

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RUBENS LINCOLN SANTANA BLAZUTTI MARÇAL

**COMBINAÇÃO DE “FREEZE CASTING” E COLAGEM POR
BARBOTINA PARA PRODUÇÃO DE ALUMINA DENSA/POROSA**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Luis Henrique Leme Louro – Ph.D.

Rio de Janeiro

2014

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e do orientador.

620.11 Marçal, Rubens Lincoln Santana Blazutti.
M313C Combinação de “freeze casting” e colagem por barbotina para produção de alumina densa/porosa / Rubens Lincoln Santana Blazutti Marçal; orientado por Luis Henrique Leme Louro – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2014.

96 p.: il.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2014.

1. Ciência dos Materiais 2. Processamento Cerâmico 3. Alumina. I. Louro, Luis Henrique Leme. II. Título. III. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RUBENS LINCOLN SANTANA BLAZUTTI MARÇAL

**COMBINAÇÃO DE “FREEZE CASTING” E COLAGEM POR
BARBOTINA PARA PRODUÇÃO DE ALUMINA DENSA/POROSA**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Luis Henrique Leme Louro – Ph.D. do IME

Aprovada em 28 de Março de 2014 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Luis Henrique Leme Louro – Ph.D. do IME – Presidente

Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva – D.C. do IME

Prof. Eduardo de Sousa Lima – D.C. do IME

Prof. José Brant de Campos – D.C. da UERJ

Pesq. Antônio José Nascimento Dias – D.C. do INT

Rio de Janeiro

2014

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente à Deus, pela oportunidade concedida ao sair de casa e encontrar pessoas maravilhosas durante esta caminhada que é o doutorado.

Impossível não citar meu ídolo e exemplo de vida, pessoal e profissional, meu pai Geraldo Marçal. À minha mãe Maria Virgínia (*in memoriam*) e minha irmã Ana Vitória, por representarem e me mostrarem o que é ser uma família. À minha namorada Luine Celles e sua família, que está comigo, coincidentemente, desde o início desta etapa, dando-me força e vigor para não desistir. Aos meus familiares do interior de Minas Gerais, em especial ao primo Kahur Blazutti.

Ao professor e eterno orientador Luis Henrique, profissional ao qual possuo imenso respeito e admiração. Ao professor Marcelo Prado, por seu vasto conhecimento e dedicação à profissão o que torna-o exemplo. Ao orientador do doutorado sanduíche Marc André Meyers. Aos Doutores integrantes da Banca Examinadora, Antônio José Nascimento Dias, Eduardo de Sousa Lima e José Brant de Campos.

Aos servidores civis do IME, Irani, Joel, Leonardo, Hector, Martney e Anderson, profissionais que ajudaram demasiadamente na execução do projeto desta tese. Ao amigo, já aposentado, do IME Carlos Roberto.

Aos professores que tive contato no IME, aos que ministraram aula ou somente prestaram esclarecimentos nos corredores por meio informal.

Aos amigos e colegas, de estudos e de profissão Daniel Navarro, Daniel Fernandes, Felipe Perissé, Suzana Arleno, José Ricardo, Andrea Machado, Carlos Chagas, William Trindade, Alaelson Gomes, Ricardo Cabral, Felipe Nobre, Matheus Campolina, Rodrigo Braga, Rodrigo Amaral, Cilene Labre, Jouseberson Miguel, Ramon Botelho, Tiago Gianerinni.

Aos colegas que tive o prazer de conhecer durante o período nos EUA, Michael Porter, Eric Hahn, Andrew Marquez, Shiteng Zhao, Keyur Karandikar, Carlos Ruestes, Vincent Sherman, Katya Kritsuk, Steven Naleway, James Cahil, Tane Remington, Bin Wan, Everett Criss.

E a todos que, embora não tenham sido citados, sentiram-se orgulhosos com esta vitória, sintam-se abraçados.

“O conhecimento é como uma esfera dilatando-se no espaço, quanto maior seu tamanho, maior a área de contato com o desconhecido.”

BLAISE PASCAL

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	9
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	13
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Posicionamento do trabalho proposto	16
1.2 Objetivos	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Alumina	18
2.2 Processamento de cerâmicos porosos.....	20
2.2.1 Método da réplica	21
2.2.1.1 Artificial.....	22
2.2.1.2 Natural	24
2.2.2 Técnica de fase de sacrifício	27
2.2.3 Técnica de inserção gasosa	29
2.2.4 Extrusão.....	31
2.2.5 Prototipagem rápida.....	32
2.2.6 Resumo das técnicas de produção de cerâmicos porosos	33
2.3 Processamento por “ <i>Freeze Casting</i> ”	34
2.3.1 História.....	34
2.3.2 Princípios e mecanismos	36
2.3.3 Solventes	39
2.3.4 Vantagens do processamento via “ <i>freeze casting</i> ”	40
2.4 Soluções coloidais	41
2.4.1 Dupla camada iônica (“ <i>double layer</i> ”).....	42
2.4.2 Força entre partículas	44
2.4.2.1 Forças de van der Waals, eletrostáticas e estéricas	45

3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	Material de partida	47
3.1.1	Difração de raios X	47
3.1.2	Potencial zeta	47
3.2	Estudo proposto.....	48
3.2.1	Preparo das suspensões coloidais	50
3.2.2	Técnica de colagem por barbotina.....	51
3.2.3	Técnica de “freeze casting”	53
3.2.4	Liofilização	56
3.2.5	Sinterização	56
3.3	Caracterização dos cerâmicos obtidos	57
3.3.1	Densidade pelo método de Arquimedes.....	57
3.3.2	Ensaio de compressão	58
3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	Material de partida	59
4.1.1	Análise por difração de raios X.....	59
4.1.2	Potencial Zeta	60
4.2	Caracterização do cerâmico obtido	61
4.2.1	Densidade pelo método de Arquimedes.....	61
4.2.2	Resistência à compressão	64
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	68
4.2.3.1	Cerâmico poroso.....	68
4.2.3.2	Cobertura do cerâmico denso pelo cerâmico poroso	73
4.2.3.3	Crescimento do cerâmico poroso a partir do cerâmico denso.....	77
4.2.4	Análise visual dos cerâmicos obtidos	83
5	CONCLUSÃO	87
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
7	REFERÊNCIAS	89

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1	Ilustração esquemática dos íons de oxigênio ao redor do íon de alumínio (McCOLM, 1983).	19
FIG. 2.2	Ilustração esquemática do método de réplica usado na fabricação de cerâmicos porosos (adaptado de STUDART, 2006)	22
FIG. 2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de cerâmicos obtidos pelo método de réplica por matriz artificial. (a) nitrato de silício reticulado (PU, 2004). (b) detalhe de um defeito típico neste processamento (TULLIANI, 1999).....	24
FIG. 2.4	Cerâmico obtido por infiltração de Si à 1600 °C por 4h. Corte transversal (a) e (b). Corte longitudinal (c) e (d) (VOGLI, 2002).	26
FIG. 2.5	Ilustração esquemática da técnica de fase de sacrifício utilizada para fabricação de cerâmicos porosos (adaptado de STUDART, 2006).....	27
FIG. 2.6	Exemplos da estrutura celular obtida pela técnica de fase de sacrifício: (a) células fechadas de SiC compactado (KIM, 2004); TiO ₂ poroso obtido por suspensão coloidal (SAKKA, 2005).	28
FIG. 2.7	Ilustração da técnica de inserção gasosa (adaptado STUDART, 2006). ..	29
FIG. 2.8	Macroestrutura de alumina produzida por inserção gasosa utilizando surfactante de cadeia longa: (a) aniônico e (b) catiônico (BARG, 2008)..	30
FIG. 2.9	Cerâmico poroso obtido através de inserção gasosa (a) seção transversal e (b) e (c) microestrutura da suspensão gelificada antes da sinterização (GONZENBACH, 2007).	31
FIG. 2.10	Cerâmicos porosos: (A) extrudado, (B) alumina sinterizada a 1600°C, (C) composto Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -TiO ₂ sinterizado a 1600°C (ANEZIRIS, 2007).	32
FIG. 2.11	Micrografia óptica de rede de HA feita por extrusão de forma livre (YANG, 2006).....	33
FIG. 2.12	Etapas do "freeze casting": a) preparo da suspensão b) congelamento c) sublimação d) sinterização (adaptado de DEVILLE, 2006).	36
FIG. 2.13	Diagrama esquemático do princípio do "freeze casting" (adaptado de DEVILLE, 2006).....	38

FIG. 2.14	Água utilizada como solvente: a) estrutura dos cristais de gelo; b) anisotropia no crescimento de cristais de gelo (adaptado de DEVILLE, 2008).....	39
FIG. 2.15	Canfeno utilizado como solvente: a) dendritas de canfeno; b) alumina porosa após remoção do canfeno (ARAKI, 2005).	40
FIG. 2.16	Comparação da resistência à compressão para hidroxiapatita obtida por diferentes técnicas de processamento (adaptado de DEVILLE, 2006; RAMAY, 2003; LIU, 1997; DEL REALA, 2002; CHU, 2002).....	41
FIG. 2.17	Ilustração da dupla camada iônica: A) carga da superfície; B) camada Stern; C) camada difusa (adaptado de WEISE, 1985; BESRA, 2007).....	43
FIG. 2.18	Ilustração do ponto isoelétrico e da estabilidade da suspensão (adaptado de KIRBY, 2004).....	44
FIG. 3.1	Etapas utilizadas para produção de corpos cerâmicos com dupla camada de densificação.....	49
FIG. 3.2	Moldes de gesso bipartidos utilizados.	51
FIG. 3.3	Peças recém retiradas dos moldes de gesso.....	51
FIG. 3.4	Detalhe da camada cerâmica formada por capilaridade.....	52
FIG. 3.5	Equipamento de "freeze casting" da UCSD com uma única amostra.....	54
FIG. 3.6	Equipamento de "freeze casting" montado no IME.....	54
FIG. 3.7	Dispositivo acoplado para aumentar o número de amostras.....	55
FIG. 3.8	Vista superior do dispositivo acoplado em funcionamento.....	55
FIG. 3.9	Gráfico com as temperaturas utilizadas para sinterização.....	57
FIG. 4.1	Difratograma do pó de partida.....	59
FIG. 4.2	Gráfico potencial zeta vs pH.....	60
FIG. 4.3	Gráfico densidade versus temperatura do tratamento térmico.....	61
FIG. 4.4	Gráfico de barras comparando as densificações dos cerâmicos obtidos.....	63
FIG. 4.5	Curvas tensão vs deformação dos grupos A e B.....	64
FIG. 4.6	Curvas tensão vs deformação dos grupos C e D.....	65
FIG. 4.7	Gráfico tensão média para cada categoria de temperatura.....	66
FIG. 4.8	Vista superior do cerâmico poroso.....	69
FIG. 4.9	Perspectiva de crescimento dos cristais de gelo.....	70
FIG. 4.10	Paredes cerâmicas unidas pelas pontes cerâmicas.....	71
FIG. 4.11	Medições realizadas nas paredes e nos poros.....	72

FIG. 4.12 Crescimento longitudinal das paredes cerâmicas.	73
FIG. 4.13 Cerâmico utilizado como molde.....	74
FIG. 4.14 Fina camada cerâmica depositada por capilaridade.	75
FIG. 4.15 Possível crescimento poroso dentro de poro pré-existente.....	76
FIG. 4.16 Ilha de crescimento lamelar.	78
FIG. 4.17 Crescimento lamelar aumento de 350 vezes.	79
FIG. 4.18 Crescimento lamelar aumento de 655 vezes.	80
FIG. 4.19 Crescimento bem sucedido do cerâmico poroso.....	81
FIG. 4.20 Crescimento bem sucedido do cerâmico poroso.....	82
FIG. 4.21 Micrografia ilustrando as microrregiões citadas e analisadas.	83
FIG. 4.22 Cerâmicos produzidos com adesão na interface.....	84
FIG. 4.23 Cerâmico poroso e sua adesão ao cerâmico denso, para tubos pré-sinterizados a 1000° C.....	85
FIG. 4.24 Vista lateral do compósito mostrando o cerâmico poroso aderido ao cerâmico denso.	86

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1 Propriedades da γ -alumina sinterizada (CLAUSSEN, 1976).....	19
TAB. 2.2 Exemplos encontrados na literatura envolvendo o método da réplica associado com matriz artificial	23
TAB. 2.3 Exemplos encontrados na literatura para o método de réplica com matriz artificial.....	25
TAB. 2.4 Materiais de sacrifício encontrados na literatura (LI, 2002; KIM, 2005; LIU, 1997; LOPES, 1996; WANG, 2001; THIJS, 2003; WANG, 2004; KATSUKI, 1992; ZHANG, 2001; WANG, 2005; FUKASAWA, 2001; FUKASAWA, 2001; ARAKI, 2005; IMHOF, 1997; IMHOF, 1999).....	28
TAB. 2.5 Resumo das técnicas para produção de cerâmicos porosos.....	34
TAB. 4.1 Dados estatísticos dos ensaios de compressão nos tubos preenchidos. ..	65
TAB. 4.2 Dados estatísticos dos ensaios de compressão nos cerâmicos porosos...	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

- IME – Instituto Militar de Engenharia
- CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
- INT – Instituto Nacional de Tecnologia
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- NBR – Norma Brasileira Regulamentadora
- HA – Hidroxiapatita
- DRX – Difração de raios-X
- FEG – Field Emission Gun
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura

SÍMBOLOS

- E – Módulo de elasticidade
- σ – Limite de resistência à compressão
- ρ – Densidade
- μm – Micrometro
- nm – Nanômetro
- m_s – Massa seca
- m_i – Massa imersa
- m_u – Massa úmida

RESUMO

Há muitos anos materiais cerâmicos são processados a partir de suspensões coloidais. As técnicas de conformação cerâmica de colagem por barbotina e “*freeze casting*” servem como exemplos. O objetivo do trabalho foi perseguir uma condição ótima combinando estas duas técnicas de conformação para obter um compósito cerâmico com porosidade diferenciada e controlada. Medidas de densidade pelo método de Arquimedes, ensaio de resistência à compressão e microscopia eletrônica de varredura foram as técnicas utilizadas para caracterizar o compósito obtido. Este trabalho mostrou ser possível obter um compósito cerâmico oriundo de um mesmo material, alumina, que apresentou propriedades diferenciadas daquelas comumente encontradas, pelos materiais individualmente processados.

ABSTRACT

Since many years, ceramic materials have been processed from colloidal suspensions. Ceramic forming techniques named slip casting and freeze casting can be used as examples. The aim of this research was to pursue an optimum condition combining both techniques to obtain a ceramic material with differentiated and controlled porosity. The formed samples were sintered to give them mechanical strength. The sintered samples yielded a composite ceramic from alumina. It was characterized by performing density measurements using Archimedes method. Measuring the compressive strength assessed the mechanical properties of the samples. Their microstructures were investigated throughout scanning electron microscope. It was found that is possible to obtain a ceramic composite derived from the same material, alumina, with different properties from those commonly found.

1 INTRODUÇÃO

1.1 POSICIONAMENTO DO TRABALHO PROPOSTO

Materiais cerâmicos vem sendo produzidos há milhares de anos a partir de suspensões coloidais. Dentre as técnicas já consagradas e utilizadas há muitos anos, tem-se a colagem por barbotina que utiliza tais suspensões. Contudo, técnicas mais recentes surgiram, que também utilizam tais suspensões, buscam produzir cerâmicas avançadas possuidoras de propriedades diferenciadas.

A colagem por barbotina possibilita a criação de um material cerâmico com geometrias complexas. A técnica de “*freeze casting*”, possibilita a produção de materiais cerâmicos com porosidade controlada, atuando nas variáveis do processo, como por exemplo, a carga sólida utilizada na suspensão. As duas técnicas citadas possuem em comum o fato de utilizarem suspensões cerâmicas, embora outras semelhanças possam existir. O processamento e princípio de funcionamento das técnicas individuais são completamente distintos.

O propósito desta tese foi o de combinar estas duas técnicas, que embora diferentes, tragam uma nova contribuição na pesquisa de um material cerâmico (compósito), explorando os benefícios de cada uma delas. O princípio utilizado foi o de integrar duas técnicas diferentes de conformação cerâmica para produzir materiais compósitos onde, cada material utilizado agrega sua contribuição para as propriedades finais do compósito obtido.

1.2 OBJETIVOS

É importante delinear objetivos que irão guiar as etapas de produção do trabalho. Nesta tese, foram perseguidos os seguintes objetivos:

- Implantar no laboratório de materiais cerâmicos do IME a técnica de conformação cerâmica por “*freeze casting*”, introduzindo modificações;
- Combinar as técnicas de colagem por barbotina e “*freeze casting*” para obter um cerâmico com dupla camada de densificação denso/poroso;
- Obter um material compósito com propriedades diferenciadas daquelas encontradas nos cerâmicos denso e poroso separados;
- Determinar as propriedades físicas e mecânicas do material composto obtido;
- Analisar macro e microscopicamente a interface criada entre o cerâmico denso e o poroso;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ALUMINA

A alumina (Al_2O_3) é, dentre os materiais cerâmicos avançados, a mais difundida e estudada. Pode ser encontrada como monocristal na forma de safira ou rubi, ou policristalina com estrutura hexagonal. (McCOLM, 1983).

O processo Bayer é a principal técnica utilizada na indústria para a síntese de α -alumina. A bauxita, naturalmente contaminada com outros óxidos, é utilizada como material de partida. Esta etapa envolve preparação de matéria prima, precipitação e calcinação. Praticamente todo pó de alumina é preparado utilizando esta técnica. (MOULSON, 2008)

Entre as fases do óxido de alumínio, a α -alumina (hexagonal) é aquela termodinamicamente mais estável. Por exemplo, γ -alumina (cúbica) se converterá em α -alumina em temperaturas acima de 1000 °C. A fase γ -alumina possui estrutura hexagonal e duas moléculas de alumina por unidade como mostrado esquematicamente na FIG. 2.1. Três oxigênios formam um triângulo equilátero com átomos de alumínio acima e abaixo do centro do triângulo. Um triângulo posiciona-se em cada vértice, enquanto outro triângulo posiciona-se no centro.

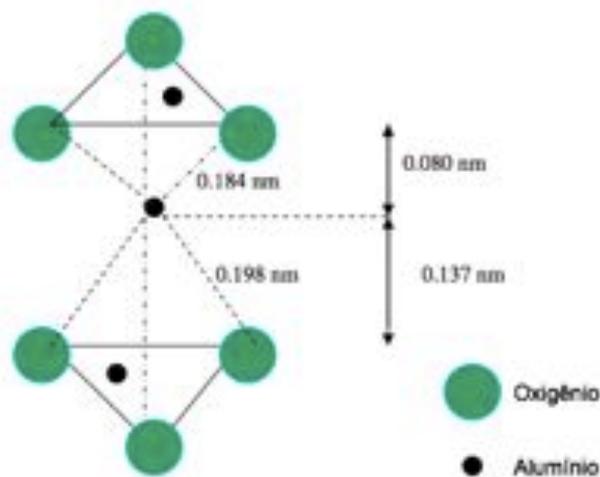


FIG. 2.1 Ilustração esquemática dos íons de oxigênio ao redor do íon de alumínio (McCOLM, 1983).

A TAB. 2.1 mostra valores de algumas propriedades da α -alumina com pureza superior a 99,5%, densidade acima de 98% da densidade teórica e tamanho de grão de 5 μm .

TAB. 2.1 Propriedades da γ -alumina sinterizada (CLAUSSEN, 1976)

Propriedade	Temperatura $^{\circ}\text{C}$					
	20	500	1000	1200	1400	1500
Densidade (g/cm^3)	3,984	3,943	3,891	3,868	3,845	3,834
Resistência à Compressão (GPa)	3,0	1,6	0,7	0,4	0,3	0,28
Resistência à Flexão (MPa)	380	375	345	300	210	130

A abundância relativa e o baixo custo são vantagens adicionais que justificam o uso comercial extensivo do óxido de alumínio. A alumina compartilha, com outros cerâmicos avançados, propriedades especiais como a baixa perda de resistência mecânica a altas temperaturas. A alumina também pode ser amplamente utilizada devido às suas características tais como boas propriedades dielétricas, alta resistência mecânica e alta condutibilidade térmica. Janelas de micro ondas, ferramentas de corte e isolamento da vela de ignição, são algumas de suas vastas

aplicações. Além disso, α -alumina de alta pureza (>99,5%) de densidade elevada foi o primeiro material biocerâmico clinicamente utilizado (HENCH, 1998).

2.2 PROCESSAMENTO DE CERÂMICOS POROSOS

Materiais cerâmicos contendo porosidade controlada exibem propriedades especiais que não podem ser encontradas em cerâmicos densos. Portanto, receberam grande atenção, tornando-se assim um novo grupo de materiais com uma ampla aplicação técnica (SEPULVEDA, 1999).

Poros são tradicionalmente evitados em cerâmicos porque eles contribuem para a fratura devido a sua natureza frágil e pelo fato de se comportarem como concentradores de tensão na presença de carga aplicada (STUDART, 2006). Contudo, devido às características especiais dos cerâmicos porosos como elevada inércia térmica e excelente estabilidade química, cerâmicas porosas tem sido implementadas na indústria desde a década de 1930, e a partir daí uma elevada demanda sobre estes produtos foi gerada (COLOMBO, 2006).

Como anteriormente citado, o grande atrativo de cerâmicos porosos são a combinação de propriedades como baixa condutividade térmica, baixa constante dielétrica, baixa densidade, alta resistência ao choque térmico, alta resistência ao desgaste, alta estabilidade química, fazendo com que esses materiais sejam indispensáveis em variadas aplicações em engenharia (COLOMBO, 2006). Tais aplicações para cerâmicos porosos (GUZMAN, 2003), estão descritas abaixo:

- Isolante térmico para construções e máquinas térmicas;
- Isolante térmico para aeronaves, especialmente naves espaciais;
- Meio filtrante de líquidos, gases quentes, metais ou ligas líquidas;
- Catalisador utilizado em vários processos químicos, especialmente onde alta temperatura é empregado;
- Membranas para separação e purificação de gases e líquidos; e
- Arcabouços artificiais para regeneração de tecido ósseo.

Dentre os métodos de produção de cerâmicos porosos, o mais direto é a sinterização parcial de pós cerâmicos compactados, que formam poros através de

reação no estado sólido. Porém, cerâmicos obtidos por esta rota limitam-se a porosidades máximas de 60% da densidade teórica (STUDART, 2006; SHAN, 2005).

Portanto, novas técnicas de fabricação de cerâmicas porosas com microestrutura de poros melhor controlada foram estabelecidas, satisfazendo assim demandas exigidas em aplicações diversas.

Diversas técnicas estão descritas na literatura, porém, as cinco principais são:

- Método de réplica;
 - Artificial;
 - Natural;
- Técnica de fase de sacrifício;
- Técnica de inserção gasosa;
- Extrusão; e
- Prototipagem rápida.

Embora estas técnicas sejam as principais para produção de cerâmicos porosos, a técnica tema deste trabalho que é moldagem por congelamento (“Freeze Casting”), apresenta características especiais, que serão abordadas em um subcapítulo mais adiante neste trabalho.

2.2.1 MÉTODO DA RÉPLICA

O método da réplica consiste na impregnação de uma matriz porosa orgânica com o material cerâmico na forma de uma suspensão, seguido por um tratamento térmico. Este é responsável pela secagem e evaporação da matriz orgânica (por exemplo esponja) bem como pela sinterização do cerâmico. Forma-se assim, um corpo cerâmico com poros que apresentam uma morfologia similar à da matriz. Esta foi a primeira técnica introduzida para a criação de corpos cerâmicos porosos (SCHWARTZWALDER, 1963). A FIG. 2.2 ilustra esquematicamente o processo.



FIG. 2.2 Ilustração esquemática do método de réplica usado na fabricação de cerâmicos porosos (adaptado de STUDART, 2006)

O método de réplica pode ser dividido, ainda, em dois diferentes grupos de acordo com o tipo de matriz utilizado. Estes dois grupos são definidos como artificial, onde a matriz é sintética, e natural, quando a matriz é proveniente de uma estrutura orgânica natural.

2.2.1.1 ARTIFICIAL

Os pesquisadores Schwartzwalder e Somers (1963) foram precursores na utilização de esponjas poliméricas para produzir cerâmicos porosos. Esta abordagem abriu novos horizontes para a pesquisa voltada para a obtenção de materiais cerâmicos porosos. A partir daí, o método de réplica tornou-se um dos mais populares para a produção de cerâmicos porosos, e ainda hoje, é uma das técnicas mais utilizadas pela indústria.

Nesta técnica, uma esponja polimérica com alta porosidade é imersa em uma suspensão cerâmica, em um tempo suficiente para que todos os poros da esponja fiquem completamente impregnados pela suspensão. A suspensão em excesso é retirada, deixando assim a formação de um recobrimento cerâmico em toda a estrutura da matriz. Neste estágio, é necessário que a suspensão esteja bastante fluida. Aditivos podem ser adicionados para diminuir a viscosidade bem como para garantir resistência mecânica ao corpo verde. A etapa seguinte consiste em evaporar a esponja matriz, mediante um tratamento térmico. Durante o tratamento térmico e após a evaporação da esponja e dos aditivos orgânicos, o corpo cerâmico

está pronto para ser submetido à sinterização para adquirir resistência mecânica. Inúmeros trabalhos tem sido relatados na literatura utilizando esta técnica. A TAB. 2.2 lista alguns exemplos destes trabalhos.

TAB. 2.2 Exemplos encontrados na literatura envolvendo o método da réplica associado com matriz artificial

Material Cerâmico	Material da Matriz Polimérica	Temperatura de Sinterização (°C)	Autor
Alumina	Poliuretano	400/1600	PAIVA, 1999
Mulita	Poliuretano	300/1550	TULLIANI, 1999
SiC & SiC-Si ₃ N ₄	Poliuretano	900	NANGERJO, 2000
SiC-TiC	Poliuretano	900/1100~1600	NANGERJO, 2001
SiC-Si ₃ N ₄	Poliuretano	900/1100~1600	NANGERJO, 2000
SiC	Poliuretano	900/1100~1300	BAO, 2000
Mulita	Poliuretano	550/1600	RONCARI, 2000
Hidroxiapatita	Poliuretano	600/1350	RAMAY, 2003
SiC	Poliuretano	500/2120	MOUAZER, 2005

Simplicidade e flexibilidade são as duas maiores vantagens desta técnica, pois ela pode ser aplicada a qualquer material cerâmico que possa ser disperso em uma suspensão. Além de possuir porosidade aberta em torno de 40 a 95% e apresentar arquiteturas reticuladas, tem-se poros interconectados com dimensões variando entre 200 µm e 3 mm, conforme mostrado na FIG. 2.3 (a). Contudo, defeitos podem ocorrer ao utilizar esta técnica. A FIG. 2.3 (b) ilustra tais defeitos na forma de vazios dentro da estrutura. Outros defeitos como trincas nas paredes cerâmicas também podem surgir. A origem desses defeitos está associada à queima da matriz e à diferença de coeficiente de expansão entre o cerâmico e o polímero. A ocorrência desses tipos de defeito alteram significativamente as propriedades mecânicas dos cerâmicos porosos, e por isso devem ser minimizados.

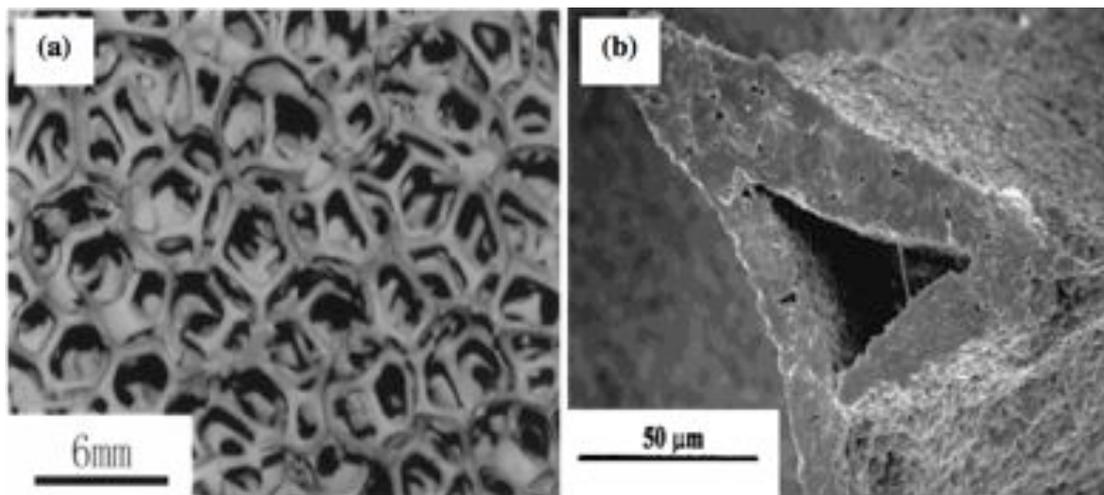


FIG. 2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de cerâmicos obtidos pelo método de réplica por matriz artificial. (a) nitrato de silício reticulado (PU, 2004). (b) detalhe de um defeito típico neste processamento (TULLIANI, 1999).

Diversas tentativas tem sido relatadas para diminuir esta desvantagem. Uma delas é adicionar aditivos que aumentem a molhabilidade da suspensão cerâmica na matriz esponjosa polimérica (LUYTEN, 2005). Outros exemplos são utilizar precursores poliméricos nas soluções (NANGERJO, 2000), bem como introduzir fibras durante o processo (SCHWARTZWALDER, 1963). Por outro lado, as técnicas citadas para eliminação de defeitos elevam o custo total de produção por meio deste processo.

2.2.1.2 NATURAL

Como alternativa para as matrizes sintéticas, existe o método de réplica utilizando matrizes naturais. As estruturas de poros encontrada na natureza possui grande interesse, por possuírem microestrutura complexa, difícil de se reproduzir em laboratório.

As primeiras matrizes naturais utilizadas foram os corais. Em 1972, White produziu vários materiais cerâmicos porosos utilizando corais. Nessa pesquisa, parafina líquida foi utilizada para reproduzir o negativo da estrutura porosa originária do coral. Com uma lavagem ácida, o mineral (CaCO_3), presente no coral, foi

removido e, desta forma, produziu-se uma cópia em alumina da estrutura de um coral.

Outro material natural utilizado é a madeira, pois, ela possui natureza anisotrópica, apresenta morfologia de poros com boa resistência mecânica, mesmo a baixas densificações, alta rigidez, elasticidade e tolerância ao dano (SIEBER, 2000). A estrutura única encontrada na madeira não pode ser facilmente obtida através dos processos convencionais conhecidos.

Os tipos de madeira encontrados para esta aplicação são as Coníferas e as Decíduas ou Caducifólias. As Coníferas possuem estrutura homogênea e são compostas por traqueídeos, que são células longas, delgadas e cônicas nas extremidades. Já as Caducifólias são menos homogêneas, seus traqueídeos formam longos tubos com alguns centímetros (SIEBER, 2000). A TAB. 2.3 mostra alguns trabalhos encontrados na literatura, que utilizaram o método de réplica baseado em matriz natural.

TAB. 2.3 Exemplos encontrados na literatura para o método de réplica com matriz artificial

Matriz Natural	Material Cerâmico	Autor
Coral	Al ₂ O ₃	WHITE, 1972
	HA	BEN-NISSAN, 2002
Madeira	SiC	FERIA, 2002
	SiC	VOGLI, 2002
	Zeólitas	DONG, 2002
	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂	CAO, 2004
	SiC	ZAMPIERI, 2005
	SiC, ZrC, TiC	RAMBO, 2004
	Al ₂ O ₃	RAMBO, 2004

Para utilizar este método, é necessário que a madeira sofra um tratamento térmico antes, entre 600~1800 °C, sob atmosfera inerte, para que seja obtida uma estrutura celular carbônica. Após esta etapa, uma suspensão cerâmica é infiltrada (VOGLI, 2002). A arquitetura final porosa reproduzirá uma réplica da madeira

utilizada. Portanto, o tamanho médio de poro, a morfologia, e a porosidade serão os mesmos do modelo existente na madeira utilizada.

A maior vantagem em utilizar este método é explorar a natureza anisotrópica da madeira. Desta forma, tem-se como benefício atender a aplicações onde se exige orientação dos poros. As FIG. 2.4 (a), (b) e (c) mostram casos típicos da natureza anisotrópica. Por outro lado, e em concordância com o método artificial, vazios ou poros podem ser formados nas paredes cerâmicas, diminuindo, assim, a resistência mecânica do corpo obtido (FIG. 2.4 (d)).

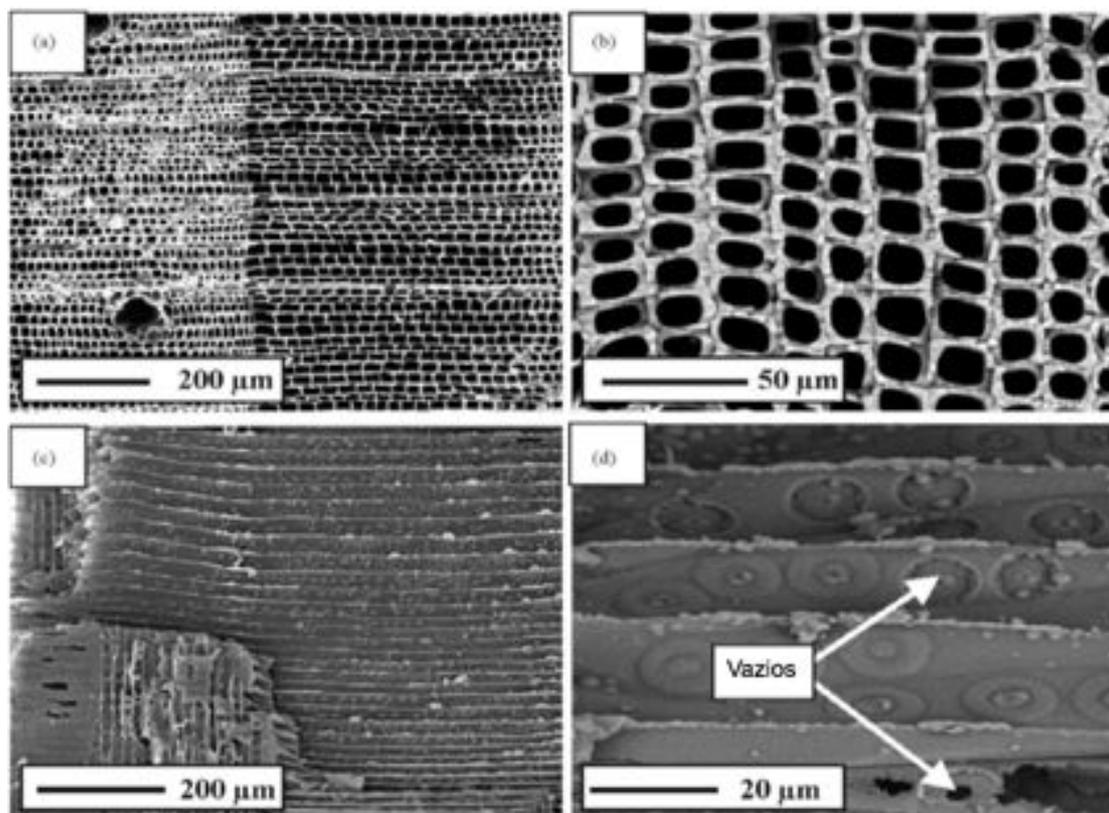


FIG. 2.4 Cerâmico obtido por infiltração de SiC à 1600 °C por 4h. Corte transversal (a) e (b). Corte longitudinal (c) e (d) (VOGLI, 2002).

Outra desvantagem que pode ser citada se refere à alta temperatura e ao longo tempo consumido para obter a matriz carbônica. Isto torna esta aplicação restrita e muito específica.

2.2.2 TÉCNICA DE FASE DE SACRIFÍCIO

A técnica de fase de sacrifício constitui outro método alternativo bastante utilizado para produzir corpos cerâmicos porosos. Ela consiste na preparação de uma mistura cerâmica bifásica, na qual a segunda fase é a fase de sacrifício. Inicialmente, promove-se uma boa dispersão da fase de sacrifício no precursor cerâmico. Nesta fase, uma correta homogeneização é essencial para o sucesso deste processo, uma vez que esta definirá a morfologia e a distribuição final dos poros. Posteriormente, a fase sacrifício é removida por pirólise ou por outro método de evaporação ou sublimação, obtendo-se assim uma estrutura celular pronta para ser sinterizada. A estrutura final dos poros é uma réplica negativa da fase sacrifício inicial. A FIG. 2.5 ilustra o princípio da técnica (STUDART, 2006).

Existem duas formas de preparação da mistura bifásica cerâmica: compactação de pós e preparação de suspensão coloidal, seguida por processamentos cerâmicos como colagem por barbotina, colagem em fita, colagem direta, além de outras técnicas (COLOMBO, 2004; LIU, 1998; BOARO, 2003; DHARA, 2003).

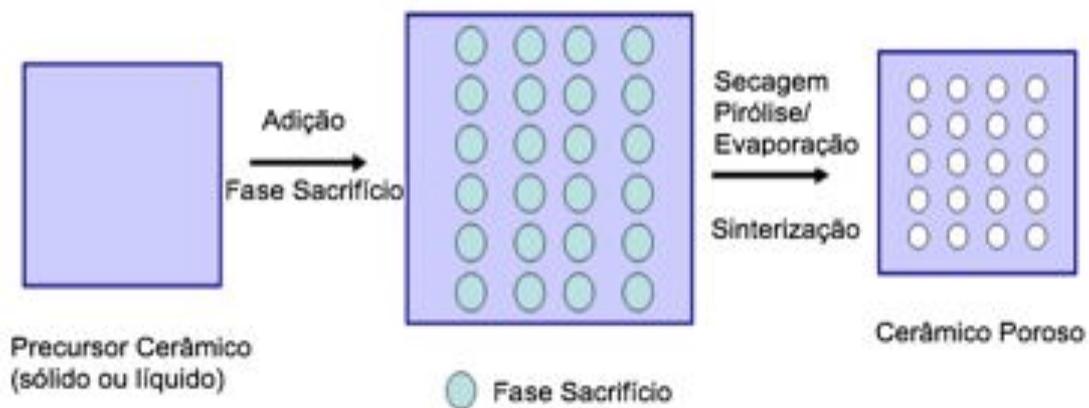


FIG. 2.5 Ilustração esquemática da técnica de fase de sacrifício utilizada para fabricação de cerâmicos porosos (adaptado de STUDART, 2006).

Grande número de trabalhos já foram relatados na literatura, a TAB. 2.4 cita alguns exemplos.

TAB. 2.4 Materiais de sacrifício encontrados na literatura (LI, 2002; KIM, 2005; LIU, 1997; LOPES, 1996; WANG, 2001; THIJIS, 2003; WANG, 2004; KATSUKI, 1992; ZHANG, 2001; WANG, 2005; FUKASAWA, 2001; FUKASAWA, 2001; ARAKI, 2005; IMHOF, 1997; IMHOF, 1999)

Artificial ou Natural	Materiais de Sacrifício
Artificial	PMMA; PVB; PVC; PS; Nylon
Natural	Alginato; Celulose; Dextrina; Parafina; Água; Óleo

A técnica de fase de sacrifício é bastante flexível, permitindo a produção de cerâmicos com estruturas porosas de várias composições. Comparado ao método de réplica, uma das vantagens da técnica de fase de sacrifício é a possibilidade de modificar o tamanho e a morfologia dos poros de forma simples, mudando apenas a escolha do material de sacrifício. A FIG. 2.6 ilustra micrografias de trabalhos que utilizaram a técnica da fase de sacrifício.

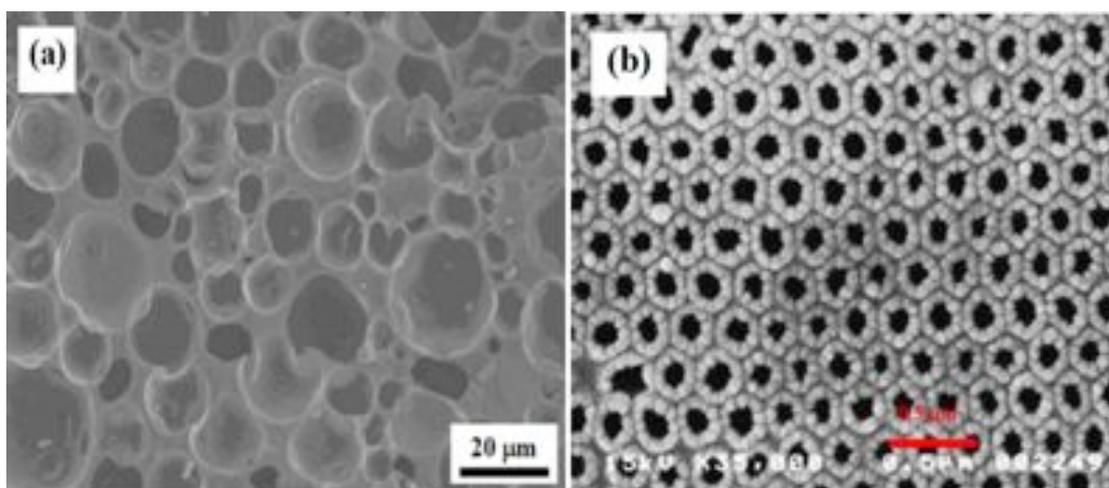


FIG. 2.6 Exemplos da estrutura celular obtida pela técnica de fase de sacrifício: (a) células fechadas de SiC compactado (KIM, 2004); TiO₂ poroso obtido por suspensão coloidal (SAKKA, 2005).

Entretanto, a introdução de grandes quantidades de polímero pode ser uma desvantagem desta técnica. Primeiramente, por consumir muito tempo para a queima e, em seguida, por gerar grande volume de gases durante o processo, que podem causar danos ao meio ambiente. Este problema pode ser resolvido trocando o material de sacrifício por água ou óleo. A alternativa de utilizar água nesta técnica

denomina-se “Freeze Casting” ou Moldagem por Congelamento, técnica esta que será detalhada em um capítulo à parte.

2.2.3 TÉCNICA DE INSERÇÃO GASOSA

A técnica de inserção gasosa produz um corpo cerâmico poroso, formado a partir da incorporação de gases na suspensão precursora. Após a adição de gás, forma-se espumas cerâmicas, que então são sinterizadas para que adquiriram resistência mecânica. O princípio básico de funcionamento está ilustrado na FIG. 2.7.

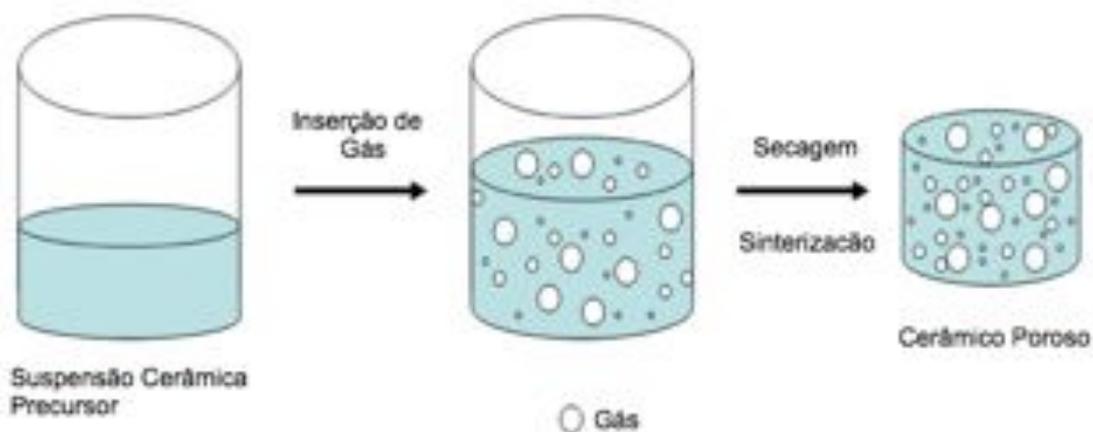


FIG. 2.7 Ilustração da técnica de inserção gasosa (adaptado STUDART, 2006).

A porosidade final do corpo cerâmico é determinada pela quantidade de gás inserido na suspensão. Entretanto, o tamanho do poro e sua morfologia são determinados pelas características da suspensão como viscosidade e estabilidade. Sistemas instáveis fazem com que a suspensão migre para uma condição mínima de energia livre, o que leva ao coalescimento dos poros (STUDART, 2006).

Existem dois métodos de obtenção de cerâmicos porosos por esta técnica. Um deles utiliza surfactantes: moléculas anfífilas com longa cadeia, e biomoléculas como lipídeos e proteínas. Moléculas anfífilas adsorvem na superfície das bolhas gasosas diminuindo a energia da interface gás/meio, evitando assim, o coalescimento. Porém, devido à baixa energia de adsorção, tais moléculas de

cadeia longa não conseguem estabilizar a suspensão por longos períodos. Por exemplo, moléculas anfifílicas estabilizam a suspensão durante minutos, já as biomoléculas aumentam este tempo para algumas horas (BINKS, 2002; COLOMBO, 1999; SEPULVEDA, 1999; GOZENBACH, 2007; DU, 2003). A FIG. 2.8 mostra um cerâmico poroso obtido com surfactantes de cadeia longa.

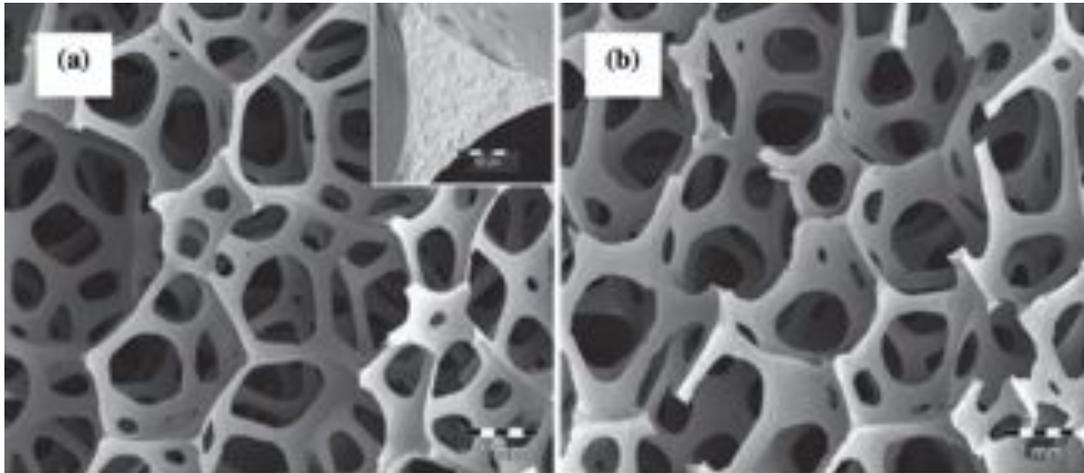


FIG. 2.8 Macroestrutura de alumina produzida por inserção gasosa utilizando surfactante de cadeia longa: (a) aniônico e (b) catiônico (BARG, 2008).

Outro método utilizado para estabilizar a suspensão consiste em funcionalizar as partículas cerâmicas, que modifica a química superficial das partículas cerâmicas. Nesta técnica, a molhabilidade das partículas e a adsorção de moléculas anfifílicas de cadeia curta são diferenciadas, fazendo com que a suspensão fique estável durante dias (GONZENBACH, 2007). A FIG. 2.9 mostra cerâmicos porosos obtidos com a inserção de moléculas com cadeia curta.

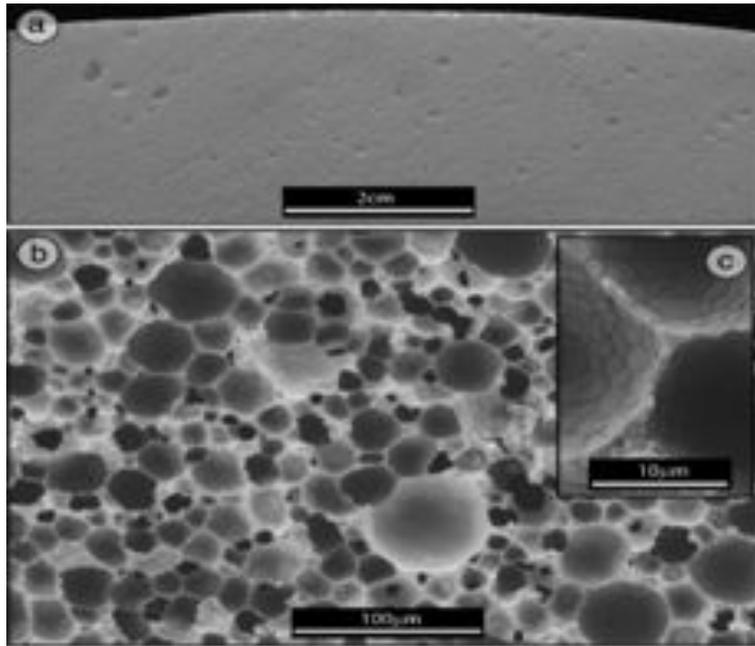


FIG. 2.9 Cerâmico poroso obtido através de inserção gasosa (a) seção transversal e (b) e (c) microestrutura da suspensão gelificada antes da sinterização (GONZENBACH, 2007).

A técnica de inserção gasosa é rápida e não afeta o meio ambiente, excelente para produzir cerâmicos porosos. Corpos obtidos por esta técnica apresentam melhores propriedades mecânicas quando comparada ao método de réplica (STUDART, 2006).

2.2.4 EXTRUSÃO

Extrusão é uma técnica empregada para produzir corpos cerâmicos com formas do tipo colmeia, largamente utilizados como catalisadores e filtros. Nesta técnica, uma pasta cerâmica contendo pó, ligante polimérico ou mineral e agentes lubrificantes é preparada através de um misturador mecânico. Após a extrusão os corpos verdes passam pelas etapas típicas do processamento cerâmico, tais como secagem, evaporação de ligante e sinterização (ANEZIRIS, 2007). A FIG. 2.10 mostra um exemplo do perfil tipo colmeia.

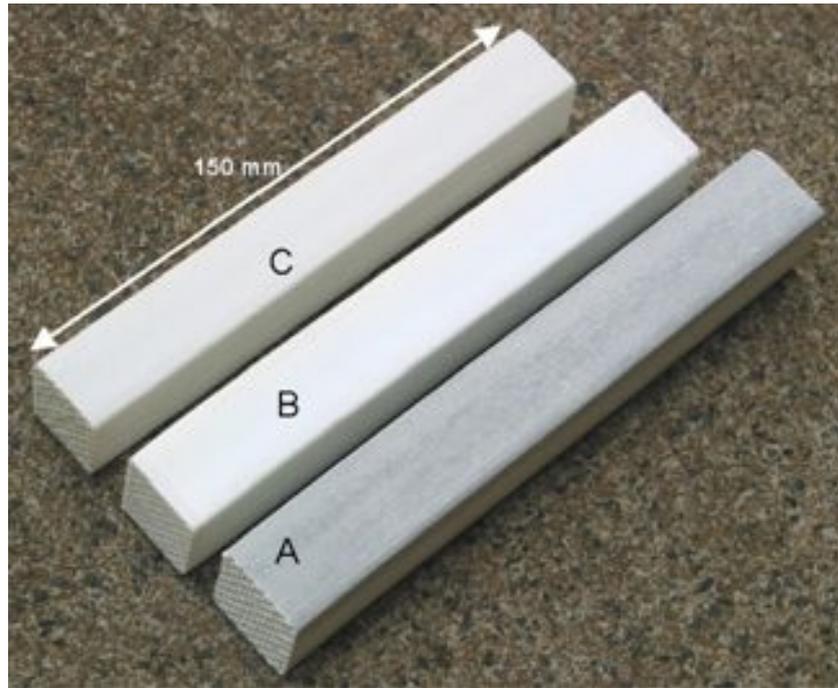


FIG. 2.10 Cerâmicos porosos: (A) extrudado, (B) alumina sinterizada a 1600°C, (C) composto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ sinterizado a 1600°C (ANEZIRIS, 2007).

A grande vantagem ao utilizar esta técnica é que os poros obtidos são bem definidos e unidirecionais. Há ainda a possibilidade de variar a forma, quadrado, circular, triangular, hexagonal, dependendo da aplicação. Porém, o uso de grande quantidade de ligante e agentes lubrificantes, constitui uma desvantagem, devido a agressão ao meio ambiente.

2.2.5 PROTOTIPAGEM RÁPIDA

A técnica denominada prototipagem rápida recentemente alcançou reconhecimento, tornando-se um procedimento usual para a produção de protótipos a partir de estruturas tridimensionais complexas. A montagem do protótipo é feita ponto a ponto, de forma linear ou planar, dependendo da abordagem utilizada. Atualmente existe uma grande variedade de técnicas de prototipagem rápida disponíveis comercialmente dentre elas: “*Stereolithography*” (SLA); “*Selective Laser Sintering*” (SLS); “*Laminated Object Manufacturing*” (LOM); “*Fused Deposition*

Modeling” (FDM); “*Solid Ground Curing*” (SGC). Tay (2003) publicou uma revisão sobre prototipagem rápida, explicando o funcionamento de várias dessas técnicas.

Todas as técnicas de prototipagem rápida se baseiam no mesmo princípio, que é a montagem de arquiteturas tridimensionais, camada por camada (SEITZ, 2005). A FIG. 2.11 apresenta uma estrutura tridimensional feita por extrusão com forma livre, estruturada camada por camada.

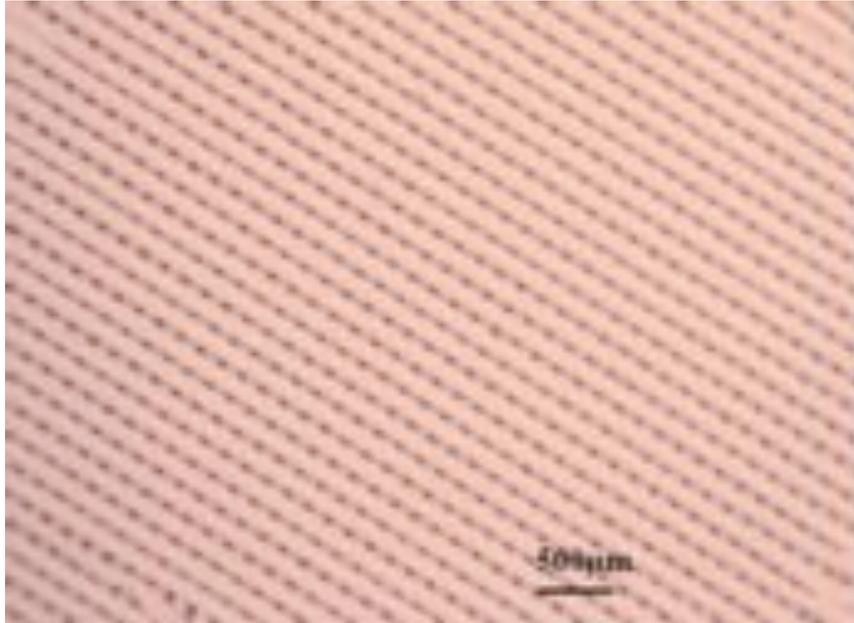


FIG. 2.11 Micrografia óptica de rede de HA feita por extrusão de forma livre (YANG, 2006).

Quando comparada a outras técnicas, a prototipagem rápida é capaz de produzir corpos cerâmicos complexos, com controle exato da morfologia e tamanho dos poros. Por outro lado, é uma técnica que possui alto custo de fabricação.

2.2.6 RESUMO DAS TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DE CERÂMICOS POROSOS

As técnicas de produção de cerâmicos porosos citadas são as mais comuns encontradas na literatura. Cada técnica possui vantagens e desvantagens. Portanto, a escolha da técnica depende principalmente da aplicação final do cerâmico. As

técnicas que produzem cerâmicos porosos podem apresentar resultados muito diferentes, conforme mostrado na TAB. 2.5, que resume estas técnicas.

TAB. 2.5 Resumo das técnicas para produção de cerâmicos porosos.

Técnica	Tamanho de poro	Porosidade (%)	Desvantagens
Réplica (artificial)	200 μm ~3 mm	40~90	Vazios dentro da estrutura, trincas nas paredes cerâmicas.
Réplica (natural)	10~300 μm	25~95	Vazios ou poros oriundos da pirólise do carbono residual.
Fase de sacrifício	1~700 μm	20~90	Elevado tempo para evaporar a fase de sacrifício
Inserção gasosa	35 μm ~1,2 mm	40~97	Trincas durante a secagem; necessário secagem unidirecional
Extrusão	---	---	Elevado tempo para evaporar os ligantes
Prototipagem rápida	---	até 97%	Alto custo de produção

2.3 PROCESSAMENTO POR “FREEZE CASTING”

2.3.1 HISTÓRIA

Em 1954, o processamento por “*freeze casting*” foi descrito como um método para obtenção de refratários (MORITZ, 2006). A produção de corpos cerâmicos de grandes dimensões é limitada devido a dois fatores: retração e tenacidade. A retração que ocorre durante o processo de sinterização pode ser tão alta quanto

20%. Ela afeta desfavoravelmente peças maiores e é menos prejudicial quando trabalha-se com peças pequenas. Para peças de grandes dimensões e de geometrias complexas, a retração mais acentuada afeta a utilização posterior do produto. Quanto à tenacidade, sabe-se que a fragilidade das cerâmicas limita a usinagem das peças grandes e complexas. A partir daí, tem-se um cenário aberto para aplicações de novas técnicas e, dentre elas, o “*freeze casting*”, que foi primeiramente utilizado para produzir peças grandes com geometrias complexas e densas (SOFIE, 2001). Porém, qualquer cristal de gelo formado durante este processo, traduz-se em porosidade naquele local, o que não é desejado (STATHAM, 1998). Ao longo dos anos, esforços de pesquisas foram realizadas visando diminuir a porosidade do cerâmico obtido através do “*freeze casting*”. Daí, utilizaram-se diferentes tipos de solventes e de aditivos como glicerol e álcool, afim de aumentar o empacotamento das partículas cerâmicas, melhorando, assim, a densificação (VERWEY, 1948).

Recentemente, porém, os pesquisadores perceberam que a porosidade não desejada no cerâmico obtido, apresentava uma morfologia e distribuição de poros únicas, o que direcionou esta tecnologia por “*freeze casting*” para a fabricação de cerâmicos porosos com controle da fração, orientação e tamanho dos poros. Pesquisas relativamente recentes como a de Fukasawa (2001), revelaram um potencial para produção de cerâmicos porosos utilizando esta técnica. Posteriormente, Zhang (2005) e Deville (2006), publicaram artigos científicos nas revistas Nature e Science respectivamente, relatando o potencial desta nova técnica na produção de cerâmicos com porosidade controlada. Estas publicações atraíram o interesse da comunidade científica e, a partir daí, muitos artigos científicos foram escritos nos últimos cinco anos. A técnica de processamento “*freeze casting*”, para produção de cerâmicos porosos, mostrou ser uma excelente alternativa e revelou possuir potencial para futuras pesquisas tais como na área de biocerâmicas porosas.

2.3.2 PRINCÍPIOS E MECANISMOS

A técnica de “*freeze casting*” compreende a preparação de uma suspensão cerâmica (aquosa ou não aquosa), moldagem e congelamento desta suspensão, seguida de sublimação do solvente, sob vácuo. Por fim, procede-se à sinterização, que consolida as paredes cerâmicas mantendo a estrutura dos poros, que preserva uma réplica da estrutura congelada pelo solvente. As quatro etapas básicas do “*freeze casting*” estão ilustrados na FIG. 2.12.

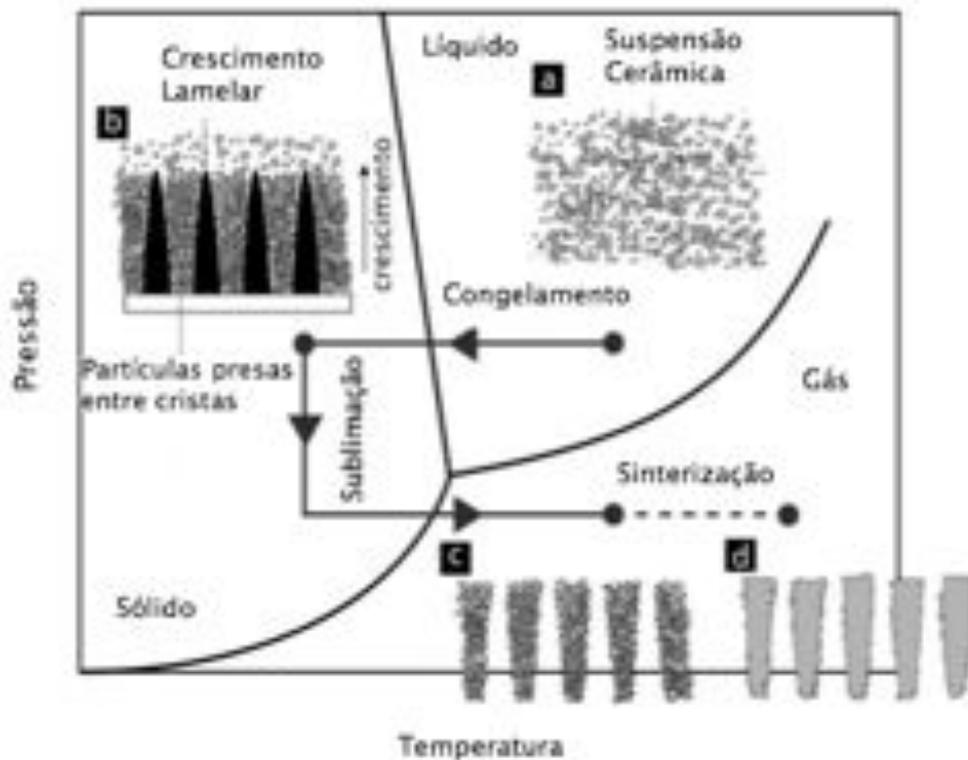


FIG. 2.12 Etapas do “*freeze casting*”: a) preparo da suspensão b) congelamento c) sublimação d) sinterização (adaptado de DEVILLE, 2006).

A etapa de preparação da suspensão cerâmica é muito parecida com aquelas utilizadas em outros tipos de processamento que utilizam suspensões coloidais, como a colagem por barbotina. Os pós cerâmicos devem estar bem dispersos no líquido solvente. Para isto, dispersantes apropriados podem ser necessários. A porosidade pode ser controlada através da carga de sólidos incluída na suspensão cerâmica, que costuma ser reduzida para o “*freeze casting*” (DEVILLE, 2008).

O congelamento da suspensão constitui a etapa mais crítica do processo, já que ela influencia diretamente a morfologia final e o tamanho dos poros da amostra conformada. Toda a solidificação é baseada na segregação de fases que ocorre durante a interação física entre o solvente e as partículas cerâmicas por ocasião de transição de fase do solvente. O comportamento e as condições de solidificação são inicialmente determinados pela escolha do solvente. Geralmente, a teoria básica para a técnica de “*freeze casting*” utiliza água como solvente, o que conduz à transformação física água/gelo.

Conforme observado na formação do gelo no mar, o gelo puro com estrutura hexagonal orientado aleatoriamente é formado, e várias impurezas contidas no gelo como sal e pequenos organismos, são expelidos durante a formação do gelo e ficam aprisionados em canais entre os cristais de gelo (WORSTER, 1997). Na técnica de “*freeze casting*”, durante o processo de congelamento, as partículas da suspensão cerâmica são rejeitadas pela frente de solidificação e se concentram entre os cristais de gelo que crescem. O princípio detalhado do processo está esquematizado na FIG. 2.13.

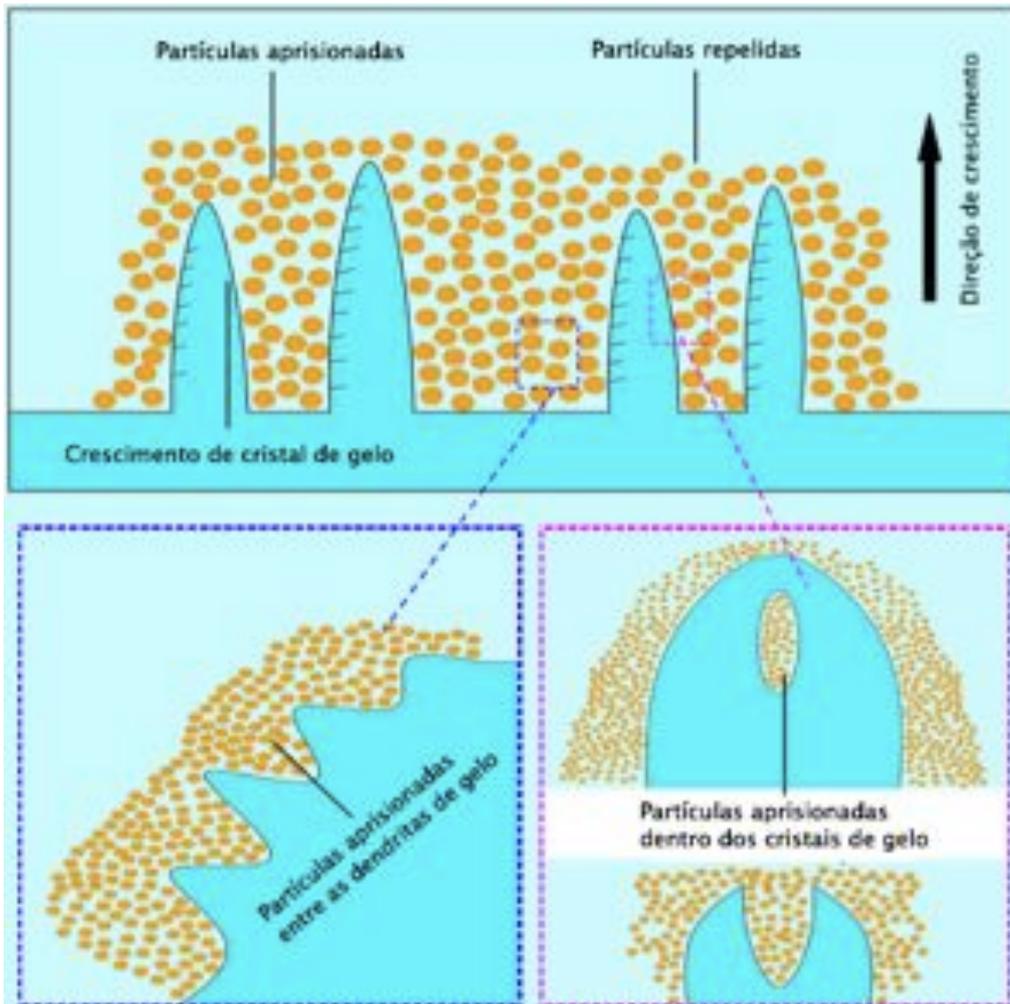


FIG. 2.13 Diagrama esquemático do princípio do "freeze casting" (adaptado de DEVILLE, 2006).

Quando a suspensão cerâmica é congelada, o crescimento dos cristais de gelo repelem as partículas cerâmicas, criando uma microestrutura lamelar orientada, com direção paralela ao movimento da frente de congelamento. Para suspensões com elevadas concentrações de sólidos (>40% vol.), a interação entre as partículas torna-se crítica, fazendo com que as partículas cerâmicas fiquem aprisionadas dentro dos próprios cristais de gelo. Este aprisionamento gera braços cerâmicos adjacentes às paredes cerâmicas. Inúmeros materiais já foram preparados através deste princípio, demonstrando que esta técnica não é dependente do tipo de material utilizado, tornando-a mais relacionada às interações físicas do que às químicas (DEVILLE, 2008).

Após o congelamento, o solvente, agora, na forma de cristal, necessita ser sublimado à baixa temperatura e pressão reduzida. As condições para sublimação

são determinadas pelo tipo de solvente utilizado. A retirada do solvente por sublimação faz surgir os poros no corpo cerâmico. Um corpo cerâmico verde, possuindo baixa quantidade de ligante, não possui grandes problemas para a eliminação do mesmo. Logo, técnicas de sinterização comuns podem ser utilizadas. Após a sinterização, as paredes cerâmicas se densificam enquanto que a porosidade criada pelo solvente sublimado permanece retida.

2.3.3 SOLVENTES

No processamento via “*freeze casting*”, um dos componentes mais importantes é a escolha do solvente. Água e canfeno são os solventes mais comuns encontrados na literatura. Na técnica de “*freeze casting*”, a porosidade final da peça cerâmica sinterizada constitui uma réplica negativa dos cristais do solvente formados durante o congelamento. Ao utilizar-se água, a microestrutura final sempre será lamelar (DEVILLE, 2007). Analisando-se a cristalografia básica do crescimento de um cristal de gelo (FIG. 2.14), a microestrutura presente no processo pode ser bem entendida.



FIG. 2.14 Água utilizada como solvente: a) estrutura dos cristais de gelo; b) anisotropia no crescimento de cristais de gelo (adaptado de DEVILLE, 2008).

Por apresentar alta anisotropia, os cristais hexagonais de gelo crescem preferencialmente de forma mais acelerada na direção do eixo “a” do que na direção do eixo “c”, resultando em uma fina espessura do cristal de gelo (DEVILLE, 2008). Isso dá origem a uma estrutura lamelar de crescimento do gelo.

Quando o canfeno é utilizado como solvente, tem-se a formação característica de dendritas durante o congelamento (FIG. 2.15). Esta formação é refletida na microestrutura final do corpo poroso cerâmico obtido.

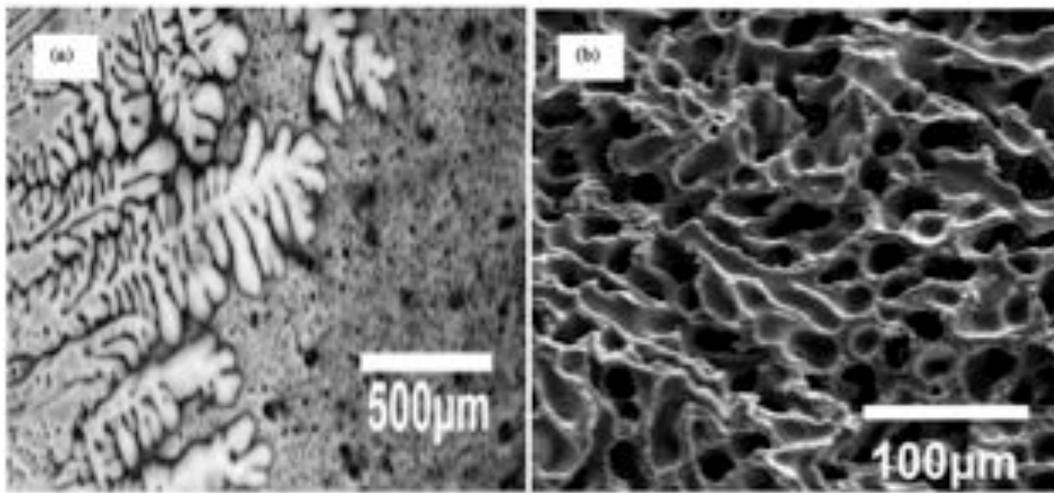


FIG. 2.15 Canfeno utilizado como solvente: a) dendritas de canfeno; b) alumina porosa após remoção do canfeno (ARAKI, 2005).

2.3.4 VANTAGENS DO PROCESSAMENTO VIA “FREEZE CASTING”

Conforme já descrito, a técnica de “*freeze casting*” é, em sua essência, um tipo de processamento via fase de sacrifício, onde o solvente é o material removido. Recentemente, o “*freeze casting*” tem atraído bastante atenção, por ser uma técnica de baixo custo e de pouco impacto ao meio ambiente, pois o solvente atua temporariamente como um ligante, mantendo a estrutura desejada após a retirada do molde. A pouca adição de ligantes faz com que se utilize menores tempos para evaporação de aditivos, reduzindo assim o tempo em altas temperaturas (SOFIE, 2001). O maior benefício da técnica é a possibilidade de produzir cerâmicos porosos com resistência mecânica maior do que cerâmicos porosos obtidos através de

outras rotas. A FIG 2.16 compara resultados encontrados na literatura para a resistência à compressão de hidroxiapatita porosa (HA), obtida através de diferentes técnicas de processamento.

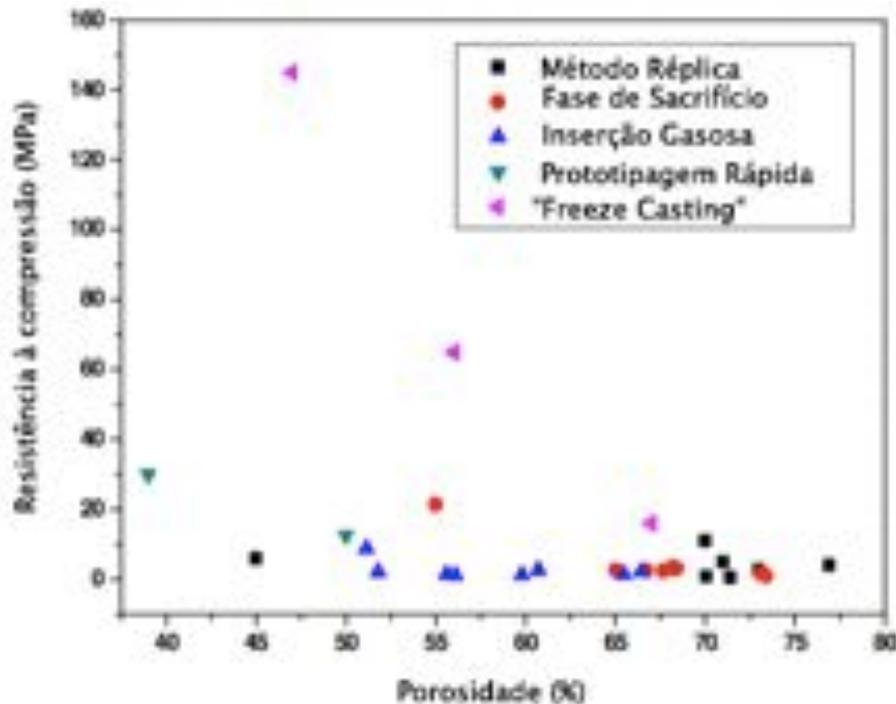


FIG. 2.16 Comparação da resistência à compressão para hidroxiapatita obtida por diferentes técnicas de processamento (adaptado de DEVILLE, 2006; RAMAY, 2003; LIU, 1997; DEL REALA, 2002; CHU, 2002).

2.4 SOLUÇÕES COLOIDAIS

Materiais cerâmicos têm sido processados através de suspensões coloidais há milhares de anos. Muitas das técnicas de processamento cerâmico utilizam estas suspensões, como por exemplo: colagem por barbotina e extrusão, entre outras. Engenheiros e cientistas de materiais, pesquisam soluções coloidais para produzir componentes cerâmicos livres de defeitos e com geometrias cada vez mais complexas. Normalmente, uma suspensão bem dispersa e estável é desejada (LEWIS, 2000).

O termo colóide é, normalmente, utilizado para partículas onde ao menos uma das dimensões possui tamanho entre 1 nm e 1 μ m. O processamento coloidal é

constituído, basicamente, por cinco etapas: 1) síntese do pó; 2) preparação da suspensão; 3) consolidação na forma desejada; 4) remoção da fase solvente; 5) densificação (LEWIS, 2000).

Em um sistema coloidal, a área de contato entre as partículas e o meio solvente é grande. Consequentemente, o comportamento da suspensão é fortemente afetado pelas forças entre as partículas ou pelas tensões de superfície (LEWIS, 2000).

2.4.1 DUPLA CAMADA IÔNICA (“DOUBLE LAYER”)

Várias substâncias apresentarão carga elétrica superficial quando em contato com um solvente polar, por exemplo, a água. É sabido que a variação da carga elétrica dos colóides dispersos em água muda de acordo com: 1) grupo de ionização da superfície (dominado pelo pH do solvente); 2) solubilidade diferencial de íons; 3) substituição isomórfica. Então, a distribuição de íons no meio solvente será influenciada pela carga elétrica da superfície (BESRA, 2007).

Íons com cargas opostas são atraídos, e íons com cargas iguais se repelem na superfície da partícula. Então, na interface, uma camada é formada por íons que foram fortemente adsorvidos às partículas, tanto positivos quanto negativos, e a partir daí, outra camada se forma por íons mais soltos, atraídos pela carga da superfície. Estes acontecimentos levam à formação de uma dupla camada iônica designada na literatura por “*electrical double layer*” (BESRA, 2007).

Os aspectos práticos e teóricos da dupla camada iônica estão bem definidos na literatura. A ideia da dupla camada iônica foi primeiramente proposta por Helmholtz (ADAMSON, 1984). O modelo mais aceito para esta dupla camada foi proposto por Stern (JAYCOCK, 1986), e posteriormente modificado por Grahnan (HUNTER, 1981). A FIG 2.17 ilustra um desenho esquemático da dupla camada iônica.

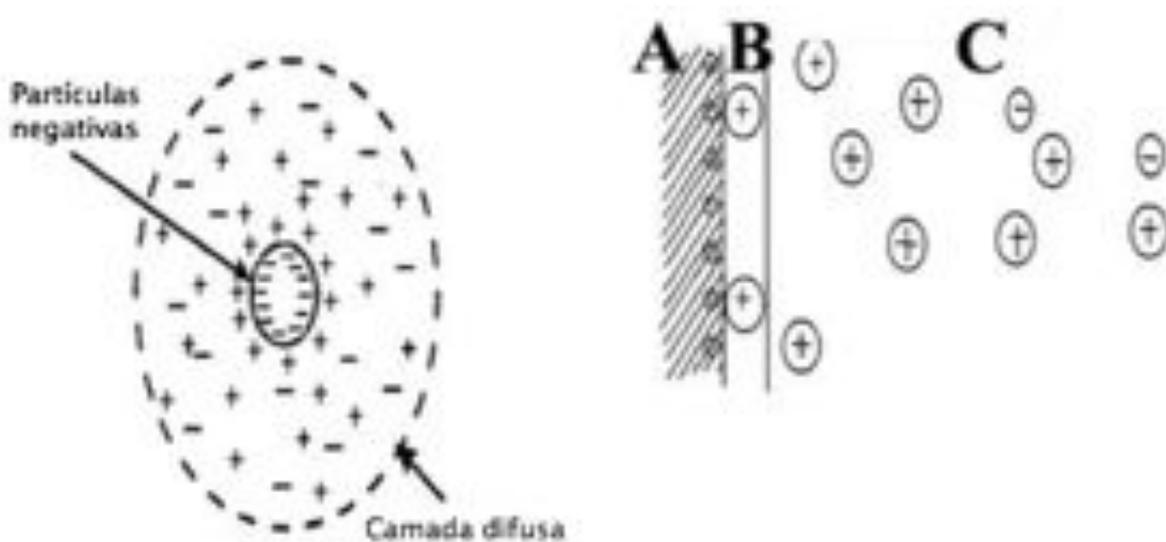


FIG. 2.17 Ilustração da dupla camada iônica: A) carga da superfície; B) camada Stern; C) camada difusa (adaptado de WEISE, 1985; BESRA, 2007).

Os íons opostos se encontram próximos à superfície da partícula, aderem-se fortemente na camada Stern, enquanto que outros íons, também opostos, encontram-se mais soltos e fracamente ligados, criando assim a dupla camada iônica. A camada Stern é um plano hipotético que representa a mínima distância onde íons opostos podem se aproximar da superfície (BESRA, 2007).

A interação entre as partículas carregadas é controlada pela superposição de duplas camadas, onde a interação entre as camadas Stern e difusa é mais importante do que a interface partícula/camada Stern. A diferença de potencial elétrico entre estas duas camadas é denominada de potencial Zeta. O potencial Zeta é de suma importância. Ele reflete a variação do potencial na superfície da partícula para um solvente polar e a adsorção de íons na dupla camada iônica. Diversas variáveis influenciam o valor do potencial Zeta, sendo a magnitude do pH do meio, a mais importante (BESRA, 2007). O ponto de pH onde o potencial Zeta é zero denomina-se ponto isoelétrico ou ponto de carga zero (FIG 2.18). Suspensões coloidais são, normalmente, estáveis e defloculadas quando o valor absoluto do potencial Zeta é elevado. Para isso, é necessário ajustar o pH para que este se afaste suficientemente do ponto de carga zero. A FIG 2.18 ilustra o potencial Zeta que estabiliza uma suspensão.

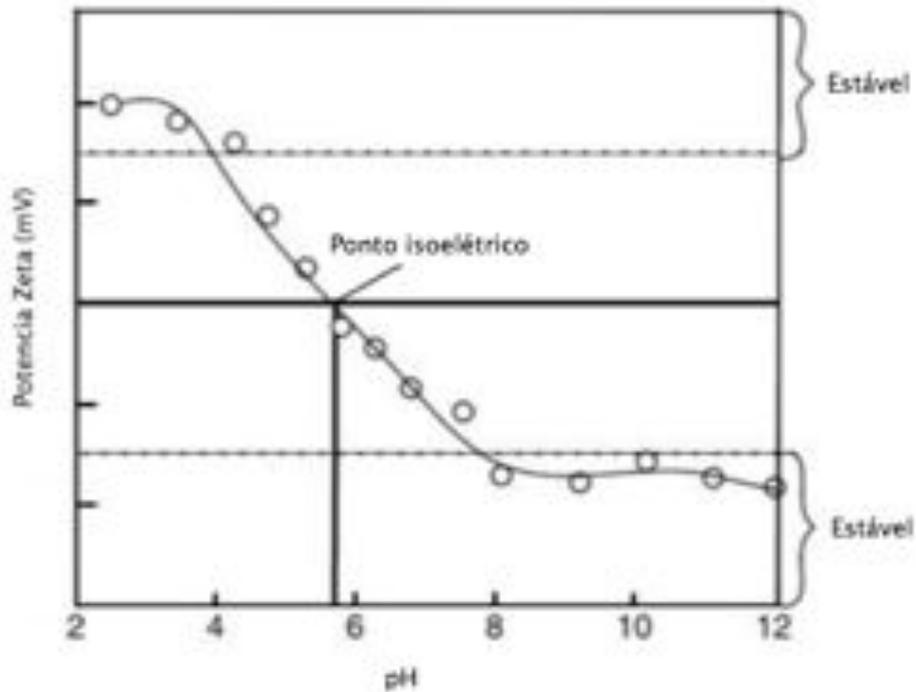


FIG. 2.18 Ilustração do ponto isoeletrico e da estabilidade da suspensão (adaptado de KIRBY, 2004).

2.4.2 FORÇA ENTRE PARTÍCULAS

Suspensões cerâmicas coloidais podem ser produzidas de várias formas, entre elas, dispersas com baixa ou alta floculação, mas sempre controlando a força entre partículas. A estabilidade do sistema coloidal ou a energia potencial total entre partículas, pode ser expressa como:

$$V_{\text{total}} = V_{\text{vdW}} + V_{\text{elet}} + V_{\text{estérica}} + V_{\text{estrutural}}$$

Onde, V_{vdW} é a energia potencial de atração, relativa à interação de Van der Waals de longo alcance entre as partículas. V_{elet} é a energia potencial de repulsão, causada pelas cargas semelhantes na superfície das partículas. $V_{\text{estérica}}$, é a energia potencial repulsiva, originada das interações estéricas entre a superfície das partículas recobertas com certos tipos de polímeros. $V_{\text{estrutural}}$ é a energia potencial

resultante da presença de polímeros não adsorvidos, o que pode aumentar ou diminuir a estabilidade da suspensão (LEWIS, 2000).

Uma análise quantitativa da relação entre a estabilidade da suspensão, em termos de forças e energias que existem entre as partículas coloidais ou outras superfícies em um meio líquido, pode ser obtida pela teoria DLVO estabelecida por Derjaguin e Landau (1993) e Verwey e Overbeek (1955). Nesta teoria, considera-se que o líquido é estacionário, e colisões podem ocorrer devido ao movimento translacional Browniano. Daí, os efeitos dessas duas forças são somados através da combinação dos efeitos da repulsão eletrostática e da atração de van der Waals, entre as partículas (BESRA, 2007).

2.4.2.1 FORÇAS DE VAN DER WAALS, ELETROSTÁTICAS E ESTÉRICAS

Forças geradas por interações de van der Waals são, comumente, de atração entre partículas. Para que se obtenha um grau de estabilidade, as forças de atração de longo alcance, do tipo van der Waals, devem ser mitigadas no processamento da suspensão coloidal. Isto acarretaria certa repulsão entre as partículas. Normalmente, forças eletrostáticas e estéricas são incorporadas para superar a atração causada pela força de van der Waals (LEWIS, 2000).

A estabilidade de um sistema coloidal aquoso pode ser governada através da criação de cargas semelhantes nas superfícies das partículas cerâmicas suspensas. A resultante repulsiva, relativa às forças eletrostáticas, mostra uma dependência exponencial em relação à distância. Esta, por sua vez, é dependente do potencial da superfície e das propriedades dielétricas do meio (LEWIS, 2000).

De acordo com a teoria DLVO, dispersões podem se tornar instáveis tanto pela força iônica, quanto pela alteração do pH no sentido contrário do pH isoelétrico. Nos sistemas cerâmicos, pode ser necessário trabalhar em uma faixa de pH onde cargas opostas sejam induzidas a se formar. Este método previne que ocorra uma segregação não desejada durante o processamento. Sistemas coloidais estabilizados de forma eletrostática, são também cineticamente estáveis (LEWIS, 2000).

A estabilização estérica oferece uma alternativa para controlar sistemas coloidais em meio aquoso ou não. Neste método, moléculas orgânicas são introduzidas para gerar repulsão estérica. Para o correto funcionamento, estas moléculas devem estar fortemente ligadas às partículas, evitando assim que se desprendam durante as colisões entre partículas, e devem ser espessas o suficiente para sobrepor as forças de van der Waals entre as partículas, evitando assim floculação (DERJAGUIN, 1993).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAL DE PARTIDA

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizada a alumina APC 2011 SG do fabricante Treibacher Schleifmittel. Esta alumina foi caracterizada por meio de análises de difração de raios X e de potencial zeta.

3.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de análise de fases por difração de raios X foi empregada para caracterizar o pó de alumina como recebido, de forma a checar a existência de uma única fase, γ -alumina. Foi utilizado um difratômetro marca PANalytical, modelo X'Pert Pro. A varredura foi realizada entre 10° e 100° . A análise de fases foi realizada com o programa X'Pert High Score Plus, utilizando-se a ficha JCPDS 00-042-1468, que define a fase γ -alumina.

3.1.2 POTENCIAL ZETA

Para a análise do potencial zeta, preparou-se uma dispersão de alumina em solução de 0,001 M KCl (10 mg Al_2O_3 / 12 ml solução de KCl). Neste trabalho, foi utilizado o equipamento da Malvern Nano ZS do laboratório de Análises de Superfície do CETEM, obtendo-se medidas de Potencial Zeta nas faixas de pH de 1 a 11, utilizando-se soluções de 0,05M de hidróxido de potássio (KOH) e de 0,05M ácido clorídrico (HCl). O equipamento realiza as medidas de potencial zeta ao longo do trecho de pH escolhido automaticamente.

3.2 ESTUDO PROPOSTO

O estudo proposto neste trabalho consiste em combinar duas técnicas de processamento cerâmico para a obtenção de uma única peça com porosidade controlada e dupla camada de densificação. Para alcançar este objetivo, atividades foram planejadas e executadas de acordo com as etapas descritas abaixo:

1. Preparo de suspensão coloidal cerâmica para a colagem por barbotina (36% vol. de sólidos);
2. Colagem por barbotina de tubos cerâmicos;
3. Pré-sinterização dos tubos cerâmicos a 1000°, 1200°, 1400° e 1450° C;
4. Preparo de suspensões para o “freeze casting” (10% vol. de sólidos);
5. “Freeze casting” das suspensões (utilizando os tubos pré-sinterizados como molde);
6. Liofilização;
7. Sinterização (1500° C);
8. Caracterizações.

A FIG. 3.1 ilustra esquematicamente as etapas utilizadas para confecção das amostras cerâmicas.

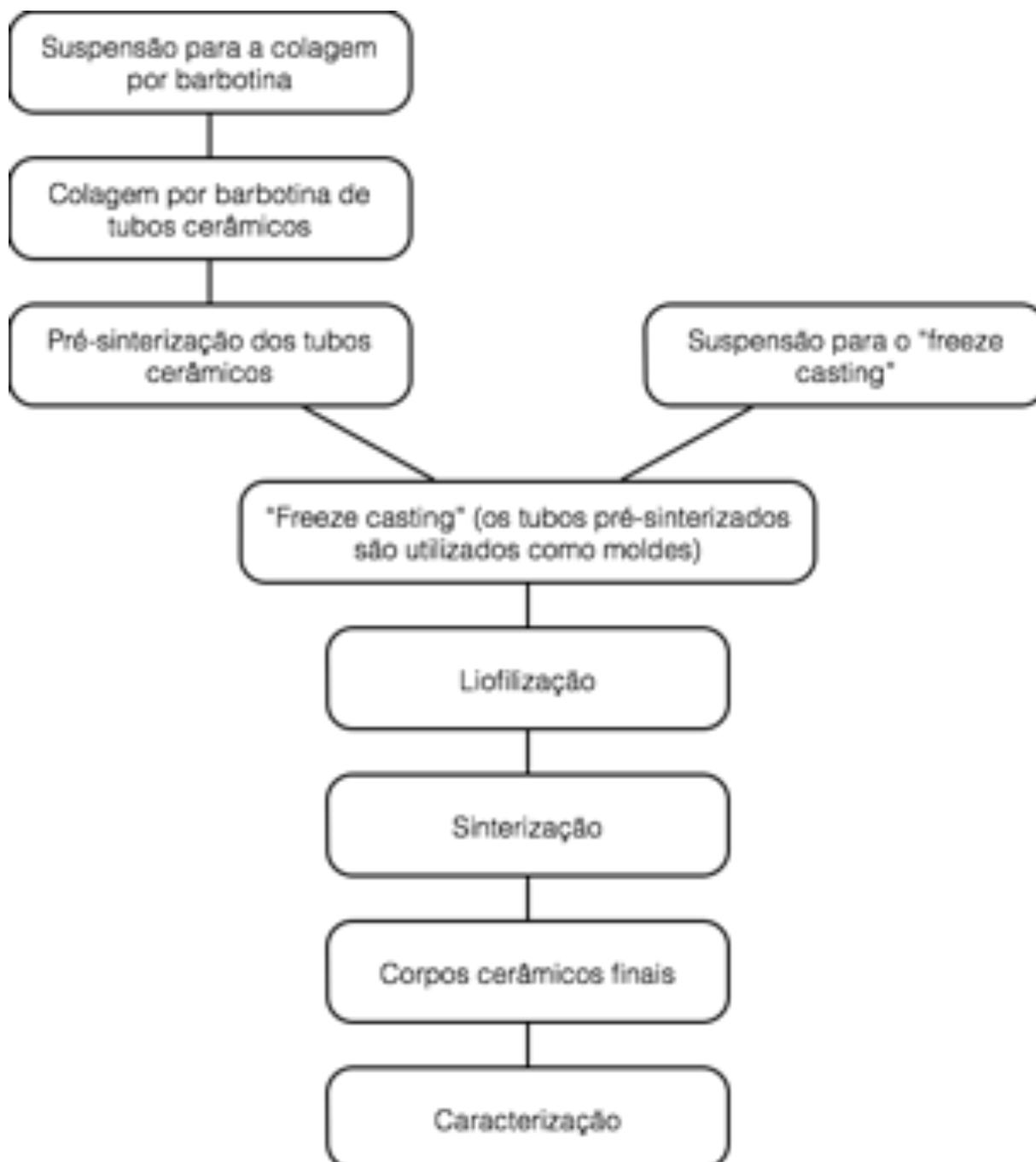


FIG. 3.1 Etapas utilizadas para produção de corpos cerâmicos com dupla camada de densificação.

Após o processamento e a obtenção dos corpos cerâmicos sinterizados, estes foram caracterizados quanto às suas microestruturas e propriedades físicas e mecânicas.

3.2.1 PREPARO DAS SUSPENSÕES COLOIDAIS

Foi necessário preparar suspensões coloidais de alumina para as duas técnicas de conformação utilizadas: colagem por barbotina e “freeze casting”.

Na preparação da suspensão para a colagem por barbotina, utilizou-se um misturador mecânico durante quatro horas. O volume de sólidos da suspensão foi fixado em 36%, volume este que garante boa densificação para a produção de peças. Adicionou-se, como ligante, polietileno glicol 400, na fração de 1% em peso da massa cerâmica. De acordo com os resultados previstos de potencial zeta para suspensões de alumina, foi verificada a necessidade de alterar o pH da suspensão, afastando-se do ponto de carga zero. Para isto, ácido clorídrico a 1 molar foi adicionado, aproximando-se de $\text{pH} = 3$, que é um valor adequado para estabilizar a suspensão.

As suspensões para o “freeze casting” foram preparadas de forma semelhante às utilizadas na colagem por barbotina, diferindo apenas na carga sólida (volume de sólidos adicionado), e na forma da agitação. As misturas foram realizadas em moinho de bolas convencional, por um tempo de vinte e quatro horas. O volume de sólidos para estas suspensões foi de 10% em volume. Essa carga sólida permite, de acordo com a literatura, a obtenção de materiais cerâmicos substancialmente porosos. Testes com concentrações maiores e menores de sólidos, 5%, 7,5%, 20%, 25% e 30%, foram realizados, resultando em corpos com elevada densificação (alta concentração) ou com baixa resistência mecânica prejudicando o manuseio (baixa concentração), não sendo, portanto, adequados para a proposta deste trabalho. De modo semelhante à colagem, também adicionou-se ligante, polietileno glicol 400, na quantidade de 1% em peso da massa cerâmica, e o pH também foi ajustado para o valor 3.

Após o preparo, as suspensões foram encaminhadas para a realização dos seus respectivos processos de conformação.

3.2.2 TÉCNICA DE COLAGEM POR BARBOTINA

A técnica de colagem por barbotina foi utilizada para produzir tubos cilíndricos cerâmicos, que serviram de molde para a posterior realização da técnica de “freeze casting”. Na colagem, foram utilizados moldes de gesso com furos de 25mm de diâmetro, moldes estes bipartidos, a fim de facilitar a retirada da peça cerâmica após o vazamento da suspensão (barbotina), secagem e retração dos tubos. As FIG. 3.2 e FIG. 3.3 ilustram os moldes de gesso e as peças cerâmicas fora do molde pós colagem, respectivamente.



FIG. 3.2 Moldes de gesso bipartidos utilizados.

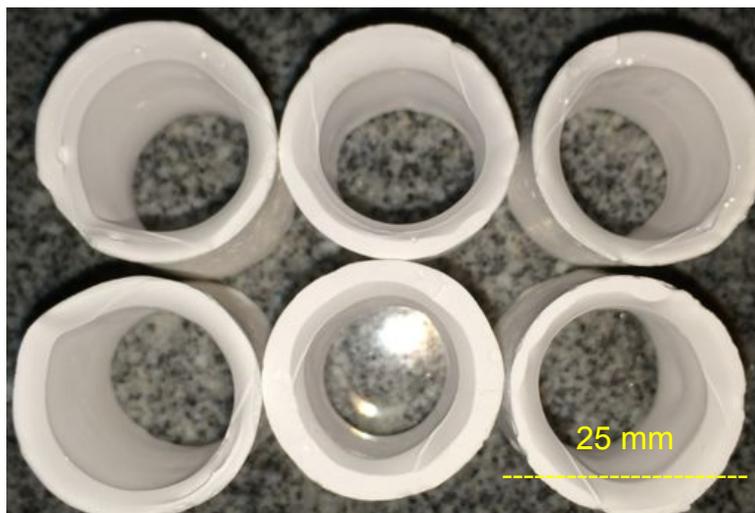


FIG. 3.3 Peças recém retiradas dos moldes de gesso

A pré-sinterização das peças produzidas por colagem por barbotina fez-se necessária, uma vez que era preciso conferir resistência mecânica aos tubos a fim de suportar a dilatação da água na sua transformação em gelo durante o “*freeze casting*”. Optou-se por pré-sinterizar as peças, e não sinterizá-las por completo, devido à necessidade promover uma ligação forte entre a estrutura cerâmica porosa do “*freeze casting*” àquela mais densa oriunda da colagem (tubo). Além disto, os moldes cerâmicos absorveram água por capilaridade e comportaram-se de forma semelhante ao gesso, atraindo as partículas sólidas da suspensão para a periferia interna do molde. A FIG. 3.4 mostra uma camada cerâmica formada por capilaridade na parede do molde cerâmico.



FIG. 3.4 Detalhe da camada cerâmica formada por capilaridade

As amostras foram pré-sinterizadas a 1000°, 1200°, 1400° e 1450°C, a fim de determinar a condição ótima para um comportamento de adesão da parede interna do tubo com o produto obtido pelo “*freeze casting*”.

3.2.3 TÉCNICA DE “FREEZE CASTING”

A técnica de “freeze casting”, foi utilizada para preencher os tubos obtidos por colagem de barbotina com material cerâmico poroso. A concentração, em volume de sólidos da solução, para esta técnica foi de 10%. Para a realização do congelamento das amostras, foi montado todo o aparato experimental necessário para permitir o funcionamento da técnica de “freeze casting” no laboratório de materiais cerâmicos do IME. Esta montagem capacitou o Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME à conformação de corpos verdes por “*freeze casting*”, técnica ainda pouco difundida no Brasil.

O equipamento é constituído de três partes: controle eletrônico de processo; banho de nitrogênio líquido; e “dedo” frio. O controle eletrônico de processo é responsável por atuar na resistência elétrica, acoplada ao “dedo” frio, garantindo, assim, a taxa de resfriamento. Ele também atua no reaquecimento do “dedo” frio para a realização de novos congelamentos em novas amostras. O banho de nitrogênio líquido serve como força motriz para o congelamento. Ele consiste em um recipiente onde o nitrogênio líquido é vazado. O “dedo” frio é a parte do equipamento que entra em contato com a amostra. Nele são controladas a temperatura e a taxa de resfriamento.

Esta técnica foi praticada na “University of California at San Diego” (UCSD) e então reproduzida no laboratório de materiais cerâmicos do IME. Em relação ao equipamento da UCSD (FIG. 3.5), mudanças foram realizadas. No equipamento do IME (FIG. 3.6), para evitar a limitação de uma amostra a cada congelamento (UCSD), adotou-se um dispositivo de acoplamento ao “dedo” frio, proporcionando o congelamento de até dez amostras simultaneamente, sem perdas na taxa de resfriamento (FIG. 3.7 e FIG. 3.8). O equipamento montado no laboratório de materiais cerâmicos do IME poderá ainda sofrer futuras modificações para torná-lo ainda mais eficiente e de fácil utilização.



FIG. 3.5 Equipamento de "freeze casting" da UCSD com uma única amostra



FIG. 3.6 Equipamento de "freeze casting" montado no IME

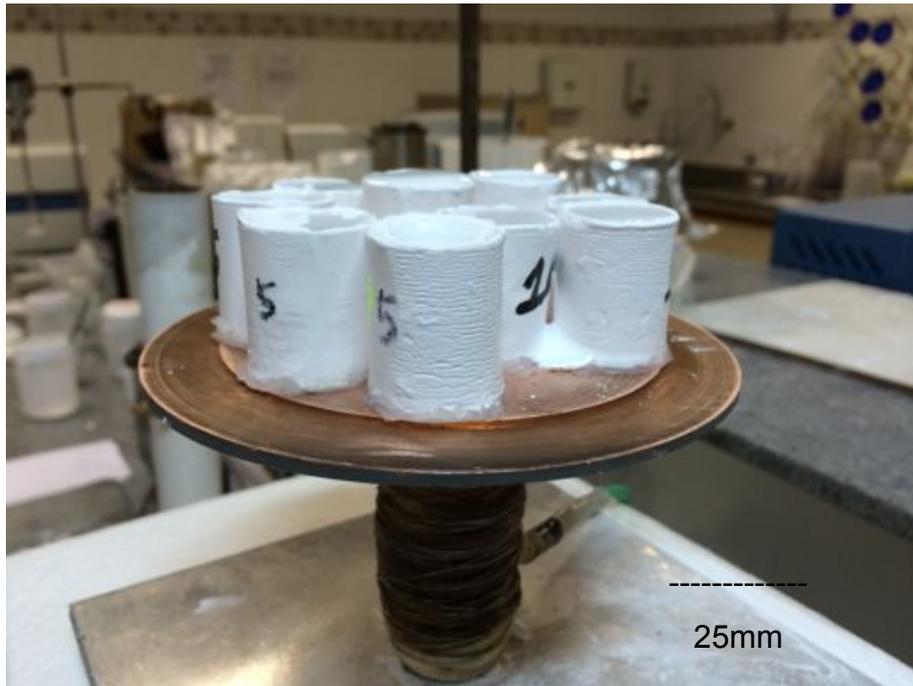


FIG. 3.7 Dispositivo acoplado para aumentar o número de amostras

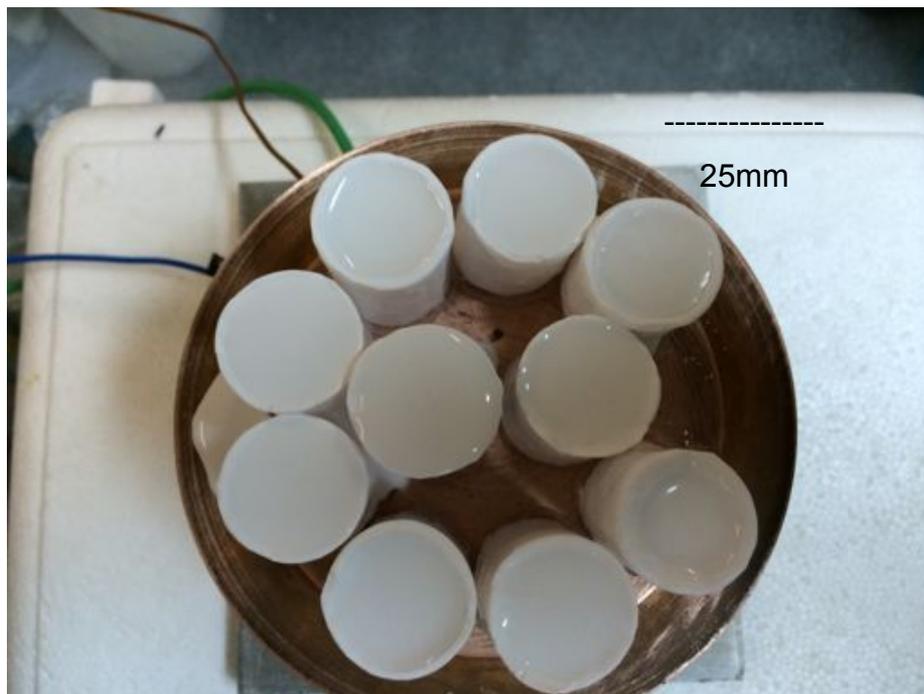


FIG. 3.8 Vista superior do dispositivo acoplado em funcionamento

Para o congelamento das amostras, adotou-se uma taxa de resfriamento de 10° C/min entre 10° C e -170°C. Ao chegar a -170° C, as amostras foram retiradas e levadas para um congelador, para mantê-las no estado sólido. Após o congelamento de todas as amostras, seguiu-se para a etapa seguinte de liofilização, na sequência da produção das amostras.

3.2.4 LIOFILIZAÇÃO

Para que o processamento cerâmico via “freeze casting” se complete, é necessário, antes da sinterização, sublimar toda a água sólida contida nas amostras. O gelo existente não pode se transformar em líquido novamente, pois isso destruiria o arcabouço poroso obtido. Para tal, utilizou-se um liofilizador da marca Labconco modelo Freezone 2.5 do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. As condições de liofilização foram as seguintes: 0,035 mBar de pressão na câmara e tempo para sublimação de 72 horas. Após a liofilização, as amostras seguiram para a sinterização.

3.2.5 SINTERIZAÇÃO

Foi utilizado um forno marca INTI modelo FN-1700, onde as amostras foram sinterizadas a 1500° e 1600° C. Variou-se a temperatura de sinterização para verificar possíveis problemas na interface densa/porosa das amostras, devido à diferença na contração do cerâmico denso, pré-sinterizado, e do cerâmico poroso, sem sinterização. Respeitou-se uma taxa de aquecimento mais lenta, de 1° C/min entre 180° e 380° C, para evaporação do ligante PEG sem promover defeitos, valores estes baseados em trabalhos anteriores realizados no laboratório de materiais cerâmicos do IME (TRINDADE, 2012; CHAGAS, 2014). A FIG. 3.9 ilustra o gráfico com a curva utilizada para a sinterização das amostras. Após testes realizados em duas temperaturas, foi verificada uma alta retração das amostras

sinterizadas a 1600°C. Portanto, decidiu-se realizar as sinterizações à temperatura de 1500° C.

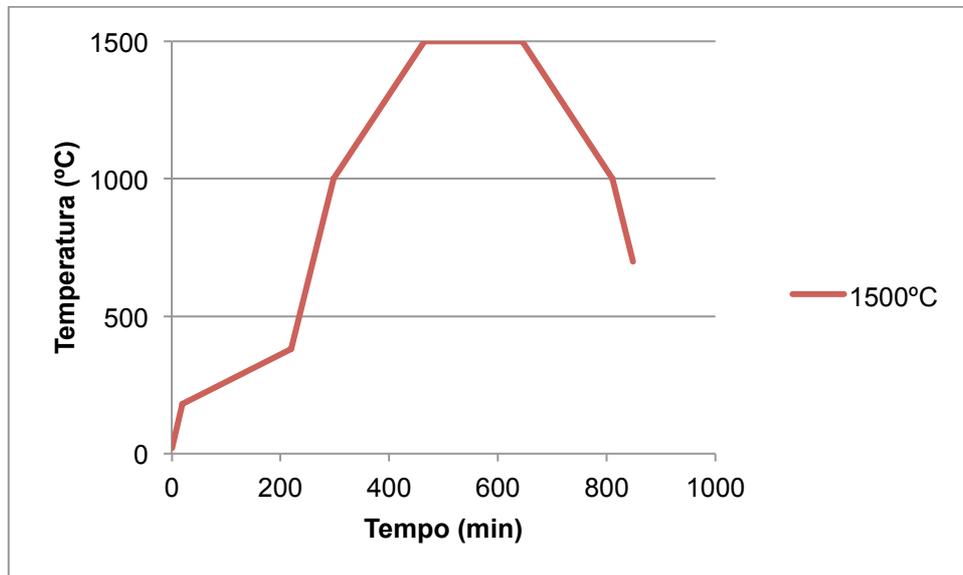


FIG. 3.9 Gráfico com as temperaturas utilizadas para sinterização

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CERÂMICOS OBTIDOS

3.3.1 DENSIDADE PELO MÉTODO DE ARQUIMEDES

Foi calculada a densificação dos tubos cerâmicos ocos pré-sinterizados (1000°, 1200°, 1400° e 1450°C) e sinterizados (1500° e 1600°C). Já para os tubos cerâmicos preenchidos com material cerâmico poroso, foi realizada a medida de densidade dos compostos sinterizados a 1500° C.

Para o cálculo das densidades, foi adotada a norma NBR 6220, da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Essa técnica baseia-se no princípio de Arquimedes. As amostras foram pesadas em balança com precisão de 1×10^{-3} g, marca Gehaka, modelo BK300. Segundo a norma, as amostras devem ter três massas pesadas: massa seca (m_s); massa imersa (m_i); e massa úmida (m_u). A massa seca foi pesada depois da permanência das amostras, por duas horas, em

estufa. Em seguida, todas as amostras seguiram para um béquer com água, aquecidas até a ebulição, durante uma hora. Após, foi medida a massa imersa, onde é utilizado um volume de 200 ml de água. Por último, a massa úmida foi medida. Nesta etapa, utilizou-se um pano úmido com água para retirar o excesso de água das amostras.

3.3.2 ENSAIO DE COMPRESSÃO

Os ensaios de compressão foram realizados em uma máquina de ensaios universais marca EMIC modelo DL10000, do laboratório de ensaios mecânicos do IME. Foi utilizada a taxa de carregamento de 2 mm/min. Nessa etapa, foram ensaiados os tubos cerâmicos ocios e sinterizados, como também os tubos cerâmicos preenchidos com o cerâmico poroso e sinterizados, com a finalidade de comparação.

3.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para a avaliação da morfologia por microscopia eletrônica de varredura, foi utilizado um microscópio marca FEI modelo QUANTA 250, com canhão FEG. As imagens foram realizadas em modo ambiental, onde a pressão da câmara foi de 130 Pa e água adicionada ao meio. Foram utilizados vários aumentos, “spot size”, distância de trabalho e tempo de varredura diferentes, visando a obtenção da melhor imagem.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MATERIAL DE PARTIDA

4.1.1 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise por raios X, realizada no material de partida confirmou a presença de γ -alumina como única fase presente no pó inicial. A FIG. 4.1 apresenta o difratograma obtido com a indicação dos picos e da fase presente.

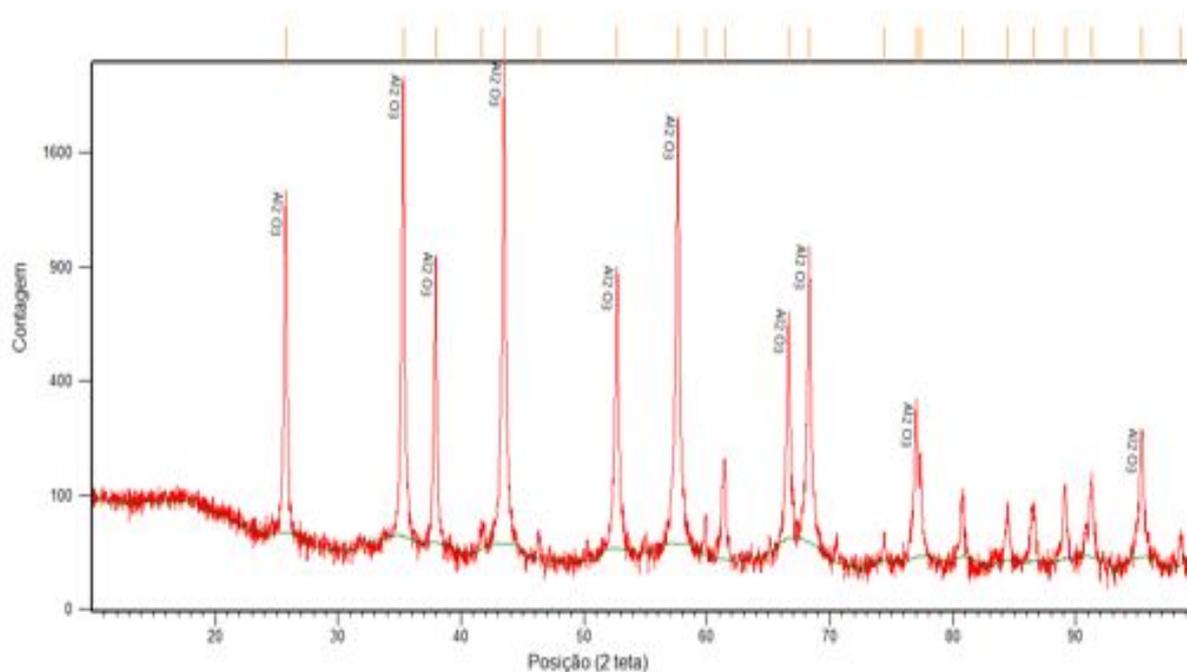


FIG. 4.1 Difratograma do pó de partida

A ficha JCPDS 00-042-1468 foi identificada pelo programa X'Pert High Score Plus, como a que gerou maior coincidência com os picos obtidos na difração de raios X da alumina. Somente os dez picos mais intensos foram nomeados. Os picos

sem nomeação também pertencem à ficha supracitada, mas por uma questão estética estão fora da figura.

4.1.2 POTENCIAL ZETA

O teste de potencial zeta do pó inicial revelou que a suspensão se torna estável em pH elevado e em pH baixo. O ponto isoelétrico encontrado foi de 6,7. O teste foi realizado entre os pH 1 e 11, onde os valores de potencial zeta foram 26,5 e -49,2 mV respectivamente. As suspensões preparadas nesta tese apresentaram pH em torno de 3 demonstrando que eram estáveis (potencial zeta ~20 mV). Entretanto, para uma maior estabilização da suspensão, é recomendável a utilização de pH entre 8,5 e 9,5, onde os valores de potencial zeta são aproximadamente -20 e -35 mV, respectivamente.

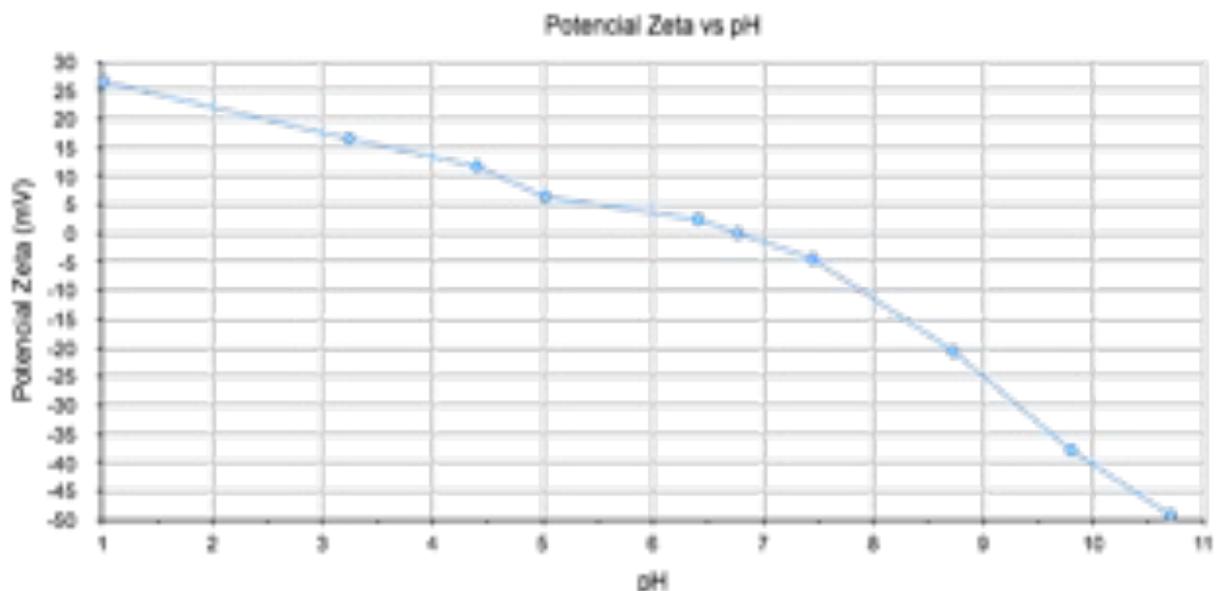


FIG. 4.2 Gráfico potencial zeta vs pH

Singh (2005) publicou um trabalho onde estudou o comportamento de suspensões cerâmicas de alumina em diferentes pH, levantando informações de potencial zeta, viscosidade e tamanho de partícula. Para o potencial zeta, o autor encontrou o valor de pH de 9,1 no ponto isoelétrico, diferenciando-se desta tese.

Esta diferença é atribuída à qualidade do pó inicial. Singh utilizou alumina com 99,89% de pureza e tamanho de partícula de 0,6 μm .

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CERÂMICO OBTIDO

4.2.1 DENSIDADE PELO MÉTODO DE ARQUIMEDES

As avaliações da densidade pelo método de Arquimedes foram realizadas no tubo cerâmico oco, tratado termicamente a 1000, 1200, 1400, 1450, 1500 e 1600° C. O gráfico da FIG. 4.2 ilustra a curva de densificação para os tubos cerâmicos ocos.

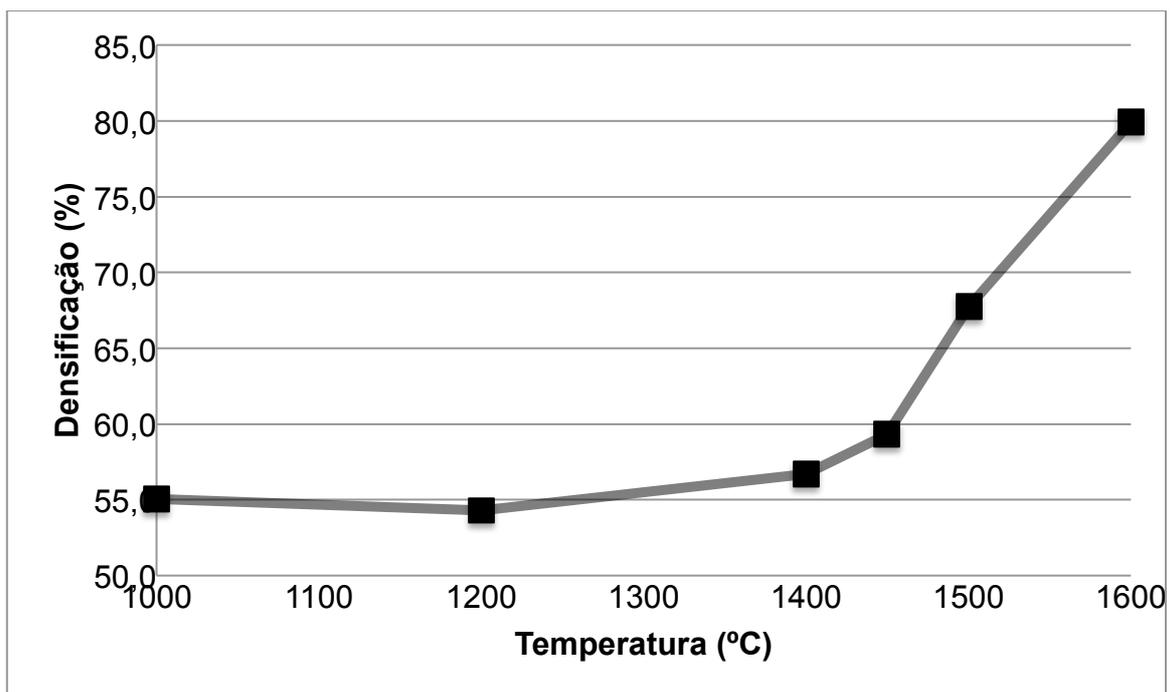


FIG. 4.3 Gráfico densidade versus temperatura do tratamento térmico.

Como esperado, o gráfico demonstra um crescimento da densificação com o aumento da temperatura. A 1000°, 1200° e 1400° C, a densificação é estatisticamente a mesma (55,04%, 54,29%, 56,72%). Porém, o manuseio das amostras a 1000° e 1200° C é prejudicado. A 1450° C, já é possível perceber um

aumento da densificação pouco mais relevante (59,31%). O primeiro salto de densificação se dá a 1500° C (67,74%), onde as amostras já estão em um estágio mais avançado de sinterização, diminuindo assim a porosidade. A maior densidade obtida foi para os tubos ociosos sinterizados a 1600° C (79,89%). Os valores de densidade encontrados neste trabalho para alumina pura, processada via colagem por barbotina, estão coerentes com os valores encontrados na literatura.

No trabalho de Lee (1992), foi realizada uma varredura das diversas densidades para diversas temperaturas. Comparando-se as temperaturas adotadas nesta tese com os valores de densificação apresentados por Lee (1992), percebe-se uma similaridade que aponta para uma tendência de aumento da densificação após 1450° C.

Tsetsekou (2001) também publicou valores similares aos encontrados neste trabalho, embora tenha utilizado diferentes concentrações de dispersantes, alterando as características da suspensão de alumina, e aumentando assim, a densificação para temperaturas mais elevadas.

O tubo cerâmico preenchido com material poroso também foi avaliado quanto à sua densificação após a sinterização a 1500° C, pelo mesmo método. A FIG. 4.3 apresenta o gráfico de barras comparando a densificação dos tubos ociosos, tubos preenchidos com cerâmico poroso e o cerâmico poroso somente.

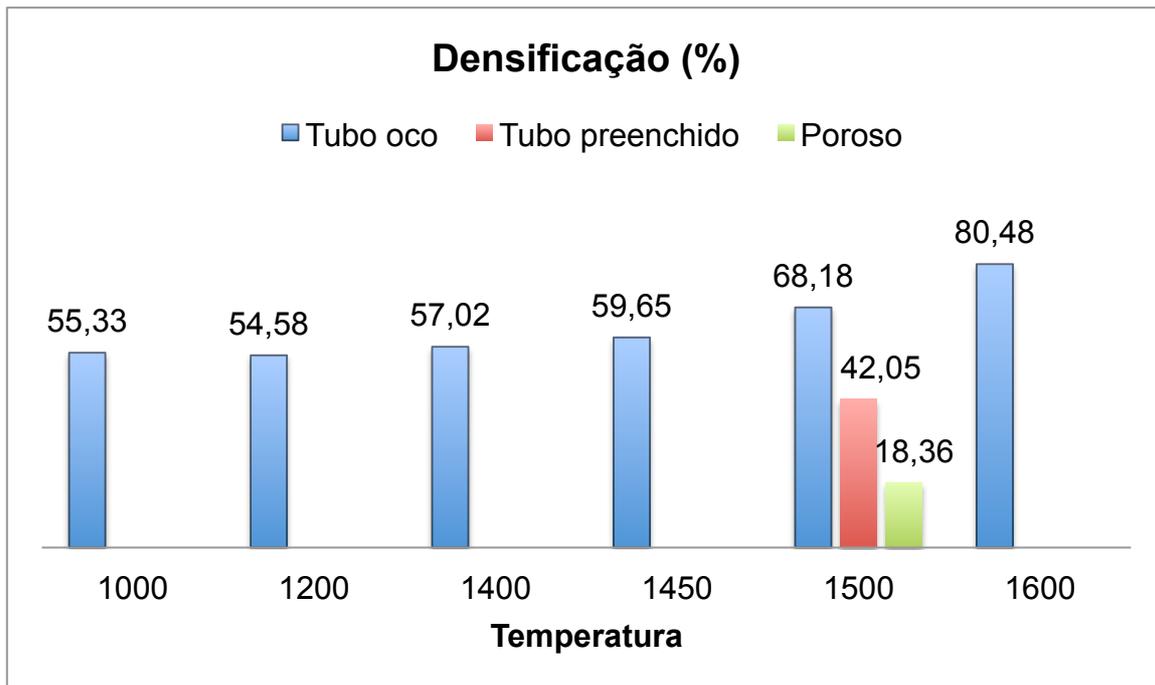


FIG. 4.4 Gráfico de barras comparando as densificações dos cerâmicos obtidos.

Como esperado, a densidade do tubo cerâmico preenchido com cerâmico poroso foi bem menor, mesmo este sendo sinterizado a 1500° C.

Fukasawa (2001) relatou densidades entre 46,6 e 61,6% para temperaturas de 1400° e 1550° C. Porém, as concentrações de sólidos foram de 33,3 e 40%. O trabalho de Fukasawa (2001) diferencia-se também, quanto à ausência de um cerâmico denso envolta do cerâmico produzido por “freeze casting”. Com isto, a densidade tende a ser ainda menor.

Araki (2005) utilizou a técnica de “freeze casting” para produzir cerâmicos de alumina sinterizados a 1600° C, variando o volume de sólidos da suspensão. Porém, a mínima concentração utilizada foi de 25%. A densificação para este caso foi de 55%. Já a máxima concentração foi de 55%, alcançando densificações em torno de 95%, demonstrando uma relação direta entre concentração de sólidos e densificação do corpo cerâmico.

Li (2012) realizou o processamento de cerâmicos porosos com concentrações abaixo de 20%, concluindo que a porosidade aumenta linearmente, alcançando densificações entre 18 e 20%. As concentrações utilizadas foram de 10% em volume de sólidos, assemelhando-se com a possível porosidade do material cerâmico poroso dentro do tubo cerâmico denso.

Quando analisado somente o interior poroso do cerâmico obtido, constatou-se que, conforme encontrado por Yoon (2008), a porosidade para uma suspensão de alumina após o “freeze casting”, e posterior sinterização, fica em torno de 82%, implicando em uma densificação de 18%, semelhante ao valor encontrado nesta tese.

4.2.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Os ensaios de compressão realizados revelaram resultados já esperados para materiais cerâmicos como fragilidade e ausência de plasticidade, uma vez que os testes foram realizados à temperatura ambiente. Os testes foram realizados em todos os corpos de prova produzidos. As categorias A, C e D possuíram quatro corpos de prova cada. Para a categoria B, foi produzido somente um único corpo de prova. As categorias diferenciam-se entre si na temperatura de pré-sinterização onde A, B, C e D são 1000°, 1200°, 1400° e 1450° C respectivamente. Cabe ressaltar que todas as amostras foram sinterizadas à mesma temperatura, 1500° C, portanto, o grupo B, possuidor de apenas um resultado, entra nos dados estatísticos do grupo GERAL, não exibindo credibilidade estatística para o grupo B existir sozinho. As FIG. 4.4 e FIG. 4.5 ilustram as curvas tensão versus deformação obtidas nos ensaios.

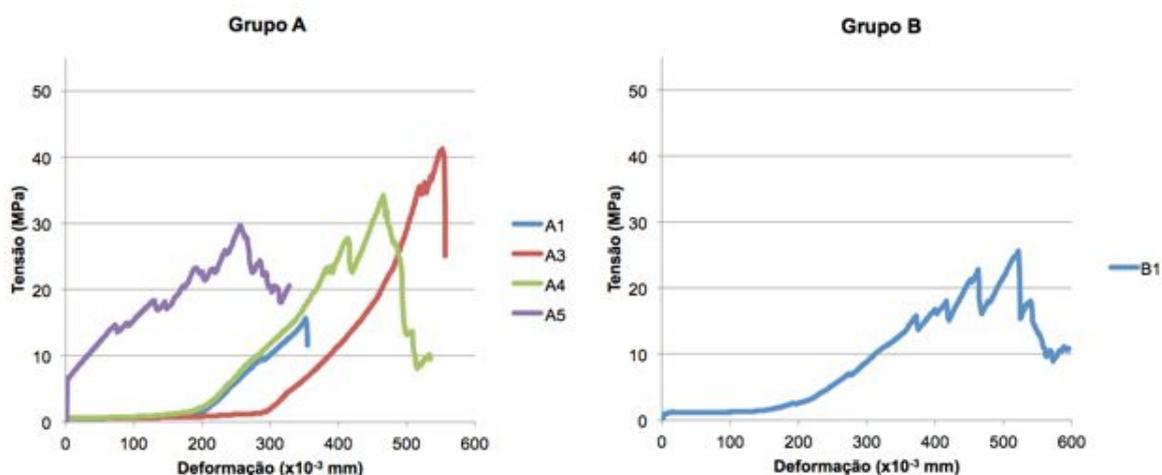


FIG. 4.5 Curvas tensão vs deformação dos grupos A e B.

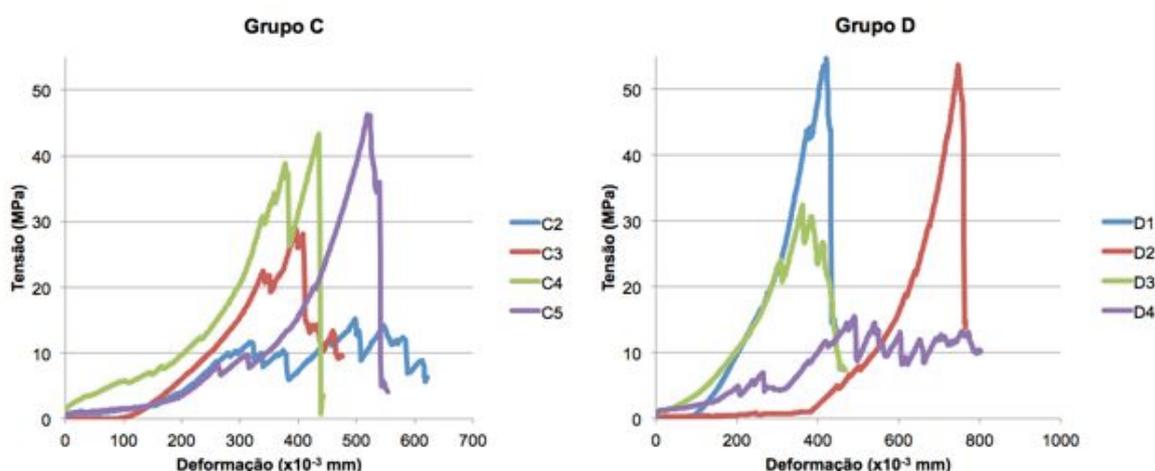


FIG. 4.6 Curvas tensão vs deformação dos grupos C e D.

Os resultados de compressão demonstraram alta variação na resistência dentro de cada grupo. Isso pode ser explicado pela porosidade não uniforme existente no material cerâmico e pela falta de paralelismo perfeito nas duas faces que entram em contato com os cabeçotes do equipamento de teste. A TAB. 4.1 mostra os dados estatísticos dos testes de compressão.

TAB. 4.1 Dados estatísticos dos ensaios de compressão nos tubos preenchidos.

Grupo	Média (MPa)	Mínimo (MPa)	Máximo (MPa)	Desvio padrão	Coef. Var. (%)
A	30,21	15,61	41,31	10,84	35,88
C	33,46	15,22	46,30	14,32	42,78
D	39,09	15,57	54,65	18,75	47,97
GERAL	33,59	15,22	54,65	13,70	40,79

Embora o valor médio da resistência à compressão de todas as amostras tenha sido 33,59 MPa, algumas amostras exibiram resistência muito superior, alcançando 54,65 MPa. A FIG. 4.6 mostra um gráfico de barras onde é exposto a variação da resistência à compressão média para cada temperatura de pré-sinterização dos tubos cerâmicos.

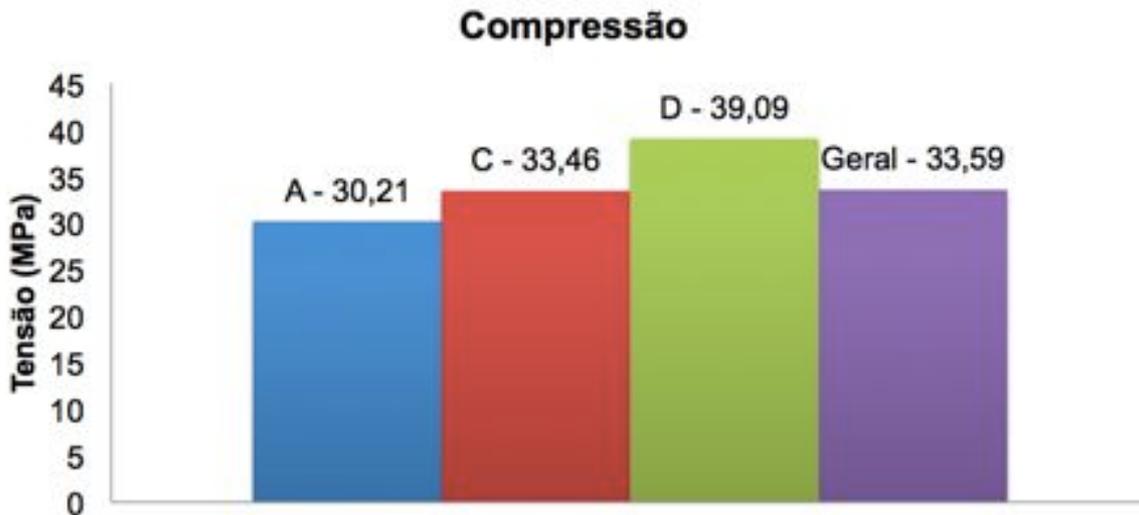


FIG. 4.7 Gráfico tensão média para cada categoria de temperatura.

Percebe-se, no gráfico, o aumento da resistência à compressão conforme aumenta-se a temperatura de pré-sinterização. Este efeito pode ser explicado devido à maior permanência a altas temperaturas dos corpos que exibiram maior resistência.

Como esperado, o corpo cerâmico poroso no interior do tubo cerâmico não altera os dados de resistência à compressão, uma vez que ele é muito menos resistente. Os dados de compressão para os corpos cerâmicos porosos, exibidos na TAB. 4.2.

TAB. 4.2 Dados estatísticos dos ensaios de compressão nos cerâmicos porosos.

Grupo	Média (MPa)	Mínimo (MPa)	Máximo (MPa)	Desvio padrão	Coef. Var. (%)
Poroso	1,36	1,26	1,47	0,143	10,5

Verifica-se boa uniformidade nos dados, com variação de 10% dos valores obtidos. Notou-se também uma deformação incomum em materiais cerâmicos densos, mas característicos de materiais cerâmicos porosos. Comportamento este, onde o material cerâmico exerce uma resistência ao longo de uma grande faixa de deformação. Durante todo o período de ensaio, a deformação aumenta e a tensão se mantém praticamente constante, isto devido à ruptura das pequenas paredes cerâmicas dentro do material, evitando a falha abrupta do material cerâmico.

Yoon (2008) divulgou resultados de ensaios de resistência à compressão realizados em alumina produzida por “freeze casting”, onde obteve resistência à compressão de 95 MPa para um corpo cerâmico com 60% de porosidade. Este valor é comparável à resistência do osso denso e muito superior ao encontrado nos testes de compressão realizados nesta tese. Os valores menores obtidos podem ser explicados devido à preparação do corpo de prova, sendo necessário preservar um maior paralelismo das faces. No trabalho de Yoon, obteve-se porosidade de 80%, resistência à compressão de 11 MPa e a sinterização foi conduzida a 1600° C durante três horas.

Li (2012) encontrou valores de resistência à compressão para alumina conformada por “freeze casting” com alta porosidade (~80%), da ordem de 2,6 MPa, que são valores mais próximos aos obtidos nesta tese para as amostras mais porosas. O experimento de Li foi realizado com estabilizadores de suspensão como o TBA, e a sinterização ocorreu a 1500° C, mesma temperatura utilizada neste trabalho.

Os resultados de resistência à compressão revelaram a grande influência do material cerâmico denso atuando sobre o material poroso. Por si só, o material poroso possui resistência à compressão baixa em torno de 1,36 MPa, mas quando acoplado ao cerâmico denso, este valor sobe para 33,59 MPa, podendo alcançar até 54 MPa.

Analisando os resultados de resistência à compressão e densidade, pode-se observar um comportamento característico de materiais compósitos, onde a propriedade medida é beneficiada pelas propriedades advindas dos materiais combinados. A resistência à compressão do material compósito tende a ser a mesma daquela encontrada no tubo cerâmico oco. Por outro lado, a densidade do material compósito foi menor. Portanto, foi possível melhorar as propriedades mecânicas do compósito em relação à resistência encontrada no cerâmico apenas poroso. Resumindo, obteve-se um material compósito menos denso, com maior porosidade, porém com melhor resistência à compressão.

4.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises em microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para investigar três microrregiões presente nas amostras: o cerâmico poroso; a cobertura dos poros do cerâmico denso promovida pela deposição de uma camada cerâmica fina oriunda do cerâmico poroso; e o crescimento do cerâmico poroso a partir do cerâmico denso.

4.2.3.1 CERÂMICO POROSO

Como já era esperado, o cerâmico congelado dentro do tubo cerâmico denso mostrou-se realmente poroso, o que foi confirmado pelas medidas de densidade. A estrutura obtida revelou ser igual à encontrada na literatura, sendo constituída por poros longos e espaçados na forma de lamelas. As paredes cerâmicas mostraram estar ligadas por pontes cerâmicas sólidas conforme revelado nas micrografias desta tese. A FIG. 4.8 mostra uma vista superior do cerâmico poroso colado no cerâmico denso.

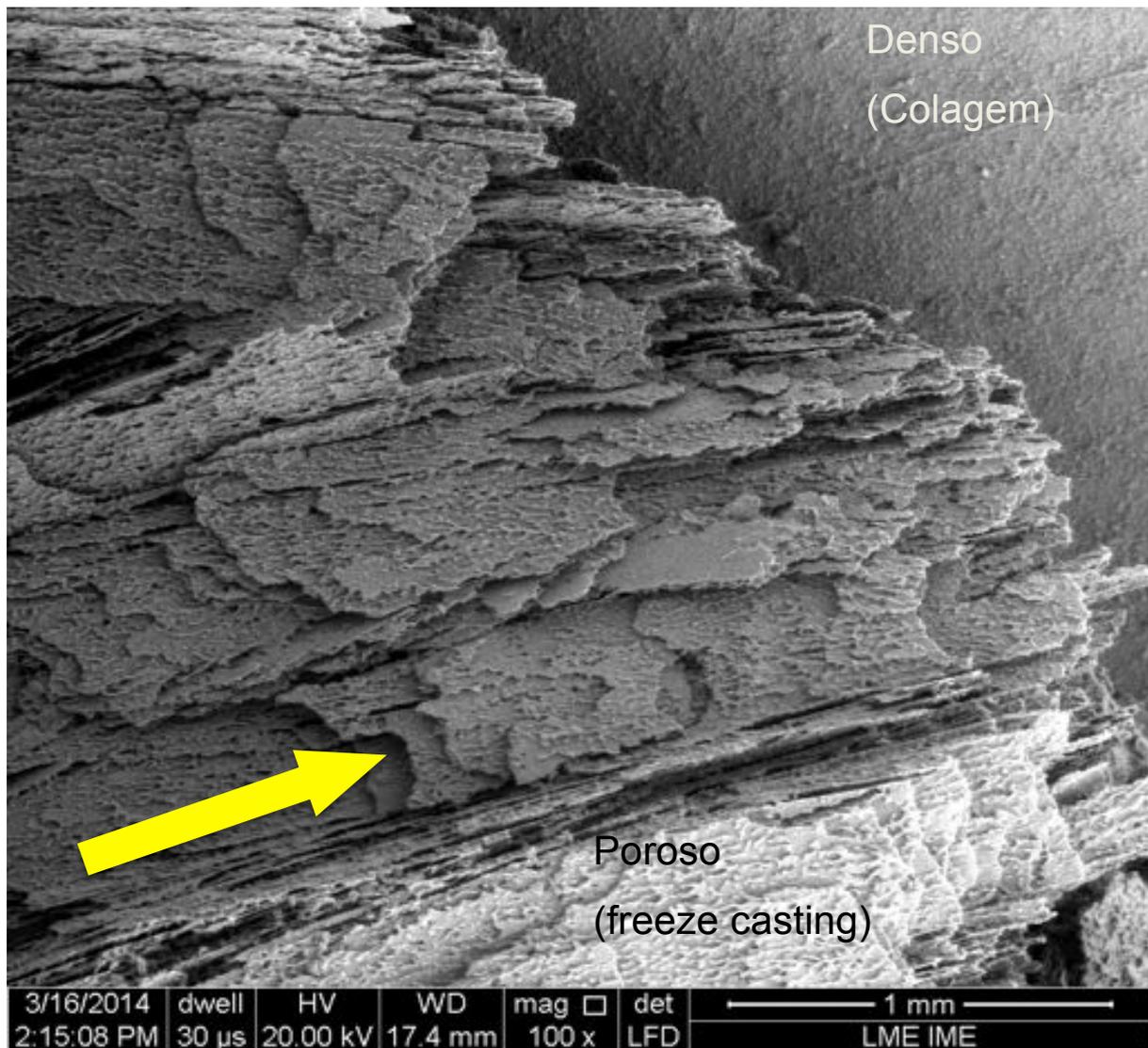


FIG. 4.8 Vista superior do cerâmico poroso (a seta indica o sentido de crescimento).

Na FIG. 4.8, observa-se o sentido de crescimento dos cristais de gelo orientado da esquerda para a direita. A microestrutura revelou possuir as características típicas de cerâmicos porosos produzidos por “freeze casting”, ou seja uma estrutura lamelar de alta porosidade com poros alongados. A FIG. 4.9 revela o espaçamento lamelar, onde a micrografia possibilita apreciar uma vista em perspectiva do comportamento de crescimento dos cristais de gelo.

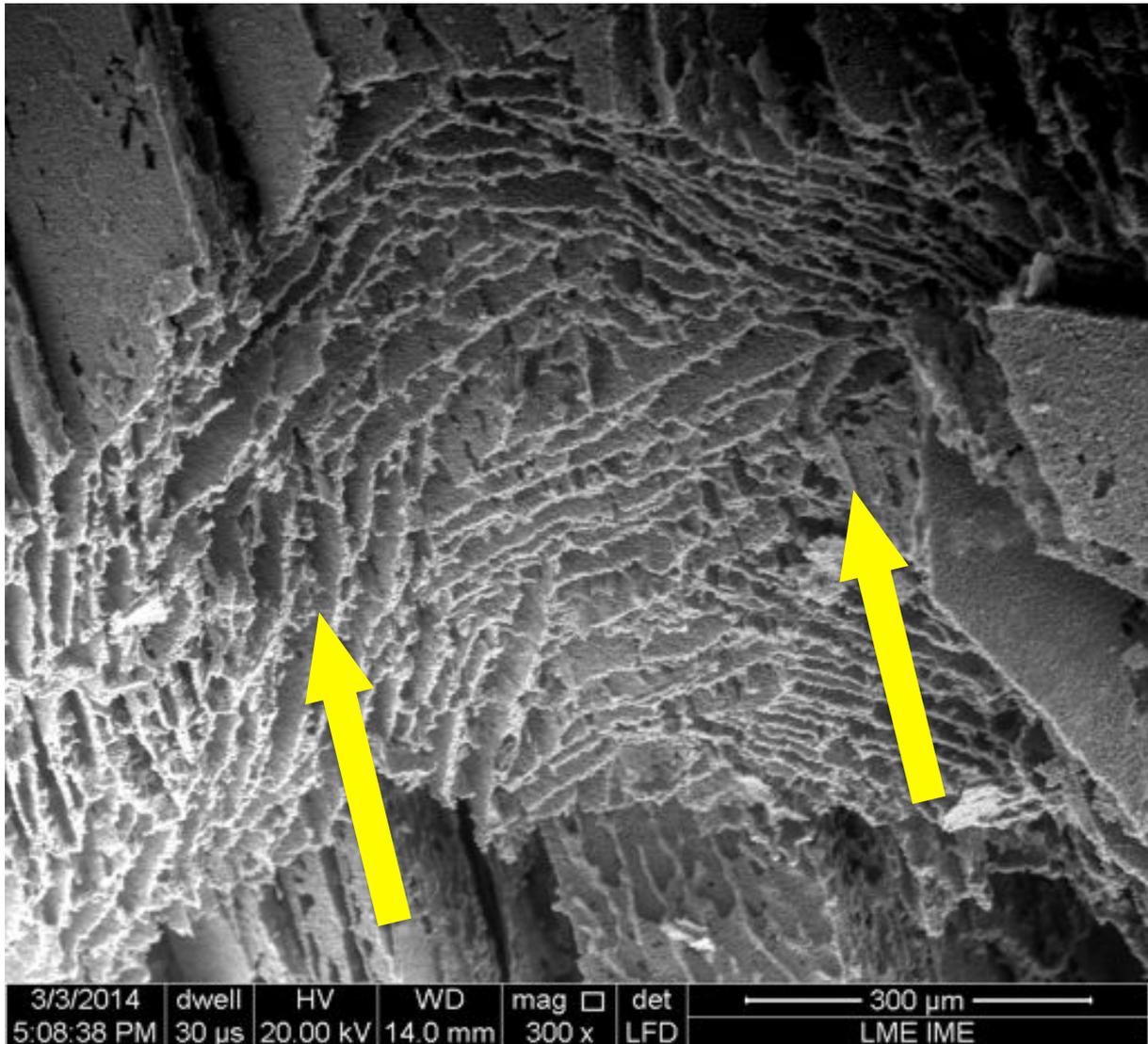


FIG. 4.9 Perspectiva de crescimento dos cristais de gelo (as setas indicam o sentido de crescimento).

A observação de microestrutura porosa a partir de aumentos menores revelou a existência de diferentes microrregiões. Para maiores aumentos foi possível analisar a estrutura porosa lamelar bem como as paredes que a constituem. A FIG. 4.10 mostra como as paredes cerâmicas foram formadas a partir do crescimento dos cristais de gelo, demonstrando assim a complexidade da estrutura lamelar. Nela, pontes cerâmicas unem duas paredes cerâmicas adjacentes e permitem obter uma visão em profundidade dos poros alongados.

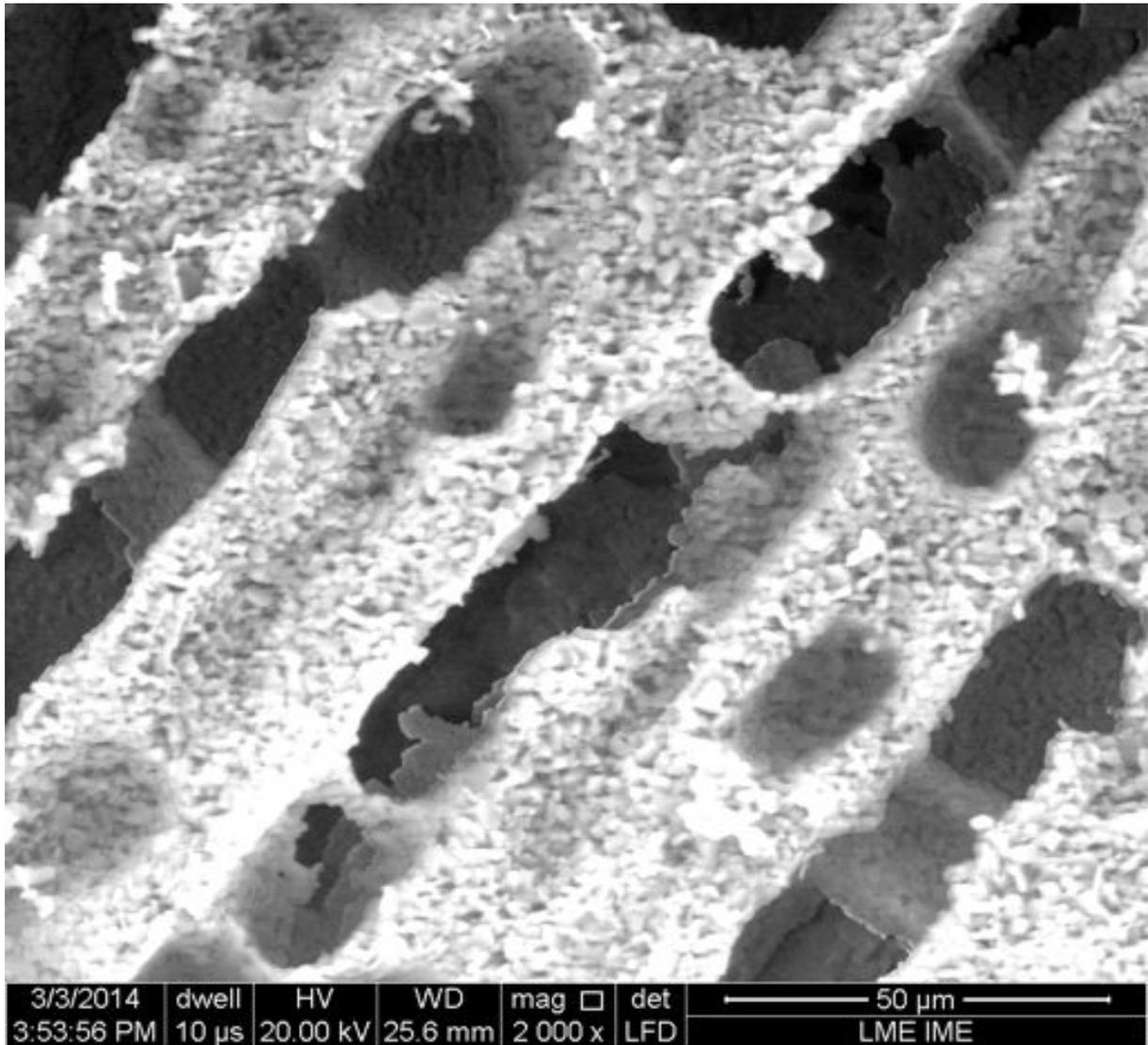


FIG. 4.10 Paredes cerâmicas unidas pelas pontes cerâmicas.

A FIG. 4.11 ilustra algumas das medidas realizadas nas paredes e nos eixos menores dos poros formados.

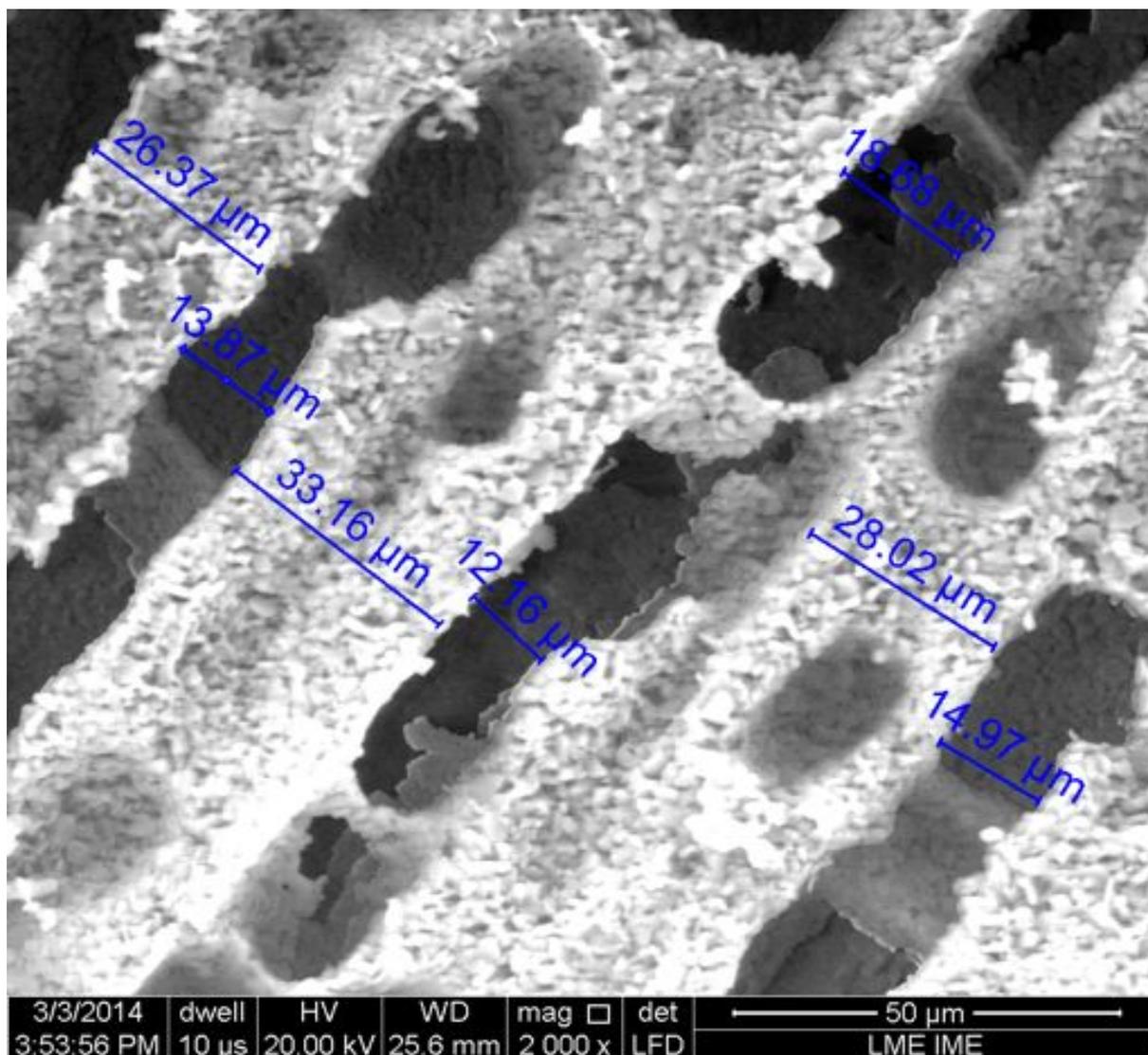


FIG. 4.11 Medições realizadas nas paredes e nos poros.

De acordo com a FIG. 4.11, a largura de parede é da ordem de 30 μm e um distanciamento poroso entre paredes de aproximadamente 15 μm. O último grupo de micrografias, do cerâmico poroso, revela o crescimento longitudinal dos poros. Este detalhe característico está demonstrado na FIG. 4.12.

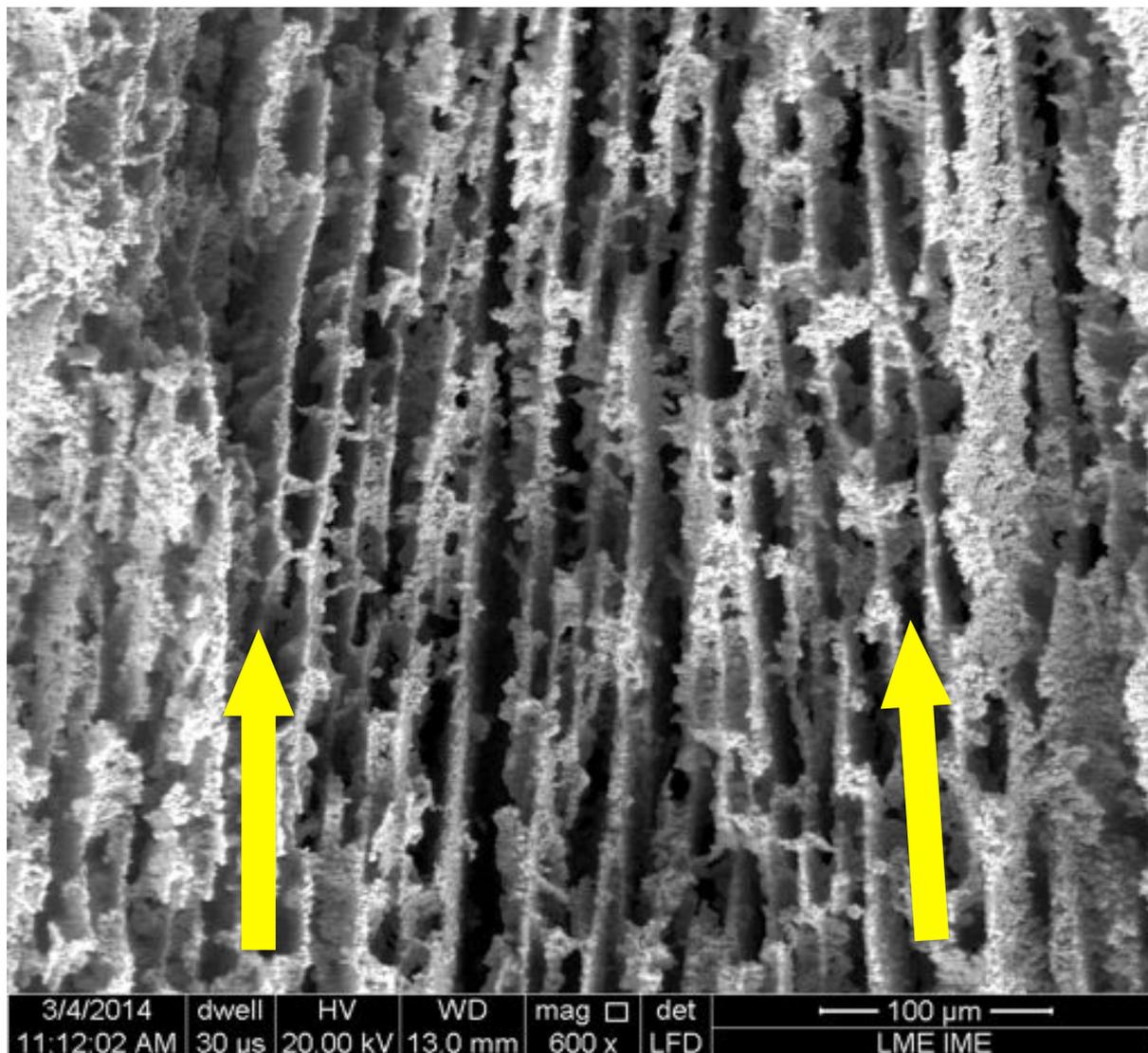


FIG. 4.12 Crescimento longitudinal das paredes cerâmicas (as setas indicam o sentido de crescimento).

4.2.3.2 COBERTURA DO CERÂMICO DENSO PELO CERÂMICO POROSO

Durante o congelamento da suspensão cerâmica, que antecede a formação do cerâmico poroso, o molde cerâmico pré-sinterizado e também poroso absorve água por capilaridade. Daí, partículas da suspensão são arrastadas e se colam na superfície do molde, formando uma camada fina e densa de material cerâmico. A análise das micrografias mostrou a formação desta camada. A FIG. 4.13 mostra o material cerâmico do tubo utilizado como molde sem a formação da camada citada.

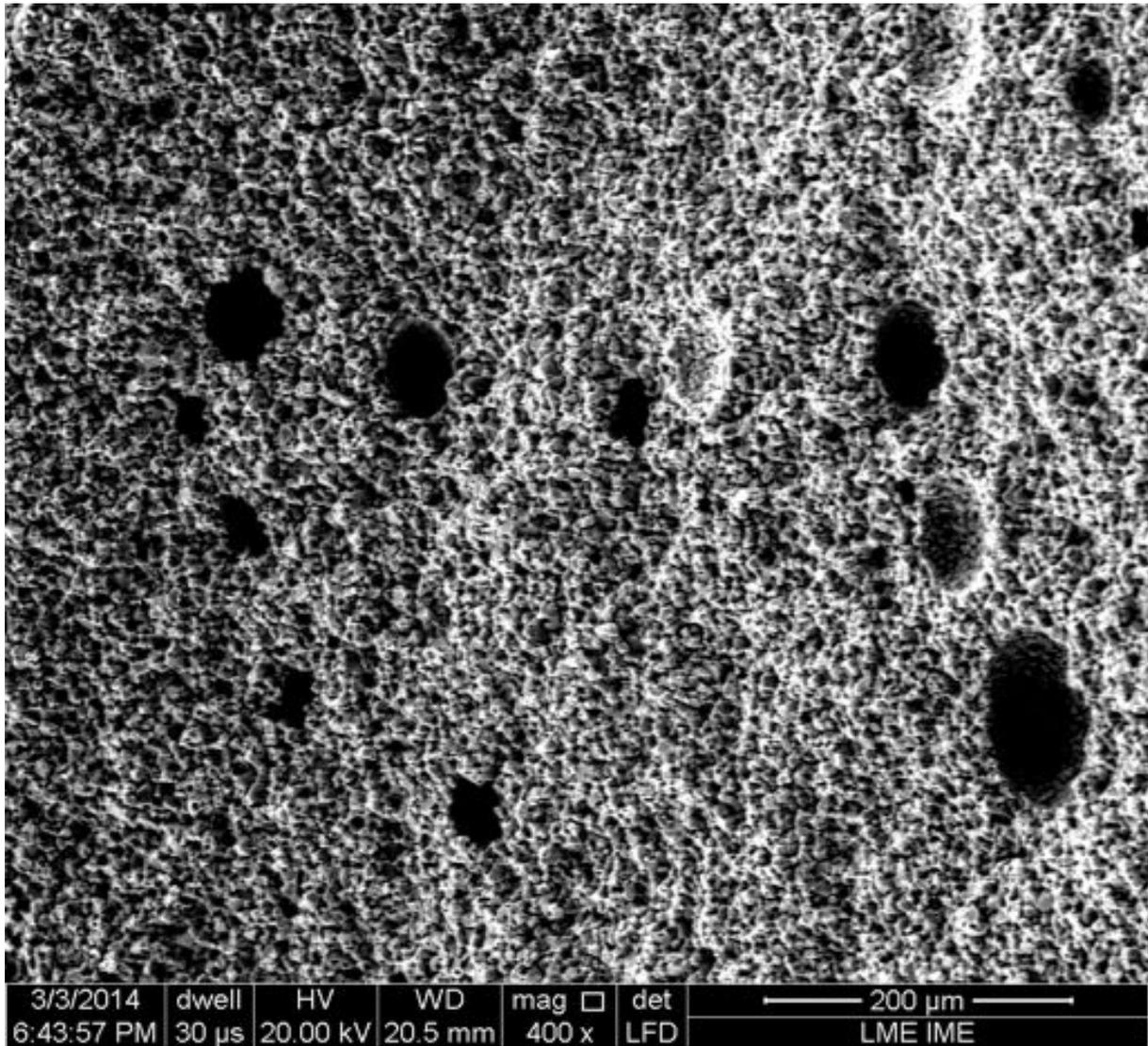


FIG. 4.13 Cerâmico utilizado como molde.

Percebe-se a ausência da camada e a presença de poros provenientes do processo de colagem por barbotina utilizado na produção do molde na forma de tubos. A FIG. 4.14 ilustra a interface entre a presença e a ausência da fina camada cerâmica depositada.

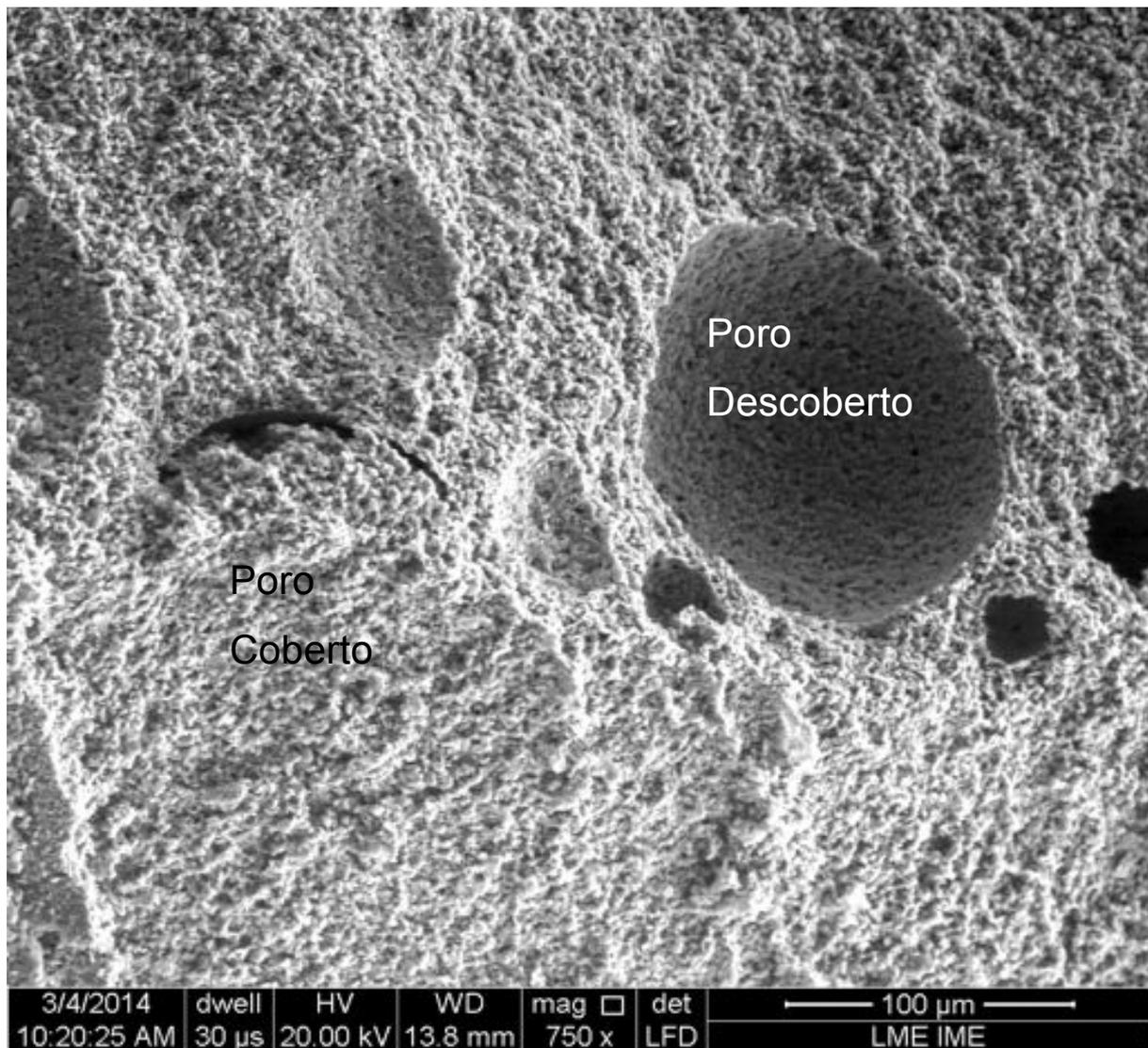


FIG. 4.14 Fina camada cerâmica depositada por capilaridade.

Observa-se a formação da fina camada, cobrindo as imperfeições existentes no tubo cerâmico. Esta camada fina permite a união entre o cerâmico poroso (“*freeze casting*”) e o cerâmico denso (colagem por barbotina). A FIG. 4.15 mostra um poro pré-existente preenchido com cerâmico poroso. Nele, percebe-se haver um pequeno crescimento também poroso no seu interior.

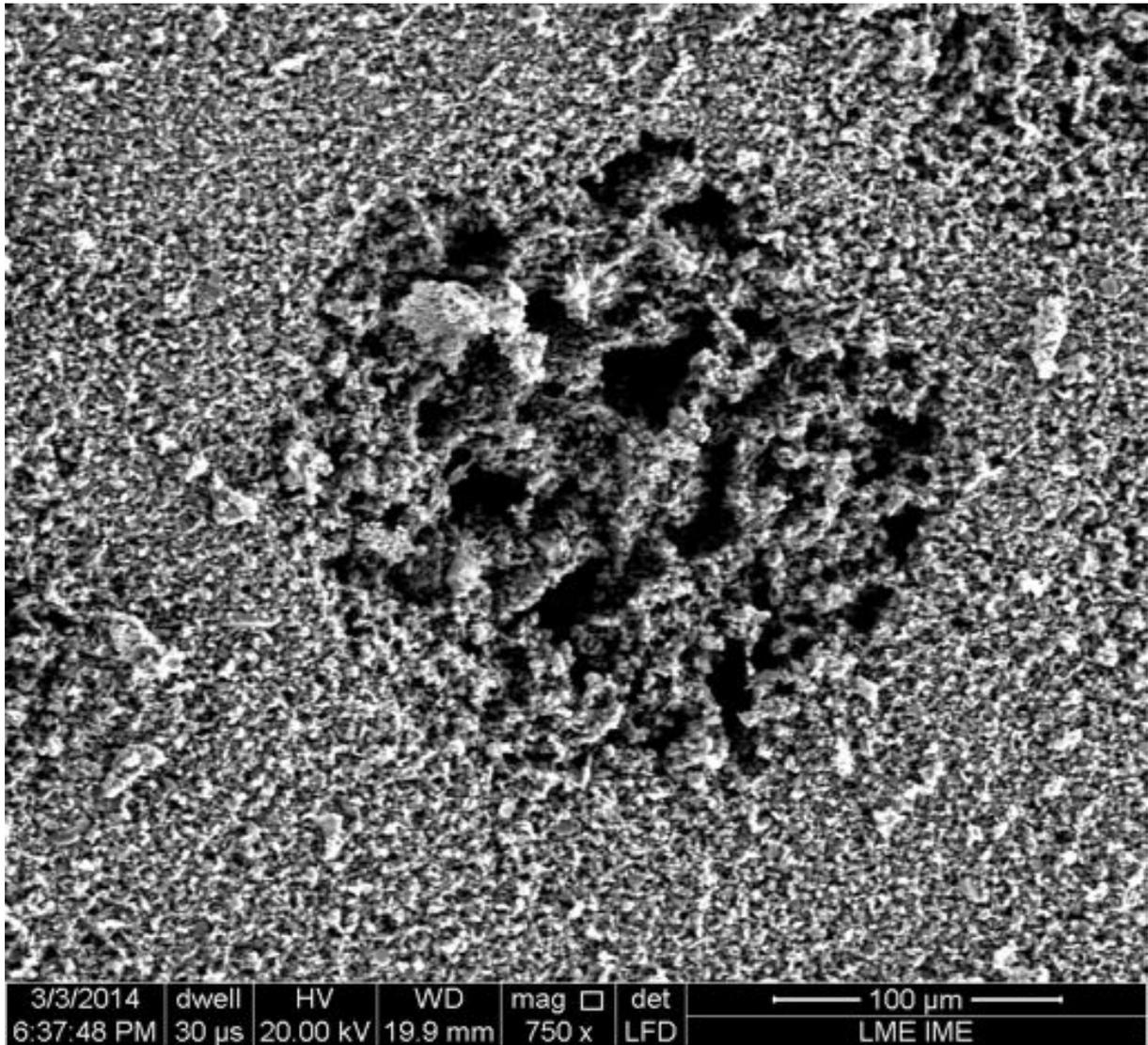


FIG. 4.15 Possível crescimento poroso dentro de poro pré-existente.

Após a formação da camada, outro fator que também une os cerâmicos denso e poroso, é a dinâmica do crescimento de gelo a partir da parede do cerâmico denso, capaz de criar estruturas lamelares orientadas a partir da parede do molde, ancorando a estrutura e ligando as lamelas ao tubo original.

4.2.3.3 CRESCIMENTO DO CERÂMICO POROSO A PARTIR DO CERÂMICO DENSO

Foi possível observar a formação de pequenas ilhas, onde o cerâmico poroso cresce a partir da parede do molde e compete com um outro tipo de crescimento principal (sentido longitudinal do eixo do tubo) dos cristais de gelo. O crescimento destas ilhas ocorre de forma radial enquanto que o crescimento principal dos cristais de gelo é de natureza longitudinal. A FIG. 4.16 ilustra a formação destas ilhas de crescimento, visualizadas sob aumento de 100 vezes, onde se mostra a macroestrutura desta região.

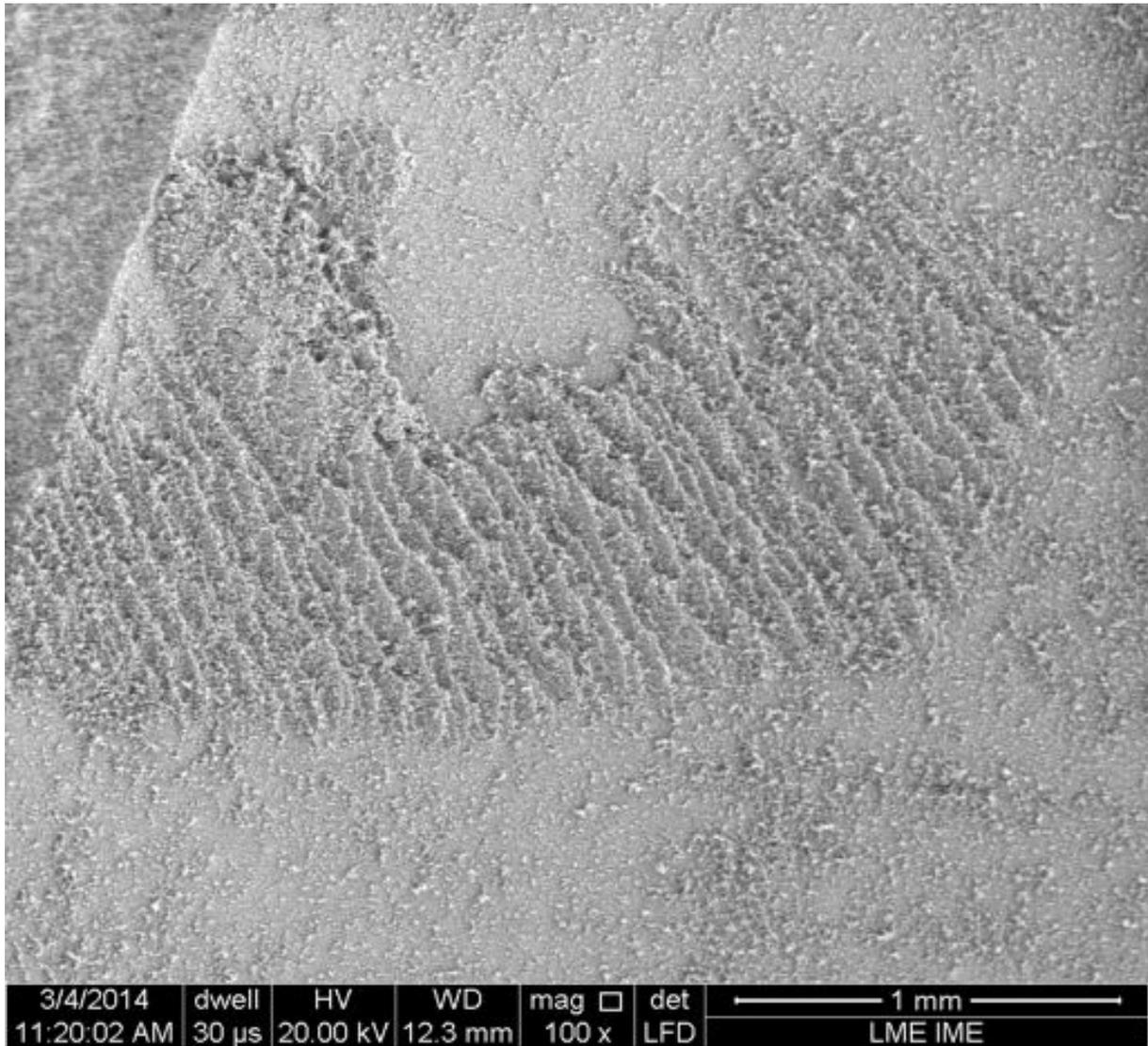


FIG. 4.16 Ilha de crescimento lamelar.

Nas FIG. 4.17 e FIG. 4.18, mostra-se o crescimento lamelar na parede do molde cerâmico denso em maior aumento, onde destacam-se a criação de paredes cerâmicas.

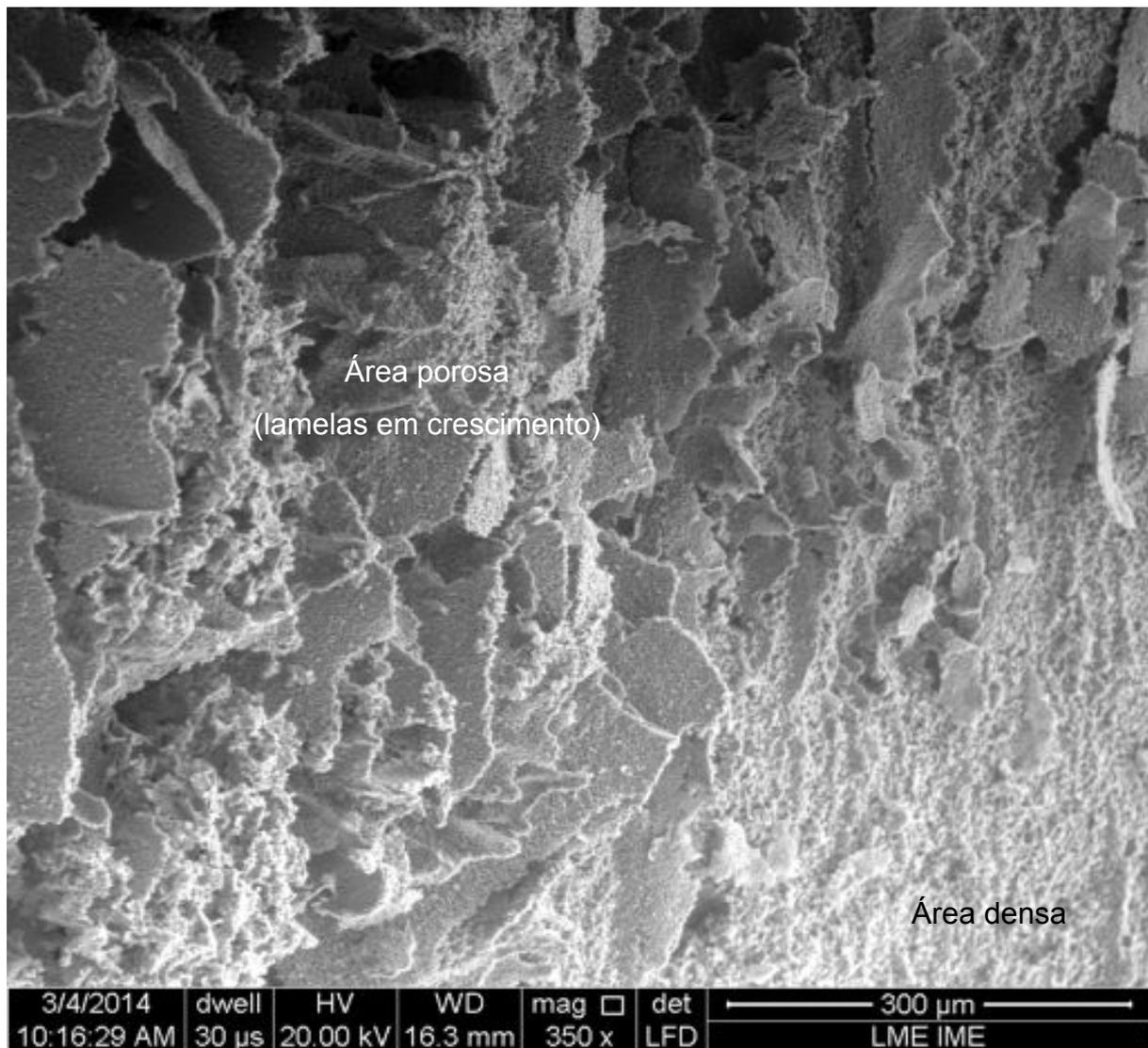


FIG. 4.17 Crescimento lamelar aumento de 350 vezes.

Deve-se destacar nas micrografias que a adesão entre os cerâmicos denso e poroso foi altamente influenciada pela qualidade e pela capacidade de crescimento das lamelas a partir da parede cerâmica densa.

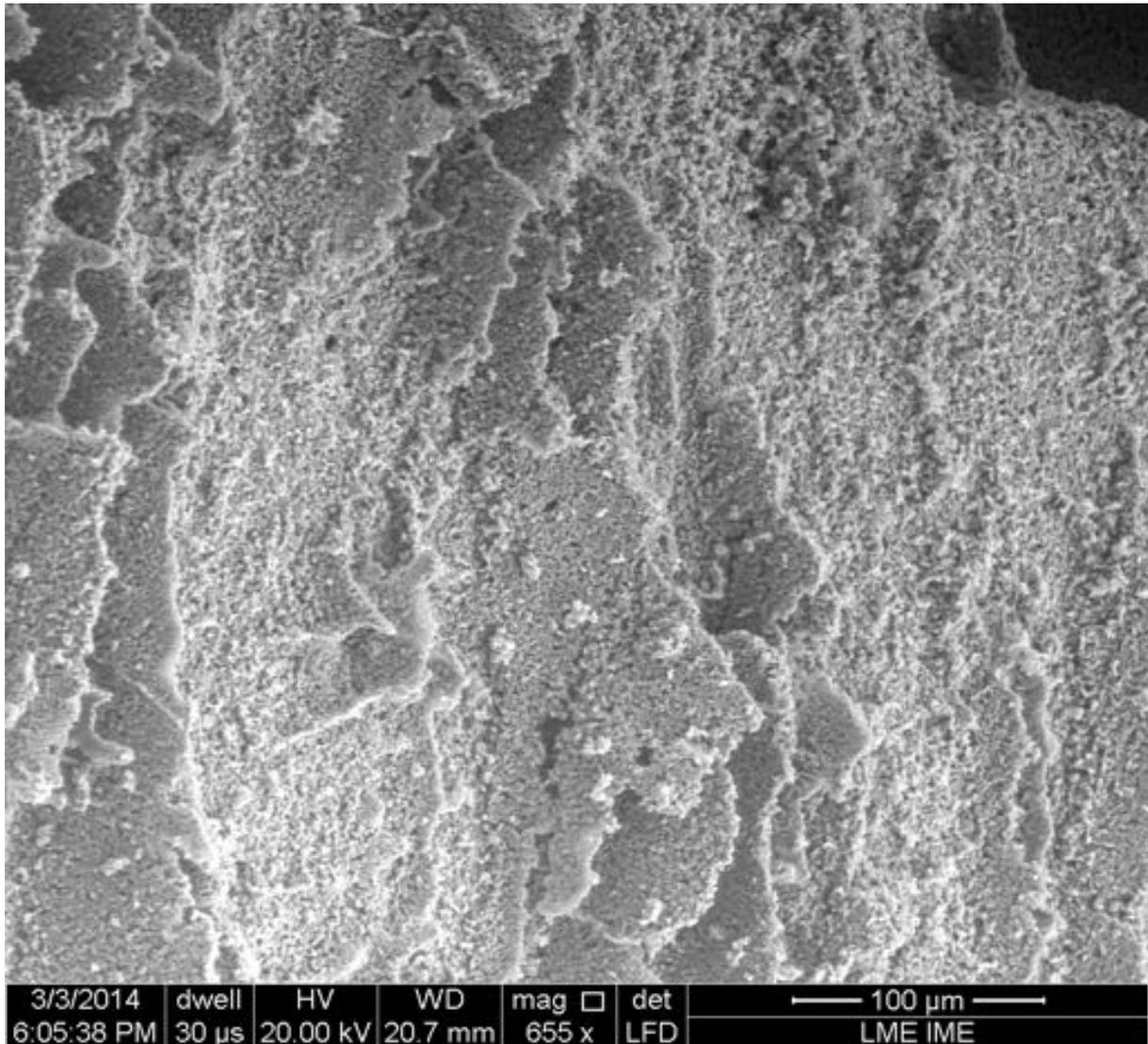


FIG. 4.18 Crescimento lamelar aumento de 655 vezes.

As próximas micrografias diferenciam-se das anteriores, por apresentar não apenas o início do crescimento, mas também lamelas formadas com dimensões maiores, ilustrando o sucesso do crescimento, unindo o cerâmico denso com o poroso. A FIG. 4.19 ilustra este crescimento a partir das paredes do molde do cerâmico denso.

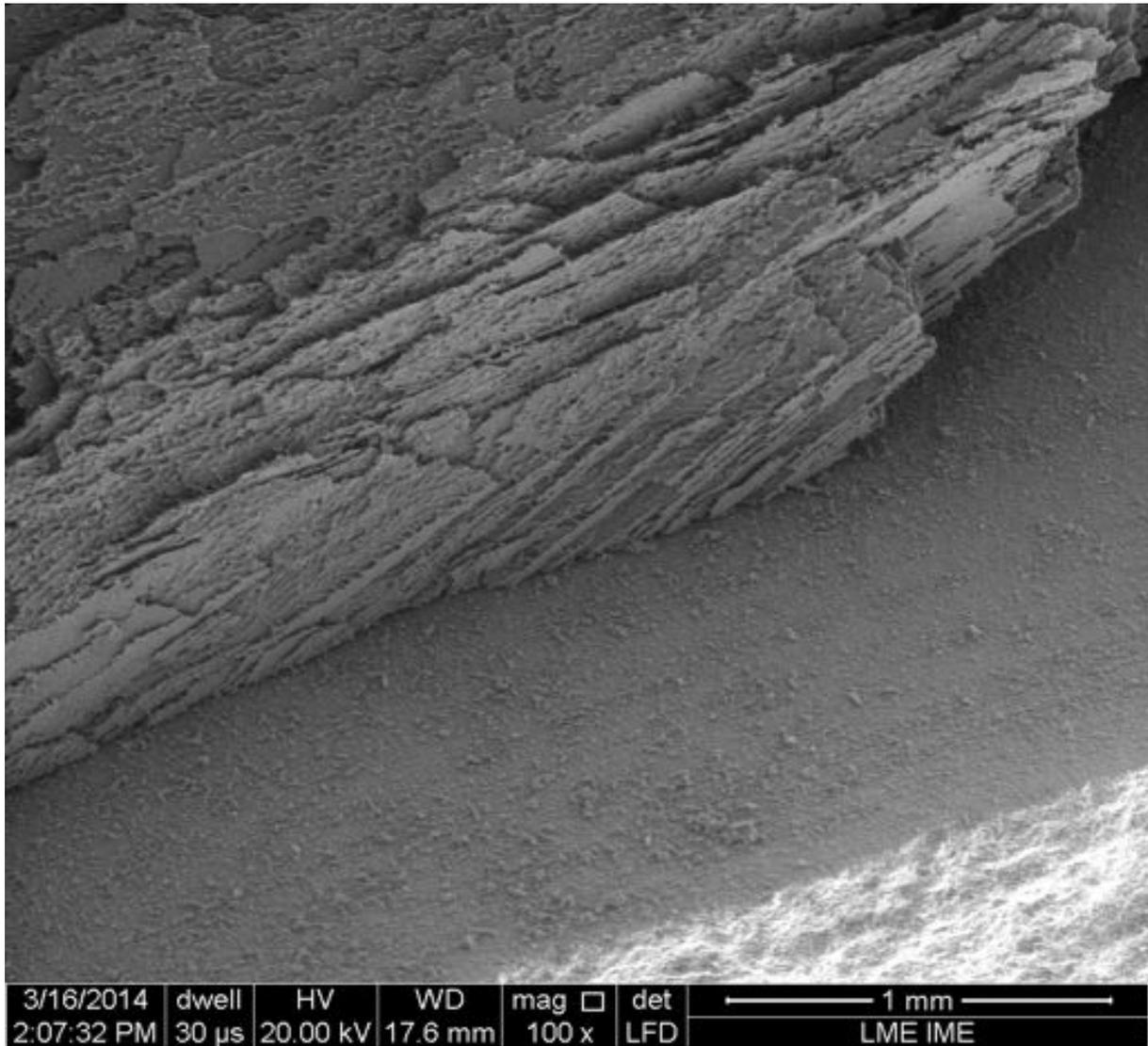


FIG. 4.19 Crescimento bem sucedido do cerâmico poroso.

Nesta micrografia, observa-se uma macrorregião do compósito cerâmico fraturado. Na FIG. 4.20, mostra-se mais um exemplo de crescimento bem sucedido. As micrografias (incluindo a FIG. 4.20) foram realizadas após o ensaio de compressão. Portanto, algumas partes do cerâmico denso não apresentam porções porosas, devido à união existente entre o cerâmico denso e o cerâmico poroso.

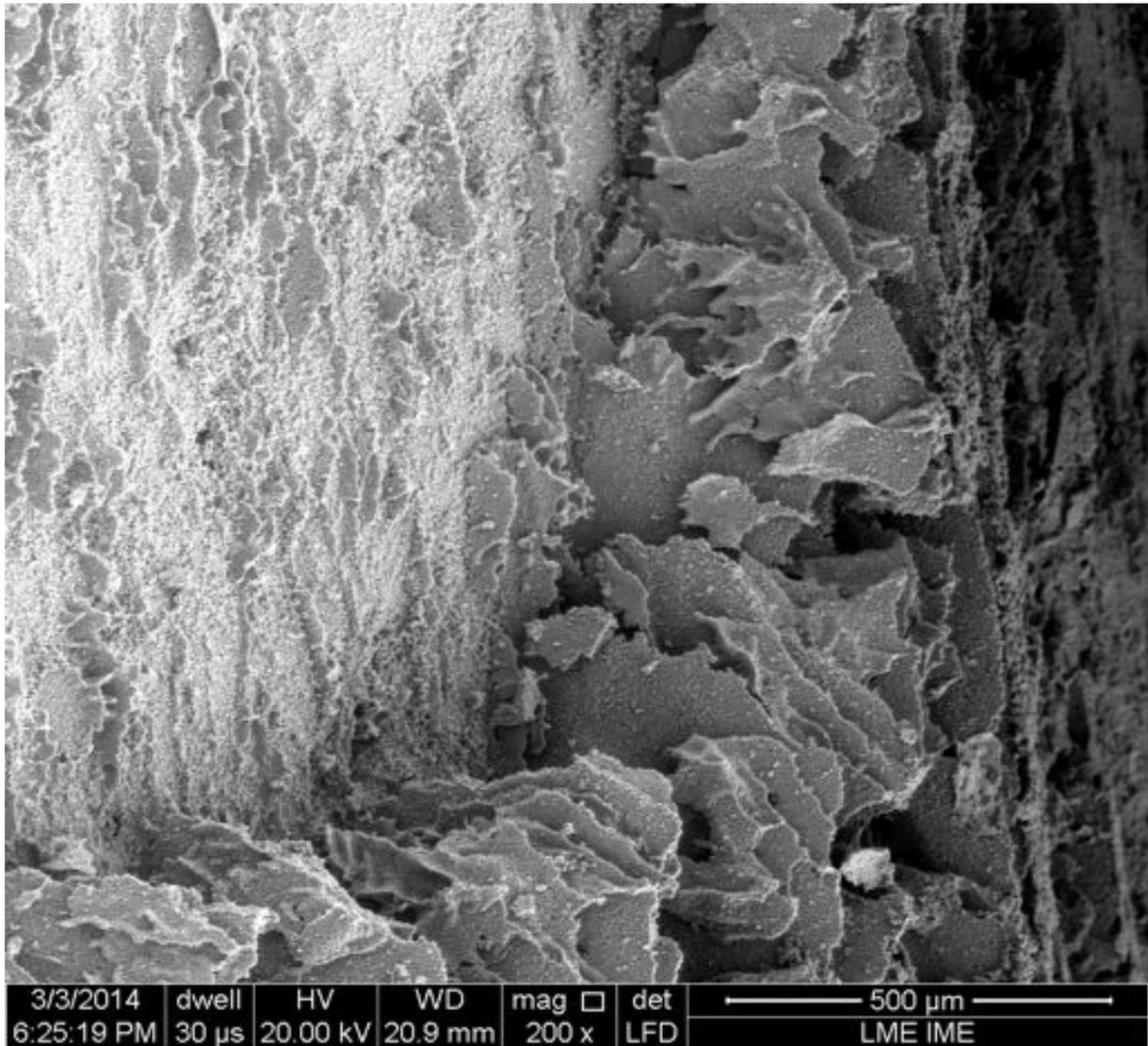


FIG. 4.20 Crescimento bem sucedido do cerâmico poroso.

Na FIG. 4.21, pode-se observar as três microrregiões em uma única micrografia. Nela, é possível ver os poros presentes no cerâmico denso, a fina camada cobrindo alguns poros, um pequeno crescimento da estrutura lamelar, além do crescimento circunvizinho bem sucedido.

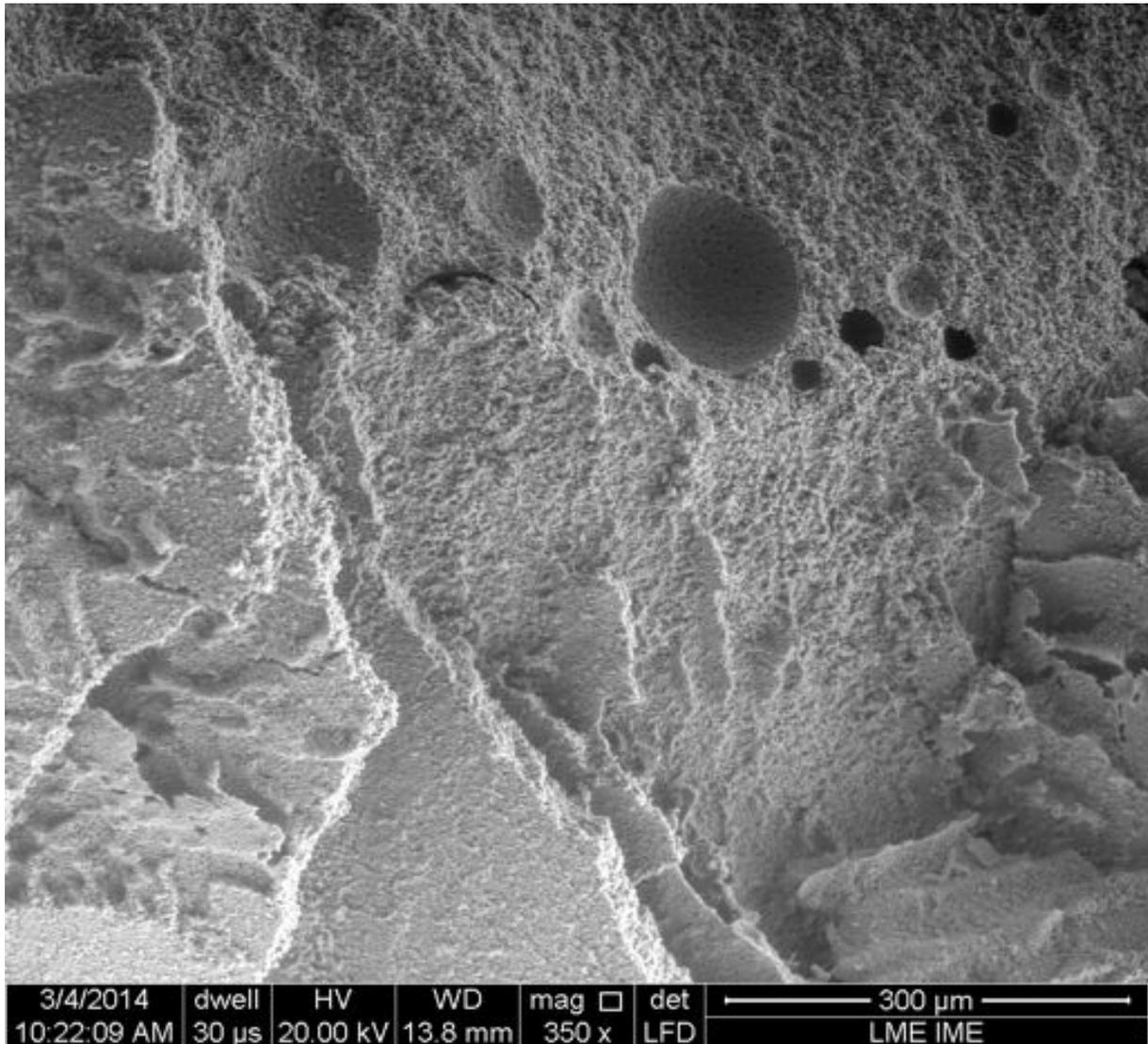


FIG. 4.21 Micrografia ilustrando as microrregiões citadas e analisadas.

4.2.4 ANÁLISE VISUAL DOS CERÂMICOS OBTIDOS

Ao analisar todos os corpos de prova, antes e depois de todos os métodos de caracterização, observou-se ter havido uma ligação muito forte entre os cerâmicos poroso e denso, somente nas amostras que foram pré-sinterizadas a 1000° C. Em todas as outras temperaturas, 1200°, 1400° e 1450° C, não houve tal adesão satisfatória entre os cerâmicos (denso e poroso). A FIG. 4.22 ilustra os cerâmicos onde houve adesão após sinterização.



FIG. 4.22 Cerâmicos produzidos com adesão na interface.

A não adesão para temperaturas mais elevadas pode ser atribuída a uma maior estabilidade térmica da alumina que está associada a uma menor força motriz para sinterização. Para temperaturas elevadas, o cerâmico poroso separou-se do cerâmico denso sem muito esforço, por estar fracamente ligado, o que tornou-se evidente durante os testes de compressão. Por outro lado, os cerâmicos pré-sinterizados a 1000°C resistiram ao ensaio de compressão mantendo o núcleo poroso ligado ao tubo denso, conforme ilustrado nas FIG. 4.23 e FIG. 4.24.

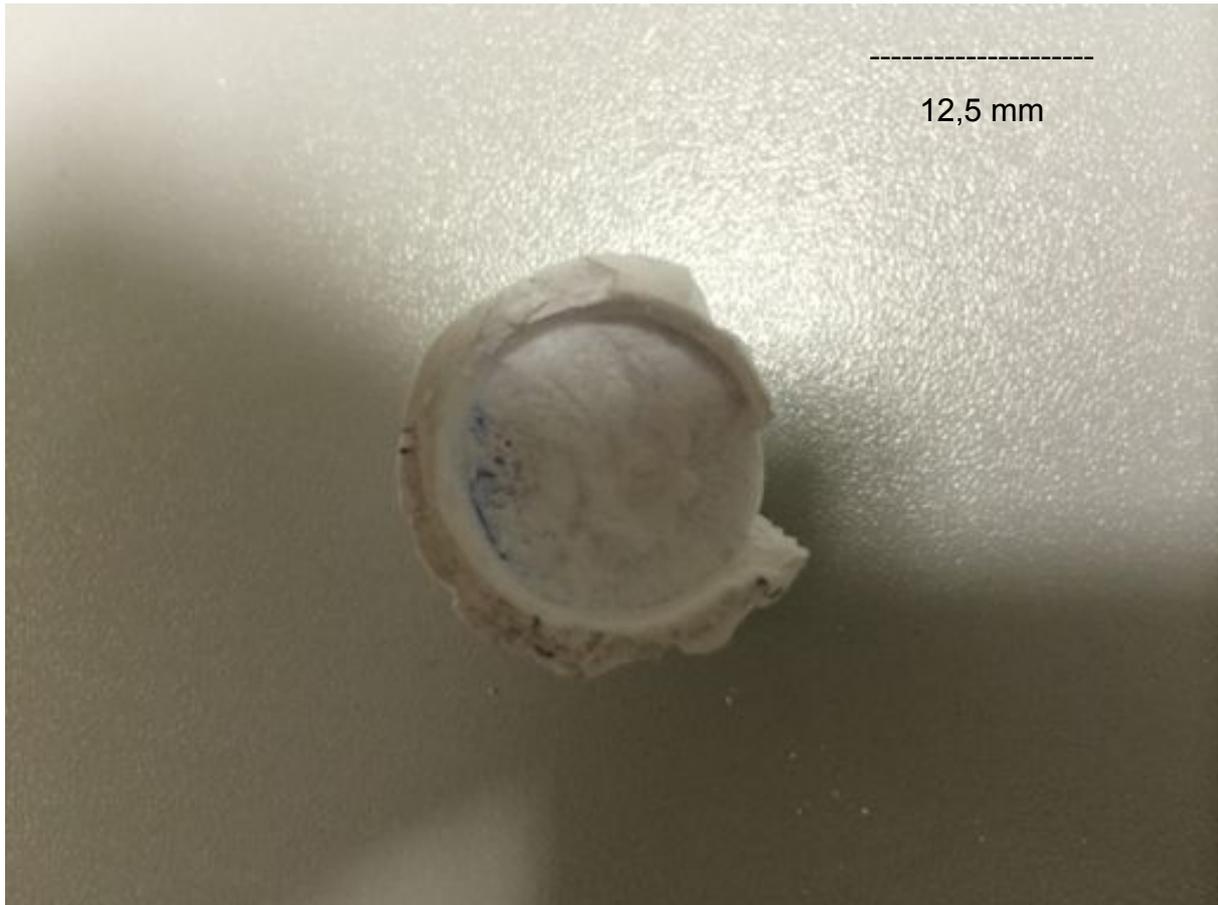


FIG. 4.23 Cerâmico poroso e sua adesão ao cerâmico denso, para tubos pré-sinterizados a 1000° C.

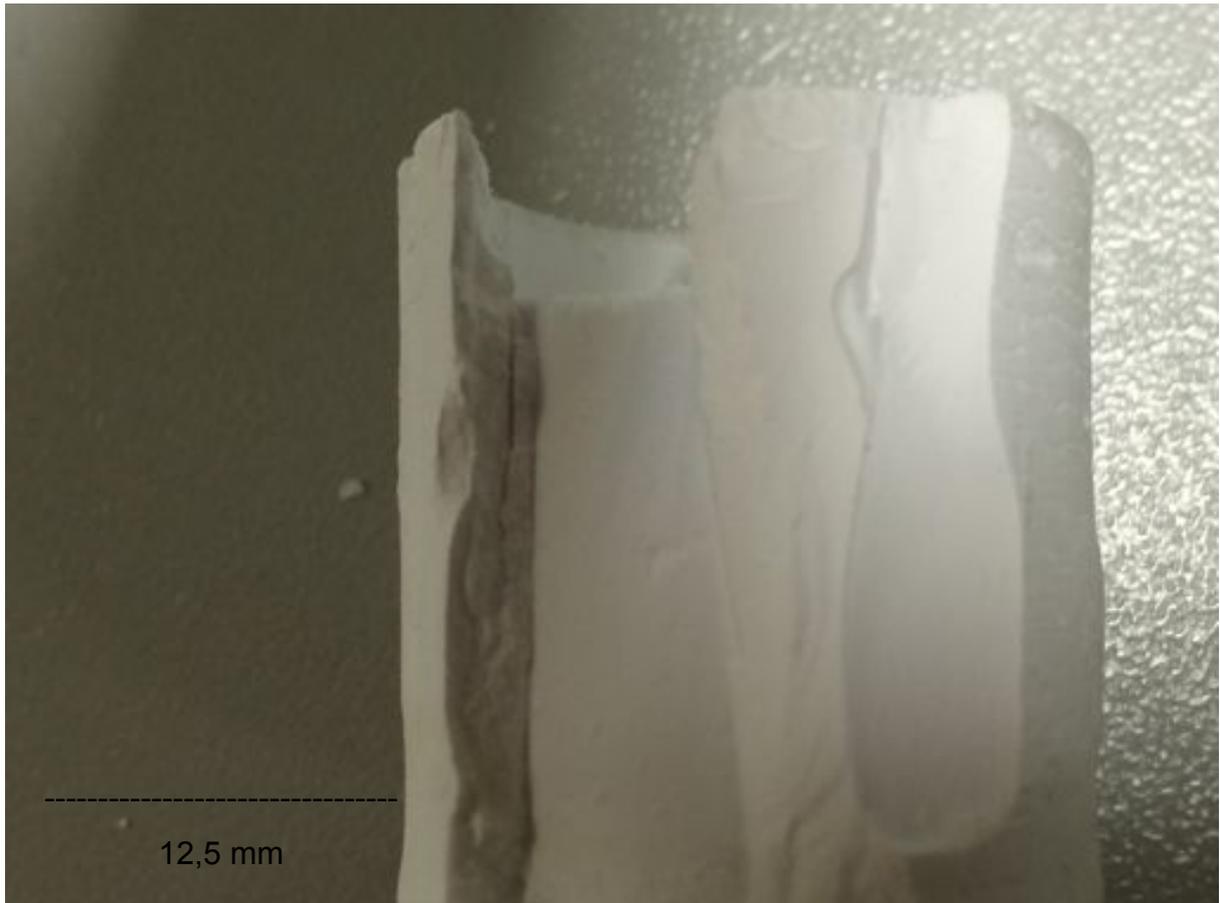


FIG. 4.24 Vista lateral do compósito mostrando o cerâmico poroso aderido ao cerâmico denso.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram obter algumas conclusões referentes tanto ao processo quanto ao produto obtido pela combinação das duas técnicas de processamento cerâmico utilizadas. Dentre elas, destacam-se:

1. Foi possível produzir um material cerâmico com porosidade diferenciada na qual a amostra obtida exibiu uma periferia densa e um interior poroso. Tal combinação aproxima-se da estrutura de poros encontrada no osso humano.
2. O produto resultante da combinação das técnicas citadas gerou um compósito poroso do mesmo material, conferindo propriedades diferenciadas para cada parte cerâmica (densa e porosa). Esta divisão contribuiu para um melhor desempenho do material.;
3. Os resultados obtidos com os ensaios de compressão permitiram obter valores aceitáveis, mesmo para menores valores de densificação;
4. Foi obtida uma ligação mais forte entre o material poroso e o material denso apenas nos tubos pré-sinterizados a 1000° C, e posteriormente sinterizados a 1500° C.
5. O objetivo deste trabalho foi atingido, já que foi possível obter um compósito poroso de alumina através da combinação de duas técnicas de conformação cerâmica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a execução e após o término do estudo proposto nesta tese, várias sugestões para trabalhos futuros foram levantadas, entre elas:

- Mudança do material de partida, realizar estudos com cerâmicos diversos, entre eles biomateriais como a hidroxiapatita para uma possível biomimetização do osso humano;
- Alterar as temperaturas de pré-sinterização e de sinterização do material, favorecendo desta forma a uma maior aderência entre os cerâmicos denso e poroso;
- Avaliar a aderência da interface densa/porosa;
- Preencher o material cerâmico poroso com polímero para melhora da tenacidade à fratura do compósito;
- Utilizar outras técnicas de formação de finas camadas como a deposição eletroforética (EPD), concomitantemente à técnica de “*freeze casting*”, para produzir cerâmicos possuidores de dupla camada de densificação.

7 REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A.W. **Physical chemistry of surfaces**. 3rd Edition, Wiley-Interscience: Nova Iorque, 1984.
- ANEZIRIS, C.G.; SCHÄRFL, W.; ULLRICH, B. **Microstructure evaluation of Al₂O₃ ceramics with Mg-PSZ- and TiO₂-additions**. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27, 3191-3199.
- ARAKI, K.; HALLORAN, J.W. **Porous ceramic bodies with interconnected pore channels by a novel freeze casting technique**. Journal of the American Ceramic Society. 2005, 88(5), 1108-1114.
- BAO, X.; NANGERJO, M. R.; EDIRISINGHE, M. J. **Preparation of silicon carbide foams using polymeric precursor solutions**. J Mater Sci. 2000, 35, 4365-4372.
- BARG, S.; SOLTMANN, C.; ANDRADE, M.; et al. **Cellular ceramics by direct foaming of emulsified ceramic powder suspensions**. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(9), 2823-2829.
- BESRA, L.; LIU, M.L. **A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)**. Progress in Materials Science, 2007, 52, 1-61.
- BINKS, B.P. **Macroporous silica from solid-stabilized emulsion templates**. Advanced Materials. 2002, 14 (24), 1824-1827.
- BOARO, M.; VOHS, J.M.; GORTE, R.J. **Synthesis of highly porous yttria-stabilized zirconia by tape-casting methods**. Journal of American Ceramic Society, 2003, 86(3), 395-400.
- CAO, J.; RAMBO, C.R.; SIEBER, H. **Manufacturing of microcellular, biomorphous oxide ceramics from native pine wood**. Ceramic International, 2004, 30, 1967-1970.
- CHAGAS, C. F. M. **Minimização do efeito de aresta em blindagem cerâmica à base de alumina**. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, 2014, 160p.
- CHEN, P-Y.; MCKITTRICK, J. **Compressive mechanical properties of demineralized and deproteinized cancellous bone**. J Mech Behav Biomed Mater 2011, 4(7), 961-973.

- CHU, T.M.G.; ORTONE, D.G.; HOLLISTERB, S.J.; et al. **Mechanical and in vivo performance of hydroxyapatite implants with controlled architectures.** *Biomaterials*, 2002, 23, 1283-1293.
- CLAUSSEN, N., **Fracture Toughness of Al₂O₃ with an Unstabilized ZrO₂ Dispersed Phase.** *J Am Ceram Soc.*, 1976, 59 (1-2), 49-51.
- COLOMBO, P. **Conventional and novel processing methods for cellular ceramics.** *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2006, 364, 109-124.
- COLOMBO, P.; BERNARDO, E.; BIASETTO, L. **Novel microcellular ceramics from a silicone resin.** *Journal of American Ceramic Society*, 2004, 87 (1), 152-154.
- COLOMBO, P.; MODESTI, M. **Silicon oxycarbide ceramic foams from a silicon preceramic polymer polyurethane.** *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1999, (14), 103-111.
- DEL REALA, R.P.; WOLKEB, J.G.C.; VALLET-REGÍ, M.; et al. **A new method to produce macropores in calcium phosphate cements.** *Biomaterials*, 2002, 23, 3673-3680.
- DERJAGUIN, B.V.; LANDAU, L.D. **Theory of stability of strongly charged lyophobic sols and adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes.** *Progress in Surface Science*, 1993, 1-4, 30-59.
- DEVILLE, S. **Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues.** *Advanced Engineering Materials*. 2008, 10(3), 155-169.
- DEVILLE, S.; SAIZ, E.; NALLA, R.K., et al. **Freezing as a path to build complex composites.** *Science*, 2006, 311, 515-518.
- DEVILLE, S.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P. **Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering.** *Biomaterials*, 2006, 27, 5480-5489.
- DEVILLE, S.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P. **Ice-templated porous alumina structures.** *Acta Materialia*, 2007, 55, 1965-1974.
- DHARA, S.; BHARGAVA, P. **A simple direct casting route to ceramic foams.** *Journal of American Ceramic Society*, 2003, 86(10), 1645-1650.
- DONG, A.G.; WANG, Y.J.; TANG, Y.; et al. **Zeolitic tissue through wood cell templating.** *Advanced Materials*, 2002, 14(12), 926-929.
- DU, Z.P.; MONTOYA, M. P. B.; BINKS, B. P.; et al. **Outstanding stability of particle-stabilized bubbles.** *Langmuir*, 2003, 19, 3106-3108.

- FUKASAWA, T.; ANDO, M.; OHJI, T.; et al. **Synthesis of porous ceramics with complex pore structure by freeze-dry processing.** Journal of American Ceramic Society, 2001, 84(1), 230-232.
- FUKASAWA, T.; DENG, Z.Y.; ANDO, M. et.al. **Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process.** Journal of Materials Science, 2001, 36(10), 2523-2527.
- GONZENBACH, U.T.; STUDART, A. R.; TERVOORT, E.; et. al. **Materials from foams and emulsions stabilized by colloidal particles.** Journal of Materials Chemistry, 2007, 17, 3283-3289.
- GONZENBACH, U.T.; STUDART, A.R.; STEINLIN, D.; et al. **Processing of particle-stabilized wet foams into porous ceramics.** Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(11), 3407-3414.
- GUZMAN, I. Y. **Certain principles of formation of porous ceramic structures. Properties and applications (a review).** Glass and Ceramics, 2003, 60 (9-10), 280-283.
- HENCH, L. L., **Bioceramics.** J Am Ceram Soc., 1998, 81 (7), 1705-1728.
- HUNTER, R.J. **Zeta potential in colloid science.** Londres: Academic Press; 1981.
- IMHOF, A.; PINE, D.J. **Ordered macroporous materials by emulsion templating.** Nature, 1997, 389 6654, 948-951.
- IMHOF, A.; PINE, D.J. **Preparation of titania foams.** Advanced Materials, 1999, 11(4), 311-314.
- JAYCOCK, M.J. **In dispersion of powders in liquids,** 3rd Edition; Elsevier Applied Science: Londres, 1986, 51-98.
- KATSUKI, H.; KAWAHARA, A.; ICHINOSE, H. **Preparation and some properties of porous alumina ceramics obtained by the gelatination of ammonium alginate.** Journal of Materials Science. 1992, 27(22), 6067-6070.
- KIM, Y.W.; JIN, Y.J.; CHUN, Y.S. **A simple pressing route to closed-cell microcellular ceramics.** Scripta Materialia, 2005, 53, 921-925.
- KIM, Y.W.; KIM, S.H. **Processing of closed-cell silicon oxycarbide foams from a preceramic polymer.** Journal of Materials Science, 2004, 39, 5647-5652.
- LEE, H. H-D. **Influence of slip-casting and dry-pressing on structure evolution of alumina compacts.** Journal of Materials Science, 1992, 27, 6673-6678.

- LEE, S.; PORTER, M.; WASKO, S.; LAU, G.; CHEN, P-Y.; NOVITSKAYA, E. E.; TOMSIA, A. P.; ALMUTAIRI, A.; MEYERS, M. A.; MCKITTRICK, J. **Potential bone replacement materials prepared by two methods**. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2012, 1418, 117-188.
- LEWIS, J.A. **Colloidal processing of ceramics**. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(10), 2341-2359.
- LI, D.; LI, M. **Preparation of porous alumina ceramic with ultra-high porosity and long straight pores by freeze casting**. Journal of Porous Materials, 2012, 19, 345-349.
- LI, S.H.; De WIJN, J.R.; LAYROLLE, P. **Synthesis of macroporous hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering**. Journal of Biomedical Materials Research, 2002, 61(1), 109-120.
- LIU, D.M. **Influence of porosity and pore size on the compressive strength of porous hydroxyapatite ceramic**. Ceramics International, 1997 23, 135-139.
- LIU, D.M. **Preparation and characterization of porous hydroxyapatite bioceramic via a slip-casting route**. Ceramic International, 1998, 24, 441-446.
- LOPES, R.A.; SEGADÃES, A.M. **Microstructure, permeability and mechanical behaviour of ceramic foams**. Materials Science and Engineering A, 1996, 209, 149-155.
- LUYTEN, J.; THIJS, I.; VANDERMEULEN, W.; et al. **Strong ceramic foams from polyurethane templates**. Advances in Applied Ceramics. 2005, 104, 4-8.
- MA, G.; LIU, X. Y. **Hydroxyapatite: Hexagonal or Monoclinic?** Crystal Growth and Design. 2009, 9(7), 2991-2994.
- McCOLM, I. J., **Ceramic Science for Materials Technologists**. Leonard Hill. Ed. New York, 1983.
- MORITZ, T.; RICHTER, H. J. **Ceramic bodies with complex geometries and ceramic shells by freeze casting using ice as mold material**. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(8), 2394-2398.
- MOUAZER, R.; MULLENS, S.; THIJS, I.; et al. **Silicon carbide foams by polyurethane replica technique**. Advanced Engineering Materials. 2005, 7(12), 1124-1128.
- MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M., **Electroceramics: materials, properties, and applications**. Chapman and Hall. 2 Ed. New York 2008.
- NANGERJO, M. R.; BAO, X.; EDIRISINGHE, M. J. **Preparation of silicon carbide-silicon nitride composite foams from pre-ceramic polymers**. J Euro Ceram Soc. 2000, 20, 1777-1785.

- NANGERJO, M. R.; BAO, X.; EDIRISINGHE, M. J. **Silicon carbide–titanium carbide composite foams produced using a polymeric precursor**. *Int J Inorg Mater*. 2001, 3, 37-45.
- NANGERJO, M. R.; BAO, X.; EDIRISINGHE, M. J. **The structure of ceramic foams produced using polymeric precursors**. *J Mater Sci Lett*. 2000, 19, 787-789.
- NBR 6220. **Material refratário denso – determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida**, ABNT, 2ª edição, 2011.
- NISSAN, B. B., PEZZOTTI, G. **Bioceramics: Processing routes and mechanical evaluation**. *J Ceram Soc Japan* 2002, 110 (7), 601-608.
- NOVITSKAYA, E. E.; CHEN, P-Y.; LEE, S.; CASTRO-CESEÑA, A.; HIRATA, G.; LUBARDA, V.; McKITTRICK, J. **Anisotropy in the compressive mechanical properties of bovine cortical bone and the mineral and protein constituents**. *Acta Biomater* 2011, 7(8), 3170-3177.
- PAIVA, A. E. M.; SEPULVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C. **Processing and thermomechanical evaluation of fibre-reinforced alumina filters**. *J Mater Sci*, 1999, 34, 2641-2649.
- PU, X.; LIU, X.; QIU, F.; HUANG, L. **Novel method to optimize the structure of reticulated porous ceramics**. *J Am Ceram Soc*. 2004, 87 (7) 1392-1394.
- RAMAY, H. R.; ZHANG, M. Q. **Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods**. *Biomaterials*, 2003, 24, 3293-3302.
- RAMBO, C.R.; CAO, J.; RUSINA, O.; et al. **Manufacturing of biomorphic (Si, Ti, Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing**. *Carbon*, 2004, 43, 1174-1183.
- RAMBO, C.R.; SIEBER, H. **Novel synthetic route to biomorphic Al₂O₃ ceramics**. *Advanced Materials*, 2005, 17(8), 1088-1091.
- RONCARI, E.; GALASSI, C.; BASSARELLO, C. **Mullite suspensions for reticulate ceramic preparation**. *J Am Ceram Soc*. 2000, 83(12), 2993-2998.
- SAKKA, Y.; TANG, F.Q.; FUDOUZI, H. **Fabrication of porous ceramics with controlled pore size by colloidal processing**. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005, 6, 915-920.
- SCHWARTZWALDER, K.; SOMERS, A. V. **Methods of making porous ceramic articles**. Patente EUA, N°. 3090094, 1963.
- SEITZ, H.; RIEDER, W.; IRSEN, V. **Three-dimensional printing of porous ceramic scaffolds for bone tissue engineering**. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2005, 74B(2),782-788.

- SEPULVEDA, P.; BINNER, J. G. P. **Processing of Cellular Ceramics by Foaming and in situ Polymerisation of Organic Monomers.** J Euro Ceram Soc, 1999, 19, 2059-2066.
- SHAN, S-Y.; YANG, J-F.; GAO, J-Q.; ZHANG W-H.; JIN Z-H. **Porous Silicon Nitride Ceramics Prepared by Reduction–Nitridation of Silica.** J Am Ceram Soc. 2005, 88(9), 2594-2596.
- SIEBER, H.; HOFFMANN, C.; KAINDL, A.; et al. **Biomorphic cellular ceramics.** Advanced Engineering Materials, 2000, 2(3), 105-109.
- SINGH, B. P.; MENCHAVEZ, R.; TAKAI, C.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. **Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions.** Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 291, 181-186.
- SOFIE, S.W.; DOGAN, F. **Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol.** Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(7), 1459-1464.
- STATHAM, M.J.; HAMMETT, F.; HARRIS B.; et al. **Net-shape manufacture of low-cost ceramic shapes by freeze-gelation.** Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 13, 171-175.
- STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. **Processing routes to macroporous ceramics : a review.** J Am Ceram Soc, 2006, 89(6), 1771-1789.
- TAY, B.Y; EVANS, J.R.G.; EDIRSINGHE, V. **Solid free form fabrication of ceramics.** International Materials Reviews. 2003, 48(6), 341-370.
- THIJS, I.; LUYTEN, J.; MULLEN, S. **Producing ceramic foams with hollow spheres.** Journal of the American Ceramic Society, 2003, 87(1), 170-172.
- TRINDADE, W. **Influência da geometria e da microestrutura no comportamento dinâmico da alumina aditivada com Nióbia.** Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, 2012, 195p.
- TSETSEKOU, A.; AGRAFIOTIS, C.; MILIAS, A. **Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part I: Slip-casting.** Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21, 363-373.
- TULLIANI, J. M.; MONTANARO, L.; BELL, T. J.; SWAIN, M. V. **Semiclosed-Cell Mullite Foams: Preparation and Macro- and Micromechanical Characterization.** J Am Ceram Soc, 1999, 82(4), 961-968.
- VARELA-FERIA, F.M.; MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ, J.; de ARELLANO-LÓPEZ, A.R. et al. **Low density biomorphic silicon carbide: microstructure and mechanical properties.** Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(14-15), 2719-2725.

- VERWEY, E.J.W.; OVERBEEK, J.T.G. **Theory of stability of lyophobic colloids.** Ed 1. Elsevier: Amsterdam, The Netherland, 1948.
- VOGLI, E.; SIEBER, H.; GREIL, P. **Biomorphic SiC-ceramic prepared by Si-vapor phase infiltration of wood.** Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22, 2663-2668.
- WANG, C.; KASUGA, T.; NOGAMI, M. **Macroporous calcium phosphate glass-ceramic prepared by two-step pressing technique and using sucrose as a pore former.** Journal of Materials Science- Materials in Medicine, 2005, 16(8), 739-44.
- WANG, D.Y.; CARUSO, R.A.; CARUSO, F. **Synthesis of macroporous titania and inorganic composite materials from coated colloidal spheres: A novel route to tune pore morphology.** Chemistry of Materials, 2001, 13(2), 364-371.
- WANG, H.; SUNG, I.Y.; LI, X.D. **Fabrication of porous SiC ceramics with special morphologies by sacrificing template method.** Journal of Porous Materials, 2004, 11(4), 265-271.
- WEISE, N.L. **SME Mineral processing handbook**, vol. 1. Nova Iorque: Society of Mining Engineers, 1985. 5.42.
- WHITE, R.A.; WEBER, J.N.; WHITE, E.W. **Replamineform: a new process for preparing porous ceramic, metal, and polymer prosthetic materials.** Science, 1972, 176, 922-924.
- WORSTER, M.G.; WETTLAUFER, J.S. **Natural convection, solute trapping, and channel formation during solidification of saltwater.** The Journal of Physical Chemistry, 1997, 101(32), 6132 -6136.
- YANG, H.Y.; YANG, S.F.; CHI, X.P. **Fine ceramic lattices prepared by extrusion free forming.** Journal of Biomedical Materials Research, 2006, 79B(1), 116-121.
- YOON, B-H.; CHOI, W-Y.; KIM, H-E.; KIM, J-H.; KOH, Y-H. **Aligned porous alumina ceramics with high compressive strengths for bone tissue engineering.** Scripta Materialia, 2008, 58, 537-540.
- ZAMPIERI, A.; SIEBER, H.; SELVAM, T.; et al. **Biomorphic cellular SiSiC/Zeolite ceramic composites: from rattan palm to bioinspired structured monoliths for catalysis and sorption.** Advanced Materials, 2005, 17(3), 344-349.
- ZHANG, G.J.; YANG, J.F.; OHJI, T. **Fabrication of porous ceramics with unidirectionally aligned continuous pores.** Journal of American Ceramic Society, 2001, 84(6), 1395-1397.

ZHANG, H.F.; HUSSAIN, I.; BRUST, M.; et al. **Aligned two- and three-dimensional structures by directional freezing of polymers and nanoparticles** Nature Materials, 2005, 4, 787-793.