

EDUARDO KIYOSHI SAKAMOTO

**“Desenvolvimento de um Sistema de
Deposição por Eletroforese (EPD)”**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Engenharia.**

São Paulo

2003



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

TERMO DE JULGAMENTO

DE

DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos 10 dias do mês de julho de 2003, às 14:00 horas, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada pelos Senhores Professores Doutores Douglas Gouvêa, orientador do candidato, Marcos Augusto de Lima Nobre e Francisco Rolando Valenzuela, iniciou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado do(a) Sr(a) **EDUARDO KIYOSHI SAKAMOTO**.

Título da Dissertação: **"DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE DEPOSIÇÃO POR ELETROFORESE (EPD)"**.

Concluída a arguição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão Julgadora considerado o(a) candidato(a):

Prof.Dr. Douglas Gouvêa..... (*aprovado*)

Prof.Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre..... (*reprovado*)

Prof.Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz. (*reprovado*)

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pela Secretária de Pós-Graduação.

São Paulo, 10 de julho de 2003.
A COMISSÃO JULGADORA

[Assinaturas manuscritas]

Secretária: Elisabete Ap^a F.S.Ramos *[Assinatura]*
Obs: Resolução 4476, de 17.09.1997 Altera dispositivos do Regimento Geral da USP Art.109 - Imediatamente após o encerramento da arguição da dissertação ou da tese cada examinador expressará seu julgamento em sessão secreta, considerando o candidato aprovado ou reprovado.

Homologado pela C.P.G. em reunião realizada 18/08/03.

88p.

EDUARDO KIYOSHI SAKAMOTO

**“Desenvolvimento de um Sistema de
Deposição por Eletroforese (EPD)”**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Engenharia.**

**Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

**Prof. Dr.
Douglas Gouvêa**

São Paulo

2003

Aos meus pais, Mitsuhiro e. Mitsuko,
por me ensinarem o valor do conhecimento.
Aos meus irmãos, Roberto e Hiromi.
À minha noiva, Eliza,
amiga de todas as horas,
por todo o apoio nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Douglas Gouvêa, a quem devo parte da minha formação profissional, pela sua extrema dedicação, paciência e amizade. Enfim, por tudo mesmo!!! Merci Beaucoup!!!

Ao pessoal do laboratório de Processos Cerâmicos; Paulo Jorge Brazão Marcos, Ricardo Hauch Ribeiro de Castro, Kleber Lanigra Guimarães, Gilberto José Pereira, Silvio Luiz Miranda Brito, Fausto Mori Viana, Bruno Bastos da Silva Murad, Maria Del Pilar Hidalgo; pela ajuda, amizade e momentos de descontração!

À, Evelyn Cristina Pinto, pela inestimável ajuda no desenvolvimento do programa.

Aos técnicos, Cláudio e Érica, pela amizade e momentos de descontração.

Finalmente, a todos as outras pessoas que direta e indiretamente colaboraram neste trabalho.

RESUMO

A deposição por eletroforese (EPD) é um processo coloidal na qual os corpos cerâmicos são conformados diretamente a partir de uma suspensão estável através de um campo elétrico DC permitindo a fabricação de corpos cerâmicos complexos, com grande relação geométrica, superfície homogênea e regular. O desenvolvimento do sistema de EPD parte de um eletrodo central e de uma célula metálica para deposição, que atua como contra-eletrodo; ambos sendo conectados a uma fonte de tensão e uma interface de comunicação que fará a coleta e enviará os dados de variação de corrente (I_T) ao computador. Em paralelo, o sistema de EPD possui outra interface conectada a uma balança analítica cujos dados da variação da massa depositada através do tempo também são enviados para o computador. E, a partir destes dados, de massa depositada e de resistividade, foi possível discutir sobre os modelos cinéticos de Hamaker e Avgustinik, e assim propor alterações para um novo modelo.

ABSTRACT

The electrophoretic deposition (EPD) is a colloidal process in which the ceramic bodies are shaped directly from a stable suspension through an electric field DC allowing the production of complex ceramic shapes, with great geometric relationship, homogeneous and regular surface. The EPD system constructed in this work consists of a central electrode and a metallic cell for deposition that acts as a counter-electrode; both being connected to the DC source and an interface that collects and sends the current data (I_T) to the computer. In parallel, there is an analytical scale for analysis of the variation of deposited mass along the time. The deposited mass and resistivity data collected by the developed apparatus showed important in the discussing of the Hamaker and Avgustinik kinetics models, and then, to propose alterations for a novel model.

ERRATA

Página	Linha	Onde se lê	Leia-se
<i>i</i>	4 ^a	relação geométrica	relação de aspecto
2	12 ^a	a captação esta captação.	esta captação.
3	21 ^a	$SiC_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$	$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$
5	4 ^a	rômbica	romboédrica
6	10 ^a ~ 16 ^a	O referido parágrafo (3º§) possui referência bibliográfica número 2	
87	10 ^a	suspensios	suspensions
87	11 ^a	yelds	yields
87	20 ^a	Mlvern	Malvern

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABELAS	vii
1. INTRODUÇÃO:.....	1
2. OBJETIVOS:.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:.....	3
3.1. MATERIAIS CERÂMICOS:	3
3.1.1. <i>Carbeto de Silício:</i>	3
3.1.2. <i>Óxido de Zircônio:</i>	6
3.2. SUSPENSÕES CERÂMICAS:.....	9
3.2.1. <i>Mecanismo de Estabilização de Suspensões:</i>	12
a) <i>Estabilidade Eletrostática:</i>	14
b) <i>Estabilidade Estérica:</i>	23
c) <i>Estabilidade Eletroestérica:</i>	24
3.3. DEPOSIÇÃO POR ELETROFORESE:.....	25
3.3.1. <i>Mecanismo de Deposição Eletroforética:</i>	32
3.3.2. <i>Modelos Cinéticos de Deposição por Eletroforese:</i>	35
4. CARACTERIZAÇÃO, MATERIAIS E MÉTODOS:	40
4.1. DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE EPD:.....	40
4.2. DESCRIÇÃO DO PROGRAMA DA INTERFACE:.....	43
4.3. CARACTERIZAÇÃO:	44
4.3.1. <i>Medidas de Granulometria à Laser:</i>	44
4.3.2. <i>Adsorção Física de Gases:</i>	44
4.3.3. <i>Caracterização Eletrocinética:</i>	45
4.4. MATERIAIS:	46
4.4.1. <i>Óxido de Zircônio (ZrO₂):</i>	46
4.4.2. <i>Carbeto de Silício (SiC):</i>	46
4.4.3. <i>Solventes:</i>	46
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:.....	47
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES:	48
6.1 DEPOSIÇÕES EM MEIOS AQUOSOS – ENSAIOS PRELIMINARES.....	48
6.2 EPD EM MEIOS ETÍLICOS.....	49
6.2.1. <i>Deposição de ZrO₂/MgO em etanol</i>	50

6.2.2. <i>Deposição de SiC em etanol</i>	55
6.3. MODELO CINÉTICO PARA EPD.....	62
7. CONCLUSÕES:	71
ANEXO A	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do forno de Acheson pra produção de SiC.(a) núcleo da resistência de carbono; (b) formação da grafite decomposta; (c) Lingote de SiC- α ; (d) SiC- β e material não-reagido; (e) material não-reagido.....	4
Figura 2. As três etapas envolvidas no molhamento completo de um sólido por um líquido: de (a) para (b) ocorre o trabalho de adesão, de (b) para (c) o trabalho de imersão, e de (c) para (d) o trabalho de espalhamento.....	10
Figura 3. Ilustração dos mecanismos de estabilização de suspensões: (a) através de cargas nas superfícies das partículas, (b) da adsorção de polímeros e (c) da adsorção de moléculas ionizadas ou polieletrólitos	13
Figura 4. Arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica de uma partícula carregada em um meio líquido.	15
Figura 5. Queda do potencial elétrico de superfície ψ_0 em função da distância no interior das camadas de Stern e difusa que rodeiam a partícula.	16
Figura 6. <i>Esquema da energia de interação como uma função de separação entre duas partículas em suspensão.</i>	23
Figura 7. Representação esquemática do processo de deposição por eletroforese.	26
Figura 8. O experimento do sifão capilar realizado por G.M. Bose.	27
Figura 9. Representação da célula de deposição para EPD cuja configuração apresenta o raio do eletrodo(a) e da célula –contraeletrodo(b).	39
Figura 10. Representação para o dispositivo de deposição por eletroforese para corpos depositados de forma tubulares.....	40
Figura 11. Foto do sistema de EPD montado no laboratório.	41
Figura 12. Fluxograma do sistema de EPD.	42
Figura 13. Detalhe da preparação do eletrodo depositante (grafite).	43
Figura 14. Massa depositada e resistividade durante a EPD de uma dispersão de Al_2O_3 em meio aquoso em uma tensão de 3V.....	48
Figura 15. A eletrólise no depósito de Al_2O_3 por EPD a 3,0 V	49
Figura 16. Curvas de massa depositada da dispersão de ZrO_2/MgO em etanol.	51
Figura 17. Curvas da massa final depositada(úmida) durante a EPD de 5 min.;.....	52
Figura 18. Curvas normalizadas de massa depositada da dispersão de ZrO_2/MgO em etanol. Ao lado, a foto de um EPD de ZrO_2/MgO a 30 V.....	53
Figura 19. Curvas de resistividade da dispersão de ZrO_2/MgO em etanol.	54
Figura 20. Curvas de massa depositada em função do tempo para diferentes tensões depositadas a partir da dispersão de SiC em etanol com dispersante LP 10466/12B.	56
Figura 21. Curvas de massa depositada durante a deposição (on line) e seca (dry) da	

- dispersão de SiC em etanol com LP 10466/12B, nas tensões de 10, 15, 20, 30, 50 e 80V. E curva da razão da massa (dry) pela massa (on line).57
- Figura 22.** Curvas normalizadas de massa em função do tempo para diferentes tensões depositadas a partir da dispersão de SiC em etanol com dispersante LP 10466/12B. Ao lado, uma foto de EPD de SiC a 80 V.....58
- Figura 23.** Curvas de massas depositadas normalizadas em função do tempo da ZrO_2 e SiC à 30 V.59
- Figura 24.** Curvas da variação da resistência elétrica em função do tempo de deposição em diferentes tensões para uma dispersão de SiC em etanol contendo LP 10466/12B.61
- Figura 25.** Comparativo entre as curvas de massa depositada da ZrO_2 e do SiC (experimental) e a curva da simulação do modelo de Avgustinik a 30V.....63
- Figura 26.** Secção transversal de “capacitor” cilíndrico longo. Neste caso, é uma representação da célula de deposição para EPD que mostra a configuração do raio do eletrodo(a) e da célula – contra-eletrodo(b); “r” a espessura do depósito.65
- Figura 27.** Variação do campo elétrico aplicado entre os eletrodos (a e b) em função da espessura (r).66
- Figura 28.** Gráfico da queda de tensão em função da distância durante a EPD de um material com uma dada resistividade.67
- Figura 29.** Curvas dos dados experimentais e do modelo proposto para ZrO_2 à 30V. ...70
- Figura 30.** Curvas dos dados experimentais e do modelo proposto para SiC à 30V70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização dos pós utilizados nas suspensões para EPD.	47
Tabela 2. Dados obtidos de peso do depósito seco (Md) e peso do depósito úmido (Mo)	52
Tabela 3. Dados obtidos de peso do depósito seco (Md) e peso do depósito úmido (Mo) do SiC.....	56
Tabela 4. Mobilidade eletroforética e potencial zeta de dispersão	60

1. INTRODUÇÃO:

A fabricação de materiais cerâmicos envolve o domínio de várias etapas de processamento importantes para a obtenção de uma microestrutura uniforme, as quais controlam as suas propriedades. O processamento do pó cerâmico deve ser considerado desde a conformação até o acabamento final. A compreensão da fabricação deve passar pelo conhecimento em detalhes de cada uma destas etapas. Entretanto, a tecnologia desenvolvida deve estar adequada ao custo e flexibilidade nos processos de produção.

O enfoque central deste trabalho de dissertação foi aprimorar uma das técnicas de conformação de material cerâmico: a deposição eletroforética (*Electrophoretic Deposition – EPD*).

A deposição por eletroforese permite a fabricação de corpos cerâmicos com geometria complexa, pois se baseia na movimentação de partículas sob ação de um campo elétrico e sua deposição (coagulação) em um eletrodo. O processo é possível, pois as partículas de uma suspensão coloidal estável são eletricamente carregadas e se movem dentro de um meio líquido sob a influência de um campo elétrico.

2. OBJETIVOS:

O principal objetivo deste trabalho foi a construção de um sistema de deposição (EPD); composto por uma fonte de tensão DC e uma balança analítica; ambos conectados, simultaneamente, a um computador para a aquisição concomitante de dados da variação de corrente elétrica e de massa depositada durante a EPD. Desta maneira foi possível verificar a influência da tensão de deposição, da condutividade do material, do tipo e geometria do eletrodo na cinética de deposição.

Durante a construção do sistema de EPD, foi necessário o desenvolvimento do programa (em Delphi) de interface entre a balança analítica e o computador. Por outro lado, para a aquisição dos dados da variação de corrente elétrica, foi construído um pequeno conjunto de resistores onde é feita a captação esta captação.

Dois tipos de materiais cerâmicos foram utilizados, sendo um deles isolante elétrico (óxido de zircônio) e outro condutor (carbeto de silício) em meio não-aquoso (etanol). O uso de um solvente não-aquoso é justificado pela eletrólise da água durante o processo de EPD.

O propósito foi estudar a influência da resistência elétrica/dielétrica dos diferentes materiais (ZrO_2 e SiC) no processo de deposição. Os dados levantados foram comparados com os modelos cinéticos existentes e uma proposta de correção foi apresentada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

3.1. *Materiais Cerâmicos:*

3.1.1. Carbetos de Silício:

O carbeto de silício (SiC) foi sintetizado acidentalmente por E. G. Acheson em 1891. O SiC é um material com uma estrutura de forte ligação covalente. É mais duro e tem mais resistência térmica do que a alumina. Devido a sua excelente resistência à corrosão, é largamente empregado como material refratário e abrasivo. É utilizado como aditivo na produção de ferro e aço na indústria metalúrgica. E também, devido às suas propriedades elétricas, é utilizado em alguns componentes de calefação e circuitos elétricos (varistores e pára-raios).

Acompanhando o desenvolvimento da indústria de aço, os japoneses produzem mais de 70 mil toneladas/ano de SiC. Eles utilizam o processo de produção de massa, desenvolvido por Acheson, a qual se baseia no uso de um forno elétrico, isto é, ele utiliza uma mistura de sílica e coque (como a matéria prima) onde é depositado entre eletrodos fixos (resistência elétrica) do forno. A conexão dos eletrodos é feita por uma barra de grafite. Uma corrente elétrica deve passar entre os pólos (eletrodo), aquecendo o forno para promover a reação (Figura 1). A reação dentro do forno é complexa, mas, em geral, segue abaixo a fórmula de maneira sucinta:



Neste processo são obtidas as duas formas do SiC: α e β . Na região mais próxima do núcleo (de grafite) é encontrado o SiC- α , devido à alta temperatura que se processa durante a fabricação. À medida que a temperatura é menor durante o processo, encontramos uma região do SiC- β e

além da camada externa fica restando uma camada da mistura da matéria prima não reagida¹.

O SiC- α ainda deverá passar por um processo de beneficiamento, no qual o material passa pelo processo de trituração, descarbonização por lavagem, remoção do ferro, e classificação, para chegar no produto final. Para se obter um pó fino com um alto nível de pureza e com um tamanho de partícula desejado são geralmente utilizadas matérias-primas com alta pureza e a volatilização das impurezas pela adição de sais, passando o produto resultante pela moagem fina, a classificação e finalmente ao processo de refinamento.

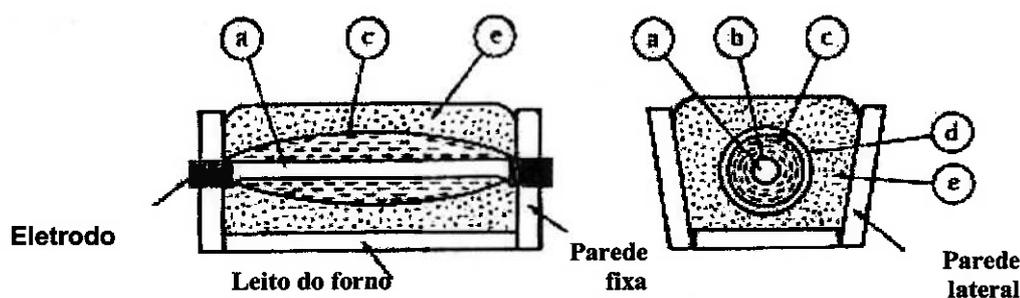


Figura 1. Esquema do forno de Acheson pra produção de SiC. (a) núcleo da resistência de carbono; (b) formação da grafite decomposta; (c) Lingote de SiC- α ; (d) SiC- β e material não-reagido; (e) material não-reagido.

O SiC tem atraído muita atenção como um material cerâmico. Seu desenvolvimento tem evoluído com a expectativa de se fabricar produtos aproveitando as suas principais propriedades, como: a resistência química e à abrasão; a elevada dureza e a boa condutividade térmica e elétrica. Contudo, existem grandes dificuldades relacionadas como a produção de dispersões estáveis, sua sinterização as altas temperaturas e, principalmente, à sua síntese. Para estes propósitos, outros processos de produção além do método de Acheson vêm sendo pesquisados.

As características do SiC estão relacionadas à sua estrutura cristalina. A mais simples possui a estrutura “diamante”, cujos átomos de carbono (C) são substituídos pelos de silício. Esta estrutura tem a forma cúbica e é chamada SiC- β . Todas as outras estruturas mostram estruturas hexagonal ou rômica e são conhecidas como SiC- α .

Todas estruturas têm mais de duas camadas hexagonais; isto é, uma camada de átomos de carbono em uma forma hexagonal típica, localizada sobre uma camada hexagonal de átomos de silício. Nesta estrutura de SiC- α , os átomos de carbono são rodeados tetraedricamente por 4 átomos de Si, e cada átomo de Si é rodeado por 4 átomos de C.

No SiC- β , cada camada dupla está arranjada sobre outra, originando uma simetria cúbica. Esta camada arbitrariamente é chamada “*aaa*”, onde três camadas formam uma célula unitária repetitiva sendo a nomenclatura correta 3C (neste sistema de notação, o número refere ao número de camadas na célula unitária, e a letra as simetrias cristalográficas da célula, C cúbica; H hexagonal; R romboédrica).

O SiC é um material já bem conhecido em aplicações de refratários. Ele tem uma excelente condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica, que dá uma resistência a choque térmico. A condutividade térmica de SiC altamente puro é 490 W/m.K, valores práticos são de 100 W/m.K. Dificilmente obtém-se SiC altamente puro, devido às impurezas (boro) estarem presentes na sinterização, ou impurezas são introduzidas pela reação do silício. Os valores do módulo de elasticidade do SiC são significativamente altos e pouco dependentes da temperatura. O SiC sinterizado é um dos materiais cerâmicos mais resistentes. Esta resistência é limitada devido a presença de defeitos como: falhas, aglomerados, grãos alongados e porosidade residual.

Dentre todas as propriedades do SiC a que mais tem importância

comercial é a dureza. Esta dureza é tão grande que pode ser utilizado com eficiência para corte de diamante. Um fato importante também é que o SiC é um dos mais efetivos abrasivos, diferente do carbeto de boro (BC), ele exibe uma fratura concoidal que o deixa extremamente eficiente na remoção de materiais. A dureza do SiC varia dependendo da direção cristalográfica, das impurezas presentes, e se a superfície é polida.

O SiC é um semicondutor, com resistividade de aproximadamente $0,001 \Omega \cdot \text{cm}$. A banda de energia é relacionada com a estrutura e é de 2,2 eV para estrutura cúbica e 3,3 eV para estrutura hexagonal simples².

Uma característica que chama atenção, o SiC é um material comparado a uma pedra preciosa pois coloração pode ser escolhida; por exemplo, sem cor (pura α /hexagonal), amarela (β /cúbica), verde (dopada com nitrogênio ou fósforo), azul (dopado com alumínio), marrom (dopado com boro) e preto (altamente dopado com alumínio). O índice de refração é maior que do diamante (2,65 – sendo a do diamante de 2,4) a variação do índice de refração com o λ é mais que o dobro que do diamante (0,1 – sendo a do diamante igual a 0,044).

3.1.2. Óxido de Zircônio:

O óxido de zircônio (ZrO_2) é amplamente utilizados nas indústrias metalúrgica e química (alta-temperatura) devido à sua natureza refratária e sua inércia química². O desenvolvimento das cerâmicas baseadas em ZrO_2 surpreende pela variedade de aplicações que incluem, por exemplo, elementos de moagem, sensores de oxigênio e mesmo ferramentas de cortes. Essa multifuncionalidade é devido ao conjunto de propriedades físico-químicas que são encontradas na zircônia; por exemplo: o elevado ponto de fusão, dureza,

resistência ao desgaste, módulo elástico, inércia química, condutividade iônica, propriedades elétricas, baixa condutividade térmica, etc.

A zircônia pura pode ser obtida a partir de dois tipos de minérios: o *zirconita* ($ZrOSiO_5$) e a *badeleíta* (ZrO_2)¹. A zirconita é a mais comum e amplamente distribuída entre os minerais comerciais. As jazidas mais importantes deste mineral encontram-se na Austrália, Índia, África do Sul e EUA, cuja maior parte de extração é usada diretamente na fabricação de refratários. O Brasil representa 3,4% da reserva mundial³. Já a badeleíta tem a sua distribuição mais restrita, cuja sua composição apresenta cerca de 1 a 1,5% de sílica (SiO_2) e óxido de ferro. O mineral original foi extraído no Brasil (São Paulo e Minas Gerais) e se refere ao óxido exibindo a forma cristalina distinta, conhecida como Caldasito ou Zirkita. A badeleíta, assim como a alumina (Al_2O_3), é utilizada principalmente na indústria de abrasivos para produção de elementos de moagem e também em aplicações com refratários⁴.

A zircônia exibe até a sua temperatura de fusão ($\sim 2680^\circ C$), três fases polimórficas cristalinas bem definidas: a monoclinica (estável até $\sim 1170^\circ C$), a tetragonal (estável entre $1170^\circ C$ e $\sim 2370^\circ C$) e cúbica (estável entre $2370^\circ C$ até $2680^\circ C$).

Dentre todas as transições de fase da ZrO_2 , a de interesse é a transformação da fase tetragonal para monoclinica, durante o resfriamento do ZrO_2 , a qual apresenta uma contração do volume de aproximadamente 5%. Esta alteração é suficiente para exceder os limites de elasticidade e de fratura da rede cristalina, que podem ser acompanhados somente através do desenvolvimento de micro-trincas ao longo do material. Deste modo, a fabricação de componentes de zircônia não é possível devido ao desenvolvimento espontâneo de trincas durante o resfriamento. Portanto, para que seja possível a estabilização da estrutura cristalina da zircônia é necessária a adição de alguns dopantes, como por exemplo, a cálcia (CaO), a

magnésia (MgO), a ítria (Y₂O₃) e a céria (CeO₂) na zircônia que permitem a estabilidade da fase cristalográfica (cúbica ou tetragonal) da zircônia desejada pela formação de uma solução sólida. A adição da cálcia, por exemplo, dá ao material resistência ao choque térmico em relação à zircônia (de fase cúbica) pura. Acredita-se que uma fase monoclinica secundária causa micro-trincas durante o resfriamento da zircônia e que o aprimoramento do material ocorre devido à neutralização dos efeitos das tensões induzidas pelas tensões térmicas⁵.

O grau de estabilização está associado com o tipo de tratamento térmico e a quantidade de óxidos dopantes: se for adicionada uma quantidade insuficiente de óxidos estabilizantes, então uma zircônia parcialmente estabilizada (PSZ – Partially Stabilized Zirconia) será produzida ao invés de uma forma totalmente estabilizada. Normalmente, as PSZ são materiais de duas fases, que consistem de precipitados de fases tetragonal e/ou monoclinica dispersos em uma matriz cúbica. As fases presentes, suas quantidades, tamanhos e distribuições, terão uma profunda influência numa ampla faixa de propriedades do material.

A zircônia possui resistividade aproximadamente de $3 \cdot 10^4 \Omega \cdot m$, com módulo de elasticidade 200 GPa e condutividade térmica de $2 W/m \cdot K$ (TPZ)².

Uma compreensão do equilíbrio de fases da zircônia com outros sistemas de óxidos é fundamental para a sua aplicação como cerâmica de engenharia, tanto em temperaturas baixas onde uma segunda fase de óxido pode alterar as propriedades de interesse por meio da microestrutura como em temperaturas elevadas onde um segundo cátion pode induzir modificações dinâmicas da microestrutura.

3.2. *Suspensões Cerâmicas:*

Uma suspensão coloidal de um pó cerâmico é constituída principalmente por um solvente (líquido) e por um pó fino, isto é, partículas com dimensões coloidais (entre 1 μm e 0,001 μm)⁶. Dependendo do método de conformação utilizado pode ser necessária ainda a utilização de dispersantes, ligantes, plastificantes ou outros aditivos.

As principais características de um pó cerâmico que influenciam na preparação de uma dispersão são a distribuição granulométrica e as propriedades físico-químicas da superfície do material. A fração granulométrica inferior a 0,5 μm influencia de forma determinante na reologia das suspensões^{2,7}. A interação entre as superfícies/interfaces dos particulados sólidos pode resultar na alteração no número de hidroxilas formadas devido à hidratação e em consequência da modificação no ponto isoelétrico (IEP) e nas isotermas de adsorção dos surfactantes.

A utilização de solventes é necessária para se fornecer fluidez ao sistema e, ao mesmo tempo, possibilitar a homogeneização dos aditivos. Os solventes podem ser classificados como polares e não-polares. A água é o solvente polar mais utilizado⁸. Os solventes polares apresentam uma forte interação com a superfície dos óxidos devido à característica iônica da interface óxido/solvente. Os critérios que determinam a seleção do solvente são o tipo de conformação a ser utilizada; a pressão de vapor, a espessura das paredes ou partes finas do produto cerâmico e o ponto de ebulição do solvente.

O processo global de dispersão e homogeneização de um pó num líquido envolve etapas completamente distintas em sua natureza e que na prática, estão sobrepostos⁹.

Inicialmente ocorre o molhamento, ou seja, o processo onde uma fase

sólida e outra líquida entram em contato substituindo a interface sólido-vapor pela interface sólido-líquido. A fase líquida molha e espalha-se sobre a superfície do pó, sendo que uma quantidade de ar deve ser deslocada dos poros internos durante a imersão. Na prática, há mais de um tipo de molhamento associado com a formação de uma interface sólido-líquido e que está relacionado com o processo mecânico que ocorre e altera a energia superficial envolvida. Deste modo, o trabalho de molhamento pode ser dividido em três componentes: *adesão*, *imersão* e *espalhamento*, como podemos visualizar na Figura 2.

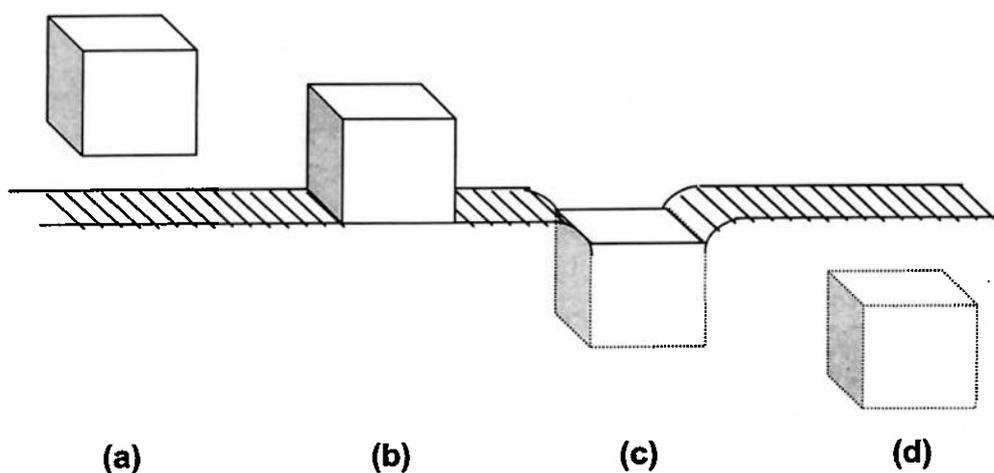


Figura 2. As três etapas envolvidas no molhamento completo de um sólido por um líquido: de (a) para (b) ocorre o trabalho de adesão, de (b) para (c) o trabalho de imersão, e de (c) para (d) o trabalho de espalhamento.

Uma vez que as partículas estejam molhadas, uma certa energia mecânica é necessária para separar as unidades secundárias (aglomerados/agregados) às quais devem ser quebradas ou fraturadas em unidades primárias. Nas etapas iniciais de molhamento e de incorporação do pó ao solvente, é a magnitude das forças coesivas entre as partículas individuais que determina a extensão da desaglomeração antes da ação mecânica ser

aplicada. Finalmente, após ocorrer o molhamento das partículas e a quebra dos agregados/aglomerados em partículas finas, estas estarão dispersas por todo o meio líquido e os efeitos de uma nova aglomeração devem ser evitados através de um tipo de mecanismo de estabilização. O problema é manter o estado disperso das partículas já que elas possuem a tendência natural (devido ao movimento browniano e as forças van der Waals) de se reduzirem em número, em função do tempo devido às colisões. Na medida em que as partículas se aproximam umas das outras as forças de van der Waals começam a atuar e a sua magnitude aumenta significativamente, conforme a distância diminui. A redução no número de partículas é denominada de *floculação* qualquer que seja o mecanismo envolvido.

Um problema muito comum que se depara as suspensões coloidais, e também observado em sistemas secos, é o fato das partículas se aglomerarem e permanecerem unidas por atrações de origem eletrostática, perdendo a independência cinética. Esses aglomerados são estruturas porosas formadas pela união de diversas partículas primárias que quando presentes em suspensão, absorvem parte do líquido presente (solvente) destinada para a separação das partículas. Nessa suspensão, a elevada área superficial específica do pó acentua a atuação das forças de superfície, afetando diretamente o estado de dispersão das partículas e no comportamento reológico das suspensões. Além de influenciar a reologia das suspensões, a formação de eventuais aglomerados afetam a microestrutura do material cerâmico conformado. Assim, a presença de aditivos muitas vezes é necessária. O uso de dispersantes, por exemplo, é necessária para se obter uma boa desaglomeração e dispersão das partículas cerâmicas no solvente com uma alta taxa de volume de sólido. Uma dispersão estável de partículas desaglomeradas leva a um empacotamento denso e uma microestrutura homogênea conforme a técnica de conformação a ser utilizada. A natureza e a quantidade otimizada de dispersantes pode ser determinada em função da

viscosidade, do comportamento com relação à sedimentação ou do potencial zeta¹⁰.

Suspensões estabilizadas geralmente proporcionam compactos com alta densidade a verde e microestruturas homogêneas, devido a um bom empacotamento das partículas. O fato de tais suspensões gerarem um bom empacotamento de partículas possibilita que os corpos conformados apresentem baixas retrações de secagem e queima. A ausência de aglomerados resulta em corpos com alta densidade após a sinterização e menor concentração de defeitos.

No caso de suspensões não dispersas, os aglomerados podem gerar poros que não apenas prolongam o tempo necessário de sinterização para a densificação, mas também reduzem as propriedades mecânicas dos corpos sinterizados.

Para uma deposição por eletroforese adequada, a estabilidade da suspensão é um pré-requisito importante, principalmente se ocorre o carregamento elétrico das partículas sólidas suspensas. Tal carregamento é possível através da dissolução dos íons e/ou da adsorção (físico-química) de surfactantes iônicos sob a superfície da partícula, criando uma dupla camada elétrica na mesma. A dupla camada, que será discutida melhor no próximo capítulo, possui uma dupla função: estabilizar as partículas suspensas (estabilização eletrostática) e permitir a movimentação das partículas no campo elétrico¹¹. Portanto, há necessidade de se saber em que condições se encontram cada suspensão e utilizar a melhor condição para o “sucesso” do processo de EPD, bem como o estudo do mesmo.

3.2.1. Mecanismo de Estabilização de Suspensões:

A estabilidade das suspensões coloidais é diretamente dependente do modo como as partículas interagem entre si no contato das partículas (sólidas) e o meio (solvente). E para se obter a estabilidade em suspensões, as forças repulsivas entre as partículas devem exceder as forças atrativas. As forças de repulsão podem se originar basicamente através: (eletrostático) do desenvolvimento de cargas elétricas nas partículas em decorrência da interação da sua superfície com o meio líquido; (estérico) da adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico ou osmótico, ou ainda (eletro-estérico) da adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas, no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico^{12,13}. Todos esses fenômenos alteram a interface sólida/líquida do sistema, como é ilustrado na Figura 3, promovendo a dispersão da suspensão¹⁴.

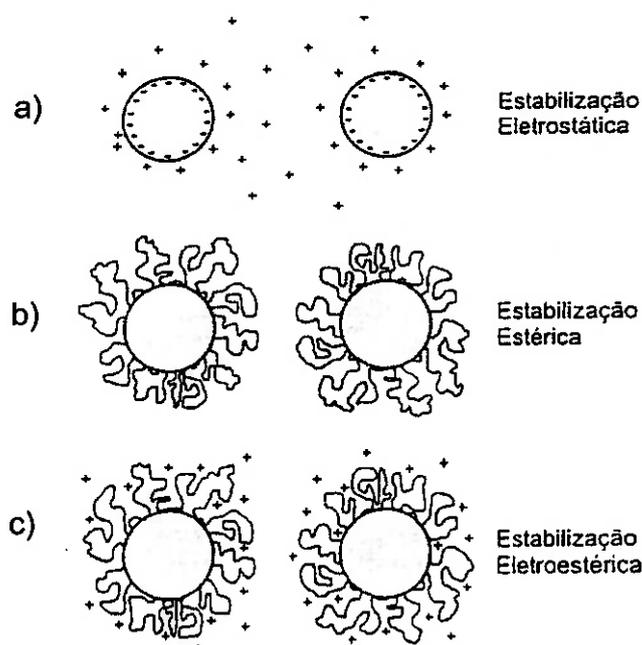
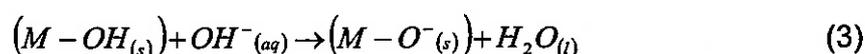


Figura 3. Ilustração dos mecanismos de estabilização de suspensões: (a) através de cargas nas superfícies das partículas, (b) da adsorção de polímeros e (c) da adsorção de moléculas ionizadas ou polieletrólitos¹⁵.

a) Estabilidade Eletrostática:

As cargas superficiais das partículas são necessárias para estabilidade de uma suspensão. O desenvolvimento de cargas superficiais, ou seja, na superfície das partículas, os planos cristalográficos de átomos estão normalmente expostos e há um grande número de ligações atômicas incompletas, ou insaturadas, tanto nas superfícies como nas arestas e vértices das partículas. Devido à presença de tais insaturações, partículas de óxidos colocadas em contato com a água são submetidas a hidroxilação ou hidratação superficiais.

No caso de óxidos, o desenvolvimento de cargas na superfície das partículas, responsáveis pelo mecanismo eletrostático de dispersão, é o resultado da reação dos grupos (-OH) superficiais com os íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxilas (OH^-). Por isso, esse processo depende do pH da suspensão, conforme é visto nas equações abaixo:



onde M representa íons metálicos do óxido em questão, aos quais os grupos de hidroxilas superficiais são quimicamente ligados.

Para valores básicos de pH em meio aquoso, a reação da superfície com as hidroxilas (íons) predominam e, portanto, a carga total da partícula é negativa, como mostra a equação (2). Ao contrário para valores de pH ácidos, cuja partícula adquire carga positiva. Deste modo, a presença de cargas elétricas na superfície das partículas geram um potencial elétrico superficial (ψ_0) positivo ou negativo. O valor de pH cuja superfície apresenta a mesma afinidade pelos íons hidroxônio e hidroxila é conhecido como *ponto de carga zero* do material (PCZ), uma vez que corresponde à condição de neutralização

elétrica da partícula ⁷.

O potencial elétrico (ψ) originado na superfície das partículas atrai uma grande quantidade de íons de carga oposta (contra-íons) presentes na solução ao seu redor. Devido às suas dimensões finitas, apenas um número limitado de contra-íons consegue se adsorver na superfície da partícula, formando uma camada elétrica ao seu redor, conhecida como camada de Stern, como mostra a Figura 4. A camada de Stern é a primeira camada adjacente à superfície da partícula.

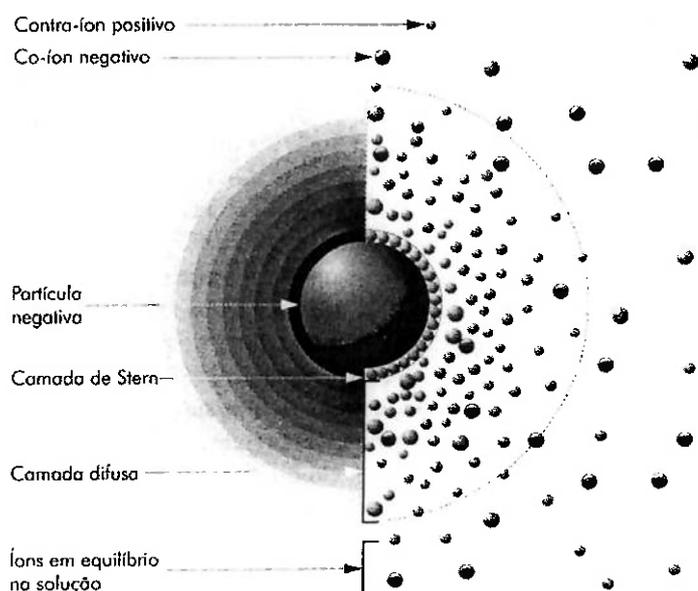


Figura 4. Arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica de uma partícula carregada em um meio líquido.¹⁶

A carga elétrica da superfície da partícula não pode ser totalmente neutralizada pelos contra-íons devido à limitação espacial para adsorção, eles apenas reduzem linearmente o potencial elétrico de superfície ψ_0 , para o denominado potencial de Stern, ψ_δ (de mesmo sinal de Ψ_0). (como mostra a Figura 5).

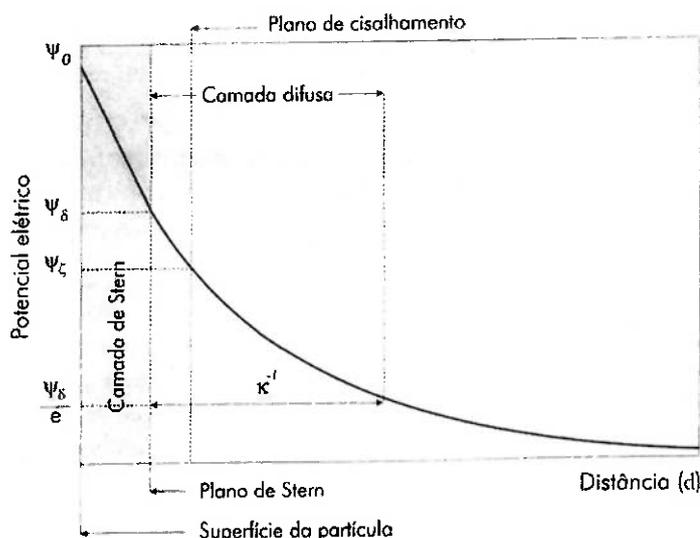


Figura 5. Queda do potencial elétrico de superfície ψ_0 em função da distância no interior das camadas de Stern e difusa que rodeiam a partícula.¹⁷

Do mesmo modo que o potencial de superfície, o potencial de Stern também atrai contra-íons para regiões próximas à partícula. Entretanto, os contra-íons estão apenas fracamente ligados às partículas devido ao efeito repulsivo dos íons de mesma carga já adsorvidos na camada de Stern e ao movimento browniano (agitação térmica) das moléculas do meio líquido que tendem a amenizar a atração provocada pelo potencial Ψ_δ . Desse modo, a concentração de contra-íons que circundam a camada de Stern se reduz suavemente em função da distância, originando a chamada camada difusa. Por outro lado, a concentração de íons com a mesma carga que as partículas (co-íons) aumenta gradualmente com a distância. A queda gradual da concentração de contra-íons na camada difusa promove um suave decaimento do potencial elétrico nesta região até que a condição de neutralidade do meio líquido (concentração cargas positivas = concentração de cargas negativas) é alcançada, como está representado na Figura 4.

A região de desequilíbrio de cargas na interface partículas/líquido que

engloba a camada superficial de cargas das partículas e os contra-íons presentes, camada de Stern e difusa respectivamente, é conhecida como a *dupla camada elétrica*.

No intuito de evitar a formação de aglomerados pelo mecanismo de estabilização eletrostático, as forças de repulsão dependem diretamente do potencial elétrico ao redor das partículas. É necessário determinar quais as variáveis que afetam a queda de potencial observada ao longo da dupla camada elétrica. A queda do potencial, por exemplo, é influenciada pelos íons rigidamente adsorvidos na camada de Stern. A presença de íons grandes e de baixa valência reduz o potencial de superfície, já que suas dimensões diminuem a área disponível para adsorção e a baixa valência causa a neutralização das cargas superficiais das partículas.

Por essa razão, o potencial de Stern é, geralmente, estimado através de técnicas experimentais, como, por exemplo, a técnica eletrocinética. Nela, é medida a velocidade de migração das partículas de uma suspensão quando estas são submetidas a um campo elétrico. Os valores de potencial elétrico obtidos através deste tipo de análise correspondem ao potencial zeta (ψ_z), o qual representa o potencial elétrico no plano de cisalhamento (Figura 5). Esse plano de cisalhamento representa o limite de separação entre os contra-íons da dupla camada que conseguem ou não se manter ao redor da partícula durante a aplicação de um campo elétrico que faz adquirir velocidade. Em virtude da proximidade entre o plano de Stern e o cisalhamento, o potencial zeta é normalmente considerado um indicativo do potencial de Stern da partícula.

A partir da estimativa do potencial de Stern da partícula, pode-se determinar a queda de potencial elétrico em função da distância dentro da camada difusa descrita pela equação de Poisson⁷, ou seja, a carga total efetiva de uma partícula é caracterizada pela densidade de cargas e pelo potencial da

sua superfície. A variação do potencial elétrico (Ψ) com a distância para uma partícula, considerada esférica, na camada difusa é dada por:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (4)$$

onde Ψ é o potencial elétrico, x , y e z coordenadas espaciais, ρ é densidade volumétrica de cargas; e ϵ é a constante dielétrica do meio.

A resolução da equação de Poisson depende da determinação da distribuição espacial de cargas elétricas na dupla camada, que pode ser estimada utilizando-se da equação de Boltzmann.

$$\rho = \sum_i z_i e n_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \Psi}{kT}\right) \quad (5)$$

sendo z_i a valência do íon i ; e a carga do elétron ($1,60 \cdot 10^{-19}$ C); k a constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹); T a temperatura e n_{i0} o número de íons do tipo i por unidade de volume distante do plano de Stern.

A partir da associação da equação de Poisson com o fator probabilístico de Boltzmann, Gouy e Chapman⁷ desenvolveram uma teoria geral que descreve a queda de potencial elétrico no interior da camada difusa, válida para valores de potencial de superfície ou de Stern de qualquer magnitude. Esta teoria, por sua vez, foi complementada com os estudos de Debye e Hückel que envolveram a distribuição de carga e potencial na dupla camada elétrica, a qual considerava uma única coordenada espacial, válida para valores menores de potencial de Stern (ψ_δ), e conhecida como a aproximação de Debye-Hückel e é representado pela seguinte equação:

$$\psi = \psi_\delta \exp(-\kappa l), \quad (6)$$

onde $\kappa = \left(\frac{e^2 \sum_i z_i^2 n_{i0}}{\epsilon k T} \right)$, denominado parâmetro de Debye e d é a distância a partir do plano de Stern.

A aproximação de Debye-Hückel mostra que a queda de potencial ao longo da distância no interior da camada difusa é determinada pelo parâmetro de Debye (κ), cujo inverso (κ^{-1}), corresponde a espessura da camada elétrica.

De acordo com a equação (6), as principais variáveis que influenciam o parâmetro κ são a valência (z_i) e a concentração volumétrica dos íons (n_{i0}) dos íons presentes no meio líquido. Essas variáveis compõem a somatória, $\sum z_i n_{i0}$, conhecidas como a *força iônica* do meio líquido, cujo aumento acentua a queda do potencial elétrico na camada difusa. Este efeito é conhecido como a *compressão da dupla camada elétrica*, a qual causa o encurtamento do alcance das forças repulsivas e, desta forma, uma redução na magnitude dessas forças para distância fixa a partir da superfície da partícula.

E, ainda, a variação do potencial zeta em função do pH pode ser utilizada para a avaliação da força de repulsão entre as partículas devido as suas cargas superficiais. Dessa forma, pode-se também avaliar a condição em que as forças eletrostáticas entre as partículas tornam-se insignificantes, determinando-se o valor de pH para o qual o potencial zeta é zero, denominado *ponto de carga zero* (PCZ) ou *ponto de carga nula* (PCN) da partícula.

Na estabilização eletrostática, a força de repulsão (F_r) que dificulta a aproximação de partículas carregadas eletricamente em um meio líquido é proporcionada pela superposição das suas respectivas duplas camadas elétrica. A variação da força de repulsão em função da distância de separação entre as partículas é determinada pela intensidade e perfil do potencial elétrico de cada camada envolvida na interação. Quanto maior o decaimento do

potencial elétrico na camada difusa, menor é a distância de separação que as partículas conseguem manter sem que sejam submetidas aos efeitos repulsivos da superposição das duplas camadas elétricas. Em alguns casos, essa distância de separação em que as partículas ainda não se repelem atinge uma faixa crítica, a qual a força intrínseca de van der Waals já é atuante, o que resulta na aglomeração das partículas. Isso revela a importância do potencial de Stern e do parâmetro de Debye, que influenciam a intensidade e o perfil do potencial elétrico na camada difusa, para o mecanismo de estabilização eletrostático.

A interação entre as forças de atração e repulsão existente entre as partículas coloidais foi elucidada por Derjaguim e Landau, e Verwey e Overbeek na década de 40. Eles desenvolveram o modelo da dupla camada elétrica e elaboraram uma teoria (denominada “Teoria da Estabilidade de Colóides Liofóbicos”) conhecida por nós, como teoria DLVO⁷.

De acordo com a teoria DLVO, a energia potencial total resultante das interações interpartículas (V_T), está relacionada com a estabilidade da suspensão cerâmica em questão e pode ser expressa pela soma das energias potenciais de atração e repulsão envolvidas no sistema conforme a equação (7):

$$V_T = V_A + V_R, \quad (7)$$

As forças de van der Waals são sempre atrativas. Elas surgem da interação de dipolos elétricos atômicos e moleculares cujas orientações estão correlacionadas de tal maneira que ocorre atração mútua entre as partículas¹⁸. A energia potencial existente entre as partículas esféricas varia com uma distância de separação $R-2a$ (com “ R ” sendo a distância entre os raios das partículas e “ a ” o raio da partícula) entre as suas superfícies através de uma lei do tipo r^{-2} (pois a expressão é sempre negativa). Para o caso de distâncias

curtas $(R-2a)/a \ll 1$, a energia potencial de atração (V_A) é dada por:

$$V_A = -\frac{Aa}{12(R-2a)}, \quad (8)$$

onde A é a constante de Hamaker e depende da natureza das partículas e do solvente. A energia potencial de atração, em primeira aproximação, depende da natureza do material e do meio de dispersão, do tamanho das partículas e da sua distância. As forças de repulsão são conseqüências da interação das duplas camadas elétricas onde governam as ações coulombianas (eletrostáticas)¹⁹. Para partículas idênticas elas são repulsivas, pois não há como haver atração entre cargas elétricas de mesmo sinal. Quando duas partículas se aproximam são as suas camadas difusas que se repelem, se elas forem muito comprimidas ocorre a floculação devido à interação também entre as camadas de Stern. Devido à cinética de relaxação da camada de Stern e da camada difusa, o potencial e a carga variam. Se o recobrimento das camadas é pequeno, a expressão pode ser resumida por:

$$V_R = 2\pi\epsilon\epsilon_0 a \Psi_0^2 \exp[-\kappa(R-2a)], \quad (9)$$

A interação repulsiva, V_R , exibe uma dependência exponencial com a distância cuja intensidade depende do potencial de superfície (Ψ_0) induzido nas partículas, da concentração e natureza do eletrólito e das propriedades dielétricas do meio líquido.

O surgimento de cargas superficiais na interface partícula/meio, através da simples alteração do pH do meio para valores diferentes do ponto de carga zero do óxido, origina uma variação de potencial elétrico ao longo da dupla camada e camada difusa, a qual a energia potencial repulsiva (V_R) pode contrabalançar a forte tendência à aglomeração das partículas.

A Figura 6 mostra a combinação deste balanço energético (energia potenciais repulsivas e atrativas) à qual surge um sistema de energia de interação total que apresenta uma barreira energética repulsiva contra a aglomeração das partículas. Se houver predomínio das forças de atração, as partículas apresentarão tendência à floculação. Se as forças repulsivas forem predominantes, as partículas permanecerão cineticamente independentes, e a suspensão será estável, defloculada. Condições extremas como estas, não interessam nas suspensões para EPD. Dependendo das características da suspensão, o balanço entre as energias de atração e repulsão poderá resultar em um mínimo secundário de baixa energia de coesão. Neste caso, as partículas apresentam tendência a flocular, mas a energia que as mantém unidas é muito baixa, de modo que tensões de cisalhamento relativamente pequenas são suficientes para quebrar a estrutura formada; o que favorece, ou seja, é a condição ideal para a conformação dos depósitos durante a deposição. Para atingir o mínimo primário, que é termodinamicamente a situação mais favorável, as partículas são obrigadas a ultrapassar um máximo na energia de repulsão, isto é, uma barreira de energia para a coagulação das partículas (V_{max}), o que pode tornar a floculação um fenômeno cineticamente pouco favorável. Um mínimo primário (deep) na curva de energia de interação resulta no contato de partícula/partícula ($D = 0$ na Figura 6).

Considerando-se a hipótese de que as várias determinantes da energia potencial de atração, como as dimensões da partícula e a constante de Hamaker, são mantidas fixas; a magnitude da barreira energética, e portanto sua capacidade de evitar a aglomeração depende essencialmente do potencial de Stern gerado pelas cargas superficiais da partícula e da força iônica do meio líquido.

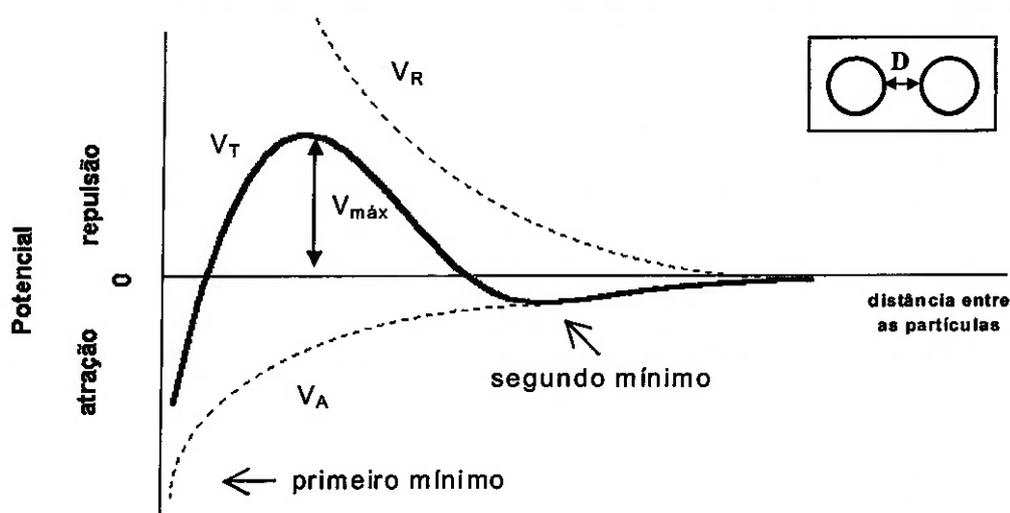


Figura 6. Esquema da energia de interação como uma função de separação entre duas partículas em suspensão.

b) Estabilidade Estérica:

A estabilização pelo mecanismo estérico ocorre pela da adsorção de moléculas poliméricas sobre a superfície das partículas, originando uma espécie de colóide em torno delas. Assim, essa proteção mecânica impede a aproximação entre as partículas impedindo a atuação das forças de van der Waals, deste modo, a suspensão permanece defloculada.

Polímeros utilizados neste tipo de mecanismo de estabilização apresentam porções da sua cadeia molecular que se adsorvem sobre a superfície das partículas, se ligado a alguns sítios com os quais possuem alta afinidade, e outras porções que se projetam para a solução sendo solvatadas pelo líquido. À medida que essa afinidade aumenta, a quantidade de polímero adsorvida torna-se maior¹³.

Para o sucesso da estabilização estérica a ligação entre a partícula e o polímero deve ser forte para evitar a ocorrência de dessorção, além de, o polímero deve recobrir totalmente a superfície da partícula de modo a formar uma camada com uma espessura maior que a distância a qual as forças de van der Waals ainda são significativas. E ainda, a estabilização também depende da conformação do polímero adsorvido²⁰. Quando a energia de interação entre o polímero e o sólido é alta, as moléculas poliméricas adquirem uma conformação plana junto às partículas, favorecendo uma menor espessura da camada adsorvida. Por outro lado, à medida que a afinidade do polímero pelo meio líquido aumenta, este adquire uma conformação mais estendida, otimizando assim o efeito estérico.

Polímeros naturais de elevado peso molecular tais como gomas e resinas possuem um extenso estudo no que se refere à estabilização de partículas coloidais. As vantagens destes estabilizantes estéricos em relação aos eletrostáticos é que são menos sensíveis à força iônica do meio (em meios aquosos) e são mais eficientes em altas concentrações de sólidos sob condições de fluxos extremas tanto em meios aquosos quanto em meios não-aquosos. De fato, muitos polímeros naturais e sintéticos atuam como bons dispersantes, já que, ambos, fornecem uma combinação das forças repulsivas estérica e eletrostática, neste caso, conhecidas como eletroestéricas⁴.

c) Estabilidade Eletroestérica:

No mecanismo eletroestérico ocorre adsorção na superfície das partículas de moléculas com grupos ionizáveis (citratos, fosfatos, sulfatos) ou moléculas poliméricas (poliacrilatos e polimetacrilato), conhecida como polieletrólitos, a qual dissocia-se na presença de uma fase líquida. Assim, além de formar uma barreira mecânica devido à molécula polimérica, há também

uma barreira eletrostática devido aos íons provenientes da dissociação do polieletrólito²¹.

Nos últimos anos, os polímeros sintéticos mais eficientes utilizados para estabilizar partículas tanto em meios aquosos quanto em meios não-aquosos são os copolímeros em bloco ou modificados que contêm um grupo funcional insolúvel numa parte da molécula que pode ser fortemente ligado à superfície da partícula e a outra parte da molécula, deve possuir uma grande afinidade com o meio (líquido), de modo a se estender pela solução, produzindo os efeitos estéricos necessários para a estabilização.

Uma cadeia polimérica que é muito solúvel no meio de dispersão pode em alguns casos se ligar quimicamente à superfície da partícula através de grupos funcionais que reagem com sítios superficiais específicos²². Assim, os grupos reativos eliminam a necessidade de segmentos poliméricos "ancorados". Tais técnicas fornecem geralmente maneiras eficientes e confiáveis de estabilizar suspensões cerâmicas em meios não-aquosos, já que as camadas de polímeros ligadas à superfície da partícula são resistentes aos efeitos de dessorção.

É importante salientar que, assim como em um mecanismo puramente eletrostático, a curva de energia potencial total de interação também é, neste caso, fortemente influenciada pelo potencial elétrico de Stern e pela concentração iônica do meio, o que torna necessário um rígido controle destas variáveis para uma adequada estabilização da suspensão para EPD.

3.3. Deposição por Eletroforese:

A técnica de deposição por eletroforese (EPD) é um processo coloidal em que os corpos cerâmicos são conformados a partir de uma suspensão

coloidal estabilizada eletricamente ou eletro-esticamente e sob a influência de um campo elétrico contínuo entre dois eletrodos. O eletrodo em que o material será depositado possui, normalmente, a forma do produto desejado e é projetado de tal forma que possa haver a fácil liberação do material depositado. A EPD é esquematicamente mostrada na Figura 7. O campo elétrico movimenta as partículas carregadas a irem de encontro ao eletrodo de carga oposta à sua, e assim se aproximarem o suficiente para coagularem e permanecerem depositados²³.

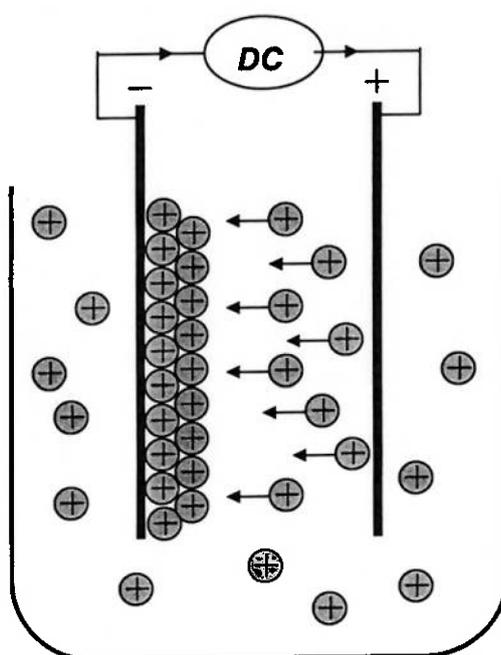


Figura 7. Representação esquemática do processo de deposição por eletroforese.

A técnica de deposição por eletroforese é uma combinação de dois processos, eletroforese e deposição. A eletroforese é o movimento de partículas carregadas numa suspensão sob a influência de um campo elétrico externo. Por volta de 1740, o cientista indiano G.M. Bose descobriu este fenômeno durante a realização de um experimento com sifão-capilar²⁴ (Figura 8). Em 1807, o cientista russo Reuss observou o movimento das partículas

sólidas (argilas) na água induzido por um campo elétrico.



Figura 8. O experimento do sifão capilar realizado por G.M. Bose²⁵.

O termo eletroforese é normalmente utilizado para designar fenômenos cinéticos os quais surgem da ação coulombiana direta de um campo elétrico sobre cargas não neutralizadas que constituem a matéria²⁵. De modo genérico, o processo pode ser descrito pela equação.

$$\vec{F} = Q\vec{E} \quad (10)$$

quando se pensa numa partícula isolada, mas também pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\vec{F} = \int_V \rho \vec{E} dV + \int_S \eta \vec{E} dS \quad (11)$$

quando se imagina numa região espacial. Em tais equações, (F) é força produzida pelo campo elétrico (E) atuando igualmente na carga total (Q) de uma partícula ou nas densidades de carga livres no volume (ρ) e superfície (η) as quais caracterizam uma região que se estende pelo espaço.

O experimento de G. M. Bose apresenta um fluxo de água que sai do bocal de um recipiente metálico e que é aumentado através da aplicação de um elevado potencial elétrico no mesmo, e o fluxo anteriormente pequeno quebra-se num cone de spray. Foram identificados os seguintes aspectos:

- a) o recipiente metálico, funciona como um “emissor”, carregará (eletricamente) o líquido o qual “impulsiona” coulombicamente para o exterior do bocal; (nesta situação, o recipiente é considerado como o precursor da pistola utilizada na eletropintura);
- b) as gotas de líquido carregadas movem-se, então, na direção da bacia sob influência da gravidade e do campo elétrico aplicado. Já que a trajetória da partícula, e não a deformação dela, é importante e que o campo elétrico será essencialmente constante ao longo da partícula, a forma da equação (11) é apropriada;
- c) a bacia funciona como um coletor, recebe as gotas e extrai a carga.

Já a deposição é a coagulação das partículas em movimento sobre um eletrodo com carga elétrica oposta numa forma compacta. Acredita-se que tal mecanismo tenha sido utilizado com sucesso em 1927, quando Harsanyi depositou tungstênio e ThO_2 num eletrodo de platina²⁵.

Como em qualquer técnica de conformação, a qual se deseja obter um

produto final que possua propriedades uniformes e não apresente deformações, o processo EPD requer alguns cuidados tanto no preparo e característica da suspensão quanto no controle dos parâmetros elétricos que envolvem durante o processo de conformação.

Uma suspensão para EPD é um sistema complexo na qual cada componente tem um efeito substancial na eficiência do processo de conformação. O sucesso no processo eletroforético está relacionado intimamente a escolha cuidadosa do solvente e aditivos. A escolha do solvente envolve alguns fatores como, a natureza físico-química das partículas na suspensão ou mesmo questões comerciais, como males a saúde e custo. A suspensão em meios aquosos, por exemplo, é interessante pois sua estabilização é mais fácil. Os pós cerâmicos dispersos neste meio, possuem uma elevada constante dielétrica o que proporciona o processo de dissociação de eletrólitos que podem ser ou não determinantes no potencial elétrico desenvolvido na superfície das partículas. Já em meio não-aquosos, estas possuem constantes dielétricas menores, de modo que o grau de dissociação dos eletrólitos é menor, proporcionando uma estabilidade de baixa intensidade, ou mesmo nula. Em ambos os casos, geralmente, o uso de aditivos é necessária.

A adição dos aditivos também é justificada pelo tipo de processo pelo qual a suspensão deverá passar. Os aditivos, geralmente, são: dispersantes e plastificantes. Os dispersantes têm a finalidade de promover a estabilização da suspensão cerâmica (por via eletrostática, estérica, eletroestérica). Já plastificantes, têm como principal objetivo fornecer plasticidade a suspensão para executar o processo de conformação. Entretanto, o uso de tais aditivos pode provocar mudanças no comportamento da suspensão, tais como a viscosidade e o pH, e assim, alterar as características de estabilização da suspensão.

Segundo a teoria de estabilidade das suspensões, é necessário o carregamento elétrico das partículas sólidas na suspensão. De acordo com a teoria DLVO, visto anteriormente, as partículas em suspensão desenvolvem cargas elétricas superficiais através da dissolução seletiva de íons e/ou através da adsorção (física ou química) de compostos ativos na superfície (sufactantes) com características iônicas as quais provocam repulsão. O desenvolvimento destas cargas elétricas, automaticamente, leva a formação da dupla camada elétrica na superfície das partículas, que acaba sendo responsável pela sua estabilização, conhecida como estabilização eletrostática, e permitirá sua movimentação dentro do campo elétrico²⁶. Embora a estabilização eletrostática seja considerada a mais efetiva em meios aquosos, há evidências experimentais que um carregamento elétrico na superfície das partículas – o parâmetro de Debye-Hückel (κ) – também pode ser desenvolvido em meios não-aquosos²⁷. Wang e colaboradores²⁸ demonstraram que a estabilização eletrostática de partículas de Al_2O_3 , ZrO_2 e La_2O_3 em etanol envolve três etapas: (i) adsorção de moléculas de etanol, na forma não dissociada, nos sítios superficiais básicos das partículas de óxidos; (ii) dissociação das moléculas adsorvidas de etanol através da transferência de íons de hidrogênio para os sítios superficiais básicos; e (iii) dessorção de ânions de $C_2H_5O^-$ dentro da solução, deixando as partículas carregadas positivamente. Para SiO_2 , transferências de prótons dos sítios da superfície de ácido para o etanol numa segunda etapa, resulta em partículas carregadas negativamente. Entretanto, sistemas como estes, possuem pouca estabilidade devido as forças iônicas e o potencial elétrico serem insuficientes para manter a pressão repulsiva entre as partículas. A alternativa é a utilização de fenômenos estéricos para a estabilização de tais suspensões.

Os trabalhos apresentados em meios não aquosos para EPD, mostram que a baixa viscosidade, alta constante dielétrica e baixa condutividade, são propriedades procuradas devido a fácil movimentação dos sólidos no

meio. Solventes orgânicos (meios não-aquosos) têm sido preferidos devido as suas altas densidades, boas estabilidades químicas e baixa condutividade. Lyklema²⁹ relatou que a água é pouco solúvel em solventes apolares e, que, tende a se adsorver nas interfaces partícula/solvente, conferindo assim às partículas um caráter mais básico. A basicidade dos solventes é aumentada apenas ligeiramente. Remo³⁰ encontrou que partículas negativas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ em álcoois com cadeias moleculares pequenas tornam-se positivas com a adição de água, apesar de que $\text{Al}(\text{OH})_3$ nos mesmos solventes estava carregado positivamente e permaneceu assim após a adição da água. O principal problema associado com o uso de meios orgânicos é a necessidade de altas voltagem (potencial elétrico) e sua natureza tóxica, um risco a saúde do homem e requer cuidados especiais. O uso de meios aquosos tem a vantagem da alta constante dielétrica e evitam problemas ambientais. Vários trabalhos consideram ainda a influência de outras propriedades da barbotina tal como o tipo e concentração de defloculantes, o potencial zeta, o uso de ligantes e o comportamento reológico³¹, etc.

O meio tradicional de suspensão no qual os pós cerâmicos são dispersos é a água. Entretanto, há algumas limitações. Por exemplo, a EPD feita em meios aquosos pode apresentar eletrólise em potenciais elétricos baixos³² (a partir de ~ 2 V); A formação de hidrogênio gasoso no eletrodo impede a deposição de uma camada uniforme, devido à incorporação das bolhas resultantes ao corpo consolidado reduzindo a sua homogeneidade microestrutural. Além disso, como a eletrólise ocorre em paralelo com a deposição do pó cerâmico, a eficiência da corrente elétrica do sistema é baixa. Tais problemas podem ser evitados pelo uso de solventes orgânicos como meios de suspensão, que além de tudo, mostram-se interessantes do ponto de vista produtivo, já que uma vez que sejam devidamente estabilizados, podem se submeter à aplicação de potenciais elétricos elevados, o que significa obter

elevadas taxas de deposição dos materiais cerâmicos que neles estão dispersos.

3.3.1. Mecanismo de Deposição por Eletroforese:

A primeira tentativa para explicar o fenômeno de EPD foi feita por Hamaker e Verwey³³. Eles propuseram que a deposição está baseada no acúmulo das partículas no eletrodo. Eles observaram que uma EPD bem sucedida necessita de uma suspensão estável. Também observaram que uma suspensão de EPD, em repouso, produzia um sedimento fortemente aderente. Eles sugeriram, por essa razão, que os fenômenos de EPD e sedimentação são idênticos em natureza e que a função primária do campo elétrico aplicado na EPD é mover as partículas em direção ao eletrodo e depositar, devido à pressão exercida sob elas das camadas externas. Hamaker e Verwey também observaram que, em alguns casos, as camadas depositadas se comportavam semelhantes a um fluido viscoso e sugeriram que isto é devido à curva de energia potencial da suspensão ser sempre positiva. Notaram o mesmo comportamento em outro caso e propuseram uma explicação alternativa: uma suspensão com potencial zeta baixo forma um depósito viscoso devido a suspensão não estar estável; isto é, ela forma aglomerado, os quais, sob o campo DC, se movem em direção do eletrodo depositante e formam um depósito de baixa densidade com baixa resistência. Este depósito comporta-se semelhante ao fluido viscoso.

Koelmans e Overbeek estudaram o comportamento da EPD de suspensões em meios orgânicos polares³⁴. Eles propuseram um mecanismo eletroquímico para a formação do depósito. A base do mecanismo é a teoria DLVO, isto é, um aumento da concentração de eletrólitos pode induzir a coagulação do sistema. Eles divulgaram que o mecanismo de

Hamaker e Verwey considerou, exclusivamente, o acúmulo de partículas sob o eletrodo e ignorou o transporte paralelo de íons. Como resultado, eles também ignoraram o aumento simultâneo da concentração iônica e da reação do depósito no eletrodo. Eles calcularam a concentração iônica no eletrodo depositante e mostraram que ela é comparável com aquela necessária para coagular o pó e formar um depósito. Assim, propuseram, que o depósito se formava devido à floculação de partículas através do aumento da concentração de eletrólitos e do reduzido potencial zeta resultante próximo ao eletrodo.

A literatura identifica outros mecanismos. Grillon³⁵ e colaboradores sugeriram que as partículas sofrem uma neutralização de carga na medida em que elas entram em contato com o eletrodo depositante ou o depósito e torna-se estático. Shimbo³⁶ e colaboradores propuseram que processos secundários no eletrodo produzem hidróxidos que adsorvem nas partículas e polimerizam, mantendo-as coesas no depósito. Sluzky e Hesse³⁷ apoiaram este mecanismo. Mizuguchi³⁸ e colaboradores sugeriram a neutralização combinada de partículas e mecanismo de polimerização de Shimbo. Eles imaginaram a descarga de partículas no eletrodo, trazendo-as mais próximas de tal modo que cadeias de nitrocelulose presentes nas superfícies das partículas da suspensão poderiam formar “pontes” e causar a deposição.

Brown e Salt³⁹ investigaram a EPD de aproximadamente 50 metais e óxidos em meios orgânicos. Eles calcularam a intensidade de campo mínima exigida para a deposição ($25 \sim 500 \text{ V.cm}^{-1}$) e compararam-na com os valores observados, mas encontraram valores experimentais 5 à 10 vezes menores. Hamaker e Verwey³³ explicaram esta discrepância em termos de uma “pressão” gerada por partículas acumuladas causando deposição. Esta explicação é questionada, já que Giersig e Mulvaney⁴⁰ depositaram uma monocamada de partículas de ouro por EPD em um campo relativamente baixo de $0.5 \sim 5 \text{ mV.cm}^{-1}$. Este resultado indicou que a acumulação de partículas não

explicava a baixa voltagem de deposição. Estas discrepâncias lançaram dúvidas sobre o mecanismo de Hamaker e Verwey e que são explicadas, mais tarde, com o experimento de Sarkar e Nicholson⁴¹.

O mecanismo de deposição por EPD não tem ainda uma explicação satisfatória. Imaginava-se que as partículas simplesmente descarregavam para dar passagem a corrente e quando se apresentavam neutras, neste instante, coagulassem. Para investigar a passagem da corrente é causado pela descarga das partículas durante a EPD, Sarkar e Nicholson⁴¹ realizaram um experimento utilizando uma membrana de diálise numa suspensão de Al_2O_3 em etanol. Eles separaram o cátodo (eletrodo de deposição) da suspensão com a membrana de diálise a qual era permeável apenas à íons. Eles observaram um depósito denso na superfície da membrana e a passagem da corrente no sistema através da descarga iônica. Assim, a maior parte da carga em EPD é carregada (transportada) pelos íons do sistema e a passagem da corrente é o resultado da sua descarga. Estas observações rejeitam as reações partícula/eletrodo como um processo principal. Sarkar e Nicholson sugeriram que, durante a eletroforese das partículas, o campo elétrico aplicado e a força de cisalhamento entre o conjunto da dupla camada em torno da partícula e o fluido distorcem a dupla camada, deixando a partícula mais fina na frente e mais larga atrás, o que causa a variação do potencial zeta ao redor da partícula. Sarkar e Nicholson especularam que os cátions (chamado de co-íons) numa suspensão de Al_2O_3 , que se movem com as partículas de Al_2O_3 carregadas positivamente em direção ao cátodo, estão em excesso e reagem quimicamente com os contra-íons da extensão da cauda da dupla camada, assim reduzindo sua espessura e facilitando a coagulação das partículas.

De Debnath e Nicholson⁴² notaram que o processo de deposição a qual os cátions carregam a maior parte da corrente para o cátodo e sua concentração em torno do cátodo diminuía devido a descarga; deveria se incluir

uma diminuição da concentração de co-íons como uma função da posição e tempo na célula de EPD.

Desde modo, De Debnath e Nicholson propuseram um modelo para deposição do processo de EPD. O modelo sugere que os íons que se movem com as partículas carregadas na suspensão estão depletados no eletrodo de deposição, alterando localmente o pH em direção ao ponto isoelétrico para resultar na coagulação. A variação de potencial zeta é modelada via isoterma de equilíbrio químico e de adsorção superficial. O modelo ajusta adequadamente aos dados experimentais para partículas de Al_2O_3 em etanol quando é assumido a isoterma de adsorção superficial de Freundlich. Os cálculos predizem o gradiente de concentração de co-íons como uma função da posição dentro da suspensão, e o tempo de deposição e sua função no processo de coagulação durante o EPD.

3.3.2. Modelos Cinéticos de Deposição por Eletroforese:

A taxa de deposição é muito importante para o controle da espessura da camada depositada durante o processo de EPD⁴³. Assim, alguns pesquisadores desenvolveram equações de cinética para preverem o fenômeno. Em 1940, Hamaker⁴⁴ observou que durante os seus experimentos a massa depositada aumentava linearmente de acordo com a quantidade de corrente utilizada. E em alguns casos, a queda de tensão pelo depósito era muito alta levando a uma diminuição da corrente ao longo do tempo, mesmo mantendo a tensão constante durante o processo. Hirata⁴⁵ e colaboradores, deixaram de lado o modelo proposto de Hamaker e desenvolveram uma equação cinética baseada na Lei de Faraday (válida apenas para concentração e corrente constante). Ambas não levam em conta a mudança da concentração de sólido na suspensão durante a deposição. Em 1994, Zhang⁴⁶ e

colaboradores deduziram uma equação cinética incorporando alterações de concentração de partículas na suspensão.

Embora o processo EPD seja uma eletrodeposição, ele segue leis diferentes daqueles que governam uma galvanização, isto é, a EPD é um processo não-faradaico⁴⁷. Se considerarmos ∂S uma área infinitesimal do eletrodo depositante no qual a massa de partículas, ∂w , são depositadas ao longo do tempo ∂t , então:

$$\int dw = \iint fu dS C(t) dt = fu \iint dS C(t) dt \quad (12)$$

onde u é a velocidade média das partículas, $C(t)$ a concentração de partículas na suspensão, e f o fator de eficiência ($f \leq 1$; isto é, se todas as partículas que alcançarem o eletrodo e se tornam parte na formação do depósito, então $f=1$). É esperado que uma suspensão coloidal estável, ou seja, partículas com potencial zeta alto, possuam $f=1$. A equação (12) é válida para uma condição de estado fixo dentro de uma determinada faixa de voltagem, sendo o limite inferior maior ou igual do que a voltagem mínima necessária para a deposição e o limite superior na qual a Lei de Ohm é obedecida pela suspensão. Se for assumido que a suspensão é homogênea e que não há diminuição na concentração de partículas devido à sedimentação ou a qualquer outro processo, isto é, a única alteração de concentração é devido à EPD, então a condição de balanço de massa pode ser imposta. Este último significa que, no tempo $t=0$, $C(0)=W_0/V$, e, em $t=t$, $C(t)=(W_0 - w(t))/V$, onde W_0 é o massa inicial do pó na suspensão e V o volume da suspensão. Quando estas condições de contorno são usadas, a solução da equação (12) é:

$$w(t) = w_0(1 - e^{-kT}) \quad (13)$$

$$\frac{dw}{dt} = w_0 K e^{-KT} \quad (14)$$

onde K é o parâmetro "cinético"; isto é, $K = Sfu/V$ e $S = (dS)$ a área depositada.

Na EPD de tensão constante, o potencial entre os eletrodos é mantido constante, mas, devido à deposição exigir um gradiente de potencial excessivo do que eletroforese, então, com o aumento da deposição (e por conseqüência, aumento da resistência elétrica), o potencial induzindo eletroforese (E , queda de tensão/cm na suspensão) diminui e, o movimento da partícula diminui. A deposição de partículas também se torna nula se o gradiente de E é muito baixo.

Por outro lado, a EPD em regime de corrente constante, E é mantido constante pelo aumento da queda de potencial total entre os eletrodos. Deste modo, a EPD realizada em corrente constante evita os problemas de deposição limitada e de taxa de deposição da EPD feita em tensão constante.

Hamaker ⁴⁴, observando os fenômenos do processo, verificou que a massa depositada é diretamente proporcional à carga elétrica aplicada, isto é, a corrente que atravessa o sistema e, a partir destas observações, propôs uma equação cinética onde a massa depositada Y é proporcional à concentração da suspensão c_s , à área superficial S do depósito, ao campo elétrico E , e ao tempo de deposição t . A constante de proporcionalidade é igual à mobilidade eletroforética μ da partícula quando todas as partículas alcançarem o eletrodo e depositarem:

$$Y = \int_{t_0}^t \mu E S c_s dt \quad (15)$$

Nessas condições, o fator de eficiência f , normalmente associado ao fato que, nem todas as partículas que migrarem para o eletrodo se

depositaram, foi omitido na equação (15). Assumindo que os termos (μ , E , S e c_s) da integral constantes ao longo de toda a deposição, chega-se à seguinte expressão:

$$Y = \mu E S c_s \quad (16)$$

Estas relações são válidas para uma situação em que os eletrodos de deposição possuam uma geometria plana.

Avgustinik⁴⁸ e colaboradores desenvolveram um outro modelo para EPD utilizando a equação de Hamaker. Em seu estudo, utilizaram um eletrodo cilíndrico de comprimento (L) e raio (a) na deposição, e um contra-eletrodo de raio " b " (sendo $b > a$) e, assim alcançaram uma equação para Y (ver Figura 9). O campo elétrico E foi transformado em diferença de potencial V e na distância entre os eletrodos, enquanto a μ é descrita em função da permissividade ϵ ($=\epsilon_r \epsilon_0$, C/(V.m)) do potencial zeta ζ (V) e da viscosidade η (Pa.s).

$$Y = \frac{l.V.\zeta.\epsilon.c_s.t}{3.\ln(a/b).\eta} \quad (17)$$

Neste caso, os parâmetros ζ , ϵ , c_s e E assumem valores constantes em relação ao tempo. Se V for assumido positivo, ζ deve ser negativo para que se obtenha um Y positivo.

Biesheuvel e Verwey⁴⁹, realizaram o mesmo experimento de Avgustinik e citam em seu trabalho uma combinação de três elementos para descrever as equações de Hamaker e de Avgustinik: a teoria de Kynch⁵⁰ para o movimento da interface de depósito/suspensão, a equação de continuidade para a fase-suspensão e expressões para a velocidade das partículas na suspensão. E, em ambas as equações, mostram que há falta de um fator que tende a um (1) para suspensões diluídas. Após a incorporação deste fator, fica possível o

entendimento do aumento “mais do que linear” da deposição do depósito em EPD com a diminuição da concentração da suspensão, como relatado por vários autores, e que está relacionada com a conservação de massa.

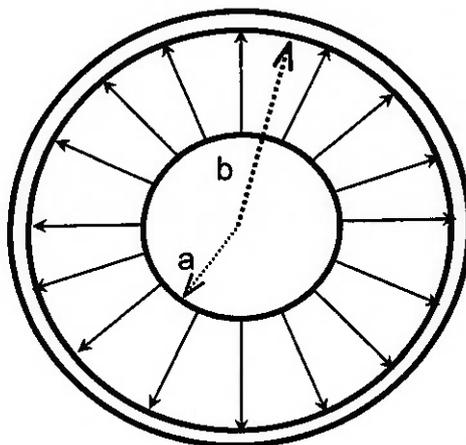


Figura 9. Representação da célula de deposição para EPD cuja configuração apresenta o raio do eletrodo(a) e da célula –contraeletrodo(b).

Já Zhang ⁴⁶ observou durante os experimentos uma variação na concentração de sólidos na suspensão para EPD. Ele incorporou este fato em seu modelo. Contudo, o modelo apresentou valores superestimados de massa depositada (Y). Entretanto, é sabido que tantos os valores de potencial zeta (ζ), quanto os de campo elétrico (E) ou mesmo da área do eletrodo (S) não são constantes ao longo do processo. Este fato pode ser visto durante os experimentos de EPD. Portanto, há necessidade de um estudo minucioso deste assunto para uma, possível, incorporação destes fatores, e assim, possa representar um modelo “real” da conservação da massa.

4. CARACTERIZAÇÃO, MATERIAIS E MÉTODOS:

4.1. Descrição do Sistema de EPD:

O sistema de EPD conta com uma célula de deposição, que consiste de um eletrodo central e uma célula de aço inox, que atua como contra-eletrodo (Figura 10). O eletrodo central é feito de aço inox e possui 7,0mm de diâmetro com 50mm de comprimento. Entretanto, durante os experimentos, também foram utilizados como eletrodos centrais, grafites 0,5mm de lapiseiras. As grafites se apresentaram como bons condutores elétricos e de baixo custo. A célula foi desenvolvida para depositar, internamente, os corpos cerâmicos em forma tubulares, ou capilares.

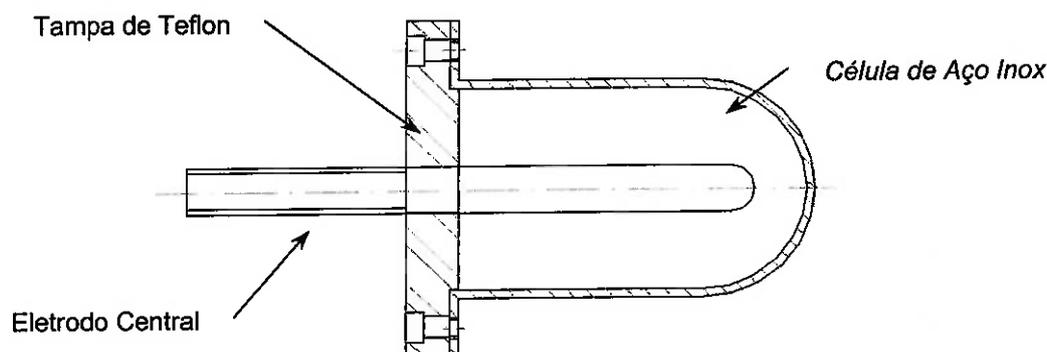


Figura 10. Representação para o dispositivo de deposição por eletroforese para corpos depositados de forma tubulares.

Para a aquisição dos dados o sistema foi construído com duas interfaces. Em uma das interfaces o sistema está conectado em série com uma fonte de tensão DC estabilizada, um multímetro (Virtual Instrument – PICO – Technology Limited – modelo ADC 212) e a célula de deposição. O uso da fonte de tensão, dependerá da escolha do regime de tensão (alta ou baixa voltagem) a ser definido previamente. No multímetro, a conexão é feita em paralelo com uma ponta de prova para osciloscópio (Minipa – LF-101E 60MHz) sob um resistor (shunt), que atua como um limitador de tensão, possibilitando a coleta

dos dados e envio destes ao banco de dados do computador. O resistor *shunt* trata-se de um pequeno circuito, a qual uma chave seletora é montada com seis resistores que variam de 2 a 20k Ω . De acordo com a tensão utilizada durante a deposição é possível selecionar um deles para se obter o melhor fundo de escala.

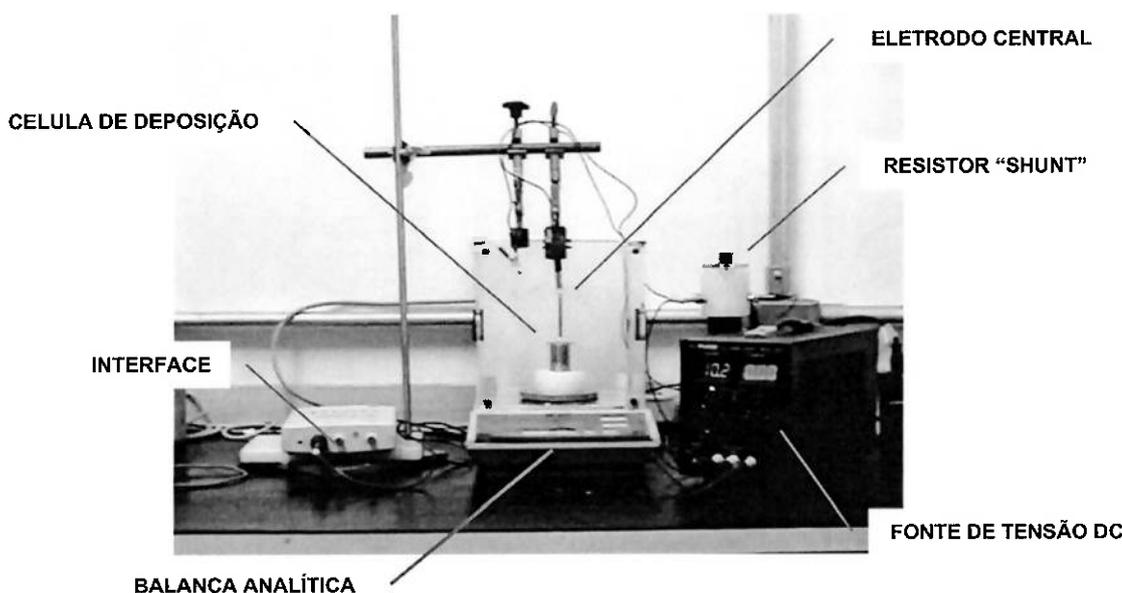


Figura 11. Foto do sistema de EPD montado no laboratório.

A primeira parte do sistema tem como finalidade analisar os dados da variação de corrente elétrica, através da variação de tensão no "shunt". Entretanto, para tal fim é necessário manter sempre um destes parâmetros constante durante a deposição. A outra interface atua em paralelo ao sistema. A célula de aço inox está montada sob uma balança semi-analítica da Ohaus (*Analytical Plus – Electronic Balances ~ modelo AP210*) com precisão de 3 (três) casas decimais. A coleta de dados é feita por um software especialmente desenvolvido neste trabalho em linguagem Delphi. Neste caso o objetivo da coleta de dados é analisar a perda de massa da suspensão durante a deposição. O esquema do dispositivo de EPD é descrito na Figura 12.

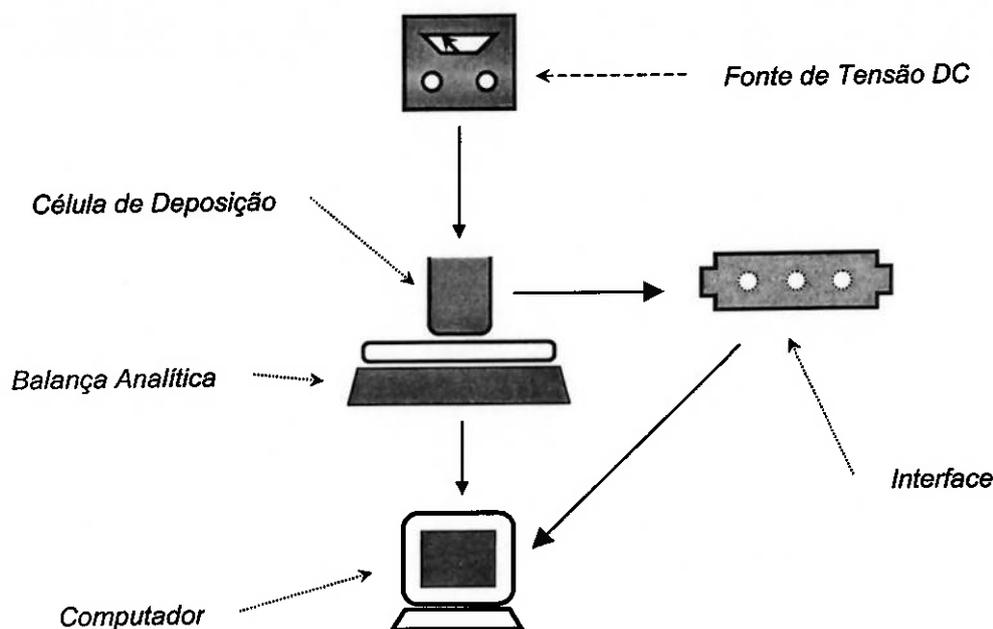


Figura 12. Fluxograma do sistema de EPD.

Para a realização das medidas da deposição (EPD) da ZrO_2 e do SiC , foi necessário criar um padrão nos procedimentos. A adoção destas medidas visa evitar variações nos dados obtidos, isto é, aumentar o número de variáveis que interfiram na compreensão dos dados. Assim, foi decidido que todas as dispersões seriam preparadas com 10%vol. de sólidos. A grafite de lapiseira de diâmetro de 0,5 mm seria adotada como eletrodo central, isto é, o eletrodo depositante. Este eletrodo (grafite) deve receber uma "tarja" de isolante, a qual limitará a área de depósito para a EPD. Esta área foi definida em 30 mm de comprimento, como podemos ver na Figura 13. A cada medida foi trocada a suspensão na célula de deposição para evitar a variação da concentração da dispersão. O resistor "shunt" também foi mantido constante em $R = 200\Omega$.



Figura 13. Detalhe da preparação do eletrodo depositante (grafite).

4.2. Descrição do Programa da Interface:

Um dos objetivos na montagem do sistema de EPD foi criar uma intercomunicação entre todo o sistema, isto é, coletar toda informação durante a EPD e enviá-lo para um banco de dados. Desta forma, havia uma necessidade de um programa para aquisição de dados que possibilitaria a verificação do ganho de massa depositada no eletrodo, juntamente com a influência da resistividade deste entre os diversos materiais cerâmicos utilizados. O desenvolvimento de um programa foi necessário. O programa foi desenvolvido em Delphi 5. A programação em Delphi^{51,52} foi escolhida porque possibilita o desenvolvimento de um programa sob uma plataforma compatível ao sistema operacional do computador (Windows) e também pela facilidade do uso das ferramentas do software a qual torna possível a realização de um "link" entre a balança analítica e o computador, além de permitir a armazenagem dos dados no mesmo. A conexão entre a balança analítica e o computador é feita pela saída serial de ambos. A programação em Delphi é baseada na antiga linguagem Pascal, cujo uso esta era muito utilizada em meados da década passada e sob a plataforma MS-DOS. A descrição do programa encontra-se no "Anexo A".

4.3. Caracterização:

4.3.1. Medidas de Granulometria à Laser:

Dentre os métodos para se determinar a distribuição de tamanho de partícula, foi utilizado o método de “difração por laser”, mais conhecido como “*Low Angle Laser Light Scattering*” – LALLS – (MALVERN – Droplet and Particle Size Analyser/ Series 2600). O método confia no fato que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho das partículas. O equipamento consiste de um laser como fonte de luz coerente com o comprimento de onda definido. A captação do laser difratada pela amostra é feita por detectores de silício “fotossensíveis”. A amostra é colocada em uma câmara a qual o feixe de laser irá travessá-la. Neste caso, a amostra é dispersa em um solvente, para que ocorra o fluxo dentro da câmara durante a medida. A luz difratada, então, é captada por detetores que ficam localizadas atrás da câmara. O método não é destrutivo e não intrusivo. Portanto, a recuperação das amostras pode ser feita se forem de suma importância^{53,54}.

4.3.2. Adsorção Física de Gases:

A adsorção física de gases na superfície de um sólido finamente dividido à temperatura do gás líquido permite obter informações sobre a área específica, distribuição de tamanho e forma dos poros. Este método foi desenvolvido pelos cientistas *Brunauer, Emmett e Teller*⁵⁵ a qual propuseram um modelo muito simples para a determinação da área de superfície específica de sólidos a partir de isotermas de adsorção. Esta técnica é extremamente útil para caracterização de materiais cerâmicos com tamanhos de poros muito pequenos (menor de 0,03 μm) onde a porosimetria de mercúrio é limitada pela necessidade de altas pressões. No caso de capilares cerâmicos, esta técnica

também permite verificar a estabilidade dos poros com tratamento térmico ou dopagem pela avaliação da evolução da distribuição do tamanho de poros e da área específica. O equipamento utilizado para determinar a área específica foi da Micromeritics /Genini – model 2375.

4.3.3. Caracterização Eletrocinética:

A caracterização de suspensões cerâmicas com relação à mobilidade e carga superficial em função do pH e do uso de dispersantes será realizada por medidas de potencial zeta (ζ). Para se obter as medidas de potencial zeta das suspensões, foi usada a técnica ESA (*Eletrokinetic Sonic Amplitude*)⁵⁶, a qual se baseia no efeito eletro-acústico que se produz quando um campo elétrico alternado de alta frequência é aplicado sobre dois eletrodo imersos em uma suspensão de partículas carregadas. As ondas acústicas geradas devido ao campo aplicado nas partículas carregadas deformam de forma periódica a distribuição das cargas móveis da dupla camada elétrica de cada partículas criando um movimento alternado entre a partícula e a dupla camada elétrica. Este deslocamento alternado de cargas produz uma variação de pressão nas vizinhanças da superfície dos eletrodos, criando assim uma onda sonora de mesma frequência que o campo elétrico. A amplitude dessa onda sonora é função das cargas deslocadas por cada partícula, da concentração das partículas e do campo elétrico aplicado. A amplitude relativa da onda sonora gerada por essa técnica é conhecida por ESA, que é detectada graças a um sensor piezoelétrico que fornece um sinal elétrico proporcional à amplitude da onda sonora medida.

Para determinar o valor do potencial zeta (ζ), o procedimento usado para o preparo da amostra (dispersão cerâmica) pode ser visto no capítulo de Procedimentos Experimentais.

4.4. Materiais:

4.4.1 Óxido de Zircônio (ZrO₂):

Óxido de zircônio (ZrO₂) com pureza superior a 99% (dados do fabricante), provenientes da Usina Piloto de produção experimental de óxido de zircônio do IPEN (Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares). Além do ZrO₂, foi adicionado na preparação desta suspensão, óxido de magnésio (MgO), com pureza aproximada de 98%, proveniente do fabricante Sinth. Sua finalidade foi de reproduzir o sistema ZrO₂-MgO, de proporção de 3% em peso de MgO (ou ~ 8,6% em mol), pela qual é possível a obtenção de eletrólitos sólidos capazes de atuar como sensores eletroquímico⁴.

4.4.2. Carbetto de Silício (SiC):

Carbetto de silício distribuído pela Alcoa (Brasil) SiC-800F, com pureza de 99%.

4.4.3. Solventes:

O solvente utilizado na preparação das suspensões cerâmicas deste trabalho foi o álcool etílico (ou etanol – CH₃CH₂OH, também denotado como EtOH) absoluto, com grau de pureza 99,5%, proveniente do fabricante Sinth.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

As principais características físicas dos materiais utilizados estão apresentadas na Tabela 1.

	SiC	ZrO ₂ /MgO
Tamanho médio de partícula ($d_{14,3}$) [μm]	9,0	5,6
Área específica [m^2/g]	3,5	51,7

Tabela 1. Caracterização dos pós utilizados nas suspensões para EPD.

A preparação da dispersão da ZrO₂/MgO em etanol segue o seguinte procedimento: o pó de ZrO₂ sofre 6 lavagem em água deionizada (H₂O-DI) e com ajuste de pH em torno de 8,5 a 9,0. Para o ajuste do pH é utilizada uma solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) de 1 mol. A secagem do pó é feita em uma estufa à uma temperatura de 70°C com ventilação⁴. Foi preparada uma dispersão de ZrO₂/MgO 10%vol. de sólidos utilizando álcool etílico. Esta dispersão foi homogeneizada durante 3hrs⁵⁷.

Um procedimento diferente foi adotado para SiC. O pó de SiC sofreu apenas um pré-tratamento em uma estufa à 70°C, cujo ambiente foi devidamente controlado. A dispersão de SiC foi feita com 10%vol. de sólidos em etanol. Antes da adição do ligante, o copolímero ácido acrílico/acrilato LP 10466/12B da Rohm GmbH¹¹, foi feito um ajuste de pH 9,0 na dispersão utilizando uma solução de NH₄OH de (1 M) em meio alcóolico⁵⁸. Este ajuste do pH na dispersão de SiC, é realizado para que o potencial zeta seja o máximo nesta condição. Então, com a adição de 0,5% de massa do LP 10466/12B. A dispersão é levada ao desruptor por 15 minutos para seja feita a homogeneização. Durante as medidas de EPD, a dispersão de SiC preparada para o experimento foi posta em um béquer, a qual permaneceu sob agitação magnética. Foi tomada esta precaução para evitar a sedimentação das partículas de SiC.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES:

6.1 Deposições em meios aquosos – ensaios preliminares

Os testes preliminares foram realizados para se estabelecer um procedimento padrão de deposições, onde foi utilizada uma dispersão de Al_2O_3 preparada com 10 % de volume de sólidos (Alcoa – A1000-SG) em meio aquoso (água deionizada) com a adição ($7,36 \cdot 10^{-5}$ ml / g) de um dispersante à base de polimetacrilato de amônia (DURAMAX™ D-3005 do fabricante ROHM & HAAS). Este sistema foi extensivamente estudado e apresenta uma mobilidade eletroforética elevada⁵⁹.

A Figura 14 representa as curvas obtidas de massa depositada e de resistividade durante a EPD da dispersão de Al_2O_3 sob uma tensão de 3,0 V.

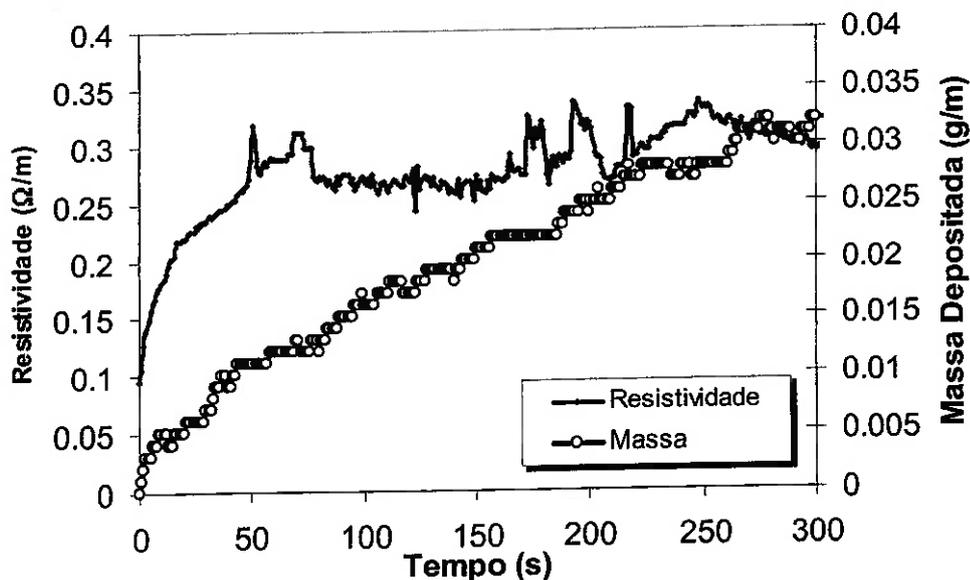


Figura 14. Massa depositada e resistividade durante a EPD de uma dispersão de Al_2O_3 em meio aquoso em uma tensão de 3V.

As pequenas oscilações observadas nas curvas da Figura 14 foram causadas pela formação de bolhas devido à eletrólise da água. Este fenômeno restringe o uso de potenciais elétricos maiores do que 3,0 V para a EPD em meios aquosos. Este resultado conduziu o trabalho à adoção de meios não-aquosos.

Na Figura 15 é mostrada uma foto de um depósito de Al_2O_3 a 3,0 V em que podem ser observados grandes poros gerados a partir da eletrólise da água.

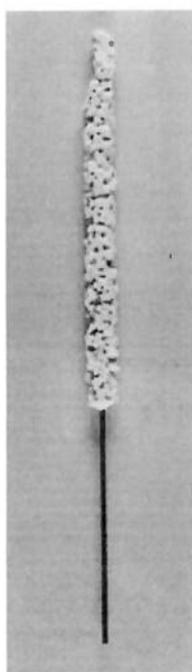


Figura 15. A eletrólise no depósito de Al_2O_3 por EPD a 3,0 V

6.2 EPD em meios etílicos

Foi preparada uma suspensão de Al_2O_3 de 10%vol. de sólidos em meio etílico para realizar as deposições. Entretanto, as EPD's de Al_2O_3 não foram possíveis devido ao potencial zeta não ser suficiente para promover a

estabilização (eletrostática) e desta maneira, o sistema flocular. Portanto, foi escolhida a suspensão de zirconia/magnésia (ZrO_2/MgO), de caráter isolante, para efetuar as EPD's.

6.2.1 Depósitos de em etanol

6.2.1.1. Massa depositada em função do tempo

As curvas de massa depositadas em função da tensão para as dispersões de ZrO_2/MgO são apresentadas na Figura 16. De uma maneira geral, percebe-se que o aumento da diferença de potencial elétrico (tensão) de deposição proporciona um aumento da massa depositada como é proposto pelos modelos clássicos de deposição por eletroforese. Para tensões abaixo de um determinado limite ocorre a migração das partículas por eletroforese. Contudo o campo elétrico não é suficiente para que ocorra a segunda etapa da EPD, ou seja, a coagulação. A intensidade do campo elétrico é determinante na energia com a qual as partículas estarão ligadas ao depósito. Segundo a teoria DLVO, deve existir uma força mínima na qual a barreira de energia será vencida para que haja a coagulação.

Para tensões abaixo de 7,0 V observou-se que, quando a aplicação do campo elétrico entre os eletrodos era interrompida, o material depositado escorria novamente para dentro da célula, retornando, assim, para a dispersão. Desde modo, a tensão de 7,5 V foi definida como a tensão inicial para a EPD da dispersão de ZrO_2 em meio de etanol.

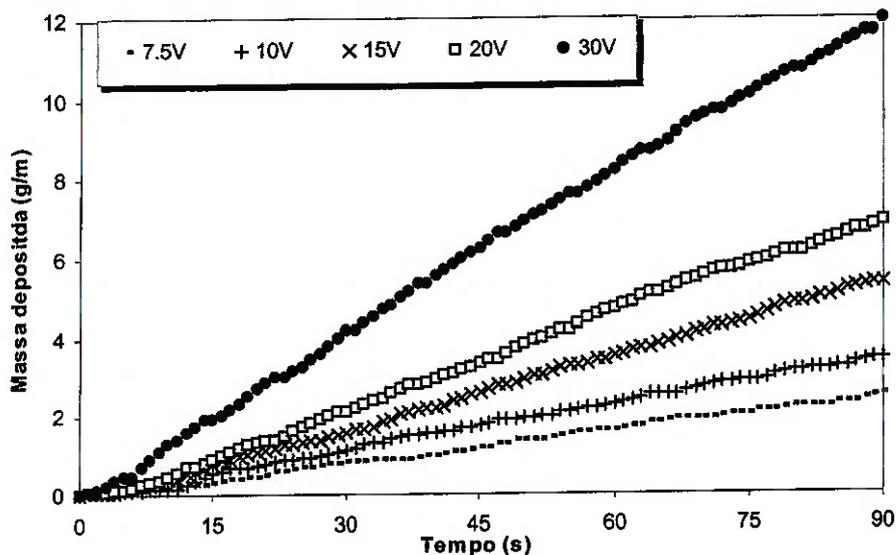


Figura 16. Curvas de massa depositada da dispersão de ZrO_2/MgO em etanol.

Os valores de massa depositada necessitaram de correções devido às forças de empuxo durante a medida de peso. A correção dos valores da massa depositada foi realizada através da determinação do peso do material depositado seco, M_d , e do peso do material depositado úmido, M_o , ou seja, o último resultado obtido através da curva de deposição. O procedimento, neste caso, foi colocar o depósito de ZrO_2 úmido para secar durante 24 horas em meio ambiente ($25^\circ C$). Depois do depósito seco, o mesmo foi submetido novamente à medição do peso. Os valores de peso seco, M_d , e do úmido, M_o , bem como as razões M_d/M_o foram calculadas e são apresentados na Tabela 2.

Nota-se que os valores de massa depositada, tanto a seco quanto a úmido, aumentaram proporcionalmente, acompanhando o aumento da tensão aplicada no sistema de EPD. Contudo, os valores da razão M_d/M_o permanecem praticamente constantes indicando que a quantidade de líquido que fica retido na porosidade não é função da tensão de deposição. Este resultado já havia sido identificado em trabalho anterior, mostrando que a quantidade de porosidade residual e o tamanho médio de poros não são modificados durante

a EPD deste sistema^[4] (Figura 17). A razão (Md /Mo) é multiplicada pelo valor lido na balança para corrigir a curva de massa depositada. O procedimento foi realizado para todas as medidas. O valor de Md/Mo foi utilizado como fator de correção para os valores de massa depositada e os valores corrigidos são apresentados na Figura 18.

Tensão (V)	Mo (g)	Md (g)	Razão (Md/Mo)
7,5	0,189	0,341	1,804
10	0,261	0,511	1,958
15	0,363	0,664	1,829
20	0,441	0,811	1,839
30	0,705	1,205	1,709

Tabela 2. Dados obtidos de peso do depósito seco (Md) e peso do depósito úmido (Mo)

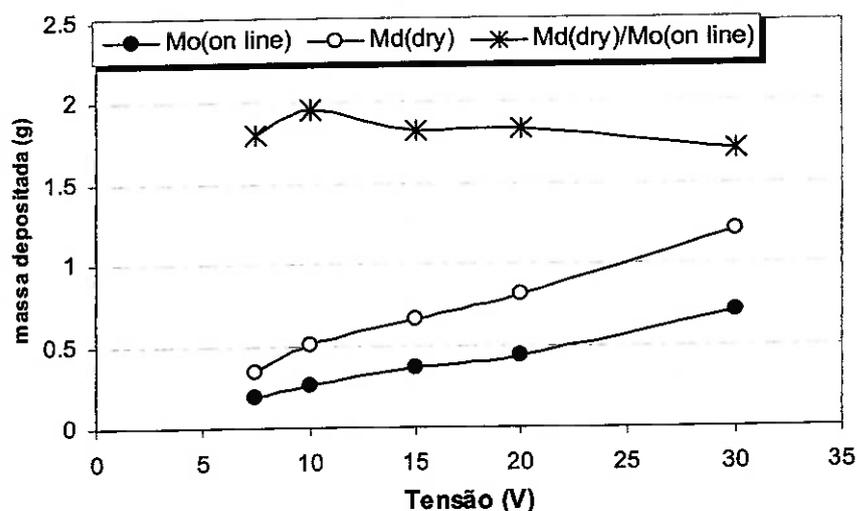


Figura 17. Curvas da massa final depositada(úmida) durante a EPD de 5 min.; o depósito(seco) e a razão entre elas (Md/Mo) dos depósitos de Zr_2O/MgO .

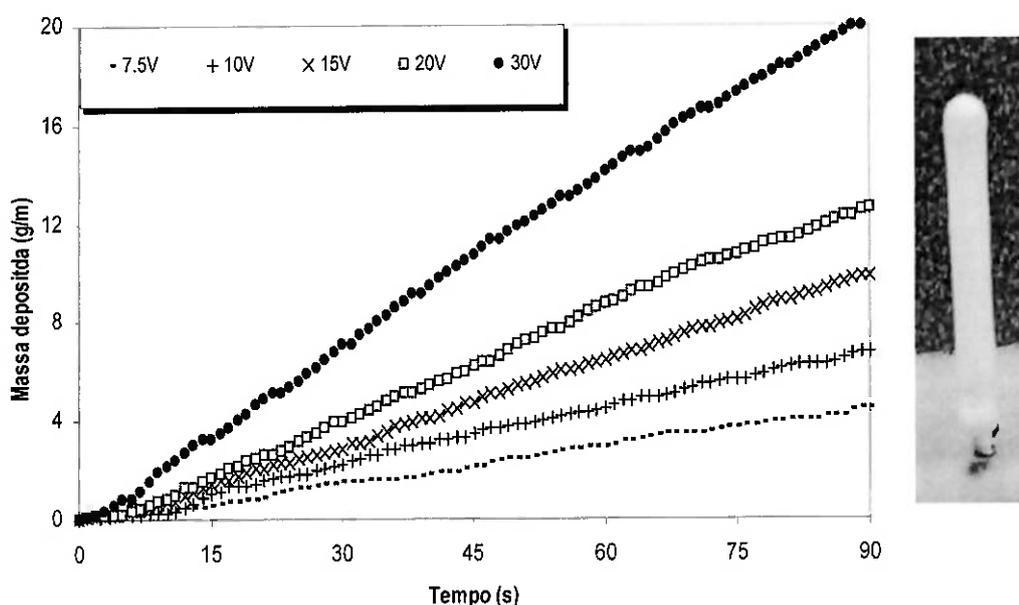


Figura 18. Curvas normalizadas de massa depositada da dispersão de ZrO_2/MgO em etanol. Ao lado, a foto de um EPD de ZrO_2/MgO a 30 V.

6.2.1.2. Variação da resistividade elétrica durante a deposição

A Figura 19 mostra as curvas de resistividade ao longo do tempo para as deposições de ZrO_2 nas mesmas tensões. Ocorre o crescimento gradual da resistência durante a EPD para medidas realizadas numa mesma tensão. Ao mesmo tempo a resistência é maior quanto maior a tensão aplicada.

O aumento de resistividade durante a EPD está relacionado ao aumento da concentração de partículas no depósito formado. Como a variação da quantidade de material na *dispersão* permanece praticamente constante durante o processo, a sua resistividade deve variar muito pouco durante a deposição. Contudo a formação de uma camada de densidade bastante superior ao da dispersão leva a um aumento da resistência elétrica do depósito e que cresce na mesma proporção da quantidade de massa depositada. Este

aumento de resistência pode ter conseqüências muito importantes para a continuação da deposição, já que uma parte da tensão elétrica será utilizada para vencer a resistência elétrica do depósito. Como a tensão aplicada ao sistema é constante, e parte dessa é gasta para vencer a resistência do depósito, então a tensão aplicada sobre a dispersão deve diminuir na mesma proporção, até o ponto onde a resistência do depósito é muito grande e o campo elétrico na dispersão será menor que o campo elétrico limite onde ocorre a coagulação das partículas. Neste ponto a deposição do material deve ser interrompida.

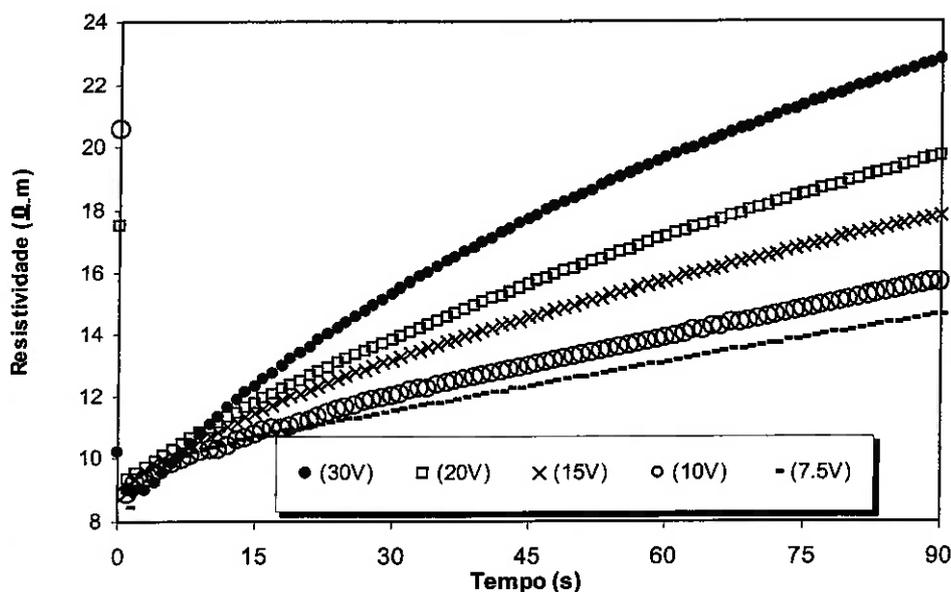


Figura 19. Curvas de resistividade da dispersão de ZrO_2/MgO em etanol.

Este fenômeno deve ser menos intenso, para materiais que apresentam uma resistividade elétrica menor, ou seja, maior condutividade elétrica. Os modelos de EPD apresentados na literatura consideram que o campo elétrico é constante durante o processo de EPD e a resistência elétrica do material a ser depositado não é geralmente considerada. Para se tentar verificar a influência da resistividade elétrica no processo de EPD um material com

condutividade elétrica bastante superior a zircônia, o SiC, foi escolhido para testes comparativos.

6.2.2. Deposição de SiC em etanol

6.2.2.1. Massa depositada em função do tempo

Na Figura 20 são apresentadas as curvas de massa depositadas em função do tempo para o SiC realizadas em diferentes tensões. Foram utilizados os mesmos procedimentos citados anteriormente para as EPD de ZrO_2 . Entretanto, as tensões utilizadas na ZrO_2 não puderam ser repetidas, pois a intensidade do campo elétrico gerado abaixo de 10 V, não foi suficiente para romper a barreira mínima de energia e, assim, que as partículas coagulassem. Deste modo, quando o campo elétrico era interrompido, o depósito escorria de volta para a dispersão. Da forma semelhante ao ZrO_2 , uma tensão mínima de 10 V foi definida como a tensão inicial para a EPD da dispersão SiC.

Foram realizadas 5 deposições utilizando as tensões de 10; 15; 30; 50 e 80V como pode ser observado na Figura 20.

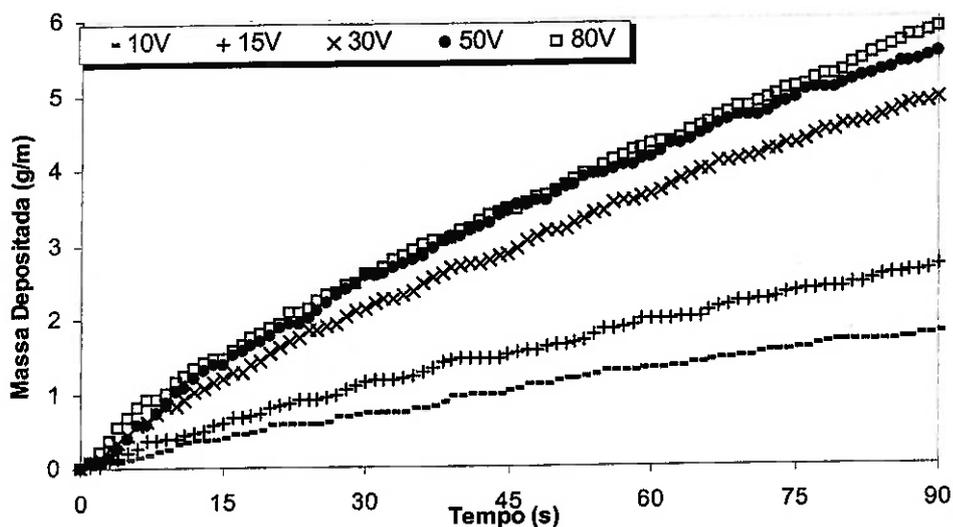


Figura 20. Curvas de massa depositada em função do tempo para diferentes tensões depositadas a partir da dispersão de SiC em etanol com dispersante LP 10466/12B.

Seguindo o mesmo procedimento realizado para o sistema ZrO_2/MgO , foram feitas as correções nos dados obtidos de massa depositada devido ao empuxo. Na Tabela 3, são apresentados os dados de massa seca e úmida dos depósitos de SiC. Observa-se que a razão Md/Mo não segue mesmo padrão observado para o sistema ZrO_2/MgO . Isto deve indicar que o estado de empacotamento das partículas neste caso depende da tensão aplicada para a EPD.

Tensão (V)	Mo (g)	Md (g)	Razão (Md/Mo)
10	0,124	0,049	0,395
15	0,192	0,081	0,422
30	0,251	0,188	0,749
50	0,347	0,298	0,858
80	0,356	0,460	1,191

Tabela 3. Dados obtidos de peso do depósito seco (Md) e peso do depósito úmido (Mo) do SiC

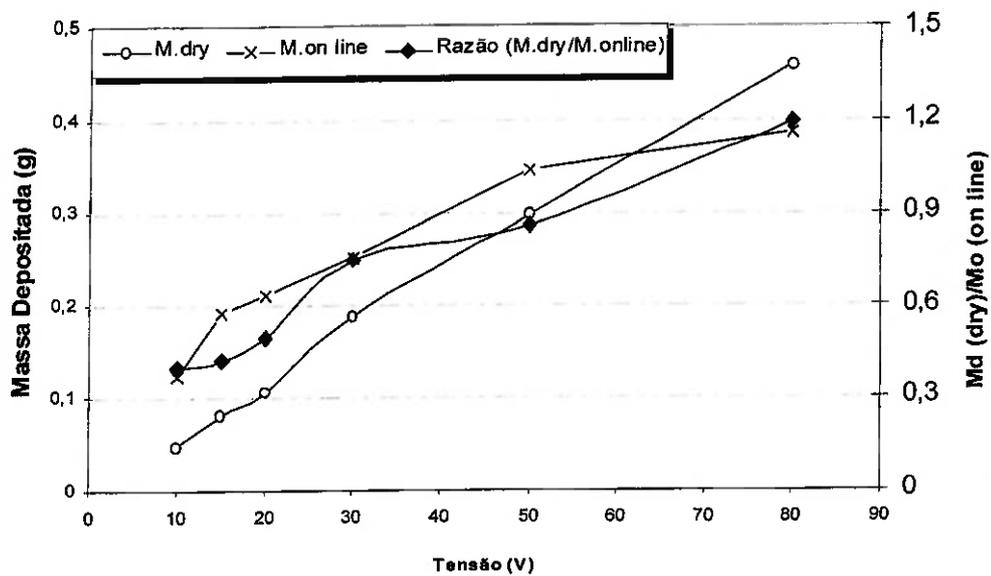


Figura 21. Curvas de massa depositada durante a deposição (on line) e seca (dry) da dispersão de SiC em etanol com LP 10466/12B, nas tensões de 10, 15, 20, 30, 50 e 80V. E curva da razão da massa (dry) pela massa (on line).

Os dados corrigidos de massa depositada em função do tempo de EPD são apresentados na Figura 22.

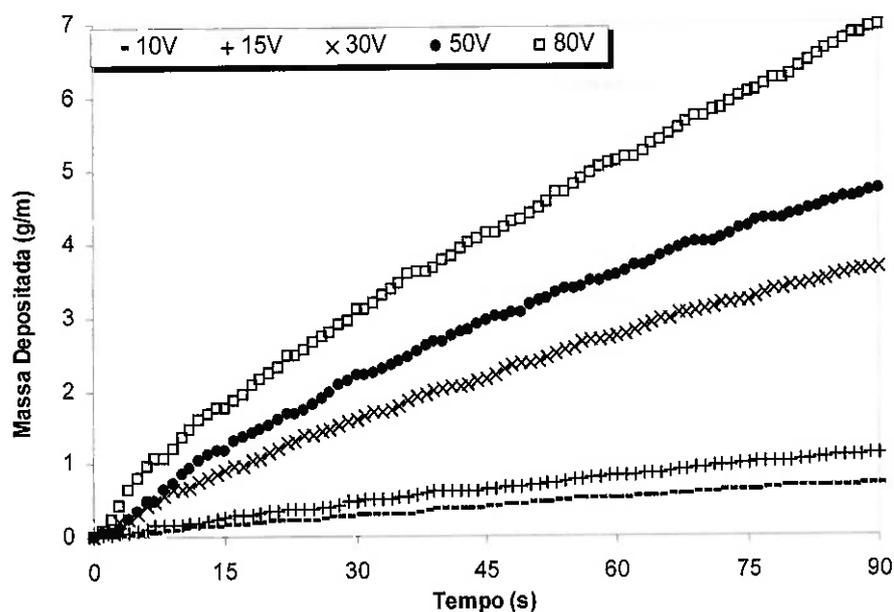


Figura 22. Curvas normalizadas de massa em função do tempo para diferentes tensões depositadas a partir da dispersão de SiC em etanol com dispersante LP 10466/12B. Ao lado, uma foto de EPD de SiC a 80 V.

Observa-se que, no intervalo de 90 s as curvas de massa depositada para as tensões de 10, 15, 30, 50 e 80 V estão ainda em contínua elevação, mostrando que como para o sistema ZrO_2/MgO , nos tempos estudados não existe uma diminuição da taxa de deposição significativa.

Pode se notar que, ao se comparar os dados da massa depositada dos dois sistemas (ZrO_2 e SiC) numa mesma tensão de 30V que existe uma diferença significativa entre os dois resultados na Figura 23.

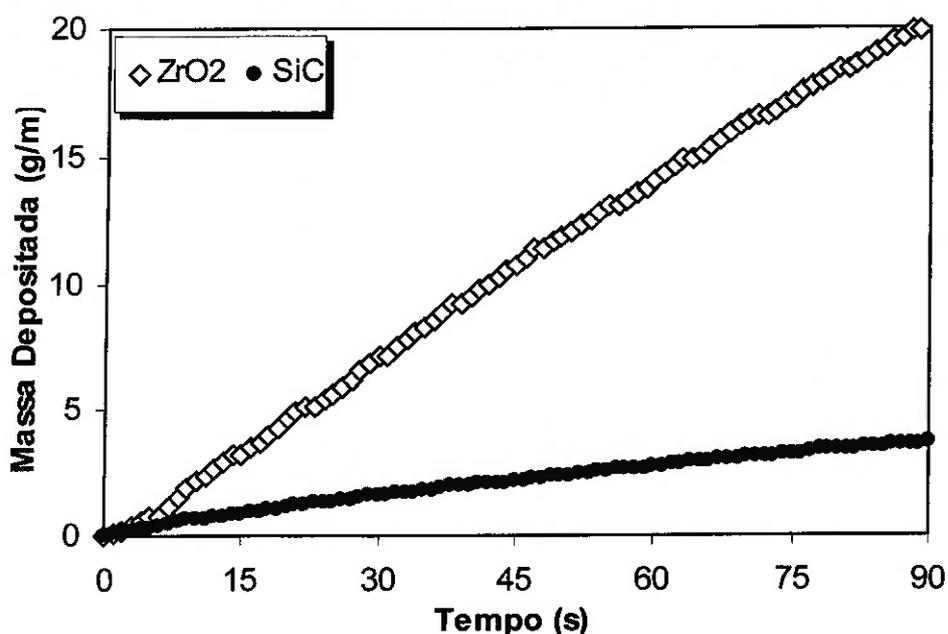


Figura 23. Curvas de massas depositadas normalizadas em função do tempo da ZrO₂ e SiC à 30 V.

Ao término de 90 s de deposição a 30 V o sistema ZrO₂/MgO apresenta uma massa total depositada de 20 g/m enquanto que o SiC nas mesmas condições apresenta 3,5 g/m. Contudo, levando em consideração as densidades dos materiais, verifica-se que a razão entre os volumes depositados é de apenas cerca de duas vezes maior para o ZrO₂/MgO com relação ao SiC*. Ao mesmo tempo, o valor de potencial zeta do sistema ZrO₂/MgO é cerca de 5,5 vezes maior que o do sistema SiC (Tabela 4).

* A comparação entre as curvas de deposição deve ser realizada levando em conta os volumes de material depositado ao invés das massas, já que as concentrações volumétricas, e não mássicas, das dispersões eram idênticas.

Dispersão	Sinal ESA	Potencial Zeta (mV)
SiC	0,191	6,89
ZrO₂/MgO	0,458	37,5

Tabela 4. Mobilidade eletroforética e potencial zeta de dispersão em 10%vol. sólidos dos respectivos materiais.

Como discutido anteriormente, a deposição de um dado material depende da mobilidade eletroforética de suas partículas na dispersão (aqui traduzida pelo potencial zeta), pelo campo elétrico aplicado á dispersão, pela área do eletrodo e pela concentração de partículas na dispersão. Nos casos comparados, os valores de concentração volumétrica área de eletrodo e tensão aplicada são constantes, contudo as mobilidades não. Os valores de potencial zeta indicam que a deposição de ZrO₂/MgO deveria ser muito maior (cerca de 5,5 vezes) que o da dispersão de SiC. Contudo, isto não é observado. Uma possível explicação para o fenômeno pode ser dada através da condutividade elétrica dos dois materiais. Na seção seguinte será avaliada a variação da resistividade elétrica em função do tempo e uma discussão posterior será apresentada.

6.2.2.2. Variação da resistividade elétrica durante a deposição

Os resultados da variação de resistividade elétrica do sistema durante a deposição de SiC é apresentada na Figura 24.

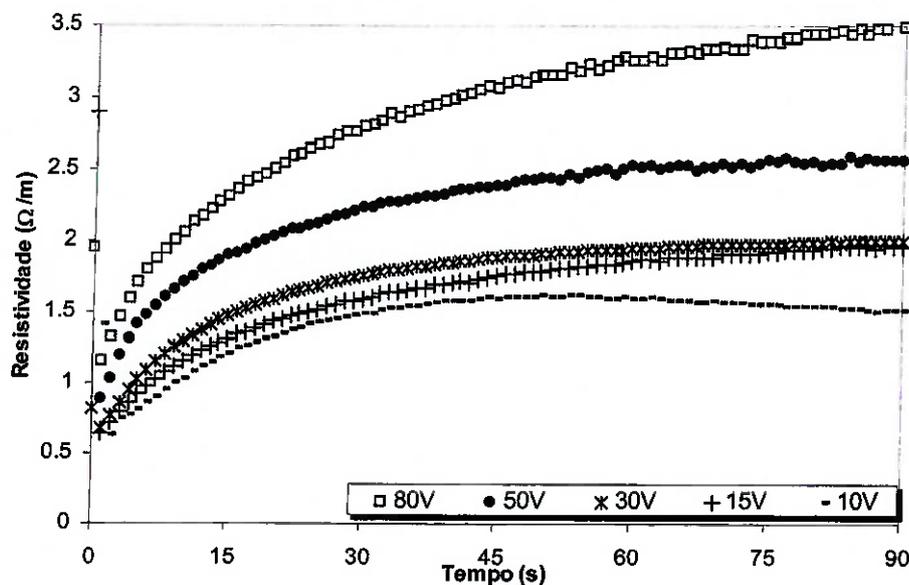


Figura 24. Curvas da variação da resistência elétrica em função do tempo de deposição em diferentes tensões para uma dispersão de SiC em etanol contendo LP 10466/12B.

Os valores de resistência elétrica em função do tempo de deposição são crescentes, e apresentam comportamento semelhante àquele observado para o sistema ZrO_2/MgO . Contudo os valores absolutos são significativamente menores. Comparando as curvas obtidas a 30 V / 90 s verifica-se que a razão da resistência é cerca de $R_{Zr}/R_{SiC} = 11$. Este resultado induz a uma reflexão sobre o papel da resistência do depósito na cinética de deposição. Ainda que o sistema ZrO_2/MgO apresente um potencial zeta elevado e, por isso apresente uma deposição eletroforética favorecida, a sua resistência elétrica é muito elevada quando comparada ao SiC. Durante a formação do depósito, ocorre um forte aumento da resistência elétrica do depósito e que leva a um consumo do potencial elétrica aplicado ao sistema, já que a tensão elétrica é constante durante toda a EPD. Desta forma, o campo elétrico aplicado sobre a dispersão deve diminuir muito mais rapidamente para o caso da ZrO_2/MgO que para o

sistema SiC e, desta forma, reduzir o volume depositado em função.

Na próxima seção será realizada uma tentativa de incluir a resistência elétrica do sistema nos modelos atuais de EPD.

6.3. Modelo Cinético para EPD

Segundo Hamaker⁴⁴, a mobilidade eletroforética (μ), a concentração (c_s), o campo elétrico (E) e a área (S) são constantes ao longo de todo o processo da deposição. Já Avgustinik⁶⁰, utilizando inicialmente a racionalização de Hamaker, altera o modelo para um campo elétrico em uma geometria cilíndrica. A mobilidade foi descrita em função da permissividade (ϵ) do potencial zeta (ζ) e da viscosidade (η) e o campo elétrico na razão da tensão aplicada em uma geometria cilíndrica, como mostra a equação. (17).

$$Y = \frac{l.V.\zeta.\epsilon.c_s.t}{3.\ln(a/b).\eta} \quad (17)$$

Embora os modelos atuais consideram os termos constantes, sabe-se que estes modelos não expressam as reais condições da deposição por eletroforese e, ainda, tais valores de massa depositada apresentam valores inferiores aos finais reais. As curvas de massa depositada em tempo real apresentadas pelo sistema de EPD demonstra tal fato.

A montagem do sistema de EPD tornou-se uma importante ferramenta para o estudo dos modelos cinéticos de EPD. Além da praticidade no manuseio, o sistema ainda apresenta os dados de resistividade do material depositado, o que auxilia a compreensão dos fenômenos que podem ocorrer durante a deposição e, deste modo, abre uma discussão sobre os modelos existentes.

Os dados de massa depositada obtidos pelo sistema demonstram que os modelos têm grande dificuldade de representar a deposição real devido a alguns fatores que são negligenciados. Este fato é comprovado quando confrontamos os dados experimentais aos dados teóricos. Uma simulação do modelo de Avgustinik é apresentada na Figura 25 onde se utilizou os dados para o potencial zeta da Tabela 4:

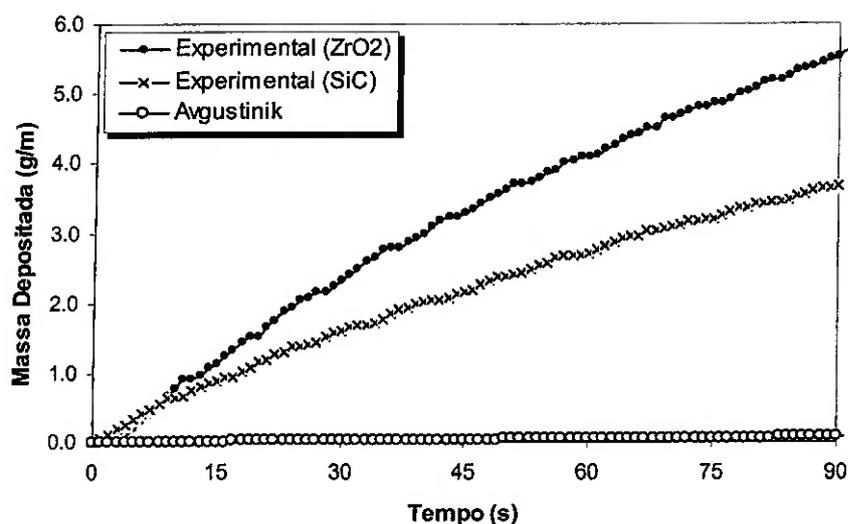


Figura 25. Comparativo entre as curvas de massa depositada da ZrO_2 e do SiC (experimental) e a curva da simulação do modelo de Avgustinik a 30V.

Nota-se uma grande discrepância entre as curvas. A simulação do modelo cinético de Avgustinik é bastante diferente dos valores experimentais de massa depositada da ZrO_2 e do SiC na tensão de 30V. Numa análise mais minuciosa de cada termo, percebe-se que a incoerência pode vir do fato de se manterem constantes alguns termos do modelo.

Zhang ⁴⁶ realizou uma tentativa de corrigir parte destes desvios. Ele notou que durante o processo de EPD a concentração de sólidos na dispersão diminuía conforme o depósito era formado. Depois, Biesheuvel e

Verweij ⁴⁹ tentaram desenvolver um modelo que retratasse a variação da concentração dos sólidos em função da velocidade com que as partículas coagulam no depósito. No entanto, este modelo superestimou os valores da deposição. Entretanto, poucos consideram um outro fator que influencia a EPD; a queda do campo elétrico conforme transcorre a deposição.

Observou-se, a partir das curvas de resistividade em tempo real obtidas pelo sistema EPD, que há um aumento significativo desta propriedade. A partir do confronto de dados de massa depositada e da resistividade constatou-se que a variação do campo elétrico ocorre na mesma proporção que a massa depositada. Em todas as situações ocorre um aumento da resistência, que leva ao consumo de uma parte da tensão para vencer a resistência do depósito. A diminuição da tensão elétrica sobre a dispersão leva a uma queda do campo elétrico.

Embora as dispersões de ZrO_2/MgO possuam um caráter mais isolante, devido à resistividade dos pós, a deposição foi mais acentuada que nas dispersões de SiC que apresentou maior condutividade. O grande valor de potencial zeta das dispersões de ZrO_2/MgO pode explicar este fato parcialmente, pois os valores são cerca de 5,5 vezes maior que para as dispersões de SiC. Dois fatores parecem estar interagindo durante o depósito dos dois sistemas: o valor de potencial zeta e a resistividade elétrica dos materiais que formam os depósitos. Como o valor de potencial zeta já é considerado nos modelos de EPD, nas próximas seções será realizada uma tentativa de incluir a variação da resistência elétrica do depósito nos modelos tradicionais de EPD.

Primeiramente, é necessário equacionar o campo elétrico. A geometria deve ser levada em consideração neste sistema pois determina o campo elétrico. O sistema utilizado nos experimentos adotou uma célula de deposição

cuja forma é cilíndrica e, por essa razão, o campo elétrico será descrito na seguinte expressão⁶¹:

$$\overline{E} = \frac{q}{2\pi\epsilon_0 Lr} \quad (18)$$

onde q é a carga elétrica da superfície (gaussiana); ϵ_0 a permissividade elétrica; r é o raio do cilindro e L é o comprimento, que é constituído por dois cilindros co-axiais de raios a e b . Para que a distorção do campo elétrico seja mínima e possa ser desprezada então $L \gg b$ (ver Figura 26).

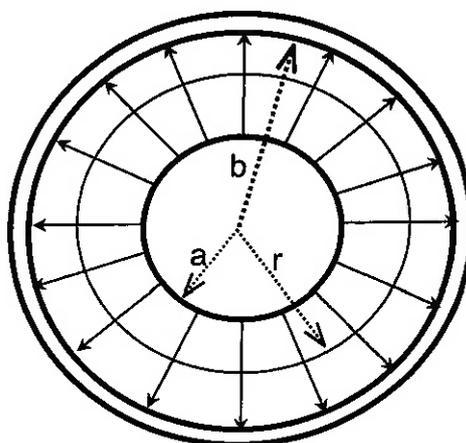


Figura 26. Secção transversal de "capacitor" cilíndrico longo. Neste caso, é uma representação da célula de deposição para EPD que mostra a configuração do raio do eletrodo(a) e da célula – contra-eletrodo(b); " r " a espessura do depósito.

O campo elétrico é expresso como a derivada da diferença de potencial (∂V) sob o deslocamento da carga ao longo da distância entre os dois eletrodos (∂s).

$$\overline{E} = \frac{\partial V}{\partial s} \Rightarrow \partial V = \overline{E} \cdot \partial s \quad (19)$$

A partir da integral da equação (19), a diferença de potencial é relacionada ao campo elétrico ao longo de qualquer intervalo dentro dos limites entre os dois eletrodos, e assim, é feita a substituição da equação (18) na equação (19), tem-se:

$$V = \int_{+}^{-} E \cdot ds = \frac{q}{2\pi\epsilon_0 L} \int_a^b dr = \frac{q}{2\pi\epsilon_0 L} \ln\left(\frac{b}{a}\right) \quad (20)$$

Isolando-se os termos $(q/2\pi L\epsilon_0)$ das equações (18) e (20) e, reescrevendo:

$$E = \frac{V}{r} \cdot \left(\ln\left(\frac{b}{a}\right)\right)^{-1} \quad (21)$$

onde "r" é uma distância qualquer entre a e b.

Uma simulação da variação do campo elétrico na geometria cilíndrica é feita na Figura 27.

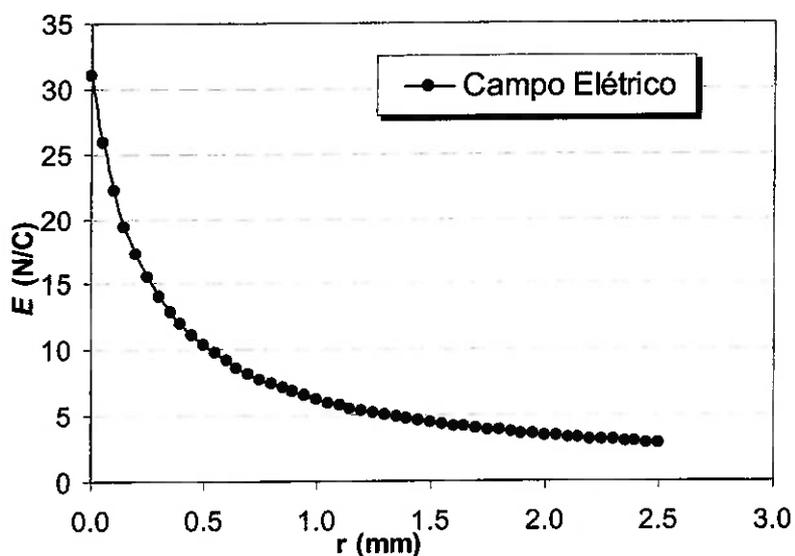


Figura 27. Variação do campo elétrico aplicado entre os eletrodos (a e b) em função da espessura (r).

A simulação da equação (21) demonstra a variação do campo elétrico em função da distância. Os valores de a e b são os mesmos da configuração da célula de deposição deste trabalho (raio a de 0,25mm e raio b de 12mm) e a tensão foi de 30 V. Pode se observar que E sofre uma diminuição à medida que r aumenta. Considerando que r é a distância da superfície do depósito, ou seja, " r " menos " a " seja a espessura do depósito, a simples variação da distância entre os eletrodos é suficiente para que ocorra uma diminuição do campo elétrico que é aplicado à dispersão. A variação do campo elétrico com a variação de r pode ser então rescrita como:

$$\bar{E}_{disp} = \frac{V_{disp}}{\ln\left(\frac{b}{r}\right)} \cdot \frac{1}{r} \quad (22)$$

onde V_{disp} é a tensão elétrica efetiva aplicada na dispersão.

Sabe se que V_{disp} não é o mesmo que $V_{inicial}$, pois é necessário considerar-se que haverá uma queda de tensão devido ao aumento da espessura da material depositado, como mostra a Figura 28.

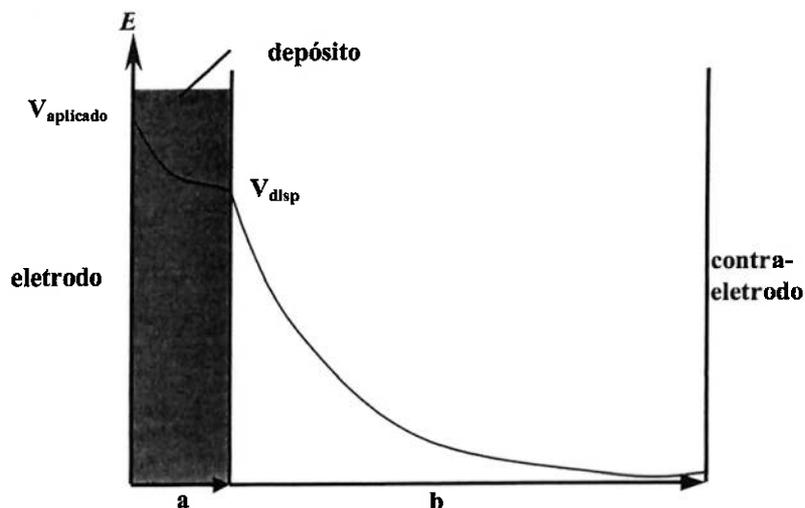


Figura 28. Gráfico da queda de tensão em função da distância durante a EPD de um material com uma dada resistividade.

Substituindo a equação (22) na equação geral da EPD (equação (15)), considerando que a mobilidade eletroforética (μ_d), a concentração da dispersão são constantes durante a deposição encontramos que a quantidade de massa depositada será diretamente dependente da tensão de deposição, da espessura do depósito ($r-a$), e da área de deposição, S_{dep} , como apresentado na seguinte relação :

$$Y = \mu_d \cdot c_s \int_{t_0}^t \frac{V_{disp}}{\ln\left(\frac{b}{r}\right)} \cdot \frac{1}{r} \cdot S_{dep} dt \quad (23)$$

Desta forma, fica evidente que a massa depositada dependerá da tensão efetiva aplicada na dispersão, e não na tensão total aplicada, e também da área do depósito.

A tensão efetiva aplicada na dispersão, V_{disp} , é função da tensão total aplicada e da tensão aplicada no depósito, V_{dep} , pela seguinte relação:

$$V_T = V_{disp} + V_{dep} \quad (24)$$

Como a resistência do depósito varia com a quantidade de material depositado, então teremos uma variação de V_{disp} . Como a corrente que atravessa o sistema, I_T , é a mesma para a dispersão e para o depósito, teremos:

$$V_T = (R_{disp} + R_{dep}) \cdot I_T \quad (25)$$

Levando em conta que a tensão total é constante, assim como a resistência da dispersão, o aumento da resistência do depósito deve levar a uma diminuição da corrente total que atravessa o sistema. Combinando as equações (24) e (25) e substituindo em (23) obtêm-se:

$$Y = \mu_d \cdot c_S \int_{t_0}^t \frac{(R_{disp} + R_{dep}) I_T}{\ln\left(\frac{b}{r}\right)} \cdot \frac{1}{r} \cdot S_{dep} dt \quad (26)$$

Sabe-se que a área do depósito, S_{dep} , é:

$$S_{dep} = 2\pi r L \quad (27)$$

Substituindo a equação (27) em (26) e integrando em função do tempo, dt , teremos:

$$Y = \mu_d \cdot c_S \cdot (R_{disp} + R_{dep}) I_T \cdot 2\pi \cdot L \cdot \left[\ln\left(\frac{b}{r}\right) \right]^{-1} \cdot t \quad (28)$$

A resistividade do depósito, R_{dep} , é nula nos momentos iniciais da EPD. À medida que ocorre a formação do depósito haverá o aumento da sua resistência e a diminuição do campo elétrico depósito. À medida que a EPD transcorre este valor de R_{dep} crescerá conforme a espessura do depósito aumenta. Enquanto, o valor R_{disp} se mantém praticamente constante, pois a resistividade da dispersão é considerada constante. As Figura 29 e 30 mostram a simulação da proposta de alteração do modelo citado acima com os dados experimentais obtidos pelo sistema de EPD, ou seja I_T e R_{dep} .

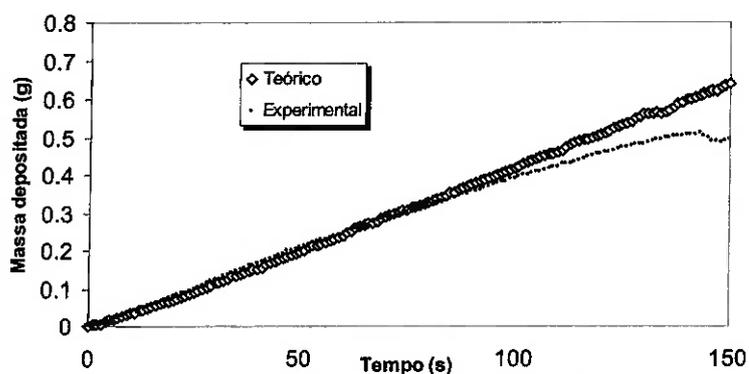


Figura 29. Curvas dos dados experimentais e do modelo proposto para ZrO_2 à 30V.

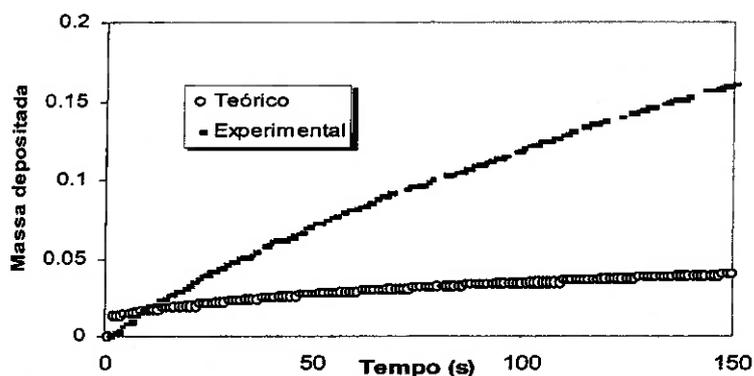


Figura 30. Curvas dos dados experimentais e do modelo proposto para SiC à 30V

Embora, a curva da simulação entre os dados experimentais da ZrO_2 coincida com a curva do modelo proposto de forma adequada, é prematuro avaliar com êxito a eficiência do modelo, pois a mesma simulação realizada para SiC não conseguiu atingir a mesma eficiência (Figura 30). É visto que o fator de resistividade (tanto da dispersão quanto do depósito) adicionado ao modelo não foi o bastante para representar a real condição do processo, mas o modelo apresenta condições muito próximas estas condições.

7. CONCLUSÕES:

As principais conclusões deste trabalho são:

- Foi possível a construção de um sistema de monitoramento “on-line” da quantidade de massa depositada e da corrente elétrica em função do tempo durante a EPD.
- O programa desenvolvido (Delphi) para interface com a balança apresentou um bom desempenho onde o programa permite definir o período da captação dos dados de perda de massa da dispersão ao longo da EPD.
- O sistema de monitoramento permite a verificação de fenômenos deletérios à EPD como a eletrólise do solvente.
- A deposição de materiais isolantes, como a zircônia, pode ser prejudicada pela resistividade elétrica do depósito formado. Para que a EPD seja eficiente, as dispersões devem apresentar alta mobilidade eletroforética.
- Materiais condutores podem ser depositados mais facilmente devido à manutenção do campo elétrico durante a EPD.
- A microestrutura final dos corpos depositados de sistemas com maior mobilidade eletroforética apresenta menor dependência do campo elétrico durante a EPD.
- É possível obter materiais conformados de ZrO_2/MgO e SiC a partir de dispersões etílicas a partir da técnica de EPD.
- Os modelos cinéticos de EPD não consideram a variação do campo elétrico. Contudo, o sistema de monitoramento verifica que ocorre a queda do campo elétrico através da resistividade dos materiais ao longo do processo.
- O modelo proposto aproximou-se dos dados experimentais nas EPD's da ZrO_2/MgO , entretanto, a mesma eficiência não foi vista para SiC.

ANEXO A

```

unit Sdimain;

interface

uses Windows, Classes, Graphics, Forms, Controls, Menus, Dialogs, StdCtrls, Buttons,
ExtCtrls, ComCtrls, ImgList, StdActns, ActnList, ToolWin, Cronometro, Sysutils,
transmissao, ComPort;

type
  TSDIAppForm = class(TForm)
    OpenDialog: TOpenDialog;
    SaveDialog: TSaveDialog;
    ToolBar1: TToolBar;
    ToolButton9: TToolButton;
    ToolButton1: TToolButton;
    ToolButton2: TToolButton;
    ActionList1: TActionList;
    FileNew1: TAction;
    FileOpen1: TAction;
    FileSave1: TAction;
    FileSaveAs1: TAction;
    FileExit1: TAction;
    EditCut1: TEditCut;
    EditCopy1: TEditCopy;
    EditPaste1: TEditPaste;
    HelpAbout1: TAction;
    StatusBar: TStatusBar;
    ImageList1: TImageList;
    MainMenu1: TMainMenu;
    File1: TMenuItem;
    FileNewItem: TMenuItem;
    FileOpenItem: TMenuItem;
    FileSaveItem: TMenuItem;
    FileSaveAsItem: TMenuItem;
    N1: TMenuItem;
    FileExitItem: TMenuItem;
    Help1: TMenuItem;
    HelpAboutItem: TMenuItem;
    SaídaBalança: TMemo;
    Balança1: TMenuItem;
    Conectar1: TMenuItem;
    Desconectar1: TMenuItem;
    Pausa1: TMenuItem;
    Transmissor1: TMenuItem;
    Propriedades1: TMenuItem;
    ToolButton4: TToolButton;
    ToolButton3: TToolButton;
    SpeedButton1: TSpeedButton;
    PrintDialog1: TPrintDialog;
    Timer1: TTimer;
    procedure FileNew1Execute(Sender: TObject);
    procedure FileOpen1Execute(Sender: TObject);
    procedure FileSave1Execute(Sender: TObject);
    procedure FileExit1Execute(Sender: TObject);
    procedure HelpAbout1Execute(Sender: TObject);
    procedure Conectar1Click(Sender: TObject);
    procedure Pausa1Click(Sender: TObject);
    procedure Desconectar1Click(Sender: TObject);
    procedure Propriedades1Click(Sender: TObject);
    procedure SpeedButton1Click(Sender: TObject);
    procedure ToolButton3Click(Sender: TObject);
    procedure Timer1Timer(Sender: TObject);
    procedure testa_conecta(Sender: TObject);
    procedure FormCreate(Sender: TObject);
  end;

```

```

private
  { Private declarations }
public
  { Public declarations }
end;

var
  SDIAppForm: TSDIAppForm;
  numera: integer;
implementation
uses About, Balanca;
{$R *.DFM}
procedure TSDIAppForm.FileNew1Execute(Sender: TObject);
begin
  if Application.MessageBox(
    'Você quer salvar o arquivo?',
    'Confirmação',
    MB_YESNO + MB_DEFBUTTON1) = IDYES then
    FileSave1Execute(Sender);
  SaidaBalanca.Clear;
  numera := 0;
end;

procedure TSDIAppForm.FileOpen1Execute(Sender: TObject);
var
  arq_txt: TextFile;
  linha: string;
begin
  if OpenFileDialog.Execute then begin
    AssignFile(arq_txt, OpenFileDialog.FileName);
    Reset(arq_txt);
    SaidaBalanca.Clear;
    while not Eof(arq_txt) do
      begin
        Readln(arq_txt, linha);
        SaidaBalanca.SelText := linha;
      end;
    CloseFile(arq_txt);
  end;
end;

procedure TSDIAppForm.FileSave1Execute(Sender: TObject);
var
  arq_txt: TextFile;
  tam_buf: integer;
  buf: PChar;
begin
  if (SaveDialog.Execute) then
    begin
      tam_buf := SaidaBalanca.GetTextLen;
      GetMem(buf, tam_buf);
      SaidaBalanca.GetTextBuf(buf, tam_buf);
      AssignFile(arq_txt, SaveDialog.FileName);
      Rewrite(arq_txt);
      Write(arq_txt, buf);
      CloseFile(arq_txt);
      FreeMem(buf, tam_buf);
    end;
end;

procedure TSDIAppForm.FileExit1Execute(Sender: TObject);
begin
  Close;
end;

procedure TSDIAppForm.HelpAbout1Execute(Sender: TObject);
begin

```

```
    AboutBox.ShowModal;
end;

procedure TSDIAppForm.Conectar1Click(Sender: TObject);
begin
    Form1.Show;
end;

procedure TSDIAppForm.Pausa1Click(Sender: TObject);
begin
    if(not Pausa1.Checked) then
        begin
            Timer1.Enabled := false;
            Pausa1.Checked := true;
        end
    else
        begin
            Timer1.Enabled := true;
            Pausa1.Checked := false;
        end;
end;

procedure TSDIAppForm.Desconectar1Click(Sender: TObject);
begin
    Timer1.Enabled := false;
end;

procedure TSDIAppForm.Propriedades1Click(Sender: TObject);
begin
    Form2.Show;
end;

procedure TSDIAppForm.SpeedButton1Click(Sender: TObject);
begin
    Conectar1Click(Sender);
end;

procedure TSDIAppForm.ToolButton3Click(Sender: TObject);
begin
    Desconectar1Click(Sender);
end;

procedure TSDIAppForm.Timer1Timer(Sender: TObject);
begin
    numera := numera + 1;
    SaidaBalanca.SelText := IntToStr(numera) + ' ';
    SaidaBalanca.SelText := infoBalanca ;
end;

procedure TSDIAppForm.testa_conecta(Sender: TObject);
begin
    if conecta then
        begin
            Timer1.Interval := tempoAmostra;
            Timer1.Enabled := true;
        end;
end;

procedure TSDIAppForm.FormCreate(Sender: TObject);
begin
    numera := 0;
end;

end.

unit transmissao;
interface
```

```

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs, StdCtrls,
  Buttons, ComPort;
type
  TForm2 = class(TForm)
    Label2: TLabel;
    Label3: TLabel;
    Label4: TLabel;
    Label5: TLabel;
    ComboBoxBaudRate: TComboBox;
    ComboBoxDataBits: TComboBox;
    ComboBoxStopBits: TComboBox;
    ComboBoxParity: TComboBox;
    GroupBox1: TGroupBox;
    Label6: TLabel;
    Label7: TLabel;
    TempoAmostra: TEdit;
    CheckBox1: TCheckBox;
    CheckBox2: TCheckBox;
    BotaoOK: TBitBtn;
    BotaoCancel: TBitBtn;
    procedure BotaoCancelClick(Sender: TObject);
    procedure FormCreate(Sender: TObject);
    procedure BotaoOKClick(Sender: TObject);
    procedure ComboBoxBaudRateChange(Sender: TObject);
    procedure ComboBoxDataBitsChange(Sender: TObject);
    procedure ComboBoxStopBitsChange(Sender: TObject);
    procedure ComboBoxParityChange(Sender: TObject);
    procedure TempoAmostraLostFocus(Sender: TObject);

  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;

var
  Form2: TForm2;
  baudRate: TBaudRate;
  dataBits: TDataBits;
  stopBits: TStopBits;
  parity: TParity;
  tempo: extended;
implementation
{$R *.DFM}
procedure TForm2.BotaoCancelClick(Sender: TObject);
begin
  Form2.Close;
end;

procedure TForm2.FormCreate(Sender: TObject);
begin
  ComboBoxBaudRate.ItemIndex := 14;
  ComboBoxDataBits.ItemIndex := 4;
  ComboBoxStopBits.ItemIndex := 1;
  ComboBoxParity.ItemIndex := 1;
  baudRate := TBaudRate(ComboBoxBaudRate.ItemIndex);
  dataBits := TDataBits(ComboBoxDataBits.ItemIndex);
  stopBits := TStopBits(ComboBoxStopBits.ItemIndex);
  parity := TParity(ComboBoxParity.ItemIndex);
end;

procedure TForm2.BotaoOKClick(Sender: TObject);
begin
  Form2.Close;
end;

procedure TForm2.ComboBoxBaudRateChange(Sender: TObject);

```

```

begin
    baudRate := TBaudRate(ComboBoxBaudRate.ItemIndex);
end;

procedure TForm2.ComboBoxDataBitsChange(Sender: TObject);
begin
    dataBits := TDataBits(ComboBoxDataBits.ItemIndex);
end;

procedure TForm2.ComboBoxStopBitsChange(Sender: TObject);
begin
    stopBits := TStopBits(ComboBoxStopBits.ItemIndex);
end;

procedure TForm2.ComboBoxParityChange(Sender: TObject);
begin
    parity := TParity(ComboBoxParity.ItemIndex);
end;

procedure TForm2.TempoAmostraLostFocus(Sender: TObject);
begin
    tempo := StrToFloat(TempoAmostra.Text);
    if(tempo <= 0.0) then
        Application.MessageBox(
            'O valor de tempo está incorreto.',
            'Erro',
            MB_OK);
end;

end.

unit Balanca;
interface
uses
    Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs, StdCtrls,
    Cronometro, ExtCtrls, ComPort;
type
    TForm1 = class(TForm)
        Label1: TLabel;
        ComboBoxDeviceName: TComboBox;
        Button1: TButton;
        Button2: TButton;
        Button3: TButton;
        Timer1: TTimer;
        ComPort2: TComPort;
        Timer4: TTimer;
        procedure Button2Click(Sender: TObject);
        procedure Button3Click(Sender: TObject);
        procedure FormCreate(Sender: TObject);
        procedure Button1Click(Sender: TObject);
        procedure ComboBoxDeviceNameChange(Sender: TObject);
        procedure ComPort2Error(ComPort: TCustomComPort; E: EComError;
            var Action: TComAction);
        procedure ComPort2LineError(Sender: TObject;
            LineErrors: TLineErrors);
        procedure SetModemStatus;
        procedure AddReadBytes(ReadCount: Integer);
        procedure AddWriteBytes(WriteCount: Integer);
        procedure cacilda(Sender: TObject);
        procedure inicia(Sender: TObject);
        procedure ComPort2RxChar(Sender: TObject);
    private
        FReadCount, FWriteCount: integer;
    public
    end;
var
    Form1: TForm1;

```

```

    conecta: boolean;
    infoBalanca: String;
    Data: String;
    cont: integer;
    tempoAmostra: integer;
implementation
uses transmissao;
{$R *.DFM}
{ botao de OK}
procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
begin
    zera_cronometro();
    conecta := true;
    cont := 1;
    ComPort2.Active := true;
    tempoAmostra := Trunc(1000 * tempo);
    Timer4.Interval := Trunc(tempoAmostra);
    Timer4.Enabled := true;
    inicia(Sender);
    SetModemStatus;
    Comport2.Open;
    Form1.Close;
end;

procedure TForm1.Button3Click(Sender: TObject);
begin
    Form1.Close;
end;

procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject);
begin
    tempo := 1.0;
    SetModemStatus;
    conecta := false;
end;

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
begin
    Form2.Show;
    SetModemStatus;
end;

procedure TForm1.ComboBoxDeviceNameChange(Sender: TObject);
begin
    ComPort2.DeviceName := ComboBoxDeviceName.Text;
end;

procedure TForm1.ComPort2Error(ComPort: TCustomComPort; E: EComError;
    var Action: TComAction);
begin
    MessageDlg('Error ' + IntToStr(E.ErrorCode) + ': ' + E.Message, mtError, [mbOK], 0);
    Action := caAbort;
end;

procedure TForm1.ComPort2LineError(Sender: TObject;
    LineErrors: TLineErrors);
begin
    if leBreak in LineErrors then MessageDlg('Break detected', mtError, [mbOK], 0);
    if leDeviceNotSelected in LineErrors then MessageDlg('Device not selected', mtError,
[mbOK], 0);
    if leFrame in LineErrors then MessageDlg('Frame error', mtError, [mbOK], 0);
    if leIO in LineErrors then MessageDlg('IO error', mtError, [mbOK], 0);
    if leMode in LineErrors then MessageDlg('Mode error', mtError, [mbOK], 0);
    if leOutOfPaper in LineErrors then MessageDlg('Out of paper', mtError, [mbOK], 0);
    if leOverrun in LineErrors then MessageDlg('Overrun error', mtError, [mbOK], 0);
    if leDeviceTimeOut in LineErrors then MessageDlg('Device timeout', mtError, [mbOK], 0);
    if leRxOverflow in LineErrors then MessageDlg('Receiver overflow', mtError, [mbOK], 0);

```

```

    if leParity in LineErrors then MessageDlg('Parity error', mtError, [mbOK], 0);
    if leTxFull in LineErrors then MessageDlg('Transmitter full', mtError, [mbOK], 0);
end;

procedure TForm1.SetModemStatus;
var ModemStatus: TModemStatus;
begin
    if ComPort2.Active then
    begin
        ModemStatus := ComPort2.ModemStatus;
    end;
end;

procedure TForm1.AddReadBytes(ReadCount: Integer);
begin
    FReadCount := FReadCount + ReadCount;
end;

procedure TForm1.AddWriteBytes(WriteCount: Integer);
begin
    FWriteCount := FWriteCount + WriteCount;
end;

procedure TForm1.cacilda(Sender: TObject);
begin
    infoBalanca := Data;
end;

procedure TForm1.inicia(Sender: TObject);
begin
    Comport2.Timeouts.ReadMultiplier := Trunc(1000 * tempo);
    Comport2.Timeouts.ReadConstant := Trunc(1000 * tempo);
    ComPort2.BaudRate := baudRate;
    ComPort2.DataBits := dataBits;
    ComPort2.StopBits := stopBits;
    ComPort2.Parity := parity;
    SetModemStatus;
end;

procedure TForm1.ComPort2RxChar(Sender: TObject);
const
    DataLength = 15;
begin
    SetLength(Data, DataLength);
    Comport2.Read(@Data[1], Length(Data), True);
end;

end.

unit Childwin;
interface
uses Windows, Classes, Graphics, Forms, Controls, StdCtrls;
type
    TMDIChild = class(TForm)
        Memo1: TMemo;
        procedure FormClose(Sender: TObject; var Action: TCloseAction);
    private
        { Private declarations }
    public
        { Public declarations }
    end;
implementation
{$R *.DFM}
procedure TMDIChild.FormClose(Sender: TObject; var Action: TCloseAction);
begin
    Action := caFree;
end;

```

```

end.

unit Cronometro;
interface
procedure incrementa_cronometro();
procedure zera_cronometro();
procedure valor_cronometro();

var
  conta_dec_seg: longint;
implementation
procedure incrementa_cronometro();
begin
  conta_dec_seg := conta_dec_seg + 1;
end;

procedure zera_cronometro();
begin
  { hora_inicial := TimeToStr(TSDIAppForm.Time); }
  conta_dec_seg := 0;
end;

procedure valor_cronometro();
var
  segs: integer;
  dec_segs: integer;
begin
  segs := conta_dec_seg div 10;
  dec_segs := conta_dec_seg mod 10;
  { IntToStr(segs) + ':' + IntToStr(dec_segs) ; }

end;

end.

unit Main;
interface
uses Windows, SysUtils, Classes, Graphics, Forms, Controls, Menus, StdCtrls, Dialogs,
Buttons, Messages, ExtCtrls, ComCtrls, StdActns, ActnList, ToolWin, ImgList;
type
TMainForm = class(TForm)
  MainMenu: TMainMenu;
  File1: TMenuItem;
  FileNewItem: TMenuItem;
  FileOpenItem: TMenuItem;
  FileCloseItem: TMenuItem;
  Window1: TMenuItem;
  Help1: TMenuItem;
  N1: TMenuItem;
  FileExitItem: TMenuItem;
  WindowCascadeItem: TMenuItem;
  WindowTileItem: TMenuItem;
  WindowArrangeItem: TMenuItem;
  HelpAboutItem: TMenuItem;
  OpenDialog: TOpenDialog;
  FileSaveItem: TMenuItem;
  FileSaveAsItem: TMenuItem;
  Edit1: TMenuItem;
  CutItem: TMenuItem;
  CopyItem: TMenuItem;
  PasteItem: TMenuItem;
  WindowMinimizeItem: TMenuItem;
  StatusBar: TStatusBar;
  ActionList1: TActionList;
  EditCut1: TEditCut;
  EditCopy1: TEditCopy;
  EditPaste1: TEditPaste;
  FileNew1: TAction;

```

```

    FileSave1: TAction;
    FileExit1: TAction;
    FileOpen1: TAction;
    FileSaveAs1: TAction;
    WindowCascadel: TWindowCascade;
    WindowTileHorizontal1: TWindowTileHorizontal;
    WindowArrangeAll1: TWindowArrange;
    WindowMinimizeAll1: TWindowMinimizeAll;
    HelpAbout1: TAction;
    FileClose1: TWindowClose;
    WindowTileVertical1: TWindowTileVertical;
    WindowTileItem2: TMenuItem;
    ToolBar2: TToolBar;
    ToolButton1: TToolButton;
    ToolButton2: TToolButton;
    ToolButton3: TToolButton;
    ToolButton4: TToolButton;
    ToolButton5: TToolButton;
    ToolButton6: TToolButton;
    ToolButton9: TToolButton;
    ToolButton7: TToolButton;
    ToolButton8: TToolButton;
    ToolButton10: TToolButton;
    ToolButton11: TToolButton;
    ImageList1: TImageList;
    procedure FileNew1Execute(Sender: TObject);
    procedure FileOpen1Execute(Sender: TObject);
    procedure HelpAbout1Execute(Sender: TObject);
    procedure FileExit1Execute(Sender: TObject);
private
    { Private declarations }
    procedure CreateMDIChild(const Name: string);
public
    { Public declarations }
end;

var
    MainForm: TMainForm;
implementation
    {$R *.DFM}
    uses ChildWin, About;
    procedure TMainForm.CreateMDIChild(const Name: string);
    var
        Child: TMDIChild;
    begin
        { create a new MDI child window }
        Child := TMDIChild.Create(Application);
        Child.Caption := Name;
        if FileExists(Name) then Child.Memo1.Lines.LoadFromFile(Name);
    end;

    procedure TMainForm.FileNew1Execute(Sender: TObject);
    begin
        CreateMDIChild('NONAME' + IntToStr(MDIChildCount + 1));
    end;

    procedure TMainForm.FileOpen1Execute(Sender: TObject);
    begin
        if OpenFileDialog.Execute then
            CreateMDIChild(OpenDialog.FileName);
    end;

    procedure TMainForm.HelpAbout1Execute(Sender: TObject);
    begin
        AboutBox.ShowModal;
    end;

    procedure TMainForm.FileExit1Execute(Sender: TObject);

```

```
begin
  Close;
end;

end.

unit About;
interface
uses Windows, Classes, Graphics, Forms, Controls, StdCtrls, Buttons, ExtCtrls;
type
  TAboutBox = class(TForm)
    Panel1: TPanel;
    OKButton: TButton;
    ProgramIcon: TImage;
    ProductName: TLabel;
    Version: TLabel;
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Label3: TLabel;
    Label4: TLabel;
    Label5: TLabel;
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;

var
  AboutBox: TAboutBox;
implementation
{$R *.DFM}
end.
```

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1 SOMIYA, S.; **Advanced Technical Ceramics**; Academic Press Inc.; San Diego – EUA; p.27-64; 1989.
- 2 SCHNEIDER, S.J., **Engineered Materials Handbook – Ceramics and Glasses**, Vol. 4; technical chairman; 1991.
- 3 Departamento Nacional de Produção Mineral – Gestor dos Bens Minerais do Brasil. Disponível em: <<http://www.dnrm.gov.br/suma2002.html>>. Acessado em 09. Jun. 2003.
- 4 MARCOS, P.J.B.; **Produção e Caracterização de Eletrólitos Sólidos Cerâmicos de ZrO₂ para Sensores de Oxigênio Conformados através da Técnica de Eletroforese (Dissertação de Mestrado)**; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; SP; 2001.
- 5 MOULSON, A.J. and HERBERT, J.M.; **Eletroceramics (materials – properties – applications)**; Chapman and Hall; London-UK; p.117-124; 1990.
- 6 LEWIS, J.A.; **Colloid Processing of Ceramics**; J. Am. Ceram. Soc., **83** [10], p.2341-2359, 2000.
- 7 HIEMENZ, P.C.; **Principles of Colloid and Surface Chemistry**; 2nd Edition; Marcel Dekker Inc., New York – USA, 1996.
- 8 HUNTER, R.J.; **Foundations of Colloid Science – Volume II**; Oxford University Press; New York – USA; p.709-819; 1989.
- 9 SCHRADER, M.E.; **Wettability of clean metal surfaces**, J. Colloid and Int. Science Vol.100 (2); p.373-380; 1984.

-
- 10 FERRARI, B. and MORENO, R.; **Electrophoretic Deposition of Aqueous Slips**; J. of the European Ceram. Society, **17**, p.549-556, 1997.
- 11 HARBACH, F. and NIENBURG, H.; **Homogeneous Functional Ceramic Components through Electrophoretic Deposition from Stable Colloidal Suspensions – I. Basic Concepts and Application to Zirconia**; J. of the European Ceramic Society, **18**, p.675-683, 1998.
- 12 MORENO, R.; **The role of slip additives in tape-casting technology: part I – Solvents and dispersants**; American Ceramic Society Bulletin, **71**, p.1521-1531, 1992.
- 13 ORTEGA, F.S., PANDOLFELLI, V.C., SOUZA, D.P.F., RODRIGUES, J.A.; **Aspectos de reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte II: Mecanismos de estabilidade eletrostática e estérica**; Cerâmica; **43**; n.280, p.77-83, 1997.
- 14 ORTEGA, F.S., PANDOLFELLI, V.C., SOUZA, D.P.F., RODRIGUES, J.A.; **Aspectos de reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte I: Fundamentos**; Cerâmica; **43**; n.279, p.5-10, 1997.
- 15 SACKS, M. D.; **Principles of dispersion of powders in liquids**; São Carlos: Departamento de Engenharia de Materiais/UFSCar, 1995. 99 p. apostila.
- 16 **ZETA POTENCIAL: a complete course in 5 Minutes**; 8 p. Catálogo do equipamento Zeta-Meter.
- 17 OLIVEIRA, I.R., STUDART, A.R., PILEGGI, R.G., PANDOLFELLI, V.C.; **Dispersão e Empacotamento de Partículas “Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmicos”**; Fazendo Arte Editorial; São Paulo-Brasil, p.25-54; 2000.

-
- 18 FRENCH, R.H.; **Origins and Applications of London Dispersion Forces and Hamaker Constants in Ceramics**; J. Am. Ceram. Soc., **83** (9); p.2117-2146; 2000.
- 19 HORN, R.G.; **Surface Forces and their Action in Ceramic**; J. Am. Ceram. Soc., **73** (5); p.1117-1135; 1990.
- 20 TJIPANGANDJARA, K.F.; and SOMASUNDARAN, P.; **Effects of Changes in Adsorbed Polyacrylic Acid Conformation on Alumina Flocculation**; Colloids and Surfaces, **55**, p.245-255, 1991.
- 21 OLIVEIRA, I.R., STUDART, A.R., PILEGGI, R.G., PANDOLFELLI, V.C.; **Dispersão e Empacotamento de Partículas "Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmicos"**; Fazenda Arte Editorial; São Paulo-Brasil, p.25-54; 2000.
- 22 GREEN, M.; **Advances in Ceramics – Ceramic Powder Science (vol.21)**; Am. Ceram. Society Inc.; Washington – USA; p.449-455; 1989.
- 23 SARKAR, P. e NICHOLSON, P.S.; **Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics and Application to Ceramics**; J. Am. Ceram. Soc., **79** (8); p.1987-2002; 1996.
- 24 BOSE, G.M.; **Electrostatic study of the capillary siphon effect**; Phil. Trans. Roy. Soc., **43**; p.43-55; 1745.
- 25 PICKARD, W.F.; **Remarks on the Theory of Electrophoretic Deposition**; J. Electrochemical Society; **115** (4); p.105C-108C; 1968.
- 26 HARBACH, F.E NIENBURG, H.; **Homogeneous Functional Ceramic Components through Electrophoretic Deposition from Stable Colloidal Suspensions – I. Basic Concepts and Application to Zirconia**; J. European Ceram. Soc.; **18**; p.675-683; 1998.

-
- 27 PARFITT, G.D. e PEACOCK, J.; **Stability of colloidal dispersions in non-aqueous media**; Surface and Colloid Science – Vol. 10; Plenum Inc.; New York – USA; p.163-226; 1978.
- 28 WANG, G., SARKAR, P. e NICHOLSON, P.S.; **Influence of acidity on the electrostatic stability of alumina suspension in ethanol**; J. Am. Ceram. Soc., **80** [4]; p.965-972; 1997.
- 29 LYKLEMA, L.; **Principles of the Stability of Lyophobic Colloids in Non-Aqueous Media**; Adv. Colloid Interface Sci.; **2**; p.65-114; 1968.
- 30 REMO, I.A.; **Effect of C3, C4 and C5 Alcohols and Water on Stability of Dispersion with Alumina and Aluminium Hydroxide**; Discuss. Faraday Soc.; **42**; p.232-240; 1966.
- 31 FERRARI, B. e MORENO, R.; **The conductivity of aqueous Al₂O₃ slips for electrophoretic deposition**; Mat. Lett.; **28**; p.353-355; 1996.
- 32 HEAVENS, S.N.; **Electrophoretic Deposition as a Processing route for Ceramics**; Advanced Ceramic Processing and Technology – Vol.1; Noyers Publications; New Jersey – USA; p.119-126; 1990.
- 33 HAMAKER, H.C. e VERWEY, J.W.; **The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena**; Trans. Faraday Soc.; **36**; p.180-185; 1940.
- 34 KOELMANS, H. e OVERBEEK, J.T.G.; **Stability and electrophoretic deposition of suspension in non-aqueous media**; Discuss. Faraday Soc.; **18**; p.52-63; 1954.
- 35 GRILLON, F., FAYEULLE, D. e JEANDIN, M.; **Quantitative image analysis of electrophoretic coating**; J. Mater. Sci. Lett., **11**; p.272-275; 1992.

-
- 36 SHIMBO, M., TANZAWA, K., MIYAKAWA, M. e EMOTO, T.; **Electrophoretic Deposition of Glass Powder for Passivation of High-Voltage Transistors**; J. Electrochem. Soc.; **132**; p.393-398; 1985.
- 37 SLUZKY, E. e HESSE, K.; **Electrophoretic Preparation of Phosphor Screens**; J. Electrochem. Soc.; **136**; p.2724-2727; 1989.
- 38 MIZUGUCHI, J., SUMI, K. e MUCHI, T.; **A highly stable non-aqueous suspension for electrophoretic deposition of powdered substances**; J. Electrochem. Soc.; **130**; p.1819-1825; 1983.
- 39 BROWN, D.R. e SALT, F.W.; **The Mechanism of Electrophoretic Deposition**; J. Appl. Chem.; **15**; p.40-48; 1963.
- 40 GIERSIG, M. e MULVANEY, P.; **Formation of Ordered Two-Dimension gold Colloid Lattices by Electrophoretic Deposition**; J. Phys. Chem.; **97**; p.6334-6336; 1993.
- 41 SARKAR, P., PRAKASH, O e NICHOLSON, P.S.; **Micro-lamine ceramic/ceramic composites (YSZ/Al₂O₃)**; Ceram. Eng. Sci. Proc., **15**; p.1019-1027; 1994.
- 42 DEBNATH, De e NICHOLSON, P.; **Role of Ionic Depletion in Deposition during Electrophoretic Deposition**; J. Am. Ceram. Soc.; **82** [11]; p.3031-3036; 1999.
- 43 SARKAR, P., HUANG, X. e NICHOLSON, P.S.; **Structural Ceramic Microlaminates by Electrophoretic Deposition**; J. Am. Ceram. Soc., **75**; p.2907-2909; 1992.
- 44 HAMAKER, H.C.; **Formation of deposits by electrophoresis**; Trans. Faraday Soc.; **36**; p.279-287; 1940.

-
- 45 HIRATA, Y., NISHIMOTO, A. e ISHIHARA, Y.; **Forming of Alumina Powder by Electrophoretic Deposition**; J. Ceram. Soc. Jpn.; Int Ed.; **99**; p.108-113; 1991.
- 46 ZHANG, Z., HUANG, Y. e JIANG, Z.; **Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in Non-aqueous Sol Media**; J. of the Am. Ceram. Soc.; **77**; p.1946-1949; 1994.
- 47 PEARLSTEIN, F., WICK, R. e GALLACCIO, A.; **Electrophoretic deposition of metals**; J. Electrochem. Soc.; **110** (7), p.843-846; 1963.
- 48 AVGUSTINIK, A.I., VIGDERGAUZ, V.S. e ZHURAVLEV, G.I.; **Electrophoretic deposition of ceramic masses from suspensions and calculation of deposit yields**; J. Appl. Chem. (URSS); **35**; p.2090-2093; 1962.
- 49 BIESHEUVEL, P.M. e VERWEIJ, H.; **Theory of Cast Formation in Electrophoretic Deposition**; J. Am. Ceram. Soc.; **82** (6); p.1451-1455; 1999.
- 50 KYNCH, G.J.; **A Teory of Sedimentation**; Trans. Faraday Soc., **48**; p.166-176; 1952.
- 51 RAMALHO, J.A.; **Teoria e Prática – Delphi 5**; Ed. Berkeley, São Paulo, 2000.
- 52 CONTÚ, M.; **Dominando Delphi 2 - “A Bíblia”**; Makron Books, São Paulo; 1997.
- 53 RAWLE, A.; **The Basic Principles of Particle Size Analysis**; Mlvern Instruments Ltda.; UK, p.1-8; 1995.
- 54 BROOK, R.J.; **Processing of Ceramics – Part I**; Materials Science and Technology, vol. 17A , VCH – Weinheim (Alemanha); p.100-125; 1996.

-
- 55 WEBB, P.A. and ORR, C.; **Analytical Methods in Fine Particle Technology**; Micromeritics Instrument Corporation; Norcross – USA; p.53-153; 1997.
- 56 MATEC APPLIED SCIENCE; **ESA – 8000; System Operating Manual**; Matec Applied Science Inc.; Massachussets – USA; p.1-5; 1998.
- 57 MARCOS, P.J.B. e GOUVÊA, D.; **Avaliação do processo de limpeza superficial de pós de zircônia**; *Cerâmica*, **48**; p.187-191; 2002.
- 58 NOBRE, M.A.L., CASTRO, R.H.R. e GOUVÊA, D.; **Engineering surface and electrophoretic deposition of SiC powder**; *Mat. Lett.*; **50**; p.115-119; 2001.
- 59 GOUVÊA, D. e MURAD, B. B. da S.; **Estudo sobre a influência das concentrações de sólido e de um dispersante sobre a cinética de deposição por eletroforese do SnO₂**; *Cerâmica*, **45**; p.103-106; 1999.
- 60 AVGUSTINIK, A. I., VIGDERGAUZ, V. S., and ZHURAVLE, G. I.; **Electrophoretic Deposition of Ceramic Masses from Suspensions and Calculation of Deposit Yields**; *J. Appl Chem., USSR (Engl. Transl.)*, **35**; p.2090-2093; 1962.
- 61 HALLIDAY, D., RESNICK, R. e MERRILL, J.; **Fundamentos de Física 3 – Eletromagnetismo**; LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; 3ª Ed. (27); Rio de Janeiro - Brasil; 1994.