida para obtenção de vários materiais cerâmicos utilizando diversas técnicas de conformação.

Já o termo dispersão se refere ao processo de incorporação de um pó a um meio líquido tal que o produto final consista de partículas finas distribuídas por todo o meio. A dispersão pode ser *coloidal* se formada por partículas finas (1nm a 1µm) ou *sol* para qualquer sistema coloidal no qual o meio de dispersão é líquido. Se o meio de dispersão for água, emprega-se o termo *hidrossol*. Os sóis, por sua vez, são classificados, em termos da sua afinidade pelo meio, como *liofóbicos* (possuindo aversão pelo líquido) ou *liofílicos* (possuindo afinidade pelo líquido); *hidrofóbicos* e *hidrofílicos* respectivamente para meios aquosos. Na prática, a maioria dos óxidos cerâmicos são liofóbicos^[14].

Como dito anteriormente, os 3 principais componentes de uma suspensão cerâmica são o solvente, o pó cerâmico e o dispersante. Os solventes têm como principal propriedade fornecer fluidez ao sistema e ao mesmo tempo possibilitar a homogeneização dos aditivos. Outros papéis do solvente são o de molhar, lubrificar e manter as partículas de uma suspensão distantes umas das outras. Eles podem ser classificados como polares e não-polares. Solventes polares apresentam uma forte interação com a superfície de óxidos devido à característica iônica da interface óxido/solvente.

A água é um solvente polar, sendo muito utilizado e tendo como principal característica o baixo custo. Porém pode necessitar de vários tratamentos para eliminação dos contaminantes por processos de destilação e/ou de deionização. Os contaminantes mais freqüentes são o Ca^{2+} , o Mg^{2+} e o Na^{+} que se apresentam na forma de sais como cloretos, fluoretos, sulfatos ou carbonatos. Os contaminantes catiônicos são indesejáveis principalmente devido à modificação de propriedades da superfície dos materiais por adsorção mudando a ionicidade natural do material e alterando os efeitos de aditivos^[15].

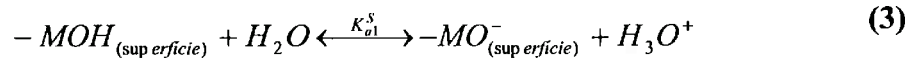
Os pós cerâmicos têm como principais características, que pode influenciar a preparação de uma suspensão, a distribuição granulométrica e as propriedades físico-químicas da superfície do material. A distribuição granulométrica, principalmente frações inferiores a 0,5 μm , influenciam de forma determinante a reologia^[16].

Quando partículas muito pequenas estão em suspensão em um meio líquido, observa-se que estas se movem de uma maneira rápida e aleatória em decorrência do impacto das moléculas do líquido contra sua superfície. Essa movimentação aleatória é conhecida como movimento browniano e causa muitas colisões partícula-partícula. Quanto menor o tamanho da partícula, maior é o efeito do impacto das moléculas do líquido em sua movimentação e, portanto, maior a probabilidade de haver colisão entre as partículas. A estabilidade da suspensão é diretamente dependente do modo como as partículas interagem durante o momento de colisão. Uma possibilidade é a formação de aglomerados de partículas. Esses aglomerados são estruturas porosas formadas pela união de diversas partículas primárias que, quando presentes em suspensão, absorvem parte da água ou do líquido originalmente destinada para a separação das partículas.

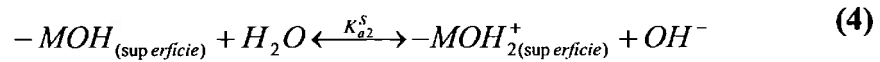
Os grupos hidroxila (-OH) presentes na superfície das partículas apresentam um caráter de dissociação podendo assumir tanto características básicas quanto ácidas devido à sua capacidade de receber ou doar um próton.

Isto irá depender da densidade eletrônica do átomo de oxigênio presente no grupo – MOH (onde M representa um cátion metálico da superfície do sólido), podendo acontecer duas reações de dissociação distintas na presença de uma molécula de água.

Se a densidade eletrônica for baixa, a intensidade da ligação formada com o átomo de hidrogênio polarizado é atenuada, e a reação de dissociação, mostrada na equação (3), pode ocorrer:



Por outro lado, se a densidade eletrônica do átomo de oxigênio é elevada, a intensidade da ligação formada com o átomo de hidrogênio será intensificada e os prótons podem se tornar ligados aos grupos $-MOH$, provocando uma dissociação como mostra a equação (4):



A distribuição de cargas na superfície das partículas, conforme demonstrado pelas equações (3) e (4), é afetada pelo pH e pela força iônica do meio. O valor de pH no qual a superfície apresenta a mesma afinidade pelos íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-) é conhecido como *ponto de carga nula do material (pcn)*, uma vez que corresponde à condição de neutralidade elétrica da partícula^[17]. Para valores de pH inferiores ao pcn, verifica-se a presença em maior número de sítios superficiais do tipo $-MOH_2^+$ e portanto uma densidade líquida de carga positiva. Para valores de pH superiores ao pcn, verifica-se a presença em maior número de sítios superficiais do tipo $-MO^-$ e portanto uma densidade líquida de carga negativa^[18].

Os dispersantes têm o papel de obter uma boa desaglomeração e dispersão das partículas cerâmicas no solvente, permitindo a obtenção de suspensões com uma alta taxa de volume de sólido. Sua atividade é impedir a formação de agregados/aglomerados (que está relacionada com a ação de forças de caráter atrativo do tipo van der Waals), gerando forças de caráter repulsivo. Uma dispersão estável de partículas desaglomeradas pode ser obtida, onde a natureza e a quantidade otimizada de dispersante podem ser determinadas por uma curva de adsorção e/ou em função da viscosidade. Dois mecanismos principais podem agir para gerar forças de repulsão entre as partículas: efeito eletrostático e/ou estérico.

A formação de uma suspensão dispersa estável, como já citado anteriormente, depende principalmente das forças repulsivas e atrativas entre as partículas, onde, para uma boa dispersão as forças repulsivas devem exceder as forças atrativas, considerando que essas forças dependem principalmente da formação de cargas na superfície.

A repulsão eletrostática se dá, devido à formação em um solvente polar, de uma dupla camada elétrica em torno de cada partícula. A estabilização é controlada pelo potencial de superfície das partículas e pela espessura da dupla camada formada pelos contra-íons (por exemplo: íons que apresentam cargas opostas àquela da superfície). Já a repulsão estérica é devido à adsorção de cadeias poliméricas na superfície das partículas que atuam como barreiras físicas, impedindo a aproximação entre partículas por fatores entrópicos ou osmóticos. Pode ocorrer também a junção dos dois mecanismos que é chamado de repulsão eletroestérica, uma ilustração das três situações pode ser vista na figura 6.

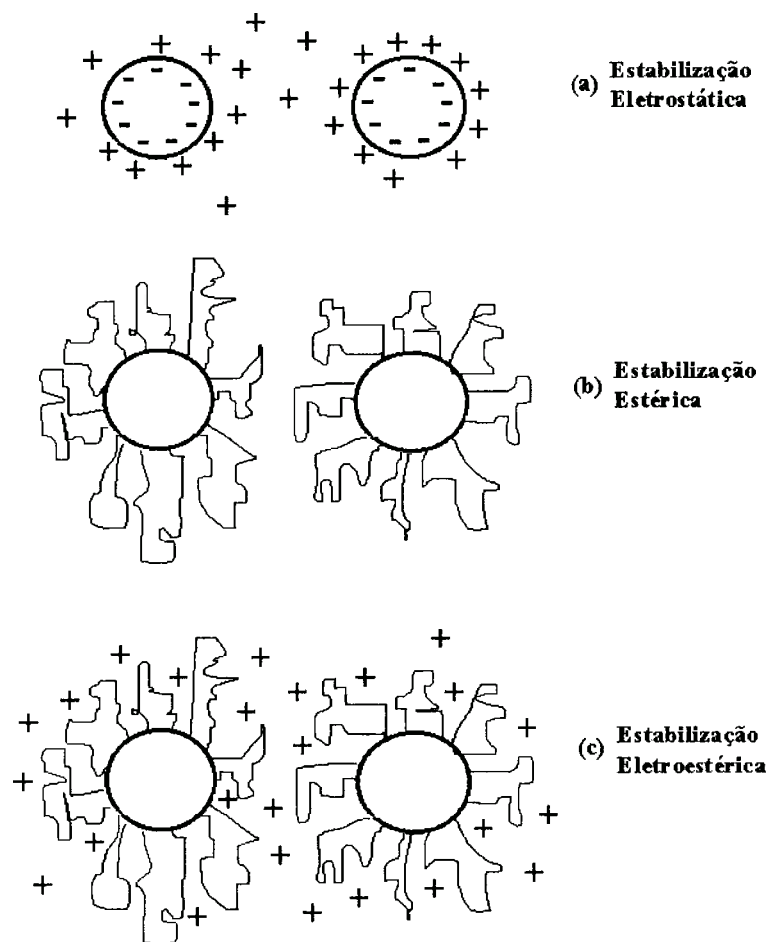


Figura 6 - Ilustração dos mecanismos de estabilização de suspensões: (a) através de cargas nas superfícies das partículas, (b) da adsorção de polímeros, (c) da adsorção de moléculas ionizadas ou polieletrólitos^[2].

2.5 Empacotamento de Partículas

O estudo do empacotamento de partículas e seu reflexo nas propriedades dos materiais são importantes em muitos campos da tecnologia. No processamento dos materiais cerâmicos, não é diferente, uma vez que há pelo menos uma etapa envolvendo a utilização de pós como matéria-prima.

McGeary^[19] definiu o empacotamento de partículas como “o problema da correta seleção da proporção e do tamanho adequado dos materiais particulados, de forma que os

vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente”. A figura 7 ilustra essa definição.

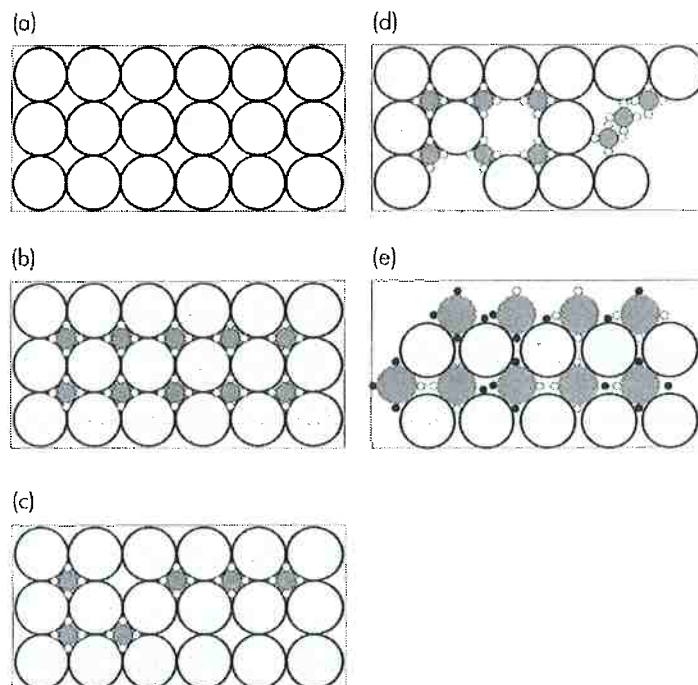


Figura 7 – Efeito da quantidade e do tamanho de partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento teórica; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grandes; (e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas.^[1]

2.5.1 Terminologia

O estudo do empacotamento de partículas não segue um padrão de terminologia. Aqui, segue-se um guia de referência dos termos que serão utilizados neste trabalho referente a esse assunto.

Monodispersão: dispersão contendo partículas do mesmo tamanho, esféricas ou não.

Tamanhos Discretos: partículas pertencentes a uma estreita faixa granulométrica.

Polidispersões: mistura de 2 ou mais monodispersões ou tamanhos discretos.

Modalidade: número de dispersões ou tamanhos discretos em uma polidispersão.

Distribuição Granulométrica Descontínua: faixa de distribuição de tamanhos que apresenta intervalos (“gaps”), onde determinados tamanhos de partículas estão ausentes.

Distribuição Granulométrica Contínua: faixa de distribuição de tamanhos contínua em toda a sua distribuição.

Fator de Empacotamento: volume realmente ocupado por partículas sólidas em relação ao volume total do sistema (partículas + porosidade).

Porosidade: volume de vazios entre as partículas expresso em fração de volume.

Volume aparente: volume efetivamente ocupado pelas partículas.

Densidade Relativa de Empacotamento: quociente entre a densidade volumétrica de partículas e a densidade máxima da partícula sólida.

2.5.2 Fatores que Afetam o Empacotamento de Partículas

É praticamente impossível se obter uma monodispersão real, uma vez que um conjunto de partículas sempre apresenta uma distribuição granulométrica, sendo este o principal fator de influência no empacotamento das partículas. Os modelos de empacotamento baseados na distribuição granulométrica serão apresentados no próximo tópico. Aqui, serão tratados outros fatores que podem influenciar no empacotamento de partículas.

A morfologia das partículas é uma fator importante e pode alterar o empacotamento. Quanto mais as partículas se afastarem do formato esférico, menor será a densidade de empacotamento, devido à fricção interparticular gerada pelo contato das superfícies irregulares. O efeito será agravado quanto maior for a área superficial específica das partículas.

A porosidade interna das partículas também dificulta a obtenção de empacotamentos de alta densidade relativa. As partículas podem ser totalmente densas, com porosidade interna fechada ou com porosidade interna aberta. Para maximizar a densidade de empacotamento, é necessária a utilização de partículas densas, que não são as mais usuais. Partículas com porosidade fechada produzem o mesmo efeito de distribuição granulométrica que partículas densas, mas com efeito final de menor densidade de empacotamento. Partículas com porosidade aberta não só alteram o empacotamento das mesmas devido à presença de superfícies irregulares, como afetam as condições de processamento, já que possuem maior capacidade de absorção de líquido através dos poros.

Distribuições granulométricas com acentuada diferença de densidade entre partículas podem gerar a existência de segregação durante o processo de compactação. Tal fenômeno pode ocasionar gradientes de densidade de empacotamento na mistura e que pode acarretar em diferenças de desempenho do ponto de vista das propriedades do material.

O “efeito de parede” deve ser levado em conta na obtenção de misturas com elevadas densidades de empacotamento. Neste efeito, o empacotamento de partículas finas na superfície de partículas maiores, onde a relação dos diâmetros seja tão baixa a ponto de que a partícula fina considere a superfície da partícula grossa como praticamente plana (parede), a porosidade na região próxima à superfície das partículas grossas será maior que no restante do volume. Para minimizar esse efeito, o quociente entre os diâmetros das partículas grossas em relação às finas deve ser, pelo menos, igual a dez.

Estudos mostram que a técnica de compactação utilizada também pode afetar a densidade relativa de empacotamento^[20]. A figura 8 mostra que diferentes técnicas de colagem aplicadas a determinados modelos de distribuição granulométrica geram resultados diferentes de porosidade aparente.

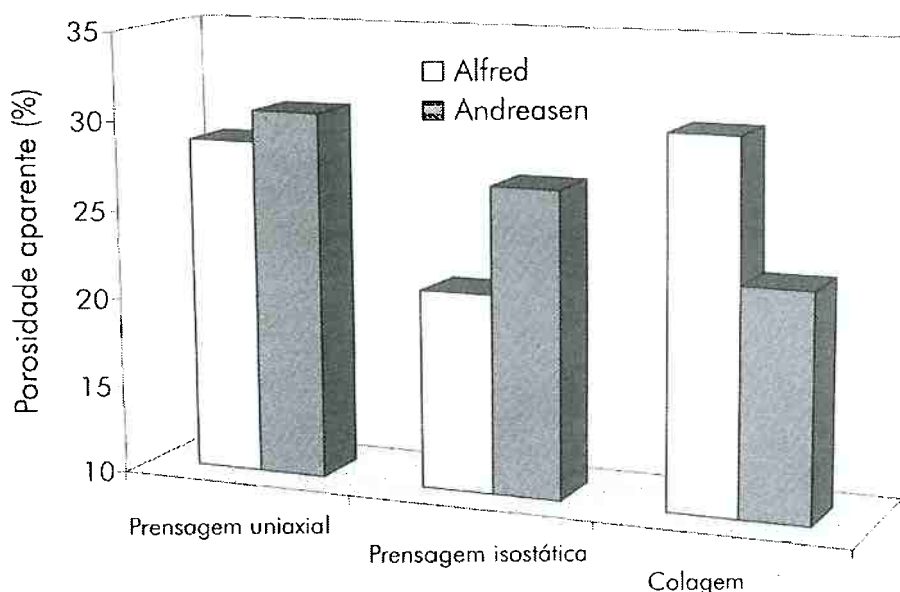


Figura 8 – Porosidade aparente dos corpos à verde obtidos pelas diferentes técnicas de compactação: prensagem uniaxial, prensagem isostática e colagem uniaxial em molde de gesso; referentes às distribuições de Alfred e Andreasen ($q = 0,37$).^[1]

Dispersões contendo partículas muito finas podem causar dificuldade adicional na obtenção de altas densidades de empacotamento por possuírem maior tendência à aglomeração. O efeito de aglomeração tende a inibir a coordenação espacial que leva às maiores densidades de empacotamento. Como regra geral, o problema de aglomeração torna-se crítico em partículas inferiores a $1\mu\text{m}$.

O efeito de fricção intergranular pode ser inibido através da adição de pequenas quantidades de agentes superficiais. Os mais comuns são álcoois polivinílicos, ácido esteárico, glicerina e ácido oléico^[21]. Estes aditivos reduzem a fricção intergranular pela lubrificação superficial através de forças repulsivas de curto alcance. Outros aditivos importantes são os dispersantes, que agem no sentido de minimizar a aglomeração das partículas.

2.5.3 Modelos de Empacotamento de Partículas

Os estudos relacionados ao empacotamento de partículas possuem duas abordagens básicas: uma discreta, que considera as partículas individualmente; e outra contínua, que trata as partículas como distribuições contínuas.

O modelo de Furnas apresenta procedimentos para o cálculo do volume aparente de misturas binárias e de misturas multicomponentes, dando às partículas uma abordagem discreta. Nele, o empacotamento máximo ocorre quando as partículas finas preenchem completamente os vazios existentes entre as maiores. Furnas mostrou que as proporções dos vários tamanhos de partículas envolvidas na elaboração de uma distribuição de máxima densidade de empacotamento formam uma progressão geométrica. Sua teoria serve para qualquer mistura polimodal (infinitos diâmetros discretos), que corresponde a distribuições contínuas que satisfazem a equação:

$$CPFT = \left(\frac{D_p^{\log r} - D_s^{\log r}}{D_L^{\log r} - D_s^{\log r}} \right) \times 100 \quad (5)$$

onde CPFT é a porcentagem acumulada de partículas menores que D_p ; D_p é o diâmetro da partícula; D_s é o menor diâmetro de partícula; D_L é o maior diâmetro de partícula e r é o quociente entre o volume das partículas retidas em uma malha de peneira e o volume da malha imediatamente inferior. A figura 9 mostra a representação gráfica da equação (5).

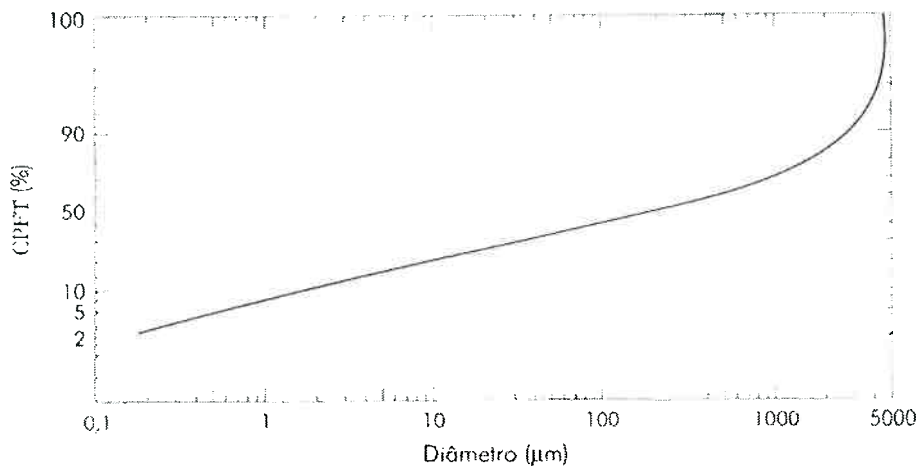


Figura 9 – Distribuição granulométrica contínua de máxima densidade de empacotamento segundo o modelo de Furnas.^[1]

O modelo de Andreasen, por sua vez, trata as partículas como distribuições contínuas. Segundo ele, o empacotamento ideal de partículas é aquele em que ao redor de duas partículas específicas de tamanhos diferentes, há condições de similaridade, isto é, a “imagem de granulação” de ambos os ambientes deve ser a mesma, como se fotografias das vizinhanças de cada uma das partículas, quando devidamente ampliadas, fossem as mesmas em todo o sistema de partículas. Essa condição de similaridade define a distribuição de tamanho de partículas como uma lei de potências:

$$CPFT = \left(\frac{D_p}{D_L} \right)^q \times 100 \quad (6)$$

onde q é o módulo ou coeficiente de distribuição, sendo o valor de q igual a 0,37 o que fornece a condição de máximo empacotamento.

A condição de máximo empacotamento de Andreasen, com coeficiente igual a 0,37, ocorre quando D_S é zero, o que na prática é impossível. Então, para se maximizar o empacotamento de sistemas reais, deve-se utilizar o menor D_S possível.

A figura 10 mostra a representação gráfica do modelo de Andreasen.

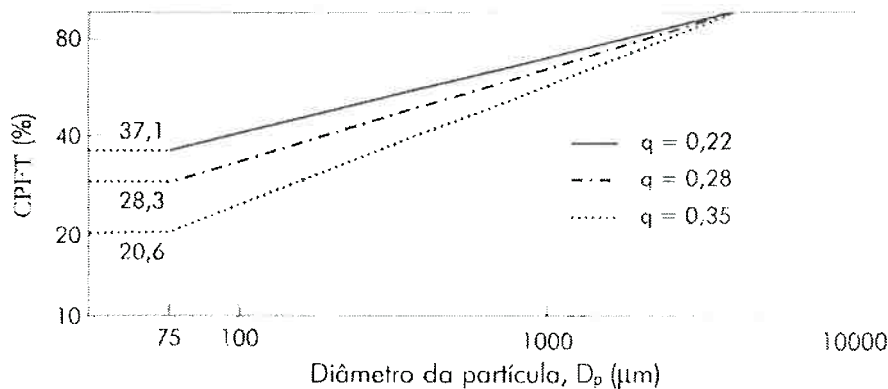


Figura 10 – Distribuições granulométricas contínuas, segundo o modelo de Andreasen, para diferentes valores de q .^[1]

Os modelos de Furnas e Andreasen convergem matematicamente para a seguinte equação:

$$CPFT = \left(\frac{D_p^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \right) \times 100 \quad (7)$$

A equação (7) é conhecida como modelo de Alfred e mostra que os modelos de Furnas e de Andreasen podem ser visualizados como duas formas distintas de se expressar a mesma coisa. A equação introduz o conceito de tamanho mínimo de partícula na equação de Andreasen e faz uma revisão matemática do modelo de Furnas. O modelo de Alfred é apresentado graficamente na figura 11.

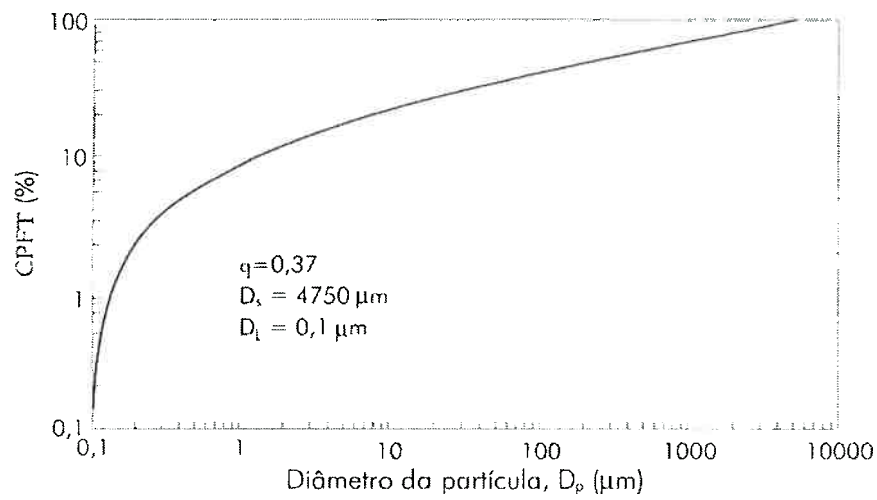


Figura 11 – Distribuição granulométrica segundo o modelo de Alfred.^[1]

Estes três modelos (Furnas, Andreasen e Alfred) são considerados por especialistas em empacotamento de partículas^[22-29], os mais consistentes e fundamentais do assunto.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item, serão descritos os materiais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho e as técnicas de caracterização aplicadas. Como já dito, o principal objetivo deste trabalho é estudar a influência do empacotamento de partículas de tamanhos diferentes nas propriedades reológicas e na densificação de corpos cerâmicos de óxido de zinco. Assim, espera-se que os resultados deste trabalho auxiliem na obtenção de varistores à base de ZnO, proporcionando melhorias tanto na composição quanto no processamento destes.

A primeira etapa do trabalho foi dedicada à caracterização da matéria-prima, o óxido de zinco. Duas amostras deste material foram fornecidas pela empresa Balestro: uma de óxido de zinco não calcinado e outra do mesmo material calcinado a 900°C. Além disso, a partir da amostra não calcinada, foram feitas calcinações em 5 temperaturas diferentes (900, 1000, 1100, 1150 e 1200°C), a fim de se obter uma curva que mostre a evolução de tamanho de partícula em função da temperatura de calcinação. As calcinações foram feitas em forno tipo coifa programável através do seguinte ciclo:

- Aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada a 5° C/min;
- Patamar na temperatura desejada por 4h;
- Resfriamento natural.

Os óxidos fornecidos pela empresa e os obtidos por calcinação foram caracterizados com as seguintes técnicas:

- Análise de Distribuição Granulométrica (Espalhamento por Laser);
- Análise de Superfície Específica (S_{BET}).

A segunda parte do trabalho foi consagrada à preparação e caracterização reológica de suspensões cerâmicas de composições definidas a partir dos resultados de distribuição granulométrica e área específica dos óxidos caracterizados. A técnica utilizada para

estudos da reologia do sistema foi a de viscosimetria rotacional com geometria de cilindros concêntricos^[30,31].

A última etapa do trabalho foi a avaliação da densificação de corpos cerâmicos obtidos por colagem a partir das suspensões preparadas. Essa avaliação foi feita por 2 métodos:

- Determinação da densidade aparente por medição de massa e dimensões dos corpos cerâmicos;
- Determinação da densidade aparente por porosimetria.

3.1 Caracterização dos Óxidos

3.1.1 Preparação das Amostras

As análises de área específica dos óxidos fornecidos pela empresa Balestro (não calcinado e calcinado a 900°C) foram feitas utilizando-se os pós da maneira como foram entregues, sem sofrerem nenhum tratamento especial.

Para as análises de distribuição granulométrica, foram preparadas suspensões cerâmicas em meio aquoso, usando água bidestilada / deionizada, com pH de 7,5. As suspensões foram preparadas em recipientes plásticos de 100 ml, contendo aproximadamente 25% do seu volume preenchido com elementos de moagem de alumina, a fim de promover a desaglomeração das partículas. Estes recipientes foram mantidos em moinho de bolas (~40 RPM) durante 4 horas para total desaglomeração e homogeneização do sistema.

As suspensões preparadas possuíam aproximadamente 50% em peso de sólidos, sendo suas composições aproximadas de 12g de ZnO, 12g de água e 1,1g de solução dispersante 1:20 em peso (pH = 7,8). O dispersante utilizado é apresentado na tabela 3 e faz parte da linha de produção da Balestro, empresa que forneceu os óxidos.

Tabela 3 – Propriedades do dispersante utilizado no preparo das suspensões.

POLIDUX - A / 2	
Fabricante: PRODUX (Brasil)	
Descrição: Poliacrilato de amônio (PA-NH ₄)	
PROPRIEDADES	
Aspecto	Líquido
Cor	Âmbar
Solubilidade	Sistemas aquosos
Densidade a 20°C	1,11 g/cm ³
pH a 20°C	7
Viscosidade (Brookfield mod. DVII) (rotor 0 – 100rpm a 20°C)	16 cP
Sólidos (estufa 12 horas - 110/120°C)	38%
Peso Molecular	4000 g/mol
Aplicações	Suspensões Cerâmicas destinadas a aplicações eletrônicas.

A quantidade de dispersante adicionada foi feita de acordo com o trabalho de Brito^[2], que estudou a quantidade ideal de dispersante a ser adicionado em função do pH da suspensão, para que esta atinja um máximo de estabilidade (mínimo de viscosidade). Para uma suspensão de pH 8,7, a quantidade de dispersante ativo ideal obtida foi de 1,7 mg/g, quantidade esta adotada nesta etapa do trabalho.

Após as análises de distribuição granulométrica, os conteúdos das amostras calcinadas foram transferidos para béqueres e deixados em estufa a 50°C para secagem completa. Os produtos de secagem foram passados por almofariz de ágata e em seguida, encaminhados para análises de área específica.

3.1.2 Distribuição Granulométrica (Laser)

O equipamento utilizado foi um série 2600 fabricado pela Malvern Instruments Ltd. (Worcestershire – United Kingdom). As amostras não sofreram nenhum tratamento

especial. Os pós ou suspensões foram introduzidos em uma cuba contendo água deionizada, de acordo com a concentração ideal para análise indicada pelo equipamento.

O método utilizado pelo equipamento é o de espalhamento de luz laser. Este possui uma fonte de laser He-Ne (comprimento de onda de 633 nm) de 2 mW de potência com 9 a 18 mm de expansão de feixe (largura), colimação e filtração espacial. O princípio baseia-se em um feixe laser que passa por uma célula óptica, onde circula a amostra em meio aquoso (ou não-aquoso). A luz é espalhada pelas partículas e o restante não espalhado incide em um sistema de lentes focais. Um detector de estado sólido formado por um conjunto de 31 anéis fotossensíveis concêntricos, reúne a luz espalhada ao longo de um intervalo de ângulos sólidos de espalhamento. Uma relação é feita entre o diâmetro médio das partículas com os ângulos de espalhamento. Ângulos baixos estão associados a tamanhos de partículas maiores, e ângulos altos associam-se tamanhos de partículas menores. Os limites deste sistema são partículas entre 1 e 1880 μm .

3.1.3 Área de Superfície Específica (BET)

O equipamento utilizado para estas análises foi um Gemini III 2375 Surface Area Analyser fabricado pela Micromeritics (Norcross – U.S.A.). Para tais análises, as amostras foram tratadas para a remoção de gases adsorvidos (principalmente vapor de água) que potencialmente prejudicariam os testes. Este tratamento foi realizado em baixa pressão (~60 mTorr) a uma temperatura de 250°C, no equipamento VacPrep 061 da Micromeritics.

Os métodos convencionais para a avaliação da área superficial utilizam adsorção de um gás em baixa temperatura (na maioria das vezes nitrogênio líquido). Um dos tratamentos matemáticos mais comuns é o de BET (referente às isotermas estudadas por Brunauer-Emmett-Teller^[X]), que incorporou o conceito de adsorção de multicamadas. Geralmente, as isotermas podem ser descritas em três regiões características. A primeira

delas ocorre nos baixos valores de pressão relativa, e dizem respeito à adsorção das moléculas de N_2 nas regiões favoravelmente energéticas da superfície do pó. É nesta região que reside a informação sobre a área superficial do pó e onde é feito o tratamento de BET para a sua determinação. A segunda região ocorre para valores intermediários de pressão relativa e é referente à sobreposição de camadas de gás sobre a superfície do pó. A terceira e última região da isoterma ocorre para altos valores de pressão relativa e é característica do fenômeno de condensação do volume gasoso.

3.2 Preparação e Caracterização das Suspensões

3.2.1 Composição das Suspensões

Tendo em vista os resultados de distribuição granulométrica e área específica obtidos na caracterização dos óxidos estudados, decidiu-se pela preparação de suspensões de ZnO em meio aquoso contendo 35% em volume de sólidos (75,75% em peso). O dispersante utilizado foi o mesmo da etapa anterior (solução 1:20, pH = 7,8). Para se obter efeito de empacotamento de partículas, o óxido de zinco foi adicionado como uma mistura do óxido sem calcinação com o óxido calcinado a 900°C, ambos fornecidos pela empresa Balestro. As suspensões foram divididas em 5 grupos:

- Grupo 1: amostras contendo 100% de óxido não calcinado;
- Grupo 2: amostras contendo 75% de óxido não calcinado e 25% de óxido calcinado a 900°C;
- Grupo 3: amostras contendo 50% de óxido não calcinado e 50% de óxido calcinado a 900°C;
- Grupo 4: amostras contendo 25% de óxido não calcinado e 75% de óxido calcinado a 900°C;
- Grupo 5: amostras contendo 100% de óxido calcinado a 900°C.

As suspensões foram preparadas em recipientes plásticos de 1000 ml, contendo aproximadamente $\frac{1}{4}$ do seu volume preenchido com elementos de moagem de alumina, a fim de promover a desaglomeração das partículas. Estes recipientes foram mantidos em moinho de bolas (~40 RPM) durante 20 horas para total desaglomeração e homogeneização do sistema. Após moagem, as suspensões foram submetidas a análises reológica e de distribuição granulométrica. O pH das suspensões também foi medido como parâmetro de controle. A tabela 4 mostra a composição das 27 amostras estudadas:

Tabela 4 – Composição das suspensões de ZnO para estudos de empacotamento

Suspensão 100% sem calcinação							
Amostra	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
Volume Total	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml
Dispersante (CL ativo) mg/g	1,50	1,65	1,80	1,95	2,10	2,25	2,40
Água (g)	33,72	32,54	31,37	30,19	29,01	27,83	26,65
Quantidade de dispersante 1:20 (g)	11,78	12,98	14,13	15,31	16,49	17,67	18,85
ZnO sem calcinação (g)	142,10	142,10	142,10	142,10	142,10	142,10	142,10
Suspensão 75% sem calcinação / 25% calcinado							
Amostra	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5		
Volume Total	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml		
Dispersante (CL ativo) mg/g	1,50	1,65	1,80	1,95	2,10		
Água (g)	33,72	32,54	31,37	30,19	29,01		
Quantidade de dispersante 1:20 (g)	11,78	12,98	14,13	15,31	16,49		
ZnO sem calcinação (g)	106,57	106,57	106,57	106,57	106,57		
ZnO calcinado 900°C (g)	35,53	35,53	35,53	35,53	35,53		
Suspensão 50% sem calcinação / 50% calcinado							
Amostra	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5		
Volume Total	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml		
Dispersante (CL ativo) mg/g	1,50	1,65	1,80	1,95	2,10		
Água (g)	33,72	32,54	31,37	30,19	29,01		
Quantidade de dispersante 1:20 (g)	11,78	12,98	14,13	15,31	16,49		
ZnO sem calcinação (g)	71,05	71,05	71,05	71,05	71,05		

ZnO calcinado 900°C (g)	71,05	71,05	71,05	71,05	71,05
Suspensão 25% sem calcinação / 75% calcinado					
Amostra	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5
Volume Total	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml
Dispersante (CL ativo) mg/g	1,50	1,65	1,80	1,95	2,10
Água (g)	33,72	32,54	31,37	30,19	29,01
Quantidade de dispersante 1:20 (g)	11,78	12,98	14,13	15,31	16,49
ZnO sem calcinação (g)	35,53	35,53	35,53	35,53	35,53
ZnO calcinado 900°C (g)	106,57	106,57	106,57	106,57	106,57
Suspensão 100% calcinado					
Amostra	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5
Volume Total	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml
Dispersante (CL ativo) mg/g	1,50	1,65	1,80	1,95	1,35
Água (g)	33,72	32,54	31,37	30,19	34,94
Quantidade de dispersante 1:20 (g)	11,78	12,98	14,13	15,31	10,56
ZnO calcinado 900°C (g)	142,10	142,10	142,10	142,10	142,10

Para se estudar os efeitos da concentração de sólidos e do tempo de moagem no comportamento reológico das suspensões, foram preparados mais 5 grupos de suspensões de ZnO em meio aquoso similares às anteriores, porém contendo 38% em volume de sólidos (78% em peso). A preparação das suspensões também foi idêntica à dos grupos anteriores, com exceção do tempo de moagem, que foi reduzido para 2 horas. Após moagem, as suspensões foram submetidas a análises reológica e de distribuição granulométrica. A tabela 5 mostra a composição dessas novas suspensões.

Tabela 5 – Composições das suspensões de ZnO para estudo de empacotamento.

Suspensão 100% sem calcinação					
Amostra	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5
Volume Total	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml
Dispersante (CL ativo) mg/g	1,80	1,95	2,10	2,25	2,40
Água (g)	28,06	26,78	25,50	24,22	22,94

Quantidade de dispersante 1:20 (g)	15,34	16,62	17,90	19,18	20,46
ZnO sem calcinação (g)	154,28	154,28	154,28	154,28	154,28
Suspensão 75% sem calcinação / 25% calcinado					
Amostra	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5
Volume Total	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml
Dispersante (CL ativo) mg/g	2,25	2,40	1,80	1,95	2,10
Água (g)	24,22	22,94	28,06	26,78	25,50
Quantidade de dispersante 1:20 (g)	19,18	20,46	15,34	16,62	17,90
ZnO sem calcinação (g)	115,71	115,71	115,71	115,71	115,71
ZnO calcinado 900°C (g)	38,57	38,57	38,57	38,57	38,57
Suspensão 50% sem calcinação / 50% calcinado					
Amostra	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5
Volume Total	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml
Dispersante (CL ativo) mg/g	1,50	1,65	1,80	1,95	2,10
Água (g)	30,61	29,33	28,06	26,78	25,50
Quantidade de dispersante 1:20 (g)	12,79	14,07	15,34	16,62	17,90
ZnO sem calcinação (g)	77,14	77,14	77,14	77,14	77,14
ZnO calcinado 900°C (g)	77,14	77,14	77,14	77,14	77,14
Suspensão 25% sem calcinação / 75% calcinado					
Amostra	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5
Volume Total	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml
Dispersante (CL ativo) mg/g	1,50	1,65	1,80	1,95	2,10
Água (g)	30,61	29,33	28,06	26,78	25,50
Quantidade de dispersante 1:20 (g)	12,79	14,07	15,34	16,62	17,90
ZnO sem calcinação (g)	38,57	38,57	38,57	38,57	38,57
ZnO calcinado 900°C (g)	115,71	115,71	115,71	115,71	115,71
Suspensão 100% calcinado					
Amostra	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5
Volume Total	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml	70 ml
Dispersante (CL ativo) mg/g	1,50	1,65	1,80	1,95	1,35
Água (g)	30,61	29,33	28,06	26,78	25,50
Quantidade de dispersante 1:20 (g)	12,79	14,07	15,34	16,62	17,90

ZnO calcinado 900°C (g)	154,28	154,28	154,28	154,28	154,28
------------------------------------	--------	--------	--------	--------	--------

3.2.2 Análise Reológica do Sistema

O estudo do comportamento reológico das suspensões foi feito utilizando um viscosímetro do tipo RVDV-II+ (Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, U.S.A). A técnica utilizada pelo equipamento é a de viscosimetria rotacional com geometria de cilindros concêntricos^[X] utilizando o rotor ID: SC4-18 para suspensões com valores de viscosidade aparente relativamente baixas e o rotor ID: SC4-29 para valores de viscosidade aparente mais altas. O equipamento foi acoplado a um banho termostatzado, modelo TE-184 (Tecnal, São Paulo, Brasil), para evitar oscilação térmica. O software Wingather V1.1. (Brookfield Engineering Laboratories Copyright 1995) foi utilizado para aquisição e tratamento de dados experimentais obtidos.

Essencialmente, esta técnica mede o torque necessário para manter um rotor em velocidade angular constante no fluido a ser medido. Para uma dada viscosidade, o arraste viscoso, ou resistência ao fluxo (indicado pelo grau de inclinação da mola), é proporcional à velocidade de rotação do rotor e está relacionada ao tamanho e forma do rotor (geometria). O arraste irá aumentar na medida em que o tamanho do rotor e/ou a velocidade rotacional aumentar. Segue que para uma dada geometria e velocidade de rotor, um aumento na viscosidade será indicado por um aumento na deflexão da mola. A faixa mínima de viscosidade é obtida, portanto, pelo uso do maior rotor na maior velocidade de rotação; reciprocamente, a faixa máxima será obtida pelo uso do menor rotor na menor velocidade. Nos ensaios realizados, a faixa de taxa de cisalhamento na qual a viscosidade aparente foi medida foi de 264 a $0,3s^{-1}$.

As formulações a seguir fazem parte dos cálculos que o equipamento utiliza para obter os valores de viscosidade aparente, taxa de cisalhamento (Shear Rate) e tensão de

cisalhamento (Shear Stress), que levam em consideração o rotor e a rotação utilizada e o torque necessário.

$$\text{Viscosidade aparente (cP)} = \frac{100 * TK * SMC * \text{Torque}}{\text{RPM}}$$

$$\text{Shear Rate (s}^{-1}\text{)} = \text{RPM} * \text{SRC}$$

$$\text{Shear Stress (Dynes/cm}^2\text{)} = TK * SMC * \text{SRC} * \text{Torque}$$

onde:

RPM = é a rotação do spindle.

Torque = é a porcentagem de torque exigida (expressa entre 0 e 100%).

TK = constante elástica de torque dependente do modelo do equipamento, para o RVDV-II é igual a 1.

SMC = constante de multiplicação do spindle, para o spindle SC4-18 é igual a 3,2 e para o spindle SC4-29 é igual a 100.

SRC = constante da taxa de cisalhamento, para o spindle SC4-18 é igual a 1,32 e para o spindle SC4-29 é igual a 0,25.

3.3 Avaliação da Densificação

3.3.1 Determinação da densidade aparente por medição de massa e dimensões dos corpos cerâmicos

A partir das suspensões preparadas e moídas de acordo com as tabelas 4 e 5, foram obtidas pequenas pastilhas por colagem, utilizando-se como molde bicos de garrafa de PET sobre um bloco de gesso. A secagem final das pastilhas foi feita em estufa a 100°C. Em seguida, foi dado um acabamento superficial nas pastilhas através de lixamento manual em lixas 320.

Para cada grupo de amostras, foram selecionadas 2 pastilhas, das quais mediu-se a massa, o diâmetro e a espessura. Considerando que as pastilhas fossem cilindros perfeitos, determinou-se a densidade aparente através da relação massa / volume.

Para cada uma das amostras, selecionou-se a amostra lixada de melhor aspecto para sinterização. As pastilhas a serem sinterizadas foram colocadas sobre um refratário forrado de alumina. O refratário foi colocado num forno tipo coifa e submetido ao seguinte ciclo: aquecimento até 900°C a 5°C/min; aquecimento de 900 a 1300°C a 8°C/min; patamar de 2h em 1300°C; resfriamento natural.

As pastilhas sinterizadas também tiveram suas densidades aparentes determinadas pela relação massa/volume. A retração volumétrica de cada um das amostras também foi determinada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos Óxidos

Para se obter o efeito de empacotamento desejado para corpos cerâmicos obtidos a partir das suspensões descritas na tabela 4, era primordial o conhecimento prévio das características de distribuição granulométrica e de área específica dos óxidos que seriam utilizados no trabalho.

A análise granulométrica do ZnO não calcinado fornecido pela empresa Balestro não se mostrou confiável, uma vez que o tamanho das partículas provavelmente estava abaixo do limite de detecção do aparelho. Já a análise da área de superfície específica (ASE), obtida pelo método BET, resultou em um valor de $4,17 \text{ m}^2/\text{g}$.

Já o óxido calcinado a 900°C , fornecido pela empresa Balestro, mostra uma distribuição relativamente estreita, como pode ser visto na figura 12. Os diâmetros médios são apresentados por $D[4,3] = 2,24 \text{ }\mu\text{m}$, $D[3,2] = 2,90 \text{ }\mu\text{m}$ e $D[v,0,5] = 2,04 \text{ }\mu\text{m}$. A análise de ASE forneceu um valor de $1,66 \text{ m}^2/\text{g}$.

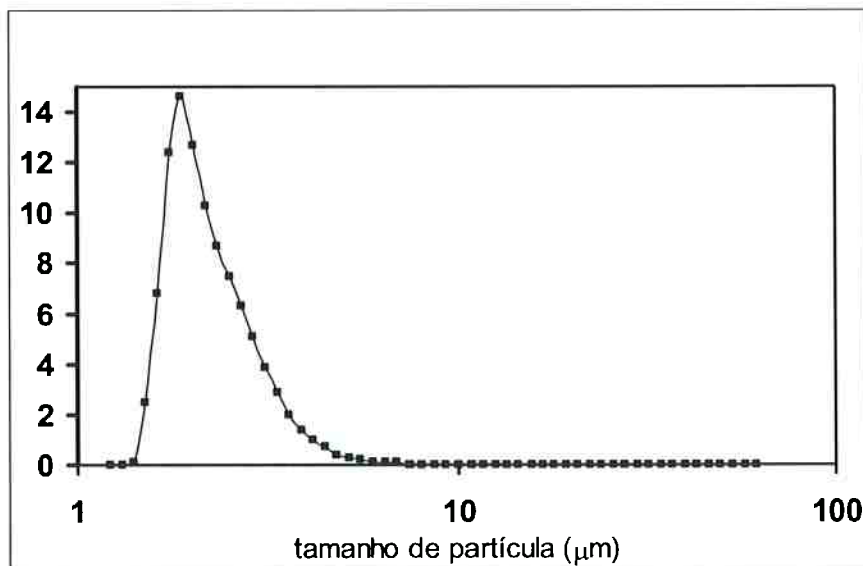


Figura 12 – Distribuição granulométrica do ZnO obtida por espalhamento de Laser.

Para as amostras calcinadas no laboratório, foi determinada uma curva de evolução da distribuição granulométrica com o aumento da temperatura de calcinação, como mostra

a figura 13. A tabela 6 mostra os diâmetros médios obtidos no mesmo ensaio. Como esperado, o diâmetro médio de partícula cresceu com o aumento da temperatura de calcinação.

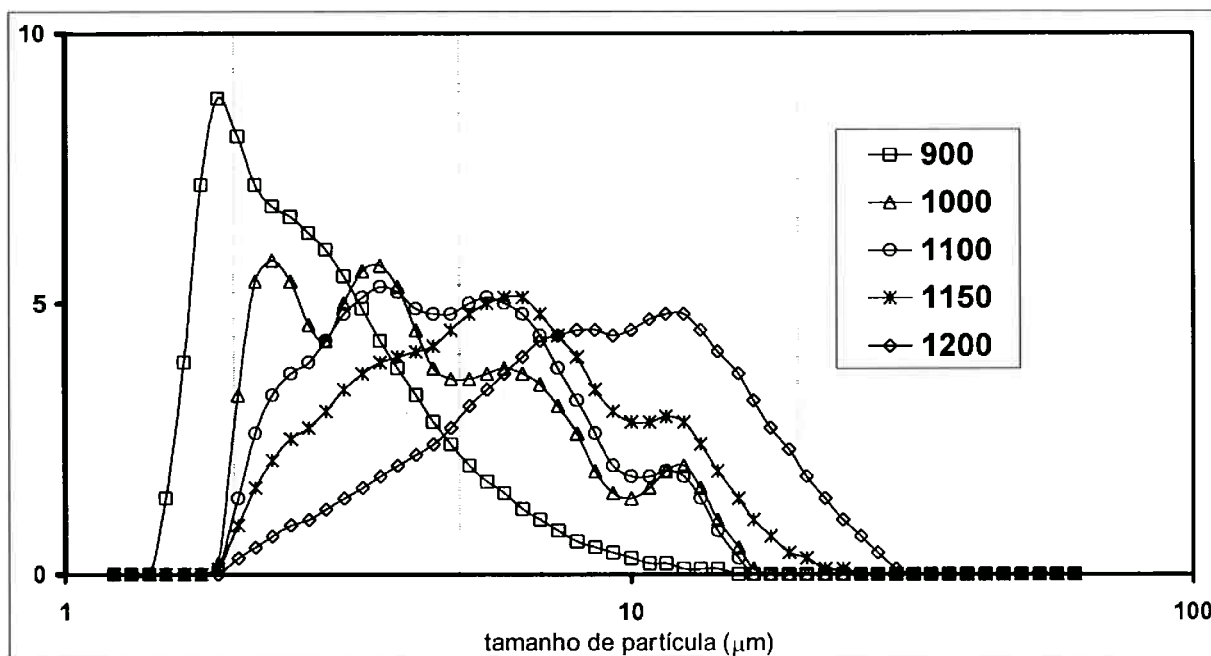


Figura 13 – Evolução da distribuição granulométrica das amostras calcinadas em função da temperatura de calcinação.

Tabela 6 – Diâmetros médios de partículas das amostras calcinadas obtidas pelo ensaio de espalhamento a Laser.

Diâmetro médio	900°C	1000°C	1100°C	1150°C	1200°C
D[3,2] (μm)	3,0	4,9	5,3	6,5	9,6
D[4,3] (μm)	2,5	3,7	4,2	4,9	7,0
D[v,0,5] (μm)	2,5	3,9	4,6	5,6	8,6

Os resultados das análises de ASE das amostras calcinadas são mostrados individualmente na tabela 7. Já a figura 14 mostra a diminuição no valor de ASE com o aumento da temperatura de calcinação, resultado esperado, uma vez que o aumento no tamanho médio de partícula implica na diminuição da área específica. O menor valor de ASE foi obtido para a amostra calcinada a 1100°C, o que não condiz com os resultados de

granulometria. Essa diferença pode estar associada à formação de aglomerados porosos que não permitem ser avaliadas pelo método BET.

Tabela 7 – Valores de ASE em função da temperatura de calcinação, usando o método BET.

Temperatura de Calcinação (°C)	ASE (m ² /g)
900	1,65
1000	1,13
1100	0,58
1150	0,80
1200	0,67

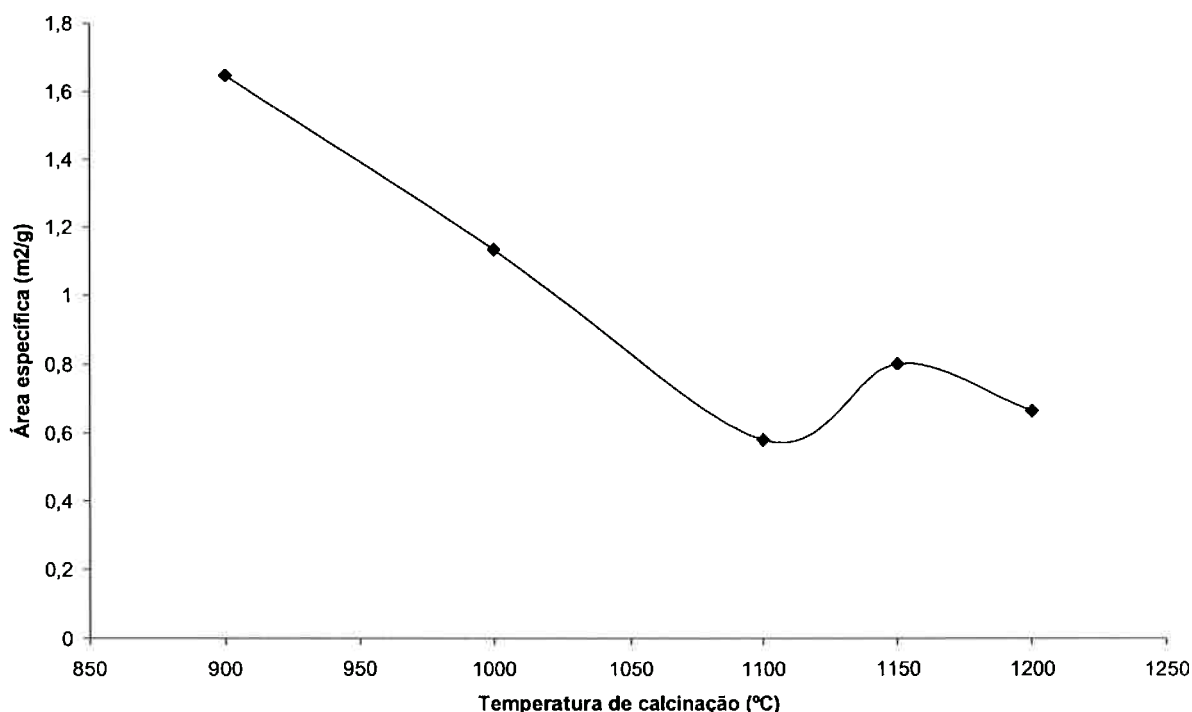


Figura 14 – ASE das amostras calcinadas em função da temperatura de calcinação, utilizando-se o método BET.

Com base nestes resultados, foi feita a escolha das composições das suspensões que foram preparadas e estudadas, como mostram as tabelas 4 e 5. Inicialmente, decidiu-se por utilizar apenas misturas do óxido não calcinado com os óxidos calcinados a 900 e 1000°C. Os motivos que levaram a essa decisão foram:

- Os resultados de área específica e distribuição granulométrica das amostras calcinadas a 900 e 1000°C mostram que já é possível se obter um bom efeito de empacotamento misturando-as com a amostra não calcinada, não havendo necessidade de se utilizar temperaturas mais elevadas, o que implica num maior gasto de energia;
- Para temperaturas de calcinação mais elevadas, começa a ocorrer sinterização das partículas, que chegam a atingir milímetros de diâmetro, além de elevada dureza. Para a preparação das suspensões, seria necessário então uma etapa anterior de separação dessas partículas sinterizadas, já que a presença delas dificultaria a obtenção e o processamento dos corpos cerâmicos;
- Podemos perceber que os resultados de distribuição granulométrica e ASE das amostras calcinadas a 900°C (uma fornecida pela Balestro e outra preparada no laboratório) foram similares, principalmente se levarmos em conta que as medições da amostra fornecida foram feitas sem moagem. Logo, pudemos iniciar o preparo das suspensões utilizando-se do óxido já calcinado, sem necessidade de utilizar parte do material não calcinado como matéria-prima de obtenção de óxidos calcinados em outras temperaturas.

Os modelos de empacotamento de Furnas, Andreasen e Alfred apresentados na seção 2.5.3 não puderam ser aplicados devido basicamente a dois fatores. O primeiro é a dificuldade prática de se obter as distribuições granulométricas necessárias ao emprego destes modelos, que prevêm a utilização de partículas com tamanhos que variem da ordem de 10^{-1} a 10^3 μm . O segundo diz respeito à dificuldade de se separar partículas com tamanho submicrométrico.

4.2 Caracterização das Suspensões

As suspensões dos grupos 1 a 5 foram preparadas inicialmente e após serem moídas por 20 horas, foram submetidas a análise de distribuição granulométrica. No entanto, os ensaios de granulometria realizados no equipamento série 2600 fabricado pela Malvern Instruments não se mostraram satisfatórios, uma vez que a maior parte das partículas dessas suspensões encontrava-se com tamanho menor do que o limite de detecção do aparelho, que é de aproximadamente $1\mu\text{m}$.

Para cada uma das amostras dos grupos de 1 a 5, foi realizado o ensaio de viscosidade, que fornece a viscosidade aparente medida em função da taxa de cisalhamento. Como dito, o viscosímetro utilizado mede o torque necessário para manter um rotor em velocidade angular constante no fluido, calculando daí dados como a viscosidade aparente e a taxa de cisalhamento. Como em todo equipamento, há um limite ideal de medição, que corresponde a valores de torque entre 10 e 90% do máximo torque ao qual o rotor pode ser submetido.

Quando a amostra é muito viscosa, a ponto de que o torque necessário para o ensaio seja maior que este torque máximo(100%), o equipamento não consegue medir a viscosidade aparente. Isto ocorreu com a amostra 1.1. Por isso, considerou-se que esta amostra ainda estava floculada, ou seja, a quantidade de dispersante utilizada foi insuficiente para que a suspensão atingisse um mínimo estado de desaglomeração. Todas as outras 26 amostras dos grupos 1 a 5 puderam ser analisadas sem problemas.

De maneira geral, podemos dizer que as amostras dos grupos 1 a 5 apresentaram comportamento pseudoplástico, ou seja, uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento. Este é um comportamento típico de suspensões cerâmicas, pois o aumento da taxa de cisalhamento provoca uma maior quebra dos aglomerados, fazendo com que a viscosidade aparente diminua. A figura 15 mostra a curva

de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da amostra 1.2, denotando seu caráter pseudoplástico, e que pode ser tomada como representativa para todas as demais (grupos 1 a 5).

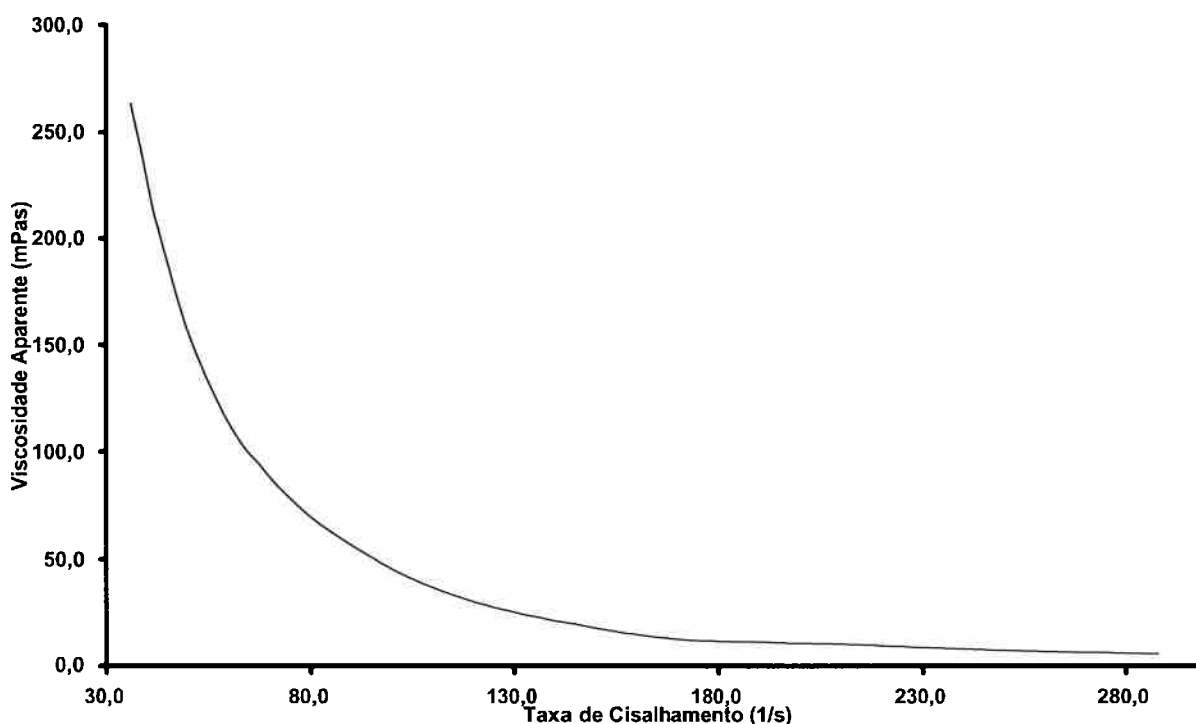


Figura 15 – Curva de viscosidade aparente x taxa de cisalhamento da amostra 1.2, mostrando seu caráter pseudoplástico.

Depois de realizadas as análises reológicas de todas as suspensões dos grupos 1 a 5, montou-se uma curva de defloculação para cada uma dos grupos, onde é mostrado o comportamento da viscosidade aparente em função da quantidade de dispersante ativo presente na suspensão, fixada uma taxa de cisalhamento. A taxa de cisalhamento escolhida foi a de 264 s^{-1} , correspondente a uma rotação do rotor de 200 rpm. O motivo desta escolha foi que nesta taxa de cisalhamento, as medidas de viscosidade se encontram dentro ou próximas da faixa de medição ideal entre 10 e 90% do torque citada anteriormente. O pH de cada uma das suspensões foi medido e é plotado junto com as curvas de defloculação como medida de controle. A figura 16 mostra as curvas de defloculação e de pH dos 5 grupos.

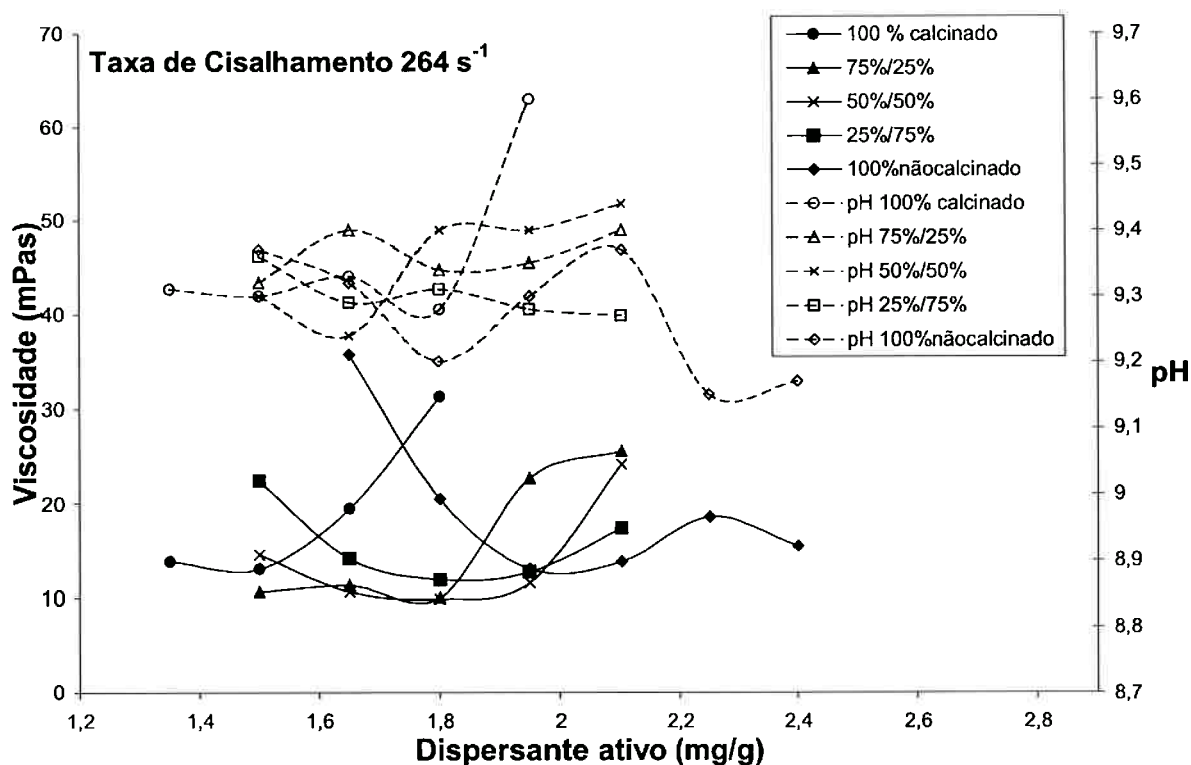


Figura 16 – Curvas de defloculação e pH para as amostras dos grupos 1 a 5.

O objetivo da curva de defloculação é buscar qual a quantidade de dispersante que fornece o ponto de mínima viscosidade. Viscosidades baixas não só indicam suspensões mais estáveis, como devido a menor quantidade de aglomerados, uma melhor compactação durante a conformação dos corpos cerâmicos.

Podemos perceber que o formato das 5 curvas é similar (parabólico). Baixas quantidades de dispersante causam alta viscosidade, já que o seu teor ativo é insuficiente para manter as partículas desaglomeradas. Aumentando-se a quantidade de dispersante, a viscosidade diminui até atingir um ponto mínimo, que é a quantidade ideal de dispersante a ser adicionada para aquela suspensão. Acima desse ponto, a adição de mais dispersante provoca sua saturação e a viscosidade volta a aumentar.

Para as 5 composições estudadas, a quantidade de dispersante que forneceu a menor viscosidade foi:

- Grupo 1 (100% não calcinado): 1,95 mg/g;
- Grupo 2 (75% não calcinado / 25% calcinado): 1,8 mg/g;

- Grupo 3 (50% não calcinado / 50% calcinado): 1,8 mg/g;
- Grupo 4 (25% não calcinado / 75% calcinado): 1,8 mg/g;
- Grupo 5 (100% calcinado): 1,65 mg/g.

Por estes resultados e pela observação da figura 16, considerando a evolução do grupo 1 ao grupo 5, existe um deslocamento não só da quantidade de dispersante ideal como da própria curva de defloculação para a esquerda, ou seja, no sentido das menores quantidades de dispersante ativo. Este era um resultado esperado, uma vez que em cada uma das etapas, ocorre uma diminuição da área superficial específica, já que existe um maior teor de material calcinado na composição.

A medida do pH das suspensões mostrou que este permaneceu entre 9,2 e 9,4. A primeira exceção é a amostra 5.4, cujo pH medido foi de 9,6. Este aumento repentino de pH deve-se a um aumento no pH da água utilizada no dia da preparação dessa suspensão, que provocou também uma queda inesperada na viscosidade dessa amostra, motivo pelo qual não foi incluída na curva de defloculação do grupo 5. As outras amostras que apresentaram pH fora dessa faixa foram 1.6 e 1.7. Possivelmente a diminuição do pH é um reflexo da adição de maior quantidade de dispersante.

As amostras dos grupos 6 a 10 apresentaram comportamentos um pouco diferentes e resultados não muito conclusivos. Para a quantidade de dispersante ativo selecionada, as amostras do grupo 6 floclaram a ponto de se formar uma pasta que travava os elementos de moagem no recipiente. Logo, foi impossível avaliar suas viscosidades. As amostras 8.1 e 7.3 puderam ser submetidas à moagem, mas a viscosidade dessas suspensões se encontrava tão alta que não foi possível retirar as suspensões dos recipientes em que foram moídas. Por último, a amostra 7.4 pode ter sua viscosidade avaliada, mas apenas para taxas de cisalhamento menores que 211 s^{-1} . Nesta taxa de cisalhamento, a viscosidade medida foi de 200 mPas. Esses resultados de floclação eram de certa forma esperados, pois a

concentração de 38% em volume já está próxima da concentração limite de uma suspensão de ZnO obtida por Brito^[2], que é de 44% em volume.

Quanto ao comportamento reológico das suspensões, as amostras dos grupos 7 e 8 mostraram-se pseudoplásticas, como as anteriores. Já as amostras dos grupos 9 e 10 apresentaram um comportamento newtoniano (viscosidade aparente praticamente constante com a taxa de cisalhamento), resultado inesperado se levarmos em conta que essas suspensões possuem 38% em volume de partículas sólidas. A figura 17 mostra este comportamento, utilizando a amostra 10.1 como referência.

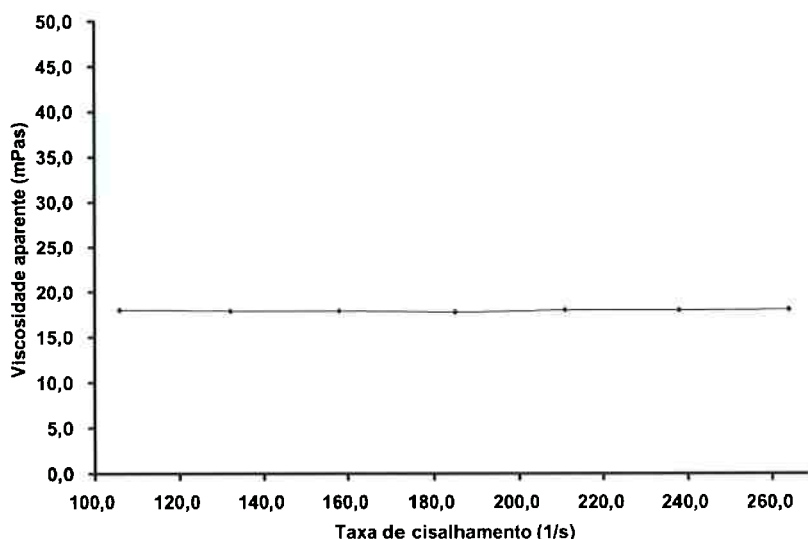


Figura 17 - Curva de viscosidade aparente x taxa de cisalhamento da amostra 10.1, mostrando seu caráter newtoniano.

A figura 18 mostra as curvas de defloculação e de pH para as amostras dos grupos 7 a 10 que puderam ser medidas. Podemos aqui observar 2 comportamentos distintos. Os grupos 7 (25% não calcinado / 75% calcinado) e 8 (50% calcinado / 50% não calcinado) possuem curvas de ascensão acentuada da viscosidade com a diminuição da taxa de cisalhamento. Isto indica que estamos numa região da curva de defloculação cuja quantidade de dispersante é insuficiente para desaglomerar as partículas. Logo, não há como definir nesses pontos qual a quantidade de dispersante ativo ideal para se obter o

máximo estado de desaglomeração e conseqüentemente a menor viscosidade. Já os grupos 9 (75% calcinado / 25% não calcinado) e 10 (100% calcinado) possuem uma viscosidade quase constante em toda a faixa de quantidade de dispersante adicionada. A hipótese formulada para este comportamento seria a de que, para estas amostras dos grupos 9 e 10, que contém maior teor de partículas grossas, e ainda foram mantidas no moinho por pouco tempo, a área superficial específica é tão baixa que o dispersante adicionado estabiliza rapidamente a suspensão e provoca a rápida sedimentação das partículas maiores durante o ensaio de viscosimetria. Logo, estaríamos medindo a viscosidade de uma suspensão mais diluída, o que não só explicaria o fenômeno descrito acima como o comportamento newtoniano dessas amostras. O controle de pH dessas suspensões mostrou-se normal, com valores que variam entre 9 e 9,2.

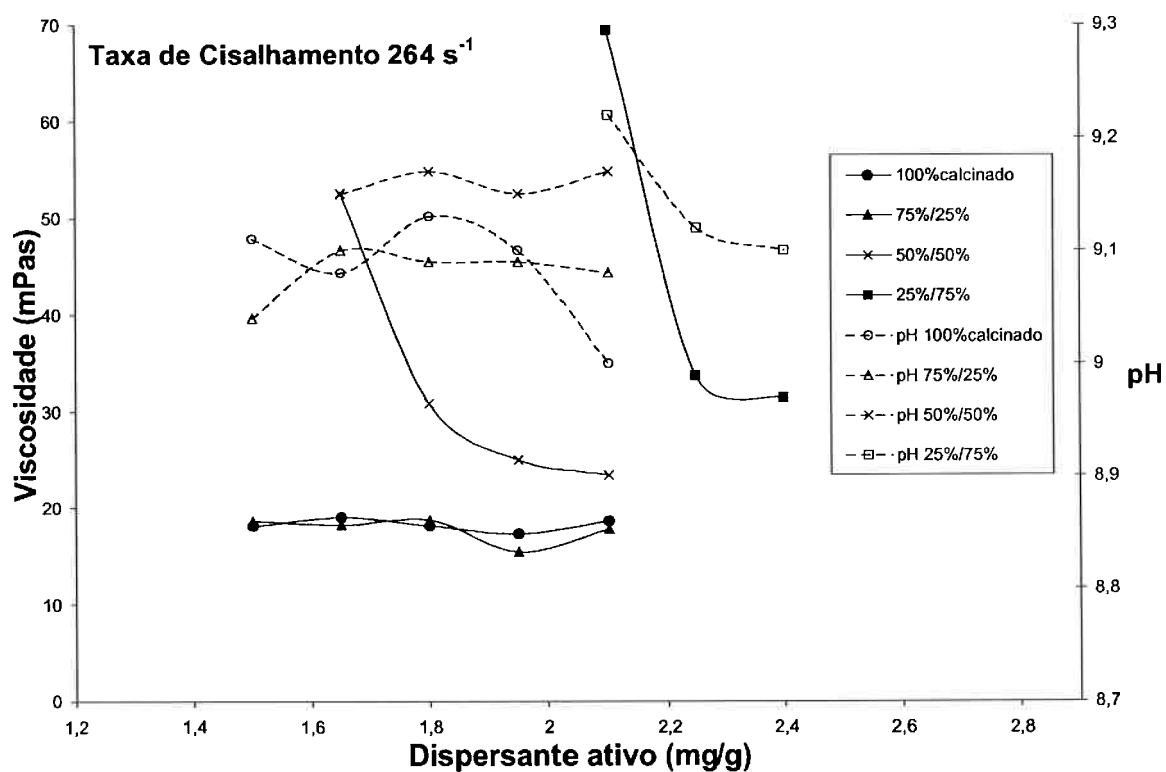


Figura 18 – Curvas de defloculação e pH dos grupos 7 a 10.

4.3 Avaliação da Densificação

A tabela 8 mostra os resultados obtidos para a densidade aparente das pastilhas a verde, das densidade aparente das pastilhas sinterizadas e a retração volumétrica de todas as amostras. As amostras ditas floculadas nesta tabela são aquelas que não se conseguiu retirar as suspensões dos recipientes em que foram moídas devido a alta viscosidade.

Tabela 8 – Tabela de Avaliação da Densificação das Amostras

Amostra	Quantidade de dispersante (mg/g)	Densidade a verde (g/cm³)	Densidade sinterizada (g/cm³)	Retração Volumétrica (%)
Grupo1 (100% não calcinado)				
1 1	1,50	2,7	5,2	47,9
1 2	1,65	3,0	5,1	41,1
1 3	1,80	3,0	5,5	45,9
1 4	1,95	3,2	5,2	40,1
1 5	2,10	3,3	5,3	39,0
1 6	2,25	3,2	5,3	40,3
1 7	2,40	3,0	5,1	41,7
Grupo 2 (75% não calcinado / 25% calcinado)				
2 1	1,50	3,2	5,4	42,6
2 2	1,65	3,2	5,3	40,0
2 3	1,80	3,3	5,3	38,4
2 4	1,95	3,2	5,3	40,0
2 5	2,10	3,2	5,1	39,8
Grupo 3 (50% não calcinado / 50% calcinado)				

3 1	1,50	3,4	5,4	38,0
3 2	1,65	3,4	5,3	37,7
3 3	1,80	3,4	5,3	36,1
3 4	1,95	3,5	5,4	37,3
3 5	2,10	3,3	5,3	38,6
Grupo 4 (25% não calcinado / 75% calcinado)				
4 1	1,50	3,4	5,4	37,3
4 2	1,65	3,4	5,1	35,2
4 3	1,80	3,4	5,3	36,7
4 4	1,95	3,3	5,4	40,0
4 5	2,10	3,3	5,4	39,5
Grupo 5 (100% calcinado)				
5 1	1,50	3,3	5,4	38,9
5 2	1,65	3,1	5,4	42,8
5 3	1,80	3,3	5,5	41,8
5 4	1,95	3,3	5,4	38,5
5 5	1,35	3,3	5,3	38,9
Grupo 7 (75% não calcinado / 25% calcinado)				
7 1	2,25	3,5	5,3	40,8
7 2	2,40	3,4	5,3	40,7
7 3	1,80	Floculado	Floculado	Floculado
7 4	1,95	3,0	5,2	45,8
7 5	2,10	2,9	5,3	44,7
Grupo 8 (50% não calcinado / 50% calcinado)				

8 1	1,50	Floculado	Floculado	Floculado
8 2	1,65	3,0	5,3	42,9
8 3	1,80	3,2	5,2	40,0
8 4	1,95	3,2	5,1	38,0
8 5	2,10	3,2	5,3	39,4
Grupo 9 (25% não calcinado / 75% calcinado)				
9 1	1,50	3,2	5,2	39,5
9 2	1,65	3,2	5,2	39,2
9 3	1,80	3,2	5,2	38,4
9 4	1,95	3,3	5,3	39,6
9 5	2,10	3,3	5,3	39,0
Grupo 10 (100% calcinado)				
10 1	1,50	3,1	5,3	42,8
10 2	1,65	3,0	5,3	43,0
10 3	1,80	3,0	5,2	42,7
10 4	1,95	2,9	5,1	42,9
10 5	2,10	3,0	5,1	42,1

O primeiro resultado interessante que podemos observar é que tanto para as amostras moídas por 20 horas (grupos 1 a 5) quanto para as amostras moídas por 2 horas (grupos 7 a 10), as densidades das pastilhas a verde foram maiores para os grupos que apresentam misturas dos 2 pós, calcinado e não calcinado. Isso é um indício, mesmo não tendo sido possível realizar o ensaio granulométrico, que as misturas estão apresentando melhores condições de empacotamento. Essa maior compactação das amostras com misturas se refletiu no processo de colagem das pastilhas, onde se observou que estas

tinham menor tendência ao trincamento quando retiradas do molde do que as pastilhas das amostras sem mistura.

Limitando-se a observar os grupos de 1 a 5, pode-se perceber que as amostras do grupo 5 se compactaram mais do que as amostras do grupo 1, ambos sem misturas. Isto pode indicar que a distribuição granulométrica do pó calcinado é mais aberta do que a do pó sem calcinação, levando a um melhor empacotamento. Levando-se em conta o grupo 5 como ponto de partida, demonstrou-se que a adição de pó sem calcinação ao pó calcinado melhora ainda mais o empacotamento e a compactação das pastilhas obtidas por colagem, o que pode ser comprovado pelos resultados obtidos para os grupos 3 e 4, cujos valores de densidade aparente a verde foram os maiores obtidos no trabalho.

Os resultados de densidade das amostras moídas por 2 horas mostraram que o tempo de moagem é insuficiente para se obter a mesma compactação das amostras similares que foram moídas por 20 horas. As exceções são as amostras 7.1 e 7.2, cujos valores de densidade são comparáveis àqueles obtidos para as amostras dos grupos 3 e 4. Porém, para isto ocorrer, foi necessária a adição de uma quantidade de dispersante maior do que aquela que havia sido adicionada nos grupos anteriores.

Estabelecendo-se um paralelo entre a viscosidade e a densidade a verde, podemos perceber que amostras claramente mais viscosas acabam por fornecer pastilhas menos compactas. Isso é claramente perceptível nas amostras 1.1, 7.4, 7.5 e 8.2, cujos valores de densidade obtidos foram bem menores do que os das outras amostras do grupo. Quando a diferença de viscosidade não é tão clara, ocorre uma pequena diferença na compactação, mas o resultado não compromete a densificação. Portanto, podemos concluir que as amostras de menor densidade forneceram as pastilhas mais compactas e assim, mais resistentes mecanicamente.

Os valores de densidade das amostras sinterizadas apresentaram um comportamento aleatório em relação tanto à viscosidade quanto à densidade a verde. A distribuição e o tamanho de poros são variáveis muito mais influentes no processo de sinterização, como já estabelecido na literatura. No entanto, como praticamente todas as amostras sinterizadas apresentaram densidades entre 5,0 e 5,4 g/cm³, pode-se dizer que o empacotamento obtido pela mistura dos dois pós não só auxilia numa melhor compactação a verde, como também a sua distribuição mais aberta em hipótese não prejudica a sinterização.

Para cada um dos grupos, selecionou-se a amostra que obteve a maior densidade após a sinterização. Com isso, construiu-se a figura 19, que mostra a retração volumétrica em função do teor de pó calcinado na composição.

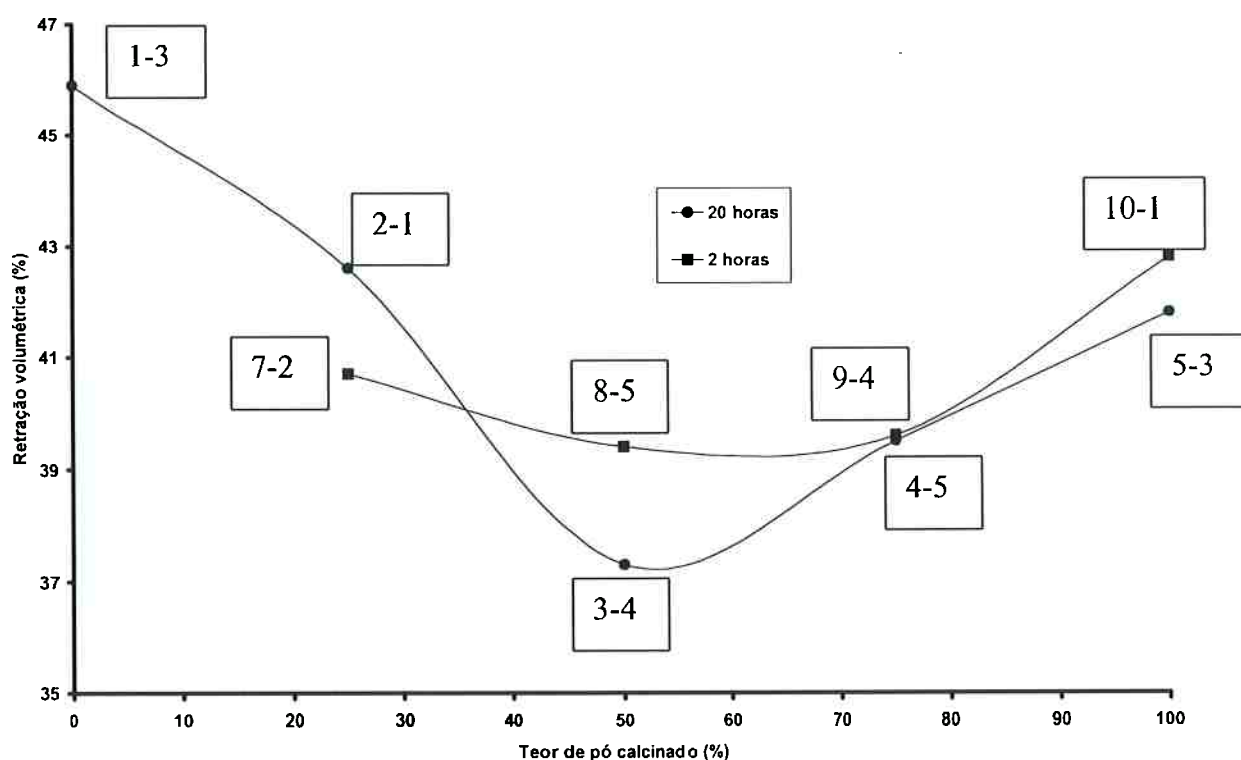


Figura 19 – Retração volumétrica em função do teor de pó calcinado

Esta curva nos mostra que apesar de ser possível obter valores de densidade aparente relativamente altos após a sinterização, as amostras em que não há misturas de pós retraem até 9% a mais do que as amostras em que há misturas. Isso pode induzir a uma maior susceptibilidade ao trincamento quando forem submetidas a qualquer técnica de densificação. Logo, o empacotamento obtido pela mistura de pós com granulometrias diferentes não só leva a uma maior compactação da amostra a verde como também apresenta uma retração volumétrica inferior durante a densificação, diminuindo a susceptibilidade ao trincamento sem afetar de forma significativa a densidade final.

5. CONCLUSÕES

A caracterização dos óxidos mostrou que a calcinação é um processo eficiente para o crescimento de partículas de ZnO, porém para temperaturas maiores do que 1000°C, o processo passa a não ser tão proveitoso, devido à formação de partículas sinterizadas de alta dureza. Os resultados também mostraram que não foi possível obter uma distribuição granulométrica que se aplicasse aos modelos de empacotamento apresentados.

O comportamento reológico das suspensões preparadas mostra que a quantidade de dispersante ideal para minimizar a viscosidade aumenta no sentido do aumento da área superficial específica. Além disso, os ensaios de viscosidade realizados para os grupos 7 a 10 mostraram que altas concentrações volumétricas de sólidos (38%), já próximas do limite de saturação (44%), demandam uma quantidade bem maior de dispersante para se obter os mesmos resultados.

A avaliação das densidades das pastilhas obtidas por colagem mostrou que os grupos cuja composição apresentava uma mistura de pós, especialmente os grupos 3 (50% calcinado / 50% não calcinado) e 4 (75% calcinado / 25% não calcinado), apresentou características de empacotamento tais que favoreceram a compactação dos corpos colados. Dentro de um mesmo grupo, pudemos perceber que suspensões menos viscosas favorecem a compactação.

Ao se avaliar as densidades das pastilhas sinterizadas, vimos que os grupos que contém a mistura dos pós em sua composição, obtendo-se uma distribuição mais aberta, não tiveram sua densificação prejudicada, quando comparadas aos grupos que não possuem mistura. Por fim, vimos que ao misturarmos os pós, obtemos amostras que atingem densidades similares às outras, com uma retração volumétrica até 9% inferior

Assim, a melhoria das características de empacotamento dos corpos cerâmicos de ZnO se mostrou uma ferramenta eficiente na obtenção de corpos cerâmicos mais densos à

verde e com menor retração na sinterização, diminuindo assim a susceptibilidade ao trincamento durante a sua conformação.

Estudos posteriores são necessários para verificar-se agora o impacto deste empacotamento na compactação de corpos do sistema varistor com todos seus aditivos, assim como os efeitos que causarão nas propriedades elétricas, em especial na curva V-I e no coeficiente de não linearidade.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILLEGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C.; Dispersão e Empacotamento de Partículas. Fazendo Arte Editorial, São Paulo, p.119-137 (2000).
- [2] BRITO, S. L. M.; Estudo de Suspensões Obtidas a Partir da Composição de um Sistema Varistor à Base de ZnO Para Viabilizar Técnicas de Conformação por Eletroforese (EPD); Dissertação de Mestrado apresentada no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais; EPUSP; (2003)
- [3] GUPTA, T. K.; Application of Zinc Oxide Varistors, J. Am. Ceram. Soc., 73 [7], p. 1817-1840 (1990).
- [4] SAMSONOV, G. V.; The Oxide Handbook. IFI/Plenum, New York-Washington-London, (1973).
- [5] MATSUOKA, M., MASUYAMA, T., LIDA, Y.; Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali-earth metal oxide, Jpn. J. Appl. Phys., 8, p.1275-1276 (1969).
- [6] MATSUOKA, M.; Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics, Jpn. J. Appl. Phys., 10 [6], p. 736-746 (1971).
- [7] SCHNEIDER, S. J. (technical chairman); Engineered Materials Handbook – Ceramics and Glasses, Vol. 4, ASM International – USA, texto escrito por GUPTA, T. K., p.1150 (1991).
- [8] PIKE, G. E.; Electronic Properties of ZnO Varistors: A new model, - Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 5 editado por Leamy, H. J., Pike, G. E., Seager, C. H., North-Holland, Amsterdam, The Netherlands, p. 369-380 (1982).
- [9] TAKEMURA, T., KOBAYASHI, M., TAKADA, Y., SATO, K.; Effects of Antimony Oxide on the Characteristics of ZnO Varistors, J. Am. Ceram. Soc. 70 [4], p. 237-241 (1987).
- [10] GAMBINO, J. P., KINGERY, W. D., PIKE, G. E., LEVINSON, L. M., PHILLIP, H. R.; Effect of Heat Treatments on the Wetting Behavior of Bismuth-rich Intergranular Phases in ZnO:Bi:Co Varistors, J. Am. Ceram. Soc. 72 [4], p. 642-645 (1989).
- [11] OLSSON, E., DUNLOP, G., OSTERLUND, R.; Development of Functional Microestrutura During Sintering of a ZnO Varistor Material, J. Am. Ceram. Soc., 76 [1], p. 65-71 (1993).
- [12] SENDA, T., BRADT, R.; Grain Growth of Zinc Oxide During the Sintering of Zinc Oxide - Antimony Oxide Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 74 [6], p. 1296-1302 (1991).
- [13] STEIN, H. N.; Rheological Behavior of Suspensions; In: CHEREMISINOFF, N. P. (Ed.) Encyclopedia of fluid mechanics: slurry flow technology; Houston: Gulf Publishing, v. 5, p. 3-47 (1986).

- [14] ADAMSON, A. W.; Physical Chemistry of Surfaces – 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York, p. 86-98 (1976).
- [15] GOMES, C. F.; ARGILAS O que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbekian, Lisboa – Portugal, (1996).
- [16] ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK – Volume 4 – Ceramics and Glasses – Samuel J. Schneider, technical chairman, (1991).
- [17] HIEMENZ, P. C.; Principles of Colloid and Surface Chemistry – 2nd Edition, New York: Marcel Dekker, p.815 (1986).
- [18] CESARANO III, J.; AKSAY, I. A., BLEIER, A.; Stability of Aqueous α -Al₂O₃ Suspensions with Poly(metahacrylic acid) Polyelectrolyte; J. Am. Ceram. Soc., v. 71, n. 4, p. 250-255 (1988).
- [19] McGEARY, R. K.; Mechanical packing of spherical particles. J. Am. Ceram. Soc., v. 44, p. 513-522, (1961).
- [20] ORTEGA, F. S., PILEGGI, R. G., SEPÚLVEDA, P., PANDOLFELLI, V. C.; Optimizing particle packing in dry and fluid consolidation of powders. Am. Ceram. Soc. Bull., v. 78, n. 8, p. 106-111, (1999).
- [21] GERMAN, R. M.; Particle Packing Characteristics. Metal Powder Industries Federation, New Jersey, p. 1-18, 53-81, (1989).
- [22] PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C., RODRIGUES, J. A.; Concreto Refratário Auto-Escoante: Metodologia de Formulação e Correlações entre Distribuição Granulométrica e Reologia. Cerâmica Industrial, 01 (03) Julho/Agosto, p. 7-12, (1996).
- [23] TARI, G., FERREIRA, J. M. F., FONSECA, A. T.; Influence of particle size and particle size distribution on drying-shrinkage behaviour of alumina slip cast bodies. Ceramics International 25, p. 577-580, (1999).
- [24] LIU, D. M.; Adsorption, rheology, packing and sintering of nanosize ceramic powders. Ceramics International 25, p. 107-113, (1999).
- [25] LIU, D. M.; Influence of Solid Loading and Particle Size Distribution on the Porosity Development of Green Alumina Ceramic Mouldings. Ceramics International 23, p. 513-520, (1997).
- [26] LUCKHAM, P. E.; UKEJE, M. A.; Effect of Particle Size Distribution on the Rheology of Dispersed Systems. J. Colloid and Interface Science 220, p. 347-356, (1999).
- [27] MA, J., CHENG, W.; Deposition and Packing Study of Sub-micron PZT Ceramics Using Eletrophoretic Deposition. Materials Letters 56, p. 721-727, (2002).
- [28] LIU, F. J., CHOU, K. S.; Determining Critical Ceramic Powder Volume Concentration From Viscosity Measurements. Ceramics International 26, p. 159-164, (2000).

[29] SUBBANNA, M., KAPUR, P.C.; Role of powder size, packing, solid loading and dispersion in colloidal processing of ceramics. *Ceramics International* 28, p. 401-405, (2002).

[30] Brookfield DV-II+ Programmable Viscometer – Operating Instructions Manual N° M/97-164.

[31] Brookfield Engineering Laboratories – More Solutions to Sticky Problems – A guide to getting more from your Brookfield viscometer.