

***Escola Politécnica da USP  
Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais***

***TRABALHO DE FORMATURA***

***Obtenção e Caracterização de Cerâmicas  
Macroporosas Reticuladas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para Utilização  
em Filtros para Metais Fundidos***

***Walter Antonio Savaglia Neto  
Prof. Dr. Douglas Gouvêa***

***Nove de Dezembro de 1998***

*O que for a profundidade do teu ser, assim será teu desejo.*

*O que for o teu desejo, assim será tua vontade.*

*O que for a tua vontade, assim serão teus atos.*

*O que forem teus atos, assim será teu destino.*

*- Brihadaranyaka Upanishad IV, 4,5*

*Aos meus pais Vera e Walter,  
pela imensa dedicação, amor e carinho que sempre me foi dado.  
Ao meu querido “segundo pai” João Antonio,  
pelo apoio e ajuda tecnológica.*

## **Agradecimentos**

- *Prof. Dr. Douglas Gouvêa, pela orientação, respeito e amizade;*
- *Prof. Dr. José Deodoro Trani Capocchi, pela orientação na primeira parte do trabalho, e ao auxílio prestado sempre que possível;*
- *FAPESP – Processos : 96/3537-8 (Iniciação Científica) e 95/9244-0 (Auxílio Individual);*
- *SANKO Espumas pela doação das espumas de poliuretano;*
- *ALCOA S.A. pela doação da matéria-prima – Alumina – utilizada na preparação dos filtros cerâmicos;*
- *IQA – Indústrias Químicas Arujá pela doação do dispersante a base de poliacrilato de amônio (IQAPAC);*
- *Divisão de Cerâmica do IPEN pela realização dos ensaios de queima e sinterização dos corpos de prova;*
- *Biblioteca do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, nas pessoas de Clélia e Cláudia, que tanto me ajudaram nas pesquisas por referências bibliográficas;*
- *À minha namorada Ana Carolina, pela ajuda, compreensão, amor e dedicação;*
- *Um agradecimento especial a DEUS que me proporcionou esta grande experiência de vida.*

## **ÍNDICE ANALÍTICO**

### **1.0 Introdução 9**

---

#### **1.1 Sinterização 11**

---

#### **1.2 Ligantes Cerâmicos 12**

---

#### **1.3 Método Pechini 13**

---

#### **1.4 Suspensões Cerâmicas 14**

---

#### **1.5 Estabilização de Suspensões Coloidais 16**

##### **1.5.1 Potencial da Superfície e Densidade de Carga Superficial 18**

---

##### **1.5.2 Forças de Van der Waals - (atrativas) 19**

---

##### **1.5.3 Forças Eletrostáticas (repulsivas) 20**

---

##### **1.5.4 Energia Potencial Total 21**

### **2.0 Objetivo 23**

---

### **3.0 Procedimento Experimental 23**

---

#### **3.1 Características da $\text{Al}_2\text{O}_3$ Utilizada 23**

---

#### **3.2 Preparação de Barbotina 23**

---

**3.3    *Preparação da Resina* 25**

---

**3.4    *Impregnação das Espumas Poliméricas* 26**

---

**3.5    *Tratamento Térmico* 29**

---

**3.6    *Testes de Solubilidade* 30**

---

**3.7    *Testes de Dispersão*<sup>0</sup> 32**

---

**3.8    *Porosimetria de Mercúrio* 33**

---

**4.0    *Resultados e Discussões* 34**

---

**4.1    *Caracterização das Espumas de Poliuretano* 34**

---

**4.1.1    *Seleção das Espumas – Séries P1, P2, P3 e P4* 34**

---

**4.1.2    *Seleção das Espumas – Séries P5, P6 e P7* 35**

---

**4.2    *Caracterização da Suspensão Cerâmica* 36**

---

**4.2.1    *Teste de Solubilidade* 36**

---

**4.2.2    *Teste de Dispersão* 37**

---

**4.3    *Caracterização das Cerâmicas Macroporosas* 39**

---

**4.3.1    *Primeira Série de Preparação - Espuma tipo A (P1A)* 39**

---

4.3.2 Segunda Série de Preparação - Espuma tipo A (P2A) 40

---

4.3.3 Terceira Série de Preparação - Espuma tipo A (P3A) 42

---

4.3.4 Quarta Série de Preparação - Espuma tipo B (P4B) 44

---

4.3.5 Quinta Série de Preparação - P5 46

---

4.3.6 Sexta Série de Preparação - P6 47

---

4.3.7 Sétima Série de Preparação - P7 49

---

4.4 Porosimetria de Mercúrio 51

---

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura 55

---

5.0 Conclusões 55

---

6.0 Apresentações em Congressos 56

---

7.0 Referências Bibliográficas 56

---

## **ÍNDICE DE FIGURAS**

<i>Figura 1 - Representação dos potenciais eletrostático para partículas em uma dispersão segundo a teoria DLVO.</i>	22
<i>Figura 2 : Poliacrilato de Amônio</i>	24
<i>Figura 3 : A <math>\Rightarrow</math> espuma de poliuretano no interior do béquer</i>	27
<i>B <math>\Rightarrow</math> compressão da espuma polimérica para a retirada de ar</i>	
<i>C <math>\Rightarrow</math> ainda com a espuma comprimida, despeja-se a barbotina</i>	
<i>D <math>\Rightarrow</math> lentamente realiza-se a descompressão da espuma</i>	
<i>E <math>\Rightarrow</math> retirada da espuma do interior do béquer após impregnação</i>	
<i>F <math>\Rightarrow</math> retirada do excesso de barbotina</i>	
<i>G <math>\Rightarrow</math> espuma impregnada pronta para o tratamento térmico</i>	
<i>Figura 4 : Perfil de Temperatura utilizado nos tratamento térmicos</i>	29
<i>Figura 6 : Espumas utilizadas: (a) Espuma tipo A; (b) Espuma tipo B</i>	34
<i>Figura 7 : Fotos de microscopia eletrônica: (a) Espuma tipo A; (b) Espuma tipo B</i>	35
<i>Figura 8 : Foto das espumas de poliuretano utilizadas</i>	36
<i>Figura 9 : Reação do dispersante em meio ácido</i>	37
<i>Figura 10 : Teste de dispersão; tubos 1, 2, 3, 4</i>	38
<i>Figura 11 : Teste de dispersão; tubos 5, 6, 7</i>	39



<i>Figura 12 : Amostra impregnada da série P1A após queima da espuma de poliuretano</i>	40
<i>Figura 13 : Fotos da amostras da série P2A, (a) após queima e (b) após sinterização</i>	41
<i>Figura 14 : Foto da amostra P3A-3 após tratamento térmico.</i>	43
<i>Figura 15 : Micrografias Eletrônicas da amostra P3A-3 com diferentes aumentos.</i>	43
<i>Figura 16 : Perfil de Temperatura utilizado nas amostras da série P4B</i>	45
<i>Figura 17 : Foto da amostra P4B-4 após tratamento térmico</i>	45
<i>Figura 18 : Micrografias Eletrônicas da amostra P4B-4</i>	46
<i>Figura 19 : Foto da queima da série P5 (900 °C a 4horas)</i>	47
<i>Figura 20 : Foto dos filtros sinterizados da série P6 (1500 °C a 4horas)</i>	49
<i>Figura 21 : Foto, no forno, das amostras da série P7 após a queima do polímero (900 °C a 4horas)</i>	50
<i>Figura 22 : Gráfico da distribuição de poros da amostra CA 0120-1 P6</i>	51
<i>Figura 23 : Gráfico da distribuição de poros da amostra SK 2270-1 P6</i>	51
<i>Figura 24 : Microporos da estrutura</i>	54
<i>Figura 25 - Microscopia eletrônica da amostra SK 2270.</i>	55

## **ÍNDICE DE TABELAS**

<i>Tabela 1 : Análise Química ( em massa )</i>	23
<i>Tabela 2 : Análise Física</i>	23
<i>Tabela 3 : Propriedades Cerâmicas</i>	23
<i>Tabela 4 : Temperatura e tempo de tratamento térmico</i>	30
<i>Tabela 5 : Teste de solubilidade</i>	31
<i>Tabela 6 : Teste de Dispersão - fase I</i>	32
<i>Tabela 7: Densidade das Espumas de Poliuretano</i>	35
<i>Tabela 8: Resultados do teste de solubilidade</i>	36
<i>Tabela 9 : Características Físicas das Amostras P1A</i>	39
<i>Tabela 10 : Características Físicas das Amostras P2A</i>	41
<i>Tabela 12 : Características Físicas das Amostras P3A</i>	42
<i>Tabela 13 : Características Físicas das Amostras P4B</i>	44
<i>Tabela 14 : Características Físicas das Amostras P6</i>	48
<i>Tabela 16 : Caracterização Física das Amostras da série P7</i>	50

## 1.0 Introdução

O ceramista, seja ele pré-histórico ou moderno, sempre se preocupou em melhorar seu material. A consciência da importância na composição dos pós para preparação de cerâmicas é tão antiga quanto a própria história da cerâmica. Ela é a origem de segredos guardados secretamente e que durante muito tempo constituíram a marca de uma zona de produção ou de uma escola de fabricação.

O avanço tecnológico dos processos metalúrgicos a altas temperaturas está intimamente ligado ao desenvolvimento de novos materiais que resistam às condições de trabalho agressivas como choque térmico, corrosão, desgaste, inércia química e resistência mecânica. Ao mesmo tempo deve haver uma adequação da morfologia destes materiais às condições de utilização.

Dentre os materiais desenvolvidos para estes processos estão as cerâmicas refratárias porosas que têm encontrado aplicação como distribuidores ou filtros de gases aquecidos, filtros para metais fundidos, queimadores de gás combustível, entre outros.

As cerâmicas porosas podem ser agrupadas em duas categorias: **espumas cerâmicas e cerâmicas reticuladas**<sup>(1,2)</sup>. Estas estruturas porosas apresentam baixa condutividade térmica e pequena massa específica. As espumas cerâmicas e as cerâmicas reticuladas diferem entre si quanto à permeabilidade; as cerâmicas reticuladas apresentam poros conectados entre si e por consequência alta permeabilidade. No caso de espumas cerâmicas, os poros são isolados apresentando baixa permeabilidade.

De acordo com o processamento, em conjunto com as propriedades do material utilizado, as cerâmicas porosas podem apresentar resistência a ataques químicos, resistência mecânica a altas temperaturas e uma estrutura uniforme<sup>(3)</sup>.

Estas propriedades permitem às cerâmicas reticuladas uma série de aplicações, entre elas pode-se citar, a produção de filtros cerâmicos para metais fundidos e filtros para motores a diesel<sup>(4)</sup>. As espumas cerâmicas são usadas, entre outras aplicações, como materiais de proteção ao fogo<sup>(5)</sup>.

O processo de preparação de um filtro cerâmico consiste basicamente em:

- selecionar uma esponja polimérica adequada;
- preparar uma suspensão (ou barbotina) com seus devidos aditivos;
- mergulhar essa esponja na suspensão preparada;
- secá-la em forno apropriado e realizar a pirólise da esponja;
- realizar a sinterização do material, obtendo o filtro cerâmico.

O tamanho do poro da esponja polimérica determina o tamanho do poro do produto final após a sinterização<sup>(1)</sup>. Devido à sua baixa temperatura de decomposição, o material polimérico mais utilizado na esponja é o poliuretano. Quando a esponja impregnada por barbotina é aquecida, ocorre a pirólise do material polimérico.

A barbotina é composta por partículas de um material cerâmico, água e aditivos tais como os ligantes e anti-floculantes entre outros. A escolha das partículas cerâmicas a serem utilizadas, depende particularmente da aplicação e das propriedades desejadas no produto final. Nesta proposta os filtros cerâmicos são constituídos de alumina, pois a cerâmica escolhida deve resistir a ataques químicos do metal fundido, ter resistência mecânica a altas temperaturas e resistir a choques térmicos.

## **1.1 Sinterização**

A sinterização da cerâmica é a etapa final do processo onde ocorre a diminuição da superfície específica pela formação de pescoço entre grãos e pela eliminação da microporosidade, tornando a estrutura cerâmica mais densa, porém mantendo sua macroporosidade.

A sinterização é um processo que tem por finalidade aglomerar partículas soltas ou compactadas, através de um transporte de matéria por ativação térmica, o qual tem como resultado um fortalecimento dos contatos entre partículas, alteração da geometria dos poros e uniformização da microestrutura. Esta etapa é realizada a uma temperatura abaixo do ponto de fusão do material considerado. Este processo ocorre eminentemente em estado sólido, todavia a presença de uma fase líquida pode acelerar o processo.

A força motriz da sinterização é gerada pela diminuição da energia livre do sistema através da diminuição do excesso de energia livre nas interfaces. A espontaneidade desse fenômeno se encerra quando o sistema tende a um estado metaestável de mínimo de energia.

Os tempos e temperaturas de sinterização são escolhidos visando obter uma amostra com porosidade, tamanho de grão, resistência mecânica e rigidez definida.

Os mecanismos de transporte de massa geralmente observados durante a sinterização são<sup>(6)</sup>:

- a) difusão superficial
- b) difusão no reticulado
- c) transporte de vapor
- d) difusão no contorno de grão
- e) escoamento viscoso

A fabricação de um corpo cerâmico necessita um certo número de ingredientes essenciais. Primeiramente, atenta-se para os constituintes químicos permanentes que determinam a composição química final e as fases da cerâmica e que levam às propriedades do produto final. Por exemplo, a utilização de um aditivo cujo papel é favorecer a densificação.

É claramente estabelecido que pequenas quantidades de aditivos ( $< 1\%$ ) são suficientes para modificar de maneira determinante a sinterização de muitos materiais. Assim, a adição de algumas ppm de  $\text{MgO}^{(7)}$  à alumina ou de  $\text{MnO}_2$  ao dióxido de estanho<sup>(8)</sup> ou à alumina<sup>(9)</sup> permite densificar rapidamente estes óxidos à temperaturas onde o fenômeno é muito lento ou mesmo não detectado.

## **1.2 Ligantes Cerâmicos**

Alguns aditivos permanentes intitulados de ligantes inorgânicos, incrementam as forças intergranulares na estrutura cerâmica depois da secagem e previnem um colapso durante a pirólise da esponja polimérica. Tem-se, como exemplo de ligantes, o silicato de sódio ou potássio, o ortofosfato de alumínio e o ortoborato de magnésio. Entretanto, para um reticulado de alumina para a produção de filtros para metais fundidos é normalmente usado um gel de alumina hidratada, formado na barbotina, o qual não forma fases que podem ser menos estáveis que a alumina, como por exemplo: fosfatos e silicatos e que podem agir como contaminantes durante a filtragem dos metais.

A maioria destes ligantes foram desenvolvidos nas décadas de 60 e 70. Trabalhos recentes com cerâmicas reticuladas atentam para a melhora dos sistemas ligantes.

Um dos problemas com ligantes à base de fosfato, quando usados em cerâmicas reticuladas para a produção de filtros para metais fundidos, é o resíduo de fosfato na

estrutura cerâmica, o que a torna suscetível a ser atacada quimicamente pelo metal filtrado<sup>(1)</sup>.

Em 1986, Broekmeyer<sup>(10)</sup> descreveu, por meio de sua patente, o uso de um gel de alumina hidratado como ligante em alumina reticulada. Este ligante produz uma estrutura cerâmica com elevadíssima durabilidade química em comparação com estruturas tratadas com ligantes à base de fosfatos. Na sua adição, este ligante também confere à estrutura uma maior resistência à verde para a cerâmica reticulada.

Em 1989, outra patente de Broekmeyer<sup>(11)</sup> descreveu o uso de um colóide de sílica como ligante em um reticulado de carbetto de silício para o uso em filtros para metais fundidos ferrosos. Na adição, o colóide de sílica melhorou a molhabilidade do filtro cerâmico para metais ferrosos fundidos.

A seleção do ligante é baseado nas propriedades viscoelásticas requeridas na fabricação, o tipo de superfície do molde (poroso ou não poroso), o preço de custo, as temperaturas de processamento e a estabilidade das propriedades no que diz respeito ao longo tempo de estocagem. A função do ligante é de dar resistência suficiente e propriedades elásticas apropriadas ao manuseio e à modelagem durante o estágio após a conformação final.

### **1.3 Método Pechini**

Há trinta anos, Pechini propôs uma via de preparação química de óxidos que limita a adição de contra íons de inorgânicos e permite a cristalização lenta das partículas<sup>(12)</sup>. O processo exige a formação de quelato entre os cátions misturados (dissolvidos como sais em uma solução aquosa) com um ácido hidroxicarboxílico - ácido cítrico. Existem vários precursores catiônicos como os sais de carbonatos, de cloretos e de hidróxidos, porém o mais utilizado são os sais de nitratos.

O precursor catiônico é posto em mistura com o ácido cítrico e com um poliálcool, geralmente o etileno glicol e então agitado sob uma temperatura variando entre 80°C e 110°C, até obter-se uma solução.

O aquecimento à temperaturas moderadas (150 a 250 °C) causa uma reação de condensação com a consequente formação de moléculas de água.

Durante este último aquecimento, ocorre a poliesterificação e a maioria do excesso de água é removido, resultando em uma “resina” polimérica sólida<sup>(13)</sup>.

O objetivo desta técnica é a da distribuição dos cátions de forma homogênea por toda a estrutura polimérica. A calcinação da resina em ar ou na presença de outros gases causa um desarranjo e a pirólise do poliéster quando à temperaturas próximas a 400°C. Desta forma, presume-se que exista uma pequena segregação dos vários cátions remanescentes da carbonização. Subsequente a esta etapa, os cátions são oxidados à temperaturas entre 500°C e 900°C<sup>(12,13,14,15)</sup>.

Este método é conhecido como sendo especialmente adaptado para síntese de mistura de óxidos com grande homogeneidade química<sup>(13,15)</sup>. A transposição deste método para a preparação de pós de alumina é possível<sup>(16)</sup>.

#### **1.4 Suspensões Cerâmicas**

Uma suspensão cerâmica (ou barbotina) é constituída principalmente por um pó cerâmico, um solvente e um dispersante. Dependendo do método de conformação utilizado pode ser necessária ainda a utilização de ligantes, plastificante ou outros aditivos. A otimização de uma dispersão, ou barbotina, passa pela compreensão do papel de cada um dos constituintes.

As principais características de um pó cerâmico que influenciam a preparação de uma dispersão são: a distribuição granulométrica e as propriedades físico-químicas da



superfície do material. A distribuição granulométrica, principalmente a fração inferior a  $0,5\ \mu\text{m}$  influência de forma determinante a reologia das suspensões<sup>(17)</sup>. O estado da superfície, pela a alterações no número de hidroxilas formadas devido a hidratação e em consequência modificação no ponto isoelétrico (IEP) e nas isotermas de adsorção dos surfactantes.

A utilização de solventes é necessária para se fornecer fluidez ao sistema e ao mesmo tempo para possibilitar a homogeneização dos aditivos. Os solventes podem ser classificados como polares e não-polares, onde a água é o solvente polar mais utilizado. Os solventes polares apresentam uma forte interação com a superfícies de óxidos devido à característica iônica da interface óxido/solvente.

A água é o veículo mais utilizado e necessita de vários tratamentos para eliminação dos contaminantes. Os mais freqüentes são  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  que apresentam-se na forma de sais como cloretos, fluoretos, sulfatos ou carbonatos. Os contaminantes catiônicos são indesejáveis principalmente devido a modificação de propriedades da superfície dos materiais por adsorção mudando a ionicidade natural do material e alterando os efeitos dos surfactantes.

O tipo de conformação utilizado é que determina na maior parte o tipo de solvente. A pressão de vapor é um outro critério muito importante na seleção do solvente. A eliminação do solvente é facilitada pela alta pressão de vapor e de preferência a temperaturas inferiores às da queima dos ligantes. Paredes ou partes finas do produto influenciam também a seleção do solvente apropriado. Em peças com paredes muito finas a alta volatilidade pode levar a formação de uma tensão excessiva no interior da peça cerâmica se os poros forem muito pequenos e tortuosos. Um alto ponto de ebulição pode ser desejável para evitar-se a formação de bolhas durante o estágio de eliminação do solvente<sup>(17)</sup>.

Os solventes orgânicos de grande produção industrial geralmente apresentam características bem conhecidas como composição química e pureza e podem ser uma opção possível para alguns tipos de conformação.

Dispersantes são necessários para obter uma boa desaglomeração e dispersão das partículas cerâmicas no solvente com uma alta taxa de volume de sólido. Uma dispersão estável de partículas desaglomeradas a um empacotamento denso e uma microestrutura homogênea. A natureza e a quantidade otimizada de dispersante pode ser determinada em função da viscosidade e do comportamento com relação a sedimentação. Dois mecanismos principais podem agir para gerar forças para a repulsão entre as partículas: eletrostáticas e/ou estéricas. A repulsão eletrostática é devido a 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). O estudo do potencial de superfície é feito através da determinação do potencial zeta. O potencial zeta é a carga no contorno móvel, ou plano de cisalhamento, que existe na solução próxima a partícula em movimento.

### **1.5 Estabilização de Suspensões Coloidais**

Existem quatro processos principais responsáveis pela estabilização de suspensões devido a formação de cargas na interface ;

- a) dissociação e ionização de grupos da superfície
- b) readsorção de íons de potencial determinantes
- c) adsorção de surfactantes ionizados
- d) substituições isomórficas

Em suspensões não aquosas somente os mecanismos de dissociação/ionização de grupos da superfície (estabilização eletrostática) e adsorção de surfactantes iônicos (estabilização eletroestérica) são significantes<sup>(18)</sup>.

A estabilização eletrostática de óxidos em meio de etanol deve ocorrer em três etapas principais:

- a) adsorção de moléculas de etanol não dissociadas nos sítios básicos das partículas de óxidos.
- b) dissociação das moléculas de etanol adsorvidas pela transferência dos íons  $\text{H}^+$  para as superfícies básicas.
- c) desorção dos íons  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  para a solução

Estes mecanismos ocorrem para óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  que apresentam superfície com sítios básicos. No caso da sílica, que apresenta superfície com sítios ácidos, ocorre a formação de partículas carregadas negativamente devido a transferência do próton da superfície para o etanol. Desta forma, mesmo pequenas quantidades de água solúvel no etanol podem alterar as características da superfícies devido a reação dos sítios básicos ou ácidos das partículas de óxido com a água.

Uma dispersão é considerada “estável” quando não ocorre aglomeração, coagulação ou floculação das partículas. De fato, o problema é de origem cinética e consiste em saber se, as partículas que são submetidas ao movimento Browniano, podem se aproximar uma das outras a uma distância suficientemente pequena para formar associações permanentes ou não. O problema é tratado pela teoria DLVO<sup>(19,20)</sup> (Dejarguin, Landau, Verwey, Overbeek).

### 1.5.1 Potencial da Superfície e Densidade de Carga Superficial

Partículas de materiais cerâmicos quando em contato com um meio líquido desenvolvem cargas superficiais conforme os mecanismos sugeridos no parágrafo 1.2. A estabilidade dessas dispersões coloidais é bastante influenciada tanto pelas cargas adsorvidas na superfície quanto por aquelas que se encontram em solução próxima a partícula. A formação de potencial na superfície ocorre em regiões distintas denominadas: camada de Stern e camada difusa <sup>(21)</sup>. A camada de Stern é formada de íons fortemente ligados e de forma estruturada e compacta. Na camada difusa os íons interagem de forma muito menos intensa com a partícula e fazem parte do plano que pode escorregar sobre as outras camadas quando as partículas estão em movimento.

A carga total da partícula é caracterizada pela densidade de carga e pelo potencial da superfície. A variação do potencial,  $\Psi$ , com a distância para uma partícula esférica na camada difusa é dada por:

$$\Psi = \Psi_d \frac{d}{x} \exp [-\kappa (r - x)] \quad (\text{i})$$

onde  $\Psi_d$  é o potencial da superfície,  $d$  é o raio da partícula e  $x$  a distância ao centro da partícula.  $1/\kappa$  é a largura de Debye e é dado por:

$$\kappa = \left[ \frac{2 e^2 N_A I}{\varepsilon \varepsilon_0 kT} \right] \quad (\text{ii})$$

com  $e$  sendo a carga do elétron,  $N_A$  o número de Avogadro e  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do solvente.

Para a mesma hipótese a densidade de carga,  $\sigma_d$ , é então dada por:

$$\sigma_d = -(8\epsilon\epsilon_0 C_0 kT)^{1/2} \sinh \frac{Ze\Psi_d}{2kT} \quad (\text{iii})$$

Para baixos potenciais ( $Ze\Psi_d/2kT \ll 1$ ), ou seja,  $\Psi_d < 25$  mV. Esta hipótese é válida para a maioria dos casos e as equações de potencial e densidade de carga tornam-se, respectivamente:

$$\Psi = \Psi_d \exp [-\kappa (r - x)] \quad (\text{iv})$$

$$\sigma_d = -\epsilon \epsilon_0 \kappa \Psi_d \quad (\text{v})$$

Desta forma, a variação do potencial elétrico na camada difusa diminui exponencialmente com a distância e depende da carga dos íons em solução e de sua concentração <sup>(21)</sup>. A zona eletricamente perturbada é então da ordem de algumas centenas de Angströms e a espessura dessa zona depende fortemente da concentração e da carga dos íons do eletrólito, quanto mais aumenta a carga e a concentração dos íons, mais a camada difusa é comprimida.

### 1.5.2 Forças de Van der Waals - (atrativas)

Estas forças são consequência das interações dipolares moleculares. A energia potencial entre as partículas variam com a distância de separação  $r$  das partículas por uma lei do tipo  $r^{-2}$ . (forças atrativas pois a expressão é sempre negativa).

Para o caso de duas esferas de raio  $a$ , cujas superfícies são separadas por uma distância  $R-2a$ , a energia potencial de interação é dada por:

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right] \quad (\text{vi})$$

onde  $A$  é a constante de Hamaker e depende da natureza das partículas e do solvente. Para distâncias curtas  $(R-2a)/a \ll 1$ , a energia de interação se reduz a:

$$V_A = -\frac{Aa}{12(R-2a)} \quad (\text{vii})$$

A energia potencial de atração depende, em primeira aproximação, da natureza do material e do meio de dispersão (constante de Hamaker), do tamanho das partículas e da distância entre elas.

### 1.5.3 Forças Eletrostáticas (repulsivas)

As forças repulsivas são consequência da interação das duplas camadas elétricas. Para partículas idênticas elas são repulsivas. Quando duas partículas se aproximam é a parte difusa da dupla camada elétrica que se repele. Se elas são muito comprimidas ocorre a floculação devido a interação também entre as camadas de Stern.

Óxidos para os quais a carga de superfície ocorre pela adsorção iônica, o cálculo da energia potencial de interação  $V_R$ , baseado na duração das colisões e o tempo de relaxação é bastante complexo. Na verdade, devido a cinética de relaxação da camada de Stern e da

camada difusa, o potencial e a carga variam. Se o recobrimento das camadas é pequeno, a expressão pode ser resumida a energia potencial de interação que dada por:

$$V_R = 2\pi \varepsilon \varepsilon_0 a \Psi_d^2 \exp[-\kappa(R - 2a)] \quad (\text{viii})$$

Os parâmetros que exercem uma influência maior sobre  $V_R$  são: o potencial da superfície( $\Psi_d$ ), a concentração e natureza do eletrólito e a constante dielétrica da solução.

#### **1.5.4 Energia Potencial Total**

A energia potencial total,  $V_T$ , é a soma da energia de atração e de repulsão:  $V_T = V_A + V_R$ . A evolução de  $V_T$  com a distância de separação das partículas é representado na Figura 1. A energia potencial total apresenta, em geral, um máximo e dois mínimos. Como  $V_R$  varia de forma exponencial com a distância e  $V_A$  varia inversamente com a distância,  $V_A$  predomina para pequenas distâncias. Se o máximo é relativamente elevado ( $> 10kT$ ), as colisões não podem fornecer a energia suficiente para vencer a barreira de potencial, e assim, a suspensão é estável. A ocorrência de uma coagulação pode surgir para o segundo mínimo ( $< kT$ ), mais de forma fraca e reversível.

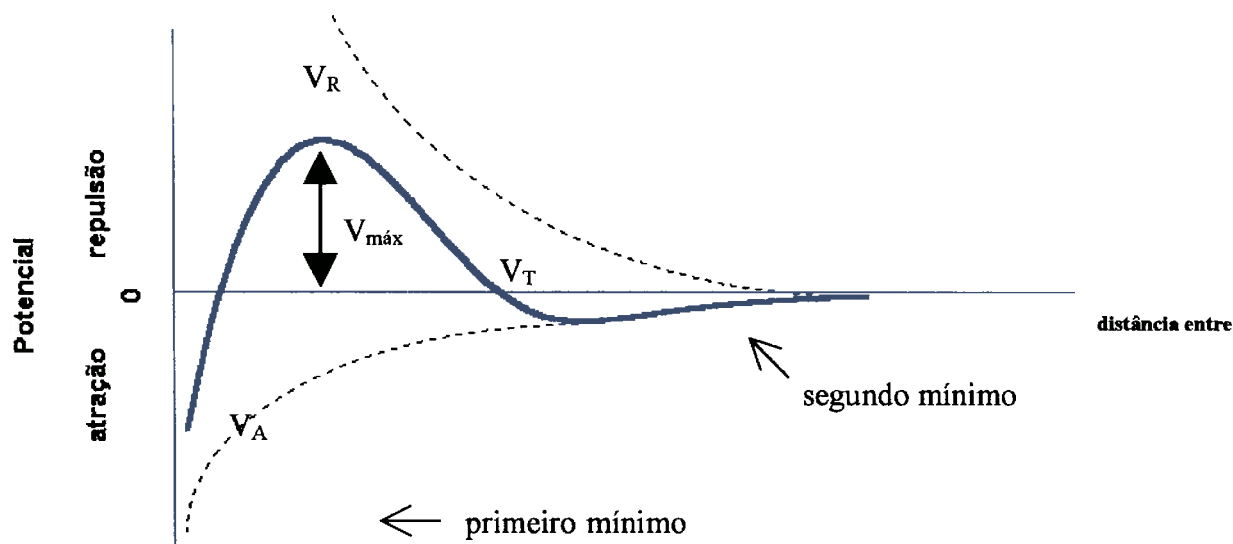


Figura 1 - Representação dos potenciais eletrostático para partículas em uma dispersão segundo a teoria DLVO.

Segundo a teoria DLVO, dentro das condições isotérmicas e na ausência de agitação mecânica, a estabilização por repulsão eletrostática depende fundamentalmente dos seguintes fatores:

- **da concentração do eletrólito e da sua carga.** O aumento da concentração ou da carga provoca uma diminuição de  $V_R$  devido a redução da distância de Debye  $1/\kappa$ . Um eletrólito será mais floculante quanto maior for sua carga e sua concentração. Ao mesmo tempo, a utilização de um líquido com baixa constante dielétrica levará à diminuição da distância de Debye e a estabilização será dificultada, que é o caso da maioria dos solventes orgânicos quando comparados à água.
- **o valor do potencial elétrico da superfície ( $\Psi$  e  $\Psi_d$ ).** Um valor de  $\Psi_d$  elevado aumenta o valor de  $V_R$ . O valor de  $\Psi_d$  depende diretamente dos fenômenos de origem das cargas na superfície, daí a importância do pH e da concentração das cargas dos íons adsorvidos.



## 2.0 Objetivo

O objetivo deste trabalho foi a preparação de cerâmicas reticuladas macroporosas de alumina, através da impregnação de esponjas de poliuretano por uma suspensão de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) utilizando como ligante uma resina orgânica produzida pelo método Pechini.

## 3.0 Procedimento Experimental

### 3.1 Características da $\text{Al}_2\text{O}_3$ Utilizada

A alumina utilizada na barbotina foi a Alumina tipo APC-3017G produzida pela ALCOA, com as seguintes características :

**Tabela 1 : Análise Química ( em massa )**

$\text{Al}_2\text{O}_3$	99,4%
$\text{SiO}_2$	0,05%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,05%
$\text{Na}_2\text{O}$	0,17%
Umidade (300°C)	0,2%

**Tabela 2 : Análise Física**

densidade solta ( $\text{g} / \text{cm}^3$ )	0,7
densidade compactada ( $\text{g} / \text{cm}^3$ )	1,3
Área superficial (BET) ( $\text{m}^2 / \text{g}$ )	1,3
Tamanho do cristal primário ( $\mu\text{m}$ )	2 - 3

**Tabela 3 : Propriedades Cerâmicas**

densidade à verde ( $\text{g} / \text{cm}^3$ )	2,43
densidade pós-queima ( $\text{g} / \text{cm}^3$ )	3,93
retração pós-queima (%)	11,09

### 3.2 Preparação de Barbotina

A produção do filtro cerâmico teve seu início na preparação da barbotina com a seguinte proporção:

⇒ 40% em volume de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o que equivale a uma massa de 266,75g;

⇒ 60% em volume de solução(50ml  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{destilada})}$  + 50ml resina) o que equivale a uma massa de 117,45g;

Após a adição destes componentes, a barbotina foi levada ao moinho durante 45 horas (denominada de **barbotina 1**). Com a utilização da barbotina na impregnação das espumas, foi necessária a preparação de outra suspensão cerâmica com a mesma proporção em volume de solução( $\text{H}_2\text{O}$  + resina) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que foi levada ao moinho por 72 horas (denominada de **barbotina 2**).

Além dessas duas barbotinas preparadas com a adição da resina polimérica, foi preparada uma outra suspensão contendo só água destilada e alumina, que foi utilizada na impregnação “a branco” das espumas, a fim de mostrar qualitativamente o efeito do ligante na estrutura.

A essa dispersão foi adicionada uma massa de 1g de dispersante, IQAPAC fabricado pela indústria química IQA - Indústrias Químicas Arujá LTDA. Esse dispersante é um poliacrilato de amônio que pode ser representado como:

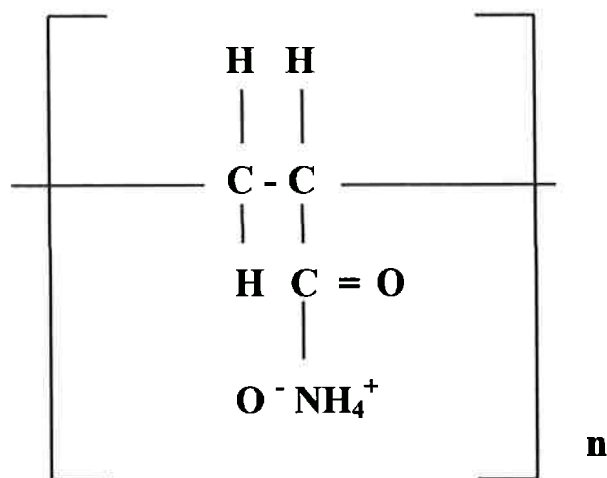


Figura 2 : Poliacrilato de Amônio

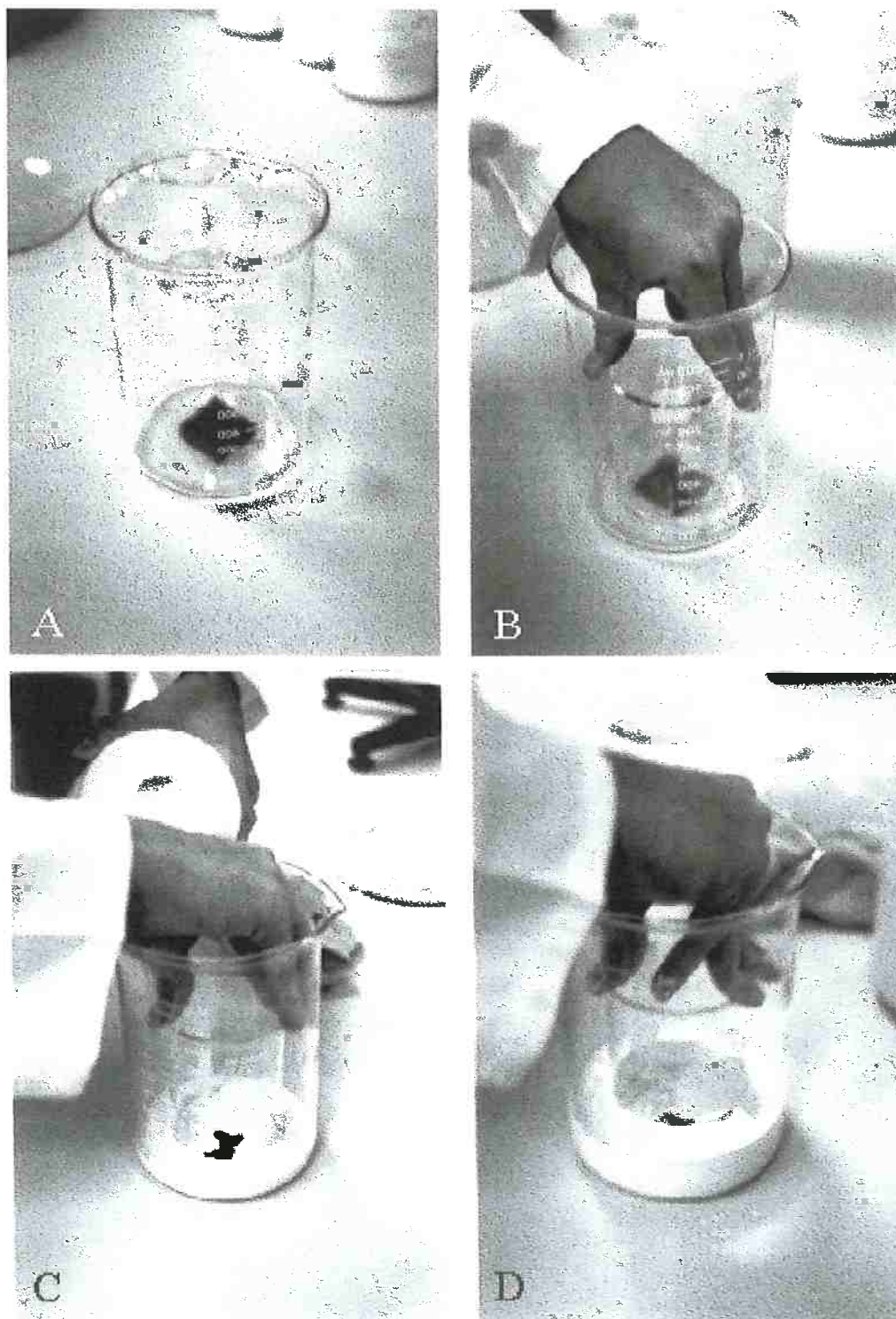
Este polímero é adsorvido na superfície dos grãos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formando cargas superficiais, aumentando o potencial zeta, o que auxilia na dispersão.

### **3.3 Preparação da Resina**

A resina é preparada pela adição de 73,5982g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; 123,6845g de ácido cítrico; 82,4563g de etileno glicol ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  : ác. Cítrico : etileno glicol  $\Leftrightarrow$  1 : 1,7 : 1,1 em massa ) e 0,5638g de  $\text{MnCO}_3$  (  $\text{Mn}/\text{Al}$  = 5% molar). O etileno glicol é aquecido até uma temperatura entre 50°C - 60°C sob agitação. Em seguida, adiciona-se lentamente o ácido cítrico até que toda sua massa seja dissolvida no etileno glicol. Deve-se atentar à necessidade de manter o controle de temperatura para que esta não exceda os 60°C. Ainda sob agitação, adiciona-se também lentamente todo  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  até sua completa dissolução, sempre mantendo o controle de temperatura. Em seguida dissolve-se completamente toda massa de  $\text{MnCO}_3$ . Neste ponto, aumenta-se a temperatura até 120°C, na qual inicia-se a reação de polimerização. Simultaneamente ocorre a decomposição do nitrato de alumínio quando inicia-se a liberação de  $\text{NO}_2$  (fumaça amarelada). Esta etapa foi realizada em capela. Após a eliminação de todo  $\text{NO}_2$ , nota-se um aumento da viscosidade e um escurecimento da coloração da resina. Depois do resfriamento, a resina é misturada à barbotina durante a moagem em um moinho de bolas.

### **3.4 Impregnação das Espumas Poliméricas**

Com a barbotina homogênea, foram impregnadas amostras de espumas de poliuretano manualmente segundo o procedimento a seguir. Primeiramente, a espuma de poliuretano é introduzida no bquer (Figura 3A). Em seguida, esta é comprimida para que haja a retirada do ar de seu interior (Figura 3B). Então, começa-se a despejar a barbotina até que o volume da dispersão supere a altura da esponja comprimida (Figura 3C). Lentamente, realiza-se a descompressão da espuma (Figura 3D) e em seguida retira-se a espuma do interior do bquer (Figura 3E). Feita a impregnação, processa-se a retirada do excesso de barbotina da mesma, comprimindo-a como mostra a Figura 3F. Após este procedimento, a espuma está pronta para o tratamento térmico.



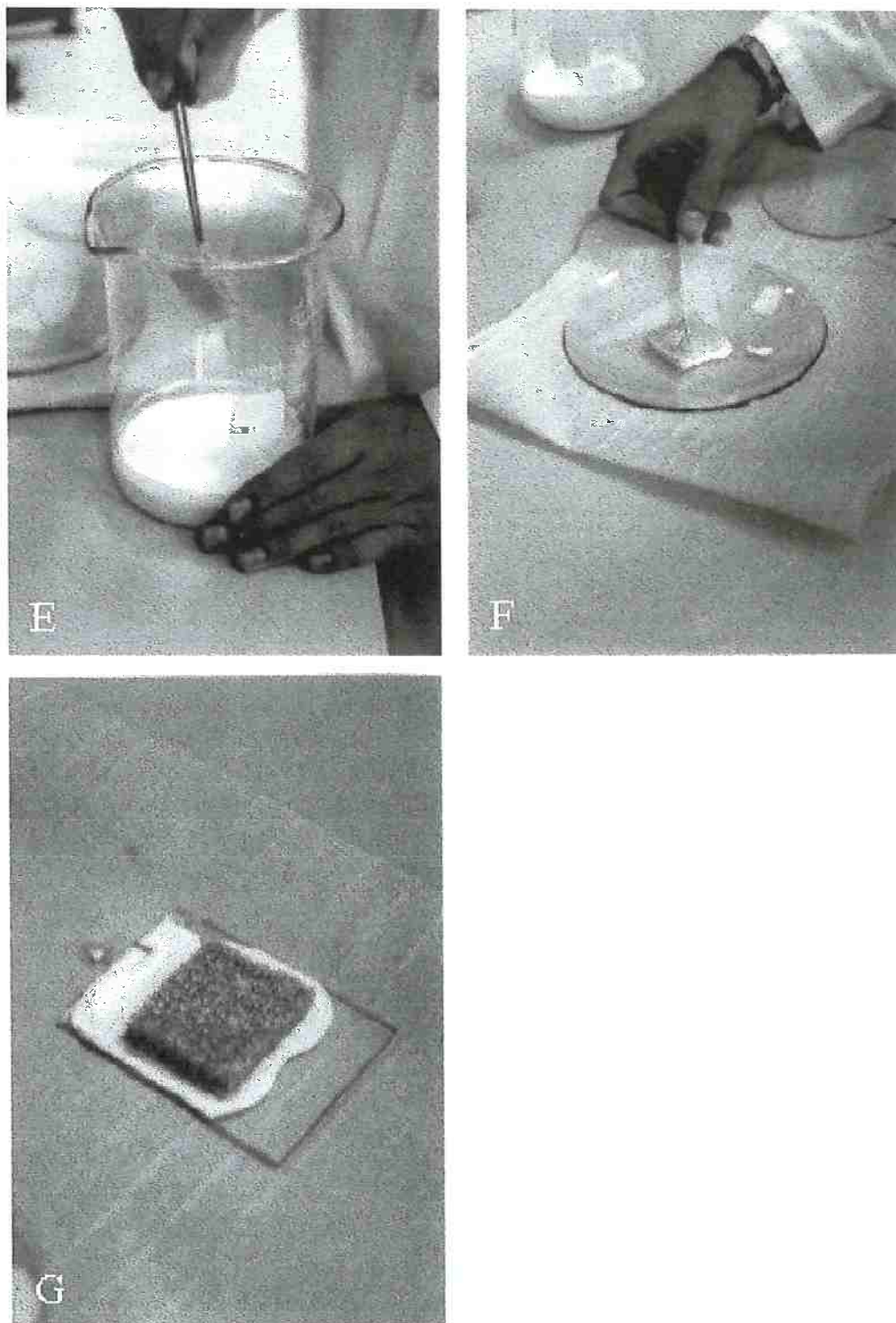
**Figura 3 : A  $\Rightarrow$  espuma de poliuretano no interior do béquer**

**B  $\Rightarrow$  compressão da espuma polimérica para a retirada de ar**

**C  $\Rightarrow$  ainda com a espuma comprimida, despeja-se a barbotina**

**D  $\Rightarrow$  lentamente realiza-se a descompressão da espuma**





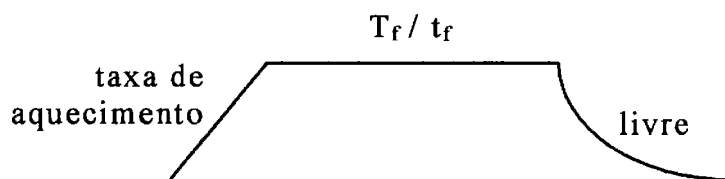
**Figura 3 : E  $\Rightarrow$  retirada da espuma do interior do béquer após impregnação**

**F  $\Rightarrow$  retirada do excesso de barbotina**

**G  $\Rightarrow$  espuma impregnada pronta para o tratamento térmico**

### 3.5 Tratamento Térmico

Após a impregnação, os corpos de prova são colocados na estufa à uma temperatura de aproximadamente  $50^\circ\text{C}$  por 24 horas para a secagem do material. Depois de secas, as amostras são levadas ao forno para realizar a pirólise do precursor polimérico. A queima dos corpos de prova seguiu o perfil:



**Figura 4 : Perfil de Temperatura utilizado nos tratamentos térmicos**

( $T_f$  = temperatura do tratamento;  $t_f$  = tempo de tratamento)

As amostras, após retiradas do forno tiveram medidas suas dimensões - largura, espessura e comprimento - e também foram pesadas. Tendo as medições, foi possível determinar a densidade das amostras através da equação ( ix ) :

$$\rho = m / V \quad (\text{ix})$$

onde :  $\rho$  é a densidade da amostra após tratamento térmico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$m$  é a massa da amostra ( g )

$V$  é o volume da amostra ( $\text{cm}^3$ )

As medidas de dimensões foram feitas com um paquímetro digital da marca Mitutoyo.

Os tratamentos térmicos realizados seguindo o perfil disposto acima foram :

**Tabela 4 : Temperatura e tempo de tratamento térmico**

<i>Série de Preparação</i>	<i><math>T_f</math> (°C)</i>	<i><math>t_f</math> (horas)</i>	<i>taxa de aquecimento (°C/min)</i>
P1A	900	10	1
P2A <sub>queima</sub>	1200	3	1
P2A <sub>sinterizada</sub> (3,5,7)	1500	4	10
P3A <sub>queima</sub>	900	4	1
P3A <sub>sinterizada</sub>	1500	2	10
P5 <sub>branco;queima</sub>	900	4	1
P6 <sub>queima</sub>	900	4	1
P6 <sub>sinterizada</sub>	1550	4	10
P7 <sub>queima</sub>	900	4	1
P7 <sub>sinterizada</sub>	1500	4	10

As amostras foram classificadas segundo o tipo de espuma de poliuretano utilizada, seguindo as especificações do fornecedor e o número da preparação.

### 3.6 Testes de Solubilidade

A resina polimérica produzida pelo método Pechini foi submetida a um teste de solubilidade onde foram reproduzidas as condições iniciais da barbotina(da série de preparação P1A) e variada a concentração da resina. Estes testes foram realizados seguindo as seguintes condições:



•Condições Iniciais :

400g de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada

1g de dispersante

255,18 g de resina polimérica

Os valores acima colocados foram divididos por 20 para que o ensaio fosse realizado em um tubo de ensaio de 40ml. Assim:

•Condições Iniciais / 20 :

20g  $\text{H}_2\text{O}$  destilada (mantida constante)

0,05g de dispersante (mantida constante)

Três tubos de ensaio foram preparados utilizando esses parâmetros iniciais, como mostra a Tabela 5:

Tabela 5 : Teste de solubilidade

<b>tubos</b> \ <b>dados</b>	<b><math>m_{\text{H}_2\text{O}}</math> (g)</b>	<b><math>m_{\text{dispersante}}</math> (g)</b>	<b><math>m_{\text{resina}}</math> (g)</b>	<b><math>T_{\text{tubo}}</math> (°C)</b>
<b>1</b>	<b>20</b>	<b>0,05</b>	<b>12,789±0.001</b>	<b>19,5</b>
<b>2</b>	<b>20</b>	<b>0,05</b>	<b>20,006±0.001</b>	<b>21,5</b>
<b>3</b>	<b>20</b>	<b>---</b>	<b>15,002±0.001</b>	<b>23,0</b>

Os resultados do teste de solubilidade serão expostos e analisados mais adiante.

### 3.7 Testes de Dispersão<sup>(22)</sup>

A realização do teste de dispersão teve como objetivo principal analisar e identificar as condições ideais de preparação da suspensão cerâmica verificando a influência da resina polimérica.

Este teste foi realizado com a solução do tubo 3 ( $V_{total}=34ml$ ) do teste de solubilidade. Essa solução foi dividida em outros quatro tubos em proporções diferentes e então igualmente diluídos até 40 ml.

Tabela 6 : Teste de Dispersão - fase 1

<i>Tubo</i>	<i>Volume de solução (ml)</i>	<i>Volume de <math>H_2O</math> (ml)</i>
<b>1°.</b>	<b>3</b>	<b>37</b>
<b>2°.</b>	<b>6</b>	<b>34</b>
<b>3°.</b>	<b>10</b>	<b>30</b>
<b>4°.</b>	<b>15</b>	<b>25</b>

A cada tubo, já com suas soluções diluídas foi adicionado 5% de  $Al_2O_3$  em volume, num volume total de 40ml. Assim:

$$5\% \text{ de } Al_2O_3 \text{ em Volume} \Rightarrow 2ml \text{ de } Al_2O_3$$

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow m = 8g \text{ de } Al_2O_3$$

Posteriormente foi preparado um 5° tubo onde adicionou-se **14,52g de barbotina** (equivalente a 5% de  $Al_2O_3$ ), onde buscou-se a análise da dispersão nas condições em que os filtros são produzidos. Esse preparado foi diluído a 40ml por água

destilada. A barbotina utilizada é composta por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (266,75g),  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{destilada})}$ (150g) e resina polimérica(67,448g) e estava homogeneamente distribuída.

Em um 6º tubo de análise, o teste de dispersão foi realizado sem a presença da resina e foi utilizada uma alumina aglomerada:

$$\begin{aligned}m_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= 8g \\m_{\text{dispersante}} &= 0,03\% \text{ massa total} \Rightarrow 0,0114g \\m_{\text{total}} &= 38g\end{aligned}$$

Um último tubo de ensaio (7º tubo) foi preparado, também sem resina porém utilizando um pó de alumina já moído. Essa alumina foi adicionada em forma de barbotina ( $m_{\text{H}_2\text{O}}=150\text{g}$ ;  $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}=266,75\text{g}$ ;  $m_{\text{dispersante}}=0,125\text{g}$ ) como feito no 5º tubo, com uma massa de **12,50g de barbotina** (equivalente a 5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Os resultados do teste de dispersão serão expostos e analisados mais adiante.

É importante ressaltar que os testes de solubilidade e dispersão foram fundamentais para a preparação adequada da resina polimérica.

### 3.8 Porosimetria de Mercúrio

As medidas de distribuição de tamanho de poros foram realizadas com um porosímetro Micromeritics AutoPore III 9420. O diâmetro de poros,  $d_{\text{PORO}}$ , foi determinado utilizando a equação de Washburn<sup>(23)</sup>:

$$d_{\text{PORO}} = -\frac{4\gamma_m \cos\theta}{P} \quad (\text{x})$$

onde P é a pressão aplicada,  $\gamma_m$  é a tensão superficial do mercúrio ( $\gamma_m = 485 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ ) e  $\theta$  o ângulo de contato do mercúrio com a cerâmica ( $\theta = 140^\circ$ ).

## 4.0 Resultados e Discussões

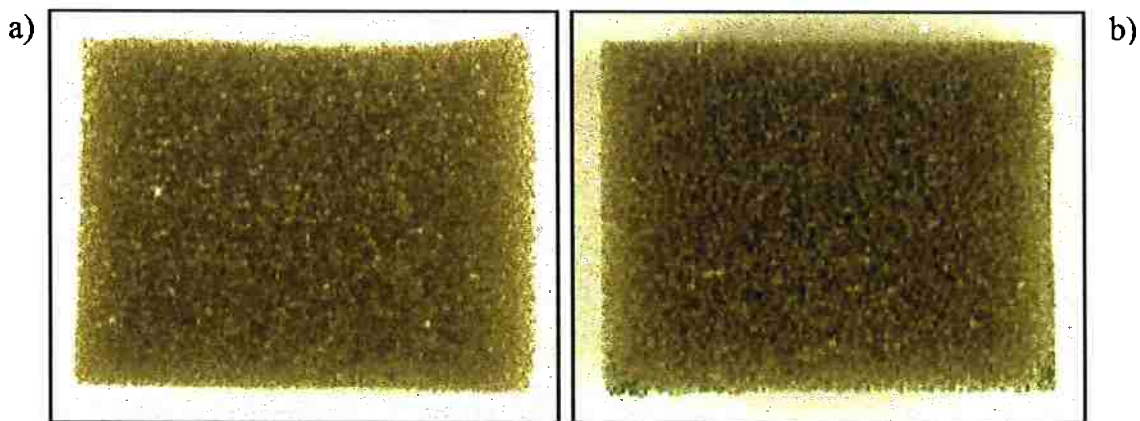
### 4.1 Caracterização das Espumas de Poliuretano

As amostras tiveram medidas suas dimensões - largura, espessura e comprimento - e também pesadas. Tendo as medições, foi possível determinar a densidade das amostras através da equação ( ix ) já apresentada.

As designações das séries de preparação dos filtros serão aqui apresentadas com a letra **P** seguida da ordem de preparação ( 1, 2, 3....).

#### 4.1.1 Seleção das Espumas – Séries P1, P2, P3 e P4

As amostras foram classificadas segundo o tipo de espuma de poliuretano utilizada e o número da preparação. As espumas foram divididas em dois grupos: espuma tipo A e espuma tipo B, como mostra a figura abaixo:



**Figura 5 : Espumas utilizadas: (a) Espuma tipo A; (b) Espuma tipo B**

A espuma **A** possui densidade  $\rho_A = 0,01 \text{ g / cm}^3$  e a espuma **B**  $\rho_B = 0,02 \text{ g / cm}^3$ .

Como pode ser visto nas micrografias da Figura 6, a espuma B possui uma estrutura mais regular e tamanhos de poros inferior à espuma A.

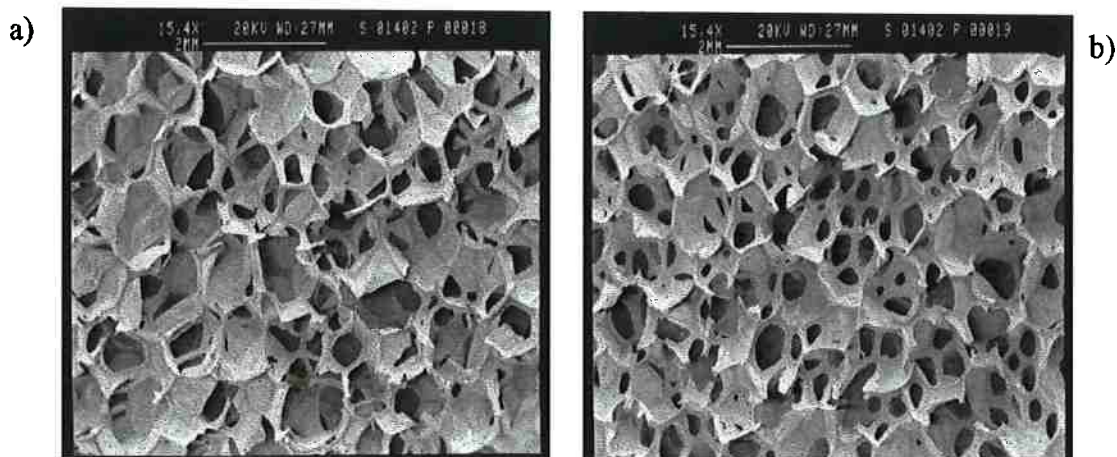


Figura 6 : Fotos de microscopia eletrônica: (a) Espuma tipo A; (b) Espuma tipo B

#### 4.1.2 Seleção das Espumas – Séries P5, P6 e P7

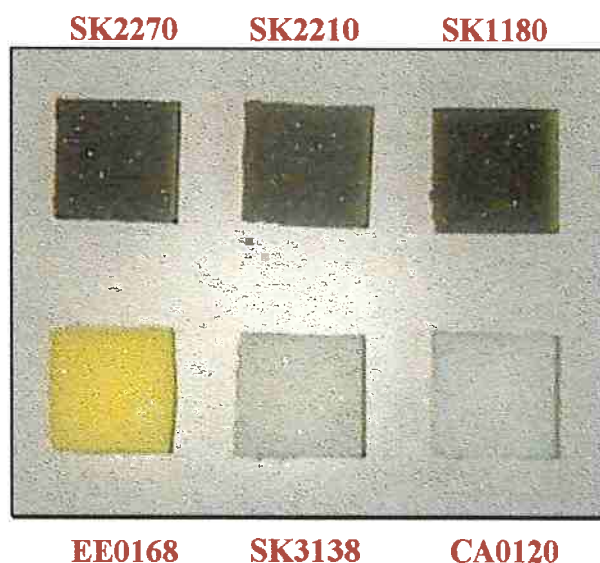
Foram selecionados seis tipos diferentes de espumas de poliuretano em relação a suas densidades e a abertura dos poros.

Os valores das densidades estão dispostos na Tabela 7:

Tabela 7: Densidade das Espumas de Poliuretano

<i>Tipo de espuma</i>	<i>densidade(<math>\rho</math>) (g/cm<sup>3</sup>)</i>
<b>SK2270</b>	<b>0,044</b>
<b>SK2210</b>	<b>0,032</b>
<b>SK1180</b>	<b>0,028</b>
<b>EE0168</b>	<b>0,025</b>
<b>SK3138</b>	<b>0,021</b>
<b>CA0120</b>	<b>0,018</b>

Abaixo, a foto mostra as espumas utilizadas:



**Figura 7 : Foto das espumas de poliuretano utilizadas**

## 4.2 Caracterização da Suspensão Cerâmica

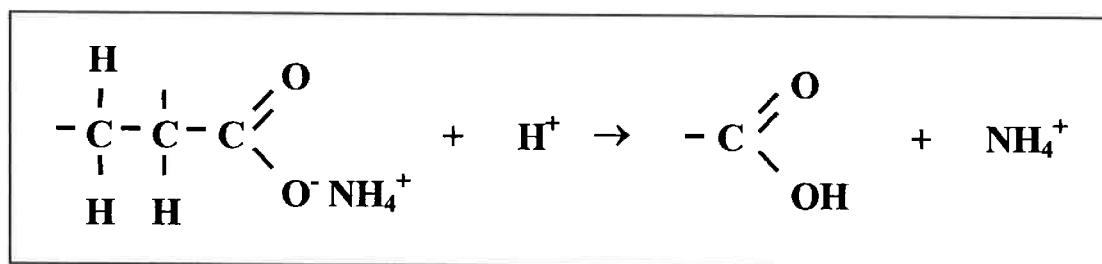
### 4.2.1 Teste de Solubilidade

Constatou-se que a resina polimérica é solúvel em mais 100% em água, como apresentado na Tabela 8:

**Tabela 8: Resultados do teste de solubilidade**

<i>Tubo</i>	<i>Solubilidade (g/10g de <math>\text{H}_2\text{O}</math>)</i>	<i>Solubilidade (%em massa)</i>	<i>pH a 25 °C</i>
1	6,374	63,7	2,12
2	10,020	100,2	2,10
3	7,488	74,9	2,11

Verificou-se também que devido ao caráter ácido da resina ( $\text{pH}_{\text{final}} \approx 2,0$ ) o dispersante não tem efeito pois em sua reação com a água, em meio ácido, forma um ácido fraco que mantém a acidez do sistema:



**Figura 8 : Reação do dispersante em meio ácido**

Desta forma para recuperarmos a atividade do dispersante é necessária a adição de NH<sub>4</sub>OH, elevando o pH para aproximadamente 9.

#### **4.2.2     *Teste de Dispersão***

Como podemos notar nas Figura 9 e Figura 10, as suspensões preparadas nos tubos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 flocularam. Já sétimo tubo, o pó se manteve disperso.

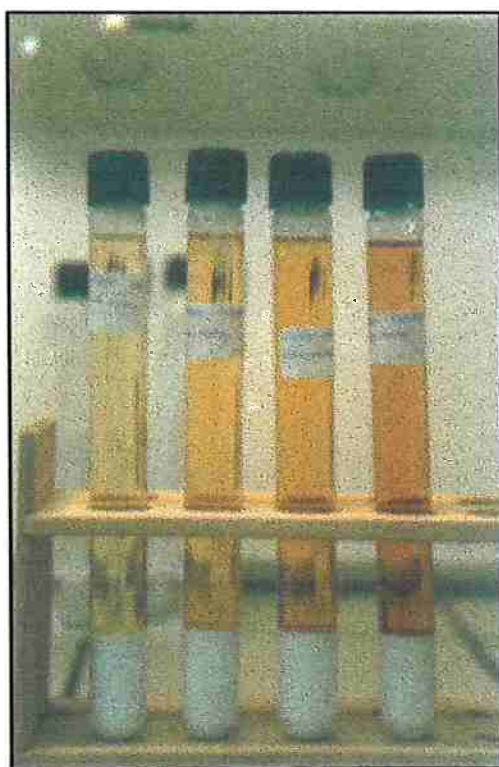
Com os tubos de 1 a 4, os primeiros a serem preparados, pudemos concluir que a resina polimérica não exerce a função de um dispersante na barbotina, porém a adição de um agente dispersante específico, como o utilizado(IQAPAC), não surtiria efeito pois este agente é para meio básico. Desta forma existe a necessidade de baseificar o meio antes da sua adição. Em contra-partida, os experimentos mostraram que a floculação do pó levou um certo tempo para ocorrer, o que possibilitou a preparação de barbotinas sem dispersantes, e que se mantinham homogêneas durante toda a impregnação, não afetando o resultado final da pesquisa.

Como nos primeiros tubos analisados foi utilizada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aglomerada, preparou-se um quinto tubo onde foi utilizada uma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não-aglomerada, adicionada através de uma barbotina preparada anteriormente, sem a presença de dispersante. O resultado encontrado foi o mesmo que os anteriores; floculação do pó. Tal resultado ratificou a inépcia da resina perante a dispersão.



No sexto tubo de análise, foi preparada uma suspensão sem a presença da resina e com alumina aglomerada. Também foi adicionado o dispersante IQAPAC na proporção recomendada pelo fabricante. Porém o resultado foi o mesmo dos anteriores, ou seja, ocorreu a floculação do pó. Isto se deveu ao fato da aglomeração do pó pois por ser mais denso, torna-se mais difícil a adsorção do ligante.

No último tubo preparado, utilizou-se através de uma barbotina, um pó de alumina moída e portanto não-aglomerada. Com a presença do dispersante, o pó cerâmico defloculou, ficando em suspensão por várias semanas. Assim conseguimos verificar a eficiência do agente dispersante e constatar a necessidade de se trabalhar com alumina moída, pois com grãos menores e com uma conseqüente maior superfície específica, torna-se mais fácil a adsorção do dispersante.



**Figura 9 : Teste de dispersão; tubos 1, 2, 3, 4**





Figura 10 : Teste de dispersão; tubos 5, 6, 7

### 4.3 Caracterização das Cerâmicas Macroporosas

#### 4.3.1 Primeira Série de Preparação - Espuma tipo A (P1A)

Após a queima do material polimérico, as amostras da série P1A foram analisadas. Os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 : Características Físicas das Amostras P1A

<i>Série - Amostra</i>	<i>Massa inicial (g)</i>	<i>Massa final (g)</i>	<i>Vol.inicial (queima)</i>	<i>Densidade g/cm<sup>3</sup></i>
P1A-1	0,2750	9,4137	quebrada	quebrada
P1A-2	0,2963	14,7050	13,3	1,1
P1A-3	0,2530	16,3826	10,9	1,5
P1A-4	0,2487	16,2752	11,9	1,4
P1A-5	0,2615	17,3196	12,5	1,4

Constatamos que houve um excesso de sólido no interior da espuma de poliuretano no momento da impregnação. Isto pode ser observado pelos valores de densidade. Este excesso pode criar dificuldades durante a filtragem, por não haver a interconexão dos poros. Contudo, apesar do excesso de material, o interesse neste primeiro

experimento, foi o de verificar a eficácia da manutenção da estrutura do filtro cerâmico com a utilização do ligante proveniente da preparação pelo método Pechini.

A amostra P1A-1 foi impregnada à vácuo com uma pressão que variou entre 22 - 22,5 mmHg. Porém, não ocorreu a total impregnação da espuma, o que pode ser constatado no baixo valor de densidade ( $1,1 \text{ g/cm}^3$ ). A formação da “rede de poros” ficou prejudicada tornando oco o interior da estrutura.

Nas outras quatro amostras que foram impregnadas manualmente, segundo o procedimento descrito no item 3.4. Observou-se uma certa homogeneidade nos valores de densidade (Tabela 9). A foto da amostra P1A-2 é mostrada na Figura 11.



Figura 11 : Amostra impregnada da série P1A após queima da espuma de poliuretano

#### **4.3.2 Segunda Série de Preparação - Espuma tipo A (P2A)**

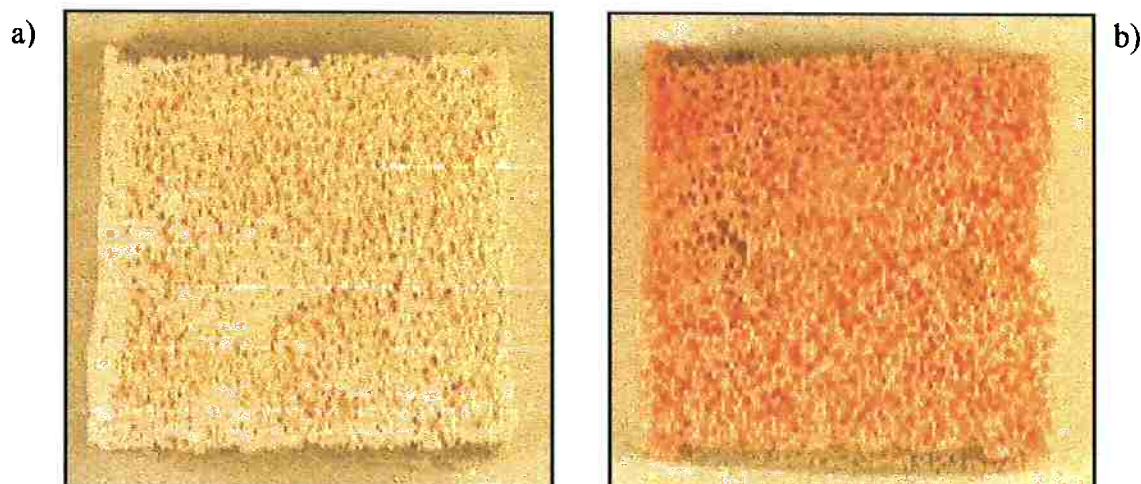
Nas amostras da série de preparação P2A, foi eliminado o excesso de barbotina no interior da espuma impregnada. Os resultados estão representados na Tabela 10. Eliminando o excesso foi conseguido a melhoria da interconexão dos poros além de diminuir a densidade do filtro cerâmico final.

**Tabela 10 : Características Físicas das Amostras P2A**

<i>Série - Amostra</i>	<i>Massa inicial (g)</i>	<i>Massa final (g)</i>	<i>Vol.inicial (queima)</i>	<i>Vol.final (sinteriz.)</i>	<i>Densidade g/cm<sup>3</sup></i>	<i>Retração <math>\Delta V/V_0</math></i>
P2A-1	0,2539	12,0080	12,7		0,9	
P2A-2	0,2348	10,3135	12,6		0,8	
P2A-3	0,2439	12,2528	12,9	10,4	1,2	0,19
P2A-4	0,2335	10,7301	12,2		0,9	
P2A-5	0,2497	12,6467	12,9	10,8	1,2	0,16
P2A-6	0,2330	11,5358	12,6		0,9	
P2A-7	0,3606	12,3772	18,9	16,1	0,8	0,15

Foram escolhidos apenas três corpos de prova para a sinterização pois as outras amostras não apresentavam uma distribuição uniforme de material cerâmico.

Os corpos de prova P2A-3, P2A-5 e P2A-7 foram sinterizados a 1500°C por 4 horas. Ao término do processo, foi constatado uma boa resistência mecânica. No entanto, notou-se uma coloração rósea do filtro sinterizado o que pode significar a solubilização do Mn na rede cristalina da alumina (Figura 12).

**Figura 12 : Fotos da amostras da série P2A, (a) após queima e (b) após sinterização**

### 4.3.3 Terceira Série de Preparação - Espuma tipo A (P3A)

O objetivo desta série de preparação foi diminuir a densidade final do filtro cerâmico, mantendo a estrutura porosa cerâmica. Podemos acompanhar os resultados desta preparação na Tabela 11 :

**Tabela 11 : Características Físicas das Amostras P3A**

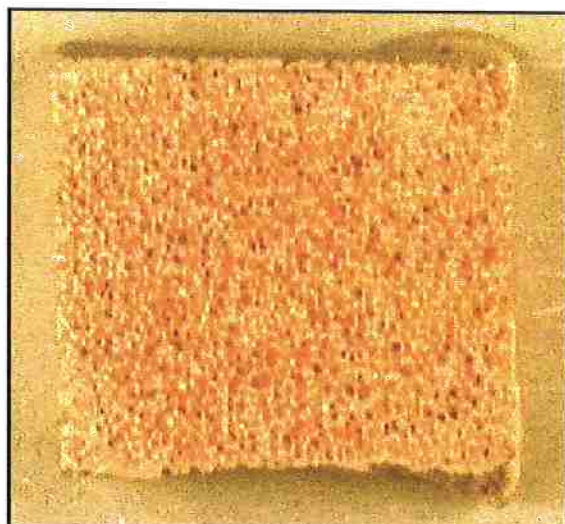
<i>Série - Amostra</i>	<i>Massa inicial (g)</i>	<i>Massa final (g)</i>	<i>Vol.inicial (queima)</i>	<i>Vol.final (sinteriz.)</i>	<i>Densidade g/cm<sup>3</sup></i>
<b>P3A-1</b>	<b>0,2382</b>	<b>quebrada</b>	<b>quebrada</b>	<b>quebrada</b>	<b>quebrada</b>
<b>P3A-2</b>	<b>0,2320</b>	<b>quebrada</b>	<b>quebrada</b>	<b>quebrada</b>	<b>quebrada</b>
<b>P3A-3</b>	<b>0,2340</b>	<b>3,7376</b>	<b>12,6</b>	<b>8,4</b>	<b>0,4</b>
<b>P3A-4</b>	<b>0,2257</b>	<b>quebrada</b>	<b>quebrada</b>	<b>quebrada</b>	<b>quebrada</b>

Neste ponto foi observado o aumento da viscosidade da barbotina devido, provavelmente, a um processo de envelhecimento. Para manter-se os mesmos padrões de impregnação das preparações anteriores foi adicionado 100mL de água destilada até obter-se uma viscosidade próxima da inicial.

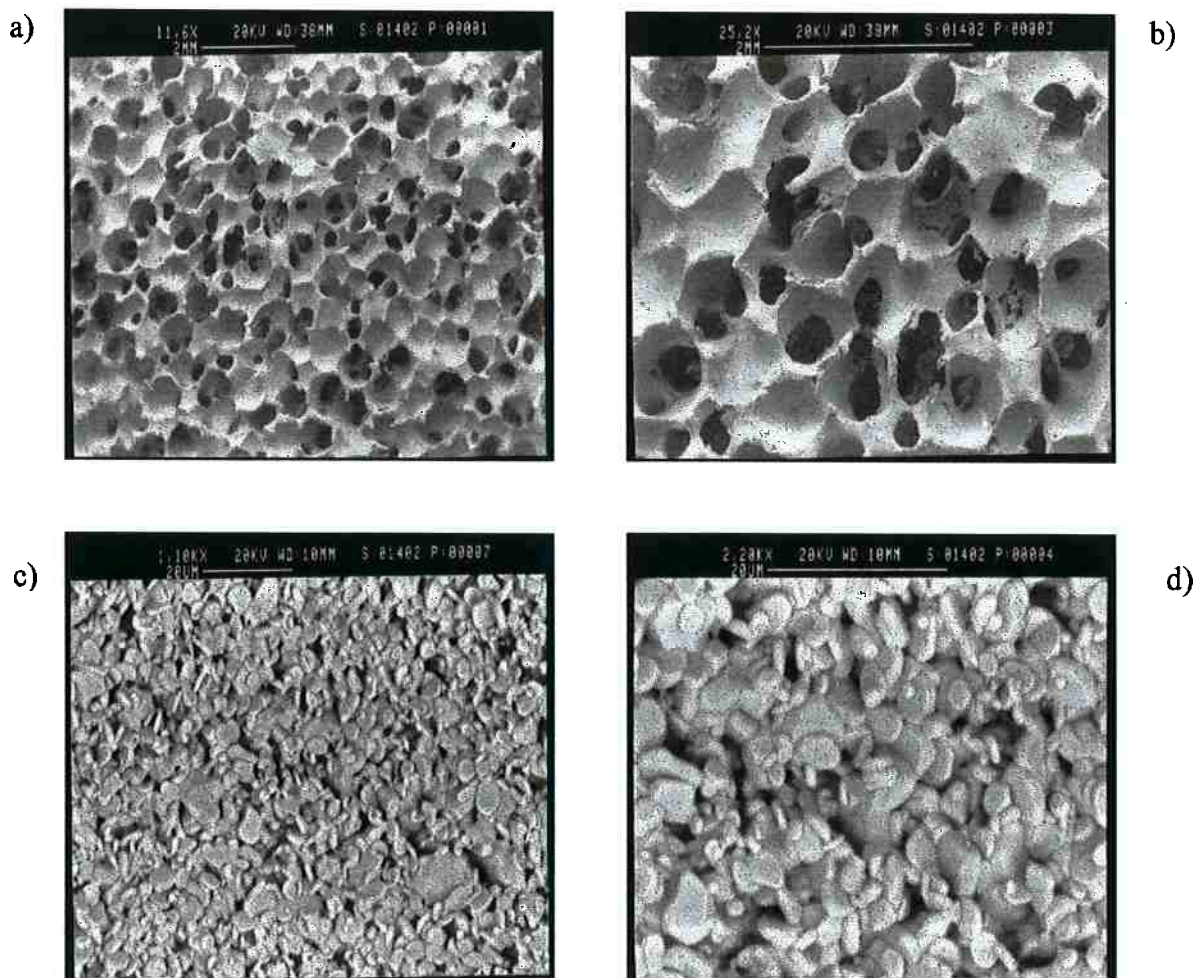
As amostras ficaram frágeis após a queima a 900°C do polímero devido provavelmente ao pouco material impregnado.

Como a eliminação do material orgânico e a sinterização foram realizados em fornos diferentes, durante o transporte entre os fornos, três amostras das quatro preparadas quebraram. A fragilidade do filtro é claramente explicada pelo fato de não termos atingido a temperatura de densificação, tornando-se vulnerável à qualquer ação mecânica. Porém o resultado foi satisfatório como pode-se ver na figura abaixo. A estrutura se manteve perfeitamente e a porosidade permaneceu alta com uma baixa densidade (Tabela 11 e Figura 13).





**Figura 13 : Foto da amostra P3A-3 após tratamento térmico.**



**Figura 14 : Micrografias Eletrônicas da amostra P3A-3 com diferentes aumentos.**

A amostra restante foi tratada a  $1500^\circ\text{C}$  por 2 horas e também apresentou fragilidade quando comparada às amostras da série P2A sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}$  por 4 horas.

Na Figura 14 são mostradas as micrografias eletrônicas da amostra P3A-3. Como pode ser visto nas figuras 14A e 14B, a estrutura do filtro apresenta uma semelhança bastante grande com a estrutura da esponja polimérica (Figura 6A). O material cerâmico apresenta-se com uma porosidade residual do reticulado bastante pequena (Figuras 14C e 14D) mostrando que na temperatura de sinterização já ocorre densificação e eliminação dos poros.

#### 4.3.4 Quarta Série de Preparação - Espuma tipo B (P4B)

As amostras desta série foram preparadas com uma espuma de densidade duas vezes maior que nas preparações anteriores e com tamanho de poros aparentemente menores ( $\rho_{\text{espuma B}} = 0,02 \text{ g/cm}^3$ ). Os resultados são apresentados na Tabela 12:

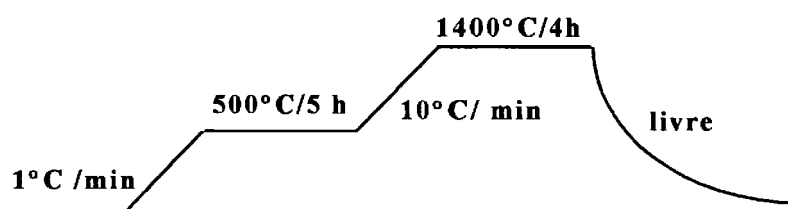
Tabela 12 : Características Físicas das Amostras P4B

<i>Série - Amostra</i>	<i>Massa inicial (g)</i>	<i>Massa final (g)</i>	<i>Vol.final (sinteriz.)</i>	<i>Densidade g/cm<sup>3</sup></i>
<b>P4B-1</b>	<b>0,2840</b>	<b>2,1904</b>	<b>10,9</b>	<b>0,2</b>
<b>P4B-2</b>	<b>0,2850</b>	<b>1,3660</b>	<b>quebrada</b>	<b>quebrada</b>
<b>P4B-3</b>	<b>0,2790</b>	<b>1,9203</b>	<b>11,3</b>	<b>0,2</b>
<b>P4B-4</b>	<b>0,2936</b>	<b>2,1954</b>	<b>11,9</b>	<b>0,2</b>

A queima do polímero e a sinterização foram realizadas no mesmo forno, não sendo possível a determinação do volume pós-queima das amostras. Neste caso também tentou-se eliminar o máximo possível do excesso de barbotina das espumas.

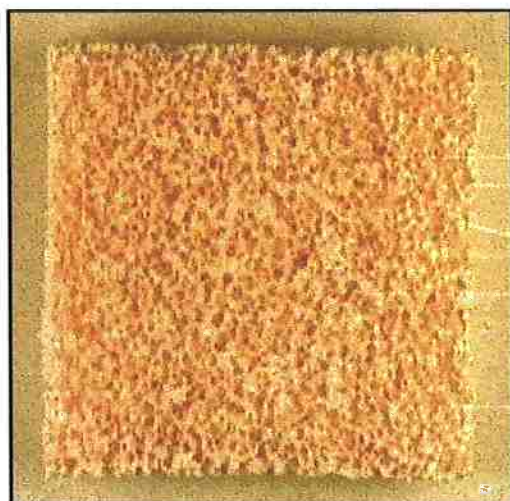
As amostras foram tratadas à uma temperatura de  $1400^\circ\text{C}$ , segundo o perfil da Figura 15, apresentando-se mais frágeis que as anteriores (P2A e P3A). Tal temperatura é

inferior à qual ocorreu o melhor resultado de fragilidade das amostras ( $1500^\circ\text{C}$ ). Uma outra observação foi a presença de resíduos inorgânicos voláteis que reagiram com o refratário do forno. Este resíduo pode ser também responsável pelo aumento da fragilidade das amostras e devem ser originários da composição da espuma de poliuretano utilizada.

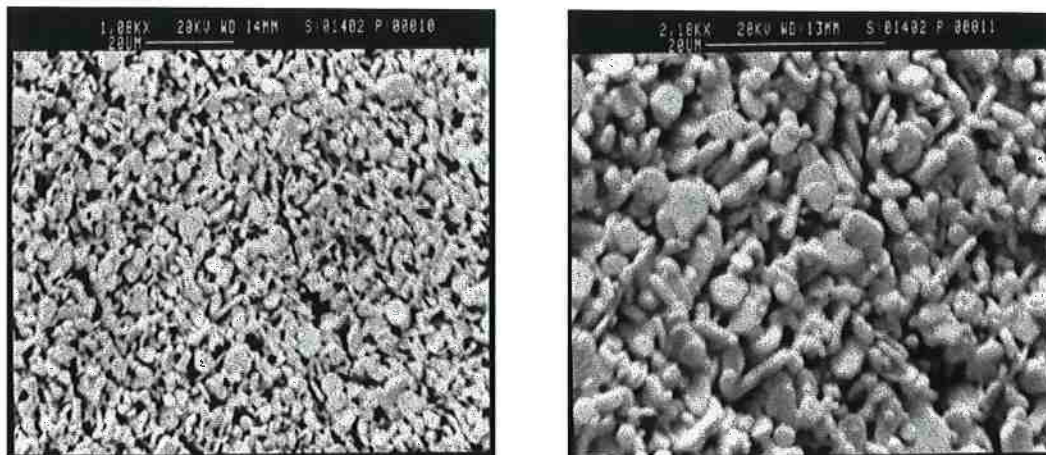


**Figura 15 : Perfil de Temperatura utilizado nas amostras da série P4B**

Na Figura 16 pode-se ver a amostra P4B-4. A estrutura dos poros parece bastante aberta com poros interconectados. Observações em microscopia eletrônica de varredura (Figura 17), mostram que na temperatura de sinterização utilizada a porosidade residual é bastante grande, explicando a alta fragilidade das amostras.



**Figura 16 : Foto da amostra P4B-4 após tratamento térmico**



**Figura 17 : Micrografias Eletrônicas da amostra P4B-4**

#### **4.3.5 Quinta Série de Preparação - P5**

As amostras desta série foram impregnadas com uma barbotina composta apenas por água destilada e alumina. A essa impregnação, denominamos de “*a branco*”.

Este teste foi realizado com o intuito de comprovar o efeito do ligante na estrutura. Isto foi feito através da preparação da barbotina sem a colocação deste ligante, no caso a resina polimérica, na barbotina.

Após a impregnação, as espumas foram levadas ao forno onde foi realizada a queima do material polimérico, conforme perfil já exposto. Ao final da queima, constatou-se que sem o ligante a estrutura do corpo cerâmico não se sustenta e cai, como podemos ver na Figura 18 :





**Figura 18 : Foto da queima da série P5 (900°C a 4horas)**

#### **4.3.6 Sexta Série de Preparação - P6**

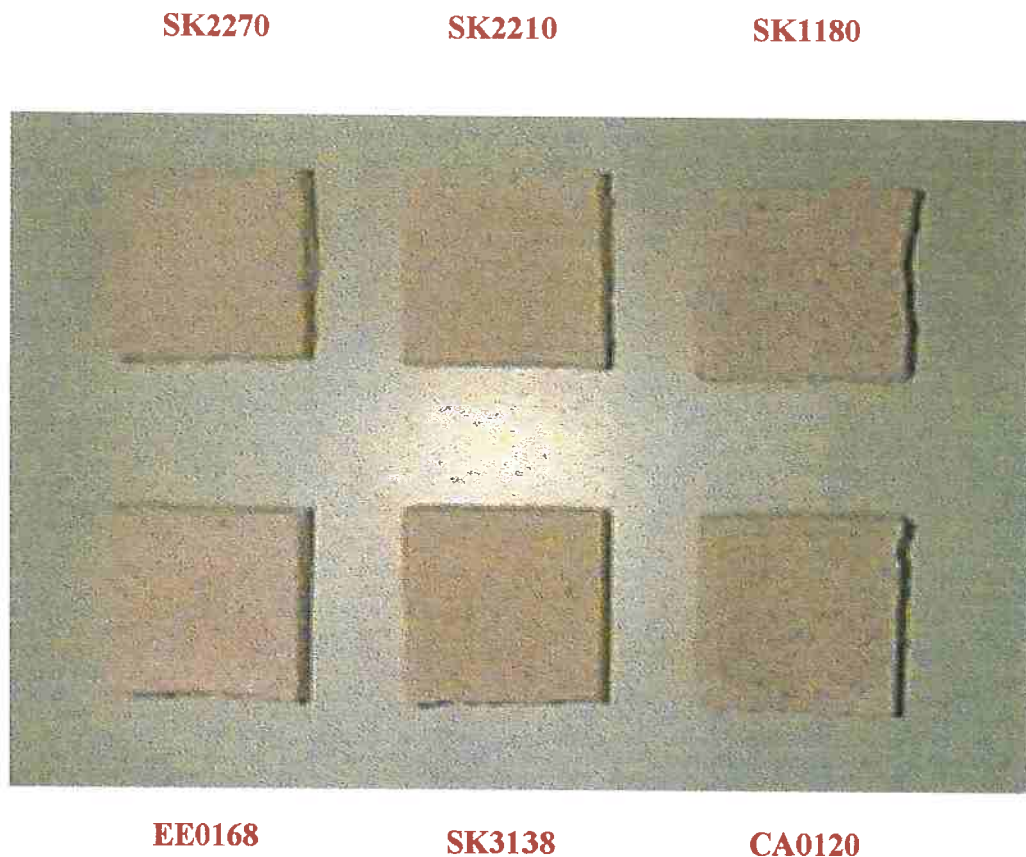
Nesta série de preparação utilizamos a **barbotina 1**, já descrita anteriormente. O objetivo desta preparação foi atingir um ponto próximo ao ideal para a produção do filtro cerâmico, ou seja, com uma boa interconexão de poros e baixa densidade. Foram impregnadas duas amostras de cada tipo de espuma. Os resultados são representados na Tabela 13:

Tabela 13 : Características Físicas das Amostras P6

<i>Amostra - Série P6</i>	<i>massa inicial (g)</i>	<i>massa final (g)</i>	<i>Vol. inicial (cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Vol. final (cm<sup>3</sup>)</i>	<i>dens. final (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>retração (<math>\Delta V/V_0</math>)</i>
SK2270-1	0,5138	4,6323	12,25	7,81	0,59	-0,36
SK2270-2	0,5603	4,6192	12,25	8,41	0,55	-0,31
SK2210-1	0,4142	4,3128	12,25	8,32	0,52	-0,32
SK2210-2	0,3894	4,0107	12,25	7,93	0,51	-0,35
SK1180-1	0,3630	4,4162	12,25	8,75	0,50	-0,28
SK1180-2	0,3561	3,7823	12,25	8,52	0,44	-0,30
EE0168-1	0,3264	3,4900	12,25	8,57	0,41	-0,30
EE0168-2	0,2822	4,0145	12,25	7,85	0,51	-0,36
SK3138-1	0,2547	3,8229	12,25	8,39	0,45	-0,31
SK3138-2	0,2697	3,5725	12,25	8,58	0,42	-0,30
CA0120-1	0,2261	3,3966	12,25	8,46	0,40	-0,31
CA0120-2	0,2377	3,4139	12,25	8,78	0,39	-0,28

Podemos notar que nas amostras das espumas de poliuretano SK1180 e EE0168 preparadas nesta série encontra-se valores diferentes na retração das mesmas. Isto se deve a, provavelmente, problemas durante a impregnação, apesar do procedimento ter sido o mesmo.

Ao término do processo, foi constatado uma boa resistência mecânica, uma boa porosidade e uma baixa densidade. No entanto, notou-se uma forte coloração rósea do filtro sinterizado o que pode significar a solubilização do Mn na rede cristalina da alumina. Isto pode ser notado Figura 19 que apresenta a foto de seis filtros cerâmicos sinterizados, um de cada precursor polimérico.



**Figura 19 : Foto dos filtros sinterizados da série P6 (1500°C a 4 horas)**

#### **4.3.7 Sétima Série de Preparação - P7**

Nesta série de preparação foi utilizada a **barbotina 2**. Como na série P6, buscamos encontrar o ponto ideal de impregnação e tratamento para atingirmos um estágio final de preparação. Convém ressaltar que a temperatura de sinterização das amostras da série P7 é 50°C menor que a da série P6 como pode ser visto na Tabela 4.

A preparação permitiu obter a manutenção da estrutura dos filtros após a pré-queima como pode ser visto na Figura 20 :





Figura 20 : Foto, no forno, das amostras da série P7 após a queima do polímero (900°C a 4horas)

Após a queima, as amostras submetidas à sinterização nos forneceram os seguintes resultados(Tabela 14):

Tabela 14 : Caracterização Física das Amostras da série P7

<i>Amostra - Série P7</i>	<i>massa inicial (g)</i>	<i>massa final (g)</i>	<i>Vol. Inicial (cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Vol. Final (cm<sup>3</sup>)</i>	<i>densidade (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>retração (<math>\Delta V/V_0</math>)</i>
SK2270-1	0,5777	quebrada	12,25	quebrada	—	—
SK2270-2	0,5464	2,8928	12,25	8,98	0,32	0,27
SK2210-1	0,4162	3,0302	12,25	9,49	0,32	0,23
SK2210-2	0,3649	2,8490	12,25	8,33	0,34	0,32
SK1180-1	0,3846	3,2450	12,25	10,30	0,31	0,16
SK1180-2	0,3555	2,9505	12,25	9,96	0,30	0,19
EE0168-1	0,3247	2,9355	12,25	9,29	0,32	0,24
EE0168-2	0,3364	2,7251	12,25	9,57	0,28	0,22
SK3138-1	0,2567	2,1589	12,25	9,14	0,18	0,26
SK3138-2	0,2860	2,6478	12,25	10,27	0,26	0,16
CA0120-1	0,2330	2,2609	12,25	9,38	0,24	0,23
CA0120-2	0,2250	quebrada	12,25	quebrada	—	—

Podemos notar que nas amostras das espumas de poliuretano SK3138 preparadas nesta série encontramos valores diferentes na retração das mesmas. Isto se deve a provavelmente problemas durante a impregnação, apesar do procedimento ter sido o mesmo

#### 4.4 Porosimetria de Mercúrio

No teste de porosimetria de mercúrio realizado, para as amostras CA 0120 - 1 e SK 2270 - 1 da série P6, notamos uma clara existência de três distribuições de poros, como pode ser observado pela Figura 21 e Figura 22 :

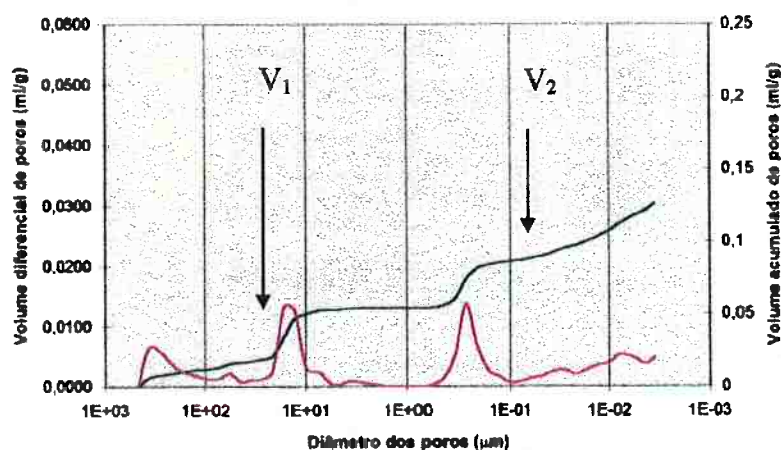


Figura 21 : Gráfico da distribuição de poros da amostra CA 0120-1 P6

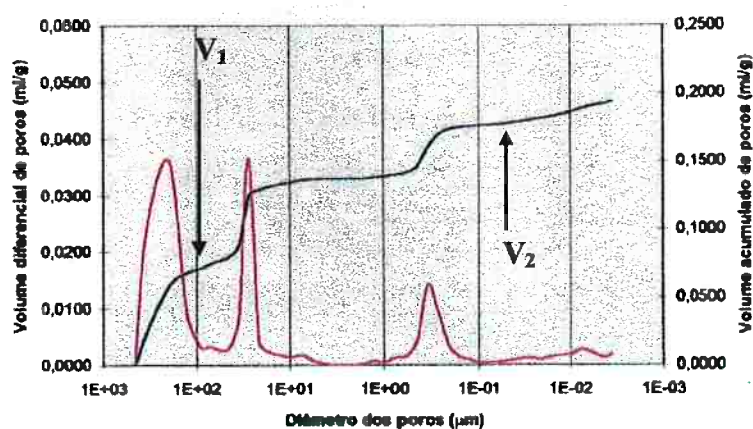


Figura 22 : Gráfico da distribuição de poros da amostra SK 2270-1 P6

Na Figura 21 acima podemos calcular e verificar que:

$$V_1 = 0,10 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = 0,015 \text{ cm}^3$$

$$V_3 = V_1 - V_2 = 0,085 \text{ cm}^3 \text{ por grama de alumina}$$

$$\text{Para } 1\text{g de alumina } (\rho = 4\text{g} / \text{cm}^3) : V_4 = 0,25 \text{ cm}^3 \text{ por grama de alumina}$$

$$\therefore V_{\text{esqueleto}} = 0,085 + 0,25 = 0,335 \text{ cm}^3 \text{ por grama de alumina}$$

$$\therefore \rho_{\text{esqueleto}} = \frac{1}{0,335} = 2,98 \text{ g} / \text{cm}^3$$

Assim,

$$\% \text{densificacao} = \frac{\rho_{\text{experimental}}}{\rho_{\text{teorico}}} \cdot 100 = \frac{2,98}{4} \cdot 100 \cong 74,6\%$$

Onde :

$V_1 \rightarrow$  Volume total de mercúrio por grama de alumina

$V_2 \rightarrow$  Volume de mercúrio sem a 1ª. distribuição por grama de alumina

$V_3 \rightarrow$  Volume de mercúrio na 2ª.e3ª distribuições por grama de alumina

$V_4 \rightarrow$  Volume de 1 grama de alumina

$V_{\text{esqueleto}} \rightarrow$  Volume ocupado pelos microporos (2ª.e3ª distribuições)

$\rho_{\text{esqueleto}} \rightarrow$  Densidade dos microporos (2ª.e3ª distribuições)

Na Figura 22 acima podemos calcular e verificar que:

$$V_1 = 0,175 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = 0,065 \text{ cm}^3$$

$$V_3 = V_1 - V_2 = 0,11 \text{ cm}^3 \text{ por grama de alumina}$$

$$\text{Para 1g de alumina } (\rho = 4 \text{ g / cm}^3) : V_4 = 0,25 \text{ cm}^3 \text{ por grama de alumina}$$

$$\therefore V_{\text{esqueleto}} = 0,11 + 0,25 = 0,36 \text{ cm}^3 \text{ por grama de alumina}$$

$$\therefore \rho_{\text{esqueleto}} = \frac{1}{0,36} = 2,77 \text{ g / cm}^3$$

Assim,

$$\% \text{densificacao} = \frac{\rho_{\text{experimental}}}{\rho_{\text{teorico}}} \cdot 100 = \frac{2,77}{4} \cdot 100 \cong 69,4\%$$

Onde :

$V_1 \rightarrow$  Volume total de mercúrio por grama de alumina

$V_2 \rightarrow$  Volume de mercúrio sem a 1ª. distribuição por grama de alumina

$V_3 \rightarrow$  Volume de mercúrio na 2ª.e3ª distribuições por grama de alumina

$V_4 \rightarrow$  Volume de 1 grama de alumina

$V_{\text{esqueleto}} \rightarrow$  Volume ocupado pelos microporos (2ª.e3ª distribuições)

$\rho_{\text{esqueleto}} \rightarrow$  Densidade dos microporos (2ª.e3ª distribuições)

Nos cálculos feitos para as duas amostras, os valores da distribuição de macroporos foram desconsiderados por não terem sido completamente identificados.

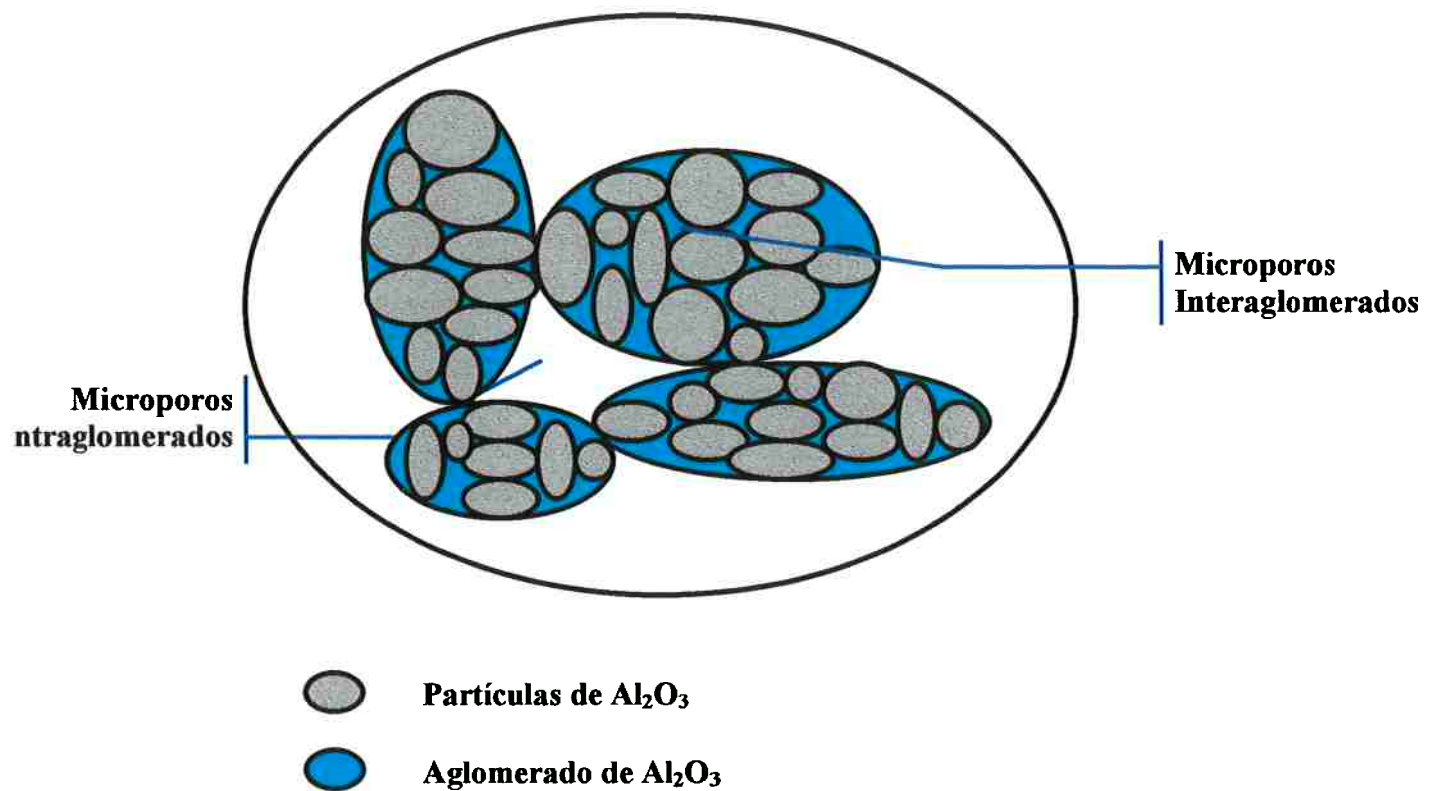


Figura 23 : Microporos da estrutura

- **Macroporos** - constituída por poros visíveis a olho nú, que situam-se na faixa de aproximadamente  $500\mu\text{m}$ . (Figura 21 e Figura 22)
- **Microporos intraglomerados** - são poros formados pela junção de diversos aglomerados no interior da estrutura do filtro. Estão identificados na faixa de  $20\text{-}50\mu\text{m}$ . (Figura 21 e Figura 22)
- **Microporos interaglomerados** - são poros resultantes da união de pequenas partículas de alumina que por sua vez podem formar aglomerados. São identificados na faixa de  $0,5\mu\text{m}$ . (Figura 21 e Figura 22)



#### 4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Como podemos observar Figura 24, o filtro cerâmico preparado apresenta-se de forma homogênea em relação a sua distribuição de poros por toda a amostra. Verifica-se também a conexão dos macroporos que podem conferir a cerâmica uma boa permeabilidade. Os macroporos apresentam diâmetro em torno de 0,5 mm como observado no ensaio de porosimetria de Hg.

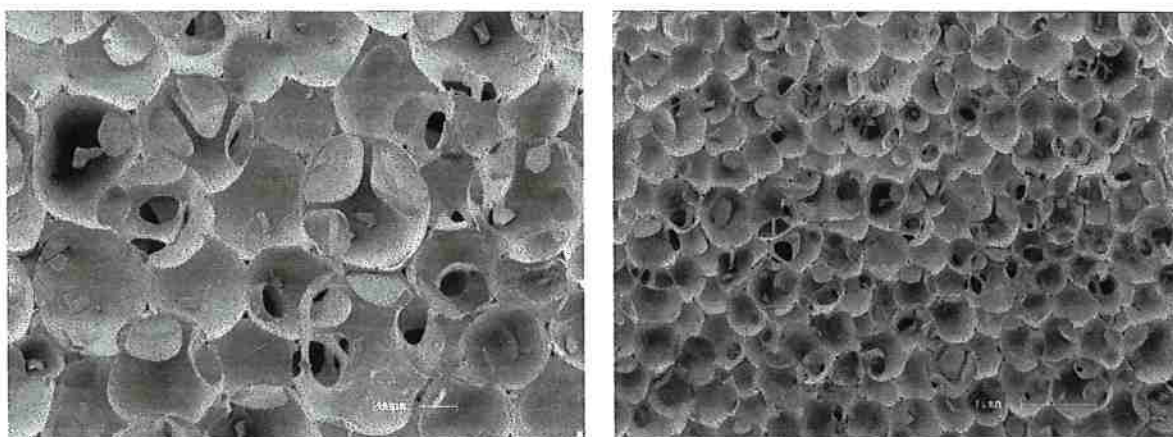


Figura 24 - Microscopia eletrônica da amostra SK 2270.

### 5.0 Conclusões

A utilização da resina contendo Al e Mn preparada pelo método dos citratos pode ser utilizado como ligante para a fabricação de filtros cerâmicos à base de alumina. Foi possível a preparação de materiais cerâmicos macroporosos de alumina sinterizados e homogêneos sem necessidade de uma fase líquida e com a utilização de materiais unicamente nacionais.

- <sup>12</sup> Pechini, M. - Method of Preparing Lead and Alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same form capacitor. US Patent 3.330.697, 1967.
- <sup>13</sup> Lessing, P.A. - Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors, Ceramic Bulletin, Vol. 68, n.05, 1989.
- <sup>14</sup> Budd, K.D. and Payne D.A. - Preparation of strontium titanate ceramics and internal boundary layer capacitors by the Pechini's method. Better Ceramics through Chemistry, Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol.32, ed. by C.J.Brinker et al., Materials Research Society, Elsevier, New York, p.239, 1984.
- <sup>15</sup> Eror, G; Anderson, H.U. - Polymeric Precursor Synthesis of Ceramic Materials. Better Ceramics through Chemistry II, Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol.73, ed. by C.J.Brinker et al., Materials Research Society, Pittsburg, p.571, 1986.
- <sup>16</sup> Villalobos, R.L. - Preparação e sinterização da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  com Mn. Trabalho de iniciação científica apresentado no Segundo Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais – ABM em outubro de 1997.
- <sup>17</sup> Engineered Materials Handbook - Volume 4 Ceramics and Glasses Samuel J. Schneider, technical chairman, 1991.
- <sup>18</sup> J. Lyklema. Principles of the Stability of Lyophobic Colloidal in Non-aqueous Media. Adv. Colloid Interface Sci., 2, p. 65-114, 1968.
- <sup>19</sup> B. V. Derjaguin and L. Landau. Theory of Stability of Highly Charged Lyophobic Sols and Adhesion of Highly Charged Particles in Solutions of Electrolytes, Acta Physicochim. URSS, 14, p.633-52, 1941.
- <sup>20</sup> E. J. W. Verwey na J. Th. G. Overbeek. Theory of Stability of Lyophobic Colloid. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- <sup>21</sup> A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, Jonh Wiley & Sons, 1976, New York.
- <sup>22</sup> Engineered Materials Handbook - Volume 3 Processing Aditives; Anna E. McHale, Consultant, 1991; p.115-121.
- <sup>23</sup> Washburn, E.W. - Note on method of determining the distribution of pore size in a porous material, *Proc.Nat.Acad.Sci.*, 7, p.115 , 1921.