

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**PROCESSAMENTO COLOIDAL DE COMPONENTES CERÂMICOS PARA
QUEIMADORES DE GÁS**

SILAS CARDOSO DOS SANTOS

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientadora:

Dra. Sonia Regina Homem de Mello
Castanho

SÃO PAULO

2010

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho em memória à minha madrinha Ademira, aos meus avôs Mariana e Antônio, que sempre me acompanharam em todas as etapas da minha vida.

A minha irmã Cibele pelas diversas sugestões pertinentes ao meu desenvolvimento profissional.

Aos meus amados pais Dirce e Ariston que nunca pouparam esforços para me proporcionar condições de estudar, e desta maneira, crescer como ser humano e profissionalmente.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus pela sabedoria e saúde para o desenvolvimento deste trabalho.

A minha orientadora Prof^a.Dra. Sonia Mello pela oportunidade para realizar este mestrado, assim como pela sinceridade, confiança, consideração e compreensão que demonstrou durante toda esta minha caminhada.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN por proporcionar condições para desenvolvimento deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro para esta pesquisa.

A todos os amigos do IPEN, em particular aqueles que gentilmente doaram parte do seu tempo para me ensinar os primeiros passos dentro de um laboratório de Ciência dos materiais: Rubens Chiba, Reinaldo A. Vargas, Walter Kenji, Luiz Antônio Carlos da Silva, Thomaz A. G. Restivo, Luiz Fernando G. Setz e Douglas Will Leite.

A Dra. Chieko Yamagata pela paciência, apoio e presteza, onde suas inúmeras sugestões conduziram para o aperfeiçoamento desta dissertação.

A minha família, em especial a minha querida mãe pelo incentivo e orientação desde o início deste estudo.

“O sucesso não é medido pelo que o homem realiza e sim pela oposição que ele encontrou e pela coragem com que sustentou a luta contra desigualdades esmagadoras.”

Charles Lindbergh

PROCESSAMENTO COLOIDAL DE COMPONENTES CERÂMICOS PARA QUEIMADORES DE GÁS

Silas Cardoso dos Santos

RESUMO

A ítria vem sendo muito utilizada como material luminescente e estrutural resistente a altas temperaturas, devido às suas excelentes características ópticas e refratárias. No processamento coloidal da ítria, o controle da estabilidade da suspensão consiste em uma importante etapa quando se objetiva produzir componentes reprodutivos, com densidade controlada, microestrutura homogênea e estabilidade estrutural. Desta maneira, os estudos envolvendo o comportamento de superfície, as condições de estabilidade das suspensões e o comportamento frente às condições de conformação (fluxo), fornecem importantes subsídios para controle dos processos na fabricação de componentes cerâmicos para queimadores de gás. Neste sentido, realizaram-se estudos sobre o comportamento de superfície, de estabilidade e reológico de suspensões aquosas de ítria e do concentrado de terras raras contendo ítria a fim de adequá-las para o processo de conformação por impregnação, onde foram testados diferentes materiais orgânicos como matrizes de réplica, para a confecção de membranas porosas para queimadores de gás. Neste estudo foram avaliados os parâmetros como: pH do meio, concentrações de dispersante, sólidos e ligante na estabilidade e no comportamento ao fluxo das suspensões cerâmicas, e também os aspectos dos distintos materiais orgânicos selecionados como matrizes de réplica para impregnação com as suspensões cerâmicas otimizadas. Os resultados obtidos indicam que se pode confeccionar membranas cerâmicas porosas pelo método de réplica a partir das suspensões aquosas de ítria e do concentrado de terras raras contendo ítria, utilizando-se pH alcalino, polieletrólito aniônico e uma tela mista de nylon-algodão como matriz de réplica.

COLLOIDAL PROCESSING OF CERAMIC COMPONENTS FOR GAS BURNERS

Silas Cardoso dos Santos

ABSTRACT

Yttria has been used very much as luminescent and high temperature material due to its excellent optical and refractory characteristics. In yttria colloidal processing, the control of the stability of suspension is an important step in the fabrication of reproducible products with controlled density, homogeneous microstructure and structural stability. So, the studies concerning surface behavior, stability conditions of the suspensions and the behavior under conformation conditions (flow), give important information for the control of fabrication process of ceramic components for gas burners. In this way, studies concerning surface behavior, stability and rheology of aqueous suspensions of yttria and rare earth concentrate containing yttria were carried out, in order to adequate them for impregnation method, where different organic materials were tested as replica matrix to fabricate porous membranes for gas burners. In this study, the effect of some parameters as pH and concentrations of dispersant, solids and binder on stability and flow behavior of ceramic suspensions were evaluated, and also, different kinds of organic materials selected as replica matrix for impregnation method using optimized ceramic suspensions. The results show that porous ceramics membranes can be produced by replica using yttria and rare earth concentrate containing yttria, using alkaline pH, anionic polyelectrolyte and a nylon-cotton cloth as replica matrix.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS	14
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	15
3.1 Contexto histórico do ítrio e seus compostos	15
3.2 Reservas, Produção Mundial e Mercado Consumidor.....	16
3.3 Propriedades químicas e físicas da ítria (Y ₂ O ₃).....	18
3.4 Aplicações do Y ₂ O ₃	20
3.5 Aspectos gerais do processamento cerâmico a partir de suspensões ...	20
3.5.1 Suspensões Cerâmicas.....	22
3.5.2 Vantagens das suspensões cerâmicas estabilizadas.....	23
3.5.3 Mecanismos de estabilização de suspensões cerâmicas.....	24
3.5.3.1 Estabilização eletrostática	25
3.5.3.2 Estabilização estérica.....	26
3.5.3.3 Estabilização eletroestérica.....	27
3.5.4 Aspectos gerais da Reologia	28
3.5.4.1 Viscosidade	28
3.5.4.2 Tensão (τ) e taxa de Cisalhamento ($\dot{\gamma}$)	29
3.5.4.3 Curvas de Fluxo	30
3.5.4.4 Tipos de comportamentos reológicos.....	31
3.5.4.5 Modelos reológicos.....	33
3.6 Peças cerâmicas porosas.....	34
3.6.1 Processo de conformação por impregnação ou réplica.....	34
4 MATERIAS E MÉTODOS.....	36
4.1 Materiais de partida	36
4.2 Calcinação dos pós do concentrado de terras raras contendo ítria (CtrY)	36
4.3 Condicionamento dos pós por moagem	36
4.4 Caracterização dos pós de Y ₂ O ₃ e CtrY	37
4.4.1 Densidade real.....	37
4.4.2 Distribuição granulométrica de partículas.....	37
4.4.3 Área de superfície específica e fator de aglomeração (F _{ag}).....	37
4.4.4 Estrutura cristalina	39
4.4.5 Morfologia dos pós	39
4.4.6 Composição química	39
4.4.7 Decomposição térmica	39
4.5 Estabilidade das partículas em suspensão.....	40

4.6	Estudo reológico das suspensões aquosas de Y_2O_3 e CtrY	41
4.7	Processo de conformação por réplica.....	42
4.8	Tratamento térmico das réplicas cerâmicas	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1	Caracterização dos pós de partida	45
5.2	Condicionamento dos pós para processamento coloidal.....	50
5.3	Estabilidade das partículas em suspensão.....	53
5.4	Variação da viscosidade da suspensão em função da concentração de dispersante	54
5.5	Variação da viscosidade da suspensão em função do valor de pH.....	56
5.6	Concentração de sólidos e a força de interação entre as partículas	57
5.7	Efeito da concentração do ligante no comportamento reológico	58
5.8	Conformação das cerâmicas porosas pelo processo de réplica.....	60
5.8.1	Comportamento térmico das matrizes orgânicas.....	60
5.8.1.1	Espuma de poliuretano (EPU)	60
5.8.1.2	Tela de nylon (TN).....	61
5.8.1.3	Tela mista de nylon-algodão (TNA)	61
5.8.2	Condições de tratamento térmico (CT) para as amostras de réplica 62	
5.8.3	Suspensões selecionadas para impregnação	62
5.8.4	Impregnação das matrizes	63
5.8.4.1	Espumas de poliuretano (EPU)	63
5.8.4.2	Telas de nylon (TN)	65
5.8.4.3	Telas mistas de nylon-algodão (TNA)	66
6	CONCLUSÕES.....	70
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	72
8	ÍNDICE REMISSIVO	73
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 - Principais fontes minerais de ítrio e seus compostos.....	17
TABELA 2 - Principais processos de estabilização de suspensões cerâmicas	28
TABELA 3 - Principais modelos reológicos.....	33
TABELA 4 - Composição química do Y_2O_3 por FRX (%massa).....	48
TABELA 5 - Composição química do CtrY por FRX (%massa)	48
TABELA 6 – Resultados da caracterização física dos pós de Y_2O_3 e CtrY	50
TABELA 7– Valores de BET e tamanho médio de partículas (\varnothing_m) medido e calculado para os pós de Y_2O_3 e CtrY antes e depois de moídos.....	53
TABELA 8 – Condições de tratamento térmico para as amostras EPU, TN e TNA impregnadas (Velocidade de aquecimento=1 °C/min)	62
TABELA 9 – Composição das suspensões cerâmicas preparadas para o estudo preliminar de conformação por réplica	63
TABELA 10 – Aspectos visuais das amostras das EPU's a verde.....	64
TABELA 11 – Resultados dos tratamentos térmicos das amostras de EPU's impregnadas.	64
TABELA 12 – Aspectos visuais das amostras de TN a verde.....	65
TABELA 13 – Resultados dos tratamentos térmicos das TNAs impregnadas	67
TABELA 14 – Etapas de processo desenvolvidas para a confecção de membranas porosas por réplica.....	69

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 - Principais países produtores e/ou reservas de terras raras	16
FIGURA 2 – Principais setores mundiais de aplicação de compostos de terras..	18
FIGURA 3 – Principais íons de terras raras utilizados como dopantes.....	19
FIGURA 4 - Estrutura cristalina do Y_2O_3	19
FIGURA 5 – Principais aplicações da Y_2O_3	20
FIGURA 6 – Representação espacial dos íons que formam a dupla.....	21
FIGURA 7 – Sedimentação de partículas em função do tempo.....	24
FIGURA 8 – Mecanismo de estabilização eletrostático	26
FIGURA 9 – Mecanismo de estabilização estérica	27
FIGURA 10 – Mecanismo de estabilização eletroestérica	27
FIGURA 11 – Representação de fluxo entre duas placas paralelas	30
FIGURA 12 – Representação da curva de fluxo	31
FIGURA 13 – Curvas de fluxo dos tipos de comportamento reológico	32
FIGURA 14 – Ilustração de uma peça cerâmica porosa	34
FIGURA 15 – Esquema do processamento cerâmico por impregnação/réplica ..	35
FIGURA 16 – Ensaio de reologia: Variação da velocidade de cisalhamento em função do tempo para as etapas C_1 , C_2 e C_3	41
FIGURA 17 – Amostras selecionadas para os ensaios de impregnação. Em (A) EPU, (B) TNA e (C) TN.....	42
FIGURA 18 – Esquema do processo de conformação por réplica desenvolvido neste trabalho.	43
FIGURA 19 – Fluxograma do procedimento experimental realizado neste estudo.	44
FIGURA 20 – Micrografia dos pós de Y_2O_3 como recebido	45
FIGURA 21 - Micrografia dos pós de CtrY como recebido.....	45
FIGURA 22 - Difratoograma dos pós de Y_2O_3	46
FIGURA 23 - Difratoograma dos pós de CtrY	46
FIGURA 24 – Decomposição do CtrY em função da temperatura e do tempo por ATG (10 °C/min, em ar).	47
FIGURA 25 – Comparativo dos difratogramas dos pós de Y_2O_3 e CtrY.....	49
FIGURA 26 - Curvas de distribuição de tamanho de partículas de Y_2O_3 em função do tempo de moagem.	50
FIGURA 27 – Micrografias dos pós de Y_2O_3 obtidas por MEV. Em (A) como recebido; em (B) após moagem por 3 horas em moinho atritor.....	51
FIGURA 28 - Curvas de distribuição de tamanho de partículas de CtrY em função do tempo de moagem.	51
FIGURA 29 - Curvas de eficiência de moagem dos pós de Y_2O_3 e CtrY	52
FIGURA 30 – Variação do potencial Zeta das partículas de Y_2O_3 em função do pH e da concentração de dispersante (PAA)	54
FIGURA 31 – Variação do comportamento de fluxo das suspensões de Y_2O_3 com 25%vol em função da concentração em massa do dispersante (PAA).....	55
FIGURA 32 – Variação da viscosidade em função da concentração de dispersante (PAA) da suspensão de Y_2O_3 com 25%vol a taxa de cisalhamento de $500s^{-1}$	56

FIGURA 33 – Variação da viscosidade em função do pH da suspensão de Y_2O_3 com 25%vol a taxa de cisalhamento de $500s^{-1}$	57
FIGURA 34 – Curvas de fluxo das suspensões aquosas de Y_2O_3 de 15 a 30%vol	58
FIGURA 35 - Curvas de fluxo das suspensões aquosas de Y_2O_3 com 30%vol e 0-1% em massa de CMC.	59
FIGURA 36 - Curvas de fluxo das suspensões aquosas de CtrY com 25%vol e 0-1% em massa de CMC.	60
FIGURA 37 – Análise termogravimétrica da EPU (10 °C/min, em ar).....	61
FIGURA 38 – Análise termogravimétrica de TN (10 °C/min, em ar)	61
FIGURA 39 – Análise termogravimétrica da matriz TNA (10 °C/min, em ar)	62
FIGURA 40 – Amostras de EPU. Em (A) antes da impregnação, (B) após a impregnação com a suspensão S2 por duas vezes.....	63
FIGURA 41 – Matriz TN impregnada com a suspensão S2.....	65
FIGURA 42 – Matriz TNA após impregnação com a suspensão S2.	66
FIGURA 43 - Foto da cerâmica porosa de Y_2O_3 sinterizada a 1500°C por 6h.....	67
FIGURA 44 - Foto da cerâmica porosa de CtrY sinterizada a 1600°C por 15h.....	68

1 INTRODUÇÃO

O petróleo e seus derivados representam 55% do consumo mundial de energia, suprimindo grande parte das atividades econômicas. Contudo suas reservas são finitas e sua utilização provoca a emissão dos gases que estão ocasionando mudanças climáticas e o aquecimento global. Portanto, faz-se necessário a redução da dependência desta fonte de energia. Entre as ações que colaboram nesta direção está o uso de energias alternativas e renováveis, geradas localmente de forma a atender às necessidades energéticas regionais. Neste sentido, o uso de biogás¹, gerado principalmente nas regiões de atividades agrícolas, pode ser utilizado na iluminação local onde a instalação de energia elétrica é ineficiente, ou economicamente inviável.

A tecnologia para a fabricação de dispositivos para queimadores a gás ainda não se encontra difundida no Brasil. Por esta razão, o desenvolvimento de materiais e processos que visam esta aplicação é uma importante contribuição para o uso de energias renováveis, integrando-se desta forma as ações do governo que visam o manejo sustentável dos recursos naturais para geração e uso de energia como vetor de desenvolvimento.

Os materiais cerâmicos apresentam-se como uma opção interessante para o desenvolvimento de componentes para queimadores de gás, devido às suas características como elevada resistência a altas temperaturas e em ambientes oxidantes. Dentre os materiais classificados neste grupo, a ítria se destaca com grande potencial para esta aplicação, principalmente, devido às suas propriedades luminescentes.

Ao observar o cenário científico, nota-se poucos trabalhos publicados referentes ao comportamento da ítria quando em suspensão, portanto, muitas questões sobre seu processamento coloidal precisam ser avaliadas.

¹ Fonte de bioenergia resultante da decomposição anaeróbia de lixo orgânico e outros resíduos agropecuários.

A proposta deste trabalho é apresentar um estudo reológico da ítria e do concentrado de terras raras contendo ítria, para a confecção de membranas porosas pelo processo de réplica para iluminação por queimadores de gás.

2 OBJETIVOS

Estudar o comportamento químico de superfície da ítria em função da força iônica do meio (pH) e dos potenciais modificadores de superfície.

Determinar as condições de preparo de suspensões estáveis de ítria e do concentrado de terras raras contendo ítria, adequadas para o processo de conformação por impregnação.

Definir as condições de processamento para se obter membranas porosas pelo processo de réplica para queimadores de gás.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Contexto histórico do ítrio e seus compostos

Em 1788, Karl Axel Arrhenius, tenente do exército sueco, ao examinar uma pedreira na região de Ytterby (próxima a Stockholm), encontrou um minério de cor preta, que continha espécies desconhecidas, o qual recebeu o nome de "Ytterby", em homenagem a região onde foi encontrado.

No ano de 1794, Johan Gadolin, examinando esse minério, constatou que ele continha 38% (em massa) de um constituinte desconhecido, e que os 62% restantes apresentavam características intermediárias as do óxido de alumínio e óxido de cálcio. Em 1795, Ekeberg encontrou um mineral com uma maior porcentagem deste constituinte (47,5% - em massa). Esta nova *terra rara* recebeu o nome de "yttria" e seu minério, "yttria - stone". O primeiro nome foi mantido, já o segundo foi alterado para *gadolinita* em homenagem àquele que primeiro isolou essa *terra rara* do minério.

Scheerer, em 1814, descobriu que a ítria variava de cor conforme a atmosfera de combustão. Em 1843, Mosander, por precipitação fracionária da solução de ítria em meio de amônia, obteve três componentes: um branco - *ítria básica*, um amarelo - *érbia* e outro de coloração rosada - *térbia*. Por este resultado, Mosander pode ser considerado quem primeiro preparou a "verdadeira" ítria (Y_2O_3).

Após o trabalho de Mosander, muitos pesquisadores começaram a estudar o ítrio e seus compostos. Em meados do século XIX, foi definido o peso atômico do ítrio (89,0). O estudo do ítrio^[1] e seus compostos é resultado do trabalho de análise dos elementos lantanídeos (terras raras) e seus métodos de purificação.

3.2 Reservas, Produção Mundial e Mercado Consumidor

As fontes mais importantes de minério de ítrio são aquelas em que o ítrio encontra-se na forma de: *fosfato, silicato e tantaloniobato* (principal fonte de nióbio e tântalo). As fontes secundárias são: *fluoretos, carbetos e minérios de urânio*. Dentre esses, aqueles com tântalo e nióbio são os mais raros. Na TAB.1^[1,2,3] são apresentadas as principais fontes minerais do ítrio e seus compostos.

A China possui a maior reserva mundial de elementos de terras raras (57,70%), assim como a maior produção (97,30%) decorrente do desenvolvimento de alta tecnologia para separação química destes elementos. O Brasil apresenta uma participação de apenas 0,06% referente às reservas mundiais, e 0,30% na produção de compostos de terras raras, como indicado na FIG. 1^[4]. Este baixo índice de produção nacional pode estar associado à concorrência chinesa, que tem trabalhado com preços baixos e com produtos de qualidade. Empresas nacionais que utilizavam a matéria-prima da Indústrias Nucleares do Brasil (INB) pararam a produção de derivados de terras raras e começaram a importar estes materiais.

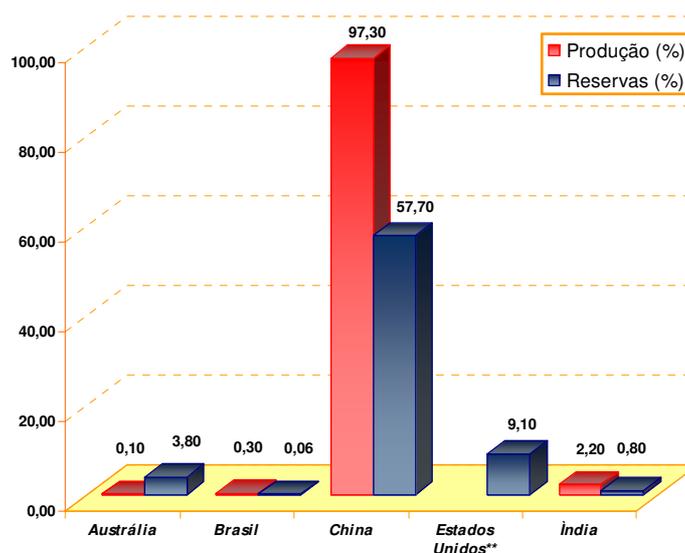


FIGURA 1 - Principais países produtores e/ou reservas de terras raras ^[4]

**Dado referente à produção não disponível.

TABELA 1 - Principais fontes minerais de ítrio e seus compostos [1,2,3]

	Minério	Estrutura Cristalina	Coloração	Y ₂ O ₃ (%)*	Forma/Ocorrência
Xenotima ^[5]		Tetragonal	Laranja	61,5	Agregados duros e frágeis. Países: Brasil (Amazonas, região de Pitinga), Madagascar, África do Sul e Rússia.
Gadolinita ^[6]		Monoclínica	Preta ou marrom	60	Filamentos de pegmatito associado com outros minerais de lantânio e compostos de flúor. Possui a maior concentração de ítrio orto-silicato básico (20%-40%). Mineral duro. Países: Suécia (Koppeberg e Falun); Noruega (Ytterby); Itália (Baveno) e Estados Unidos (Colorado e Texas).
Fergusonita ^[7]		Tetragonal	Cinza escuro, amarelo e marrom	22-40	Grãos ou massas irregulares, granitos de pegmatito e associado com zircônia, biotita, magnetita, gadolinita entre outros minerais lantanídeos. Países: Suécia, Rússia, Finlândia, África, Japão e Estados Unidos.

* (%) em massa

Os principais setores, em nível mundial, de aplicação de compostos de terras raras estão relacionados na FIG. 2^[3]. O setor cerâmico é o maior consumidor destes materiais (30%), em virtude das indústrias de eletrônica e óptica.

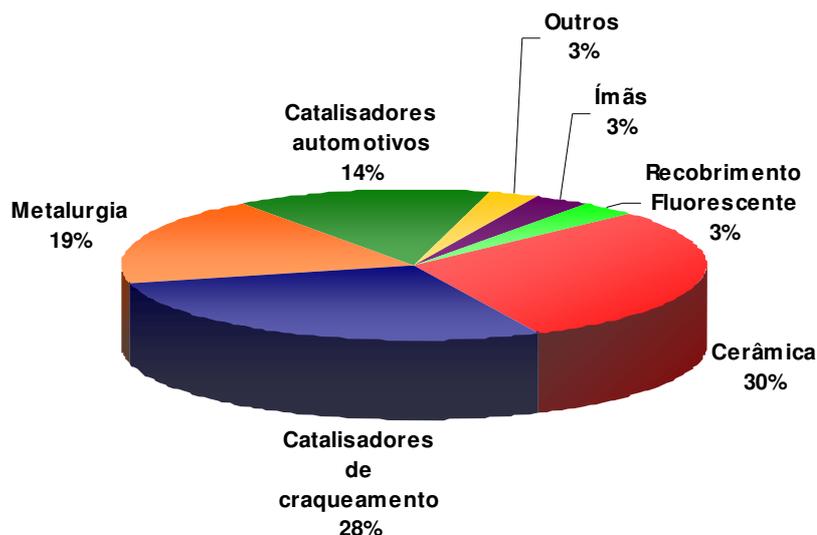


FIGURA 2 – Principais setores mundiais de aplicação de compostos de terras raras ^[3]

3.3 Propriedades químicas e físicas da ítria (Y_2O_3)

A ítria é um dos compostos de terras raras mais utilizados nas aplicações de alta tecnologia, pois apresenta características diferenciadas, como:^[1,2,3]:

- Alto ponto de fusão ($\cong 2400^{\circ}C$);
- Associado a zircônia (YSZ), confere-lhe uma elevada estabilidade térmica e química em altas temperaturas, como também alta condutividade iônica (supercondutor);
- Elevado índice de refração ($\cong 1,9$);

- Considerado um dos melhores compostos hospedeiros de íons de lantanídeos^[8]. Sua estrutura cristalina e seu raio atômico são muito semelhantes aos óxidos desses elementos. Seu espectro fluorescente (FIG. 3)^[9] varia de acordo com o íon do elemento dopante.

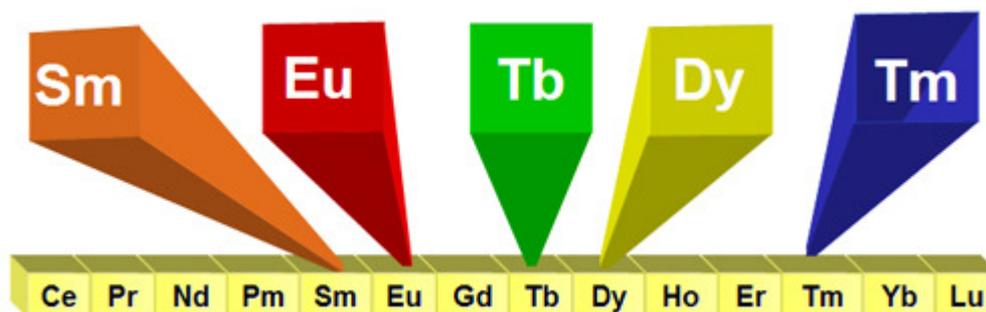


FIGURA 3 – Principais íons de terras raras utilizados como dopantes para a matriz de Y_2O_3 e seus respectivos espectros de emissão ^[9]

- Larga banda de condução (5,5 eV);
- Apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (FIG. 4)^[10,11];

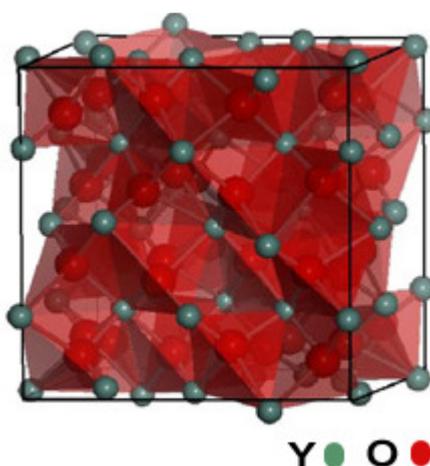


FIGURA 4 - Estrutura cristalina do Y_2O_3 ^[10,11]

3.4 Aplicações do Y_2O_3

Em virtude das características descritas no item 3.3, a Y_2O_3 pode ser utilizada nas mais diversas áreas tecnológicas, em particular na área óptica^[12,13,14,15], como laser, leds, telas de cristal líquido (LCD), marcadores ópticos, como indicado na FIG.5^[16,17,18,19,20].



FIGURA 5 – Principais aplicações da Y_2O_3 ^[16,17,18,19,20]

3.5 Aspectos gerais do processamento cerâmico a partir de suspensões

Basicamente uma suspensão cerâmica consiste em duas fases: uma fase contínua (meio líquido) e outra descontínua (partículas dispersas). Estas partículas devem ser insolúveis no meio líquido e as propriedades desta mistura (partículas e meio líquido) dependerão das características dos pós, do líquido e da interface entre estas duas fases ^[21,22].

De uma maneira microscópica, o comportamento da partícula em suspensão e a estabilidade da mesma são definidos utilizando-se o conceito da Dupla Camada^[23] ou teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek)^[24]. De acordo com esta teoria, a estabilidade das suspensões aquosas pode ser controlada ajustando-se a carga de superfície das partículas dispersas no meio líquido, variando-se o valor do pH da suspensão, o que resultaria em repulsão ou atração das partículas^[23,24].

O potencial elétrico formado na superfície da partícula (FIG.6)^[25] atrai diversos íons de carga oposta presentes na solução (contra - íons), e que permanecem ao redor da partícula. Como esta possui uma dimensão finita, apenas uma determinada quantidade de íons é adsorvida em sua superfície. Esses contra-íons adsorvidos formam uma película protetora, definida como camada de Stern. Os demais íons que não foram adsorvidos não conseguem se aproximar da partícula porque são repelidos pelos íons da camada de Stern. A concentração de contra-íons diminui conforme o aumento da distância em relação à partícula, resultando então numa segunda camada, a difusa. Os íons de carga igual a da partícula são chamados de co-íons e são atraídos pelos contra-íons da camada de Stern, porém, ao mesmo tempo são fortemente repelidos pela partícula que possui a mesma carga. A concentração dos co-íons intensifica-se em função do aumento da distância em relação à partícula ^[23,26, 27].

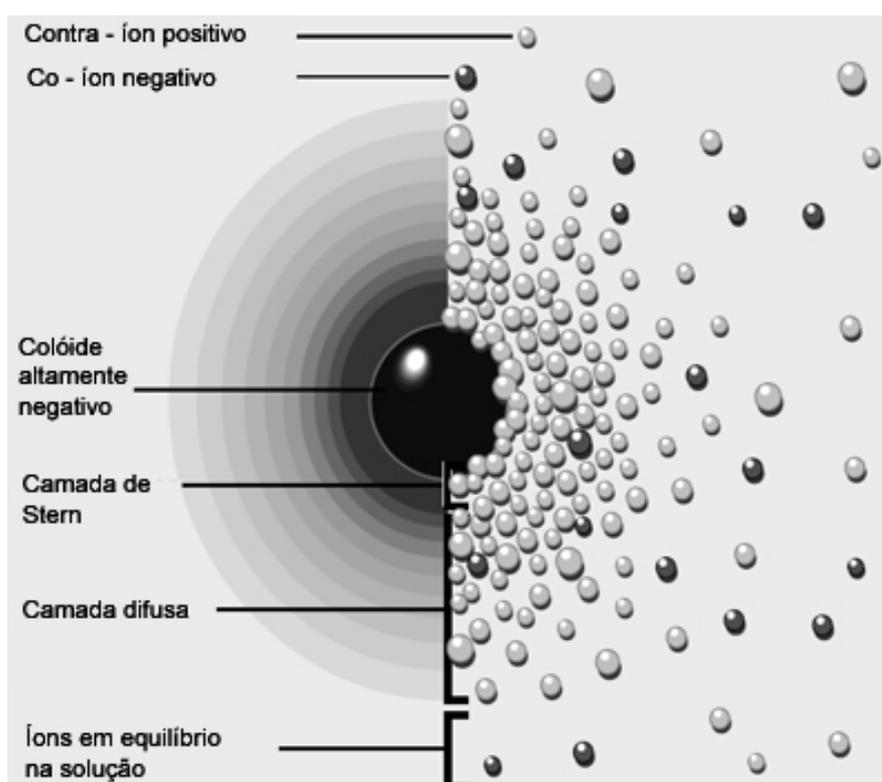


FIGURA 6 – Representação espacial dos íons que formam a dupla camada elétrica de uma partícula carregada em um meio líquido ^[25]

A região que engloba a camada de Stern e a camada difusa é chamada de dupla camada elétrica. Essa nuvem iônica tende a acompanhar a

partícula conforme o fluxo da suspensão e assim, mantê-la dispersa no meio líquido.

O potencial elétrico no plano de Stern é medido por de técnicas experimentais, como por exemplo, a eletroforese. Nesta técnica, é aplicado um campo elétrico na suspensão e medido a velocidade de deslocamento das partículas (mobilidade eletroforética). Com estes valores é possível calcular pela equação 1 o potencial Zeta (ζ), o qual representa o potencial elétrico no plano de cisalhamento. Este plano é definido como o limite de separação entre os contra-íons da dupla camada que conseguem ou não se manter ao redor da partícula durante a aplicação de um campo elétrico^[23,27].

$$\zeta = \frac{6\pi\eta\mu_e}{ef(k\alpha)} \text{ [mV]} \quad (1)$$

Onde:

ε = permissividade elétrica

η = viscosidade do meio

μ_e = mobilidade eletroforética

$f(k\alpha) = 1,5$ (meio aquoso)

3.5.1 Suspensões Cerâmicas

Uma suspensão cerâmica pode ser definida como uma mistura homogênea de um material sólido e um líquido, em que a fase sólida deve ser insolúvel no meio líquido^[21,33].

Os pós em suspensão são considerados completamente dispersos quando cada partícula no meio líquido está completamente envolta por ele. As características do sistema partícula-líquido dependem das condições de preparo da suspensão. Isto engloba também a influência de algumas variáveis como a força de interação entre partículas, concentração de sólidos, distribuição, tamanho e forma das partículas, a presença de aditivos, e o meio líquido utilizado. A soma desses e outros fatores determina o comportamento diferenciado do fluido às solicitações de deformação^[33,35].

As propriedades das dispersões são resultantes de um conjunto complexo de forças que atuam entre as partículas e o meio líquido, como: movimento browniano, empuxo, gravidade, arraste do fluido, cisalhamento, forças de atração de Van Der Waals, repulsão eletrostática, estérica e eletroestérica^[22,23,30].

3.5.2 Vantagens das suspensões cerâmicas estabilizadas

Uma suspensão cerâmica preparada adequadamente contribui positivamente para um comportamento reológico estável, o qual irá influenciar nas propriedades da peça conformada e sinterizada.

Suspensões dispersas são sempre interessantes sob o ponto de vista de processamento^[28], pois apresentam baixa viscosidade e a possibilidade de utilizar maiores concentrações de sólidos, resultando em corpos cerâmicos mais densos e menor consumo de energia para secagem, assim, contribuindo para a redução dos custos envolvidos no processo. Em suspensões dispersas as partículas encontram-se individualizadas e, devido às suas dimensões, são pouco influenciadas pela ação da gravidade, mantendo a homogeneidade e estabilidade das suspensões por um maior período de tempo.

Em suspensões que apresentam partículas aglomeradas, a sedimentação ocorre com maior facilidade, promovendo a separação entre as fases sólida e líquida. Na FIG. 7^[22] ilustra-se o fenômeno de sedimentação de partículas para dois tipos de suspensão, (A) estabilizada e (B) floculada.

Com relação ao aspecto reológico, nota-se que a redução da distância de separação entre as partículas provocada pelo aprisionamento do líquido no interior dos aglomerados eleva o número de colisões entre elas e conseqüentemente a resistência ao fluxo (viscosidade). Esse aumento na viscosidade pode resultar em desvantagens no processamento cerâmico, visto que suspensões altamente viscosas dificultam os processos de conformação.

Quanto às propriedades da peça conformada e sinterizada, suspensões dispersas geralmente proporcionam corpos cerâmicos com alta densidade a verde e sinterizada, como também microestrutura homogênea, em virtude do bom empacotamento das partículas, o que facilita o controle dimensional e menor concentração de defeitos. No caso de suspensões não

dispersas, durante os processos usuais de conformação, os aglomerados podem produzir poros, os quais prejudicam as propriedades mecânicas da peça cerâmica.

O controle da estabilidade da suspensão pode ser realizado pelos mecanismos de estabilização que serão apresentados nos próximos tópicos.

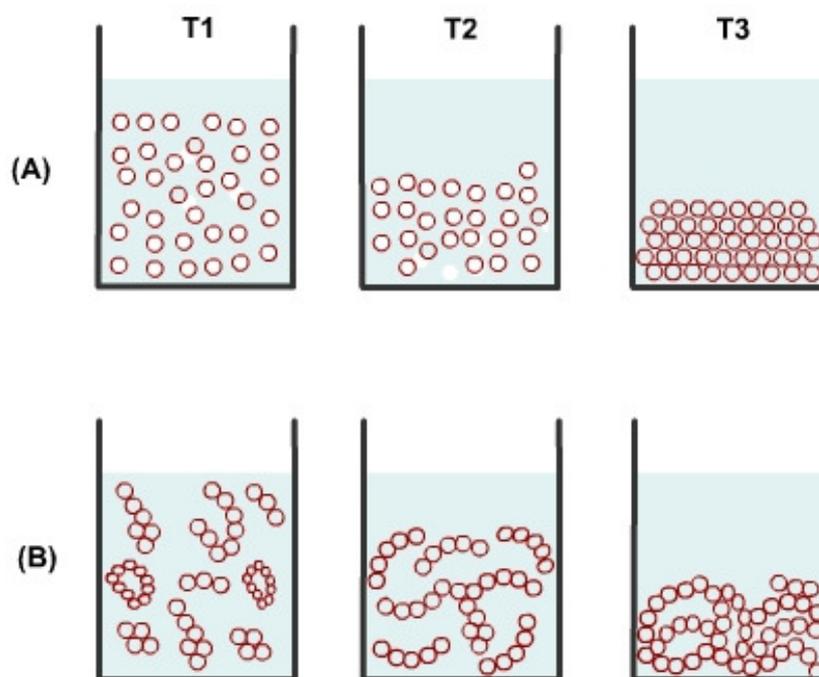


FIGURA 7 – Sedimentação de partículas em função do tempo para suspensões (A) estabilizada e (B) floculada ^[22]

3.5.3 Mecanismos de estabilização de suspensões cerâmicas

O conhecimento das propriedades e o controle da estabilidade da suspensão cerâmica são fundamentais dentro da etapa do processamento cerâmico. O tamanho das partículas tem um papel importante neste sistema. As partículas não podem ser muito grandes, caso contrário a ação da gravidade produzirá uma sedimentação muito rápida. Porém, partículas de tamanho muito reduzido – colóides (1nm-1 μ m) são suscetíveis a ações diversas do meio, como as forças de atração de curta distância - van der Waals, e deste modo, podem também aglomerar e sedimentar com certa facilidade ^[21,29, 30].

O princípio da estabilidade das suspensões cerâmicas consiste em reduzir a intensidade das forças de atração entre as partículas e prolongar o

período de dispersão delas no meio. Para isso, são utilizadas técnicas que introduzem forças de repulsão entre as partículas. Esta repulsão pode ocorrer basicamente por cargas eletrostáticas (estabilização eletrostática), repulsão por moléculas poliméricas (estabilização estérica), ou pela combinação dessas duas técnicas (estabilização eletroestérica). Portanto, a estabilidade da suspensão é definida pela somatória das forças de energia potencial entre as partículas, como expressa a equação 2^[30]

(2)

$$V_{\text{total}} = V_{\text{vdW}} + V_{\text{elet}} + V_{\text{este}} + V_{\text{estru}}$$

Onde:

V_{vdW} = energia potencial de atração em função das forças de van der Waals;

V_{elet} = energia potencial resultante das interações eletrostáticas das cargas existentes nas superfícies das partículas;

V_{este} = energia potencial repulsiva decorrente das interações entre as superfícies das partículas cobertas com as espécies poliméricas;

V_{estru} = energia potencial proporcionada pela presença de espécies não adsorvidas em solução, as quais podem diminuir, ou aumentar o grau de estabilidade da suspensão^[30].

3.5.3.1 Estabilização eletrostática

A estabilização eletrostática (FIG.8)^[22] é decorrente da formação de cargas elétricas na superfície das partículas. No caso dos óxidos, a formação de cargas superficiais ocorre pela reação dos grupos (OH-) superficiais com os íons hidroxônio (H₃O⁺) e hidroxila (OH-) do meio líquido. Esse processo depende do pH da suspensão. Para valores de pH em meio aquoso, as cargas das partículas são positivas para valores ácidos, e para valores básicos, negativas. Assim, o aparecimento de cargas na superfície das partículas resulta numa diferença de potencial elétrico. Para que ocorra dispersão no sistema, as forças repulsivas devem se sobrepor às atrativas, mantendo - se as partículas distantes umas das outras reduzindo assim, a atuação das forças de atração^[22,30].

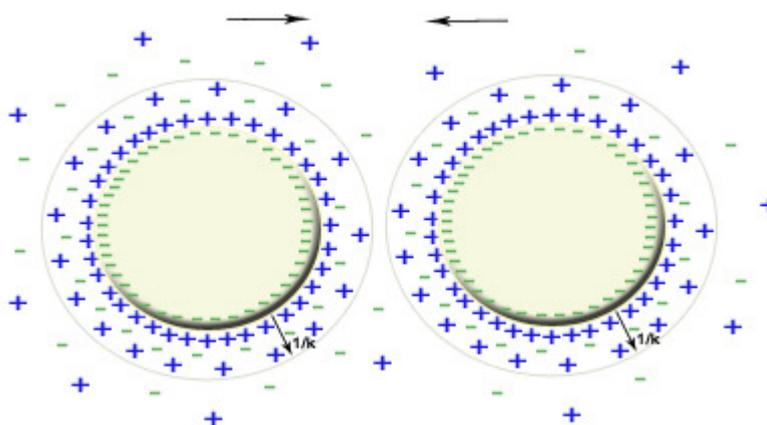


FIGURA 8 – Mecanismo de estabilização eletrostático [22]

3.5.3.2 Estabilização estérica

Em determinados sistemas cerâmicos não é possível elaborar suspensões estáveis apenas ajustando o pH, pois a adição em grandes concentrações de ácido ou base pode resultar na dissolução das partículas, ou num aumento da força iônica do meio, a qual comprime a dupla camada elétrica, favorecendo a floculação das partículas. Neste caso, os dispersantes poliméricos são utilizados para promover a estabilização da suspensão pelo impedimento físico, caracterizado como estabilização estérica^[31,32].

A estabilização estérica (FIG.9)^[22] consiste na utilização de um polímero como forma de separar fisicamente as partículas em suspensão. Para que o processo de estabilização seja eficiente, o polímero deve ser adsorvido na superfície da partícula de forma que a ligação polímero – superfície seja intensa, evitando o fenômeno da dessorção^[30]. A espessura da camada polimérica adsorvida deve ser maior que a distância de atuação das forças de van Der Waals. Contudo, as cadeias poliméricas não podem ser muito longas para não acarretar no fenômeno conhecido como pontes, onde uma mesma cadeia polimérica é adsorvida por duas partículas.

A interação entre as camadas de polímero adsorvidas à superfície das partículas é influenciada pela distância entre as mesmas. Quando essa distância (D) é maior que duas vezes a espessura (L) da camada polimérica ($D > 2L$), não há repulsão entre as partículas. Caso essa distância seja ($L < D < 2L$), as cadeias poliméricas podem penetrar umas entre as outras de forma a expulsar o líquido

que separa as partículas (pressão osmótica). Na situação em que a distância entre as partículas estiver ($D < L$), haverá uma compressão das cadeias poliméricas durante o momento da colisão entre as partículas e assim, aparecerá uma forte repulsão entre elas^[21,30].

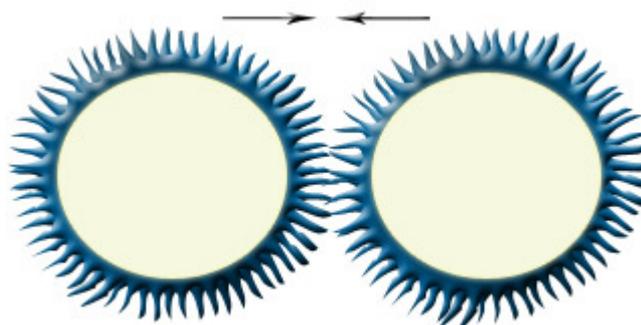


FIGURA 9 – Mecanismo de estabilização estérica ^[22]

3.5.3.3 Estabilização eletroestérica

Esse processo resulta da soma dos dois últimos processos de estabilização, o eletrostático e estérico. Nesse mecanismo são utilizadas moléculas poliméricas ionizáveis como os polieletrólitos (poliacrilatos e polimetacrilatos), os quais se solubilizam em meio aquoso. Os íons resultantes da dissociação somam o efeito estérico e a barreira eletrostática, como se observa na FIG. 10 ^[22].

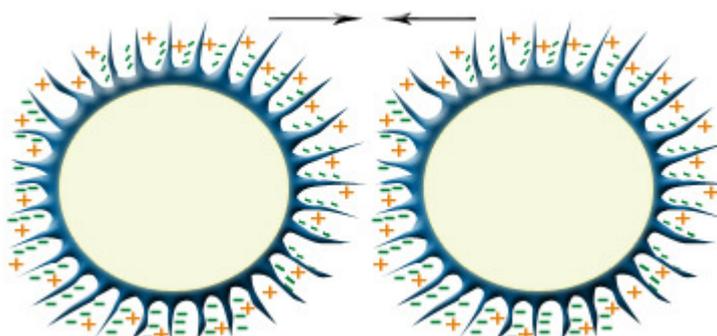


FIGURA 10 – Mecanismo de estabilização eletroestérica ^[22]

Na TAB.2^[22] apresenta-se um resumo dos três principais mecanismos de estabilização de suspensões cerâmicas.

TABELA 2 - Principais processos de estabilização de suspensões cerâmicas [22]

Tipo	Mecanismo de repulsão entre as partículas
Eletrostático	Desenvolvimento de cargas elétricas na superfície das partículas e formação da dupla camada elétrica.
Estérico	Moléculas poliméricas sem cargas adsorvidas na superfície das partículas.
Eletroestérico	Combinação dos dois últimos mecanismos, onde moléculas poliméricas com carga (polieletrólitos) são adsorvidas na superfície das partículas.

3.5.4 Aspectos gerais da Reologia

Reologia é a ciência que estuda a relação entre a deformação e o fluxo de matéria^[21,22,33], ou ainda segundo a IUPAC, é o estudo da deformação e do fluxo da matéria pela influência de uma força mecânica. A palavra proposta pela primeira vez por Bingham em 1928, tem origem grega e é composta por duas palavras, que significam: Rheo = fluir e Logos = estudo^[33]. A reologia tem por finalidade determinar a força necessária para causar uma dada deformação ou escoamento num corpo, ou reciprocamente, a deformação ou escoamento resultante da aplicação de um dado sistema de forças em um corpo.

No estudo do comportamento reológico os parâmetros importantes a serem observados são: viscosidade, taxa de cisalhamento, concentração de sólidos e meios utilizados (aquoso ou não aquoso). A variação destes fatores se faz necessária na medida em que as condições especificadas para cada processo de conformação também variem^[34].

3.5.4.1 Viscosidade

No caso de suspensões diluídas, ou substâncias puras como a água, a viscosidade é a constante de proporcionalidade entre a tensão necessária para o escoamento em função da velocidade de escoamento^[21,22]. Quanto às suspensões mais concentradas, essa relação de proporcionalidade não é observada, ou seja, o cálculo da viscosidade engloba outros parâmetros.

A viscosidade constitui a principal característica reológica de um fluido. O escoamento de um fluido ocorre pelo escorregamento relativo entre as suas camadas infinitesimais. Dispersões com partículas bem distribuídas tendem a escoar com maior facilidade se comparadas àquelas com maior concentração de sólidos. Quanto maior o número de partículas numa dispersão, mais difícil é mantê-la dispersa, uma vez que a distância entre as partículas é menor, o que facilita a atuação das forças de atração de curta distância de Van Der Waals^[24,35] e a formação de sistemas aglomerados, os quais retêm em seu interior parte do líquido do sistema dispersivo, o que resulta num atrito mais intenso entre as partículas e aumento da viscosidade^[21,30,33].

3.5.4.2 Tensão (τ) e taxa de Cisalhamento ($\dot{\gamma}$)

Segundo a definição do item 3.5.4.1, a viscosidade é a resistência do líquido quanto ao fluxo. No modelo apresentado na FIG. 11^[36], duas placas paralelas estão separadas a uma distância (x), onde entre elas está um líquido. A placa inferior (base) é fixa. Uma força (F) é aplicada no disco superior de área (A) numa direção tangencial, onde a placa se move a uma velocidade constante (V) na direção paralela a placa inferior. As moléculas do líquido próximas a placa superior irão se mover com uma velocidade (V), a qual diminui gradualmente conforme o distanciamento das moléculas do líquido com relação a placa superior, chegando-se a zero para aquelas próximas a placa inferior (base)^[37].

Esta força tangencial (F) que atua por unidade de área (A) é definida como *tensão de cisalhamento* (τ), a qual é a grandeza necessária para favorecer o escoamento de um fluido, e pode ser expressa conforme a equação 3^[36]:

(3)

$$\tau = \frac{F_{[N]}}{A_{[m^2]}} \text{ [Pa]}$$

O gradiente de velocidade das camadas do líquido define a *taxa de cisalhamento* ($\dot{\gamma}$), que é expressa pela equação 4^[37]:

(4)

$$\dot{\gamma} = \frac{dV}{dx} [s^{-1}]$$

Definidas essas duas grandezas (τ e $\dot{\gamma}$), pode-se determinar a viscosidade da suspensão, segundo a equação 5^[36]:

(5)

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} [\text{Pa.s}]$$

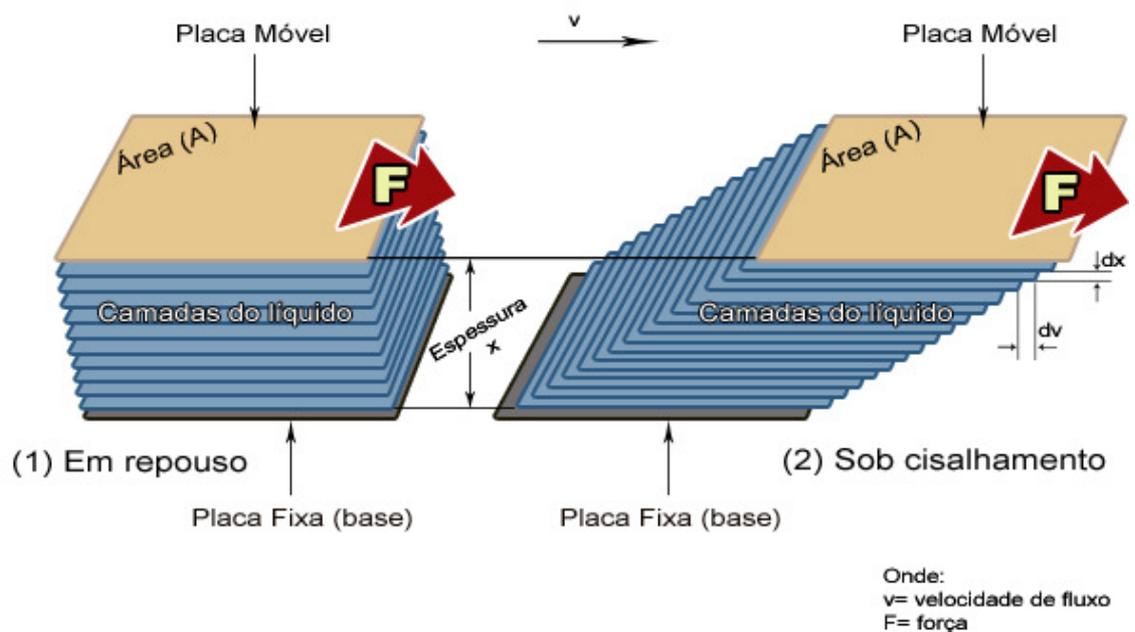


FIGURA 11 – Representação de fluxo entre duas placas paralelas ^[36]

3.5.4.3 Curvas de Fluxo

Neste tipo de análise pode-se determinar o comportamento ao fluxo da suspensão pela variação da tensão de cisalhamento (τ), ou da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) em função do tempo. Geralmente as curvas de fluxo (FIG. 12)^[36]

apresentam dois ciclos, um de subida e outro de descida, os quais correspondem respectivamente ao aumento e diminuição da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).

De acordo com o aspecto apresentado pelas curvas de fluxo, o comportamento reológico da suspensão pode ser classificado em: newtoniano, de Bingham, dilatante ou pseudoplástico.

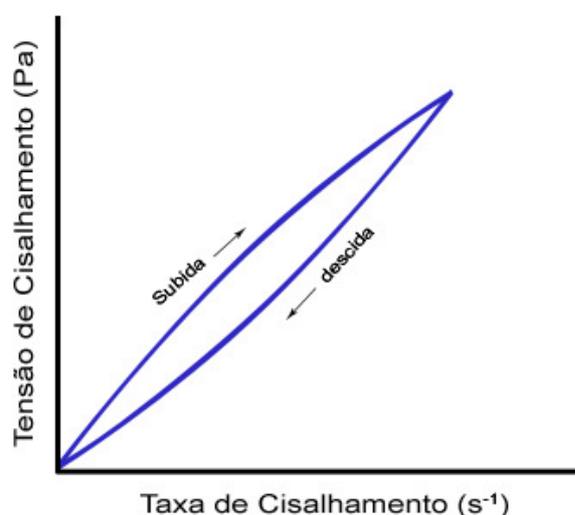


FIGURA 12 – Representação da curva de fluxo [36]

3.5.4.4 Tipos de comportamentos reológicos

De acordo com as características reológicas os fluídos podem ser classificados em: Newtoniano, de Binham, dilatante e pseudoplástico [33].

Os fluidos *Newtonianos* apresentam viscosidade independente da taxa de cisalhamento, ou seja, é a constante de proporcionalidade entre tensão e taxa de cisalhamento. É muito comum esse comportamento em sistemas de líquidos puros e suspensões bem diluídas [21,22,33].

O comportamento *pseudoplástico* ocorre quando a viscosidade do fluido diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento. Isso pode acontecer devido a quebra de aglomerados que liberam o líquido aprisionado em seu interior. Outro fator relevante é a presença de cargas de mesmo sinal na superfície das partículas, pois ao aumentar a taxa de cisalhamento, ocorre uma repulsão das mesmas, facilitando o fluxo da matéria. Caso a diminuição da

viscosidade também seja dependente do tempo, o fluido é caracterizado como *tixotrópico*^[21,33,38,39].

O comportamento dilatante é oposto ao pseudoplástico, ou seja, a viscosidade aumenta conforme o crescimento da taxa de cisalhamento. Isso é muito comum em suspensões altamente concentradas e com partículas de cargas superficiais de mesmo sinal. Neste caso, as partículas estão bem próximas e apenas um filme líquido muito fino as separam. Para que as partículas possam se movimentar é necessário uma distância maior entre elas, e desta forma a parte contínua (líquido) passar por entre esses canais. Isso é possível apenas a baixas taxas de cisalhamento. Para taxas de cisalhamento muito elevadas, a viscosidade pode atingir valores infinitos, resultando na fragmentação do sistema. Se o aumento da viscosidade for também dependente do tempo, o fluido é denominado *reopéxico*^[21,30,33].

Os fluidos de Bingham são sistemas onde o escoamento apenas acontece após a aplicação de uma taxa de cisalhamento superior a tensão mínima de escoamento. A partir daí, o fluido pode ter qualquer um dos comportamentos descritos anteriormente^[22,30].

Na FIG. 13^[33] apresenta-se o comportamento básico dos tipos de fluidos descritos anteriormente.

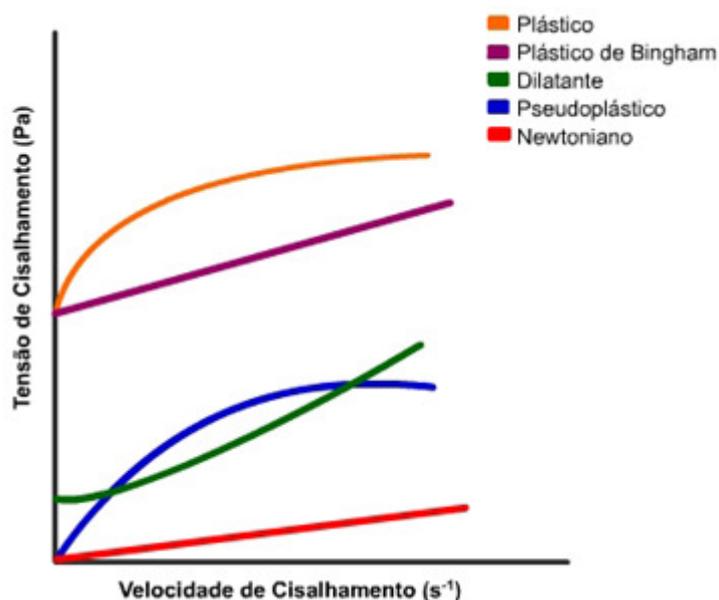


FIGURA 13 – Curvas de fluxo dos tipos de comportamento reológico^[33]

3.5.4.5 Modelos reológicos

As suspensões utilizadas industrialmente podem apresentar um ou mais tipos de comportamentos reológicos em função das condições de tensão e cisalhamento aplicados, das condições de processo e do material. Neste sentido, desenvolveram-se os modelos matemáticos (TAB.3)^[33] para justificar o comportamento reológico das suspensões pelo ajuste das equações matemáticas.

TABELA 3 - Principais modelos reológicos ^[33]

Modelo	Equação
Newton	$\sigma = \eta \dot{\gamma}$
Bingham	$\sigma = \sigma_0 + \eta_p \dot{\gamma}$
Ostwald -de - Waele	$\sigma = K(\dot{\gamma})^n$
Herschel-Bulkley	$\sigma = \sigma_0 + K_1(\dot{\gamma})^n$
Casson	$\sigma^{1/2} = (\sigma_0)^{1/2} + K_1(\dot{\gamma})^{1/2}$
Casson modificado	$\sigma^{n_1} = (\sigma_0)^{n_1} + K_1(\dot{\gamma})^{n_1}$
Ellis	$\dot{\gamma} = K_1\sigma + K_2(\sigma)^{n_1}$
Herschel-Bulkley modificado	$\sigma^{n_1} = (\sigma_0)^{n_1} + K_1(\dot{\gamma})^{n_2}$
Séries de Potência	$\sigma = K_1\sigma + K_2\sigma^3 + K_3\sigma^5 \dots$
Cross	$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_\infty} = (K \dot{\gamma})^m$
Carreau	$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{(1 + (K_1 \dot{\gamma})^2)^{m_1/2}}$

K_1 , K_2 , K_3 , n_1 e n_2 são constantes arbitrárias e índices de potência determinados mediante dados experimentais.

3.6 Peças cerâmicas porosas

Em geral, produtos classificados como porosos possuem em sua estrutura poros que ocupam um volume entre 70% a 95%^[40,41]. Os poros podem apresentar dimensões de alguns nanômetros (mesoporos), até centímetros (poros). As cerâmicas porosas (FIG. 14)^[42] são utilizadas em diversas aplicações tecnológicas, como filtros para metais fundidos, suportes de catalisadores, sensores químicos, difusores de gás, apresentando potencial para o uso na combustão de fontes alternativas ao petróleo, como o biogás. A queima da mistura ar e combustível pode ser mais eficiente neste sistema, pois a estrutura da matriz porosa atua como um circulador de calor gerado do processo de combustão, aumentando a intensidade da reação e sua respectiva eficiência.

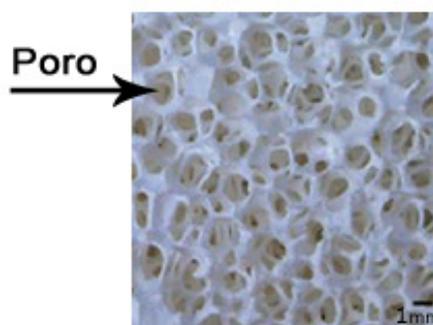


FIGURA 14 – Ilustração de uma peça cerâmica porosa ^[42]

3.6.1 Processo de conformação por impregnação ou réplica

A técnica de impregnação ou réplica^[43,44,45,46] é considerada como um dos métodos mais simples para a confecção de peças cerâmicas porosas. Esta técnica consiste em imergir uma matriz (sintética ou natural) numa suspensão cerâmica, em seguida, a matriz impregnada pela suspensão é seca, calcinada (para eliminar a matriz orgânica) e posteriormente a estrutura cerâmica remanescente é sinterizada. Na FIG.15 são apresentadas as etapas básicas deste processamento cerâmico^[47,48,49,50,51,52].

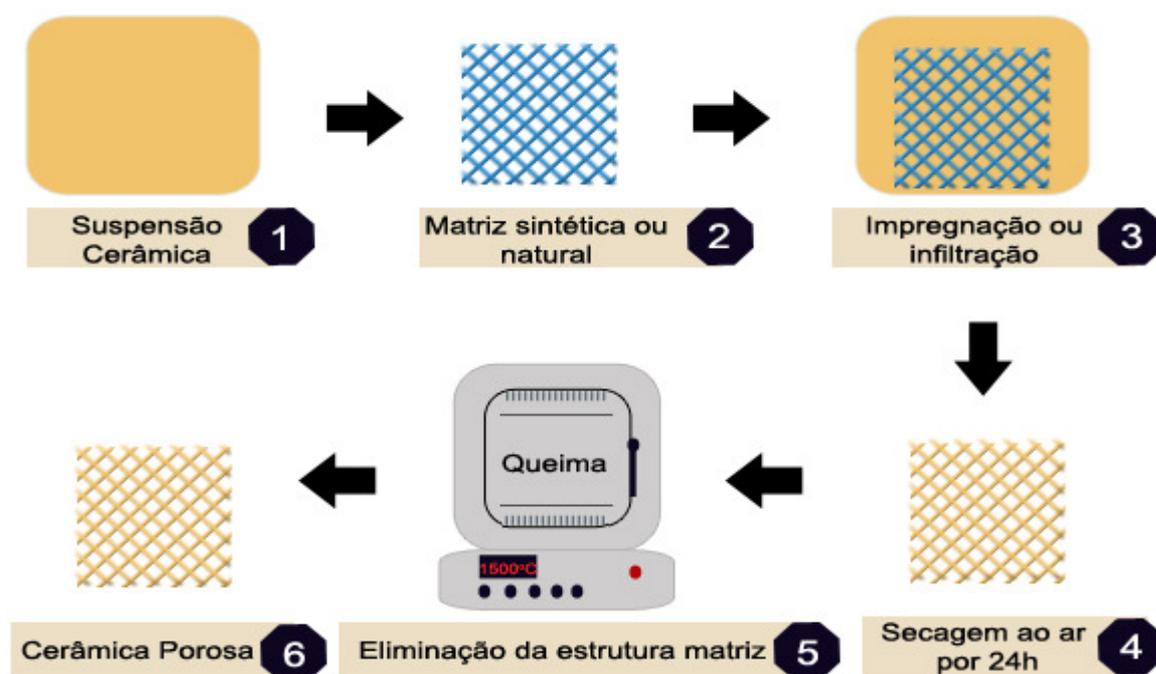


FIGURA 15 – Esquema do processamento cerâmico por impregnação/réplica

Na fabricação de queimadores a gás, a técnica de impregnação ou réplica representa uma interessante opção. A suspensão para esta aplicação deve apresentar as seguintes propriedades^[45,46,53,54]:

- ☑ Elevada concentração de sólidos;
- ☑ Livre de ar (bolhas);
- ☑ Estabilidade das propriedades quando armazenada;
- ☑ Baixa viscosidade para cobrir a superfície da matriz de réplica;
- ☑ Comportamento reológico pseudoplástico, com viscosidade mínima (quando em repouso) para manter-se sobre a superfície a ser impregnada;
- ☑ Boa molhabilidade e adesão à superfície a ser recoberta;
- ☑ Proporcionar peças com alta resistência mecânica na forma úmida e seca.

4 MATERIAS E MÉTODOS

Neste trabalho foram seguidos os métodos e utilizados os aditivos mais usuais nesta área de pesquisa. Os mais específicos são descritos em seguida em maior detalhe.

4.1 Materiais de partida

Ítria (Y_2O_3) comercial importada (Aldrich, Gmb) e um concentrado de terras raras contendo ítria (CtrY) fabricado pela Nuclemon - Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda, a partir do processamento da monazita brasileira.

4.2 Calcinação dos pós do concentrado de terras raras contendo ítria (CtrY)

O concentrado de terras raras contendo ítria (CtrY) apresentava –se na forma de pós de carbonato. Nestas condições, os pós foram submetidos à calcinação na temperatura de $750^{\circ}C/3h$, em ar, num forno tipo mufla.

4.3 Condicionamento dos pós por moagem

Os pós de Y_2O_3 foram submetidos ao processo de moagem para reduzir possíveis agregados presentes no material. Avaliou-se a eficiência do processo de moagem variando - se o tempo de moagem de 1 a 5 horas. Para este estudo o equipamento utilizado foi um moinho atritor ($\eta=2200rpm$) e as condições prefixadas foram: álcool iso-propílico P.A (Cinética Química) como meio de moagem e esferas de zircônia ($\varnothing_{esfera}= 2mm$).

Os pós de CtrY foram moídos nas mesmas condições, porém utilizando–se o melhor tempo de moagem estabelecido no estudo do Y_2O_3 .

4.4 Caracterização dos pós de Y_2O_3 e CtrY

Os pós de partida foram caracterizados para se determinar algumas propriedades químicas e físicas, tais como: densidade real, por Picnometria de gás hélio; distribuição granulométrica de partículas; área de superfície específica pelo método BET; estrutura cristalina, por difração de raios X (DRX); morfologia, por microscopia eletrônica de varredura (MEV); composição química, por fluorescência de raios X (FRX); decomposição térmica, por análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD). As técnicas de caracterização utilizadas neste estudo estão descritas nos itens a seguir.

4.4.1 Densidade real

A picnometria, utilizando gás, consiste na obtenção do volume de um sólido pela redução do fluxo de gás em uma câmara de medida, causada pela presença do próprio sólido. O gás, neste caso o hélio (He), penetra nas superfícies irregulares e em seus poros, onde o volume obtido e a massa determinada permitem o cálculo da densidade real ($g.cm^{-3}$) do material^[22].

As densidades reais dos pós de Y_2O_3 e CtrY foram obtidas utilizando-se o equipamento Picnômetro Hélio/Ar, marca Micromeritics, modelo 1330 (USA).

4.4.2 Distribuição granulométrica de partículas

A técnica de análise granulométrica por espalhamento de feixe laser permite determinar o tamanho médio e a curva de distribuição de tamanho de partículas ou de aglomerados^[22].

A distribuição granulométrica de partículas dos pós antes e após a moagem foi determinada em um granulômetro *CILAS*, modelo 1064.

4.4.3 Área de superfície específica e fator de aglomeração (F_{ag})

A área de superfície específica dos pós foi determinada pelo método de adsorção gasosa (BET)^[24], que consiste em determinar o volume ocupado por uma monocamada de gás inerte na superfície das partículas. A área de superfície específica por unidade de massa (S_M) é expressa pela equação 6^[21]:

(6)

$$S_M = \frac{N_A V_M A_M}{V_{mol} M_s}$$

Onde:

N_A = Constante de Avogrado ($6,023 \cdot 10^{23}$);

A_M = Área ocupada por uma molécula de gás adsorvido
($16,2 \cdot 10^{-20} \text{m}^2$ para N_2 e $19,5 \cdot 10^{-20}$ para Kr);

V_M = Volume da molécula de gás adsorvida;

V_{mol} = volume de 1 mol de gás a temperatura ambiente;

M_s = massa da amostra.

Para determinar a área de superfície específica dos pós de Y_2O_3 e CtrY foi utilizado um analisador BET da marca Micromeritics, modelo ASAP2010 (USA).

A partir do valor da área de superfície específica (S_M), é possível determinar o tamanho médio das partículas do material utilizando a equação 7^[21] que considera as partículas com morfologia esférica e homogênea.

(7)

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho_t \cdot S_M}$$

Onde:

d_{BET} = diâmetro médio da partícula (μm);

ρ_t = densidade teórica do material ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$);

S_M = área de superfície específica da partícula ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

O grau de aglomeração das partículas ou fator de aglomeração F_{AG} (equação 8)^[21] indica o quanto o material, ou o sistema de partículas se encontra aglomerado. Pode-se determiná-lo pela razão entre o diâmetro medido por técnicas físicas, tais como feixe de laser (d_{50}), e o calculado a partir dos dados de BET, d_{BET} (equação 7) .

$$F_{ag} = \frac{d_{50}}{d_{BET}}$$

Neste caso é importante destacar que $F_{ag} = 1$ indica partículas individualizadas e homogêneas (situação ideal); $F_{ag} < 1$ pode ser atribuído as partículas com fator de forma elevado (comprimento/raio); $F_{ag} > 1$ as partículas se encontram aglomeradas. Quanto maior esta relação, maior será o estado de aglomeração^[21].

4.4.4 Estrutura cristalina

A presença das fases cristalinas dos materiais foi determinada por difração de raios x (DRX) com varredura angular (2θ) entre 20-80°, por um difratômetro Rigaku, modelo Multiflex (Japão).

A identificação das fases cristalinas existentes nas amostras estudadas foi realizada utilizando-se o banco de dados PDF-2 2000.

4.4.5 Morfologia dos pós

As morfologias dos pós de Y_2O_3 e CtrY foram observadas num microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30 (Holanda). As amostras em forma de pós foram pulverizadas em um porta amostras e recobertas com um filme de ouro.

4.4.6 Composição química

A composição química pode ser determinada por fluorescência de raios x (FRX). Por esta técnica pode-se detectar e quantificar os elementos químicos presentes na amostra^[21]. Neste trabalho, utilizou-se um espectrofotômetro de (FRX) da marca Rigaku, modelo RIX 3000 (Japão).

4.4.7 Decomposição térmica

A técnica de termo análise (ATG)^[55] determina alterações na massa do material, como eliminação de líquidos, vaporização de aditivos orgânicos e

MATERIAIS E MÉTODOS

decomposição. Na ATG, o material é colocado numa balança e sua massa é monitorada em função da temperatura e do tempo.

Por outro lado, a análise térmica diferencial (ATD)^[55] determina mudanças de fase do material em função da temperatura e do tempo. Alterações como oxidação, fusão e transformações polimórficas são exemplos de processos que podem ser detectados por esta técnica. Na ATD a amostra e o material de referência são colocados num suporte dentro de um forno, o qual pode ser programado para aquecer, ou resfriar durante uma determinada programação. O material referência não deve apresentar mudanças de fase, e o seu calor específico deve permanecer próximo ao da amostra durante toda a faixa de temperatura determinada para a análise. A temperatura do material de referência (TR), da amostra (TA), e a diferença entre elas (ΔT) são monitoradas e registradas em função da temperatura e do tempo. Para reações endotérmicas (absorção de calor), ΔT apresenta valores negativos, porém para reações exotérmicas (eliminação de calor), os valores são positivos. Essas reações são indicadas no gráfico ($\Delta T \times TR$) como picos.

As análises térmicas dos pós de CtrY e das matrizes orgânicas selecionadas para impregnação foram realizadas num analisador termogravimétrico Setaram, modelo S60/38336 (França).

4.5 Estabilidade das partículas em suspensão

A estabilidade das partículas em suspensão foi avaliada calculando-se o potencial zeta por meio de medidas de mobilidade eletroforética das partículas. O equipamento utilizado foi o zetâmetro modelo ZetaPlus®, marca Brookhaven Instruments Corporation (USA). Para as medidas utilizou-se como eletrólito NaCl (10-2M). Para as análises de mobilidade eletroforética, as amostras de pós foram dispersas em ultra-som por 2 minutos. Os posteriores ajustes de pH das suspensões preparadas foram realizados utilizando-se soluções de KOH e HCl (0,25M e 0,5M). Estudou-se também, o deslocamento do ponto isoelétrico da ítria em função da adição de dispersante, o polieletrólito Duramax D3005® (poliacrilato de amônia – PAA, Rohm and Hass Company, Philadelphia, USA).

4.6 Estudo reológico das suspensões aquosas de Y_2O_3 e CtrY

Neste estudo foram avaliados o comportamento reológico em função da concentração de sólidos e de dispersante, como também, da variação do pH do meio. Suspensões de 15 a 30%vol de Y_2O_3 foram preparadas. Em todos os ensaios as suspensões foram previamente submetidas a um dispersor por um período de 3 minutos a fim de quebrar os eventuais aglomerados. A homogeneização ocorreu num agitador mecânico por 30 minutos. A concentração de dispersante adicionado foi baseada na quantidade em massa do pó de Y_2O_3 , variando-se de 0,5% a 2%. O ajuste de pH foi realizado com hidróxido de tetrametilamônio (HTMA). O estudo reológico das suspensões aquosas foi realizado utilizando-se o reômetro (HAAKE RS600®, Alemanha), com sensor duplo cone.

As propriedades das curvas de fluxo foram analisadas em função das condições de tensão e taxa de cisalhamento, utilizando-se o método de Controle de velocidade de cisalhamento (do inglês "Controlled Rate" - CR). O ciclo de trabalho (CR) consistiu em três etapas: (C_1) curva de subida, (C_2) patamar e (C_3) curva de descida, conforme indicado na FIG. 16. Para cada etapa do ciclo CR (C_1 - C_3) foram medidos 200 pontos.

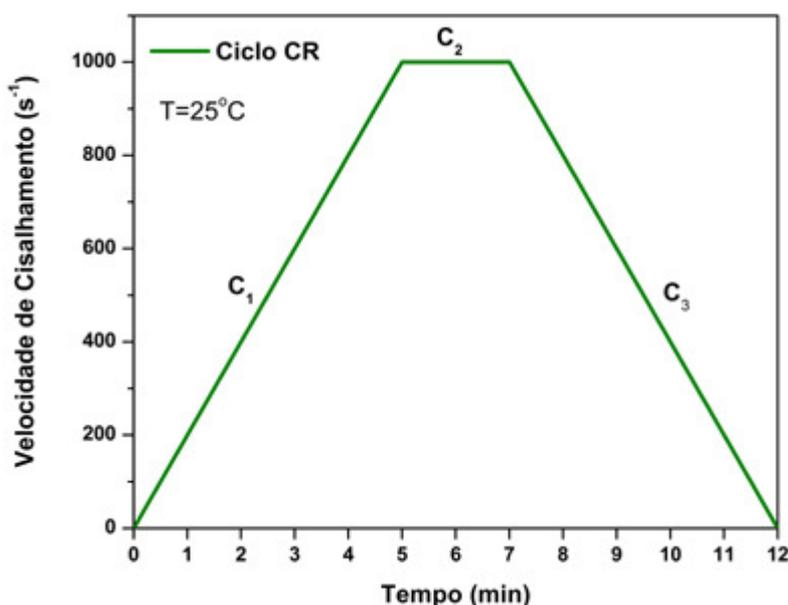


FIGURA 16 – Ensaio de reologia: Variação da velocidade de cisalhamento em função do tempo para as etapas C_1 , C_2 e C_3 .

A determinação das melhores condições, sob o ponto de vista reológico, foi realizada com a ítria (Y_2O_3) e, posteriormente estas condições foram diretamente utilizadas para o CtrY.

4.7 Processo de conformação por réplica

Neste estudo foram selecionados três tipos de substratos (FIG.17): espumas em poliuretano (EPU), telas mistas de nylon-algodão (TNA) e telas de nylon (TN), com o objetivo de verificar qual dentre esses materiais se apresenta mais adequado para a obtenção de membranas porosas para serem utilizadas na fabricação de queimadores cerâmicos para gás natural.

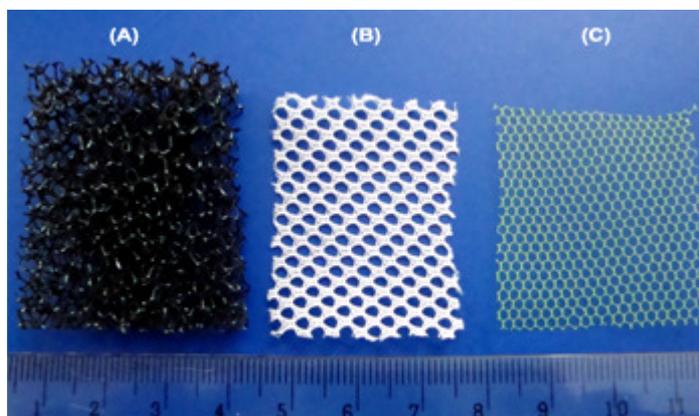


FIGURA 17 – Amostras selecionadas para os ensaios de impregnação. Em (A) EPU, (B) TNA e (C) TN.

As amostras dos distintos materiais foram impregnadas utilizando-se as suspensões otimizadas para o processo de réplica. Para cada ensaio de impregnação, foram preparadas seis amostras. No caso das EPU, as amostras foram submersas na suspensão. Por outro lado, para as matrizes TN e TNA, utilizou-se um suporte, onde as respectivas amostras foram fixadas e com um pincel chato recobriu-se a superfície destes materiais com a suspensão, conforme ilustrado na FIG. 18. Uma vez eliminado o excesso de suspensão, as réplicas impregnadas foram mantidas suspensas ao ar por 24 horas para secagem.

4.8 Tratamento térmico das réplicas cerâmicas

As amostras impregnadas com as suspensões selecionadas foram submetidas a diversos tratamentos térmicos para se avaliar qual dentre eles se

MATERIAIS E MÉTODOS

apresentaria mais adequado para eliminar a matriz de réplica e consolidar a fase cerâmica sem fragmentar a amostra. As condições estabelecidas para os ciclos de tratamento térmico foram baseadas nos resultados das ATGs das matrizes de réplica. Os equipamentos utilizados para esta etapa foram: uma mufla (modelo EDG 3000) e um forno vertical (Lindberg/Blue M).

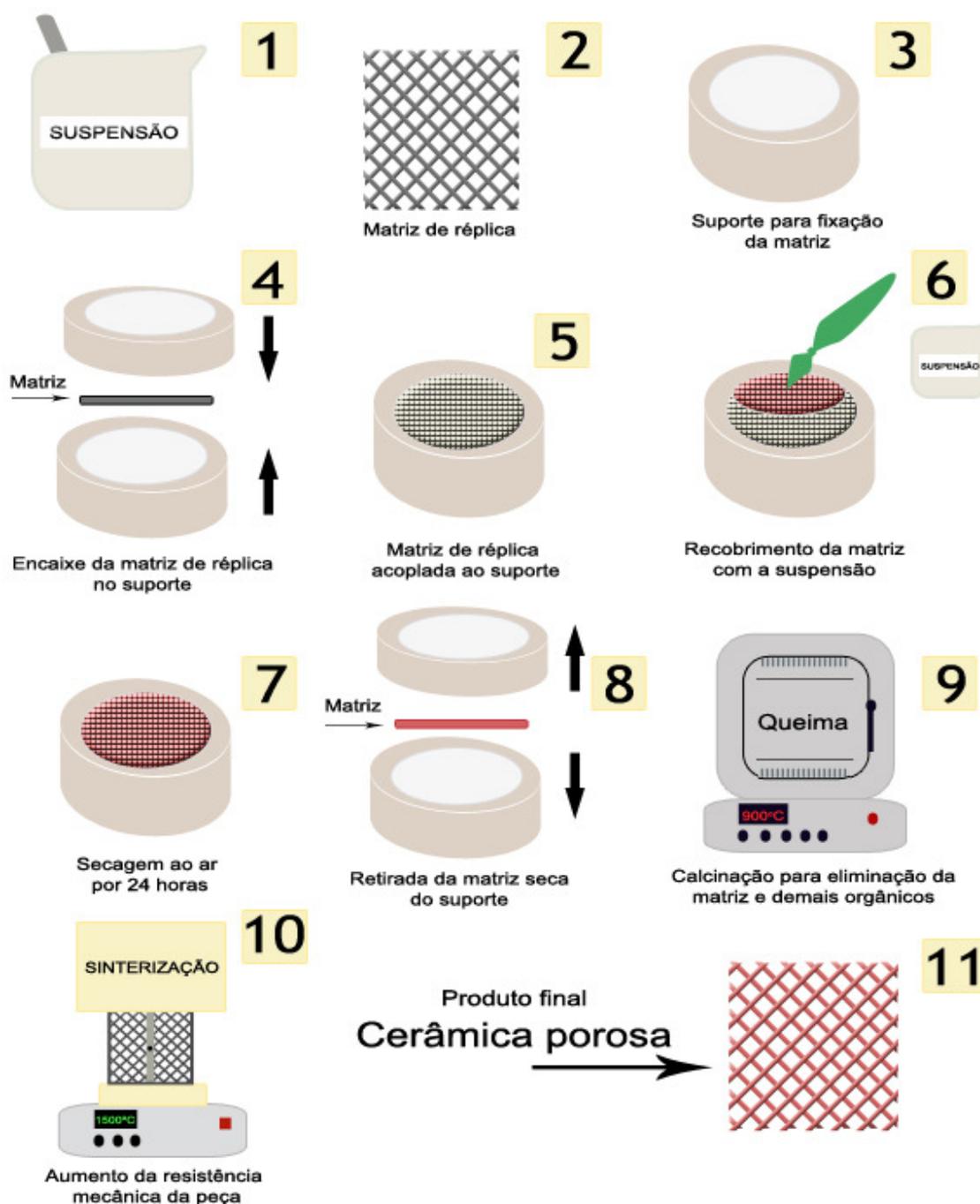


FIGURA 18 – Esquema do processo de conformação por réplica desenvolvido neste trabalho.

Na FIG. 19 é apresentado o fluxograma geral do procedimento experimental desenvolvido neste estudo.

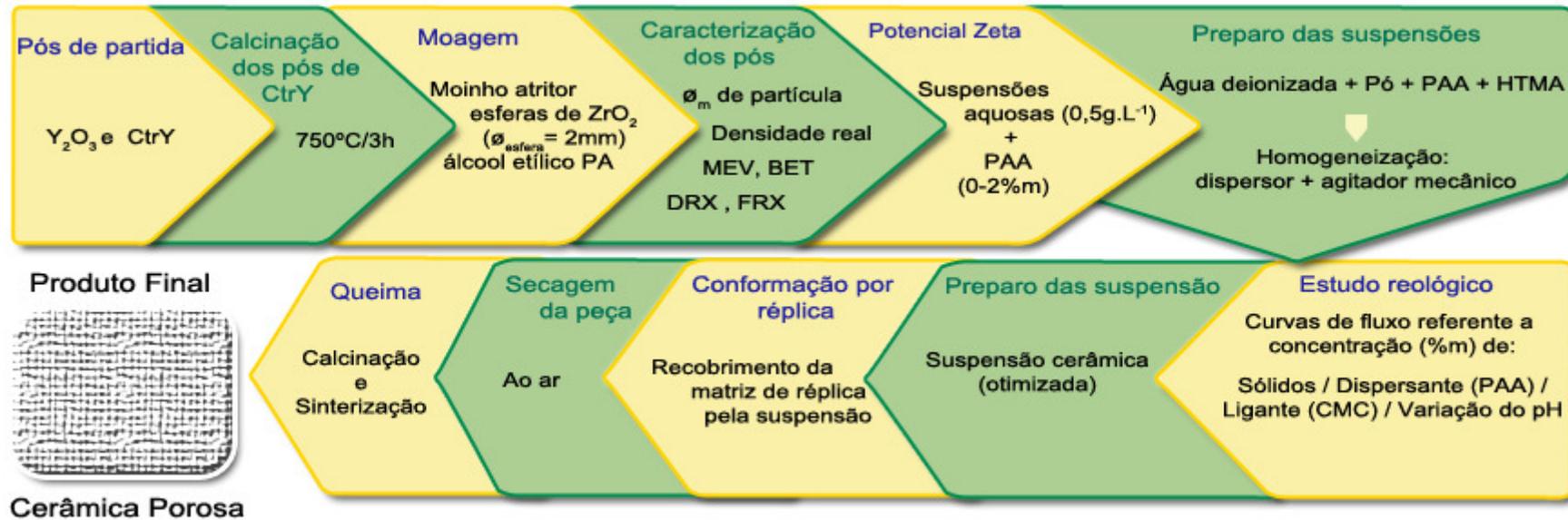


FIGURA 19 – Fluxograma do procedimento experimental realizado neste estudo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos pós de partida

As morfologias dos pós de Y_2O_3 e do CtrY como recebido foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na micrografia correspondente ao Y_2O_3 (FIG.20), verifica-se uma distribuição heterogênea de agregados de partículas em formato de placas com tamanho superior a $5\mu m$ os quais, no entanto, constituídos de partículas muito finas. A micrografia dos pós de CtrY (FIG.21) revela que este material é constituído por flocos aciculares, com tamanhos uniformes e inferiores a $5\mu m$.

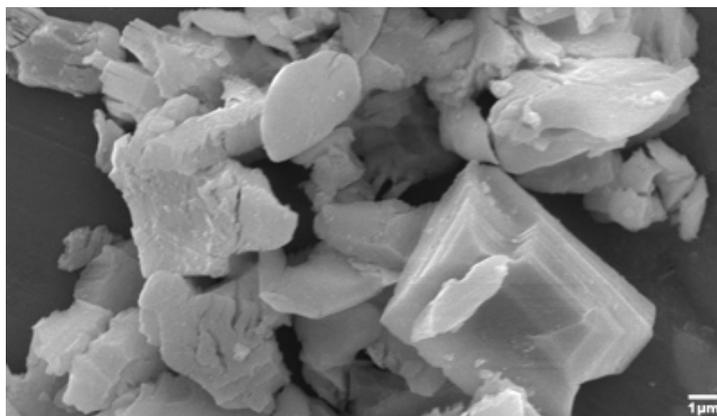


FIGURA 20 – Micrografia dos pós de Y_2O_3 como recebido

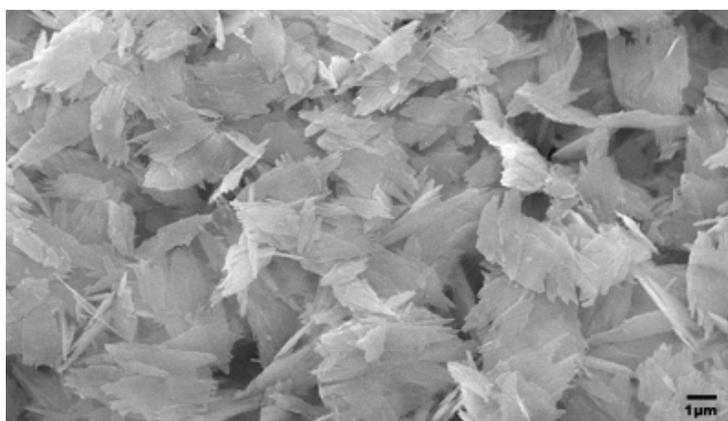


FIGURA 21 - Micrografia dos pós de CtrY como recebido

O espectro de difração de raios x dos pós de Y_2O_3 (FIG. 22) assinala apenas os picos relativos ao Y_2O_3 de estrutura cúbica de corpo centrado (P.D.F. 25-1200). O espectro relativo às amostras de CtrY (FIG. 23) releva alguns picos indicativos aos carbonatos de ítrio e sódio (P.D.F. 35-0955), disprósio e sódio (P.D.F. 36-0732), disprósio e potássio (P.D.F. 36-0548) e érbio (P.D.F. 26-0602).

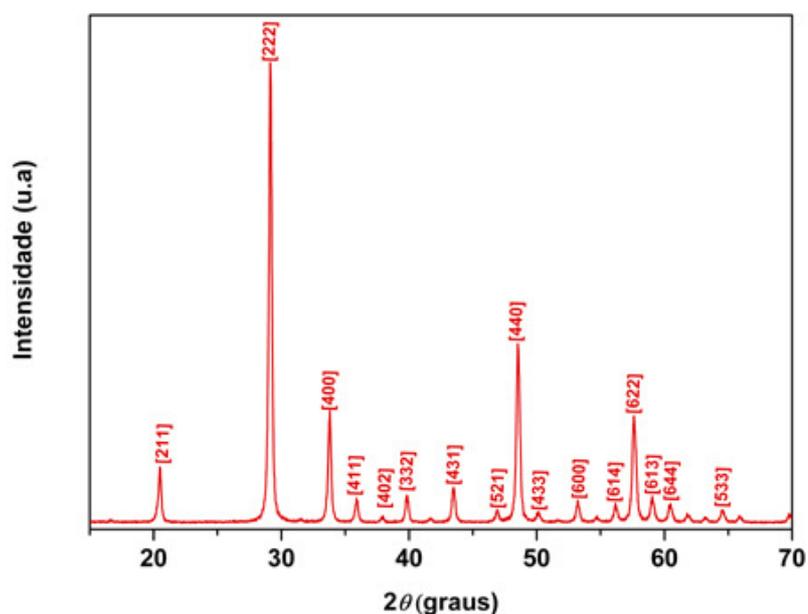


FIGURA 22 - Difratoograma dos pós de Y_2O_3

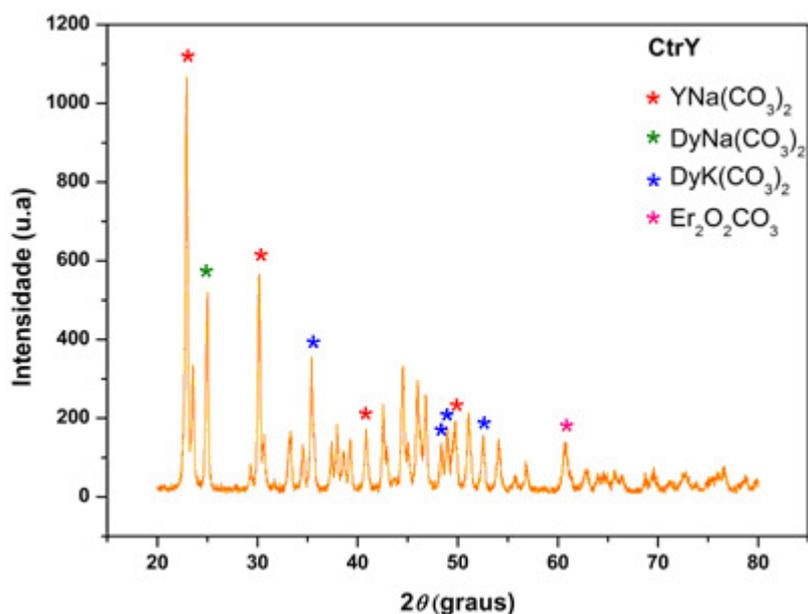


FIGURA 23 - Difratoograma dos pós de CtrY

Pela ATG dos pós do CtrY (FIG.24) é observado que até a temperatura de 200°C ocorre uma perda de massa em torno de 6% em relação à massa inicial devido, possivelmente, à eliminação inicial de água presente na amostra. A partir desta temperatura, a perda de massa continua e acentua-se no intervalo de temperatura entre 350°C e 400°C, a qual pode estar relacionada à decomposição de carbonatos. À partir desta temperatura, a perda de massa continua e ocorre com uma alta taxa em torno de 600°C, tendendo a manter a massa constante a partir da temperatura de 750°C. Este comportamento se manteve até a temperatura de 1200°C, a qual foi o limite do ensaio. A perda total de massa ao término do ensaio foi de 47% em relação à massa inicial. Com relação a ATD, nota –se um pico endotérmico na temperatura de 600°C, que corresponde provavelmente ao início da formação da fase óxido de CtrY. SPRYCHA et. al.^[56] também encontrou comportamento similar ao realizar estudos com carbonato de ítrio.

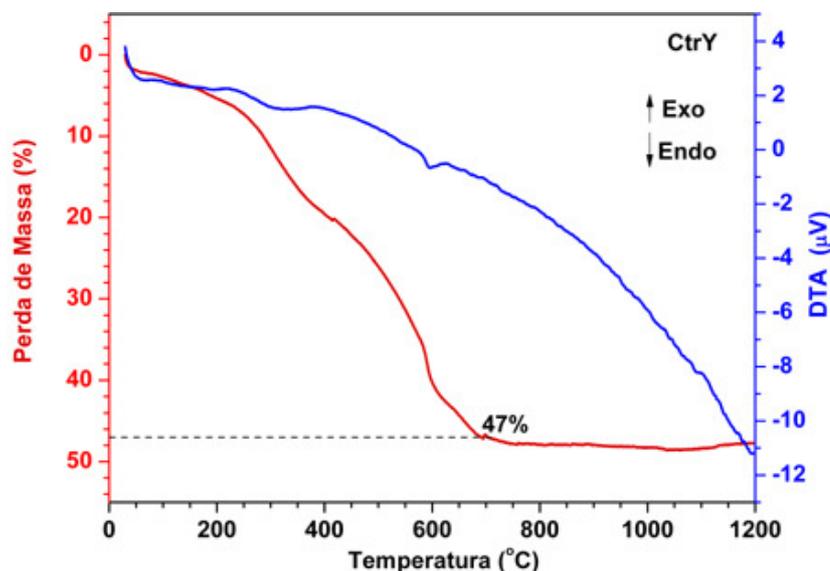


FIGURA 24 – Decomposição do CtrY em função da temperatura e do tempo por ATG (10 °C/min, em ar).

A partir deste resultado, fez-se o tratamento de calcinação do CtrY a 750°C por um período de 3 horas.

Nas TAB. 4 e 5 estão relacionadas as composições químicas dos pós de Y_2O_3 e do CtrY calcinado obtidos por Fluorescência de Raios-X (FRX). O Y_2O_3 apresentou grau de pureza de 98,7%, onde a soma das principais impurezas

RESULTADOS E DISCUSSÃO

é inferior a 2%. O resultado da análise química encontrado para o CtrY mostra que este é um concentrado de terras raras contendo respectivamente Y_2O_3 (56,6%), seguido dos óxidos de Dy (19,4%), Er (6,4%) e demais terras raras em menores proporções (8,3%). Devido aos seus constituintes, este concentrado apresenta-se como potencial insumo para aplicações ópticas.

TABELA 4 - Composição química do Y_2O_3 por FRX (%massa)

Pureza		98,7 ± 0,1
Principais impurezas	SO_3	1,2 ± 0,1
	F_2O_3	0,09 ± 0,1
	CuO	0,03 ± 0,01

TABELA 5 - Composição química do CtrY por FRX (%massa)

	Y_2O_3	56,6 ± 0,1
Demais constituintes	Dy_2O_3	19,4 ± 0,5
	Er_2O_3	6,5 ± 0,1
	Lu_2O_3	4,1 ± 0,4
	Ho_2O_3	3,1 ± 0,1
	Yb_2O_3	2,0 ± 0,2
	Outros	8,3 ± 0,1

Apesar dos resultados de FRX obtidos das amostras de CtrY após o tratamento térmico (TAB. 5) indicar a presença de alguns compostos de terras raras, o espectro de difração da distinta amostra (FIG.25) revela predominantemente os picos relativos ao Y_2O_3 , uma vez que este composto como os demais constituintes do CtrY (TAB.5) apresentam valores da distância entre os picos de difração muito próximos, os quais possivelmente estão sobrepostos.

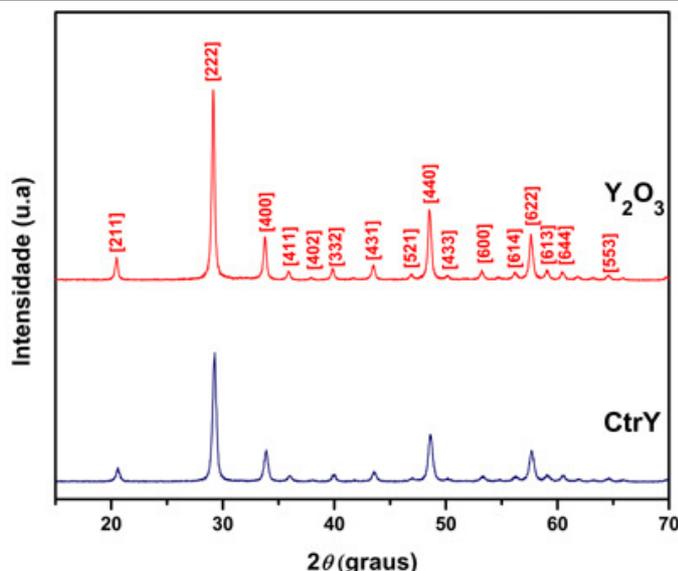


FIGURA 25 – Comparativo dos difratogramas dos pós de Y_2O_3 e CtrY

Os resultados da caracterização das amostras dos pós de Y_2O_3 e CtrY estão apresentados na TAB. 6. Devido às altas concentrações das demais terras raras, o concentrado (CtrY) apresenta os valores de densidade e da área de superfície específica superiores ao da ítria pura. Por outro lado, comparando-se os valores medidos (Cilas) e os calculados (BET) para os tamanhos médios de partículas, observa-se que a acentuada diferença entre estes valores indica que os pós de partida para o estudo apresentam-se com agregados constituídos de muitas partículas submicrônicas. Calculando-se o fator de aglomeração (F_{ag}) para ambas as amostras, e, recordando que quanto mais próximo de 1 for este valor, mais desaglomerado se encontra o pó analisado, o F_{ag} encontrado para o CtrY foi em torno de 70 e para o Y_2O_3 em torno de 46. Desta forma, o CtrY se apresenta mais aglomerado que o Y_2O_3 , provavelmente devido ao tratamento de calcinação ao qual foi anteriormente submetido (item 1.1). Ainda assim, os elevados valores do F_{ag} , confirmam a necessidade de submeter ambos os insumos aos processos de moagem e desaglomeração para adequá-los ao posterior processamento coloidal.

TABELA 6 – Resultados da caracterização física dos pós de Y_2O_3 e CtrY

	Densidade ($g.cm^{-3}$)	BET ($m^2.g^{-1}$)	Tamanho médio ($d_{50}-\mu m$)		F_{ag}
			Medido	Calculado	
			Y_2O_3	4,84	
CtrY	6,03	20,45	4,14	0,059	70,17

5.2 Condicionamento dos pós para processamento coloidal

O estudo da eficiência de moagem realizado em moinho de atritor utilizando-se Y_2O_3 está indicado na FIG.26. Nota-se que na primeira hora de moagem ocorre uma redução significativa no tamanho médio de partículas ($d_{50}=6,51\mu m$ para $d_{50}=1,53\mu m$). No intervalo de 1h até 3 horas, a redução ocorre com menor intensidade ($d_{50}=1,53\mu m$ para $d_{50}=1,31\mu m$). Para tempos superiores a 3 horas, a redução no tamanho das partículas não ocorre por este processo de moagem. Portanto, três horas de moagem, nas condições estudadas, são suficientes para desagregar e reduzir o tamanho das partículas.

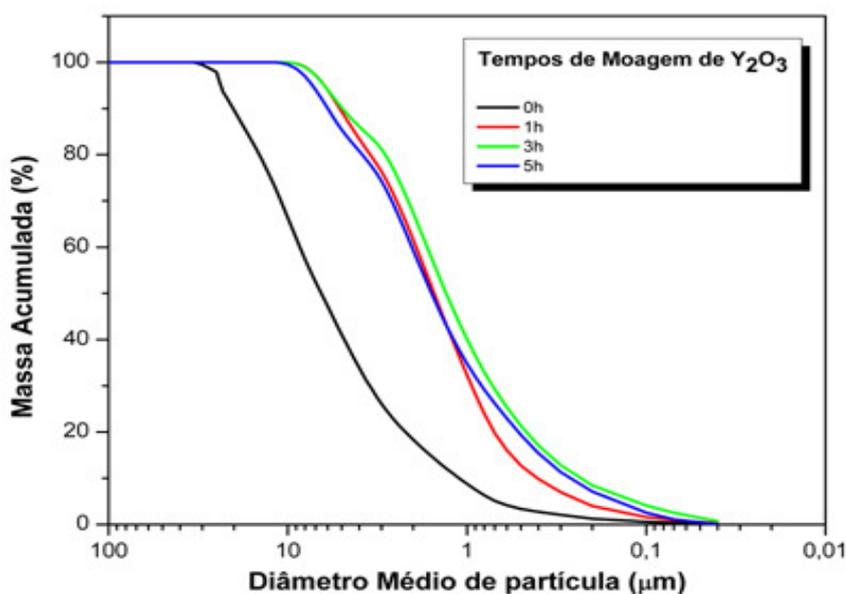


FIGURA 26 - Curvas de distribuição de tamanho de partículas de Y_2O_3 em função do tempo de moagem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na FIG. 27 são apresentadas as micrografias referentes aos pós de Y_2O_3 antes e após a moagem por 3 horas. Observa-se que antes da moagem os pós de Y_2O_3 consistiam em agregados de partículas em formato de placas sobrepostas (FIG. 26a), porém na FIG. 27b, verifica-se o efeito da moagem na desagregação das partículas de $\approx 5\mu m$ para $\approx 2\mu m$.

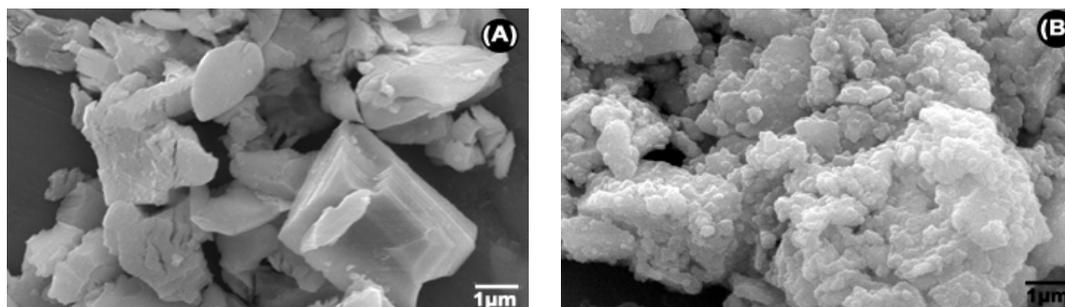


FIGURA 27 – Micrografias dos pós de Y_2O_3 obtidas por MEV. Em (A) como recebido; em (B) após moagem por 3 horas em moinho atritor

Com base nos resultados anteriores referentes ao efeito da moagem na desagregação das partículas de Y_2O_3 , utilizou-se os mesmos parâmetros para o condicionamento dos pós de CtrY. Na FIG. 28 mostra-se as curvas obtidas referente à variação do diâmetro médio das partículas de CtrY como recebido (0h) e após a moagem por de 3 horas. Observa-se que a moagem nestas condições para este material se apresenta bastante eficiente na desagregação das partículas, resultando na diminuição do diâmetro médio em aproximadamente 38% ($d_{50} = 4,14\mu m$ para $d_{50} = 1,57\mu m$).

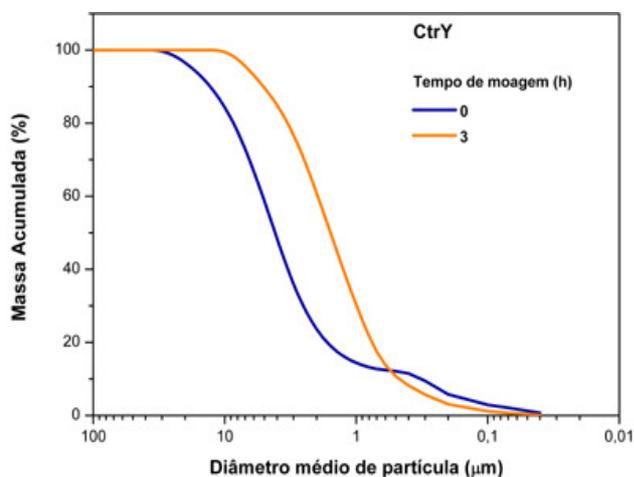


FIGURA 28 - Curvas de distribuição de tamanho de partículas de CtrY em função do tempo de moagem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comparativo das curvas de eficiência de moagem na redução do tamanho médio das partículas de Y_2O_3 e CtrY está representado na FIG. 29. Os pós de CtrY antes da moagem apresentaram valores de diâmetro médio de partículas (d_{10} , d_{50} , d_{90}) menores comparados aos pós de Y_2O_3 . Porém, 3 horas de moagem resultaram numa distribuição de tamanho médio semelhante para ambos os pós, refletindo a eficiência do tipo e tempo de moagem.

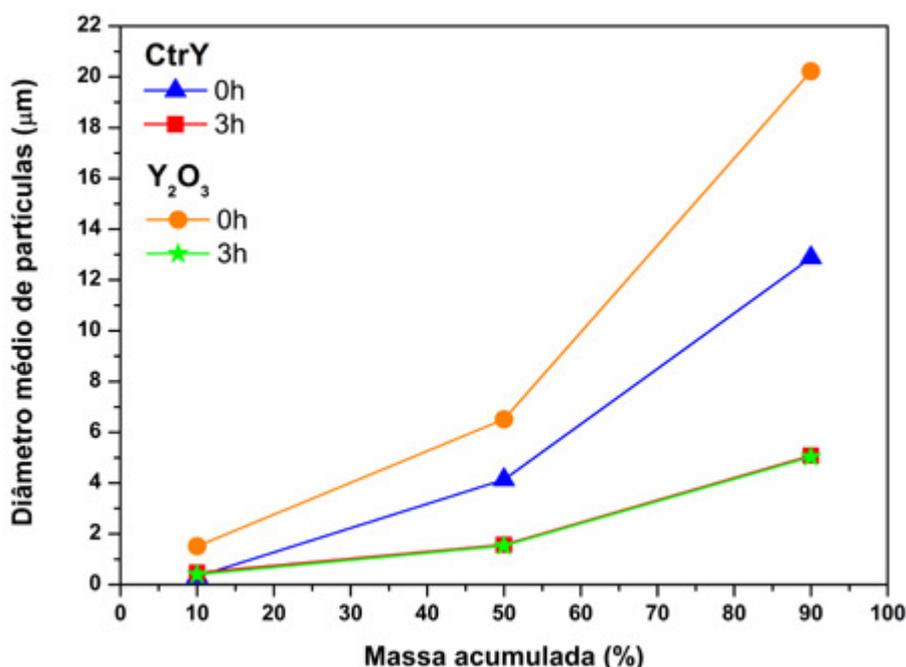


FIGURA 29 - Curvas de eficiência de moagem dos pós de Y_2O_3 e CtrY

Na TAB.7 apresenta-se, para efeitos de comparação, os resultados de caracterização do Y_2O_3 e do CtrY antes e após a moagem referente ao diâmetro médio ($d_{50(Cilas)}$ e $d_{50(BET)}$), área de superfície específica (BET) e fator de aglomeração (F_{ag}). Para os pós de Y_2O_3 , verifica-se o efeito da moagem na desagregação das partículas, onde o diâmetro médio (d_{50}) foi reduzido em $\cong 80\%$ ($6,52\mu m$ para $1,31\mu m$), resultando num aumento da área de superfície específica em $\cong 63\%$ ($8,52 m^2.g^{-1}$ para $13,59 m^2.g^{-1}$). Embora a redução de tamanho de partículas tenha apresentado uma eficiência satisfatória, os pós apresentaram-se aglomerados, porém de menor dimensão. Ao se calcular o F_{ag} para ambas as amostras, os valores continuam bem superiores a 1, ou seja, 14 para o Y_2O_3 e 33 para o CtrY, porém, bem inferiores aos apresentados antes da operação de moagem (TAB. 6). A diferença entre os valores de diâmetro médio de partículas

RESULTADOS E DISCUSSÃO

determinado experimentalmente ($\varnothing_m = 1,31\mu\text{m}$), e o calculado pela equação de BET ($\varnothing_{m(\text{BET})} = 0,091\mu\text{m}$), demonstram que as partículas estão aglomeradas.

TABELA 7– Valores de BET e tamanho médio de partículas (\varnothing_m) medido e calculado para os pós de Y_2O_3 e CtrY antes e depois de moídos

Amostra		Y_2O_3		CtrY	
Tempo de moagem (h)		0	3	0	3
BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)		8,52	13,59	20,45	37,62
\varnothing_m (μm)	Medido	6,52	1,31	4,14	1,57
	Calculado	0,141	0,091	0,048	0,025
F_{ag}		46,24	14,40	86,25	62,80

5.3 Estabilidade das partículas em suspensão

Para se estudar a estabilidade das partículas de Y_2O_3 em meio aquoso deve-se considerar que a ítria é solúvel em valores de pH abaixo de 5,0^[56].

A variação do potencial Zeta (ζ) das partículas de Y_2O_3 em função da concentração de dispersante (PAA) e do valor do pH do meio está indicado na FIG.30. Usualmente, considera-se que suspensões aquosas apresentam-se estáveis em valores de potencial zeta próximos de 20 mV. No caso das suspensões aquosas de Y_2O_3 sem dispersante, observa-se que a estabilidade da mesma ($\zeta \geq 20\text{mV}$) para todo o intervalo de pH estudado, ocorre para valores de pH inferiores a 7,0 e superiores a 9,5. O ponto isoelétrico (PIE) ocorre a pH= 8,5 ($\zeta=0\text{mV}$). Com adição de dispersante, são observadas mudanças na estabilidade das partículas em suspensão devido a ação deste polieletrólito sobre a superfície das partículas de ítria (item 3.5.3.3). Para todas as concentrações de PAA (0,5-2% em massa), o PIE é deslocado do pH 8,5 para valores de pH entre 6 e 6,5. Em suspensões aquosas de Y_2O_3 (0,01Vol%) preparadas com PAA (0,5% em massa) a estabilidade do sistema é atingida a partir do pH 7,0. Em suspensões preparadas com PAA (1% em massa), verifica-se que a estabilidade é estabelecida a partir do pH 6,5 (valor mínimo). Ao se utilizar esta concentração de aditivo, observou-se que em valores próximos a pH 10,0 observou-se maior estabilidade ou dispersão das partículas ($\zeta \cong 56\text{mV}$). Ao se avaliar o

RESULTADOS E DISCUSSÃO

comportamento de suspensões preparadas com PAA (2% em massa), notou-se que a condição de estabilidade das partículas ocorre a partir do pH 6,7. Comparando-se os resultados encontrados para todas as condições estudadas, nota-se que os valores de maior estabilidade ($\zeta \cong 56\text{mV}$) foram encontrados em suspensões preparadas com 1% em massa de PAA e pH entre 8 e 10. Portanto, baseado nos resultados apresentados, verifica-se que a adição de 1% em massa de PAA é suficiente para formar suspensões estáveis a partir do pH 8.

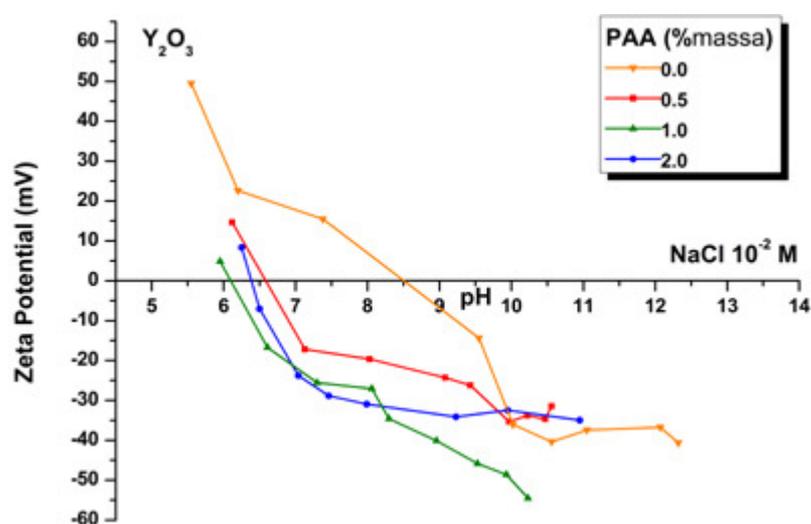


FIGURA 30 – Variação do potencial Zeta das partículas de Y_2O_3 em função do pH e da concentração de dispersante (PAA)

5.4 Variação da viscosidade da suspensão em função da concentração de dispersante

A variação do comportamento de fluxo das suspensões em função da concentração de dispersante (PAA) é mostrada na FIG. 31. Para este estudo preparam-se suspensões aquosas de Y_2O_3 com 25vol% de sólidos ($\cong 63\%$ em massa). Com relação a concentração de 0,5% em massa de PAA, verifica-se um comportamento de fluxo dilatante, e também uma área entre as curvas de subida e descida (tixotropia), o que corresponde a quebra de aglomerados e realinhamento das partículas quando submetidas a taxa de cisalhamento. Para as concentrações de 1-2% em massa de PAA, nota-se um aumento na estabilidade das partículas, refletindo num comportamento de fluxo linear das suspensões, correspondente ao Newtoniano.

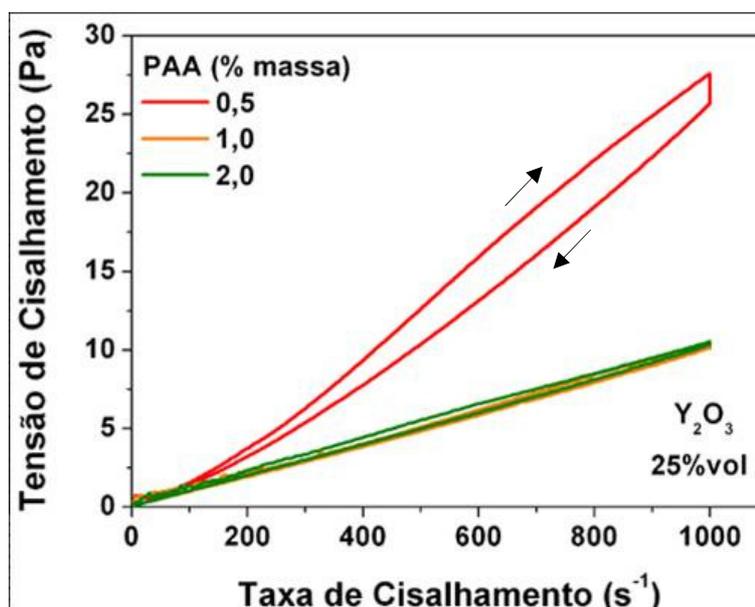


FIGURA 31 – Variação do comportamento de fluxo das suspensões de Y_2O_3 com 25%vol em função da concentração em massa do dispersante (PAA)

Avaliou –se também a variação da viscosidade das suspensões em função da concentração em massa de PAA a taxa de cisalhamento de $500s^{-1}$ (FIG.32). Sem adição de dispersante (0,0%em massa de PAA) a suspensão apresentou maior resistência ao fluxo (viscosidade $\cong 70mPa.s$). Ao adicionar 0,5%em massa de PAA, percebe-se uma diminuição significativa na viscosidade de $\cong 70mPa.s$ para $\cong 25mPa.s$. Este fato pode estar associado ao mecanismo de dispersão eletroestérico favorecido pelo dispersante. Com 1%em massa de PAA, a suspensão apresentou o menor valor de viscosidade ($\cong 10mPa.s$), comprovando o comportamento de alta estabilidade apresentado anteriormente no gráfico de potencial Zeta (FIG.30). A partir desta concentração não se observa diminuição na viscosidade. Portanto, por este estudo, 1%em massa de PAA é suficiente para proporcionar a melhor condição de estabilidade das partículas em suspensão.

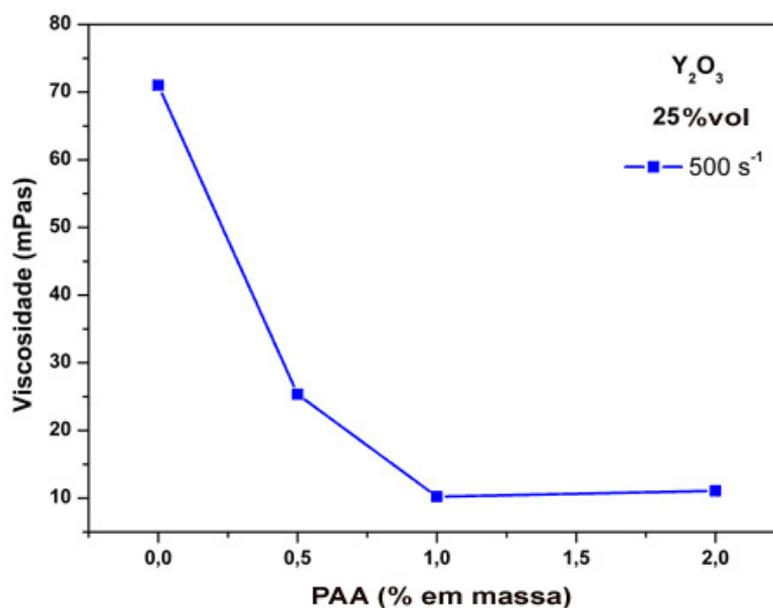


FIGURA 32 – Variação da viscosidade em função da concentração de dispersante (PAA) da suspensão de Y_2O_3 com 25%vol a taxa de cisalhamento de $500s^{-1}$.

5.5 Variação da viscosidade da suspensão em função do valor de pH

Com base na curva de potencial zeta (FIG. 33) e alguns trabalhos da literatura^[41,57], o estudo reológico deste trabalho foi desenvolvido fixando-se o valor de pH 10, apresentado como a região de maior estabilidade. Contudo, para se comprovar este efeito, analisou-se a variação da viscosidade da suspensão em função do valor de pH realizando-se o ajuste do mesmo com HTMA (hidróxido de tetrametilamônia) para distintos valores de pH básico.

Na Fig. 17 mostra-se a curva resultante da variação da viscosidade em função do pH, onde nota-se que a viscosidade diminui com o aumento do pH para uma mesma concentração de sólidos, aditivo e velocidade de cisalhamento. O valor mais elevado de viscosidade ocorre em pH 7,5 ($\eta \cong 12,50mPa.s$) diminuindo para valores maiores de pH, atribuindo com este comportamento maior estabilidade à suspensão. A adição de HTMA para o ajuste de pH contribui para o aumento da dupla camada elétrica, dispersando-se as partículas pelo mecanismo eletrostático, conforme previsto pela teoria DLVO^[30,33]. Observa-se que no $pH \cong 10,25$ a suspensão apresentou menor resistência ao fluxo (viscosidade), indicando que as partículas adquiriram maior potencial de repulsão nesta faixa de pH.

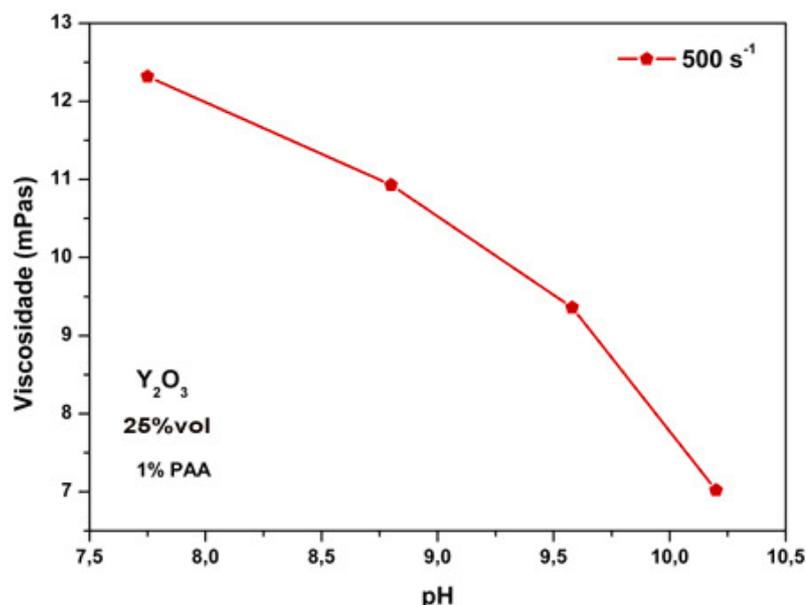


FIGURA 33 – Variação da viscosidade em função do pH da suspensão de Y₂O₃ com 25%vol a taxa de cisalhamento de 500s⁻¹

5.6 Concentração de sólidos e a força de interação entre as partículas

A influência da concentração de sólidos no comportamento reológico foi estudada a partir das curvas de fluxo das suspensões de Y₂O₃ com 15-30vol%, 1% em massa de PAA e pH 10 como indicadas na FIG.34. Estes resultados mostram que as curvas preparadas utilizando-se 15%vol e 25%vol de Y₂O₃ apresentaram um comportamento ao fluxo linear correspondente ao Newtoniano^[33], onde a viscosidade não varia em função da taxa de cisalhamento aplicada. Este comportamento é característico de suspensões com baixa concentração de sólidos. Contudo, aumentando-se a concentração de sólidos de 25vol% para 30vol%, nota-se uma mudança acentuada de comportamento, onde um crescimento significativo na tensão de cisalhamento (de 8Pa para 44Pa) é observado. Isto se deve à maior concentração de partículas presentes na suspensão, diminuindo a distância entre elas e conseqüentemente aumentando a interação entre essas partículas. O comportamento reológico apresentado pela curva de maior concentração de sólidos (30%vol) pode ser caracterizado como dilatante^[58], ajustando-se ao modelo de Oswald de Waele^[33]. Para o processo de conformação por réplica, suspensões com este comportamento reológico não são

RESULTADOS E DISCUSSÃO

adequadas, visto que nestas condições, a suspensão apresenta uma resistência maior para fluir quando submetida a ação de uma determinada força de cisalhamento e não recobre adequadamente a superfície da matriz de réplica.

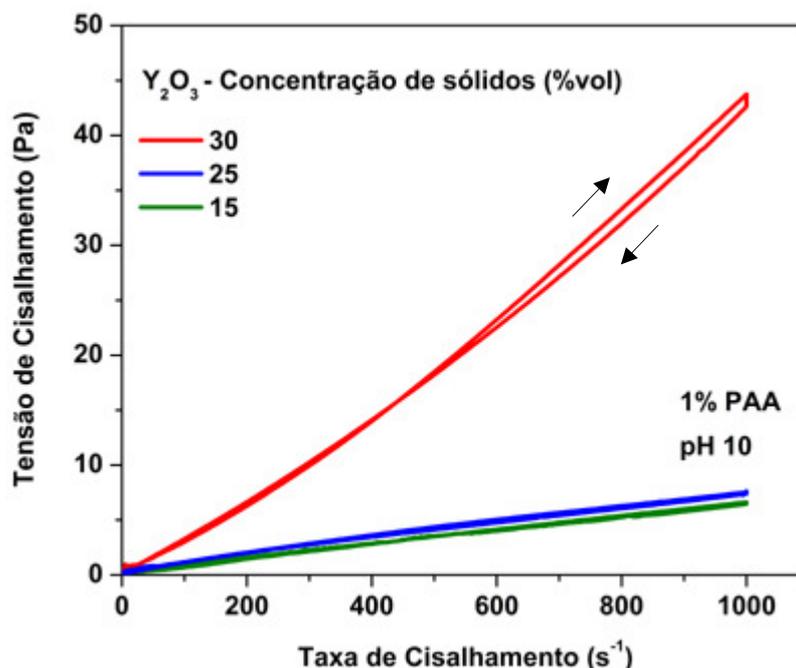


FIGURA 34 – Curvas de fluxo das suspensões aquosas de Y_2O_3 de 15 a 30%vol

5.7 Efeito da concentração do ligante no comportamento reológico

A influência do CMC no comportamento reológico das suspensões cerâmicas é representado pelas curvas de fluxo na FIG. 35 para as suspensões de Y_2O_3 preparadas com 30%vol, 1% em massa de PAA e pH 10, com concentrações de CMC variando-se entre 0 e 1% em massa, tendo -se como base a massa total da suspensão. Com adição de 0,5% em massa de CMC, nota-se um aumento significativo na resistência ao fluxo em função da taxa de cisalhamento, onde a tensão de cisalhamento (τ) a $1000s^{-1}$ variou de $\cong 50Pa$ (0% em massa de CMC) para $\cong 400Pa$. A adição de ligante na suspensão tende a flocular as partículas pelo mecanismo de pontes, onde as cadeias poliméricas do ligante são adsorvidas em duas ou mais partículas, formando-se flocos. Essas estruturas tridimensionais aprisionam o líquido em seu interior, aumentando a fricção entre as partículas e por sua vez, a viscosidade da suspensão^[21]. Suspensões floculadas por este sistema geralmente apresentam comportamento

RESULTADOS E DISCUSSÃO

pseudoplástico, conforme as curvas de fluxo observadas nas suspensões preparadas adicionando-se 0,5% e 1% em massa de CMC (FIG. 35). As curvas de fluxo com as essas respectivas concentrações de PAA ajustaram-se ao modelo de Herschel Bulkley^[33], apresentando comportamento adequado para o processo de conformação por réplica, uma vez que, neste caso, a suspensão deve apresentar baixa viscosidade para penetrar nos poros da estrutura matriz, e quando em repouso, recuperar a viscosidade inicial, a qual deve ser suficiente para manter a suspensão sobre a estrutura matriz^{[[59,60]}. Para as concentrações de 0,5 - 1% em massa de CMC, verifica-se uma área entre as curvas de subida e descida que corresponde à tixotropia^[33,38,61,62]. Este comportamento consiste na redução da viscosidade da suspensão em função do tempo quando esta é submetida a uma tensão de cisalhamento constante. Fatores que favorecem este comportamento estão relacionados com as mudanças estruturais do fluido, como quebra de aglomerados, deformação das partículas, extensão das cadeias poliméricas dos aditivos e orientação das partículas em direção ao fluxo.

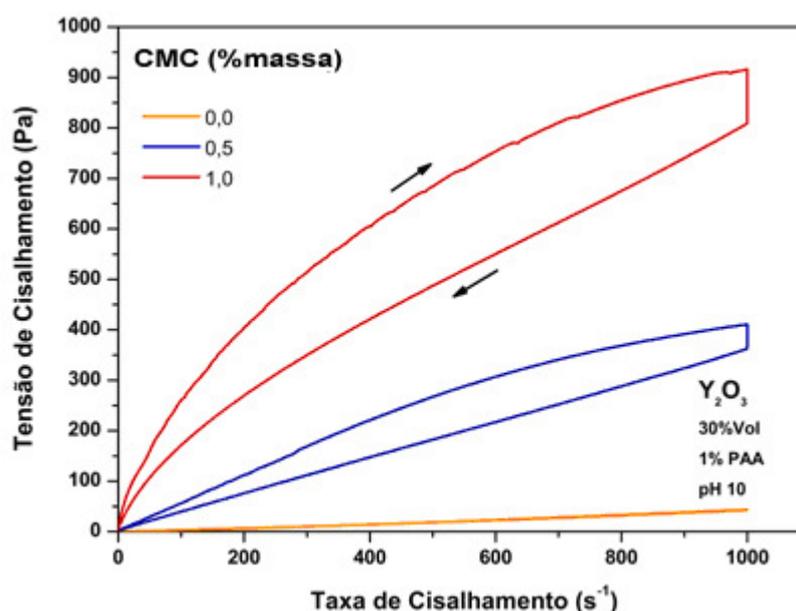


FIGURA 35 - Curvas de fluxo das suspensões aquosas de Y_2O_3 com 30%vol e 0-1% em massa de CMC.

Para as suspensões de CtrY (FIG. 36) não foi possível adicionar 1% em massa de CMC, pois a suspensão apresentou-se extremamente viscosa (aspecto de pasta), impossibilitando a medida pelo equipamento. Portanto, a máxima concentração de CMC utilizada foi de 0,7% em massa. O comportamento

RESULTADOS E DISCUSSÃO

reológico apresentado pela curva sem CMC (0% em massa) pode ser caracterizado como Newtoniano. Contudo, para as concentrações de 0,5-0,7% em massa de CMC, o modelo reológico que melhor se ajusta a essas curvas é o Casson Linear^[33].

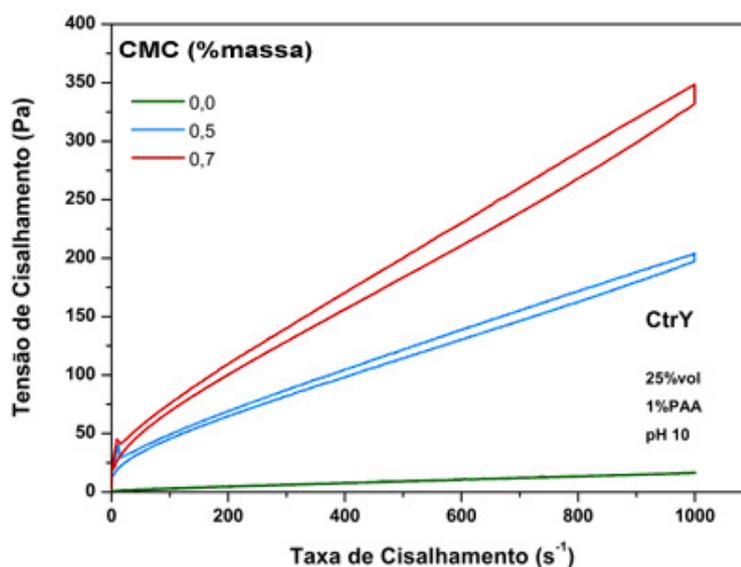


FIGURA 36 - Curvas de fluxo das suspensões aquosas de CtrY com 25%vol e 0-1% em massa de CMC.

De acordo com o presente estudo, as condições encontradas como as mais adequadas para se preparar suspensões de Y_2O_3 e CtrY para processo de conformação por réplica foram: 30%vol de sólidos (Y_2O_3), 250%vol de sólidos (CtrY); 1% em massa de PAA; pH 10 e 0,5-1% em massa de CMC.

5.8 Conformação das cerâmicas porosas pelo processo de réplica

5.8.1 Comportamento térmico das matrizes orgânicas

5.8.1.1 Espuma de poliuretano (EPU)

O comportamento térmico da EPU foi acompanhado com análise termogravimétrica (ATG), representada na FIG. 37. Ao se realizar o ensaio, a perda de massa tem início a partir de 250°C e ao atingir a temperatura de 600°C, observa-se que o polímero é totalmente eliminado.

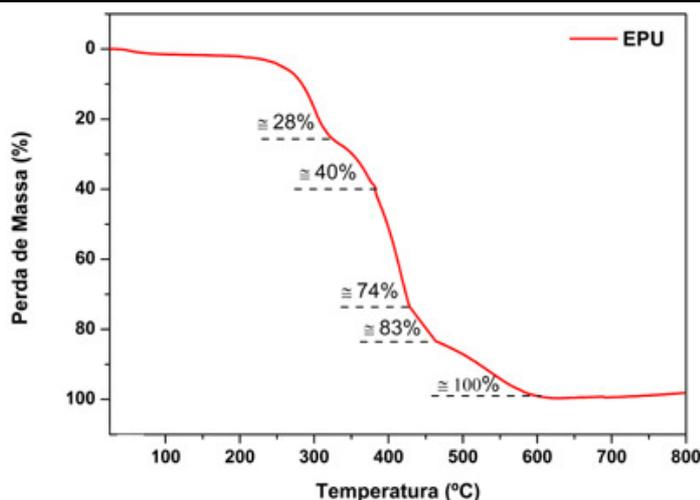


FIGURA 37 – Análise termogravimétrica da EPU (10°C/min, em ar)

5.8.1.2 Tela de nylon (TN)

Na FIG. 38, está ilustrado o resultado da ATG da amostra desse material. Verifica-se que no intervalo de temperatura entre 350°C e 450°C ocorre uma perda de massa de $\cong 66\%$. Com o aumento de temperatura a perda de massa continua até completar a sua totalidade na temperatura de 620°C.

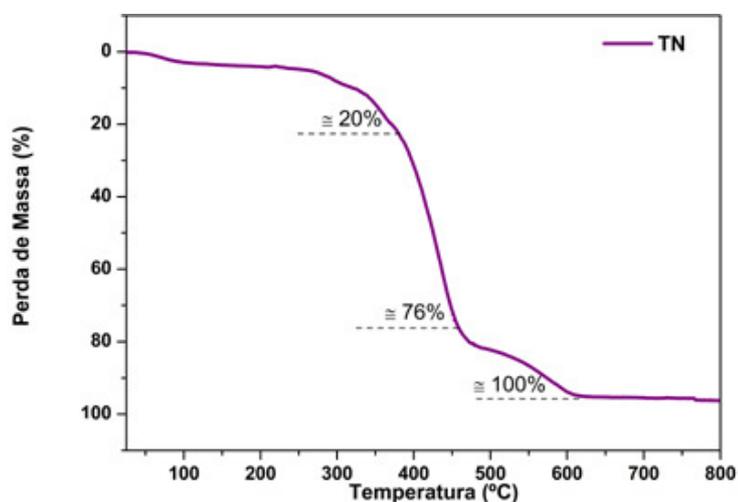


FIGURA 38 – Análise termogravimétrica de TN (10°C/min, em ar)

5.8.1.3 Tela mista de nylon-algodão (TNA)

Pela análise termogravimétrica (ATG) realizada para a amostra de TNA mostrada na FIG. 39, nota-se que até a temperatura de 250°C ocorre uma pequena perda de massa (<4%). A partir desta temperatura até aproximadamente

RESULTADOS E DISCUSSÃO

350°C, ocorre uma expressiva perda de massa em torno de 77%, onde o processo de decomposição continua até a temperatura de 650°C.

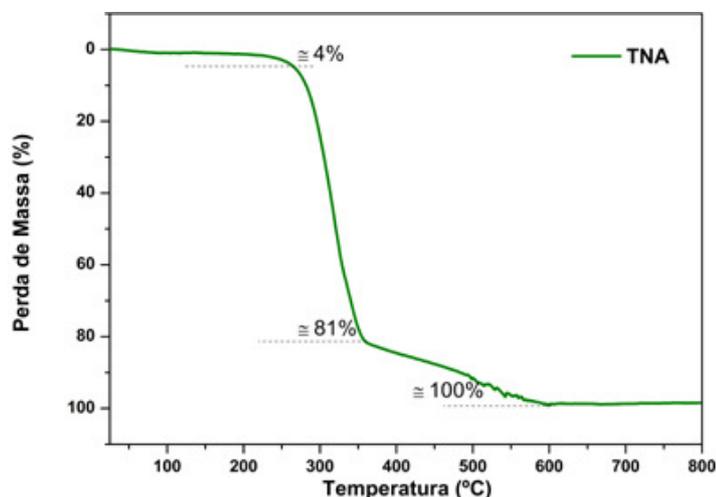


FIGURA 39 – Análise termogravimétrica da matriz TNA (10°C/min, em ar)

5.8.2 Condições de tratamento térmico (CT) para as amostras de réplica

De acordo com os resultados das ATGs das distintas matrizes de réplica, definiram-se os CTs apresentados na TAB. 8.

TABELA 8 – Condições de tratamento térmico para as amostras EPU, TN e TNA impregnadas (Velocidade de aquecimento=1°C/min)		
CT	Calcinação (°C/h)	Sinterização (°C/h)
1	250/6; 350/6; 800/6	1500/2
2	250/8; 350/6; 800/6	
3	250/12; 350/6; 800/6	
4	250/12; 350/6; 800/6	1500/6
5	250/12; 350/6; 800/6	1500/15

(°C/h)=Temperatura/Patamar

5.8.3 Suspensões selecionadas para impregnação

Baseado nos resultados obtidos da caracterização reológica, pelas curvas de fluxo (item 5.7), definiu-se para o estudo do processo de conformação

RESULTADOS E DISCUSSÃO

por réplica, as suspensões preparadas de acordo com as condições apresentadas na TAB.9.

TABELA 9 – Composição das suspensões cerâmicas preparadas para o estudo preliminar de conformação por réplica

Código da suspensão	Material	Sólidos (%vol)	CMC (%massa)
S1	Y ₂ O ₃	30	1
S2	Y ₂ O ₃	30	0,5
S3	CtrY	25	0,7
S4	CtrY	25	0,5

5.8.4 Impregnação das matrizes

5.8.4.1 Espumas de poliuretano (EPU)

O aspecto verificado para cada uma das amostras a verde e após o tratamento térmico é indicado nas TAB. 10 e 11. Em todas as condições estudadas, as amostras a verde mostraram - se resistentes para serem manipuladas manualmente, porém fragmentaram durante o tratamento térmico. Estes resultados indicam que é possível impregnar as EPU's (FIG. 40) com as suspensões selecionadas, porém ainda é necessário melhorar o tratamento térmico para as respectivas amostras.

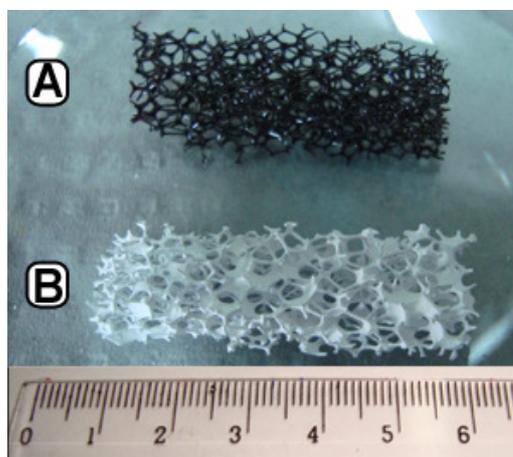


FIGURA 40 – Amostras de EPU's. Em (A) antes da impregnação, (B) após a impregnação com a suspensão S2 por duas vezes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 10 –Aspectos visuais das amostras das EPU's a verde.

		Imersões	Observações
S1	1	Muitos poros fechados e uma fina camada de suspensão	
	2	Muitos poros fechados e uma espessa camada de suspensão	
S2	1	Poucos poros fechados e uma fina camada de suspensão	
	2	Muitos poros fechados e uma fina camada de suspensão	
S3	1	Poucos poros fechados e uma fina camada de suspensão	
	2	Quase todos os poros fechados e uma espessa camada de suspensão	
S4	1	Poucos poros fechados e uma fina camada de suspensão	
	2	Poucos poros fechados e uma fina camada de suspensão	

TABELA 11 – Resultados dos tratamentos térmicos das amostras de EPU's impregnadas.

		Condição de tratamento térmico	Resultado Final	
			Calcinado	Sinterizado
Suspensão	S1	CT1-CT3	Fragmentou	-
	S2	CT1 e CT2	Fragmentou	-
		CT3	Frágil	Fragmentou
	S3	CT1-CT3	Fragmentou	-
	S4	CT1 e CT2	Fragmentou	-
		CT3	Frágil	Fragmentou

5.8.4.2 Telas de nylon (TN)

O aspecto verificado para cada uma das amostras de TN é indicado nas TAB.12. Nas condições estabelecidas para o processo de impregnação, grande parte das amostras apresentou poros abertos e uma fina camada de suspensão permaneceu aderida sobre a superfície da matriz de réplica (FIG.41). Todas as amostras despedaçaram durante a calcinação. Assim como para as EPU's, esses resultados mostram que é possível impregnar essas matrizes, porém é importante melhorar o tratamento térmico.

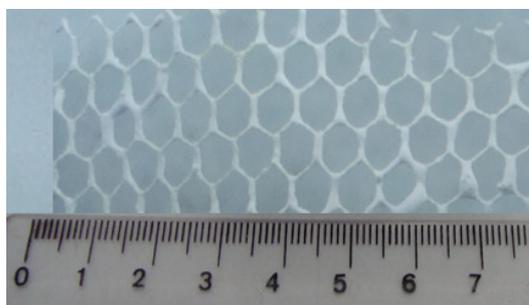


FIGURA 41 – Matriz TN impregnada com a suspensão S2.

TABELA 12 – Aspectos visuais das amostras de TN a verde.

Suspensão		Número de impregnações	Observações
	S1	S1	1
S2		1	Poros abertos e uma fina camada de suspensão
		2	Poros abertos e alguns pontos da amostra com excesso de suspensão
S3		1	Poros totalmente fechados
S4		1	Poros abertos e uma fina camada de suspensão
		2	Poros abertos e em alguns pontos da amostra excesso de suspensão

5.8.4.3 Telas mistas de nylon-algodão (TNA)

Baseando-se nos resultados de impregnação com as matrizes de TN, foram selecionadas apenas as suspensões com menor concentração de ligante (CMC), neste caso, as suspensões S2 e S4.

Durante o processo de impregnação, notou-se que ambas as suspensões apresentaram uma boa adesão a superfície das amostras de TNA, formando uma espessa camada de material cerâmico, sem contudo fechar os poros da matriz, como indicado na FIG.42.

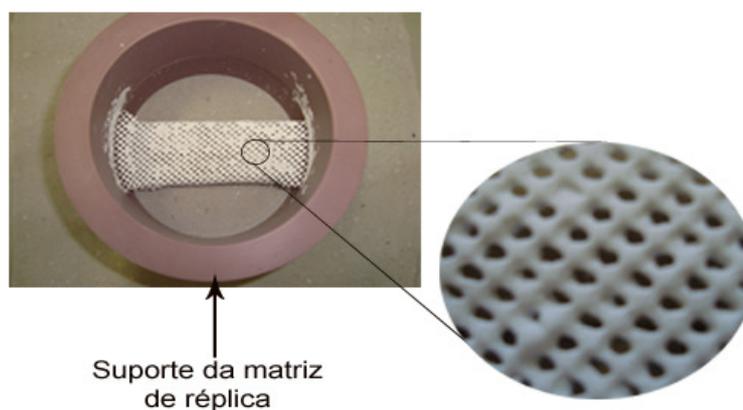


FIGURA 42 – Matriz TNA após impregnação com a suspensão S2.

Na TAB. 13 apresentam-se os resultados obtidos dos ensaios de tratamentos térmicos para as amostras de TNA. Para as amostras impregnadas com a suspensão S2, observa-se que utilizando as condições de tratamento térmico 3 e 4 é possível obter as réplicas. Com o CT3 a amostra apresentou uma cor preta, supostamente devido ao resíduo de carbono não eliminado durante o tratamento térmico. Por outro lado, com CT4 a peça apresentou a cor branca, indicando que, nas condições estabelecidas, esta condição de tratamento térmico é a mais adequada. Resultados semelhantes foram observados para as amostras impregnadas com a suspensão S4, onde um patamar de sinterização ainda mais elevado (CT5) foi utilizado para eliminar o possível carbono residual da amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 13 – Resultados dos tratamentos térmicos das TNAs impregnadas

		Tratamento térmico	Resultado Final	
			Calcinado	Sinterizado
Suspensão	S2	CT1	Fragmentou	-
		CT2	Frágil	Fragmentou
		CT3	Frágil	Réplica (preta)
		CT4	Frágil	Réplica (branca)
	S4	CT1	Fragmentou	-
		CT2	Frágil	Fragmentou
		CT3 e CT4	Frágil	Réplica (preta)
		CT5	Frágil	Réplica (laranja)

Nas FIG. 43 e 44 mostram-se as fotos das amostras sinterizadas. Observa-se que as peças mantiveram a forma da matriz orgânica (TNA), com poucos poros fechados e apresentaram adequada resistência mecânica para serem manipuladas manualmente.

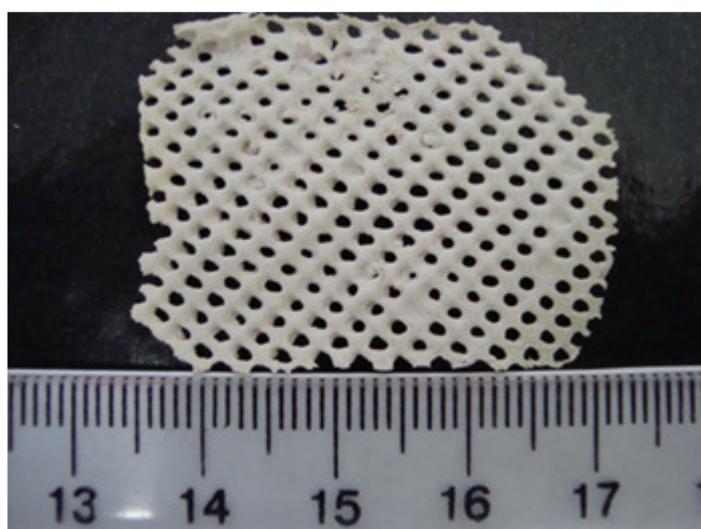


FIGURA 43 - Foto da cerâmica porosa de Y_2O_3 sinterizada a $1500^\circ C$ por 6h.

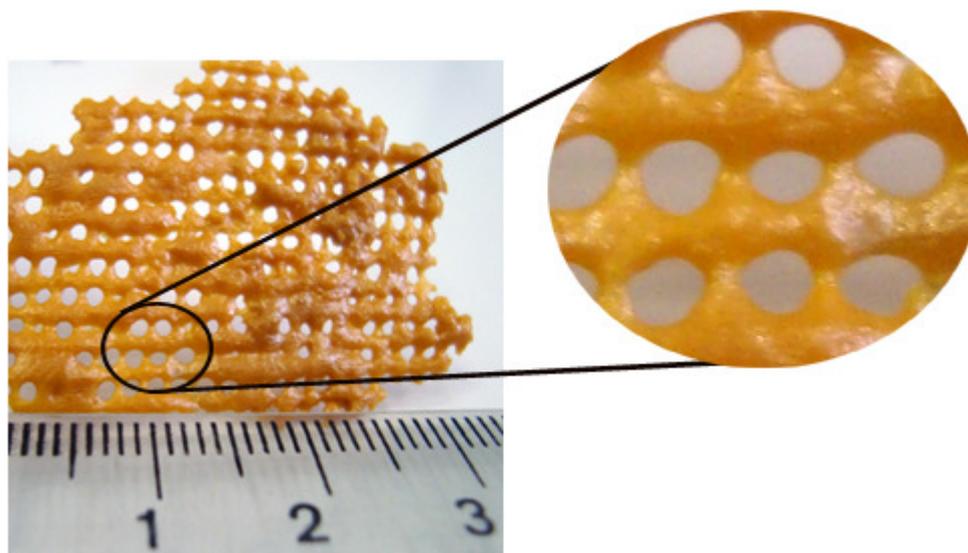


FIGURA 44 - Foto da cerâmica porosa de CtrY sinterizada a 1600°C por 15h.

Com base nos resultados obtidos do estudo reológico das suspensões de Y_2O_3 e CtrY e dos ensaios de conformação por réplica com as diferentes matrizes, na TAB. 14 é apresentado um resumo das etapas de processo desenvolvidas neste trabalho para a confecção das membranas porosas para queimadores de gás.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 14 – Etapas de processo desenvolvidas para a confecção de membranas porosas por réplica

Etapas de processo	Condições estabelecidas		
Calcinação dos pós de CtrY	Forno mufla (750°C/3h, em ar)		
Moagem	Moinho atritor (2400 rpm), álcool iso-propílico PA, esferas de ZrO ₂ (Ø=2mm), período de 3 horas.		
Caracterização dos pós		Y₂O₃	CtrY
	Densidade (g.cm⁻³)	4,84	6,03
	Ø_m (µm)	1,31	1,57
	BET (m².g⁻¹)	13,59	37,62
	F_{ag}	14,40	62,80
Comportamento reológico		Y₂O₃	CtrY
	PAA (%massa)	1,0	
	pH	10,0	
	Sólidos (%Vol)	30,0	25,0
	CMC (%massa)	0,5	
	Viscosidade (mPa.s) a 100s⁻¹	1,85x10 ⁵	560,0
	Tixotropia (Pa.s⁻¹)	6,33x10 ⁴	490,0
Conformação por réplica	Y₂O₃	CtrY	
	Suspensão S2	Suspensão S4	
	Matriz TNA		
Tratamento térmico	Y₂O₃	CtrY	
	CT4	CT5	

6 CONCLUSÕES

Membranas cerâmicas de ítria (Y_2O_3) e do concentrado de terras raras contendo ítria (CtrY) sinterizadas, para uso em queimadores a gás, podem ser obtidas por processamento coloidal, utilizando –se o método de réplica considerando-se as condições seguintes.

Suspensões aquosas à base de ítria (Y_2O_3) e do concentrado de terras raras contendo ítria (CtrY) são mais estáveis ($\zeta = 56$ mV) quando preparadas em pH 10 e adicionando -se 1% em massa (valor otimizado) do dispersante poliacrilato de amônio (PAA).

A concentração de 0,5% em massa (valor otimizado) do ligante carboximetilcelulose (CMC) mostrou-se eficiente na promoção de maior aderência da suspensão sobre a matriz de réplica, favorecendo também maior resistência ao manuseio da peça a verde.

Dentre os tratamentos térmicos definidos para a obtenção de membranas porosas, os adequados para a ítria (Y_2O_3) foram: 250°C/12h-350°C/6h-800°C/6h (calcinação) - 1500°C/6h (sinterização); para o concentrado de terras raras contendo ítria (CtrY) foram: 250°C/12h-350°C/6h -800°C/6h (calcinação) - 1500°C/15h (sinterização).

Todas as matrizes estudadas apresentaram possibilidades de serem impregnadas com as suspensões selecionadas de Y_2O_3 e CtrY. Para a fabricação de membranas porosas para queimadores de gás, a matriz de nylon demonstrou uma estrutura mais fina e homogênea de deposição, porém frágil. Contudo, a matriz de nylon-algodão (TNA), apresentou o melhor resultado como membrana quanto aos aspectos de maior quantidade de suspensão impregnada, melhor comportamento durante o ciclo de tratamento térmico estudado e melhor resistência ao manuseio.

Deste modo, o processo de conformação por réplica, utilizando-se a tela de nylon-algodão (TNA) como matriz, as suspensões aquosas otimizadas de ítria

(Y_2O_3) e do concentrado de terras raras contendo ítria (CtY), o tratamento térmico nas condições otimizadas, mostrou - se adequado para a fabricação de membranas porosas para queimadores de gás.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudos termocinéticos de acompanhamento de eliminação da matriz orgânica;
- Caracterização luminescente das membranas após sinterização;
- Otimização das condições de conformação e queima da matriz de nylon;
- Estudos de sinterização-retração das membranas conformadas;
- Ensaio de tempo de resistência em uso na queima de biogás;

8 ÍNDICE REMISSIVO**C**

Curvas de Fluxo, 7, 30

D

Dispersante, 5, 8, 10, 11, 40, 53, 54, 55, 70

E

Espuma de poliuretano, 8
Estabilidade, 5, 17, 19, 22, 23, 24, 35, 39, 53, 54, 55
Estabilização eletroestérica, 7, 26
Estabilização eletrostática, 7, 24
Estabilização estérica, 10, 24, 25, 26

I

Ítria, 5, 7, 12, 13, 14, 36, 40, 49, 53, 70

M

Moagem, 7, 10, 36, 37, 49, 50, 51, 52
Modelos reológicos, 7, 32

P

Potencial Zeta, 10, 21, 53, 54

Processamento, 13, 19, 22, 23, 34, 43, 49

R

Reologia, 7, 27
Réplica, 5, 7, 8, 9, 10, 34, 35, 41, 42, 43, 57, 58, 59, 61, 62, 64, 68, 69, 70

S

Suspensão, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 34, 35, 39, 53, 54, 55, 56, 58

T

Taxa de Cisalhamento, 7, 28
Telas de nylon, 8, 64
Telas mistas de nylon-algodão, 8, 65
Tensão de cisalhamento, 29, 30, 56, 57
Tixotropia, 58
Tratamento térmico, 8, 9, 42, 48, 61, 62, 64, 66, 70

V

Viscosidade, 22, 28, 31, 35, 54, 55, 56, 57

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VICKER, R. C. **International series of monographs on inorganic chemistry: The Chemistry of yttrium and scandium**. v.2. Pergamon Press, 1960.
2. ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras Raras**. Série Tecnologia Mineral. CETEM/CNPq, 1994.
3. VASCONCELOS, MARISTELA. **Aproveitamento de ítrio e lantânio de um carbonato de terras raras de baixo teor em cério, de um carbonato de ítrio e de um óxido de terras raras ítricas**. 2006. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 4 . Sumário Mineral: banco de dados preparado pelo Departamento de produção mineral.
Disponível em:
http://www.dnpm.gov.br/enportal/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=1653
Acesso em: 17.08.07.
5. Minerals: banco de dados criado por Alan Guisewite. In: Carnegie Mellon.
Disponível em:
<http://www.cs.cmu.edu/~adg/images/minerals/phos/xenotime_xtal_sm.jpg>
Acesso em: 12 ago. 2007.
6. Mineral pictures. Mineralogy Database.
Disponível em: <[http://webmineral.com/specimens/Gadolinite-\(Ce\).jpg](http://webmineral.com/specimens/Gadolinite-(Ce).jpg)>
Acesso em: 12 ago. 2007.
7. Mineral: banco de dados preparado por Albedo Kobayashi. In: Kobayashi Collection. Disponível em:
<<http://homepage1.nifty.com/albedo-kobayashi/fergusonite-2-m.jpg>>
acesso em: 12.08.07.
- 8 . ABDULLAH, M.; KHAIRURRIJAL.; WARIS, A.; SUTRISNO, W.; NURHASANAH, I.; VIOKTALAMO, A.S. An ultraviolet phosphor from submicrometer-sized particles of gadolinium doped yttrium oxide prepared by heating of precursors in a polymer solution. **Powder Technology**, v. 183, p. 297-303, 2008
9. BRITO. H. F. Materiais luminescentes à base de terras raras. In: Curso de Nanomateriais e Nanotecnologia, 1., 2008 **Anais eletrônicos**...São Paulo: Instituto de Química, Universidade de São Paulo - USP, 2008. 1 CD-ROM.
- 10 . Handbook of Optical Constants of Solids. Elsevier. p.1079-1096, 1997.
- 11 . PATON, M. G.; MASLEN, E. N. A refinement of the crystal structure of yttria. **Acta Crystallographica**, V. 19, 1965.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- 12 . Raukasa, M.; Konradb, A.; Mishraa, K.C. Luminescence in nano-size Y2O3:Ce. **Journal of Luminescence**, v. 122-123, 2007.
13. Mukherjee, S.; Sudarsan, V.; .Vatsa, R.K.; Tyagi, A.K .Luminescence studies on lanthanideions (Eu³⁺, Dy³⁺ and Tb³⁺) dopedYAG:Ce nano-phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 129, 2009.
- 14 . WEI, G.C. Transparent ceramics for lighting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, 2009.
- 15 . WANG, W.; WIDIYASTUTI, W.; OGI, T.; LENGGORO, I.W.; OKUYAMA, K. Correlations between Crystallite/Particle Size and Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors. **Chemistry of Materials**, v.19, p.1723-1730, 2007.
- 16 . Physicstoday.org
Disponível em:
<[http:// blogs.physicstoday.org/industry07/leds.jpg](http://blogs.physicstoday.org/industry07/leds.jpg)>
Acesso em: 12 jan. 2008.
- 17 . Hacknmod.com
Disponível em:
<[http:// hacknmod.com/wp-content/old/pics/2698-1 .jpg](http://hacknmod.com/wp-content/old/pics/2698-1.jpg)>
Acesso em: 12 jan. 2008.
- 18 . PlanetaNews.com
Disponível em:
<[http:// i.s8.com.br/images/tool/cover/img8/1571918.jpg](http://i.s8.com.br/images/tool/cover/img8/1571918.jpg)>
Acesso em: 12 jan. 2008.
- 19 . ShoppingMicro.com
Disponível em:
<[http:// www.shoppingmicro.com.br/.../W1942S.jpg](http://www.shoppingmicro.com.br/.../W1942S.jpg)>
Acesso em: 12 jan. 2008.
- 20 . MikaTech.com
Disponível em:
<[http:// www.mikatech.com.br/.../03/sgh-i310-celular.jpg](http://www.mikatech.com.br/.../03/sgh-i310-celular.jpg)>
Acesso em: 12 jan. 2008.
- 21 . REED, J.S. **Principles of Ceramics Processing**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- 22 . RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2.ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2003.
23. GRAHAME, D.C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. **Chemical Review**, v.3. p. 441-501,1947.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- 24 . BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemistry Society*, v. 60, p. 309 - 319, 1938.
25. PANDOLFELLI, V.C.; OLIVEIRA, I.R.; STUDART, A.R.; PILEGGI, R.G. *Dispersão e empacotamento de partículas. Princípios e aplicações em processamento cerâmico*. Fazenda Arte Editorial, 2000.
26. SHANE, M. J.; TALBOT, J. B.; SLUZKY, E.; HESSE, K.R. Zeta potential of phosphors. *Colloids and Surfaces*, v. 96, p.301-305, 1995.
27. ZENGA, Y.; ZIMMERMANN, A.; AILDINGER, F.; JIANG, D. Effect of organic additives on the zeta potential of PLZST and rheological properties of PLZST slurries. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, p. 2597–2604, 2008.
- 28 . SETZ, L.F.G. *Processamento coloidal de cromito de lantânio*. 2009. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
29. WASANA, D.; NIKOLOVA, A.; MOUDGIL, B. Colloidal dispersions: Structure, stability and geometric confinement. *Powder Technology*, v. 153, p. 135-141, 2005.
30. LEWIS, J.A. Colloidal Processing of Ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, v. 83, p. 2341-2359, 2000.
31. MONTANARO, L.; JORAND, Y.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. Ceramic foams by powder processing., v. 18, 1998.
32. APPIAGYEI, K.A., MESSING, G.L., DUMM, J. Q. Aqueous slip casting of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics. *Ceramics International*, v. 34, 2008.
- 33 . BOTELLA, R. M. *Reología de Suspensiones Cerámicas*. Biblioteca de Ciencias, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005.
- 34 . SIGMUND, W. N.; BELL, N.S.; BERGSTRÖM L. Novel Powder Processing Methods for Advanced Ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, v. 83, p. 1557-1574, 2000.
- 35 . LANGE, F. F. Shape forming of ceramic powders by manipulating the interparticle pair potential. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 3011-3020, 2001.
36. SCHRAMM, G. *A practical approach to rheology and rheometry*. Gebrüder HAAKE GmbH.
- 37 . HAPPER, C.A. *Handbook of ceramics, glasses and Diamonds*. McGraw – Hill, 2001.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- 38 . Lee, C.H.; Moturi, V.; Lee, Y. Thixotropic property in pharmaceutical formulations. ***Journal of Controlled Release***, v. 136, p. 88-98, 2009.
39. JOHNSON, S.; FRANKS, G.; SCALES, P.; BOGER, D.; HEALY, T. Surface chemistry–rheology relationships in concentrated mineral suspensions. ***International Journal of Mineral Processing***, v. 58, p. 267-304, 2000.
- 40 . WOOD, S.; HARRIS, A.T. Porous burners for lean-burn applications. ***Progress in energy and combustion science***, v. 34, p. 667-684, 2008.
- 41 . PU, X.; LIU, X.; QIU, F.; HUANG, L. Novel Method To Optimize the Structure of Reticulated Porous Ceramics. ***Journal of American Ceramic Society***, v. 87, p. 1392-1394, 2004.
- 42 . SILVA, A.C.; CASTANHO, S. R. H. M. ***Desenvolvimento de materiais cerâmicos porosos à base de zircônia parcialmente estabilizada***. 2005. Relatório de comunicação interna - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
43. Sundermann, E. and Viedt, J. ***Method of manufacturing Ceramic foam bodies***. U.S. no. 3 745 201, 10 jun. 1973.
44. WOOD, L. L., MESSINA, P. AND FRISCH, K. ***Method of preparing porous ceramic structures by firing a polyurethane foam that is impregnated with organic material***. U.S. no. 3 833 386, 3 set. 1974.
45. RICE, W. R. ***Ceramic Fabrication Technology***. Marcel Dekker, 2003.
46. CORDIER, A.; ROSSIGNOL, F.; LAURENT, C.; CHARTIER, T.; PEIGNEY, A. A new fast method for ceramic foam impregnation: *Application to the CCVD synthesis of carbon nanotubes*. ***Applied Catalysis A***, v.319, p.7-13, 2007.
47. SILVA, S.A.; BRUNELLI, D.D.; MELO, F.C.L.; THIM, G.P. Preparation of a reticulated ceramic using vegetal sponge as templating. ***Ceramics International***, v. 35, p. 1575-1579, 2009.
48. YAO, X.; TAN, S.; HUANG, Z.; JIANG, D. Effect of recoating slurry viscosity on the properties of reticulated porous silicon carbide ceramics. ***Ceramics international***, v. 32, p 137-142, 2006.
- 49 . STUART, A. R.; GONZENBACH, T.; TERVOORT. E.; GAUCKLER, L. J. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. ***Journal of American Ceramic Society***, v. 89, 2006.
50. WOYANSKY, S.; SCOTT, J. C. E.; MINNAER, W. P., Processing of porous ceramics. ***American Ceramic Society Bulletin***, v. 71, p.1674–1682, 1992.
51. BERNARD-GRANGER, G.; MONCHALIN, N.; GUIZARD, C. Sintering of ceramic powders: Determination of the densification and grain growth mechanisms

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

from the “grain size/relative density” trajectory. *Scripta Materialia*, v. 57, p. 137-140, 2007.

52 . HIGASHIWADA, T.; ASAOKA, H.; HAYASHI, H.; KISHIMOTO, A. Effect of additives on the pore evolution of zircônia based ceramic foams after sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 2217-222, 2007

53. GALASSI, C. Processing of porous ceramics: Piezoelectric materials. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, p. 2951-2958, 2006.

54. CASTANHO, S. R. H. M. *Procesamiento de Nitruro de Silício por técnicas de filtración coloidal*. 1996. Tese (Doutorado) em Ciências Químicas, Instituto de Cerâmica Y Vidrio, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid.

55. SCHNEIDER, SAMUEL J. *Engineered materials handbook, 4: Ceramics and glasses*. Ohio: ASM International., v.4. 1217 p, 1991.

56 . SPRYCHA, R.; AJBLONSKI, J.; MATIJEEVICI. Zeta potencial and surface charge of monodispersed colloidal yttrium (III) oxide and basic carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 149, p.561-568,1992.

57. JIN, L.; MAO, X.; WANG, S.; DONG, M. Optimization of the rheological properties of yttria suspensions. *Ceramics International*, v. 35, p.925-927, 2009.

58 . LEE, C.H.; MOTURI, E.; LEE, Y. Thixotropic property in pharmaceutical formulations. *Journal of Controlled Release*, v. 136, p. 88-98, 2009.

59 . OTSUBO, Y. Normal stress behavior of highly elastic suspensions. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 163, 1994.

60 . ZHANG, Y.; BINNER, J. Effect of dispersants on the rheology of aqueous silicon carbide suspensions. *Ceramics International*, v. 34, 2008.

61 . DULLAERTA, K.; MEWISB, J. Thixotropy: Build-up and breakdown curves during flow. *Journal of Rheology*, v. 49, p. 1213-1230, 2005.

62 . MEWIS, J.; WAGNER, N. J. Thixotropy. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 147-148, p. 214-227, 2009.