

PAULO JORGE BRAZÃO MARCOS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS
CERÂMICOS DE ZrO_2 PARA SENSORES DE OXIGÊNIO
CONFORMADOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ELETROFORESE**

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

SÃO PAULO

2001

CONSULTA
FD-2948

PAULO JORGE BRAZÃO MARCOS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS
CERÂMICOS DE ZrO_2 PARA SENSORES DE OXIGÊNIO
CONFORMADOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ELETROFORESE**

Orientador: DOUGLAS GOUVÊA

Área de Concentração: ENGENHARIA DE MATERIAIS

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

SÃO PAULO

2001

Sysno: 1207811
28/11/01

Defesa: 12/09/01
167p.

DEDALUS - Acervo - EPBC



31200006172

MARCOS, Paulo Jorge Brazão
Produção e caracterização de eletrólitos sólidos cerâmicos de ZrO_2 para sensores de oxigênio conformados através da técnica de eletroforese.
São Paulo, 2001.
167p.

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Eletrólitos, ZrO_2 , eletroforese.
I. Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais.

BC

Universidade de São Paulo
Biblioteca da Escola Politécnica

FD - 2948

AGRADECIMENTOS

A Deus e ao grande amigo e orientador Prof. Dr. Douglas Gouvêa, pela oportunidade, pelas diretrizes seguras, permanente incentivo e dedicação ao desenvolvimento deste trabalho.

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) que, através dos projetos 99/03375-6 e 97/06152-2, realizou o apoio financeiro.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo (IPEN), Dra. Eliana N. S. Muccillo (IPEN) e Dr. Samuel Toffoli (EPQI) pela colaboração nas caracterizações microestruturais e elétricas, pelo apoio e proveitosas discussões.

Aos meus grandes amigos e colegas da Pós-graduação: Ricardo Hauch Ribeiro de Castro, Eduardo Kiyoshi Sakamoto, Bruno Bastos da Silva Murad, Kleber Lanigra Guimarães, Gilberto José Pereira, Denis Rivière, Sílvio Luiz Miranda Brito, Fausto Mori Viana, e Maria Del Pillar Hidalgo. Vivam os *“eletroforéticos de plantão”*! A todos agradeço pelo estímulo, auxílio, incansável compreensão e paciência.

Ao grande trabalhador e técnico do Laboratório de Tratamento de Matérias-Primas Minerais (LTMM) do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP, Sr. Alfredo dos Santos Freitas, pela orientação e auxílio na separação magnética do ZrO_2 (ajudou a salvar o meu material!!!).

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1 INTRODUÇÃO	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 O óxido de zircônio e as cerâmicas derivadas.....	4
2.2 Suspensões cerâmicas	8
2.3 Desenvolvimento de cargas elétricas superficiais, interações entre partículas e estabilização de suspensões.....	12
2.4 Propriedades reológicas	33
2.5 Conformação de materiais por deposição eletroforética.....	48
2.5.1 – Mecanismos e cinética de deposição	55
2.6 A sinterização.....	64
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
3.1 Matérias-primas	70
3.2 Avaliação das propriedades electrocinéticas.....	71
3.3 Medidas de pH em etanol	74
4 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	75
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	84
5.1 Análise dos pós.....	84
5.2 Análise das suspensões cerâmicas	93
5.3 Conformação de compactos por deposição eletroforética.....	119
5.3.1 – ZrO ₂ em etanol.....	119
5.3.2 – Deposição da mistura ZrO ₂ -MgO(8,6% em mol).....	126
6 CONCLUSÕES.....	132
ANEXO A: Técnicas de caracterização.....	136
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	154

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Peça de ZrO_2 que sofreu ciclo térmico através da transformação da fase tetragonal para monoclínica ⁽¹⁾	5
Figura 2. Ampliação da seção rica em ZrO_2 no diagrama de fases do sistema ZrO_2 - MgO ⁽¹⁾	7
Figura 3. Os três estágios envolvidos 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 ⁽¹⁷⁾	11
Figura 4. Representação esquemática da distribuição de cargas numa interface entre duas fases ⁽¹⁷⁾	14
Figura 5. Representação dos potenciais de atração (van der Waals) e de repulsão (eletrostático) em uma suspensão cerâmica ⁽²¹⁾	21
Figura 6. Representação dos métodos de estabilização de partículas cerâmicas em líquidos ⁽²⁴⁾	28
Figura 7. Modelo de Newton para um fluido composto por camadas ⁽⁴⁷⁾	35
Figura 8. Características de um fluido com comportamento newtoniano: a) taxa vs. tensão e b) viscosidade vs. taxa ⁽⁴⁹⁾	38
Figura 9. Características de um fluido com comportamento pseudoplástico: a) taxa vs. tensão e b) viscosidade vs. taxa ⁽⁴⁹⁾	40
Figura 10. Características de um fluido com comportamento dilatante: a) taxa vs. tensão e b) viscosidade vs. taxa ⁽⁴⁹⁾	40
Figura 11. Características de fluido viscoelástico: a) taxa vs. taxa e b) viscosidade vs. taxa ⁽⁴⁹⁾	41
Figura 12. Característica de um fluido com comportamento tixotrópico ⁽⁴⁹⁾	42
Figura 13. Característica de um fluido com comportamento reopéxico ⁽⁴⁹⁾	42
Figura 14. Comportamento tixotrópico de fluido sujeito à taxas de cisalhamento variáveis ⁽⁴⁹⁾	43
Figura 15. Viscosidade (η) em função da fração volumétrica de sólidos (ϕ), de acordo com a equação de Einstein e para as suspensões reais ⁽⁴⁸⁾	45
Figura 16. Representação esquemática do processo de deposição eletroforética ⁽⁵²⁾	49

Figura 17. O experimento do sifão capilar realizado por G. M. Bose ⁽⁵⁴⁾	50
Figura 18. Esquematização do mecanismo de deposição através da distorção e do afinamento da liosfera ⁽⁵²⁾	57
Figura 19. Mecanismo proposto para a coagulação das partículas durante um processo de EPD ⁽⁵²⁾	61
Figura 20. Um exemplo das alterações que ocorrem durante o estágio inicial da sinterização: (a) partículas no seu estado inicial, (b) rearranjo e (c) formação do pescoço ⁽⁸¹⁾	68
Figura 21. Alterações que ocorrem durante o segundo estágio de sinterização: (a) crescimento do pescoço e retração volumétrica, (b) prolongação dos contornos de grão e (c) crescimento continuado do pescoço e da prolongação do contorno de grão, retração volumétrica e crescimento de grão ⁽⁸¹⁾	69
Figura 22. Alterações que ocorrem durante o estágio final da sinterização: (a) crescimento de grão com fase porosa descontínua, (b) crescimento de grão com redução da porosidade e, (c) crescimento de grão com eliminação da porosidade ⁽⁸¹⁾	70
Figura 23. Representação esquemática do equipamento utilizado para realizar a separação magnética do ZrO ₂	80
Figura 24. Disposição dos componentes do sistema utilizado para realizar as deposições eletroforéticas.....	83
Figura 25. Distribuição granulométrica dos pós em meio aquoso.	85
Figura 26. Distribuição granulométrica do ZrO ₂ após a primeira a rota de limpeza. 86	
Figura 27. Distribuição granulométrica do ZrO ₂ após a segunda rota de limpeza... 87	
Figura 28. Distribuição granulométrica para a mistura ZrO ₂ -MgO.	88
Figura 29. Distribuição de poros no ZrO ₂ -IPEN como recebido.....	90
Figura 30. Distribuição de poros no pó de MgO como recebido.	91
Figura 31. Distribuição de poros na mistura de ZrO ₂ com MgO.....	92
Figura 32. Difratoograma de raios-X do pó de ZrO ₂ como recebido.....	93
Figura 33. Comportamento eletrocínético do pó de MgO em meio aquoso.....	94
Figura 34. Comportamento eletrocínético do pó de ZrO ₂ em meio aquoso.	95
Figura 35. Variação da condutividade iônica e do pH durante o processo de lavagem do pó de ZrO ₂ segundo a rota 1.	98

Figura 36. Evolução do pH e da condutividade iônica durante o processo de lavagem do pó de ZrO_2 segundo a rota 2.	99
Figura 37. Espectros de DRIFT dos pós de ZrO_2 antes e após a lavagem do material pela rota 2.	100
Figura 38. Comportamento eletrocinético do ZrO_2 lavado através da rota 1 em meio aquoso.	102
Figura 39. Comportamento eletrocinético do ZrO_2 lavado pela rota 2 em meio aquoso.	103
Figura 40. Conjunto de comportamentos eletrocinéticos apresentados pelo ZrO_2 durante os diferentes processamentos.	104
Figura 41. Espectros de infravermelho obtidos com uma célula de refletância difusa (DRIFT) para: (a) zircônia e (b) zircônia – etanol.	107
Figura 42. Características eletrocinéticas da titulação do copolímero AC/A na dispersão de ZrO_2 em EtOH.	108
Figura 43. Espectro da superfície do MgO obtido pela técnica de DRIFT.	110
Figura 44. Espectro da superfície do pó de ZrO_2 - MgO obtido pela técnica de DRIFT.	112
Figura 45. Comportamento reológico da seqüência de suspensões de ZrO_2 em meio etílico.	114
Figura 46. Variação da viscosidade de suspensões de ZrO_2 em meio etílico em função da rotação do rotor do viscosímetro.	114
Figura 47. Curva de defloculação para o ZrO_2 em etanol.	115
Figura 48. Comportamento reológico para a seqüência de suspensões de MgO em etanol.	116
Figura 49. Variação da viscosidade de suspensões de MgO em etanol em função da rotação do rotor do viscosímetro.	117
Figura 50. Curva de defloculação para o MgO em etanol.	118
Figura 51. Seqüência de capilares de ZrO_2 conformados por deposição eletroforética a 350, 200, 100, 70, 50, 20, 10 e 5 V respectivamente da esquerda para a direita, ao lado de um porta-grafites.	120
Figura 52. Relação entre a massa depositada dos compactos de ZrO_2 formados por eletroforese e a respectiva tensão de deposição.	121

Figura 53. Capilar de ZrO_2 conformado a 350V.	122
Figura 54. Comparação das distribuições de poros de três amostras de ZrO_2 conformadas por diferentes técnicas.	123
Figura 55. Variação da massa depositada de ZrO_2 em função do tempo.	124
Figura 56. Variação da corrente elétrica em função do tempo durante a conformação dos compactos de ZrO_2 por EPD.	125
Figura 57. Detalhes do desenvolvimento de trincas nos compactos cerâmicos de ZrO_2 eletrodepositados.	127
Figura 58. Variação do potencial zeta da suspensão etélica de ZrO_2 -MgO em função da quantidade do aditivo BP.	128
Figura 59. Variação do comportamento das trincas em função da quantidade incorporada de aditivo.	130
Figura 60. Comparação das distribuições de poros para as amostras eletrodepositadas a 400, 200, 100, 70, 50, 20 e 10 V.	131
Figura 61. Potenciais de vibração coloidais (CVP's). A separação da atmosfera de íons da partícula carregada devido aos distúrbios ultra-sônicos leva a um potencial oscilatório nos pontos A e B possuindo a mesma frequência da fonte ultra-sônica ⁽¹¹⁶⁾	149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Mobilidade dinâmica e pH de dispersões de ZrO_2 em água e etanol. ...	105
Tabela 2. Mobilidade dinâmica e pH de dispersões de MgO em água e etanol. ...	109
Tabela 3. Características gerais das suspensões cerâmicas em etanol.....	111
Tabela 4. Características dos capilares de ZrO_2 eletrodepositados.....	120
Tabela 5. Avaliação dos compactos eletrodepositados em função da quantidade de aditivos incorporados.....	129

RESUMO

O interesse por métodos alternativos de conformação de materiais que favorecessem os aspectos econômicos, produtivos e ambientais tem crescido notavelmente nos últimos anos; entre estes novos métodos há a conformação pela técnica de deposição eletroforética ou eletroforese. A conformação por eletroforese em meios aquosos apresenta como principal problema a eletrólise da água, o que resulta na formação de oxigênio e hidrogênio gasosos sobre o ânodo e sobre o cátodo, respectivamente, prejudicando a formação de um material homogêneo. Uma das maneiras de se evitar o problema da eletrólise é a preparação das dispersões em meios não-aquosos.

A conformação do ZrO_2 parcialmente estabilizado com MgO através da técnica de deposição eletroforética é proposta neste trabalho. O material foi preparado na forma de capilares. Estas pequenas “fibras ocas” apresentam uma relação comprimento/diâmetro importante e onde outros métodos de conformação são pouco adaptados. O pré-requisito essencial para uma deposição eletroforética bem sucedida é o carregamento elétrico das partículas sólidas que constituem a suspensão cerâmica. De acordo com a teoria DLVO, as partículas de um material cerâmico em suspensão podem ser estabilizadas eletrocineticamente através do desenvolvimento de cargas elétricas superficiais ou através da adsorção de substâncias surfactantes (ativas na superfície), o que resulta numa repulsão entre elas. O desenvolvimento destas cargas leva à formação de uma dupla camada elétrica ao redor de cada uma das partículas, que acaba sendo a responsável pela sua estabilização eletrocinética e movimentação num campo elétrico assim como o comportamento reológico decorrente da interação das partículas sólidas com o solvente.

Desta forma, o estudo da estabilidade e da homogeneidade de dispersões de ZrO_2 -MgO em diversos meios líquidos, o controle da formação de cargas elétricas superficiais, e reológico das dispersões em função do pH e da presença de dispersantes são importantes para a compreensão dos fenômenos físico-químicos relacionados ao comportamento das partículas nestes meios e em consequência para a otimização do processo de conformação por eletroforese.

ABSTRACT

The interest for alternative materials cast methods that favors the economical, productive and environmental aspects has remarkably increased during the last years. The cast by electrophoretic deposition (EPD) in aqueous media shows, as main problem, the electrolysis of water, which results in the formation of gaseous oxygen and hydrogen upon the cathode and the anode, respectively, prejudicing the formation of a homogeneous material. Such problem can be avoided by using organic solvents as suspension media.

The cast of the magnesia partially stabilized ZrO_2 by the electrophoretic deposition technique is proposed in this work. This material was prepared in the capillaries shape. This small "hollow fibers" show an important length/diameter relationship and where other cast methods are less adapted. The essential prerequisite for a successful electrophoretic deposition is the electric charging of the solid particles that constitute the ceramic suspension. According to DLVO theory, the particles of a suspended ceramic material can be electrokinetically stabilized by the development of surface electric charges or by adsorbing surfactant substances (active at surface), which results in a repulsion between them. This charging development leads to the formation of an electric double-layer around each particle, being responsible for its electrokinetic stabilization and movement in an electric field as well as the rheologic behavior resultant from the interaction of solid particles with the solvent.

Thus, the stability and homogeneity study of ZrO_2 -MgO dispersions in ethanol and water by changing the surface electric charges as a function of the pH and the presence of dispersants are important for the physical-chemical phenomena comprehension related to the particles behavior in this media and consequently, for the optimization of the electrophoretic cast process.

1 INTRODUÇÃO

A pesquisa de dissertação contida neste documento tem por principal objetivo a preparação de materiais cerâmicos constituídos pela solução sólida de ZrO_2 (óxido de zircônio ou *zircônia*) e de MgO (óxido de magnésio) na proporção de 8,6% em mol deste último. A solubilização dessa proporção de MgO na rede cristalina do ZrO_2 promove a estabilização parcial da estrutura cúbica. Ou seja, o material exhibe as fases cristalinas monoclinica e cúbica. A diferença de valência entre os cátions constituintes da rede cristalina e os cátions dopantes solubilizados gera vacâncias de oxigênio, as quais permitem a difusão de espécies químicas. Esta é uma das várias características dos materiais conhecidos como *eletrólitos sólidos*. Logo, esta propriedade pode ser aproveitada para a monitoração de espécies químicas, particularmente de íons oxigênio (O^{2-}), presentes em metais fundidos. Estes sensores de oxigênio devem apresentar microestrutura estável às condições de operação (temperatura, atmosfera e corrosão).

O ponto de partida deste projeto é o estudo das dispersões de ZrO_2 , MgO e da mistura ZrO_2 - MgO (8,6% em mol), ambas em meio aquoso e não-aquoso, de modo a adaptá-las para a conformação através da técnica de deposição eletroforética. Será analisada a influência da adsorção de íons/moléculas aos respectivos pós cerâmicos e as suas conseqüências na estabilidade da dispersão. Como conseqüência, a averiguação do comportamento reológico das dispersões em função do tipo de solvente e do tipo de aditivo empregado terá um caráter igualmente importante, verificando a importância das características químicas das interfaces.

A caracterização microestrutural e elétrica do ZrO_2 parcialmente estabilizado será imprescindível para a compreensão das modificações sofridas pelo material durante o seu processamento. É proposta a comparação dos capilares sensores de ZrO_2 - MgO produzidos neste projeto com os existentes no mercado para uma avaliação da sua eficiência e qualidade através da técnica de espectroscopia de impedância complexa. Com estes dados poder-se-á aperfeiçoar a técnica de deposição eletroforética no que diz respeito à confecção de dispositivos sensores.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O óxido de zircônio e as cerâmicas derivadas

O desenvolvimento das cerâmicas baseadas no óxido de zircônio surpreende pela variedade de aplicações que incluem, por exemplo, elementos de moagem, sensores de oxigênio e ferramentas de corte¹. O seu leque de aplicações está fundamentado no conjunto de propriedades físico-químicas que incluem elevado ponto de fusão, dureza, resistência ao desgaste, baixo coeficiente de fricção, módulo elástico, inércia química, condutividade iônica, propriedades elétricas, baixa condutividade térmica e elevado índice de refração.

Basicamente, existem dois tipos de minérios a partir dos quais o ZrO_2 ou zircônia é extraído: o *zircão* ($ZrOSiO_4$) e a *badeleíta* (ZrO_2)². O zircão é o mais comum e amplamente distribuído dos minerais comerciais. As jazidas mais importantes deste mineral encontram-se na Austrália, Índia, África do Sul e EUA, onde a maior parte da extração é usada diretamente na fabricação de refratários. A badeleíta não é tão amplamente distribuída quanto o zircão e é comumente encontrada associada com 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 uma forma cristalina distinta, conhecida como *Brasilita*. Desde meados da década de 80 a África do Sul (na cidade de Palabora) tornou-se o principal fornecedor deste mineral onde ele ocorre como subproduto da extração dos minérios de cobre e urânio³. A badeleíta é, em conjunção com a alumina (Al_2O_3), utilizada principalmente na indústria de abrasivos para a produção de elementos de moagem e também em aplicações como refratários.

A zircônia exibe até a sua temperatura de fusão ($\sim 2680^\circ C$), três fases polimórficas cristalinas bem definidas⁴: a monoclinica (estável até $\sim 1170^\circ C$), a tetragonal (estável entre $1170^\circ C$ e $\sim 2370^\circ C$) e a cúbica (estável acima de $2370^\circ C$ até $\sim 2680^\circ C$).

Particularmente, a transformação da fase tetragonal para monoclinica (t \rightarrow m), durante o resfriamento do ZrO_2 processado, apresenta grande interesse

devido à alteração de volume associada (de 3 a 5%). Esta alteração é suficiente para exceder os limites elásticos e de fratura da rede cristalina, os quais podem ser acomodados somente através do desenvolvimento de microtrincas ao longo do material (Figura 1). Como consequência, a fabricação de componentes de zircônia pura não é possível devido ao desenvolvimento espontâneo de trincas durante o resfriamento.

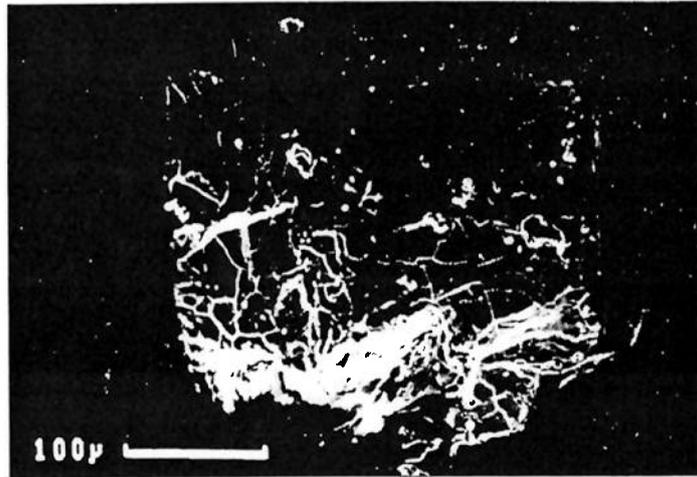


Figura 1. Peça de ZrO_2 que sofreu ciclo térmico através da transformação da fase tetragonal para monoclínica⁽¹⁾.

Entretanto, a expansão volumétrica da transformação tetragonal para monoclínica, que possui caráter martensítico, pode ser utilizada vantajosamente para melhorar tanto a tenacidade como a resistência mecânica das cerâmicas que contêm este material. Este conceito que produziu uma mudança revolucionária nas cerâmicas de engenharia foi proposto primeiro por Garvie, Hannink e Pascoe⁵ para uma liga de zircônia. O fenômeno foi estendido subsequentemente para outros sistemas de matrizes cerâmicas por diversos grupos de pesquisa^{6,7}.

Além disso, foi descoberto que a adição de diversos dopantes permite a estabilização da estrutura cristalina. Por exemplo, a adição de óxidos com estrutura cúbica, como o MgO , CaO e o Y_2O_3 permite a estabilidade da fase cristalográfica cúbica da zircônia até o seu ponto de fusão. Esta "engenharia",

portanto, evita a expansão volumétrica destrutiva que ocorre na transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica⁸. Desta maneira, é possível fabricar componentes de zircônia.

O grau de estabilização está associado com o tipo de tratamento térmico e a quantidade de óxido dopante empregada: se for adicionada uma quantidade insuficiente de óxido estabilizante então uma zircônia parcialmente estabilizada (PSZ – Partially Stabilised Zircônia) será produzida ao invés de uma forma totalmente estabilizada. As PSZ normalmente são feitas de duas ou mais fases intimamente misturadas. Ambas as fases de solução sólida cúbica e tetragonal estão presentes e existe ainda a possibilidade da fase tetragonal se transformar para a fase monoclinica durante o resfriamento. As fases presentes, suas quantidades, tamanhos e distribuições, terão uma profunda influência numa ampla faixa de propriedades do material.

Uma compreensão do equilíbrio de fases da zircônia com outros sistemas de óxidos é fundamental para a sua aplicação como uma 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 microestrutura⁹.

De grande interesse são os óxidos que se dissolvem na zircônia numa extensão significativa de solubilidade e que, devido ao seu raio atômico, tendem a estabilizar a fase cúbica da zircônia (tipo fluorita). Como visto anteriormente, o MgO, o CaO, o Y₂O₃ e outros óxidos de terras raras entram nesta categoria e possuem um resultado sujeito a uma análise cuidadosa. Isto ocorre porque embora tais sistemas sejam bem conhecidos já há muitos anos não existe concordância da exata localização dos contornos das fases, consequência das diferenças nos materiais utilizados e nos procedimentos experimentais¹⁰.

Todavia, nossa atenção será voltada para o sistema ZrO₂-MgO, na proporção de 3% em peso (ou ~ 8,6% em mol), que entre outras coisas, permitirá a obtenção do eletrólito sólido capaz de atuar como sensor eletroquímico.

Este sistema já foi investigado por diversos pesquisadores, resultando em diagramas de fases que possuem consideráveis diferenças. Um deles pode ser visualizado na Fig. 2.

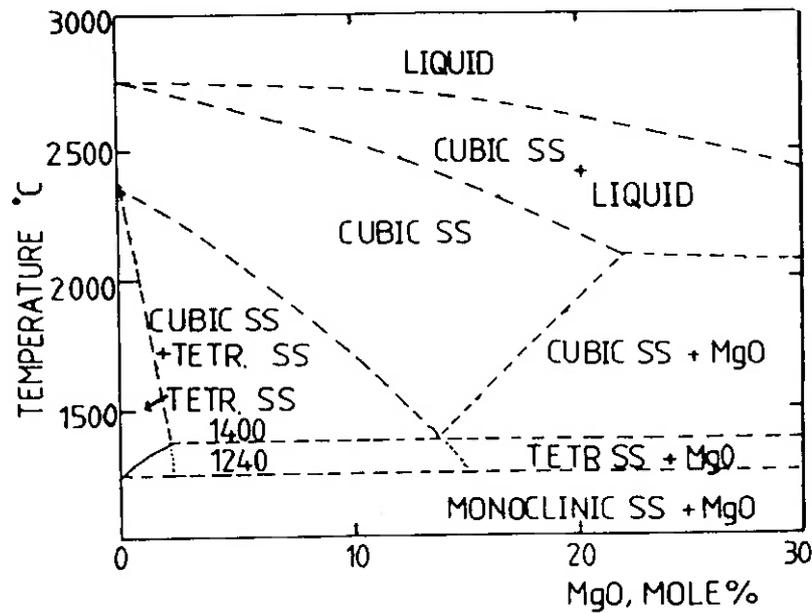


Figura 2. Ampliação da seção rica em ZrO₂ no diagrama de fases do sistema ZrO₂-MgO⁽¹⁾.

Com tais diagramas, é possível fazer uma concordância razoável com dados independentes, a saber, a dependência da condutividade elétrica com a solubilidade do óxido de magnésio na zircônia monoclínica, tetragonal e na cúbica. De acordo com o diagrama, existe pouca ou nenhuma solubilidade do MgO na zircônia monoclínica até a temperatura de transformação para a fase tetragonal. A solubilidade do MgO na zircônia tetragonal aumenta lentamente com a temperatura, mas ainda é menor do que 1% numa sinterização feita a 1300°C. Uma solução sólida cúbica torna-se estável acima de 1400°C com uma composição eutetóide em 13% em mol de MgO. Uma solução sólida homogênea com estrutura tipo fluorita existe, então, nesta composição para sinterizações realizadas acima de 1400°C, sendo que o intervalo de composição aumenta consideravelmente com a temperatura.

Um destaque de importância tecnológica é o campo das fases de solução sólida cúbica e tetragonal. Aquecendo o material no campo da solução sólida totalmente cúbica para composições no intervalo de 6 a 9% em mol de MgO,

obtém-se uma solução sólida homogênea¹. Se este material for resfriado para o campo da solução sólida cúbica + solução sólida tetragonal, “lentes” ou esferóides achatados da solução sólida tetragonal nuclearão e crescerão. Na continuação do resfriamento até à temperatura ambiente, dependendo do tamanho, as lentes da solução sólida tetragonal podem ter a capacidade de se transformarem em zircônia monoclinica, um processo que resulta numa alteração de volume e afeta as propriedades mecânicas consideravelmente. Este processo é a base fundamental para a aplicação das zircônias parcialmente estabilizadas (PSZ's).

2.2 Suspensões cerâmicas

Uma considerável parcela dos sólidos, em determinadas temperaturas, não se dissolve parcial ou totalmente quando em presença de determinados líquidos. Entre os sistemas que podem ser criados a partir de tais misturas sem que haja dissolução são os que possibilitam a preparação de suspensões cerâmicas. O termo *suspensão* advém do fato das partículas sólidas estarem dispersas num líquido. Uma suspensão que será utilizada para a preparação de um material cerâmico é essencialmente constituída por um pó cerâmico e um solvente (líquido). Dependendo do método de conformação a ser utilizado pode ser necessária a inclusão de dispersantes, ligantes, plastificantes ou outros aditivos¹¹.

Alternativamente, as suspensões também podem ser denominadas de dispersões. O termo *dispersão* é utilizado para referir-se ao processo completo de incorporação de um pó a um meio líquido tal que o produto final consista de partículas finas distribuídas por todo o meio de forma homogênea. A dispersão de partículas finas é normalmente denominada *coloidal* se a dimensão das partículas estiver entre 1nm e 1µm e o termo *sol* é utilizado para qualquer sistema coloidal no qual o meio de dispersão é líquido, distinguindo-se das demais suspensões macroscópicas. Se o meio de dispersão for a água, emprega-se o termo *hidrossol*. Os sóis, por sua vez, são classificados em termos da sua afinidade pelo meio, como *liofóbicos* (possuindo aversão pelo líquido) ou *liofílicos* (possuindo

afinidade pelo líquido); *hidrofóbicos* e *hidrofilicos* respectivamente para meios aquosos¹².

A preparação de uma suspensão leva à formação de uma superfície de contato entre as partículas e o solvente. A interface formada entre as duas fases será maior quanto menor for o tamanho das partículas. Dispersões simples são, portanto, sistemas de duas fases, conhecidas pelos termos *fase dispersa* (partículas) e *meio de dispersão* (meio onde as partículas estão distribuídas). Tais sistemas podem ser estruturados de tal maneira que as partículas são livres para se moverem em todas as direções, ou eles podem ser derivados de outros sistemas, como um agregado ou um gel nos quais as partículas perderam a sua mobilidade parcialmente ou inteiramente, mas mantiveram a sua individualidade¹³.

A dispersão de um pó num meio líquido permite que se obtenha um elevado grau de homogeneização e fluidez do sistema. No entanto, a manipulação dos particulados está sujeita à ação de forças superficiais decorrentes da sua elevada área superficial por unidade de volume, as quais podem apresentar um caráter atrativo ou repulsivo e são responsáveis pelo estado de aglomeração das partículas, o qual influencia a trabalhabilidade do pó e a conseqüente etapa de conformação como será visto posteriormente.

Os solventes podem ser classificados como polares e não-polares, onde a água é o solvente polar mais utilizado¹⁴. Os solventes polares apresentam uma forte interação com as superfícies dos óxidos devido à característica iônica da interface óxido/solvente. A escolha do solvente, entretanto, está ligada ao tipo de processo escolhido para a conformação do corpo cerâmico.

Nos pós cerâmicos, as unidades primárias discretas são consideradas usualmente como sendo as partículas (grãos). Estas podem se aderir uns aos outros facilmente, formando grupos secundários, os quais muitas vezes são formados durante processos de precipitação e calcinação. A dispersão de pós em líquidos também pode provocar a agregação de partículas primárias e estas podem estar ligadas a outros agregados e/ou partículas primárias formando aglomerados. Agregados são grupos de partículas primárias ligadas pelas suas faces e que possuem uma área superficial significativamente menor do que a soma das áreas das suas partículas constituintes. Um aglomerado é um conjunto

de partículas primárias e agregados os quais estão ligados pelas suas extremidades tal que a área superficial do conjunto não é muito diferente da soma das áreas dos componentes individuais. A dimensão, densidade, tamanho de poro, e área superficial do aglomerado depende do tamanho, forma, microestrutura, arranjo espacial, e do número de coordenação das partículas primárias dentro do aglomerado¹⁵.

A partir de um ponto de vista fundamental, o processo global de dispersão e homogeneização de um pó num líquido envolve estágios completamente distintos na sua natureza e que na prática, sobrepõem-se¹⁶. Inicialmente, ocorre o molhamento, ou seja, o processo onde uma fase sólida e outra líquida entram em contato substituindo a interface sólido-ar pela interface sólido-líquido, no qual a fase líquida molha e espalha-se sobre a superfície externa 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: de *adesão*, de *imersão* e de *espalhamento*, como apresentado na figura 3.

Uma vez que as partículas estejam molhadas, uma certa energia mecânica é necessária para separar as unidades secundárias (aglomerados/agregados) as quais devem ser quebradas ou fraturadas em unidades essencialmente primárias. Nos estágios 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 superfícies e a quebra dos agregados/aglomerados em partículas finas, elas estão dispersas por todo o meio líquido e os efeitos de reaglomeração devem ser evitados através de algum 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 às forças de curta distância tipo van der Waals) de se reduzirem em número em função do tempo devido às colisões¹⁷. 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.

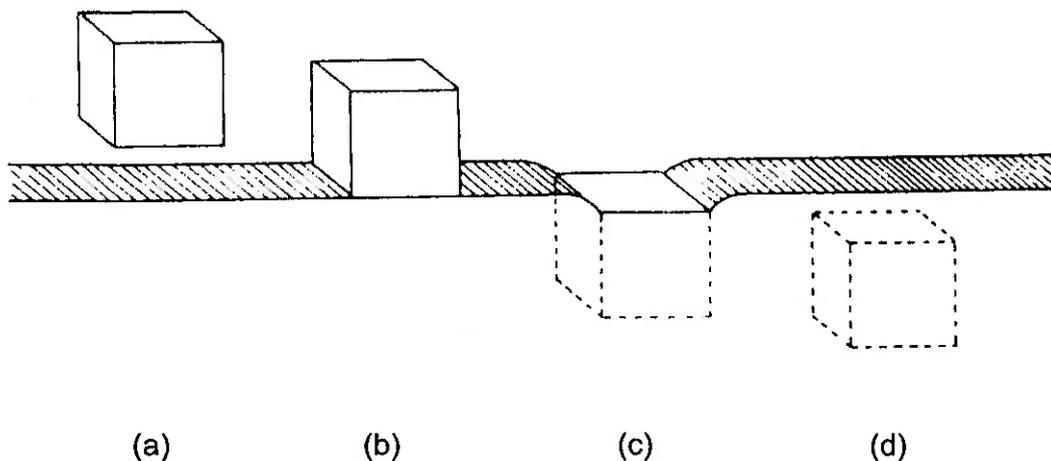


Figura 3. Os três estágios envolvidos no molhamento completo de um sólido por um líquido: de (a) para (b) ocorre o trabalho de adesão, de (b) para (c) o trabalho de imersão, e de (c) para (d) o trabalho de espalhamento⁽¹⁷⁾.

A natureza físico-química de uma dispersão depende, evidentemente, dos papéis exercidos pelas duas fases constituintes do sistema. A característica essencial comum a todas as dispersões é a grande relação área/volume para as partículas envolvidas. Nas superfícies de separação ou interfaces entre a fase dispersa e o meio de dispersão, manifestam-se diversos fenômenos de superfície característicos, tais como efeitos de adsorção e de dupla camada elétrica¹⁸. Portanto, as características de um pó cerâmico que influenciam a preparação de uma dispersão são:

- ✓ Dimensões das partículas
- ✓ Forma e flexibilidade das partículas;
- ✓ Propriedades superficiais;
- ✓ Interações partícula-partícula
- ✓ Interações partícula-solvente.

Por todos estes motivos, é importante que se conheça ao máximo as características de uma suspensão cerâmica para que se possa elaborar materiais cerâmicos com alta homogeneidade química e microestrutural.

2.3 Desenvolvimento de cargas elétricas superficiais, interações entre partículas e estabilização de suspensões

As interações entre as partículas e o solvente são as responsáveis por vários comportamentos da suspensão cerâmica. Além disso, muitas das heterogeneidades, presentes inicialmente nas matérias-primas, e posteriormente no corpo cerâmico a verde podem ser eliminadas a partir das suas fontes, ou seja, dos pós. A chave para o seu controle é a manipulação das forças interpartículas¹⁹.

Como citado anteriormente, o caráter atrativo ou repulsivo das forças desenvolvidas superficialmente é responsável pelo estado de aglomeração das partículas. A formação de agregados/aglomerados está relacionada com a ação de forças do tipo van der Waals, as quais possuem um caráter atrativo. Além disso, a sua presença impede uma eficiente homogeneização das matérias-primas, a qual é essencial para a adequada distribuição espacial dos elementos químicos e das fases ao longo do material. As partículas de materiais cerâmicos desenvolvem cargas elétricas superficiais por meio de uma série de mecanismos, quando em contato com um meio líquido. A estabilidade de tais dispersões é bastante influenciada tanto pelas cargas adsorvidas na superfície das partículas como por aquelas que se encontram em solução e próximas a elas²⁰. Uma dispersão é considerada "estável" quando não ocorre aglomeração, coagulação ou floculação das partículas, ou seja, fenômenos que levem à sedimentação em um determinado intervalo de tempo. Os pós se dispersam para formar um sistema de partículas separadas quando as forças repulsivas dominam as interações interpartículas e elas floculam para formar uma rede de baixa densidade de partículas em contato quando as forças atrativas dominam tais interações. As forças interpartículas repulsivas podem ser utilizadas para quebrar em fragmentos aglomerados fracos, inclusões fracionadas maiores do que um dado tamanho, e

misturar diferentes pós fracionados. Em sistemas onde as forças atrativas dominam a interação, o sistema torna-se instável, e as partículas coagulam¹⁵. Isto provoca um aumento na viscosidade e na taxa de sedimentação da suspensão, e em dispersões concentradas podem ser produzidos corpos a verde altamente estruturados. Em casos onde as forças repulsivas são fortes, então uma suspensão bem dispersa (com menor viscosidade) e relativamente estável de partículas individuais será formada, o que resulta num posterior empacotamento denso e numa microestrutura homogênea.

Sendo o problema de origem cinética, as partículas submetidas ao movimento browniano, poderão se aproximar ou não umas das outras de acordo com a natureza das forças desenvolvidas superficialmente já que as interações se manifestarão através da somatória das forças atrativas com as forças repulsivas²¹. Tal problema é tratado pela teoria DLVO (acrônimo para a teoria desenvolvida por DeJarguin, Landau, Verwey e Overbeek)¹³.

Para que se entenda melhor a questão deve ser compreendido, inicialmente, como ocorre a formação das cargas superficiais. Quando duas fases são colocadas em contato desenvolve-se, geralmente, uma diferença no potencial elétrico entre elas. Se uma das fases é um líquido polar, como a água, as suas moléculas (dipolares) apresentarão a tendência de se orientarem numa direção particular na interface e isto irá gerar uma diferença de potencial. Se existem íons ou elétrons em excesso em uma ou em ambas as fases, ou a presença de grupos iônicos, haverá uma tendência para que as cargas elétricas se distribuam por si próprias de uma maneira não-uniforme na interface. Deste modo, a região entre duas fases adjacentes é sempre marcada por uma separação de cargas elétricas, exceto sob condições muito especiais, tal que próximo à superfície de uma das fases ou até mesmo nela haverá um excesso de carga de um sinal e a carga balanceante estará distribuída de alguma maneira através das regiões superficiais da fase adjacente (Fig. 4).

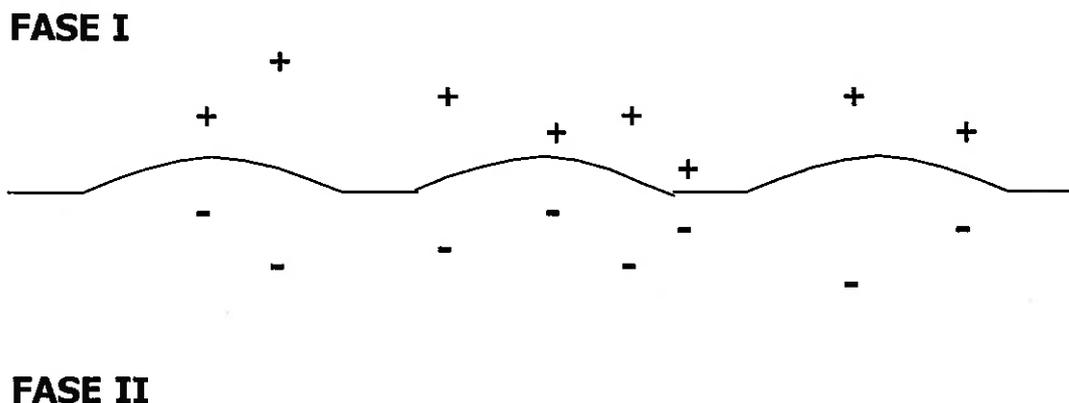


Figura 4. Representação esquemática da distribuição de cargas numa interface entre duas fases⁽¹⁷⁾.

O contato entre as duas fases faz com que quaisquer componentes dotados de carga elétrica, sendo elétrons ou íons, sejam atraídos, em diferentes magnitudes, para as duas fases e para as moléculas dipolares superficiais promove a ocorrência de uma orientação seletiva em relação às duas fases. O campo elétrico resultante também pode provocar efeitos de polarização nas moléculas vizinhas. Todos estes efeitos tendem a produzir uma diferença no potencial elétrico entre os interiores das duas fases.

Se a superfície da fase I está carregada positivamente, o seu potencial eletrostático será positivo em relação ao volume da fase II; se a fase II é um líquido contendo íons dissolvidos (eletrólitos), quando um deles se move pela fase II, o potencial irá diminuir, mais ou menos regularmente, até que se torne constante no volume do líquido distante da superfície da fase I. É costume tomar este potencial constante no volume de uma das fases (usualmente um líquido) como a referência ou potencial zero. A região onde o líquido possui um potencial eletrostático positivo irá acumular um excesso de íons negativos e repelir os íons positivos de eletrólitos presentes em solução. É este excesso de íons negativos que diminui gradualmente o potencial eletrostático (e o campo elétrico) para zero nos eletrólitos presentes em solução. O arranjo de cargas (positivas) na superfície da fase I e as cargas na fase II é referido como *dupla camada elétrica* na interface. Quando uma destas fases é induzida a mover-se tangencialmente

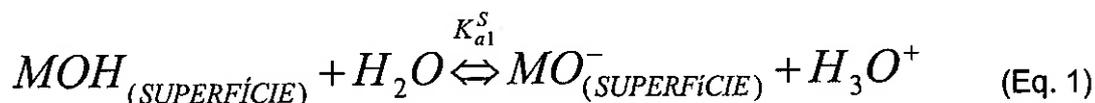
através da outra fase é observada uma série de fenômenos os quais estão agrupados sob a denominação de *efeitos eletrocinéticos*.²²

O processo de redistribuição de carga que implica na formação de uma dupla camada elétrica quando partículas eletricamente neutras são colocadas numa solução, a qual por si própria é eletricamente neutra, é governado pelos seguintes fatores:

- (i) A dissociação ou ionização de grupos iônicos presentes na superfície da partícula;
- (ii) Dissolução desigual de íons carregados opostamente dos quais a partícula pode ser composta;
- (iii) Adsorção na partícula de um dos tipos de íons da solução na qual ela está suspensa, ou alternativamente a adsorção desigual de íons carregados opostamente;
- (iv) A adsorção e/ou orientação de moléculas dipolares na superfície da partícula. Tais dipolos não irão contribuir diretamente para a carga líquida da partícula, mas elas poderão ter um efeito importante na dupla camada elétrica. Os dipolos podem ser o resultado da deformação de moléculas polarizáveis no campo elétrico na interface.
- (v) Substituição isomórfica, como ocorre com as argilas.

Na imersão de um pó cerâmico em água, a sua superfície adquire uma carga normalmente através da interação com as espécies iônicas da suspensão. A carga também é afetada pelos mecanismos anteriormente citados além do pH e da concentração de eletrólitos da água. Tratando-se de óxidos cerâmicos mais simples, o mecanismo de carregamento da superfície tem sido explicado pelo conceito de ácido-base de Lewis envolvendo a transferência direta de prótons (H^+) com a superfície (com grupos hidroxilas superficiais)²³. Nos óxidos cerâmicos, tais grupos superficiais podem ser considerados como sendo anfóteros (podem assumir características ácidas ou básicas) devido à sua capacidade de ganhar ou perder um próton. Por exemplo, se a densidade de elétrons do átomo de oxigênio no grupo – MOH é *baixa*, então a intensidade da ligação do hidrogênio formada com o átomo de hidrogênio polarizado será

reduzida, e a reação com uma molécula de água por meio da sua dissociação pode ocorrer:



Se a densidade de elétrons do átomo de oxigênio é *alta*, então os prótons podem se tornar ligados aos grupos – MOH, provocando uma dissociação por meio de:



onde M representa um cátion tal como Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , ou Si^{4+} . Para compensar a carga na superfície, os íons carregados opostamente (contra-íons) concentram-se na interface da partícula com o restante da suspensão. Os contra-íons estão eletrostaticamente atraídos à superfície, e devido à agitação térmica eles tornam-se igualmente distribuídos pela suspensão²⁴.

A carga na superfície da partícula, juntamente com os contra-íons (que consiste de um excesso de íons de carga oposta), formam uma dupla camada elétrica, que é um dos modelos mais simples para visualizar a distribuição espacial de carga. A dupla camada pode ser dividida em duas regiões: a primeira, adjacente à superfície, é conhecida como *camada de Stern* e contém uma camada de contra-íons com uma espessura que se estende pela solução e é determinada pelo tamanho dos contra-íons hidratados adsorvidos na superfície; a segunda região, mais externa, é uma *camada difusa* de íons que se estende mais distante pela solução e a fronteira entre as duas camadas é conhecida como *plano de Stern*. Quando a partícula se move sob a ação de um campo elétrico, alguns dos íons na região difusa “deslizam” e o potencial desenvolvido entre a superfície da partícula e o limite da camada é denominado de *potencial zeta* (ζ). Quanto maior for ζ , mais estável é a suspensão contra a coagulação²⁵. Através de medidas de potencial zeta é possível que se identifique, basicamente, como os tipos de íons e outras espécies determinam a estrutura da dupla camada. Este

tipo de informação é importante em relação ao controle das características de estabilidade, reologia e sedimentação da suspensão²⁶.

Em relação aos contra-íons, é necessário que se faça uma distinção entre as interações dos adsorbatos (espécies que se adsorvem) com as superfícies das partículas. As espécies iônicas que interagem diretamente com a superfície da fase dispersa exercem um controle fundamental sobre a sua carga superficial e o potencial na superfície e por isso são chamadas de *íons determinantes de potencial*. As espécies iônicas que geralmente controlam a extensão da dupla camada elétrica ao longo da suspensão, mas não estão envolvidas em qualquer interação específica *in situ* com a superfície, são chamados de *íons eletrólitos indiferentes*. Intermediárias a estes dois extremos estão espécies iônicas que penetram na parte mais interna da dupla camada e passam por uma interação específica (possivelmente química) com sítios da superfície e por isso são referidas como *íons de adsorção específica*. Em adição às forças coulombianas, outras forças específicas, tais como interações hidrofóbicas e a formação de complexos, podem alterar a carga na superfície e por esta razão influenciam a estabilidade da suspensão.

A adsorção de íons simples como agentes dispersantes na interface partícula-líquido pode alterar as propriedades elétricas interfaciais (carga e potencial). De fato, a maioria dos agentes dispersantes atua por meio da adsorção específica de contra-íons ativos na superfície. No caso oposto, de íons de adsorção não-específica tais como eletrólitos inertes, então o efeito total é simplesmente reduzir a espessura da dupla camada provocando a coagulação da suspensão. Esta situação é denominada de *compressão da dupla camada elétrica* e é perceptível pela diminuição no valor do potencial elétrico na camada de cisalhamento quando a partícula está em movimento, ou seja, quando o potencial zeta diminui²⁴.

Do balanço entre as forças coulombianas (a atração e repulsão entre cargas diferentes e iguais) e os requisitos entrópicos dos íons em solução (o que provoca uma mistura uniforme por todo o espaço disponível), a teoria de Gouy – Chapman foi desenvolvida, a qual foi descrita pela equação de Poisson – Boltzmann. Esta, por sua vez, foi complementada com os estudos de Debye e Hückel envolvendo a distribuição de carga e potencial na dupla camada elétrica¹⁸. As cargas

adsorvidas na superfície das partículas assim como aquelas que se encontram em solução próximas a elas levam à formação de um potencial nas suas superfícies em regiões distintas: na *camada de Stern* (fortemente aderida à partícula) e na *camada difusa* (fracamente aderida à partícula)¹². A carga total efetiva de uma partícula é caracterizada pela densidade de carga 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:

$$\Psi = \Psi_d \frac{a}{r} \exp[-\kappa(r-a)] \quad (\text{Eq. 3})$$

onde Ψ_d é o potencial da superfície, a é o raio da partícula e r a distância ao centro da partícula. A espessura da camada elétrica corresponde a $1/\kappa$, onde κ é a constante de Debye e é dada por:

$$\kappa = \left[\frac{2e^2 N_A I}{\varepsilon \varepsilon_0 kT} \right] \quad (\text{Eq. 4})$$

com e sendo a carga do elétron, N_A o número de Avogadro, ε é a permissividade dielétrica do solvente e I é a força iônica do meio.

Para a mesma hipótese a densidade de carga, σ_d , é então dada por:

$$\sigma_d = -\left(8 \varepsilon \varepsilon_0 c_0 kT\right)^{1/2} \sinh \frac{Ze\Psi_d}{2kT} \quad (\text{Eq. 5})$$

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

$$\Psi = \Psi_d \exp[-\kappa(r-x)] \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\sigma_d = - \varepsilon \varepsilon_0 K \Psi_d \quad (\text{Eq. 7})$$

Desta forma, a variação do potencial elétrico na camada difusa diminui exponencialmente com a distância e depende da carga dos íons em solução e de sua concentração. A zona eletricamente perturbada é então da ordem de algumas centenas de Angströms e a espessura dessa zona depende fortemente da concentração e da carga dos íons do eletrólito.

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 partículas²⁷. A energia potencial existente entre 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:

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

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 repulsivas são consequência da interação das duplas camadas elétricas (Stern e difusa) onde reinam ações coulombianas (eletrostáticas)²⁸. 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 da energia potencial de interação pode ser resumida por:

$$V_R = 2 \pi \varepsilon \varepsilon_0 a \Psi_d^2 \exp[-\kappa(R - 2a)] \quad (\text{Eq. 9})$$

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

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 contribuições energéticas de atração e de repulsão:

$$V_T = V_A + V_R \quad (\text{Eq. 10})$$

A evolução de V_T com a distância de separação das partículas está representada na figura 5. A energia potencial total de interação interpartículas apresenta, em geral, um máximo e dois mínimos e determina, portanto, o estado de aglomeração das partículas. Como V_R varia de forma exponencial com a distância e V_A varia inversamente com a distância, V_A predomina para pequenas distâncias. Se o máximo é relativamente elevado ($>20kT$), as colisões não podem fornecer a energia suficiente para vencer a barreira de potencial, e assim, a suspensão é considerada estável. A ocorrência de uma coagulação pode surgir tanto para o primeiro mínimo como para o segundo mínimo. No estado denominado de *fracamente flocculado*, as partículas se agregam no segundo mínimo, formando grupos isolados (ou flocos) na suspensão em frações volumétricas abaixo do ponto de gelação ($\phi < \phi_{gel}$) ou uma rede de partículas em frações volumétricas maiores ($\phi \geq \phi_{gel}$). Neste caso, uma distância de equilíbrio existe entre as partículas agregadas. Em contraste, as partículas se agregam no primeiro mínimo no estado *fortemente flocculado* (ou coagulado), formando uma rede de partículas em contato ou agrupamentos individuais em suspensão, o que dependerá da sua concentração.

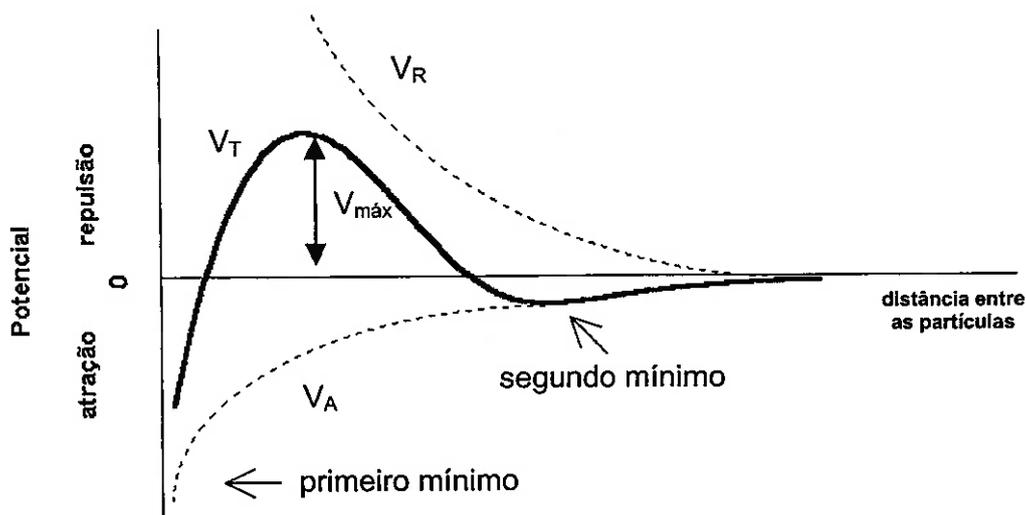


Figura 5. Representação dos potenciais de atração (van der Waals) e de repulsão (eletrostático) em uma suspensão cerâmica⁽²¹⁾.

Esta teoria possui diversas limitações, pois considera os íons como cargas pontuais de dimensões desprezíveis e o solvente como um contínuo isento de estrutura. A carga elétrica é considerada como estando uniformemente espalhada na superfície sem nenhuma separação. Outra limitação deste simples modelo de dissociação ácido-básica para os óxidos envolve a definição das constantes de acidez superficial K_{a1}^s e K_{a2}^s nas eqs. (1) e (2) porque elas representam constantes de equilíbrio microscópicas e diferem das constantes de acidez intrínsecas verdadeiras porque cada perda de um próton reduz a carga na superfície poliácida cerâmica, e a acidez dos grupos vizinhos será afetada de alguma maneira. A determinação das constantes de equilíbrio faz-se útil para estimar a densidade de carga superficial nas partículas, o que se relaciona com a dispersabilidade dos pós cerâmicos em água. Entretanto, tais constantes não são passíveis de medição experimental direta porque a atividade iônica no plano da superfície não pode ser medida diretamente, pelo menos não pelas técnicas tradicionais.

A condição de pH onde a carga superficial é zero é comumente conhecida como *ponto de carga nula* (PCN). Nesta condição, as densidades de cargas superficiais negativas e positivas igualam-se. O ponto de carga nula pode ser

determinado através de medidas de titulação potenciométrica, onde a densidade de cargas superficiais é confrontada contra a concentração de íons determinantes de potencial. Há um outro ponto o qual pode ser ou não coincidente com o ponto de carga nula e este é o ponto no qual a concentração de íons determinantes de potencial deve ser ajustada para tornar o potencial zeta igual a zero; é o *ponto isoelétrico* (pH_{pie})²⁹.

Um átomo na superfície de um sólido possui mais energia do que um átomo no interior do cristal porque ele possui um número menor de ligações. Num cristal cúbico, por exemplo, um átomo no seu interior está ligado a 12 vizinhos. Um átomo na superfície perde aproximadamente três destes vizinhos, portanto, ele está ligado a apenas 9 vizinhos. Assim, os átomos da superfície, estando menos ligados aos demais átomos, existem em níveis energéticos superiores aos demais átomos no interior do cristal. Em termos gerais, isto constitui um excesso de energia de superfície em relação aos átomos no interior do cristal, pois eles estão aptos a realizarem novas ligações químicas³⁰. Em sistemas de óxidos cerâmicos, os íons prótons (H^+) e hidroxilas (OH^-) são adsorvidos especificamente como descrito pelas equações (1) e (2) e por isso são determinantes de potencial. A carga superficial fixada (σ_0) pode ser expressa pela diferença na densidade de adsorção entre os H^+ e OH^- adsorvidos na superfície e pode ser formulada como:

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}) \quad (\text{Eq. 11})$$

onde Γ_{H^+} e Γ_{OH^-} são os excessos de H^+ e OH^- . Por esta razão com o aumento ou a diminuição do pH, a carga eletrostática nas partículas pode ser controlada.

A carga superficial torna-se *menos* negativa na presença de cátions metálicos adsorvidos especificamente M^{2+} , tal que:

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-} + z\Gamma_{\text{M}^{2+}}) \quad (\text{Eq. 12})$$

Na presença de ânions adsorvidos especificamente do tipo $\text{H}_n\text{A}^{(2-n)-}$ a carga superficial torna-se *mais* negativa:

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-} - z\Gamma_{A^{2-}}) \quad (\text{Eq. 13})$$

onde $\Gamma_{M^{2+}}$ e $\Gamma_{A^{2-}}$ são as densidades de adsorção de cátions metálicos e ânions desprotonados, respectivamente. A relação entre a carga líquida e o pH é estabelecida pelo balanço de prótons e os seus complexos e cátions adsorvidos especificamente ou ânions³¹.

A evidência para a existência de cargas elétricas em meios não-aquosos não veio primariamente dos estudos sobre a estabilidade de suspensões. Os estudos iniciais de eletrólitos em meios não-aquosos vieram, na verdade, de duas fontes industriais, a de energia elétrica e a de processamento de petróleo. A formação e acumulação de eletrólitos alteram a capacitância (ou a capacidade de isolamento elétrico dos materiais) e a fonte de perda dielétrica é a formação de "pastas metálicas" produzidas por reações de corrosão. As pastas metálicas analisadas encontravam-se no estado coloidal, insolúveis, mas estáveis³². Também foi comprovado que a perda dielétrica era um fenômeno crítico em que transições nas constantes dielétricas ocorriam em determinadas temperaturas. Foi mostrado que estas temperaturas correspondiam a transformações de fase nas soluções de pastas metálicas, incluindo transições de sistemas de duas fases, como de soluções micelares para géis. Estas transformações de fase são acompanhadas por alterações na concentração e tamanho das espécies iônicas solúveis e móveis³³.

Moléculas solúveis em hidrocarbonetos são capazes de formar soluções com íons livres. Tais íons são estabilizados por pequenas estruturas de associação formadas em concentrações bem abaixo de qualquer concentração crítica de elementos micelares, se o soluto possuir uma. A questão é se as partículas sólidas dispersas em meios não-aquosos (sem nenhum soluto molecular adicionado) podem ser ou não eletricamente carregadas. Em meios não-aquosos, a formação de carga superficial normalmente não é considerada como sendo um processo importante devido à natureza geralmente não-dissociativa do solvente e a baixa solvatação iônica. Entretanto, se o solvente possuir uma constante dielétrica relativamente alta, a formação de carga superficial provavelmente ocorrerá. Em dispersões aquosas, muitas partículas são carregadas igualmente pela adsorção ou dessorção dos íons hidroxila ou

hidrônio. Este mecanismo é menos provável em meios não-aquosos porque os prótons ou as hidroxilas desorvidos não são complexados pelo solvente. De fato, como será exposto posteriormente, os meios não-aquosos caracterizam-se por apresentarem constantes dielétricas menores quando comparados com os meios aquosos. Esse fato influencia as interações entre as espécies constituintes da suspensão. Particularmente em meios não-polares, devido aos efeitos de "imagem de carga", uma partícula carregada será atraída também por um material cuja constante dielétrica é maior do que a do meio. Uma interação diretamente coulombiana geralmente é mais forte e abrangente do que quaisquer outras forças desenvolvidas superficialmente; portanto, quando ela ocorrer será o principal determinante do comportamento de um sistema. A experiência mostra claramente que a presença de água ou vapor de água (substâncias polares) no ambiente dissipa rapidamente qualquer carga elétrica, e os efeitos eletrostáticos não se tornam mais importantes³³.

Diversas investigações relacionadas ao sinal da carga de várias partículas numa variedade de solventes não-aquosos foram anunciadas e apresentaram como conclusão que a etapa determinante da carga era a troca de prótons porque o sinal da carga das partículas sólidas mudava de positivo para negativo na medida em que o caráter básico do solvente aumentava. Tais investigações utilizaram a eletrodeposição para medir o sinal da carga líquida na partícula. Alguns pesquisadores estariam curiosos para saber de qualquer forma se a eletrodeposição poderia estar medindo alguma reação de eletrodo possivelmente em campos elétricos elevados se as partículas aproximaram-se muito do eletrodo, ao invés de alguma distribuição de cargas em equilíbrio. Em qualquer caso, a simples interpretação dos dados permanece oposta à idéia de que a separação de carga depende de uma estrutura mensurável (a micela) na qual cada íon deve estar ligado. Koelmans e Overbeek mostraram que a eletrodeposição é uma consequência da eletrólise em solventes orgânicos com constantes dielétricas elevadas (a saber, o metanol e a acetona)³⁴.

Medidas feitas utilizando o método de eletrosmose estabeleceram que existe uma seqüência regular na criação de cargas em partículas de óxidos cerâmicos em vários meios, tal como $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2$ e água > acetona > etanol > metanol. A série de solventes torna-se crescentemente mais ácida indo

da água para o metanol em relação à superfície do SiO_2 ³⁵. Quando a água é adicionada a dispersões não-aquosas destes óxidos metálicos, ela se adsorve na superfície dessas partículas e afeta o seu caráter ácido ou básico. A alteração na carga das partículas devido a alteração no caráter ácido ou básico do solvente é análoga à alteração no ponto de carga nula dos óxidos em água em função do pH³⁶.

As interações ácido-base ou doador-aceitador dos materiais se constituem num modelo importante para o entendimento das interações que ocorrem nas interfaces. De fato, Verwey³⁵ em 1941 e posteriormente F. M. Fowkes³⁷ em 1965 sugeriram uma maneira prática de interpretar a interação entre uma superfície sólida e um adsorbato sem carga: assumir que ela pode ser dividida em duas partes; interações dispersivas e polares. As interações dispersivas (ou causadas por forças de London, muitas vezes também chamadas de interações não-polares) são devidas a momentos de dipolo flutuantes criados pelo movimento dos elétrons em qualquer átomo ou molécula e deste modo ocorrem universalmente entre todos os átomos e moléculas. O termo *interações polares* se refere a interações moleculares específicas entre grupos superficiais e grupos funcionais nas moléculas de adsorbato. Estas podem abranger desde interações dipolares até ligações covalentes. Deste modo, as interações adsorbato/adsorvente ficam mais fáceis de serem identificadas e classificadas.

Uma descrição sistemática das interações polares pode ser obtida da estrutura fornecida pelo conceito de ácido-base de Lewis ou o conceito generalizado de doador-aceitador³⁷. Na forma original deste conceito, um ácido de Lewis é definido como sendo a espécie capaz de aceitar um par de elétrons e dividi-lo com outras espécies, e uma base de Lewis como sendo a espécie capaz de doar este par de elétrons. Em termos da teoria orbital molecular moderna, este conceito é generalizado tal que um ácido é um composto com orbitais moleculares vacantes capazes de interagir com outro composto (base) que contenha orbitais moleculares preenchidos capazes de atuar como doadores. Na caracterização de superfícies sólidas, o interesse principal é avaliar o caráter ácido-base dos grupos superficiais específicos, tais como os grupos hidroxila. Através da adsorção de moléculas com propriedades ácido-base bem caracterizadas e medindo, por exemplo, a quantidade adsorvida, o calor de

reação, ou os deslocamentos nos espectros de infravermelho dos grupos funcionais, uma quantidade de informação sistemática para quantificar as propriedades ácido-base de tais grupos pode ser alcançada.

Gutmann³⁸ definiu, através de dados termodinâmicos (como o calor de reação), uma escala de donicidade de elétrons composta pelo n.º de doadores (DN) e pelo n.º de aceptadores (AN) a qual fornece o caráter ácido ou básico relativo dos diferentes compostos. Ele mostrou que o calor de reação está intimamente relacionado com a energia livre do sistema analisado. Os dados termodinâmicos são utilizados para apontar os valores de donicidade (D_N), acima estabelecidos, e que são iguais aos valores de calor de reação exotérmico. Portanto, os valores de donicidade são tomados como uma medida da tendência das moléculas agirem como doadoras de elétrons em reações com ácidos de Lewis. Assim como a eletronegatividade, ela é uma propriedade derivada e não fundamental. Esta escala permite comparar, por exemplo, o quão ácida é uma solução aquosa de pH 9 comparada com um líquido orgânico.

Labib e Williams³⁹, na década de 80, aplicaram as escalas de doador-aceitador de Gutmann para a caracterização de partículas de SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 e MgO em líquidos não-aquosos. Eles definiram a donicidade do sólido igualando-a à donicidade de um solvente com o qual nem um nem o outro doa ou aceita cargas. Eles determinaram a carga na partícula através de um aparato óptico de microeletroforese. Posteriormente, conhecendo a donicidade do sólido através de medidas eletroforéticas em líquidos não-aquosos e o ponto de carga nula (PCN) em água, eles obtiveram um alinhamento experimental da escala de donicidade com a escala de pH. Além disso, eles também estudaram o efeito da adição de água na donicidade de óxidos cerâmicos. Foi encontrado que a mistura enfraquece as interações, tornando os sólidos menos ácidos.

Assim, de uma maneira generalizada, os mecanismos de criação de cargas elétricas em meios não-aquosos incluem a adsorção preferencial de cátions ou ânions, a dissociação de grupos superficiais e reações ácido-base de Lewis na interface. Se há geração de carga na superfície das partículas, ela é passível de ser medida de modo a obter-se uma leitura do potencial zeta. Uma possibilidade é que os solventes possam formar complexos íon-solvente razoavelmente grandes. Por exemplo, se uma pequena quantidade de um destes solventes for adicionado

a um solvente não-complexante ele pode ser capaz de reagir com íons na superfície sólida e formar íons liofílicos.

O movimento das partículas em suspensões não-aquosas quando campos elétricos são aplicados obedece às mesmas leis da física assim como o movimento das partículas em suspensões aquosas. Entretanto, devido ao número de portadores de carga ser menor (baixa condutividade) e os campos elétricos utilizados para estudá-los serem muitas vezes maiores, quatro efeitos importantes são encontrados freqüentemente⁴⁰:

- ✓ Tempo longo necessário para a relaxação dos campos elétricos criados pela separação de carga;
- ✓ Criação de camadas espaciais de cargas nos eletrodos;
- ✓ Formação de campos elétricos não-uniformes;
- ✓ Instabilidade eletrohidrodinâmica.

Como já foi abordado anteriormente, uma dispersão é considerada “estável” quando não ocorre aglomeração, coagulação ou floculação das partículas. Em meios aquosos, a estabilidade das dispersões cerâmicas pode ser obtida através de dois mecanismos básicos: a estabilização eletrostática e a estabilização estérica. Esses mecanismos podem ser ainda combinados, resultando num terceiro mecanismo conhecido como estabilização eletroestérica, como mostra a figura 6.

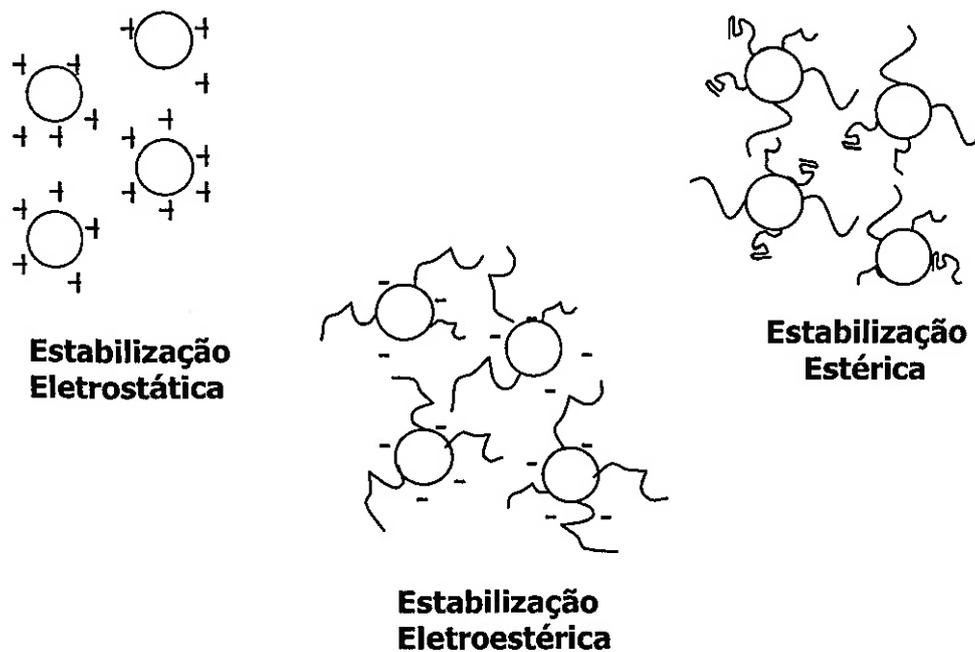


Figura 6. Representação dos métodos de estabilização de partículas cerâmicas em líquidos⁽²⁴⁾.

Na estabilização eletrostática, cada partícula tem associada uma dupla camada elétrica. Na medida em que a partícula se movimenta a parte difusa da dupla camada é arrastada junto com ela, de modo que a repulsão eletrostática desenvolvida entre as camadas difusas de todas as partículas da dispersão tende a mantê-las afastadas umas das outras. A estabilidade eletrostática, a qual é controlada pela carga superficial desenvolvida pelos mecanismos já anteriormente abordados, é descrita pela teoria de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek, mais conhecida como teoria DLVO⁴¹.

As interações que ocorrem entre as cargas fixadas na superfície da partícula e aquelas livres na solução são importantes para a estabilidade de um sistema de partículas dispersas. Conforme desenvolvido no início deste item, a carga superficial numa partícula é caracterizada pela densidade de carga (σ) e o potencial elétrico na sua superfície (Ψ_0)¹³. A parte da solução adjacente à superfície da partícula numa solução de eletrólitos é caracterizada pela sua concentração iônica volumétrica (c_0), a valência (z_i) dos íons nela contidos, e a

constante dielétrica do solvente (ϵ_r). A densidade numérica de íons (ρ) em solução é dada por:

$$\rho = e \sum z_i c_i \quad (\text{Eq. 14})$$

onde c_i é a concentração local de íons.

Devido ao fato dos íons na solução serem livres, a distribuição de carga, ρ , não é imposta externamente. A interação eletrostática com a superfície carregada favorece um arranjo iônico ordenado localmente. Fatores entrópicos, por outro lado, empenha-se em aleatorizar a distribuição uniforme dos íons, como já foi citado. O compromisso entre energia e entropia resulta numa distribuição de Boltzmann de íons, ou seja:

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 15})$$

Combinando as eqs. (14) e (15) resulta em:

$$\rho = -e \sum z_i c_i \exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 16})$$

As eqs. (14) e (16) podem ser combinadas para fornecer a equação de Poisson-Boltzmann total:

$$\epsilon_R \epsilon_0 \nabla^2 \Psi = -e \sum z_i c_i \exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 17})$$

na qual a influência da carga superficial da partícula entra no cálculo através de condições de contorno. Assumindo uma simples partícula com uma superfície planar infinita e carregada uniformemente, exposta de um lado à solução de eletrólitos, a simetria lateral simplifica a eq. (17), e ela torna-se:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon_R \varepsilon_0} \sum z_i c_i \exp\left(-\frac{z_i e\Psi}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 18})$$

A partir deste ponto aplicam-se condições de contorno necessárias para adequar cada tipo de situação. A sua resolução acaba gerando a aproximação de Debye-Huckel (Eq. 3), como desenvolvido na parte inicial deste item.

Quando duas partículas aproximam-se, as duplas camadas sobrepõem-se e as concentrações iônicas locais aumentam, diminuindo deste modo a entropia do sistema. Seja P a força de interação entre duas duplas camadas planas separadas por uma distância D . P possui dois componentes, a força eletrostática (P_{ES} ; resultante da alteração de energia) e a força osmótica (P_{OSM} ; entrópica na origem). Esta última é o resultado das diferenças na concentração iônica (c) entre a dupla camada e o volume da solução; ou seja:

$$P_{OSM} = (c_+ + c_-)kT - 2ckT \quad (\text{Eq. 19})$$

P_{ES} é devido à energia do campo eletrostático das duplas camadas; ou seja:

$$P_{ES} = -\frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 \quad (\text{Eq. 20})$$

P_{ES} é atrativa porque o “empurrão” fornecido pelos contra-íons entre as superfícies carregadas diminui as suas energias coulombianas devido ao fato da distância média entre as cargas positivas e negativas estar diminuindo. P_{OSM} , por outro lado, é repulsiva porque os contra-íons associados na solução circundante experimentam uma restrição de espaço para movimentarem-se, isto é, uma diminuição da entropia configuracional.

Este é um conceito muito importante. Um erro de interpretação comum é que a repulsão é “eletrostática”. De fato, a força eletrostática é atrativa. A repulsão é devida à pressão osmótica originada da diferença de concentração iônica entre as duplas camadas sobrepostas e o volume da solução. Um termo mais apropriado talvez fosse *repulsão iônica*.

P_{ES} e P_{OSM} variam com a posição, mas, para o equilíbrio em qualquer ponto entre as partículas, a pressão total, $P = P_{ES} + P_{OSM}$, é independente da posição. A condição de contorno no sistema segue da necessidade de simetria em que o campo desaparece ($P_{ES} = 0$) no meio do plano entre as partículas; ou seja, $(d\Psi/dx)_{\text{meio do plano}} = 0$. Assim, o cálculo no meio do plano resulta exclusivamente em P_{OSM} ; ou seja:

$$P = P_{OSM} = 2ckT \left(\cosh \frac{ze\Psi \frac{D}{2}}{kT} - 1 \right) \quad (\text{Eq. 21})$$

A eq. (21) aplica-se a qualquer geometria. A pressão repulsiva aumenta quando a concentração iônica volumétrica aumenta. Em concentrações iônicas maiores, as duplas camadas tornam-se mais finas, e as superfícies das partículas devem se aproximar mais para manter a pressão constante.

Utilizando a aproximação de Derjaguin, a energia repulsiva entre duas esferas que interagem entre si é:

$$V_R = 2\pi a \int_D^{\infty} (G_{Ra}(D) - G_{Ra}(\infty)) dD \quad (\text{Eq. 22})$$

onde $G_{R \cdot a}$ é a energia livre de Gibbs por unidade de superfície (numa distância D e numa distância infinita ∞).

A energia potencial total de interação (V_R) para duas duplas camadas planas é:

$$V_{R(plana)} = 2(G_{Ra}(D) - G_{Ra}(\infty)) \quad (\text{Eq. 23})$$

Por conseqüência, combinando as eqs. (22) e (23) resulta em:

$$V_{R(esfera)} = \pi a \int_D^{\infty} V_{R(plana)} dD \quad (\text{Eq. 24})$$

Devido ao fato de que, para partículas esféricas, a equação de Poisson-Boltzmann (eq. 15) não pode ser resolvida analiticamente e porque a equação (17) não é adequada próximo à superfície da partícula onde o potencial é elevado, a energia de repulsão iônica da dupla camada V_R (esfera) está computada através de integração numérica entre os limites D e ∞ . O potencial na superfície da partícula (Ψ_0) é substituído pelo potencial zeta, uma boa aproximação para meios orgânicos (constante dielétrica baixa) porque o potencial cai lentamente com a distância como um resultado da baixa concentração iônica em tal meio. O comportamento de V_R em função de D é representado pelo gráfico da figura 5.

Na estabilização estérica, ocorre a adsorção de moléculas poliméricas sobre a superfície das partículas, formando uma espécie de blindagem ao seu redor. Assim, as partículas são mecanicamente impedidas de se aproximarem o suficiente para entrar no campo de atuação das forças de van der Waals, e deste modo, a suspensão permanece defloculada.

Polímeros naturais de elevado peso molecular tais como gomas e resinas possuem uma longa história na estabilização de partículas coloidais. As vantagens destes estabilizantes estéricos em comparação aos agentes estabilizantes eletrostáticos é que eles são menos sensíveis à força iônica do meio (em meios aquosos) e são mais eficientes em altas concentrações de sólidos sob condições de fluxo extremas tanto em meios aquosos quanto em meios não-aquosos. De fato, muitos polímeros naturais e sintéticos atuam como bons dispersantes, já que eles fornecem uma combinação das forças repulsivas estéricas e eletrostáticas, as então chamadas eletroestéricas.

A estabilização eletroestérica é uma combinação dos dois mecanismos anteriores. Neste caso, o polímero adsorvido sobre as partículas é um polieletrólito, que se dissocia na presença de uma fase líquida. Assim, além da barreira mecânica devido à molécula polimérica, há também uma barreira eletrostática devido aos íons provenientes da dissociação do polieletrólito.

Nos últimos anos, possivelmente 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 das partículas. Por conseqüência, a outra parte da molécula deve possuir uma grande afinidade pelo solvente, tal que ela possa 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 específicos⁴². Deste modo, os grupos reativos eliminam a necessidade de segmentos poliméricos “ancoradores”. Tais técnicas fornecem geralmente maneiras eficientes e confiáveis de dispersar e estabilizar pós cerâmicos em meios não aquosos, já que as camadas de polímero ligadas à superfície da partícula são resistentes aos efeitos de dessorção.

Uma conceituação comumente errada no processamento de pós cerâmicos em meios não-aquosos, cuja constante dielétrica é menor que a da água, é que uma boa estabilidade do sistema só pode ser obtida através da utilização de um dispersante com um comprimento de cadeia suficientemente longo para resultar na repulsão estérica. Entretanto, vários estudos que vêm se estendendo ao longo dos últimos anos têm demonstrado claramente que a estabilidade em meios não-aquosos pode ser controlada assim como nos meios aquosos através de forças de van der Waals e eletrostáticas.

As constantes dielétricas da grande maioria dos solventes não-aquosos abrangem um amplo intervalo de valores, desde 2 para alguns hidrocarbonetos até cerca de 180 para determinados tipos de amidas, e para alguns destes sistemas a carga superficial torna-se importante. Assim como em solventes aquosos, a influência do potencial repulsivo deve ser levada em consideração.

2.4 Propriedades reológicas

A palavra reologia, morfologicamente, é resultante da soma dos radicais gregos *rhêo* e *logos*, o que a estabeleceria de imediato como sendo a ciência do escoamento. Todavia, só há escoamento devido à ocorrência de uma

deformação. Várias são as definições possíveis para a reologia; a estabelecida pelo dicionário Webster⁴³ é muito adequada: “o estudo da alteração na forma e no fluxo da matéria, abordando parâmetros tais como a elasticidade, a viscosidade e a plasticidade da mesma”. Num sentido mais amplo, a reologia pode ser definida como sendo o ramo da física que se preocupa com a descrição das propriedades mecânicas dos vários materiais sob as diversas condições de deformação, quando eles simultaneamente ou não exibem a capacidade de escoar e acumular deformações reversíveis. Notoriamente, a viscosidade é considerada como sendo uma das propriedades reológicas mais importantes de um material.

Tão complexos como sua definição são os objetivos da reologia. A partir da relação entre a tensão aplicada sobre um corpo e a resposta deste – a deformação – a este esforço, os estudos reológicos têm por objetivo decifrar a estrutura do material e projetar o seu comportamento em situações substancialmente diferentes (outros estágios de tensão, deformação, tempo, temperatura, etc.), muitas vezes mais complexas do que as utilizadas durante um experimento. No entanto, a análise da relação tensão-deformação não basta para classificar reologicamente um material; é necessário verificar a existência do escoamento em primeiro lugar (uma vez que não escoando o material, com certeza ele é um sólido), e por último o tipo de escoamento verificado se viscoso ou elástico⁴⁴.

Nos fluidos podem ocorrer formas de deformação semelhantes às que ocorrem nos sólidos. Todavia, diferentemente dos sólidos, nos fluidos todas as deformações envolvem algum tipo de escoamento o que torna os seus efeitos totalmente irreversíveis, salvo nos casos dos fluidos viscoelásticos onde parte da deformação pode ser recuperada. O tipo mais comum de deformação nos fluidos é por cisalhamento simples, o qual gera um escoamento caracterizado pelo movimento relativo das camadas ou moléculas do fluido devido à ação da força externa. Para esta categoria de material, o esforço principal pode ser o próprio peso.

Isaac Newton (1642 – 1727) definiu a viscosidade considerando o modelo representado na Fig. 7, estando o fluido confinado entre placas paralelas e planas.

Dois planos paralelos de fluido de área igual "A" estão separados por uma distância "dx" e estão movendo-se na mesma direção em velocidades diferentes "V₁" e "V₂". Newton assumiu que a força necessária para manter esta diferença em termos de velocidade era proporcional à diferença de velocidade através do líquido, ou seja, o gradiente de velocidade.

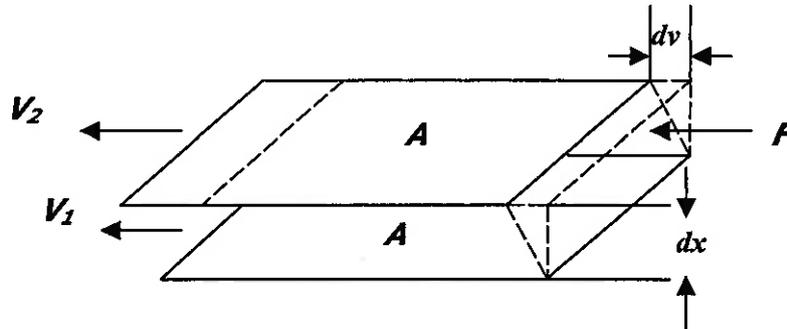


Figura 7. Modelo de Newton para um fluido composto por camadas⁽⁴⁷⁾.

Para expressar tal comportamento, Newton escreveu:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx} \quad (\text{Eq. 25})$$

onde η é uma constante para um dado material e é chamada de *coeficiente de viscosidade*.

Analisando vários fluidos e apesar de verificar que para qualquer que fosse a tensão aplicada sempre era obtido um gradiente de velocidade, de forma que o quociente tensão/gradiente de velocidade era sempre constante, Newton pode constatar que este quociente podia variar de um fluido para outro. Esta variação se materializava através da necessidade de variar a força de acordo com o fluido em análise. Desta forma, Newton concluiu que este fato estava relacionado com a capacidade do fluido em resistir ao escoamento. Imaginando ser esta resistência oriunda do atrito gerado entre as camadas do fluido pelo movimento relativo a elas imposto pelo cisalhamento aplicado, Newton acrescentou que esta

resistência era a medida da fricção interna do fluido, e a denominou de viscosidade⁴⁵.

Esta fricção torna-se aparente quando uma camada de fluido é forçada a mover-se em relação à outra camada. Quanto maior a fricção, maior a quantidade de força necessária para provocar este movimento, o qual é chamado de cisalhamento. O cisalhamento ocorre sempre que o fluido for movido ou distribuído fisicamente, como no espalhamento de um fluido, numa pulverização ou numa mistura. Fluidos altamente viscosos, portanto, exigem mais força para se moverem do que materiais menos viscosos.

O gradiente de velocidade, dv/dx , é uma medida da velocidade na qual as camadas intermediárias movem-se em relação a cada uma das outras camadas. Ele descreve o cisalhamento que o líquido experimenta e por esse motivo é chamado de “taxa de cisalhamento” (*shear rate*). Esta será simbolizada como “ $\dot{\gamma}$ ” nas discussões subseqüentes. A sua unidade de medida é chamada de “segundo recíproco” (s^{-1}). O termo F/A indica a força por unidade de área necessária para produzir a ação de cisalhamento. Ele é referido como “tensão de cisalhamento” (*shear stress*) e será simbolizado por “ τ ”. A sua unidade de medida é chamada de “dinas por centímetro quadrado” (din/cm^2). Utilizando estes termos simplificados, a viscosidade pode ser definida matematicamente por:

$$\eta = \text{viscosidade} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\text{Tensão de cisalhamento}}{\text{Taxa de cisalhamento}} \quad (\text{Eq. 26})$$

A unidade fundamental da medida de viscosidade é o “poise”. Um material que requer uma tensão de cisalhamento de 1 dina por centímetro quadrado para produzir uma taxa de cisalhamento de 1 segundo recíproco possui uma viscosidade de 1 poise, ou 100 centipoise. Também poderão ser encontradas medidas de viscosidade expressas em “Pascal.segundos” (Pa.s) ou “miliPascal.segundos”; que são as unidades do sistema internacional. Um Pascal.segundo é igual a 10 poises; um miliPascal.segundo é igual a 1 centipoise.

Newton assumiu que todos os materiais possuem, a uma dada temperatura, uma viscosidade que é independente da taxa de cisalhamento. Em outras

palavras, o dobro da força poderia mover o fluido duas vezes mais rápido. Como será visto posteriormente, ele estava correto em parte. A definição genuína de viscosidade, no entanto, implica na existência do que é conhecido como fluxo laminar: “o movimento de uma camada de fluido passando por outra sem que haja transferência de matéria de uma para outra”. Dependendo de uma série de fatores, há uma determinada velocidade máxima na qual uma camada de fluido pode se mover em relação à outra, além da qual uma transferência de massa ocorre. Isto é chamado de *turbulência*. Moléculas ou partículas grandes “pulam” de uma camada para a outra e dissipam uma quantidade substancial de energia no processo. O resultado líquido é que uma entrada de energia maior é necessária para manter este fluxo turbulento do que um fluxo laminar na mesma velocidade⁴⁶.

A entrada maior de energia é manifestada como uma tensão de cisalhamento aparentemente maior do que poderia ser observada sob condições de fluxo laminar na mesma taxa de cisalhamento. Isto resulta numa leitura errônea de alta viscosidade. O ponto no qual o fluxo laminar desenvolve-se para o fluxo turbulento depende de outros fatores além da velocidade na qual as camadas movem-se. A viscosidade e a gravidade específica de um material assim como a geometria do rotor (componente que gira) do viscosímetro e o recipiente da amostra todos influenciam o ponto no qual ocorre esta transição⁴⁷.

2.4.1 – Fluidos newtonianos

O tipo de comportamento de fluxo que Newton assumiu para todos os fluidos é chamado, de newtoniano. Ele é, entretanto, apenas um dos diversos tipos de comportamento de fluxo que podem ser encontrados. Um fluido newtoniano está representado graficamente na Fig. 8.

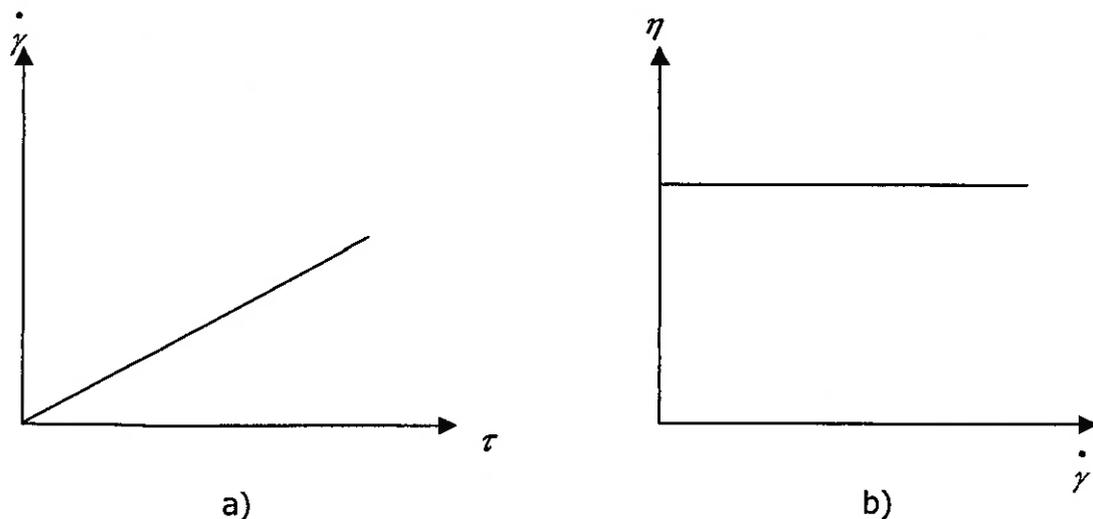


Figura 8. Características de um fluido com comportamento newtoniano: a) taxa vs. tensão e b) viscosidade vs. taxa⁽⁴⁹⁾.

Os gráficos da figura 8 mostram que a relação entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é linear. O gráfico 8b mostra que a viscosidade do fluido permanece constante na medida em que a taxa de cisalhamento é variada. Entre os fluidos newtonianos típicos, incluem-se a água e óleos finos de motor.

Na prática, isto significa que numa dada temperatura, a viscosidade de um fluido newtoniano irá permanecer constante indiferente do modelo de viscosímetro, do rotor ou velocidade que seja usada para medi-la. Os fluidos newtonianos obviamente são os mais fáceis de serem medidos. No entanto, uma significativa parcela dos fluidos reais não obedece ao modelo de Newton, possuindo uma viscosidade que depende ou do cisalhamento aplicado ou do tempo de sua aplicação, são os chamados não-newtonianos.

2.4.2 – Fluidos não-newtonianos

Um fluido não-newtoniano é amplamente definido como sendo um para o qual a relação $\tau/\dot{\gamma}$ não é uma constante. Em outras palavras, quando a taxa de cisalhamento é variada, a tensão de cisalhamento não varia na mesma proporção (ou até mesmo necessariamente na mesma direção). A viscosidade de tais fluidos irá, portanto alterar-se na medida em que a taxa de cisalhamento é variada. Esta viscosidade medida deixa de ser um coeficiente para se tornar uma propriedade que varia de acordo com as condições nas quais o fluido se depara e é chamada de “*viscosidade aparente*”.

O fluxo não-newtoniano é provavelmente uma proposição mecânica. Como objetos assimétricos passam uns pelos outros, como acontece durante o fluxo, os seus tamanhos, formas, e coesividades determinarão quanta força será necessária para movê-los. Numa outra taxa de cisalhamento, o alinhamento dos objetos pode ser diferente e mais ou menos força pode ser exigida para manter o movimento. Por objetos assimétricos, entenda-se como sendo moléculas grandes, partículas coloidais, e outros materiais suspensos tais como argilas, fibras, e cristais.

Existem diversos tipos de comportamento de fluxo não-newtoniano, caracterizados pela maneira como a viscosidade de um fluido altera-se em resposta às variações na taxa de cisalhamento. Os tipos de fluidos não-newtonianos mais comuns que podem ser encontrados incluem:

1) Pseudoplástico. Este tipo de fluido irá exibir uma viscosidade decrescente com uma taxa de cisalhamento crescente, como apresentado na figura 9. Provavelmente os mais comuns dos fluidos não-newtonianos, os pseudoplásticos, incluem tintas, emulsões, e dispersões de vários tipos. Este tipo de comportamento de fluxo é algumas vezes chamado de “reduzidor de cisalhamento”.

2) Dilatante. O aumento da viscosidade com um aumento na taxa de cisalhamento caracteriza o fluido dilatante, como pode ser visto na Figura 10.

Embora mais raro do que a pseudoplasticidade, a dilatância é freqüentemente observada em fluidos contendo níveis elevados de sólidos defloculados, tais como barbotinas de argilas, compostos cristalizados, amido de

cereais em água, e misturas areia/água. A dilatância também é referida como um comportamento de fluxo “incrementador de cisalhamento”.

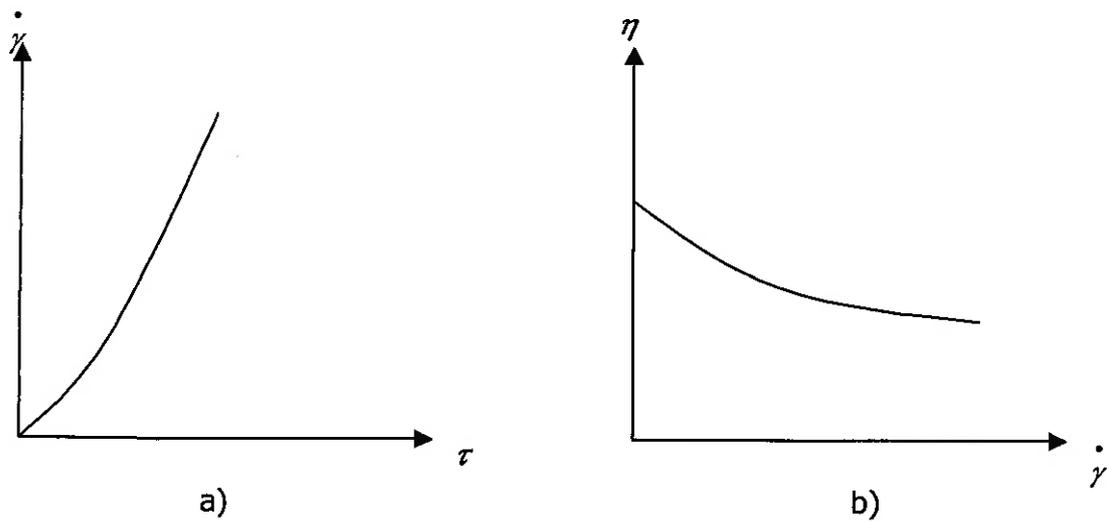


Figura 9. Características de um fluido com comportamento pseudoplástico: a) taxa vs. tensão e b) viscosidade vs. taxa⁽⁴⁹⁾.

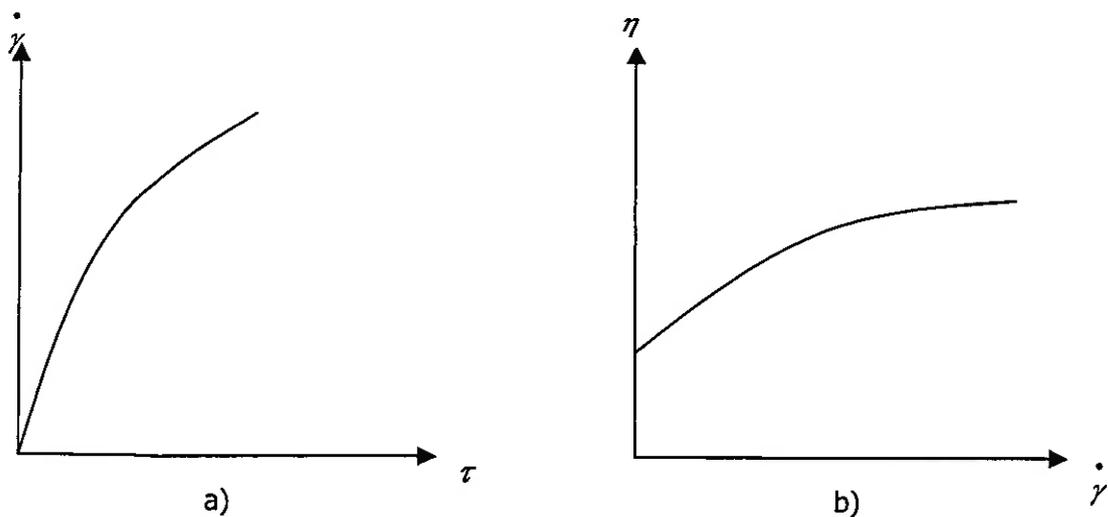


Figura 10. Características de um fluido com comportamento dilatante: a) taxa vs. tensão e b) viscosidade vs. taxa⁽⁴⁹⁾.

3) Viscoelástico. Este tipo de fluido irá comportar-se como um sólido sob condições estáticas. Uma determinada quantidade de força deve ser aplicada ao

fluido antes de qualquer fluxo ser induzido; esta força é chamada de *valor de escoamento* (*yield value*), identificada como f na figura 11.

O molho de tomate é um bom exemplo deste tipo de fluido; o seu valor de escoamento muitas vezes irá fazer com que recuse a entornar-se do recipiente até que ele seja agitado ou golpeado, permitindo ao molho jorrar livremente. Uma vez que o valor de escoamento é excedido e o fluxo se inicia, os fluidos viscoelásticos podem exibir características de fluxo newtoniano, pseudoplástico, ou dilatante. Eles também são conhecidos como *fluidos de Bingham*.

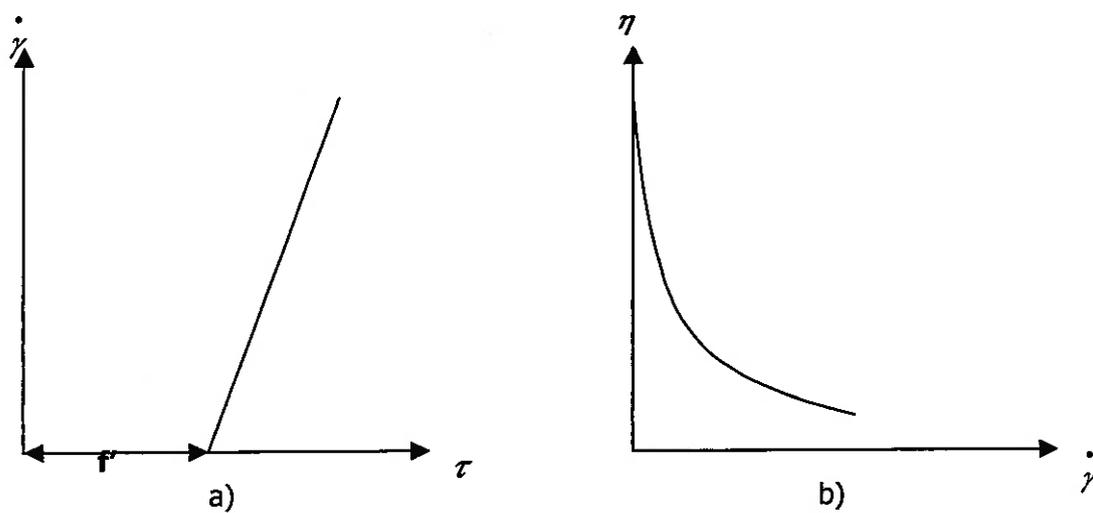


Figura 11. Características de fluido viscoelástico: a) taxa vs. taxa e b) viscosidade vs. taxa⁽⁴⁹⁾.

Estes são casos onde se consideram apenas os efeitos da taxa de cisalhamento nos fluidos. Alguns fluidos não-newtonianos irão exibir uma alteração na viscosidade com o tempo sob condições de taxa de cisalhamento constante. Existem duas categorias deste tipo de fluido:

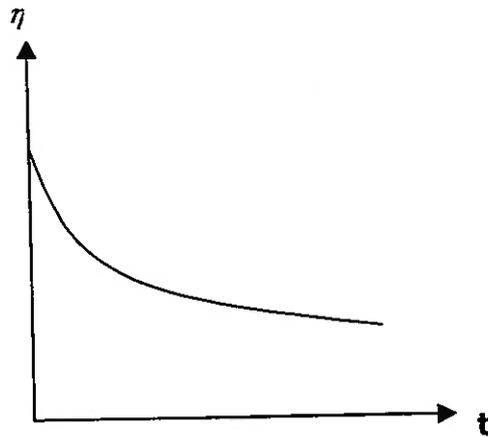


Figura 12. Característica de um fluido com comportamento tixotrópico⁽⁴⁹⁾.

Tixotrópico. Como mostra a figura 12, um fluido tixotrópico passa por uma diminuição na viscosidade com o tempo, enquanto ele está sujeito a um cisalhamento constante.

Reopéxico. Este é essencialmente o oposto do comportamento tixotrópico, em que a viscosidade do fluido aumenta com o tempo na medida em que é cisalhado a uma taxa constante (Fig. 13).

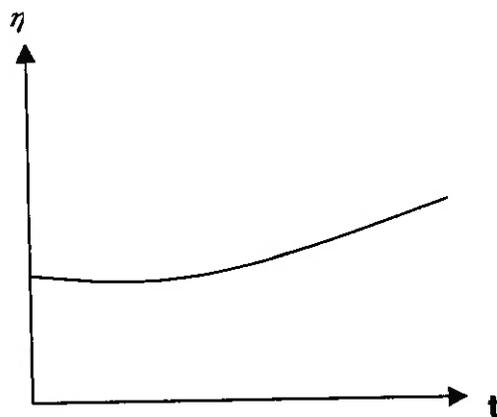


Figura 13. Característica de um fluido com comportamento reopéxico⁽⁴⁹⁾.

Tanto a tixotropia como a reopexia podem ocorrer em combinação com qualquer um dos comportamentos de fluxo discutidos previamente, ou somente em determinadas taxas de cisalhamento. O elemento tempo é extremamente variável; sob condições de cisalhamento constante, alguns fluidos irão alcançar o seu valor de viscosidade final em alguns segundos, enquanto outros podem levar vários dias. Fluidos reopéxicos raramente são encontrados. A tixotropia, entretanto, é observada freqüentemente em materiais como graxas, tintas para impressoras e cosméticos.

Quando sujeito a taxas de cisalhamento variáveis, um fluido tixotrópico irá reagir como ilustrado na figura 14. Ela mostra a tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento na medida em que esta foi aumentada para um determinado valor, a partir do qual diminui imediatamente para o ponto de partida. Note que as curvas de aumento e de diminuição da taxa de cisalhamento não coincidem. Este laço de *histerese* é provocado pela diminuição na viscosidade do fluido com o aumento do tempo de cisalhamento. Tais efeitos podem ser ou não reversíveis; alguns fluidos tixotrópicos, se permitido que permaneçam sem perturbações por um momento, irão recuperar a sua viscosidade inicial, enquanto outros nunca irão.

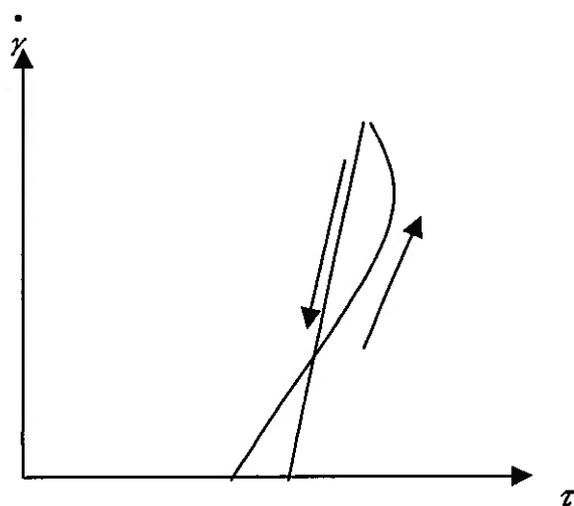


Figura 14. Comportamento tixotrópico de fluido sujeito à taxas de cisalhamento variáveis⁽⁴⁹⁾.

Ao estudar os aspectos reológicos de uma suspensão nos deparamos com a observação de uma série de fenômenos, que acabam por levar ao desenvolvimento de expressões matemáticas que possam descrevê-los sem fazer maiores referências às suas causas e à correlação do seu comportamento mecânico observado com a estrutura detalhada do material.

O comportamento reológico de sistemas coloidais é geralmente complexo, refletindo não só as características das partículas individualmente, mas também as interações partícula-partícula e partícula-solvente⁴⁸. Considerando que a viscosidade de um fluido é uma medida da resistência por ele oferecida ao escoamento, e que este ocorre através do deslizamento relativo entre as camadas infinitesimais do fluido, a adição de partículas coloidais a ele causará uma perturbação nas linhas de fluxo, e a viscosidade será maior que a do líquido puro. Desta forma, a inclusão de qualquer quantidade de um dado sólido, mesmo que em nível infinitesimal, em qualquer líquido por mais viscoso que seja, provocará como primeiro efeito uma elevação na viscosidade do sistema. Isto irá ocorrer independentemente de quaisquer outras características que as partículas do sólido possuam ou venham a adquirir.

O efeito da adição de partículas sólidas a um fluido, e as conseqüentes perturbações nas linhas de fluxo quando são dispersas, foi equacionado hidrodinamicamente pela primeira vez por Albert Einstein⁴⁹, que relacionou o aumento da viscosidade à fração volumétrica de sólidos de acordo com a equação abaixo:

$$\eta = \eta_0 (1 + k \phi) \quad (\text{Eq. 27})$$

sendo k uma constante igual a 2,5:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \phi) \quad (\text{Eq. 28})$$

onde:

η_0 → viscosidade do solvente puro;

η → viscosidade da suspensão;

ϕ → fração volumétrica de sólidos.

Ao deduzir esta equação, Einstein considerou as partículas sólidas como sendo esféricas, rígidas, idênticas, destituídas de cargas elétricas nas suas superfícies e a fração volumétrica dos sólidos suficientemente baixa, de modo a não ocorrerem interações hidrodinâmicas entre as partículas. Ele também levou em consideração que as partículas que estavam no recipiente eram muito menores do que o próprio, tornando os efeitos da parede desprezíveis. O fluxo deveria ocorrer a baixas tensões de cisalhamento, de modo a sempre se caracterizar um regime laminar.

A equação de Einstein, como pode ser concluído, é aplicável somente em casos restritos. Entretanto, sua validade foi verificada em diversos experimentos com suspensões diluídas de esporos, fungos e pequenas esferas de vidro, que apresentam geometria compatível com as condições por ele idealizadas. Na grande maioria das aplicações práticas, porém, essas condições não são obedecidas, já que se utilizam suspensões bem mais concentradas e com partículas de geometria variada⁵⁰. A figura 15 mostra o desvio entre o comportamento previsto pela equação de Einstein e os casos reais, em que são utilizadas suspensões com concentração de sólidos mais elevada.

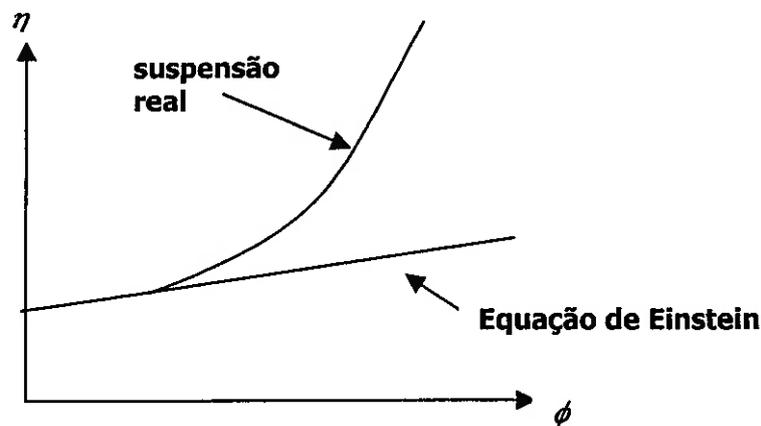


Figura 15. Viscosidade (η) em função da fração volumétrica de sólidos (ϕ), de acordo com a equação de Einstein e para as suspensões reais⁽⁴⁸⁾.

Como se observa, o comportamento reológico da suspensão obedece a equação no caso de suspensões diluídas. Na medida em que o teor de sólidos é aumentado, a viscosidade observada começa a tornar-se maior que o previsto. Em concentrações moderadas ocorre uma superposição das regiões de fluxo perturbadas ao redor das partículas. O desvio se torna cada vez maior, conforme o teor de sólidos aumenta, até atingir um valor que tende ao infinito. Neste ponto, as partículas formam um arranjo tridimensional rígido que impede a movimentação relativa entre elas, e a suspensão perde a fluidez. Algumas características das partículas, como a sua forma e a energia de interação interpartículas determinam o formato da curva experimental e o máximo teor de sólidos possível⁵¹.

Para contornar as limitações da equação de Einstein foram desenvolvidos vários outros modelos relacionando a viscosidade à fração volumétrica de sólidos, em suspensões mais concentradas. Estas equações são, quase sempre, de origem empírica ou semi-empírica, sendo que soluções mais rigorosas para suspensões altamente concentradas ainda não foram encontradas, devido ao enorme número de variáveis e a dificuldade para relacionar todas elas. Além da fração volumétrica de sólidos, a viscosidade de uma suspensão de partículas sólidas em um líquido pode ser afetada por uma série de fatores, a se destacar⁴⁸:

Distribuição de tamanhos de partícula

De um modo geral, distribuições de tamanho de partícula muito fechadas proporcionam viscosidades mais elevadas do que distribuições mais abertas, para uma mesma fração volumétrica. Isso ocorre porque os pós com distribuições abertas ocupam um volume menor do que os pós com partículas de um único tamanho. Deste modo, a camada de água entre as partículas torna-se mais espessa, resultando numa viscosidade mais baixa.

Forma das partículas

A assimetria das partículas exerce um efeito acentuado sobre a viscosidade; foram propostas em vista disso muitas expressões complexas que relacionam a viscosidade intrínseca com a relação axial, para partículas em forma de bastões, elipsóides, cadeias flexíveis, etc. As partículas esféricas causam uma perturbação

relativamente pequena nas linhas de fluxo de uma suspensão, se comparadas à partículas com maior relação axial. Partículas em forma de placas ou agulhas provocam turbulência no líquido, ao girarem. Com isso, há maior dissipação de energia, o que é constatado como um aumento na viscosidade.

Efeitos de “flocos”

Quando uma suspensão não se encontra suficientemente defloculada, as partículas primárias permanecem unidas, constituindo flocos com água aprisionada no seu interior. Esta água aprisionada não está disponível para o fluxo, de modo que a suspensão comporta-se como se a fração volumétrica de sólidos fosse maior. Dependendo da força com que as partículas estão unidas e da tensão de cisalhamento aplicada, os flocos podem ser destruídos, liberando a água aprisionada em seu interior. Havendo mais água disponível, a viscosidade da suspensão diminui. Esta, inclusive, é tida como uma das causas do comportamento pseudoplástico. Uma consequência maior ainda é a formação de grupos de flocos, os *aglomerados* de partículas. Como possuem dimensões maiores do que as coloidais, eles não permanecem em movimento browniano e sedimentam rapidamente.

Solvatação

O termo de fração volumétrica, ϕ , das equações de viscosidade deve incluir algum efeito do solvente, que age, do ponto de vista cinético, como parte integrante das partículas. Os efeitos de solvatação tornam-se visíveis quando superfícies são imersas num líquido, onde a força entre elas é fortemente afetada pela interação daquele líquido com as superfícies. Uma superfície pode ser solvatada de uma maneira particular; por exemplo, uma superfície polar pode orientar as moléculas de um líquido polar tal como a água, ou as moléculas do líquido podem se ligar através de pontes de hidrogênio à uma superfície apropriada para tal. Uma superfície isolada irá, desse modo, modificar a estrutura do líquido adjacente a ela, com a estrutura modificada estendendo-se por uma certa distância – a espessura denominada de “camada de solvatação” – no líquido. De um modo geral, o fator da solvatação aumenta com a diminuição do tamanho das partículas, pois é relativo ao tamanho das moléculas.

Efeitos eletroviscosos

A origem dos efeitos eletroviscosos está relacionada à formação da dupla camada elétrica na interface partícula-solvente, cuja espessura soma-se ao raio da partícula, proporcionando um aumento efetivo do seu raio hidrodinâmico. Quanto menores forem as partículas, maior será a contribuição da dupla camada para o raio hidrodinâmico, o que torna esses efeitos particularmente importantes à medida que o tamanho das partículas aproxima-se das dimensões coloidais. Se juntamente a este fato for acrescentado o efeito de cisalhamento, haverá a necessidade de uma energia adicional para vencer as interações entre os íons nas duplas camadas que envolvem as partículas, e as cargas elétricas nas suas superfícies, o que se traduz num aumento da viscosidade da suspensão.

2.5 Conformação de materiais por deposição eletroforética

A técnica de deposição eletroforética (EPD – Electrophoretic Deposition) é um processo eletrocinético dentro do qual corpos cerâmicos são conformados diretamente a partir de uma suspensão estável mediante a aplicação de um campo elétrico contínuo entre dois eletrodos⁵² (Fig. 16). Normalmente, o eletrodo de deposição possui a forma do produto e é projetado de tal maneira que a liberação do material cerâmico seja facilitada.

A natureza eletrocinética deste processo origina-se na existência da mobilidade eletroforética associada a cada partícula que compõe a suspensão cerâmica. A aplicação tangencial de um campo elétrico ao longo de uma superfície carregada eletricamente provoca o surgimento de uma força que passa a ser exercida em ambas as partes da dupla camada elétrica (a camada de *Stern* e a camada difusa).

A superfície carregada (inclusive os materiais a ela ligados) tende a se mover numa direção apropriada, enquanto que os íons na parte móvel da dupla camada tendem a migrar na direção oposta, arrastando consigo o solvente e criando um fluxo de solvente. Reciprocamente, é criado um campo elétrico se a superfície carregada e a parte difusa da dupla camada forem movimentadas uma em relação à outra¹⁸. Esta fenomenologia caracteriza quatro fenômenos

eletrocinéticos, conhecidos há muito tempo, e identificados como: *eletroforese*, *eletrosmose*, *potencial de escoamento* e *potencial de sedimentação*.

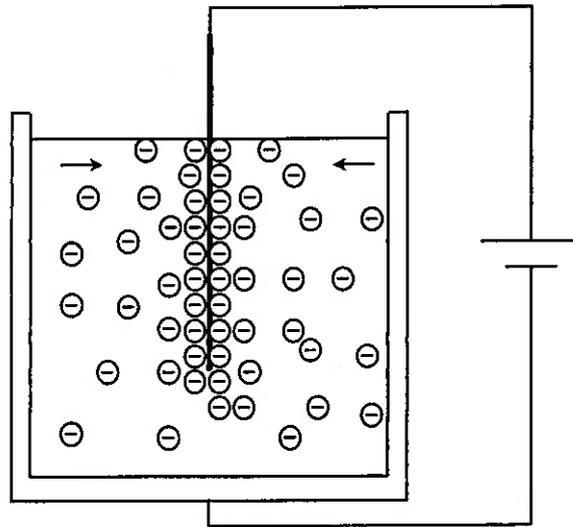


Figura 16. Representação esquemática do processo de deposição eletroforética⁽⁵²⁾.

A técnica de deposição eletroforética resulta da combinação de dois processos: a eletroforese e a deposição. A eletroforese é o movimento de partículas carregadas numa suspensão sob a influência de um campo elétrico externo. Historicamente, a sua descoberta é atribuída ao cientista indiano G. M. Bose, por volta de 1740, durante a realização de um experimento com um sifão capilar⁵³ (Fig. 17). Em 1807, o cientista russo Reuss divulgou a observação do movimento de partículas sólidas (argila) em água induzido por campo elétrico.

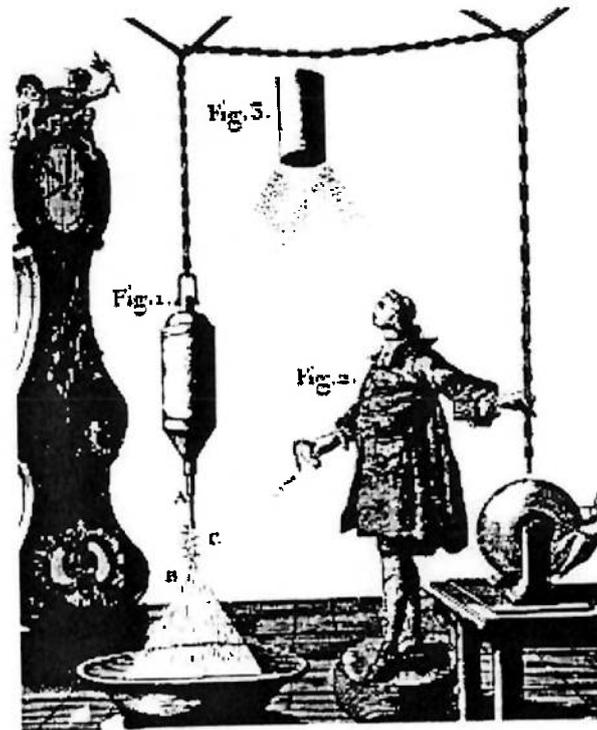


Figura 17. O experimento do sifão capilar realizado por G. M. Bose⁽⁵⁴⁾.

O termo eletroforese, portanto, é utilizado para designar fenômenos cinéticos os quais surgem da ação coulombiana direta de um campo elétrico sobre cargas não neutralizadas que constituem a matéria⁵⁴. De modo genérico, o processo pode ser descrito pela equação:

$$\vec{F} = Q\vec{E} \quad (\text{Eq. 29})$$

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

$$\vec{F} = \int_V \rho \vec{E} dV + \int_S \eta \vec{E} dS \quad (\text{Eq. 30})$$

quando se pensa numa região espacial. Em tais equações, F é a força produzida pelo campo elétrico E atuando igualmente na carga total Q de uma partícula ou

nas densidades de cargas 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 de um bocal fixado num contêiner metálico e que é aumentado através da aplicação de uma voltagem elevada no mesmo. Além disso, o fluxo anteriormente pequeno quebra-se num cone de spray. Foram identificados os seguintes aspectos:

- (a) o contêiner metálico, funcionando como um "emissor" injeta carga no líquido o qual é, então, puxado coulombicamente para o exterior do bocal; (nesta situação, o contêiner é considerado como o precursor da pistola utilizada na eletropintura moderna);
- (b) as gotas de líquido carregadas movem-se, então, na direção da bacia sob a 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 eq. (1) é apropriada;
- (c) a bacia funcionando como um "coletor", recebe as gotas e extrai a carga.

A deposição é o processo constituído pela coagulação das partículas em uma massa densa sob um substrato. Na técnica de EPD, a massa cerâmica que se encontra dispersa na suspensão é depositada sob um dos eletrodos. Acredita-se que a técnica de EPD, como um todo, tenha sido utilizada pela primeira vez em 1927 por Harsanyi para a deposição de ThO_2 e tungstênio em catodos de platina⁵⁴.

Dentre as principais técnicas de conformação de materiais cerâmicos utilizadas atualmente estão a prensagem (pressing), conformação por barbotina (slip casting), conformação em fita (tape casting), conformação plástica (plastic forming). Em toda técnica de conformação, para que se obtenha um produto final que possua propriedades uniformes e não apresente deformações é necessária uma compactação uniforme da matéria-prima, ou seja, o pó. Além disso, para se obter a uniformidade necessária, o pó requer tratamentos especiais ou uma série de processamentos anteriores à compactação propriamente dita, conhecidos

como etapas de pré-consolidação. Como a técnica de EPD utiliza uma suspensão cerâmica como veículo de transporte/suporte para a matéria-prima pode-se considerá-la como uma variante da conformação por barbotina. Genericamente, as etapas de pré-consolidação dentro desta última podem ser resumidas em:

- Preparação da suspensão (barbotina);
- Utilização de um aditivo (dispersante, plastificante, espumante, etc.);
- Controle do pH;
- Controle da viscosidade;
- Controle da quantidade de sólidos.

A preparação da suspensão é constituída basicamente pela escolha do solvente adequado para dispersar o pó cerâmico. A utilização de um aditivo é justificada pelo tipo de processo pelo qual a suspensão irá passar. Os tipos de aditivos mais utilizados são os dispersantes e os plastificantes. Os primeiros são utilizados com a finalidade de promover a estabilização da suspensão cerâmica (por via eletrostática, estérica ou ainda eletroestérica) e os outros visam fornecer à suspensão a plasticidade necessária para executar o processo de conformação. A utilização de tais aditivos, inevitavelmente, provoca a alteração de outros fatores, tais como o pH e a viscosidade da suspensão²¹. O controle destes fatores é importante para manter as características físico-químicas da suspensão que, por consequência, mantém as características de estabilização como pH e viscosidade.

Na técnica de EPD, a matéria-prima é conformada uniformemente desde que esteja dentro da região de atuação do campo elétrico, pois assim ela sofrerá a atuação da força elétrica originada pela diferença de potencial entre os dois eletrodos, segundo os princípios básicos de eletrostática representados pelas equações (29) e (30).

A técnica de EPD apresenta como principal vantagem sobre as demais técnicas de consolidação o fato da taxa de deposição do material ser aproximadamente independente do tamanho de partícula e da espessura da camada depositada. Deste modo, elevadas taxas de deposição e camadas espessas podem ser obtidas para partículas muito finas⁵⁵. Se pensarmos em partículas cada vez mais agregadas, ou seja, "grossas", a influência da força

gravitacional será proporcionalmente preponderante sobre as forças de origem coloidal, necessárias para a estabilização de tais particulados em suspensão. Assim como ocorre com a maioria dos processos baseados em suspensões, uma EPD pode resultar numa conformação altamente homogênea com elevada resistência mecânica e uma baixa rugosidade superficial se uma suspensão corretamente dispersa for utilizada. A homogeneidade é melhorada posteriormente na EPD porque a velocidade das partículas não é muito dependente do seu tamanho ou densidade intrínseca, e assim, deste modo, efeitos de segregação podem ser evitados durante a deposição⁵⁶.

Além disso, ainda não existem estudos conclusivos sobre a relação da natureza elétrica de um material com a sua deposição. A deposição de um material naturalmente condutor ou semicondutor sobre um eletrodo metálico será diferente da deposição de um material naturalmente isolante? A natureza de tal fenômeno também engloba outras variáveis como: a densidade de corrente no eletrodo, o material de que este último é feito, entre outros.

O pré-requisito essencial para uma deposição eletroforética bem sucedida é o carregamento elétrico das partículas sólidas que constituem a suspensão, tal que esta fique completamente dispersa. De acordo com a teoria DLVO, as partículas de um material cerâmico 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 (surfactantes) com características iônicas as quais provocam repulsão. O desenvolvimento destas cargas elétricas, automaticamente, leva à formação da dupla camada elétrica na superfície das partículas, que acaba sendo responsável pela sua estabilização e permitir a sua movimentação num campo elétrico.

Os pós de óxidos cerâmicos, quando dispersos em meios aquosos, possuem uma carga elétrica superficial fortemente dependente do pH, uma vez que a água é um meio solvente que possui elevada constante dielétrica, o que facilita o processo de dissociação de eletrólitos que podem ser ou não determinantes do potencial elétrico desenvolvido na superfície das partículas⁵⁷. Por este motivo é que se acredita que a estabilização eletrostática é mais fácil de ocorrer em tais meios. Em meios não-aquosos, que possuem constantes dielétricas menores, o grau de dissociação dos eletrólitos é igualmente menor,

resultando numa estabilização de baixa magnitude, ou até mesmo nula. Este baixo grau de dissociação de eletrólitos resulta numa baixa concentração iônica. Como consequência, o parâmetro de Debye-Huckel, κ , é baixo⁵⁸.

Usualmente é assumido que, para sistemas com tais forças iônicas, a pressão repulsiva será pequena, ou seja, com uma magnitude insuficiente para estabilizar as partículas. Por este motivo, é difícil produzir suspensões de óxidos cerâmicos uniformes e cineticamente estáveis em álcool anidro, como o etanol⁵⁹. A alternativa é a utilização de fenômenos estéricos para a estabilização de tais suspensões. Em algumas situações, determinados tipos de óxidos desenvolvem cargas elétricas, resultando numa estabilização eletrostática efetiva. Wang e colaboradores mostraram que a estabilização de tais óxidos em etanol envolve três etapas⁶⁰: (i) adsorção das moléculas de etanol, na forma não dissociada, nos sítios superficiais básicos das partículas do óxido; (ii) dissociação das moléculas adsorvidas de etanol através da transferência de íons hidrogênio para os sítios superficiais básicos; e (iii) dessorção de ânions $C_2H_5O^-$ para a solução, deixando as partículas carregadas positivamente.

Tal comportamento foi observado para suspensões de Al_2O_3 , ZrO_2 e La_2O_3 . Para o SiO_2 , a transferência de prótons dos sítios superficiais ácidos para o etanol, na segunda etapa, resulta em partículas carregadas negativamente. Esta série de trocas iônicas reflete, de maneira geral, a existência de reatividade entre os óxidos cerâmicos e o etanol, do mesmo modo que ocorre na água. No entanto, esta reatividade não pode ser estabelecida como sendo um mecanismo universal, pois dependerá, sobretudo, do estado em que se encontra a superfície do óxido, originada por uma série de processos durante a sua síntese. Ou seja, os processos pelos quais o pó passou durante a sua fabricação determinarão, antes de tudo, uma área superficial específica, um tamanho de partícula, uma densidade, uma concentração de sítios ativos, tipos de sítios ativos (ácidos, básicos e/ou anfóteros). Todos estes fatores, conjuntamente, controlam a maneira como o pó reage com o meio solvente e as substâncias que nele são adicionadas.

Lyklema divulgou que a água é pouco solúvel em solventes apolares e, que, portanto, tende a se adsorver nas interfaces partícula/solvente, conferindo assim às partículas um caráter mais básico⁶¹. A basicidade do solvente é aumentada

apenas ligeiramente. Remo⁶² encontrou que partículas negativas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em álcoois com cadeias moleculares pequenas tornam-se positivas com a adição de água, já que o $\text{Al}(\text{OH})_3$ nos mesmos solventes estava carregado positivamente e permaneceu assim após a adição da água.

O meio tradicional de suspensão no qual os pós cerâmicos são dispersos é a água. Entretanto, a deposição eletroforética feita em meios aquosos possui a desvantagem de apresentar eletrólise em baixos potenciais elétricos⁶³ (a partir de $\sim 2\text{V}$). A formação de hidrogênio gasoso no catodo impede a deposição de uma camada uniforme e aderente de material, 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 pela utilização 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.

2.5.1 – Mecanismos e cinética de deposição

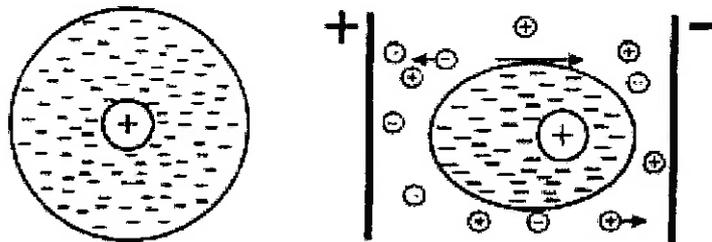
A primeira tentativa para explicar o fenômeno de EPD foi feita por Hamaker e Verwey, por volta de 1940⁶⁴. Eles propuseram que a deposição está baseada na acumulação das partículas no eletrodo. Eles divulgaram que uma EPD satisfatória necessitava de uma suspensão estável. Observaram que uma suspensão utilizada para a EPD, no 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 é mover as partículas em direção do eletrodo para que se acumulem. As partículas acumuladas próximas ao eletrodo se depositam devido à pressão exercida nelas por aquelas nas 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 se devia à curva de energia potencial da suspensão ser sempre positiva. Alguns outros

pesquisadores propuseram uma explicação alternativa: uma suspensão com potencial zeta baixo forma um depósito viscoso porque tal suspensão não está estável; isto é, ela forma aglomerados, os quais, sob um campo elétrico contínuo, se movem em direção ao eletrodo depositante e formam um depósito de baixa densidade e com baixa resistência. Este depósito se comporta semelhante a um fluido viscoso.

Koelmans e Overbeek estudaram o comportamento da EPD de suspensões em meios orgânicos polares⁶⁵. Eles propuseram um mecanismo eletroquímico de formação do depósito. A base do seu mecanismo é a teoria DLVO, através de um aumento da concentração de eletrólitos que induz a coagulação do sistema. Eles divulgaram que o mecanismo de Hamaker e Verwey considerou exclusivamente a coagulação das partículas no eletrodo e ignorou o transporte paralelo de íons. Como resultado, eles também ignoraram o concomitante aumento da concentração iônica e da reação de eletrodo no eletrodo depositante. Eles calcularam a concentração de eletrólitos no eletrodo depositante e mostraram que é comparável com aquela requerida para coagular o pó e formar um depósito. Deste modo, eles propuseram que o depósito se formava devido à floculação de partículas através do aumento da concentração de eletrólitos e do potencial zeta reduzido resultante próximo ao eletrodo.

A literatura identifica outros mecanismos. Grillon e colaboradores sugeriram que as partículas sofrem uma neutralização de carga na medida em que entram em contato com o eletrodo depositante ou o depósito torna-se estático⁶⁶. Shimbo e colaboradores propuseram que processos secundários produzem hidróxidos que se adsorvem nas partículas e polimerizam, mantendo-as coesas no depósito⁶⁷. Mais tarde, Sluzky e Hesse apoiaram este mecanismo⁶⁸. Mizuguchi e colaboradores sugeriram a neutralização combinada de partículas e o mecanismo de polimerização de Shimbo⁶⁹. Eles imaginaram a descarga de partículas no eletrodo, trazendo-as o mais próximo umas das outras tal que cadeias de nitrocelulose presentes nas superfícies das partículas da suspensão poderiam formar “pontes” e provocar a deposição.

Distorção da liosfera pela EPD



Afinamento local da liosfera



Coagulação

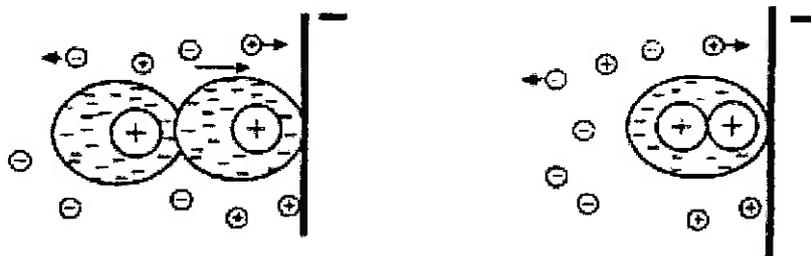


Figura 18. Esquematização do mecanismo de deposição através da distorção e do afinamento da liosfera⁽⁵²⁾.

Até então, era imaginado que as partículas simplesmente se descarregavam para dar origem à passagem de corrente e as agora partículas neutras coagulassem. Para investigar se a passagem de corrente durante a EPD era devido à descarga de partículas, Sarkar e Nicholson⁷⁰ realizaram um experimento com uma membrana de diálise numa suspensão de Al_2O_3 em etanol. Eles separaram o catodo de deposição com uma membrana de diálise permeável

somente aos íons. Eles observaram um depósito denso na superfície da membrana e a passagem de corrente no sistema através de descarga iônica. Deste modo, a maior parte da carga num processo de EPD é carregada pelos íons do sistema e a passagem de corrente é o resultado da sua descarga.

Esta observação descarta as reações partícula/eletrodo como sendo o principal processo de formação do depósito. Sarkar e Nicholson sugeriram ainda que durante a eletroforese das partículas, o campo elétrico aplicado e a força de cisalhamento entre o conjunto da dupla camada ao redor de uma partícula e o fluido distorcem a dupla camada, deixando-a mais fina na frente da partícula e mais larga atrás (Fig. 18). A consequência direta é que o potencial zeta (ζ) acaba variando ao redor da partícula.

Sarkar e Nicholson especularam que os cátions numa suspensão de Al_2O_3 , os quais movem-se com as partículas de Al_2O_3 carregadas positivamente em direção ao catodo, encontram-se em excesso e tendem a reagir quimicamente com os contra-íons da “cauda” estendida da dupla camada, reduzindo assim a sua espessura e facilitando a coagulação das partículas. Tal hipótese parte da idéia de um sistema partícula de óxido carregada positivamente/liosfera, $[(M-OH_2)^+-X^-]$. Entenda-se por *liosfera* o sistema constituído pela partícula e a camada de íons que a circunda. O ânion X^- provém de uma reação de dissociação, tal como $YX \rightleftharpoons Y^+ + X^-$ (onde Y^+ pode ser H^+ ou qualquer outro cátion, e X^- pode ser OH^- ou qualquer outro ânion), que possui uma constante de equilíbrio (K) para uma dada temperatura. A concentração de Y , $[Y^+]$, aumenta distintamente na região adjacente ao catodo; portanto, para manter K , $[YX]$ deve aumentar e/ou $[X^-]$ diminuir. Este último constitui a dupla camada de partículas. O íon X^- próximo à superfície da partícula encontra-se fortemente ligado a ela. Longe da superfície, os íons na dupla camada encontram-se mantidos ligados com uma força muito menos intensa. Esta análise assume que o último reage com os cátions acompanhantes. A combinação de X^- com Y^+ aumenta $[YX]$ e diminui $[X^-]$ e $[Y^+]$ simultaneamente. O composto YX produzido se difunde pelo gradiente de concentração iônica para o volume da suspensão, longe do depósito, e, deste modo, K permanece constante.

Como resultado desta reação química, a dupla camada ao redor da cauda das partículas afina-se tal que a próxima partícula que chega pode aproximar-se o

suficiente tal que as forças atrativas de London-van der Waals dominam e a coagulação/deposição ocorre. A figura 18 apresenta a esquematização deste processo.

No entanto, segundo Debnath De, Sarkar e Nicholson não apresentaram dados convincentes para apoiar tal mecanismo de coagulação de partículas⁷¹. Como os cátions carregam a maior parte da corrente para o catodo, a sua concentração na vizinhança do catodo deve diminuir devido à descarga. Esta situação é contra o mecanismo de Sarkar e Nicholson, e assim, o processo real de coagulação deve incluir uma diminuição da concentração de co-íons como uma função da posição e do tempo numa célula de EPD.

Assim, surge um novo modelo desenvolvido para a deposição durante o processo eletroforético. Ele sugere que os íons que se movem com as partículas carregadas em 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 através de isotermas de equilíbrio químico e de adsorção superficial. O modelo se ajusta satisfatoriamente aos dados experimentais para partículas de Al_2O_3 em etanol quando é assumida a isoterma de adsorção superficial de Freundlich. Os cálculos prevêm o gradiente de concentração de co-íons como uma função da posição dos mesmos dentro da suspensão, e o tempo de deposição e a sua função no processo de coagulação durante a EPD.

Diante de tal proposição, o mecanismo especulado por Sarkar e Nicholson que estabelece que o excesso de H^+ reage quimicamente com os contra-íons na dupla camada deformada, reduzindo assim a sua espessura e facilitando a coagulação das partículas, passa a ser considerado duvidoso. A concentração de H^+ diminui rumo ao catodo devido à depleção contínua (descarga) do H^+ na reação catódica de uma célula de EPD.

A figura 19 delinea as prováveis etapas envolvidas na coagulação e deposição de partículas durante o processo de EPD.

No volume da suspensão, denotado por A, o pH está por volta de 4 e as partículas de Al_2O_3 possuem um potencial zeta de 80 mV. Como resultado, as partículas de Al_2O_3 estão bem dispersas devido à estabilização iônica (diga-se eletrostática) e a barreira de energia para a coagulação é máxima. As duplas

camadas distorcidas ao redor das partículas de Al_2O_3 devem-se à ação de cisalhamento do fluido devido ao movimento eletroforético das mesmas. Na medida em que as partículas se movem da sua posição de equilíbrio no volume da suspensão em direção ao catodo onde o H^+ é descarregado e depletado sob a ação do campo elétrico imposto, elas percorrem uma região (aproximadamente 500 vezes o diâmetro da partícula e denotada por B) da suspensão com aumento de pH. Durante a migração das partículas de Al_2O_3 através da região de aumento de pH (região B), a sua densidade de carga superficial, e por conseqüência, o potencial zeta e a barreira de energia para a coagulação das partículas, diminuem. Próximo ao catodo (denotado por C), o pH da suspensão se aproxima de 7,15 (equivalente ao ponto isoelétrico das partículas de Al_2O_3). Como resultado, o potencial zeta e a barreira de energia contra a coagulação das partículas são reduzidos próximo ao catodo, facilitando a coagulação e a deposição.

Este envolvimento da concentração dos co-íons (H^+) no potencial zeta das partículas em função da posição dentro da suspensão e do tempo de deposição é único ao processo de conformação cerâmica por EPD.

Em termos cinéticos, a taxa na qual um depósito se forma durante a EPD é muito importante se quisermos controlar a espessura da camada depositada⁷². A taxa também é importante para o controle do perfil composicional dos materiais funcionalmente graduados⁷³ (FGM). Esta nova classe de materiais compósitos é constituída por camadas de diferentes materiais, com características distintas uns dos outros. No entanto, a sua junção objetiva explorar as propriedades individuais de cada componente. Pela técnica de EPD é possível obter materiais cerâmicos cujas superfícies são extremamente lisas, com perfil de rugosidade superficial muito baixo. Por este motivo, tal técnica é utilizada para promover a deposição multicamada desses materiais.

Um processo de EPD, embora seja uma *eletrodeposição*, segue leis diferentes daquelas que governam uma galvanização, ou seja, é um processo não-faradaico⁷⁴. Numa primeira aproximação, se considerarmos dS uma área infinitesimal do eletrodo de deposição no qual dw massa de partículas são depositadas num tempo dt , então:

$$\int dw = \iint f u dS C(t) dt = f u \iint dS C(t) dt \quad (\text{Eq. 31})$$

onde u é a velocidade média das partículas, $C(t)$ a concentração das partículas em suspensão e f o fator de eficiência ($f \leq 1$; isto é, se todas as partículas alcançando o eletrodo tomam parte na formação do depósito, então $f = 1$).

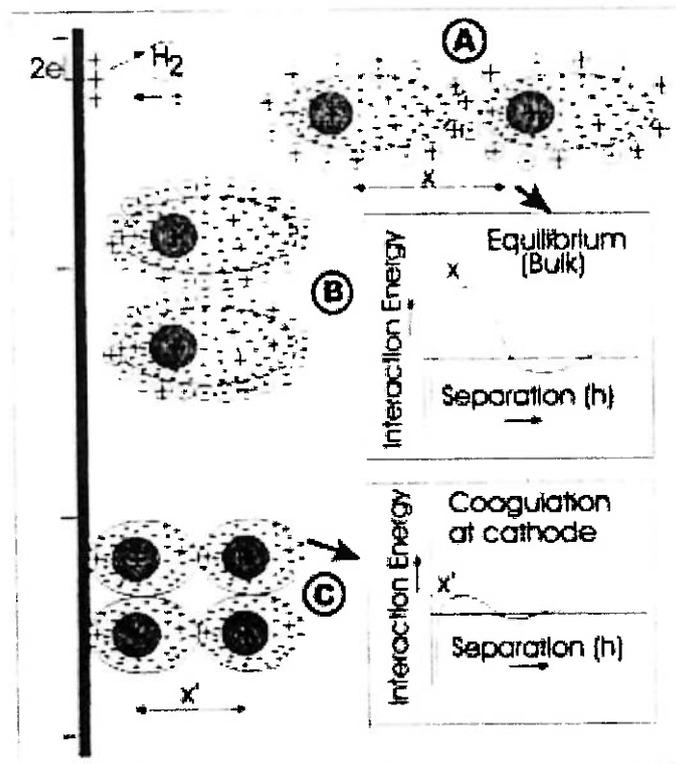


Figura 19. Mecanismo proposto para a coagulação das partículas durante um processo de EPD⁽⁵²⁾.

É esperado que uma suspensão coloidalmente estável, ou seja, partículas com elevado potencial zeta, possuam $f \approx 1$. A eq. 31 é válida para uma condição de estado estacionário dentro de um determinado intervalo de voltagem, sendo o limite inferior maior do que ou igual à voltagem mínima requerida para a

deposição e o limite superior é a voltagem 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 qualquer outro processo, isto é, a única alteração na concentração é devido a EPD, então uma condição de balanço de massa pode ser imposta. Isto 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 a massa inicial do pó em suspensão e V o volume da mesma. Quando estas condições de contorno são utilizadas, a solução da eq. 31 se torna:

$$w(t) = w_0 (1 - e^{-kT}) \quad (\text{Eq. 32})$$

$$\frac{dw}{dt} = w_0 K e^{-kT} \quad (\text{Eq. 33})$$

onde K é o parâmetro "cinético", ou seja, $K = Sfu/V$ e $S (= \int dS)$ a área depositada.

Tais considerações, antes de tudo, dependem das condições em que é feita a deposição. Numa EPD feita com *voltagem constante*, o potencial entre os eletrodos é mantido constante, mas, como a deposição necessita mais de um gradiente excessivo de potencial do que de eletroforese, então, com o aumento da deposição de material (e por conseqüência, aumento da resistência elétrica), o potencial induzindo eletroforese (E , queda de tensão/cm na suspensão) diminui e, portanto, o movimento das partículas diminui. A deposição destas também se torna nula se o gradiente de E for muito pequeno. Por um lado, poderia ser feita uma EPD num tempo extremamente curto, de modo a eliminar tais efeitos.

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

Em 1940, Hamaker⁷⁵, durante um estudo dos fenômenos do processo de EPD, observou que a massa depositada ou o depósito da EPD variava linearmente com a quantidade de carga elétrica (corrente) utilizada. Ele também observou que, em alguns casos, a queda de tensão sobre o depósito é muito alta, e, como resultado, a corrente diminui com o tempo para uma deposição em

voltagem constante. Mesmo assim, o depósito é diretamente proporcional à corrente que passa. A representação da lei de Hamaker tem mudado ao longo dos anos, mas ela estabelece principalmente que a massa depositada Y (em kg) é proporcional à concentração da suspensão c (kg/m^3), à área superficial do eletrodo S (m^2), e à intensidade do campo elétrico local E (V/m) integrada ao longo do tempo t (s). A constante de proporcionalidade é igual à mobilidade eletroforética μ ($\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) da partícula quando cada partícula que alcança o eletrodo é depositada:

$$Y = \int_{t_1}^{t_2} \mu E S c dt \quad (\text{Eq. 34})$$

Devido ao fato da velocidade das partículas depender da intensidade de campo elétrico local, a qual muitas vezes diminui com um aumento na espessura do corpo depositado, as heterogeneidades presentes na camada depositada podem ser diminuídas. Um processo de EPD necessita de tempos de processamento extremamente curtos: uma redução de um fator de 100 pode ser acompanhada quando a EPD é comparada com outros processos que se utilizam de suspensões, como a conformação por barbotina⁷⁶. O fator de eficiência f , incluído muitas vezes para levar em conta a possibilidade de que nem todas as partículas que migram para o eletrodo formam um depósito, foi omitido da eq. 31. Tal equação também pode ser integrada implicitamente, assumindo que μ , E , c , e S permaneçam constantes a tempo de se chegar numa expressão explícita para a conformação do corpo:

$$Y = \mu E S c t \quad (\text{Eq. 35})$$

Estas relações são válidas para uma situação em que ocorra uma geometria planar de deposição.

Avgustinik⁷⁷ e seus colaboradores testaram diversos elementos da lei de Hamaker para uma deposição eletroforética num eletrodo cilíndrico com comprimento l e raio a e um contraeletrodo de raio b ($b > a$) colocado

coaxialmente para chegar numa equação explícita de Y . O campo elétrico E foi transformado na distância dos eletrodos e na diferença de voltagem V , enquanto que μ foi representado em termos da permissividade ε (igual a $\varepsilon_r \varepsilon_0$, C/(V.m)), o potencial zeta ζ (volts), e a viscosidade η (Pa.s) também são considerados, tal que:

$$Y = \frac{lV\zeta\varepsilon ct}{3\ln(a/b)\eta} \quad (\text{Eq. 36})$$

Avgustinik assumiu implicitamente que os parâmetros ζ , ε , c , e E na interface corpo depositado-suspensão permanecem constantes no tempo. Se V for assumido positivo, ζ deve ser negativo para que se obtenha um Y positivo.

Num dos modelamentos mais recentes⁷⁶, a taxa de formação de um corpo durante a EPD é descrita por uma combinação de três elementos: a teoria de Kynch para o movimento da interface corpo depositado-suspensão, a equação da continuidade para a fase contínua da suspensão, e expressões para a velocidade das partículas em suspensão. Tal modelamento se baseia nas teorias de Hamaker e de Avgustinik e mostra que, em ambas as teorias, há a perda de um fator (que tende a 1 quando se trata apenas de suspensões diluídas). Após a incorporação deste fator, é possível entender melhor o aumento "mais do que linear" da formação de um corpo por EPD com o aumento da concentração da suspensão, como reportado por vários autores, o qual está relacionado com a conservação de massa.

Algumas analogias com tal comportamento puderam ser observadas recentemente durante a deposição eletroforética de capilares de SnO₂ a partir de suspensões aquosas⁷⁸.

2.6 A sinterização

A partir de uma ampla perspectiva, a grande maioria dos materiais cerâmicos é multifásica, e muitos deles são densificados com o auxílio de uma pequena quantidade de fase líquida ou através da aplicação de pressão⁷⁹. Apesar de tudo, para muitas aplicações, os materiais cerâmicos policristalinos unifásicos

são essenciais. A obtenção de tais materiais passa por uma etapa de processamento que visa produzir microestruturas com alta densidade, ou seja, que apresentem uma porosidade mínima ou praticamente nula, tal que as suas propriedades intrínsecas possam ser aproveitadas na sua totalidade⁸⁰. Algumas das propriedades que este material, em tal condição, pode adquirir são:

- Resistência mecânica;
- Translucidez;
- Condutividade térmica e/ou elétrica;
- Permeabilidade gasosa, resistência ao desgaste, etc.

Esta etapa, conhecida como *sinterização*, se refere ao processo de queima e consolidação de um corpo conformado a partir de um pó, durante o qual ocorre a eliminação dos poros existentes entre as partículas iniciais acompanhado de uma retração do corpo, combinado com um crescimento conjunto e uma intensa união entre as partículas adjacentes⁸¹. A sinterização é a etapa mais importante durante o processamento térmico de um pó porque é neste estágio em que ele é exposto à máxima temperatura. Muitas das propriedades elétricas, magnéticas, ópticas, e mecânicas resultantes são determinadas pelas complexas alterações físico-químicas decorrentes desta reestruturação do material⁸².

O processamento do pó anterior à etapa de sinterização pode determinar o sucesso de tal transformação. Simultaneamente, uma análise crítica do processo de sinterização e dos produtos sinterizados pode levar a uma útil inferência a respeito da maneira pela qual o processamento pré-queima deve ser modificado para se obter produtos satisfatórios. De modo geral, a cinética de sinterização dos materiais cerâmicos é afetada pelas características dos pós iniciais e pelas microestruturas dos compactos a verde. Reações químicas, entre diferentes constituintes num compacto e entre a atmosfera de sinterização e o material, ocorrem simultaneamente com o processo⁸³. As alterações físicas e químicas durante a sinterização também exercem importantes influências na densidade e microestruturas resultantes.

Por outro lado, a sinterização pode ser vista como um processo termodinâmico de não-equilíbrio, no qual um sistema de partículas (agregado de pó ou compactado) adquire uma estrutura sólida coerente através da redução da sua área superficial específica, o que resulta na formação de contornos de grãos

e crescimento de “pescoços” entre as partículas, levando normalmente o sistema à densificação e contração volumétrica⁸⁴. A formação dos contornos de grãos e o crescimento dos pescoços interpartículas ocorrem através de mecanismos de transporte de matéria; normalmente processos difusionais atômicos ativados termicamente que preenchem a região de contato interpartículas (poros) até cessar o processo.

Tal processo tem sido utilizado numa ampla variedade de materiais tais como metais (na chamada Metalurgia do pó), vidros, cerâmicas de alto desempenho, etc. Mais do que um processo, a sinterização se constitui num problema científico exemplar, cuja completa descrição ainda é motivo para incessantes pesquisas e debates, além do que tem permitido o aumento do conhecimento humano a respeito do processamento cerâmico.

No final da década de 50, pesquisadores da General Electric Company procurando um material adequado para o confinamento do plasma corrosivo em lâmpadas de vapor de sódio sob alta pressão desenvolveram a primeira cerâmica policristalina unifásica que pode ser sinterizada até à completa densidade – uma alumina policristalina (fase coríndon) que atende pela denominação de LucaloxTM (para transLUCent Aluminum Oxide – óxido de alumínio translúcido). A chave para o seu desenvolvimento foi a descoberta feita por Robert L. Coble de que a magnésia (MgO) era um aditivo crítico que permitiu a alumina ser sinterizada até a densidade teórica. Pierre e Gatti, na General Electric, desenvolveram um processo de queima que resultou num material translúcido, mas ele não ficou conhecido até o trabalho de Coble⁸⁵ mostrar que a magnésia, acidentalmente fornecida pelos refratários do forno, era o responsável por tal efeito!

Na sinterização, a interação entre os fatores geométricos e termodinâmicos é simultânea e conseqüente durante o decorrer de todo o processo, porém, com um grau de complexidade que não permitiu ainda a elaboração de uma teoria definitiva e consistente do fenômeno, apesar do seu conhecimento tecnológico datar de tempos remotos da nossa civilização. O objetivo básico da elaboração de um modelo teórico é descrever as relações fundamentais entre os mecanismos de transporte de matéria durante o processo e os parâmetros de sinterização mais importantes tais como temperatura (T) e tempo (t) de sinterização, forma

geométrica, tamanho e distribuição de tamanho de partículas, superfície específica, densidade inicial.

Os modelos teóricos conhecidos hoje são fenomenológicos e/ou empíricos e datam das décadas de 40 e 50, onde basicamente a descrição da cinética de sinterização pode ser dividida em três categorias:

- a) Descrição fenomenológica;
- b) Descrição topológica;
- c) Descrição termodinâmica

Os trabalhos fundamentais desenvolvidos por G. C. Kuczynsky e R. L. Coble situam-se na categoria (a), onde são consideradas fundamentalmente as relações quantitativas entre volume e porosidade durante o processo de sinterização. A descrição topológica (b) considera as variações geométricas da micro-estrutura no processo, não tendo, porém desenvolvido ainda uma estrutura teórica consistente. A descrição termodinâmica⁸⁶ (c) considera o modelo atomístico da matéria e tem dado considerável avanço no entendimento do fenômeno da sinterização.

Para que a sinterização possa ocorrer, é necessário um mecanismo para o transporte de material, além de uma fonte de energia para ativar e, principalmente, sustentar este transporte. Os mecanismos primários para o transporte são a difusão e o fluxo viscoso. O calor é a fonte primária de energia, em conjunção com os gradientes energéticos provocados pelo contato partícula-partícula e tensão superficial⁸⁷. A sinterização isenta de pressão, pode ser tanto em estado líquido quanto em estado sólido onde apenas a(s) fase(s) sólida(s) estão presentes no sistema durante a densificação. De acordo com Coble⁸⁵, a sinterização em estado sólido pode ser dividida em três estágios.

O estágio inicial envolve o rearranjo das partículas e a formação inicial do pescoço no ponto de contato entre cada partícula. Este rearranjo consiste de um movimento lento ou rotação das partículas primárias adjacentes no intuito de aumentar o número de pontos de contato. A união das partículas ocorre nos pontos de contato onde o transporte de material pode ocorrer e onde a energia de superfície é maior⁸¹. Neste estágio, a retração, a densificação, e a eliminação dos poros ocorrem numa taxa determinada pelo tamanho inicial das partículas, pelo

valor da energia de superfície e pela viscosidade do material. Na medida em que as partículas começam a coalescer, o pescoço possui um raio de curvatura que permanece pequeno comparado com a curvatura da superfície das partículas, resultando numa pressão negativa que provoca o fluxo viscoso do material rumo à região interpartículas.

É importante ressaltar que existe uma variedade de caminhos competindo pelo transporte de material para a área do pescoço no estágio inicial. Alguns destes levam à *densificação*, a qual se refere ao processo de retração e requer que os centros das partículas se aproximem uns dos outros. Outros mecanismos de transporte levam ao *coalescimento*, que é um tipo de crescimento do pescoço desenvolvido entre as partículas levando à redução da área superficial específica sem ocorrer retração. A densificação, geralmente, é desejada, sendo então uma questão de promover os mecanismos que levam à retração sobre aqueles que não o fazem.

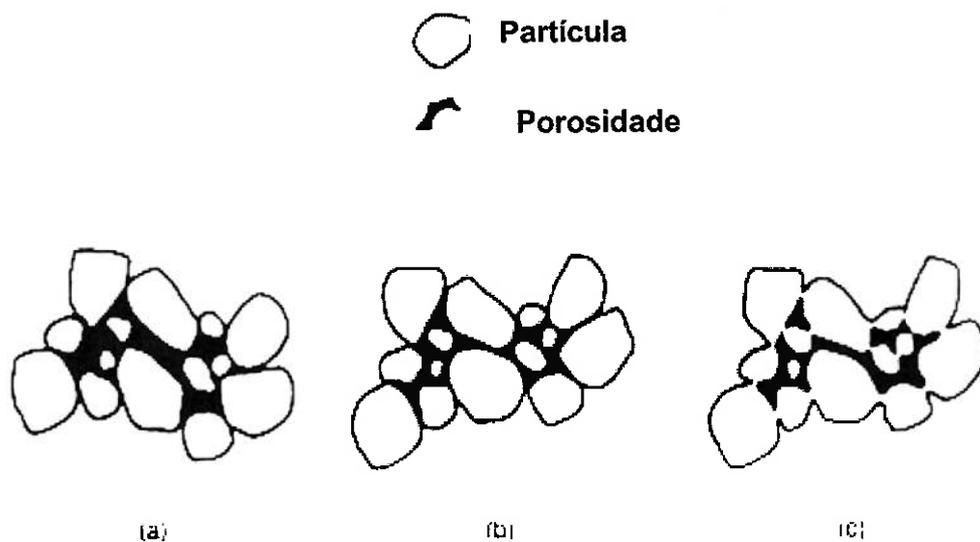


Figura 20. Um exemplo das alterações que ocorrem durante o estágio inicial da sinterização: (a) partículas no seu estado inicial, (b) rearranjo e (c) formação do pescoço⁽⁸¹⁾.

O segundo estágio de sinterização é referido como *intermediário*. Um modelo simples das alterações físicas que ocorrem durante esta etapa encontra-se ilustrado na figura 21.

O segundo estágio de sinterização ou intermediário inicia-se quando começa o crescimento de grão. Neste estágio, a dimensão dos pescoços entre as partículas aumenta. A porosidade diminui e os centros das partículas originais

movem-se juntamente. Isto resulta numa retração equivalente à quantidade de porosidade diminuída. Os contornos de grão formam-se intensamente e se “movem” de tal maneira que uma partícula (agora chamada de grão) inicia o crescimento enquanto que o grão adjacente é consumido, caso ele seja menor, através de mecanismos de transferência de massa. Isto permite alterações na geometria da microestrutura que são necessárias para acomodar o futuro crescimento do pescoço e a remoção de porosidade. Os poros ainda permanecem conectados uns aos outros, formando uma rede porosa, ou seja, os canais porosos existem enquanto que os contornos de grão ainda permanecem isolados.

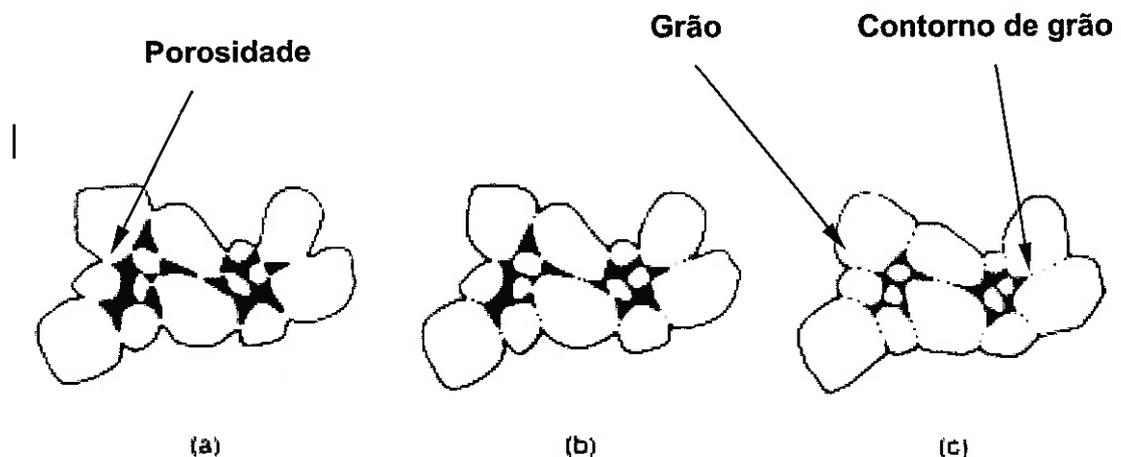


Figura 21. Alterações que ocorrem durante o segundo estágio de sinterização: (a) crescimento do pescoço e retração volumétrica, (b) prolongação dos contornos de grão e (c) crescimento contínuo do pescoço e da prolongação do contorno de grão, retração volumétrica e crescimento de grão⁽⁸¹⁾.

A sinterização no estágio intermediário continua na medida em que os canais de poros são interconectados e termina quando os mesmos tornam-se isolados. A maior parte do processo de retração durante a sinterização ocorre durante esta etapa, ou seja, a maior parte da densificação e das alterações microestruturais.

O terceiro estágio de sinterização é referido como a sinterização *final*⁸⁸. Ele envolve a remoção final da porosidade por intermédio da difusão de vacâncias ao

longo dos contornos de grão. Logo, os poros devem permanecer próximos aos contornos de grão. A remoção dos poros e a difusão de vacâncias são auxiliadas pelo movimento dos contornos de grão e pelo controle do crescimento dos grãos. Entretanto, se o crescimento dos grãos é muito rápido, os contornos de grão podem se mover mais rápido do que os poros e deixa-los isolados dentro de um grão. Na medida em que o grão continua a crescer, o poro torna-se mais separado do contorno de grão e possui uma chance mínima de ser eliminado. Portanto, o crescimento do grão deve ser controlado para se obter a remoção máxima da porosidade.

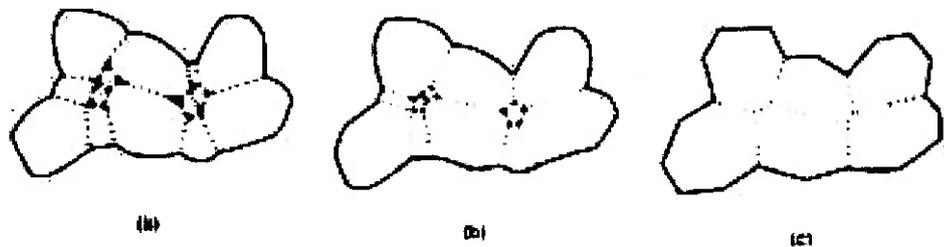


Figura 22. Alterações que ocorrem durante o estágio final da sinterização: (a) crescimento de grão com fase porosa descontínua, (b) crescimento de grão com redução da porosidade e, (c) crescimento de grão com eliminação da porosidade⁽⁸¹⁾.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas

Os materiais utilizados na preparação das dispersões cerâmicas deste projeto foram o óxido de zircônio com pureza superior a 99% (dados do fabricante), proveniente da Usina Piloto de produção experimental de óxido de

zircônio do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares); e o óxido de magnésio (MgO), com pureza aproximada de 98%, proveniente do fabricante Sinth.

O óxido de zircônio, proveniente da Usina Piloto do IPEN, foi escolhido tanto pelo aspecto prático como pelo econômico. As instalações da usina localizam-se dentro do campus da Universidade de São Paulo. Além disso, é um produto desenvolvido inteiramente com tecnologia nacional a preço acessível. O óxido de magnésio, proveniente da Sinth, foi escolhido devido à sua ampla comercialização no mercado o que o torna um produto economicamente atraente.

Os solventes utilizados na preparação das dispersões cerâmicas deste projeto foram o álcool etílico (ou etanol – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, também é denotado por EtOH) absoluto, com grau de pureza 99,5%, proveniente do fabricante Sinth; e água bidestilada /deionizada. Para as suspensões em álcool etílico foi utilizado o copolímero ácido acrílico/acrilato LP 10466/12B da Rohm GmbH.

3.2 Avaliação das propriedades eletrocinéticas

Quando um campo elétrico alternado é aplicado a uma suspensão coloidal as partículas irão se mover devido à carga elétrica superficial que possuem. A diferença de densidade entre as partículas e o líquido, faz com que o movimento oscilatório das partículas transfira o seu momento para o líquido e provoca o desenvolvimento de uma onda acústica. Este efeito foi denominado de *Amplitude Sônica Eletrocinética* ou ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude)⁸⁹. A ESA é a amplitude da pressão gerada por um colóide por unidade de intensidade de campo elétrico e possui unidades SI de Pa / V.m. A ESA é proporcional à mobilidade eletroforética, que é representada em termos de velocidade normalizada pela intensidade do campo elétrico aplicado.

Os fatores que interligam os fenômenos eletrocinéticos são todos aqueles que envolvem um movimento relativo entre o líquido e a partícula carregada/superfície sólida, sendo que o potencial termodinâmico é o potencial zeta das partículas sólidas. Logo, os fenômenos eletroacústicos são

representativos das interações físico-químicas que ocorrem na interface partícula-líquido.

As medidas eletroacústicas oferecem vantagens distintas sobre as técnicas convencionais tais como a microeletroforese⁸⁹. Tais medidas podem ser feitas em sistemas dispersos ao longo de um amplo intervalo de concentrações, desde que a suspensão permaneça fluida e não se torne um gel. O limite inferior de concentração é determinado pela intensidade do sinal ESA. O intervalo de medida mais comum vai de 1 a 20% em volume, muito além do intervalo possível com a microeletroforese⁸⁹. As medidas podem ser feitas em sistemas com um amplo intervalo de tamanhos de partícula; desde tamanhos moleculares até por volta de 100 μm . Outra vantagem é que as medidas eletroacústicas podem ser feitas em sistemas sob fluxo ou agitação. O movimento das partículas não interfere a medida de alta frequência. O movimento induzido por convecção térmica também não interfere com a medida e qualquer efeito devido à sedimentação das partículas pode ser evitado mantendo a suspensão sob agitação. Além disso, como os efeitos eletroacústicos são virtualmente instantâneos, as medidas tornam-se rápidas.

Estes são os princípios de funcionamento do sistema de medidas eletrocinéticas ESA-8000, do fabricante Matec Applied Sciences, utilizado neste trabalho. Ele é composto por uma unidade de geração de RF (radiofrequência), uma célula de medição (que contém um sensor eletroacústico e um térmico, eletrodos de pH e de condutividade) com uma jaqueta de água para controle de temperatura, uma bureta automática (para realizar a injeção de líquidos) e uma unidade de interface para computador. Na célula de medição, encontra-se também um recipiente de teflon contendo o volume de amostra para a realização das medidas. O sistema ESA-8000 utiliza uma versão aperfeiçoada da teoria CVP, conhecida como *teoria de O'Brien*⁹⁰ para efeitos eletroacústicos numa suspensão diluída de partículas aproximadamente esféricas, para o cálculo do potencial zeta a partir do efeito ESA. O cálculo é válido para as seguintes condições:

- i) A suspensão é moderadamente diluída (~10% em volume de sólidos);

- ii) A dupla camada elétrica é fina em relação ao raio da partícula ($\kappa a \gg 50$);
- iii) A distribuição do tamanho de partícula não deve ser larga (desvios padrões menores do que 20% do tamanho médio).

A fórmula de O'Brien relacionando a alta frequência ou "mobilidade dinâmica" ao potencial zeta da partícula é:

$$\mu_d(\omega) = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta}(1+f)G(\alpha) \quad (\text{Eq. 37})$$

onde o termo $G(\alpha)$ corrige os efeitos de inércia da partícula no campo alternante, os quais provocam a redução na amplitude da velocidade durante a sua movimentação para um dado potencial zeta. O fator f é assumido como sendo igual a 0,5 para a maioria dos casos nas medidas de ESA (onde a frequência é igual a 1 MHz) onde a força iônica do meio é de pelo menos 10^{-3} mols / L e um potencial zeta menor do que 75 mV. No tratamento realizado por O'Brien, $G(\alpha)$ é expresso como sendo uma quantidade complexa ligada a um fator inercial, ou seja, ao tamanho das partículas. Na conversão das magnitudes de ESA para potencial zeta, o software do equipamento simplesmente calcula a magnitude de $G(\alpha)$. As respectivas expressões para $G(\alpha)$ e α são:

$$G(\alpha) = \left[1 - \frac{i\alpha \left(\frac{3+2\Delta\rho}{\rho} \right)}{9 \left(1 + (1-i)\sqrt{\frac{\alpha}{2}} \right)} \right]^{-1} \quad (\text{Eq. 38})$$

onde $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre as partículas e o líquido. E

$$\alpha = \frac{\omega a^2}{\nu} = \frac{\omega a^2 \rho}{\eta} \quad (\text{Eq. 39})$$

onde ω é a frequência angular, a é raio da partícula e η a viscosidade do líquido.

A partir destas relações, a mobilidade dinâmica pode ser reescrita como:

$$\mu_d(\omega) = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} G(\alpha) \quad (\text{Eq. 40})$$

A conversão da amplitude ESA em mobilidade dinâmica ocorre através da relação:

$$\mu_d = \frac{ESA}{\phi \Delta \rho c} \quad (\text{Eq. 41})$$

E a equação resultante para a conversão da amplitude ESA em potencial zeta torna-se:

$$\zeta = \frac{\mu_d \eta}{\varepsilon} G(\alpha)^{-1} = \frac{ESA \eta}{\varepsilon \phi \Delta \rho c} G(\alpha)^{-1} \quad (\text{Eq. 42})$$

3.3 Medidas de pH em etanol

As medidas de pH são extremamente importantes por serem métodos diretos de analisar as transformações químicas que ocorrem num meio. O pH representa uma escala de acidez em meios aquosos ao qual a atividade do íon hidrogênio está relacionada⁹¹. As definições de pH podem ser estendidas para os meios não-aquosos através de funções de transferência⁹², as quais desempenham o papel de fatores de conversão entre as escalas de atividade em meios aquosos e não-aquosos. Várias são as discussões que têm sido feitas a respeito das medidas de pH em suspensões em etanol⁶⁰. Sarkar e Nickolson⁵² propõem uma correção para as medidas de pH realizadas em etanol levando em conta a atividade do íon H^+ , ou seja a_H , e o potencial de junção líquida, ΔE_j . Os

medidores de pH comuns determinam os então chamados “valores operacionais de pH”⁶⁰. Em qualquer meio, o pH operacional difere do pa_H através do potencial de junção líquida residual. Este representa a diferença de potencial gerada quando duas soluções com diferentes concentrações de eletrólitos que são colocadas em contato durante a padronização da medida de pH. A relação entre o pH medido e o pa_H é dada por:

$$pa_H = pH - \frac{\Delta E_j}{0,05916} \quad (\text{Eq 43})$$

Como ΔE_j pode ser considerado constante a uma dada temperatura (25 °C) existe uma relação linear entre pH e pa_H que é proposta⁵² como:

$$pa_H = pH + 1,3 \quad (\text{Eq. 44})$$

A mesma conversão foi adotada neste trabalho.

4 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

O conjunto inicial de análises compreendeu a caracterização dos pós cerâmicos. As descrições teóricas das técnicas de caracterização utilizadas e dos equipamentos podem ser encontradas no Anexo A.

1) Distribuição de tamanho de partícula

A primeira análise executada foi a determinação da distribuição de tamanho de partícula. Esta análise foi realizada através da técnica de espalhamento de luz, conforme detalhado no anexo A. Para esta análise, não foi necessária nenhuma preparação dos materiais a serem analisados. No entanto, eles foram medidos em dois solventes diferentes: em H₂O deionizada e em EtOH (álcool etílico).

2) Porosimetria ao Hg

Para analisar o estado de aglomeração inicial dos pós e, por consequência, a distribuição de porosidade e densidade a verde, eles foram transformados em pastilhas através de prensagem uniaxial. As pastilhas apresentaram uma espessura de 2 mm e 1,25 cm² de área, sofrendo a aplicação de uma pressão de 196 MPa (2 t / cm²). As amostras foram caracterizadas através da técnica de porosimetria ao mercúrio. Além das pastilhas, os tubos cerâmicos conformados por EPD também foram caracterizados por esta técnica.

3) Determinação da área específica

Para a determinação da área superficial específica, foi utilizada a técnica de adsorção física de N₂ cujo tratamento dos dados foi feito segundo o modelo de BET. Para este tipo de medida, os pós foram analisados como recebidos nos equipamentos ASAP 2010, do fabricante Micromeritics® (no caso do MgO-Sinth), e no NOVA-1200, do fabricante Quantachrome Corp. (no caso do ZrO₂-IPEN). Estas análises foram conduzidas em dois aparelhos diferentes pois o ZrO₂, ao sair da usina, era submetido à devida caracterização. Ambos os pós passaram por uma etapa de desgaseificação em câmara apropriada para a remoção, principalmente, de vapor de água anterior a cada análise. Este cuidado é necessário para “limpar” as superfícies expostas. Outro cuidado se deve aos pós que possuem uma área superficial elevada e, portanto, apresentam uma alta probabilidade de adsorverem alguns gases como vapor de água, prejudicando a interpretação dos dados.

4) Caracterização microestrutural

A caracterização dos pós envolveu a determinação das estruturas cristalinas através de difração de raios-X. Os pós foram analisados como recebidos. Num estágio posterior à preparação das suspensões cerâmicas, sua caracterização e conformação, a difração de raios-X foi empregada na identificação e quantificação das fases cristalinas envolvidas na estabilização do ZrO₂ pelo MgO. Neste estágio, também foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a morfologia dos corpos sinterizados. As pastilhas

utilizadas neste tipo de caracterização passaram por uma preparação ceramográfica, constituída por:

- Embutimento em resina termofixa;
- Nivelamento da superfície com lixa d'água (1000) e polimento em flanela com alumina (Al_2O_3 – granulometria = 1 μm);
- Remoção da resina;
- Ataque térmico para revelação dos contornos de grãos.

5) Caracterização eletrocinética

A caracterização eletrocinética foi utilizada para avaliar as características físico-químicas de suspensões. Inicialmente, foram analisadas as suspensões de ZrO_2 e de MgO isoladamente para a compreensão de cada comportamento físico-químico. Esta análise também é necessária para estabelecer as futuras condições de mistura homogênea dos dois materiais em suspensão. As suspensões de ZrO_2 e de MgO foram preparadas na concentração de 2% em volume de sólidos, em H_2O e etanol. Foram realizadas titulações potenciométricas para as suspensões aquosas. Nas suspensões contendo etanol foi preferido realizar medidas pontuais. A pequena concentração volumétrica de sólidos utilizada nestas caracterizações resultou em suspensões diluídas que, no entanto, foram suficientes para que fossem caracterizados os fenômenos eletrocinéticos. Na realidade, esse valor se encontra dentro do intervalo ideal de trabalho do equipamento (entre 1 e 20% em volume). O volume total utilizado foi de 230 ml, que é o volume do recipiente de teflon que compõe o sistema de medidas eletrocinéticas (ESA-8000).

A metodologia utilizada para realizar a titulação potenciométrica das dispersões foi baseada no pH apresentado por cada material quando colocados em água. Por exemplo, se o material em água apresentasse um pH ácido, primeiramente seria realizada a titulação para meio básico através da injeção de uma base (KOH – solução 2N). Alternativamente, se o material em água apresentasse um pH básico, primeiramente seria realizada a titulação para meio ácido através da injeção de um ácido (HNO_3 - solução 2N). O KOH assim como o HNO_3 são, respectivamente, uma base forte e um ácido forte e, por isso, são adequados para ser explorada uma faixa de pH ampla, sendo que os seus contra-

ions são pouco prováveis de apresentarem adsorção específica. A amplitude da faixa de pH reside no fato de se poder observar os mais diversos fenômenos físico-químicos que as dispersões em estudo podem sofrer.

6) Lavagem dos pós

Tendo em vista as características do material (alta condutividade) apresentadas pelas dispersões constituídas pelo ZrO_2 -IPEN, foi efetuado um procedimento de lavagem na tentativa de eliminar o contaminante. Para tanto, uma certa quantidade de ZrO_2 (2 Kg) foi misturada com 1L de H_2O deionizada num moinho de bolas, permanecendo no processo de moagem/lavagem por cerca de 1 hora. Ao final desta, o conteúdo era vertido para um béquer de vidro onde se esperava um determinado período de tempo até que ocorresse a total sedimentação do pó. Quando esta ocorria, uma pequena quantidade da água sobrenadante era retirada com o auxílio de uma pipeta e colocada num béquer para ser submetida a uma medida de pH e de condutividade. Para medir tais grandezas, foram utilizados os eletrodos de pH e de condutividade do sistema de medidas eletrocinéticas ESA-8000.

O ZrO_2 sedimentado foi, então, devolvido ao moinho com a adição de um novo volume de H_2O onde permanecia em processo de moagem/lavagem por mais 1 hora. A condutividade do ZrO_2 foi reduzida até o nível onde ela não apresentava mais nenhuma variação significativa.

A avaliação do comportamento eletrocinético da suspensão aquosa de ZrO_2 permitiu a elaboração de um segundo processo de limpeza da superfície. A lavagem do ZrO_2 foi realizada ajustando-se o pH no valor de 8,5. Tal ajuste foi realizado com uma solução de NH_4OH (concentração de 2N). Este segundo processo de limpeza do pó foi realizado simultaneamente em dois béqueres de vidro, ou seja, com duas amostras, para avaliar a reprodutibilidade do processo.

7) Separação magnética

Durante a manipulação do pó nos dois processos de limpeza, no entanto, foi constatado que o ZrO_2 , mesmo tendo passado pela lavagem, apresentava algumas heterogeneidades. Elas eram caracterizadas por alguns “pontos escuros” presentes em todo o pó. Na possibilidade de ser algum tipo de material

magnético, foi preparada uma suspensão de ZrO_2 a 5% em volume de sólidos e colocada sob agitação através de um dispositivo magnético. O ímã do dispositivo, que permanece dentro da suspensão e executa a agitação, quando da desativação do mesmo ficou recoberto com a camada do material escuro. Ou seja, o pó apresentava uma contaminação por material magnético. A solução encontrada foi realizar uma separação magnética da matéria-prima. A separação magnética do ZrO_2 foi realizada no Departamento de Engenharia de Minas, da Escola Politécnica da USP, no Laboratório de Tratamento de Matérias-primas Minerais (LTMM). A Fig. 23 apresenta uma esquematização do equipamento utilizado para o beneficiamento do ZrO_2 .

Tecnicamente, o sistema de separação magnética representado na Fig. 23, é conhecido como matriz de aço inox, tipo L4. Neste sistema, a amostra é misturada com água num balde, de modo a permanecer em suspensão, quando então é jogada no funil. O fluido passa pela malha da matriz de aço inox, que se encontra magnetizada e onde o material magnético é retido, sendo recolhida a fração não-magnética do material num outro balde. Neste processo de separação magnética por via úmida, foi utilizada uma quantidade de ZrO_2 de 4632 g. A indução magnética das bobinas foi realizada com uma corrente elétrica de 23 A (Ampère), gerando um campo magnético na malha da matriz de aço inox de aproximadamente 12.000G (Gauss). O ZrO_2 recolhido no balde foi transferido para uma bandeja de aço e levado para uma estufa, onde permaneceu secando durante 20h a 100°C.

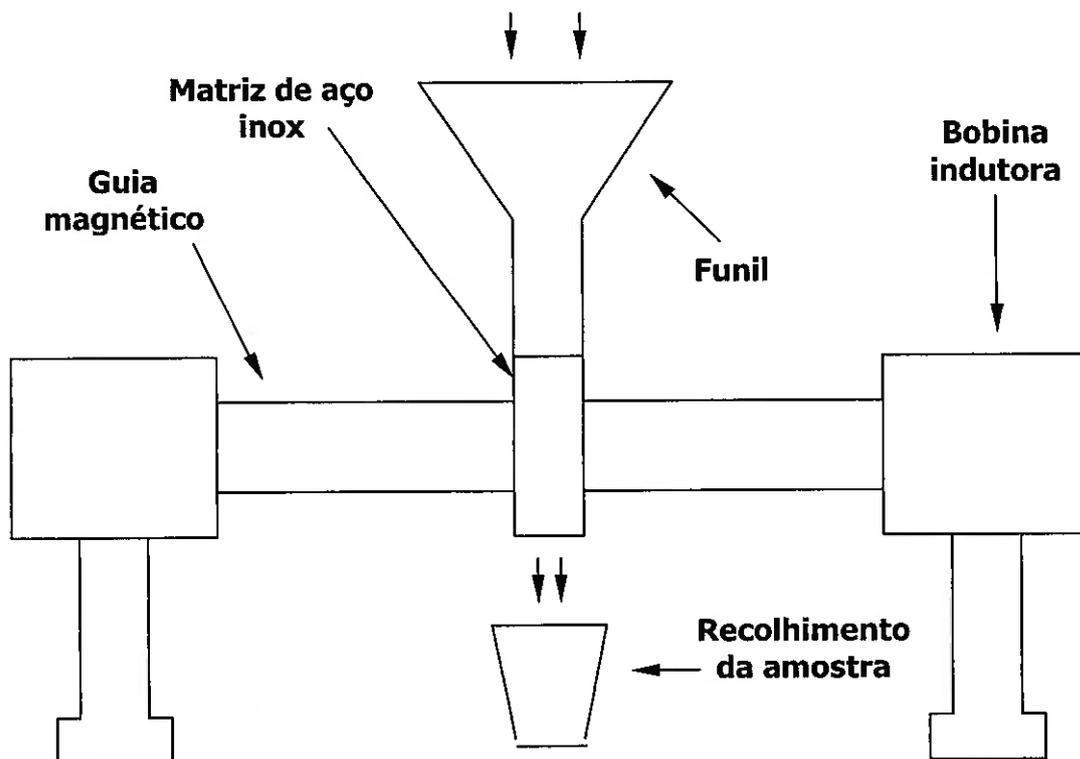


Figura 23. Representação esquemática do equipamento utilizado para realizar a separação magnética do ZrO_2 .

8) Caracterização reológica

Para a avaliação das propriedades reológicas, foi utilizado um porta-amostra de pequenos volumes. No entanto, para este tipo de caracterização, foi necessário realizar uma preparação específica das amostras. As suspensões utilizadas para as medidas reológicas foram submetidas, previamente a cada medida, a um período de 30 minutos de homogeneização num moinho de bolas para que a massa cerâmica, o solvente e o respectivo agente dispersante fossem homogeneizados. Além disso, a concentração volumétrica de sólidos não podia ser nem muito elevada e nem muito pequena devido ao limite de torque imposto pelo equipamento. Com o torque abaixo de 10% ou acima de 100%, as medidas perdem em precisão, ou seja, a margem de erro se eleva de modo que a leitura obtida não é confiável.

Deste modo, foram utilizadas suspensões de ZrO_2 a 20% em volume de sólidos e de MgO a 10% em volume de sólidos. A concentração utilizada de MgO

é menor porque na futura mistura de ZrO_2 -MgO, essa substância estará numa quantidade bem pequena. A caracterização reológica realizada com o ZrO_2 -IPEN utilizou álcool etílico e o dispersante do tipo ácido acrílico/acrilato, que será denotado nas futuras discussões como AC/A. Esta última também foi preparada a 20% em volume de sólidos.

Uma vez identificada qual a condição de melhor fluidez, procedeu-se à caracterização do MgO utilizando o solvente e o dispersante de tal condição. A dispersão preparada continha 10% em volume de sólidos.

A avaliação completa do regime reológico de cada material utilizado foi possível mediante adições consecutivas da substância dispersante. A caracterização reológica adotou como metodologia a medida da dispersão sem qualquer adição de dispersante como ponto de partida, desde que apresentasse um torque dentro dos limites do aparelho. As demais medidas foram feitas com a adição dos dispersantes apropriados. O ponto final da caracterização foi aquele em a viscosidade da dispersão encontrou-se minimizada. Este ponto é importante no que diz respeito à conformação do material, pois permite que se “projete” uma dispersão cerâmica com elevada fração de sólidos. Para tanto, foram observados dois aspectos principais: a variação da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento e a variação da viscosidade em função da quantidade de dispersante utilizado.

O primeiro aspecto tem como objetivo a determinação do tipo de comportamento reológico apresentado pelo material dispersado. Em outras palavras, o estudo de como se comportam as partículas da dispersão mediante a aplicação de forças de cisalhamento. O segundo aspecto visa a observação do processo de dispersão em função da quantidade de aditivo adicionado.

9) Caracterização espectroscópica

Para as medidas de FTIR não foi necessário utilizar um volume pré-definido de material. No entanto, as amostras passaram por um pré-tratamento de secagem (a 70 °C) em estufa a vácuo (0,09 atm ou 0,01 MPa), modelo Heraeus VT6025, durante 2 h. Vale a pena ressaltar que o sistema de vácuo foi mantido em funcionamento durante todo o período de secagem. Os materiais foram analisados com dispositivo de refletância difusa (DRIFT) na seguinte seqüência:

- como recebidos;
- misturados com H₂O;
- misturados com etanol.

10) Conformação de capilares por deposição eletroforética (EPD)

A conformação dos capilares por meio da técnica de deposição eletroforética (EPD) foi realizada com o ZrO₂ e com a mistura ZrO₂+MgO(8,6% em mol). Foi feita também a análise das condições de deposição: tempo, campo elétrico, o tipo de eletrodo de deposição, aderência do depósito e estado de compactação do depósito (densidade a verde e distribuição de poros).

A conformação por EPD foi realizada utilizando se como eletrodos de deposição minas de grafite, do tipo 2B "Hi-polymer" com diâmetro de 0,5 mm e comprimento de 60 mm, do fabricante Pentel. A disposição dos componentes utilizados nas deposições é mostrada na figura 24.

Foi utilizado um béquer metálico (de aço inox) de 77 mm de diâmetro, com capacidade para 250 ml, uma mina de grafite e um suporte para a devida conexão dos eletrodos com as saídas de uma fonte de tensão estabilizada AC/DC da marca Tectrol (Modelo TCA600-02BR1A), onde a tensão pode ser variada no intervalo de 0 a 600 V. Este tipo de disposição de componentes é extremamente vantajoso, pois reduz a sua quantidade e simplifica o sistema. Num estágio posterior foi utilizado um eletrodo de deposição constituído por aço inox. Além disso, foi confeccionada no laboratório uma célula de deposição (também de aço inox, tipo 304) para pequenos volumes com diâmetro de 30 mm.

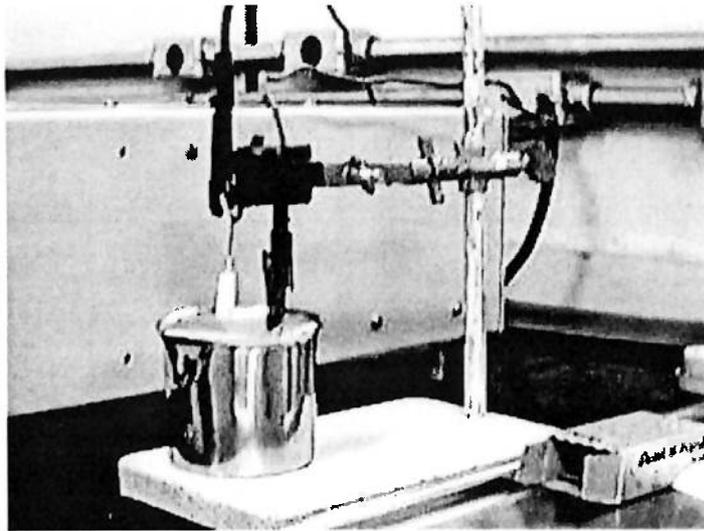


Figura 24. Disposição dos componentes do sistema utilizado para realizar as deposições eletroforéticas.

As deposições eletroforéticas foram realizadas abrangendo um amplo intervalo de valores de tensão de deposição, o que resultou em tubos de ZrO_2 com diversas dimensões. Foi construído no laboratório um sistema para a monitoração do processo de eletrodeposição. Tal sistema é capaz de realizar dois tipos de monitoração:

1) Variação da massa cerâmica que está sendo depositada em função do tempo. Para tanto, uma balança analítica, Marte modelo AS500 Especial, foi conectada a um microcomputador;

2) Variações de corrente elétrica em função do tempo. Para esta função foi adquirida uma interface especial, ADC 212 do fabricante Pico Technology Limited. Esta interface é conectada ao eletrodo de deposição e ao microcomputador, sendo que a sua comunicação é controlada por um software que desempenha as funções de um osciloscópio.

11) Análise macroscópica dos depósitos

Os compactos conformados por EPD foram observados num microscópio óptico (com câmera digital Polaroid acoplada) para uma avaliação simplória da sua integridade estrutural e do estado das suas superfícies. Foram feitas fotos de vários trechos dos depósitos obtidos. Além destas avaliações, também foram observados alguns aspectos relacionados com a aderência do material cerâmico ao eletrodo de deposição.

12) Sinterização

Foram preparadas pastilhas de ZrO_2 -MgO através de prensagem uniaxial, as quais serviram como padrões de referência na avaliação da sinterização dos capilares conformados por EPD. As pastilhas prensadas apresentaram diâmetro fixo de 12 mm e espessura de 2 mm a uma pressão de 98 MPa (1 t/cm^2). A matéria-prima, o ZrO_2 -MgO, foi obtida a partir da mistura mecânica de ambos os pós em moinho de bolas utilizando etanol como solvente durante um período de 60 h.

A proporção dos materiais foi ajustada àquela do eletrólito sensor: 97% em massa de ZrO_2 e 3% em massa de MgO. Após a homogeneização, a barbotina obtida foi seca em estufa com circulação de ar forçado a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. O pó final obtido foi desaglomerado em almofariz de ágata. A partir deste pó desaglomerado, foi prensado um conjunto de pastilhas, as quais foram sinterizadas em duas condições diferentes. Na primeira condição utilizou-se uma temperatura de cerca de $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Na segunda condição foi utilizada uma temperatura de $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante um período de 4 h.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise dos pós

a) Distribuição granulométrica

Os resultados da análise de distribuição granulométrica realizada para os pós de ZrO_2 -IPEN e MgO-Sinth em água são apresentados na Fig. 25. Os

tamanhos médios de partícula medidos para o ZrO_2 e para o MgO , respectivamente, foram:

$$\overline{D}_{ZrO_2} = 26,8 \mu m$$

$$\overline{D}_{MgO} = 12,7 \mu m$$

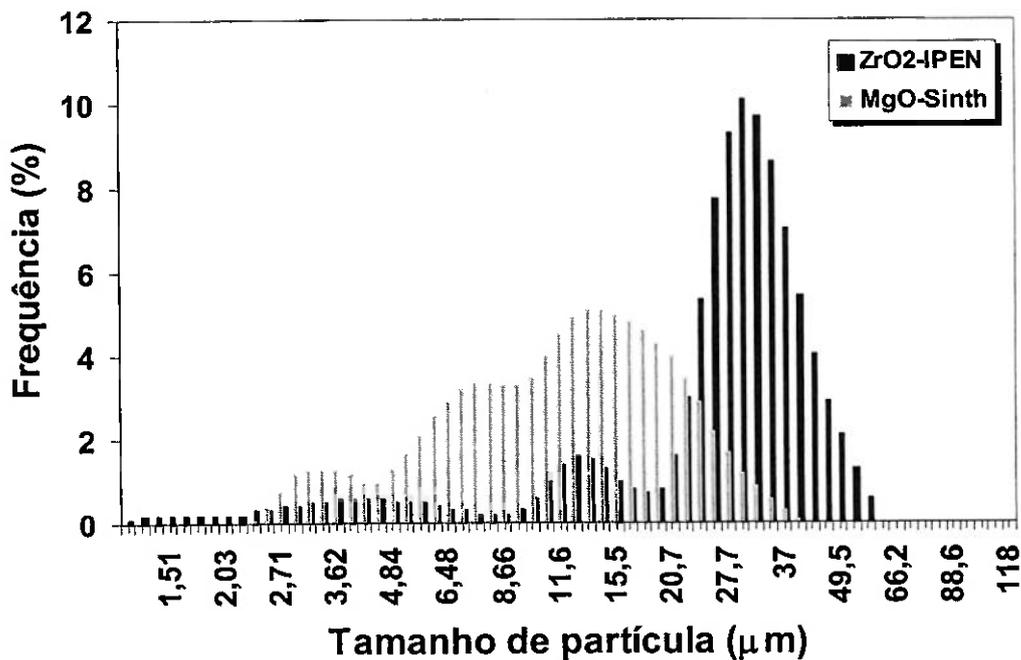


Figura 25. Distribuição granulométrica dos pós em meio aquoso.

Tais partículas podem ser consideradas relativamente grandes quando comparadas às dimensões coloidais usuais (micrométricas e nanométricas). Mais importante ainda é a distribuição de tamanhos. Como pode ser visto na Fig. 25, ambos os pós apresentam distribuições granulométricas abertas e compostas por mais de uma família de tamanhos de partículas.

O ZrO_2 , nitidamente é composto por três famílias de tamanhos de partículas, sendo a maior localizada na região de $30 \mu m$, uma intermediária entre 10 e $20 \mu m$ e a menor em $4 \mu m$. Ou seja, o pó apresenta frações finas, médias e grossas de

partículas, o que caracteriza a sua não-homogeneidade. Por sua vez, o MgO possui uma distribuição granulométrica não tão heterogênea quanto a do ZrO₂, mas do mesmo modo é composta nitidamente por três famílias de partículas. A maior delas localiza-se entre 10 e 20 μm, a intermediária entre 6 e 7 μm e a menor entre 2 e 3 μm. Estas características são esperadas para pós sintetizados e que não foram devidamente beneficiados. As distribuições granulométricas destes mesmos pós em etanol são exatamente idênticas às distribuições em H₂O.

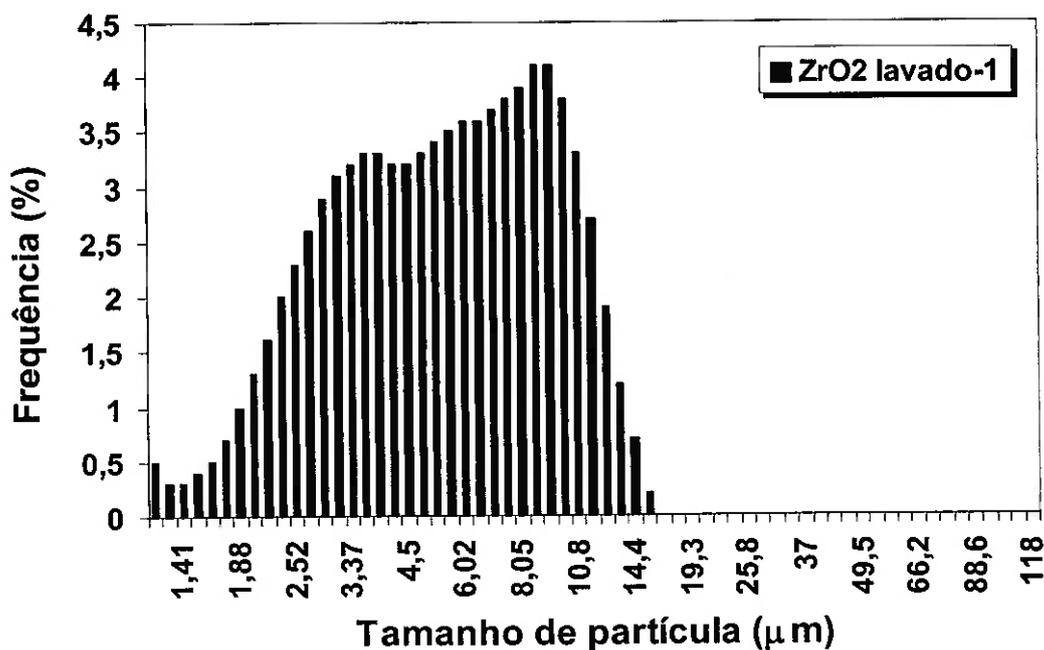


Figura 26. Distribuição granulométrica do ZrO₂ após a primeira a rota de limpeza. Após a primeira rota de limpeza, foi medida novamente a distribuição granulométrica do ZrO₂ para avaliar os efeitos da lavagem sobre o tamanho final das partículas. A distribuição granulométrica deste novo pó é apresentada na figura 26.

É possível observar uma mudança significativa na distribuição granulométrica do pó, a qual fez com que o tamanho médio de partícula fosse diminuído para 5 μm. Além disso, as três famílias granulométricas distintas que caracterizavam a distribuição anterior deram lugar a uma família mais homogênea. Também é possível observar que há uma pequena fração fina que excede o limite de detecção do aparelho. Obviamente, a diminuição no tamanho

médio das partículas, neste caso, não é devida ao processo de lavagem em si, pois deve ser lembrado que o ZrO_2 foi misturado com H_2O DI num moinho de bolas, passando por um processo de lavagem/moagem. A função da lavagem é promover a solubilização da substância contaminadora no solvente limpando, deste modo, a superfície do material. Como será visto posteriormente, a seqüência de lavagens promoveu, além das alterações no tamanho médio de partícula, variações no pH da suspensão.

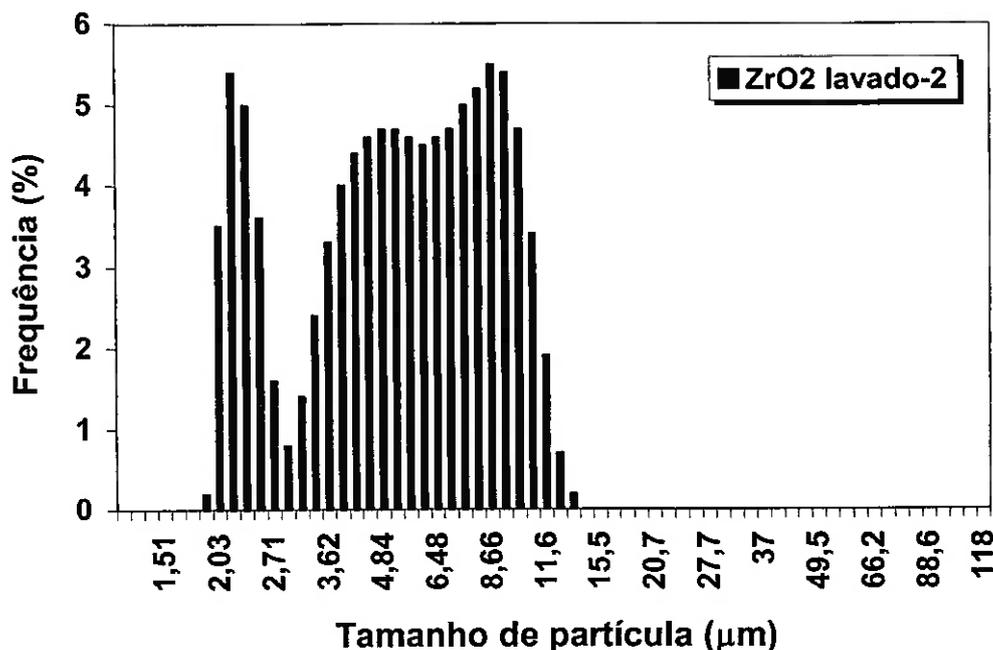


Figura 27. Distribuição granulométrica do ZrO_2 após a segunda rota de limpeza.

Do mesmo modo, mediu-se a distribuição granulométrica do ZrO_2 após a segunda rota de limpeza (Fig. 27). Pode ser observado que esta distribuição granulométrica é mais heterogênea que o caso anterior.

Pode ser distinguida claramente a tendência por parte da fração mais fina do pó em se isolar da fração mais grossa. O tamanho médio de partícula observado para esta distribuição foi de $5,6 \mu m$. É importante ressaltar que nesta segunda rota de limpeza, não foi realizado processo de lavagem/moagem. A estratégia nesta rota foi simplesmente ajustar o pH da dispersão de acordo com os dados obtidos da caracterização eletrocinética. De modo geral, pode ser afirmado que os tamanhos médios de partícula obtidos nas duas rotas de limpeza são compatíveis, embora forneçam distribuições diferentes. Tais distribuições foram

medidas tanto em H₂O como em etanol, não havendo alterações de um solvente para o outro.

Tendo em vista que a segunda rota de limpeza apresentou melhores resultados, em termos de controle da contaminação do ZrO₂, procedeu-se à mistura deste com o MgO em etanol, conforme descrito anteriormente. A distribuição granulométrica da mistura é apresentada na figura 28.

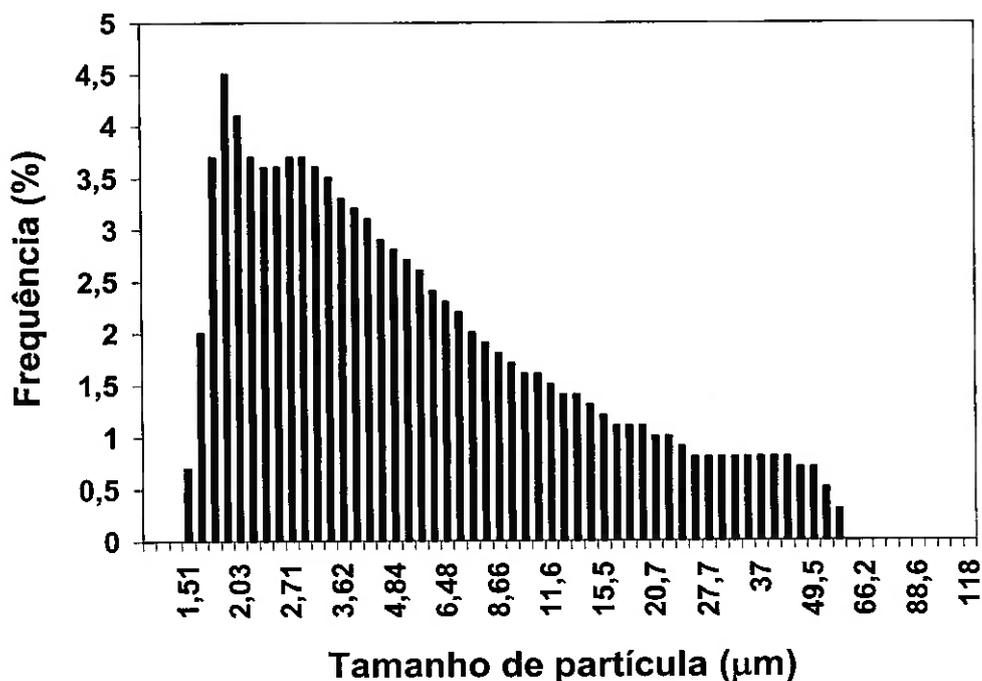


Figura 28. Distribuição granulométrica para a mistura ZrO₂-MgO.

A distribuição granulométrica resultante da mistura do ZrO₂ com o MgO é pouco regular e caracterizada por frações de partículas que se estendem por uma variedade de tamanhos. No entanto, é possível visualizar a existência de uma fração fina muito intensa. O tamanho médio obtido nesta distribuição foi de 8 µm.

b) Área superficial específica

Os pós de ZrO₂ e de MgO foram submetidos à análise de adsorção física de gases para a determinação das suas áreas superficiais. O gás de análise utilizado foi o N₂.

Os dados foram tratados segundo o modelo de BET e, a área superficial específica calculada, respectivamente, para o ZrO₂-IPEN e para o MgO-Sinth foram de:

$$S_{ZrO_2} = 50,9 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$S_{MgO} = 63,4 \text{ m}^2/\text{g}$$

É fato conhecido que o tamanho de partícula é inversamente proporcional à área superficial específica⁹³. Para partículas aproximadamente esféricas, é válida a seguinte relação:

$$D_{part} = \frac{6}{\rho S} \quad (\text{Eq. 45})$$

onde ρ é a densidade do material e S a sua área superficial específica.

Assim sendo, o ZrO_2 com uma área de $50,9 \text{ m}^2/\text{g}$ deveria apresentar um tamanho médio de partícula de $0,02 \text{ }\mu\text{m}$. Como o tamanho medido foi de $26,8 \text{ }\mu\text{m}$, supõe-se, então, que o pó está aglomerado. O mesmo ocorre para o MgO , o qual com uma área de $63,4 \text{ m}^2/\text{g}$ deveria apresentar um tamanho médio de partícula de $0,03 \text{ }\mu\text{m}$. O tamanho medido foi de $12,7 \text{ }\mu\text{m}$.

c) Porosimetria ao mercúrio

A figura 29 apresenta o resultado da porosimetria do pó de ZrO_2 , o qual foi compactado na forma de uma pastilha a uma carga de 98 MPa ($1 \text{ t} / \text{cm}^2$), onde é mostrada a distribuição de poros em função do volume acumulado de mercúrio.

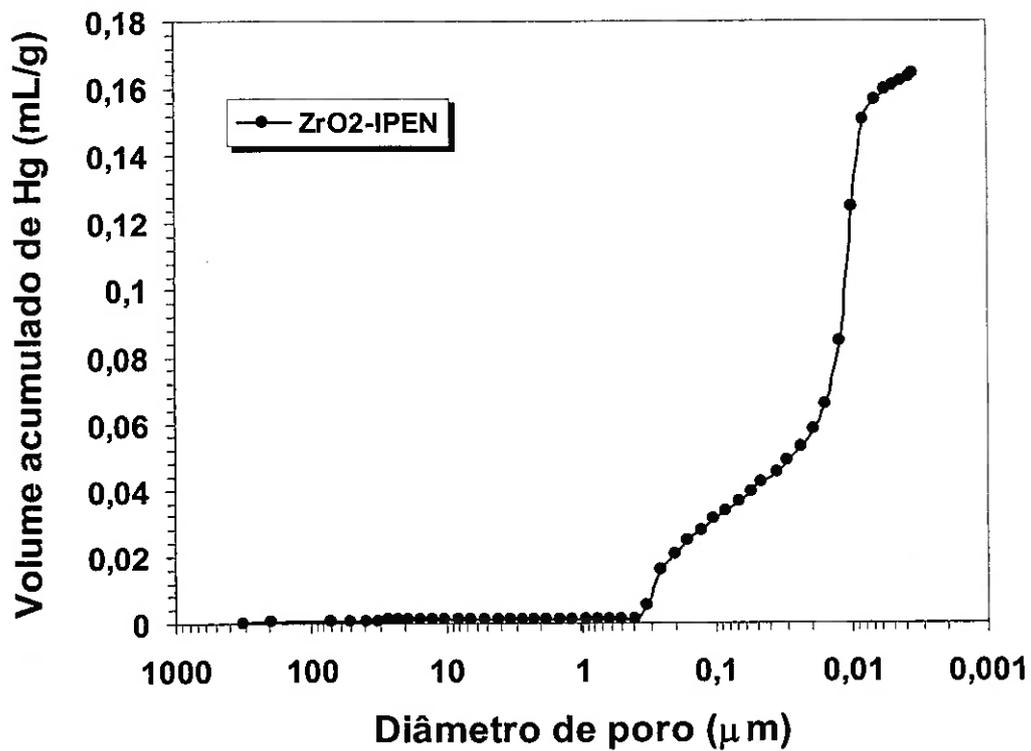


Figura 29. Distribuição de poros no ZrO₂-IPEN como recebido.

A análise de porosimetria ao mercúrio apresentada na Fig. 29 mostra duas famílias de poros, sendo uma com diâmetro médio de 0,3 μm e outra em torno de 0,01 μm. A presença das duas famílias de poros pode estar relacionada com o estado de aglomeração do pó. Nesta análise foi obtida uma área superficial específica de 51,2 m²/g. A densidade a verde obtida foi de 3 g/cm³.

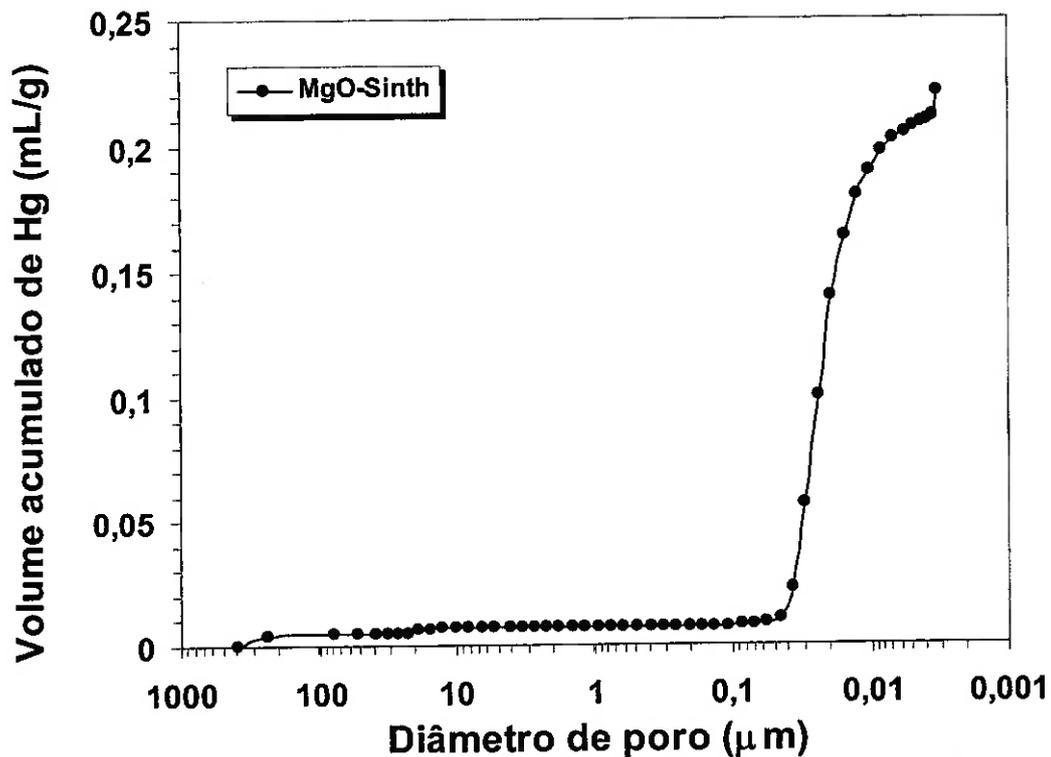


Figura 30. Distribuição de poros no pó de MgO como recebido.

O MgO apresenta uma distribuição de poro entre 0,1 e 0,01 μm . Nesta análise foi obtida uma área de superfície específica de 63,3 m^2/g e uma densidade a verde de 1,6 g/cm^3 .

A Fig. 31 apresenta a distribuição de poros para a mistura de ZrO_2 com 8,6% em mol de MgO. Esta mistura de pós resultou numa área superficial específica de 51,7 m^2/g e uma densidade a verde de 1,5 g/cm^3 . Deve ser observado que a área superficial obtida nesta mistura é equivalente à área superficial do pó de ZrO_2 como recebido. A adição de MgO provocou uma queda nos valores de densidade, pois a densidade do MgO é menor do que a do ZrO_2 , embora o percentual de porosidade também tenha diminuído. Isto deve ser consequência de um melhor empacotamento das partículas.

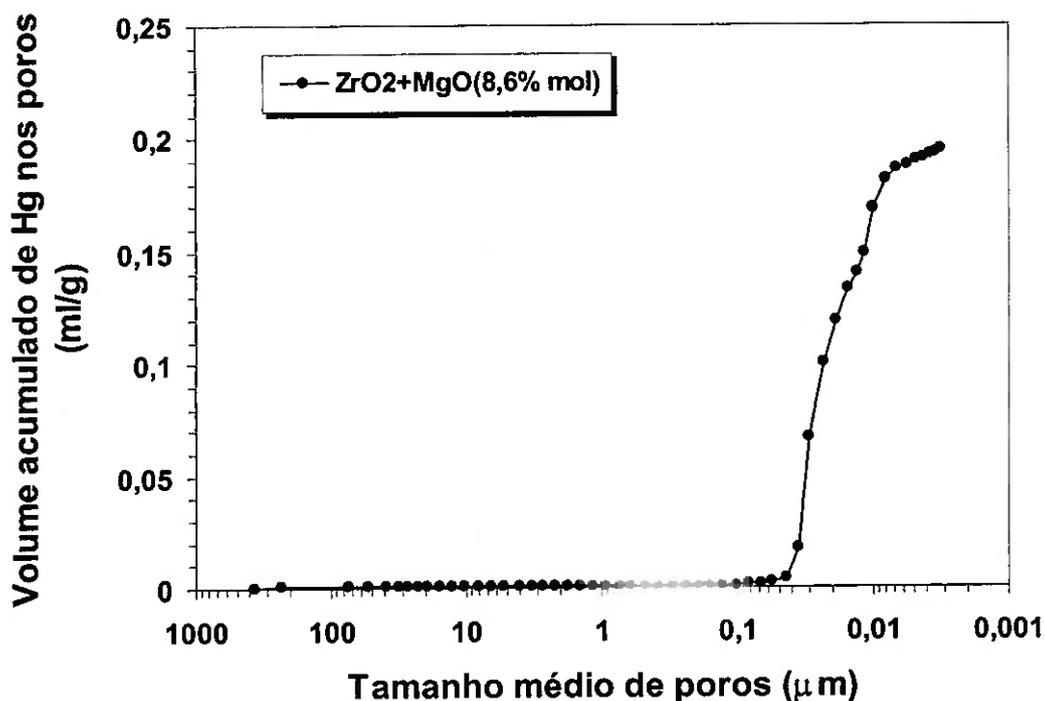


Figura 31. Distribuição de poros na mistura de ZrO_2 com MgO .

d) Caracterização microestrutural

A Fig. 32 exibe o difratograma do pó de ZrO_2 original. Nele, foram identificados somente os principais picos correspondentes à fase monoclinica, não havendo a presença de outras fases cristalinas. Foram denotados os índices de Miller correspondentes aos planos cristalinos de tal fase. Além disso, pode-se observar que a matéria-prima utilizada não possui nenhuma alteração de estrutura. A hidratação do óxido ocorre superficialmente, devida principalmente à tendência de forte adsorção característica de pós que apresentam elevada área específica, que é o caso deste pó.

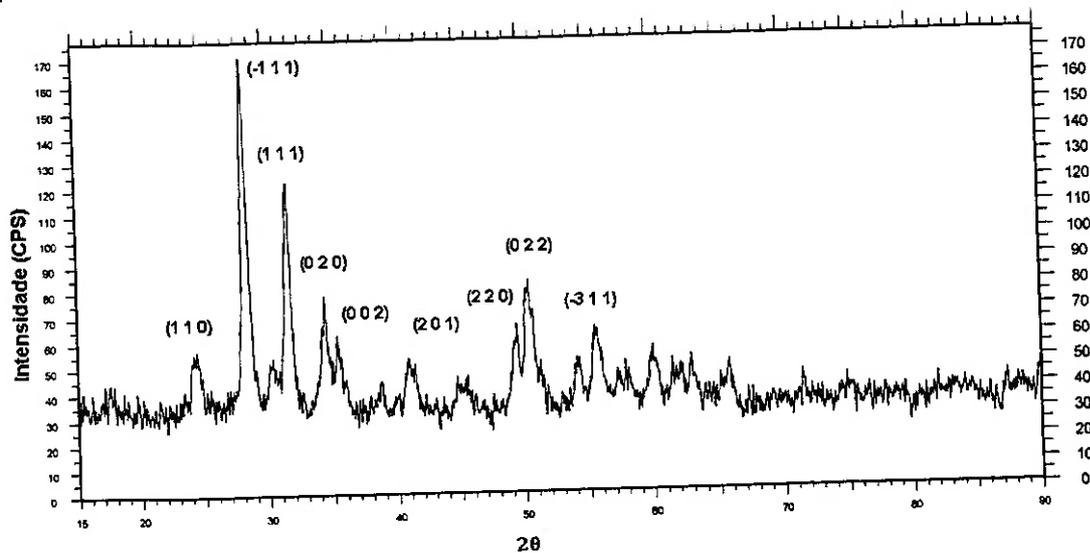


Figura 32. Difratoograma de raios-X do pó de ZrO_2 como recebido.

5.2 Análise das suspensões cerâmicas

a) Propriedades eletrocinéticas do MgO em água

A primeira dispersão caracterizada foi do pó de MgO. O pH medido do MgO-Synth quando colocado em água foi de 10,8; condutividade inicial de $136 \mu S/cm$ e mobilidade dinâmica inicial de $0,63 m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1} \cdot 10^{-8}$, o que significa que tais partículas possuem polaridade positiva.

Na Fig. 33 encontra-se exibido o comportamento eletrocinético do MgO em meio aquoso. A titulação para pH ácido apresentou um início com formação de adsorção específica de H^+ com aumento da mobilidade. Contudo, para $pH < 9,3$ há uma diminuição da mobilidade com um forte aumento da condutividade iônica da suspensão.

É bem conhecido o fato de que o MgO é solúvel em meio ácido⁹⁴. Desta maneira, a queda de potencial zeta acompanhada do aumento de condutividade pode ser associada à dissolução do MgO. Para pH mais básico ocorre um aumento da mobilidade. Era de se esperar que a mobilidade diminuísse com a

adição de base já que a superfície é positiva. O aumento da mobilidade pode estar associada a adsorção específica de íons K^+ ao invés de íons OH^- . Contudo um estudo mais detalhado se faz necessário.

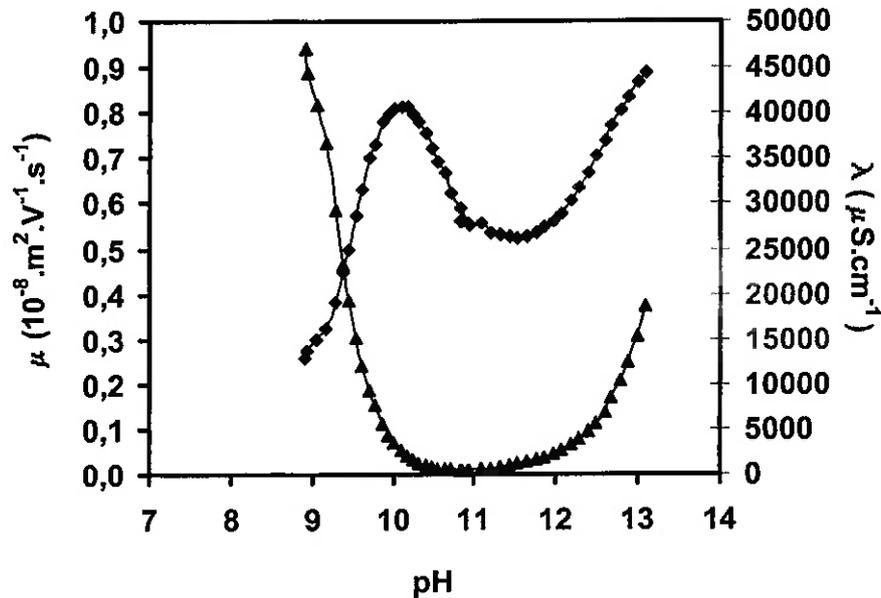


Figura 33. Comportamento eletrocinético do pó de MgO em meio aquoso.

b) Propriedades eletrocinéticas do ZrO_2 em água

O pH medido do ZrO_2 quando colocado em água foi de 2,3 e a condutividade inicial de $3940 \mu S/cm$ que é muito elevada para materiais óxidos insolúveis. A mobilidade dinâmica inicial foi de $-0,086 \times 10^{-8} m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$.

Pela figura 34, observa-se que a mobilidade cresce, mas logo em seguida diminui, para então crescer, definitivamente, para a parte negativa.

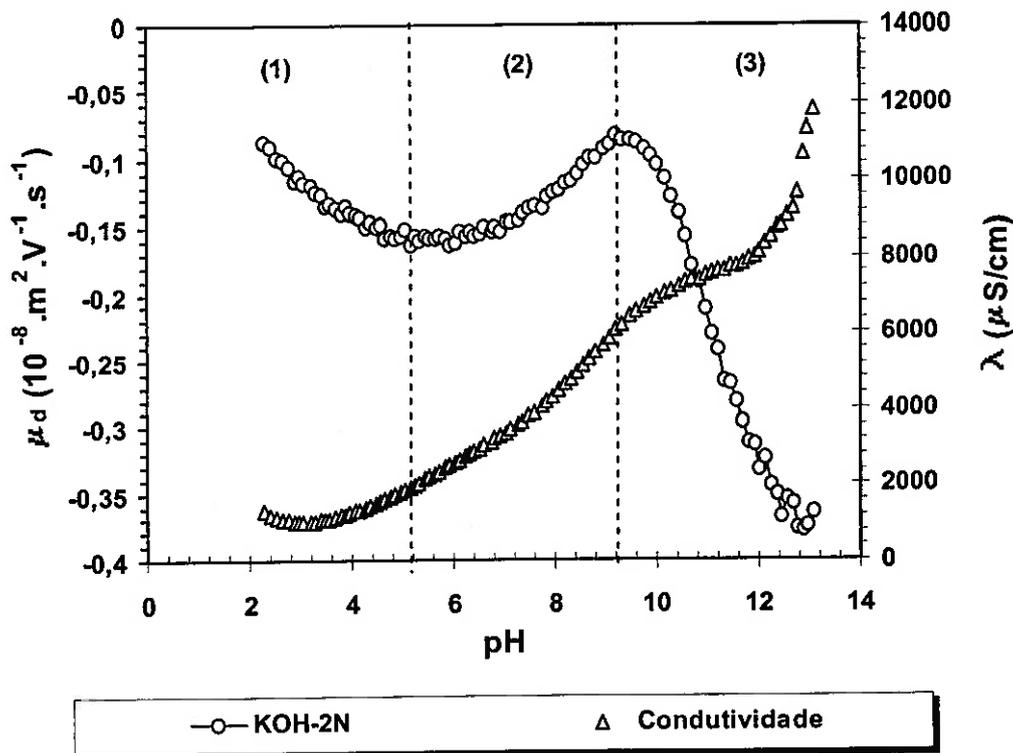


Figura 34. Comportamento eletrocinético do pó de ZrO_2 em meio aquoso.

Visivelmente, podem ser distinguidos três comportamentos:

(1) A mobilidade cresce negativamente. Nesta condição, existem alguns sítios ácidos disponíveis na superfície das partículas de ZrO_2 . A julgar pelo curto intervalo de pH em que esta condição ocorreu, tais sítios podem ter sido rapidamente saturados pela adsorção de íons OH^- , cuja concentração em solução começa a se elevar com a continuidade da titulação; ao mesmo tempo a condutividade do sistema diminui ligeiramente.

(2) A mobilidade sai do regime de crescimento negativo e entra num regime de redução. Ao mesmo tempo uma modificação no comportamento da condutividade é observada. Esta é a primeira evidência da contaminação superficial do material tendo em vista que foi titulada com uma substância básica, seria esperado que o carregamento negativo continuasse ou que ocorresse uma

saturação do sistema. Parece estar havendo nesta região a substituição de espécies adsorvidas na superfície por OH^-

(3) A mobilidade cresce significativamente para a parte negativa. A adsorção das hidroxilas (OH^-) é efetiva, o que é comprovado pelo aumento contínuo da mobilidade do material. O processo termina com a saturação da superfície por grupos OH^- e, por conseqüência, no aumento da condutividade iônica da dispersão.

A anomalia observada na região (2) através da diminuição da mobilidade e aumento da taxa de $\Delta\lambda/\Delta\text{pH}$ pode ser devida à substituição iônica de contaminantes adsorvidos no ZrO_2 . Os íons OH^- apresentam adsorção específica na superfície dos óxidos. Por este motivo, pode-se supor que a energia de adsorção seja elevada.

O comportamento anômalo na variação da mobilidade entre os valores de pH 5 e 9 observado na figura 34 mostra que a mobilidade inicialmente aumenta (em módulo) com a adição de base até um pH em torno de 6 e depois passa a diminuir com a adição de base. Acredita-se que a ocorrência deste processo está relacionada à troca iônica entre a impureza presente na superfície do ZrO_2 e os íons OH^- em solução. O comportamento esperado para a variação de condutividade iônica durante a titulação da superfície de um óxido é de um aumento ligeiro da condutividade durante o início da titulação, pois o íon determinante de potencial não deve contribuir para a condutividade, já que deve estar adsorvido. Quando a superfície torna-se saturada com o íon de adsorção específica, a condutividade deve aumentar bruscamente, pois a condutividade intrínseca dos íons OH^- (ou do íon H^+ no caso de uma titulação com ácido) é muito maior do que a da maioria dos outros íons.

Os pós de zircônia obtidos na Usina Piloto do IPEN são preparados a partir de produtos sulfatados⁹⁵. Foi verificado que existe a presença de sulfato nos pós de zircônia e que estes são liberados durante o processo de sinterização a altas temperaturas e que levam à formação de porosidade impedindo a total densificação do material⁹⁶.

Desta forma, acredita-se que anomalia observada pode estar relacionada à troca iônica de íons OH^- com os íons sulfato presentes como impurezas na

superfície da zircônia. Os íons sulfato apresentam valência dois (SO_4^{2-}) e sua substituição por íons hidroxila levaria tanto a uma diminuição da carga elétrica superficial, quanto a uma modificação sensível na evolução da condutividade. Contudo, para valores de pH superiores a 9, o comportamento da evolução do pH e da mobilidade dinâmica torna-se o esperado e acredita-se que a partir deste valor de pH todas as impurezas tenham sido retiradas da superfície do material.

O comportamento anômalo apresentado pelo ZrO_2 -IPEN foi responsável pela decisão de se efetuar lavagens na tentativa de remover a contaminação. Desta forma, dois procedimentos de lavagem foram realizados para se verificar a eficiência da remoção dos íons SO_4^{2-} em função do pH do meio de lavagem.

O primeiro procedimento adotado foi realizado com água deionizada. Entre cada lavagem, quando da troca de H_2O , foram medidos os valores de pH e de condutividade. O tempo de sedimentação do material antes de cada lavagem foi aumentando conforme eram efetuadas as lavagens. A sedimentação variou de 30 minutos até 1,5 h. A figura 35 mostra a variação da condutividade e do pH em função do número de lavagens.

Os primeiros pontos do gráfico, tanto para a variação da condutividade como para a variação do pH, correspondentes ao valor "zero", representam as condições do pó de ZrO_2 como recebido (estado anterior ao processo de lavagem). O ponto correspondente à primeira lavagem apresenta o maior valor observado de condutividade ($3940 \mu\text{S}/\text{cm}$). Nesta condição, o pH apresenta um valor de 1,4; que foi o mais ácido observado em toda a lavagem. Isto leva a crer que na primeira lavagem, grande parte da substância presente na superfície do ZrO_2 foi liberada para o meio solvente. Tal substância, além de tudo, provoca um aumento da acidez do meio.

O crescimento do valor de pH observado durante as lavagens é absolutamente normal, pois o processo de lavagem remove a substância contaminadora diminuindo a acidez (através de neutralização por parte das hidroxilas da água) e a condutividade do ZrO_2 em solução. A H_2O utilizada nas lavagens apresentou $\text{pH} = 4$.

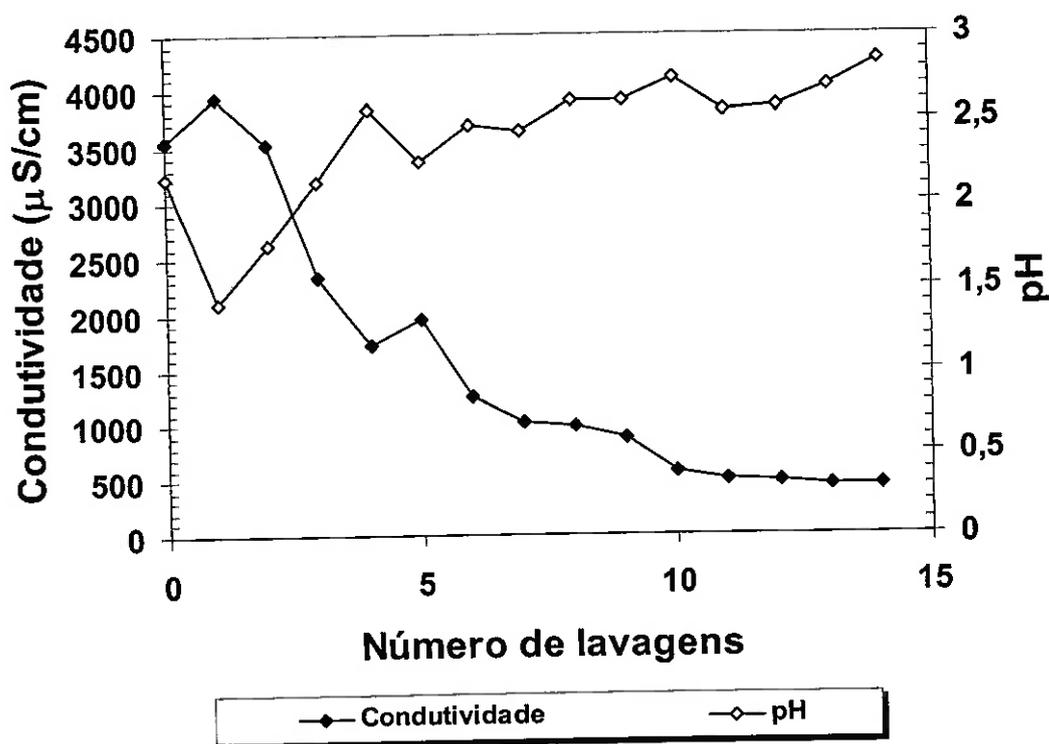


Figura 35. Variação da condutividade iônica e do pH durante o processo de lavagem do pó de ZrO_2 segundo a rota 1.

O valor final de condutividade, obtido pela rota 1 de lavagem do pó, apresentou valor de $444 \mu S/cm$ para 14 lavagens sucessivas. Não foi possível reduzir a condutividade além deste valor através deste método de lavagem. O pH final obtido foi de 2,85. O valor obtido de condutividade pode ser considerado aceitável, pois, em pós comerciais, observam-se condutividades em torno de 100 a $300 \mu S/cm$.

O segundo processo de lavagem do referido pó, denominado de rota 2, foi realizado ajustando-se o pH da mistura H_2O DI/ ZrO_2 em cada lavagem para 8,5. Este segundo processo de limpeza do pó foi realizado simultaneamente em dois béqueres de vidro, ou seja, com duas amostras, para avaliar a reprodutibilidade do processo. O intuito desta rota de lavagem foi o de provocar de imediato a troca iônica entre a substância presente na superfície do pó e os íons em solução. A variação do pH e da condutividade iônica da suspensão medidos durante o processo de lavagem é apresentado na Fig. 36.

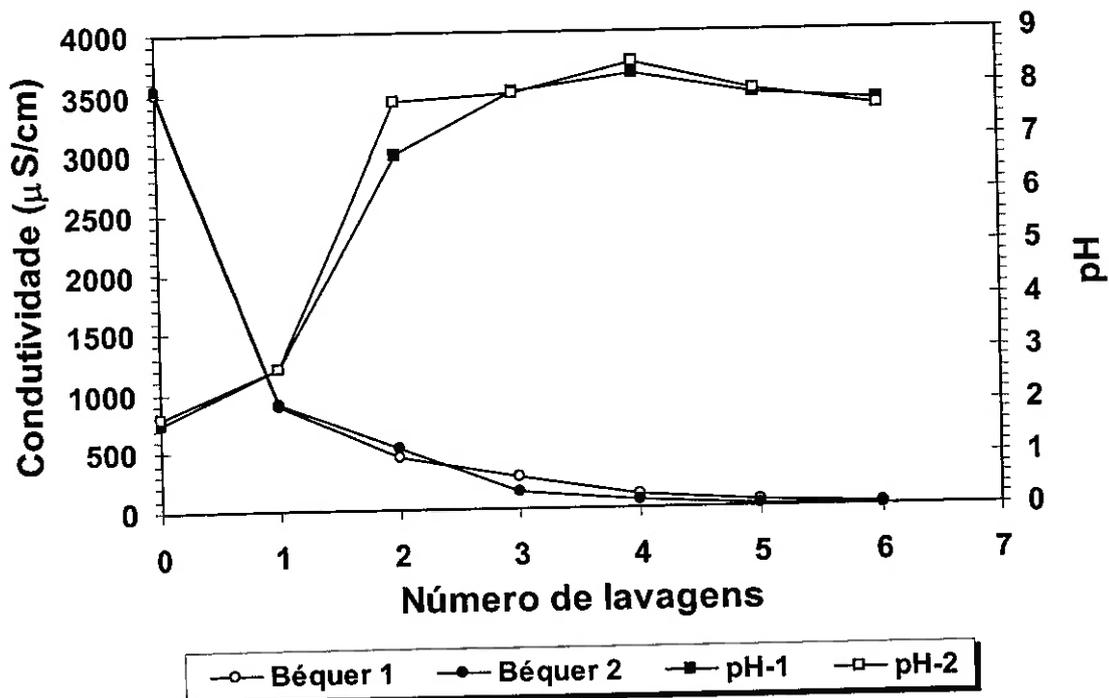


Figura 36. Evolução do pH e da condutividade iônica durante o processo de lavagem do pó de ZrO_2 segundo a rota 2.

Novamente, os primeiros pontos do gráfico (tanto para a variação da condutividade como para a variação do pH), correspondentes ao valor “zero”, representam as condições do pó de ZrO_2 como recebido (estado anterior ao processo de lavagem). Pode-se observar que já na primeira lavagem, a condutividade sofreu uma queda abrupta. Os comportamentos observados nos dois béqueres são muito semelhantes, o que garante a reprodutibilidade deste procedimento de lavagem.

O pH da água tende a um valor em torno de 8 porque na medida em que a lavagem prossegue, passam a não existir mais íons contaminantes na superfície do pó para serem trocados com o meio e, este, torna-se cada vez mais básico. Os valores finais de condutividade obtidos foram, respectivamente para o béquer 1 e béquer 2, de 8 e 4 $\mu S/cm$. Na primeira rota de lavagem foi obtido um valor de

444 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A lavagem com correção de pH para 8,5 leva provavelmente ao deslocamento dos íons contaminantes acelerando o processo de lavagem. Pela rota 1 a saída dos grupos superficiais deve ter ocorrido simplesmente através da dissolução dos íons sendo cineticamente muito desfavorável.

Por meio da rota 2 obtiveram-se valores menores de condutividade à custa de um número também menor de lavagens. Em todos os sentidos, este procedimento apresenta-se como o mais adequado para a limpeza superficial do pó de ZrO_2 , devendo ser ressaltado que tal condição foi possível mediante a caracterização eletrocinética do referido material. As idéias discutidas e os dados obtidos reforçam o modelo proposto de troca iônica entre a substância contaminadora e o meio solvente.

Para que as transformações químicas ocorridas pudessem ser acompanhadas foi utilizada uma técnica de caracterização auxiliar. A técnica escolhida foi a espectroscopia de luz infravermelha (FTIR), já que ela é adequada para a identificação de grupos químicos orgânicos. Nesta etapa do trabalho foram realizadas análises dos pós de ZrO_2 antes e após o processo de lavagem/moagem. Os respectivos espectros de DRIFT das amostras de ZrO_2 antes e após a lavagem estão representados na Fig. 37.

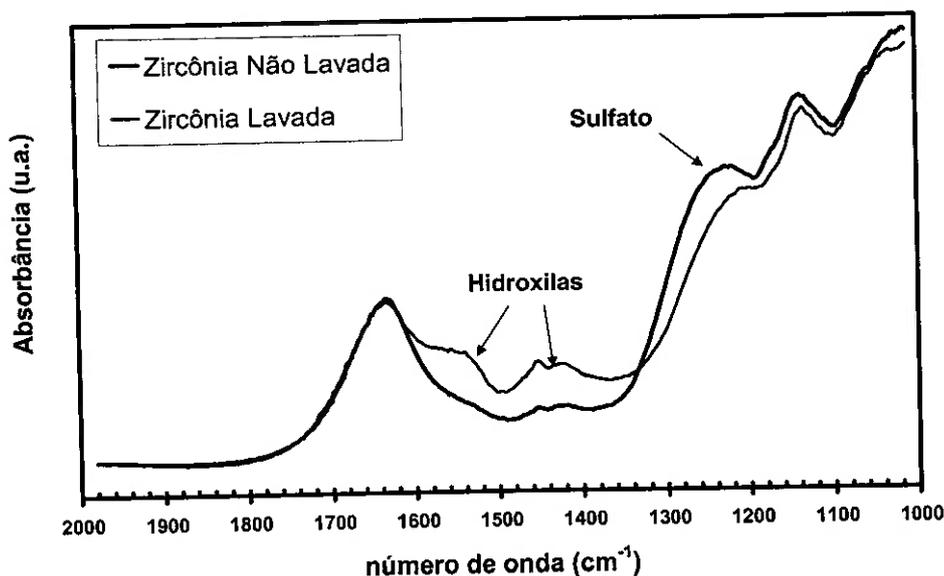


Figura 37. Espectros de DRIFT dos pós de ZrO_2 antes e após a lavagem do material pela rota 2.

O espectro da zircônia lavada por este segundo método mostra uma variação sensível na intensidade do pico a 1220 cm^{-1} , o qual está relacionado à vibração do grupo sulfato ionizado¹¹⁷. O processo de lavagem altera a composição química superficial do pó, conforme pode ser observado através da diminuição da intensidade das vibrações do sulfato iônico e de algumas hidroxilas (1420 e 1540 cm^{-1}).

Foi medido o comportamento eletrocinético do ZrO_2 -IPEN em H_2O DI após as duas rotas de lavagem para que fossem caracterizadas as alterações superficiais. Pela Fig. 38 observa-se que o ponto isoelétrico da suspensão contendo o ZrO_2 beneficiado pela rota 1 ocorre para pH 3. Os valores iniciais de pH e de mobilidade são, respectivamente; 2,57 e $0,02 \times 10^{-8} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Em pH 1,7 ocorre o máximo de mobilidade ($0,07 \times 10^{-8} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) para a parte ácida da curva. Analogamente, para a região de pH 11,7 ocorre o máximo de mobilidade dinâmica ($-0,24 \times 10^{-8} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) para a parte básica da mesma. Para valores de pH 2 e 12 a condutividade inicia um crescimento abrupto, a partir dos quais a mobilidade começa a decair.

Para o primeiro valor de pH, a mobilidade diminui com o aumento da condutividade sem que a polaridade das cargas se altere, evidenciando o fenômeno de compressão da dupla camada elétrica. No segundo, a mobilidade também diminui, mas ocorre uma inversão da polaridade do potencial, o que sugere a existência de fenômenos de dissolução do óxido disperso na suspensão. O comportamento geral da condutividade deve ser observado atentamente, pois ele apresenta-se completamente diferente do comportamento observado no pó de ZrO_2 anterior à lavagem, o que justifica a necessidade do processo de lavagem.

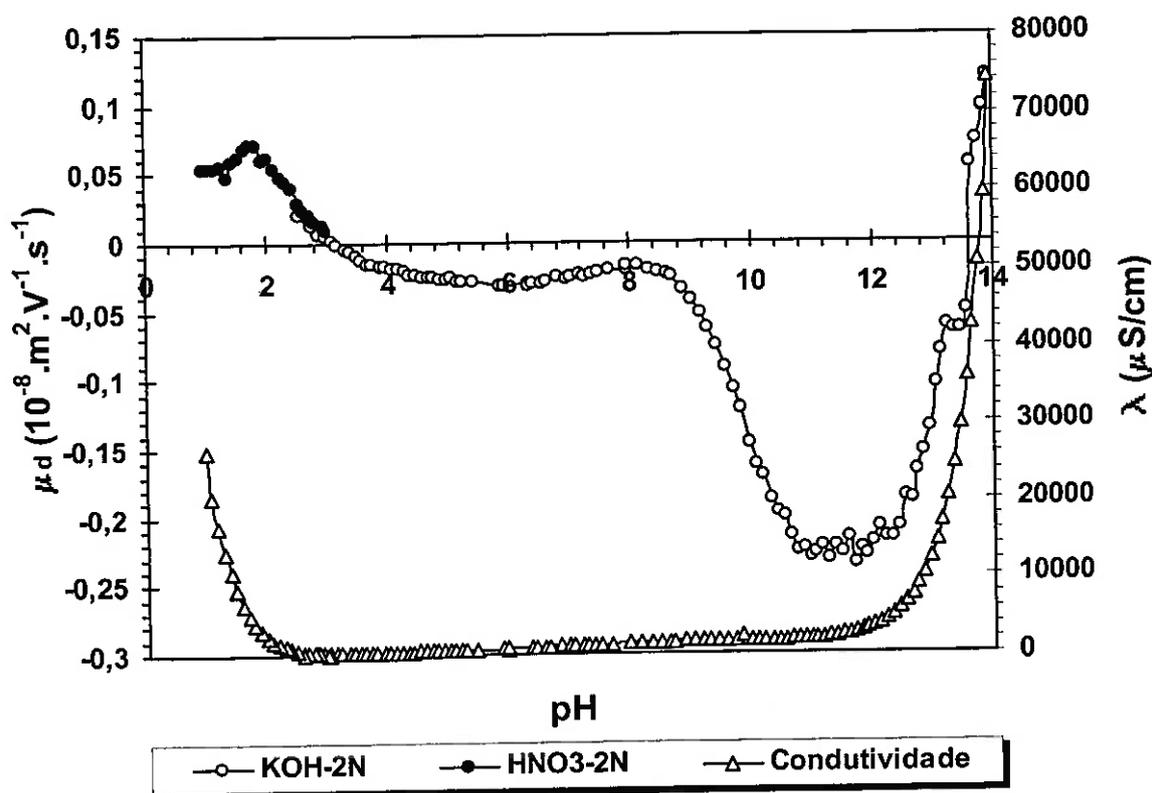


Figura 38. Comportamento eletrocinético do ZrO_2 lavado através da rota 1 em meio aquoso.

Em ambos os gráficos (Figs. 34 e 38) é possível notar a anomalia na faixa de pH compreendida entre 2 e 9, sendo que esta é menos intensa no ZrO_2 lavado. Tendo em vista que o aparelho mede a alteração da carga superficial das partículas mediante a adsorção ou não da substância que é titulada, quando é realizada uma operação de titulação potenciométrica, o que se observa na curva de mobilidade dinâmica versus pH é o estado da superfície do material naquelas condições. A diferença na intensidade da anomalia pode estar relacionada com a quantidade da substância contaminadora na superfície do ZrO_2 . A diferença nos seus respectivos valores também pode estar relacionada à presença da substância contaminadora.

De posse destes dados, pôde ser constatado que o processo de lavagem não apenas provocou a diminuição da condutividade, mas também alterou o estado da superfície do pó, o que gerou conseqüências no comportamento eletrocinético. A modificação mais sensível ocorreu na rota 2 de lavagem como pode ser vista na Fig. 39.

A anomalia característica das medidas anteriores deu lugar a um comportamento totalmente diferente. A julgar pelo processamento físico-químico realizado e esta alteração de comportamento na adsorção de íons, a superfície do ZrO_2 deve ter sido modificada. Uma das conseqüências foi a alteração do ponto isoelétrico que se deslocou de 3 para 9,5. Este pó ao ser colocado em água apresentou um pH inicial de 5,4.

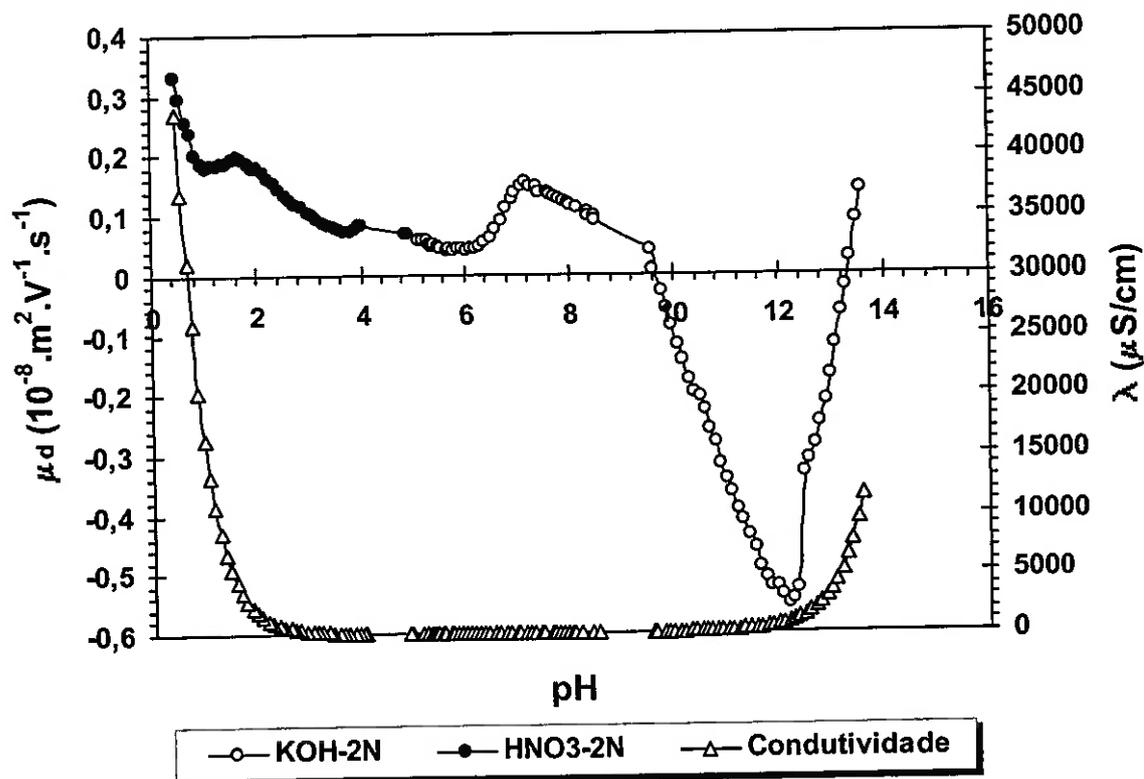


Figura 39. Comportamento eletrocinético do ZrO_2 lavado pela rota 2 em meio aquoso.

Neste sentido, a figura 40 apresenta a comparação dos comportamentos eletrocinéticos do ZrO_2 como recebido, lavado com H_2O deionizada com posterior

lavagem com etanol (para desaglomeração), lavado com H₂O e ajuste de pH com e sem posterior lavagem com etanol.

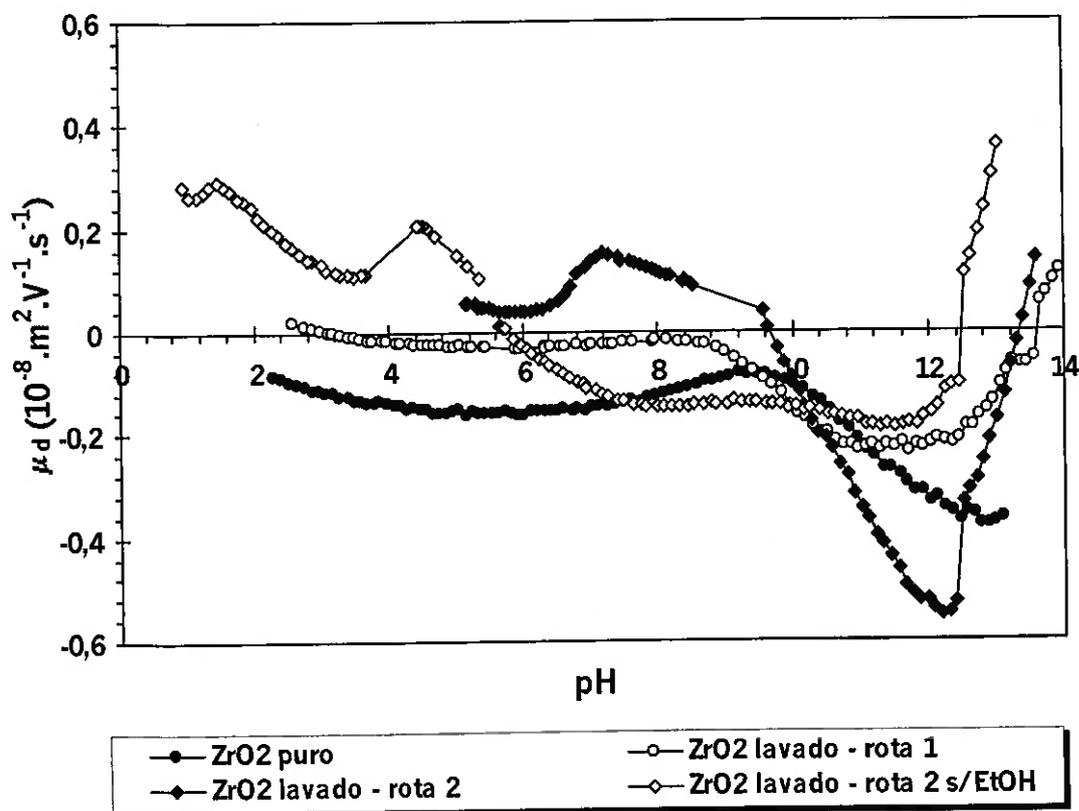


Figura 40. Conjunto de comportamentos eletrocinéticos apresentados pelo ZrO₂ durante os diferentes processamentos.

A alteração de comportamento eletrocinético durante a adsorção dos íons mostra claramente que a superfície do ZrO₂ foi modificada em cada tipo de processamento. A alteração do ponto isoelétrico ocorre como consequência da modificação dos grupos superficiais. Os dois comportamentos apresentados pelo ZrO₂ processado através da segunda rota de lavagem são particularmente interessantes: os seus comportamentos são muito diferentes dos demais. Uma das curvas representa o comportamento do pó após ter sido lavado com etanol e a outra representa o comportamento do pó sem a lavagem adicional com etanol. O ponto isoelétrico é deslocado para a região de maior basicidade. Como os dois

pós foram lavados com ajuste de pH, tal comportamento leva a crer que tais alterações estejam associadas com a adsorção dos grupos etóxidos provenientes do etanol. Neste caso, o etanol deve ser mais básico do que a água. Mais detalhes serão colocados nas seções a seguir.

c) Propriedades eletrocinéticas em etanol

1 – Suspensões de ZrO₂

Os resultados de pH e de mobilidade dinâmica medidos através do efeito eletroacústico para suspensões aquosas e etílicas de zircônia lavada pela rota 2 estão representados na Tabela 1.

Tabela 1. Mobilidade dinâmica e pH de dispersões de ZrO₂ em água e etanol.

Material	Solvente	pH ou p _{aH}	Mobilidade dinâmica (10 ⁻⁸ .m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	μ _d / ε
ZrO ₂ -IPEN	H ₂ O DI	2,6	0,056	0,0007
ZrO ₂ -IPEN	EtOH	4,9	-0,067	0,003

Tanto o pH como p_{aH} final para suspensões de ZrO₂ (5% em volume) revelaram o comportamento ácido da superfície do pó com relação aos solventes utilizados. A principal diferença surge do elevado valor de mobilidade negativa observada em meio etílico. A mobilidade dinâmica esperada para o etanol deveria ser pequena visto o reduzido valor da constante dielétrica (ε_r = 24,3 a 25 °C) comparada com a da água deionizada (ε_r = 78,4 a 25 °C). Contudo o elevado valor observado evidencia diferença da reatividade da superfície do ZrO₂ com os solventes utilizados.

Uma possível explicação para o comportamento observado pode ser dada levando alguns aspectos em consideração: em primeiro lugar os íons determinantes de potencial para os óxidos são o H⁺ e o OH⁻ e em segundo lugar a água apresenta um comportamento mais ácido que etanol (pK_a água = 14 e pK_a

etanol ≈ 16). Desta forma, a reatividade será determinada pela diferença de acidez da superfície do óxido com relação ao solvente. A superfície da zircônia deve ser mais ácida que o etanol e assim a reação que deve ocorrer pode ser representada pela eq. (1). A superfície perde íons H^+ para o etanol levando a uma carga negativa na superfície do óxido e a um p_{aH} ácido. O reduzido valor de mobilidade dinâmica observada para as dispersões de zircônia em solvente aquoso pode ser considerado como consequência da reação simultânea da superfície pelos íons H^+ e OH^- . Apesar do pH final apresentar-se ácido, parte dos sítios superficiais devem ser neutralizados pelos grupos OH^- e a carga total deve ser menor que em meio etílico. Os elevados valores de mobilidade observados demonstram que uma suspensão de zircônia preparada em etanol não necessita de qualquer aditivo com atividade dispersante já que a própria reação da superfície do óxido com o solvente é suficiente para se obter a repulsão eletrostática necessária para a estabilização da dispersão.

Na literatura de preparação de zircônia é bastante comum a citação da utilização de etanol como meio de lavagem para se evitar a aglomeração das partículas de zircônia. A formação de ligações químicas, através de “pontes de oxigênio”, entre as partículas do óxido quando este é seco é o mecanismo proposto para se explicar aglomeração do pó na presença de água⁹⁷. O mesmo fenômeno não deveria ocorrer quando o pó é lavado com etanol, pois a formação de grupos etóxidos ligados à superfície impediriam, durante o aquecimento, a formação de “pontes de oxigênio” entre as partículas impedindo sua aglomeração.

A prevenção da aglomeração da zircônia pelo uso de etanol poderia ser explicada de uma maneira diferente observando os resultados apresentados na Tabela 1. A adsorção dos íons etóxidos na superfície da zircônia levaria ao desenvolvimento de mobilidades com polaridade negativa e ao aumento da acidez das soluções. Esta possibilidade é confirmada quando é observado o espectro de infravermelho do pó de zircônia e do pó de zircônia com etanol obtidos com uma célula de refletância difusa (DRIFT), conforme a Fig. 41 .

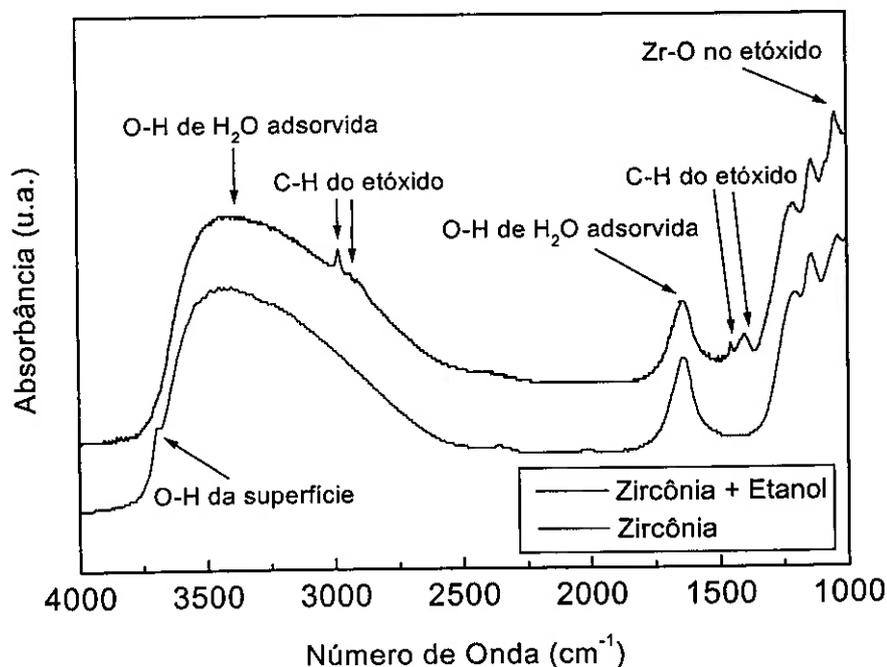


Figura 41. Espectros de infravermelho obtidos com uma célula de refletância difusa (DRIFT) para: (a) zircônia e (b) zircônia – etanol.

A reação química que ocorre na superfície da zircônia com o etanol leva à formação de uma carga elétrica intensa, representada pela mobilidade dinâmica, o qual deve promover uma forte repulsão eletrostática entre as partículas enquanto houver etanol em contato com as mesmas. Essa forte repulsão eletrostática impediria a aglomeração das partículas durante sua secagem. O mesmo tipo de comportamento não pode ser esperado para a zircônia em água, já que os valores de mobilidade são bastante inferiores aos obtidos em etanol, e o material deve ser aglomerado durante a secagem.

Um outro mecanismo possível é o da formação de grupos etóxido na superfície do material os quais devem mudar a densidade eletrônica nos grupos OH aumentando o pK_a dos grupos superficiais. A literatura propõe a utilização de copolímeros do ácido acrílico (LP10466/12B do fabricante Röhm GmbH) como dispersantes eletrostáticos para suspensões de ZrO_2 em meios não-aquosos⁵⁵.

No intuito de verificar a verdadeira atividade do copolímero no processo de dispersão e de geração de carga elétrica na superfície das partículas do ZrO_2 -IPEN foi realizada a caracterização eletrocinética do referido copolímero sobre a dispersão do ZrO_2 . Para tanto, foram programadas injeções volumétricas específicas da solução de dispersante (numa concentração volumétrica de 1:20 em etanol) em uma dispersão de ZrO_2 lavado contendo 2% em volume de sólidos em EtOH. A variação da mobilidade dinâmica (μ_d) em função da quantidade injetada de solução de dispersante encontra-se na Fig. 42.

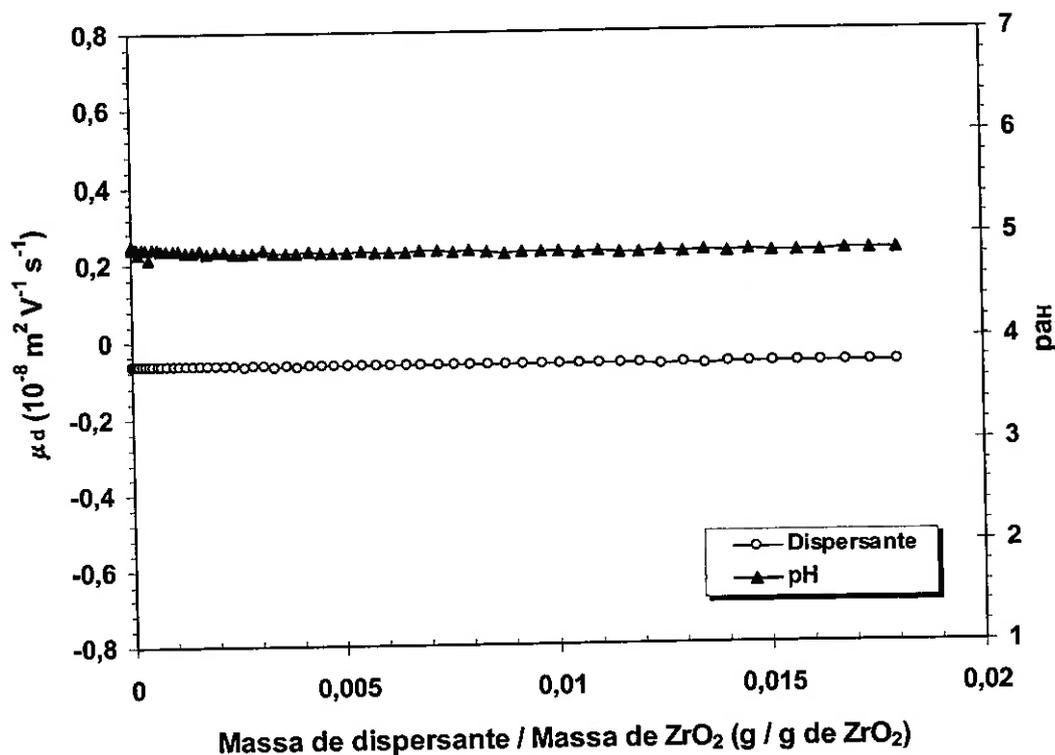


Figura 42. Características eletrocinéticas da titulação do copolímero AC/A na dispersão de ZrO_2 em EtOH.

A mobilidade da suspensão não varia, ou seja, o copolímero AC/A não gera cargas elétricas na superfície das partículas de ZrO_2 quando se adsorve sobre as mesmas. Portanto, o dispersante deve se adsorver nas partículas de ZrO_2 provocando impedimento estérico, uma vez que não houve alteração da mobilidade. Este impedimento estérico, embora não gere cargas elétricas, é suficiente para auxiliar no processo de estabilização da suspensão (aumentando as forças de repulsão), onde as cadeias poliméricas se bloqueiam espacialmente

ao se aproximarem umas das outras, o que é caracterizado pela diminuição da viscosidade de acordo com o aumento da quantidade de dispersante inserida. O p_{aH} também permanece constante, sinalizando a ausência de transformações químicas. A verificação da estabilização estérica pode ser constatada através de medidas do comportamento reológico que serão apresentadas posteriormente.

II – Suspensões de MgO

Os resultados de pH e de mobilidade dinâmica medidos através do efeito eletroacústico para suspensões aquosas e etílicas de magnésia estão representados na Tabela 2.

Tabela 2. Mobilidade dinâmica e pH de dispersões de MgO em água e etanol.

Material	Solvente	pH ou p_{aH}	Mobilidade dinâmica ($10^{-8} \cdot m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	μ_d / ε
MgO-Sinth	H ₂ O DI	12	0,63	0,008
MgO-Sinth	EtOH	13,4	0,26	0,011

As dispersões apresentaram pH e p_{aH} básicos e mobilidades com polaridades positivas. Um comportamento semelhante ao da zircônia em etanol foi observado, ou seja, um valor de mobilidade dinâmica mais elevado em etanol do que em água. Neste caso, a mobilidade apresenta polaridade positiva demonstra que possivelmente os íons H^+ se adsorveram na superfície da magnésia evidenciando o forte caráter básico dessa superfície com relação ao etanol e ao mesmo tempo a formação de uma suspensão básica sugerindo a reação do etanol com a superfície da magnésia segundo a eq. (2). Da mesma forma que para a zircônia, o reduzido valor de mobilidade em meio aquoso deve ser consequência da adsorção de ambos os íons determinantes de potencial, ou seja, H^+ e OH^- .

O espectro de infravermelho do pó de MgO obtido através da técnica de refletância difusa (DRIFT) mostra uma hidroxila fortemente ligada à superfície,

caracterizada pelo pico intenso observado a 3700 cm^{-1} (Fig. 43). A ligação forte entre a hidroxila e a superfície do material pode ser responsável pelo também forte caráter básico da sua superfície.

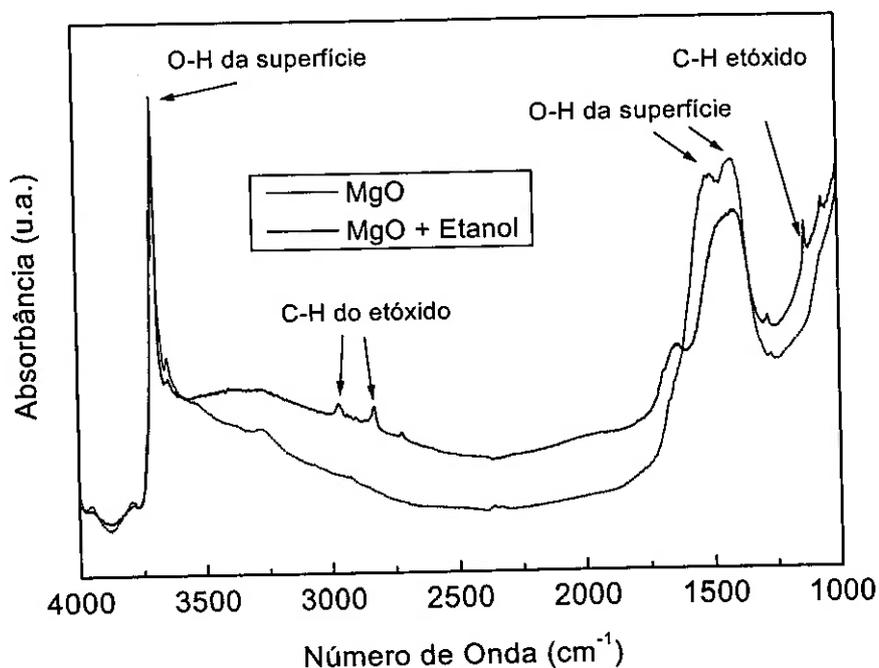


Figura 43. Espectro da superfície do MgO obtido pela técnica de DRIFT.

III - Suspensões da mistura $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ (8,6% em mol)

A mistura de zircônia contendo 8,6% em mol de MgO (zircônia parcialmente estabilizada) é conhecida, pois possibilita a preparação de sensores de oxigênio capazes de resistir a choques térmicos intensos⁹⁸. Contudo, essa composição também é conhecida pela dificuldade de se obter misturas homogêneas dos dois óxidos e, em consequência, a dificuldade de se obter materiais sinterizados homogêneos a partir da mistura mecânica dos óxidos. Desta forma, estes materiais são, geralmente, obtidos através de síntese química⁹⁹.

A dificuldade de se obter materiais homogêneos a partir da mistura de óxidos pode ser entendida se for levada em consideração a grande diferença entre a acidez das superfícies destes dois materiais. Durante a preparação de

suspensões estáveis da mistura de zircônia e magnésia vários fatores podem interferir na estabilidade, como por exemplo: a porcentagem de cada um dos óxidos, o passado histórico da preparação do pó (temperatura, tempo e atmosfera de calcinação e a rota de síntese adotada que podem determinar as características da superfície), a área específica do material e ainda possíveis contaminantes adsorvidos.

Os dois materiais utilizados apresentam pontos isoelétricos (IEP) bastante diferentes, ou seja, um é ácido ($p_{aH} = 4,9$) e o outro básico ($p_{aH} = 13,4$). A mistura foi feita numa concentração de sólidos a 1% em volume. Os resultados de p_{aH} e de mobilidade medidos através do efeito eletroacústico para esta suspensão, assim como a comparação com os seus componentes isolados são exibidos na Tabela 3.

Tabela 3. Características gerais das suspensões cerâmicas em etanol.

Material	Tamanho médio de partícula (μm)	p_{aH}	Mobilidade dinâmica ($10^{-8} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	μ_d / ε
ZrO ₂	5,6	4,9	-0,067	0,003
MgO	12,7	13,4	0,26	0,011
ZrO ₂ -MgO	8,0	9,0	0,03	0,001

Percebe-se que embora o MgO seja o componente minoritário da mistura, as suas características físico-químicas superficiais prevaleceram sobre as características do ZrO₂, que é o componente majoritário. A pequena quantidade de MgO foi suficiente para alterar a carga elétrica superficial das partículas. O p_{aH} obtido na mistura apresenta um valor levemente básico. Deve ser ressaltado que o componente com características químicas básicas é o MgO. Se pensarmos no mecanismo proposto para a geração das cargas elétricas superficiais a partir da reação da superfície do material com o solvente, veremos que a magnitude de tal grandeza no MgO é suficiente para neutralizar a carga do ZrO₂, mesmo estando ele presente numa quantidade muito menor, ou seja, as condições finais da

dispersão como p_{aH} e mobilidade dinâmica são muito dependentes da sua presença.

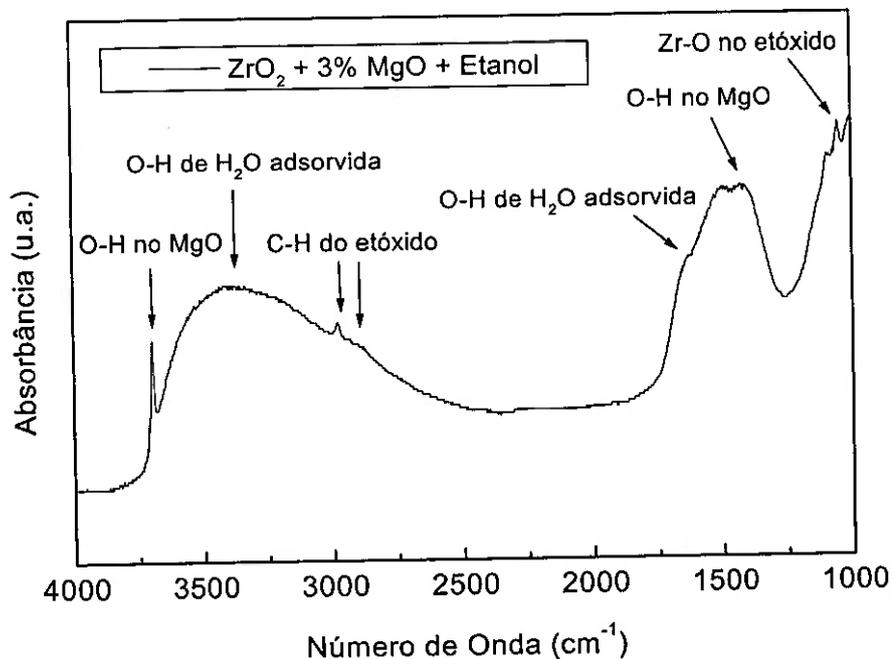


Figura 44. Espectro da superfície do pó de ZrO₂ - MgO obtido pela técnica de DRIFT.

Algumas características notáveis e comuns aos demais espectros obtidos anteriormente, foram observadas no espectro de infravermelho do pó de ZrO₂-MgO obtido através da técnica de refletância difusa (DRIFT). Pode ser observada a 3700 cm⁻¹ a presença da mesma hidroxila, que se supõe estar fortemente ligada à superfície do material (Fig. 44).

Ainda que a mistura tenha apresentado uma diminuição de mobilidade, esta permanece suficiente para manter um estado de dispersão estável. No p_{aH} final da mistura em etanol as partículas de MgO devem estar carregadas positivamente enquanto que as de ZrO₂ negativamente. Desta forma deve ocorrer uma certa aglomeração entre as partículas dos diferentes óxidos. Levando em conta que as partículas de cargas opostas devem se atrair e as de cargas iguais se repelir, uma certa homogeneidade química pode ser esperada durante a mistura dos dois óxidos em meio etílico.

c) Propriedades reológicas

A caracterização reológica da zircônia em etanol foi realizada verificando-se a influência da concentração do dispersante AC/A na viscosidade de uma dispersão a 20% em volume de sólidos (Fig. 45).

Para todas as concentrações observa-se um comportamento pseudoplástico. Pouca variação de comportamento é obtida para as concentrações 0, para 0,2 e 0,4% de dispersante. Para a concentração de 0,5% ocorre um ligeiro aumento da viscosidade para então nas concentrações de 1 e 1,5% ocorrer uma diminuição bastante sensível da viscosidade. Na figura 45 pode ser observado mais claramente o comportamento da viscosidade em função da concentração do dispersante AC/A. É exibida a variação da taxa de cisalhamento em função da respectiva tensão de cisalhamento aplicada.

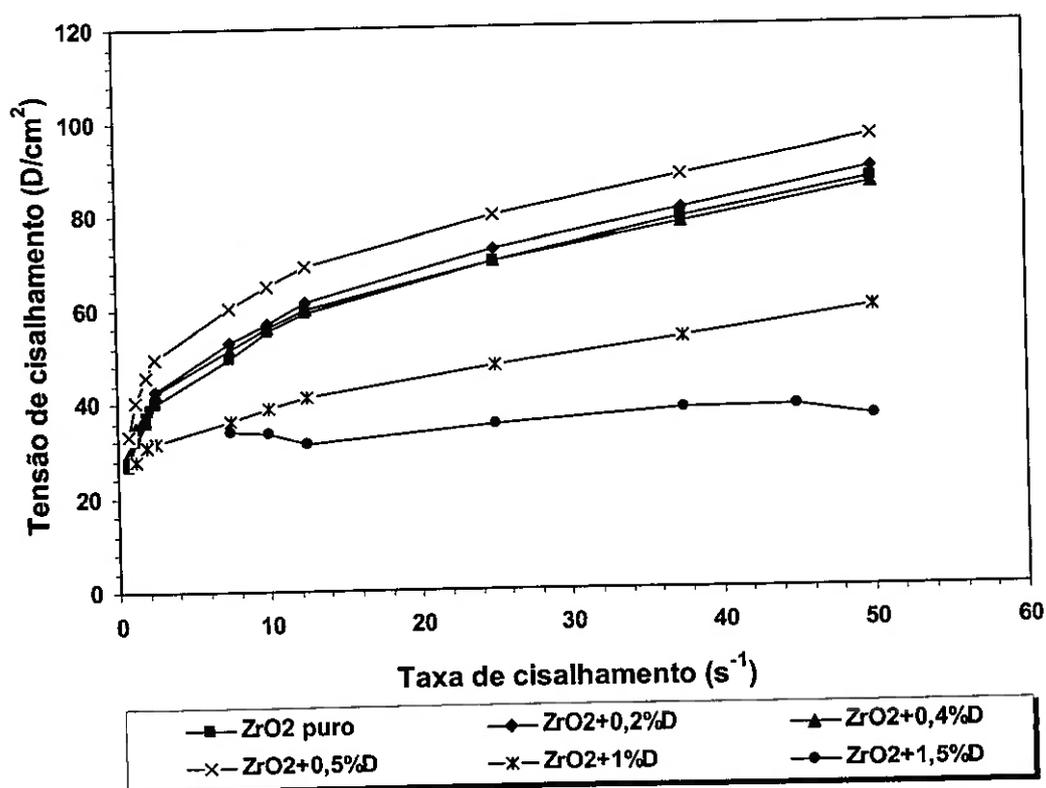


Figura 45. Comportamento reológico da seqüência de suspensões de ZrO_2 em meio etílico.

Na Fig. 46, a viscosidade do sistema diminui efetivamente a partir da adição de 0,5% em massa de dispersante. Embora a ação dispersiva do AC/A ocorra, como demonstra a caracterização reológica apresentada, foi evidenciado através da caracterização eletrocinética que ela não surge de maneira eletrostática. A estabilização eletrocinética de tais suspensões ocorre de maneira estérica, conforme apresentado na Fig. 42.

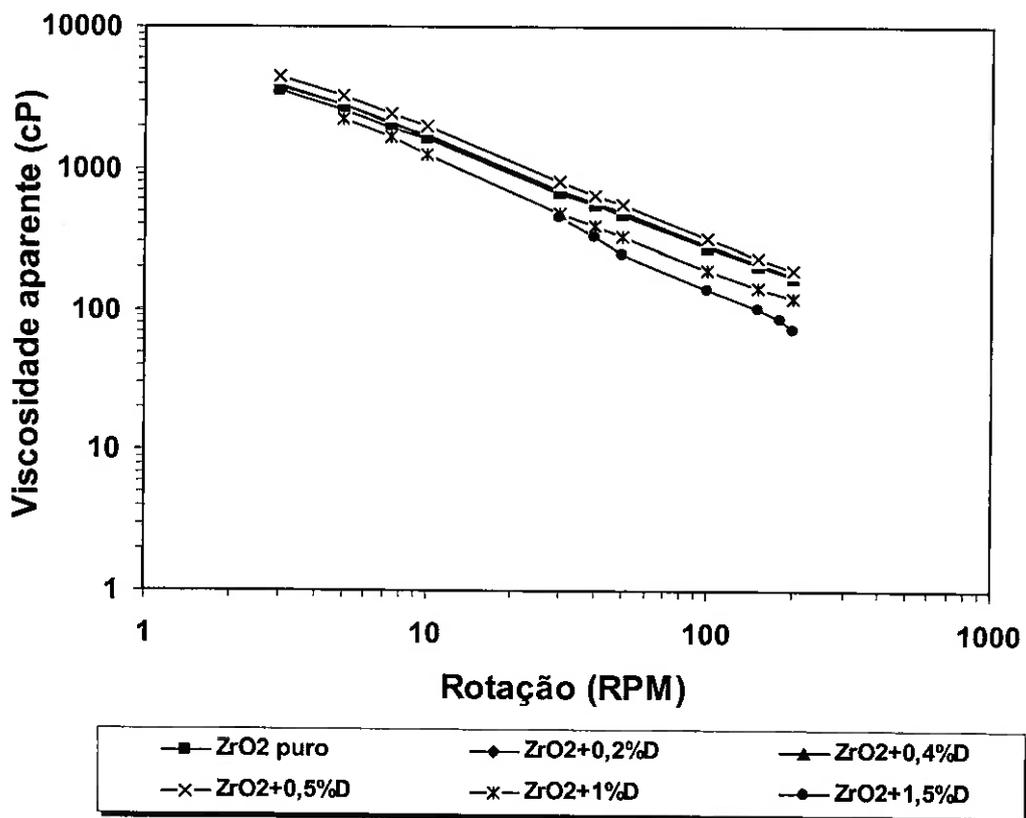


Figura 46. Variação da viscosidade de suspensões de ZrO_2 em meio etílico em função da rotação do rotor do viscosímetro.

A figura 47 apresenta a variação da viscosidade das suspensões de zircônia em função da quantidade adicionada de dispersante. Esta razão foi obtida para valores constantes de taxa de cisalhamento e de rotação do rotor.

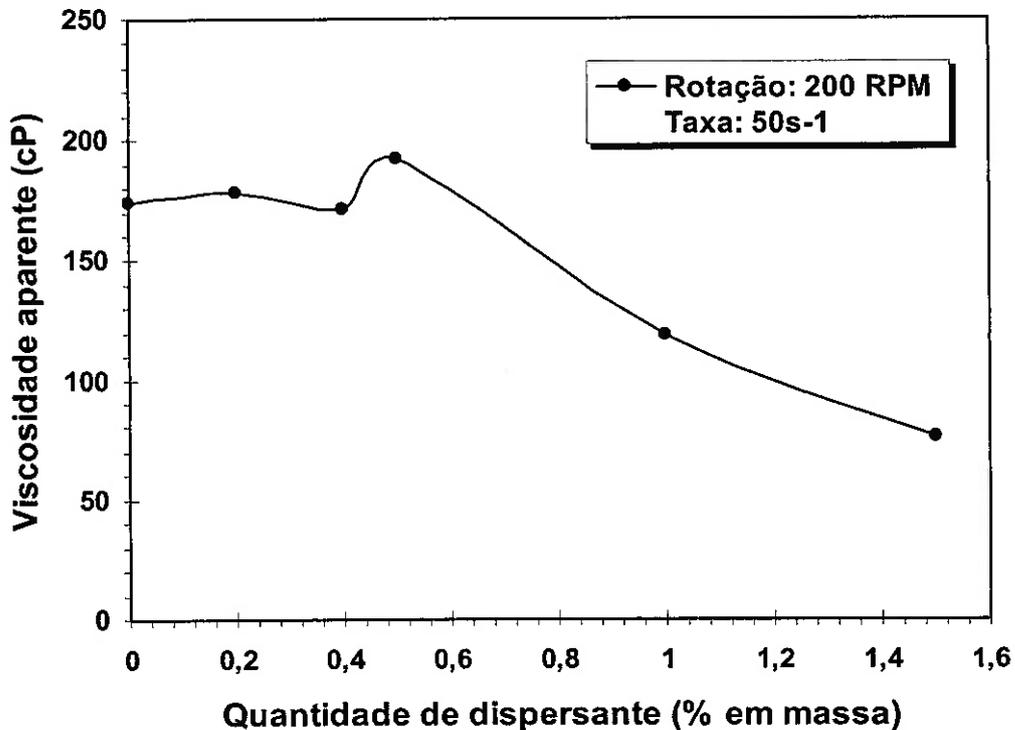


Figura 47. Curva de defloculação para o ZrO_2 em etanol.

A Fig. 48 apresenta o comportamento reológico da seqüência de suspensões de MgO em meio etílico. Tais suspensões foram preparadas com uma concentração de 10% em volume de sólidos. Para cada adição de dispersante ocorre uma diminuição da viscosidade do material. Vale notar que para a dispersão de MgO sem adição de dispersante ocorre um aumento da viscosidade com a taxa de cisalhamento, indicando um comportamento dilatante.

Este tipo de comportamento pode estar ligado a uma certa estruturação da dispersão. É fato conhecido que o MgO forma gel com grande facilidade em meio aquoso. Contudo, desde as primeiras adições do dispersante, o material passa a apresentar um comportamento pseudoplástico.

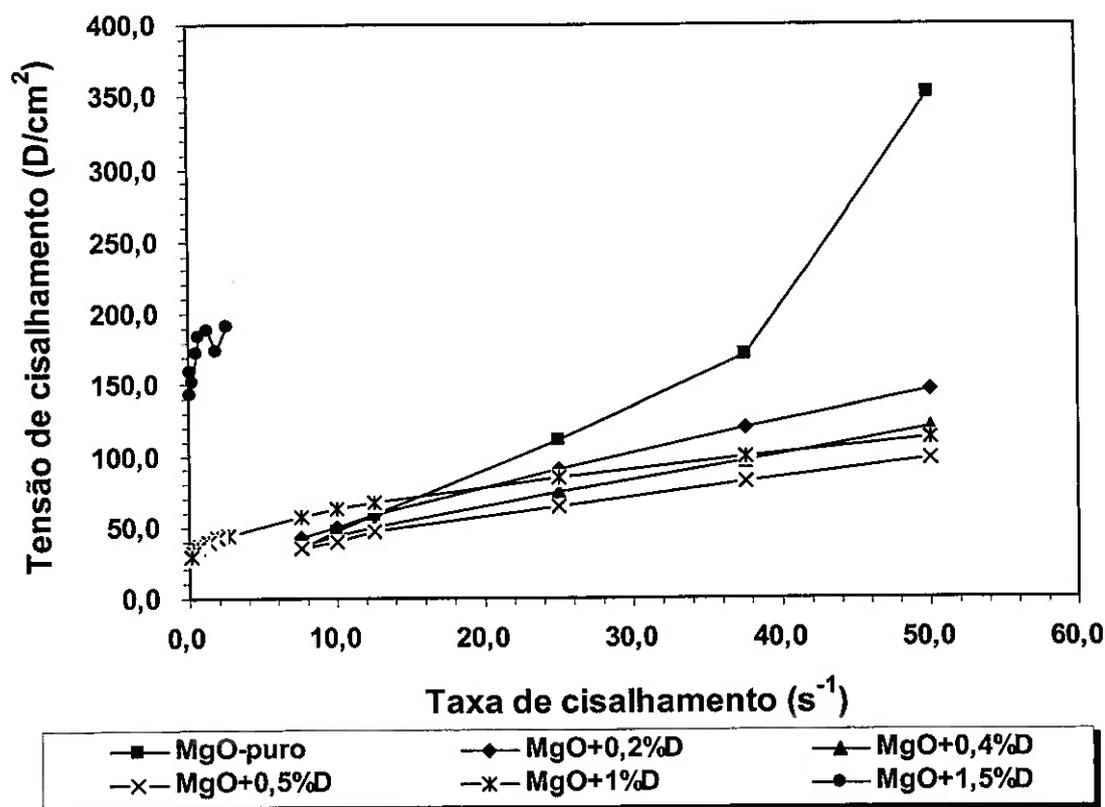


Figura 48. Comportamento reológico para a seqüência de suspensões de MgO em etanol.

Para as curvas cuja concentração de dispersante encontra-se abaixo de 1%, a sua origem se localiza teoricamente acima de zero. Para concentrações equivalentes a 1% em massa, ocorre um deslocamento maior em relação à origem, culminando para uma concentração de dispersante de 1,5% em massa. Este fenômeno indica que a tensão de escoamento, necessária para o sistema fluir, aumenta com a quantidade adicionada de dispersante, conforme mostra a figura 48.

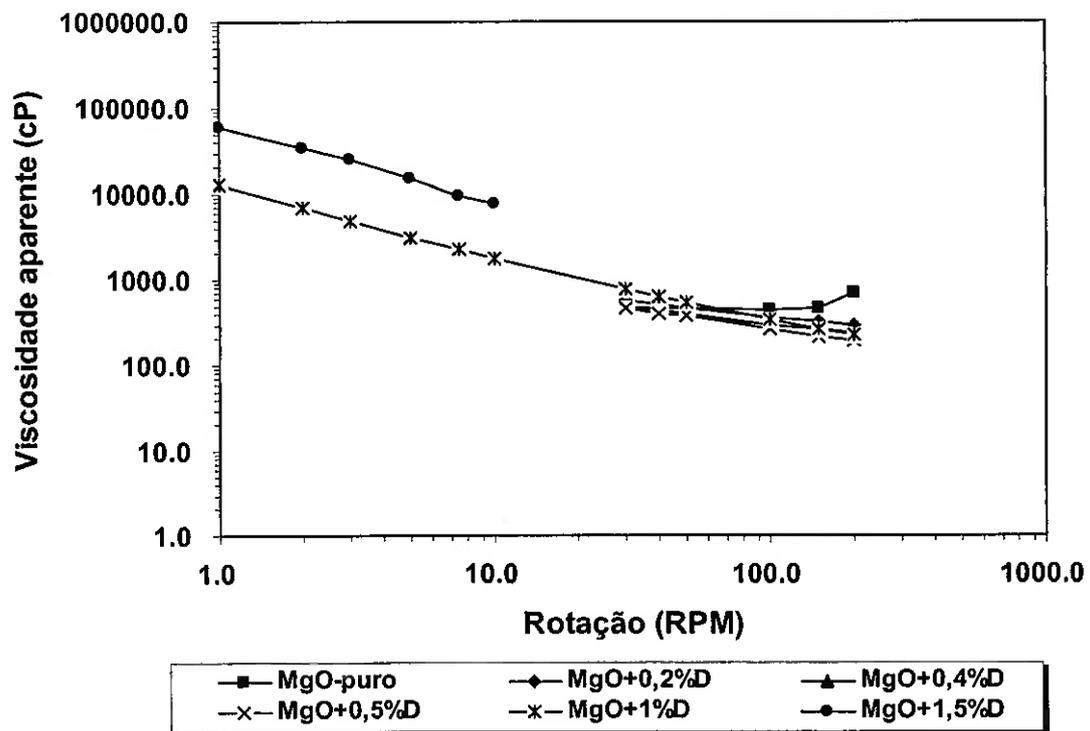


Figura 49. Variação da viscosidade de suspensões de MgO em etanol em função da rotação do rotor do viscosímetro.

De acordo com a curva de defloculação exposta na Fig. 50 a mínima viscosidade é obtida para uma concentração de dispersante equivalente a 0,5% em massa. Com base nos dados obtidos nas curvas de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento e nas curvas de variação da viscosidade em função da rotação do rotor, a viscosidade das dispersões de MgO em etanol tende a diminuir inicialmente para pequenas concentrações de dispersante e aumentar para concentrações mais elevadas.

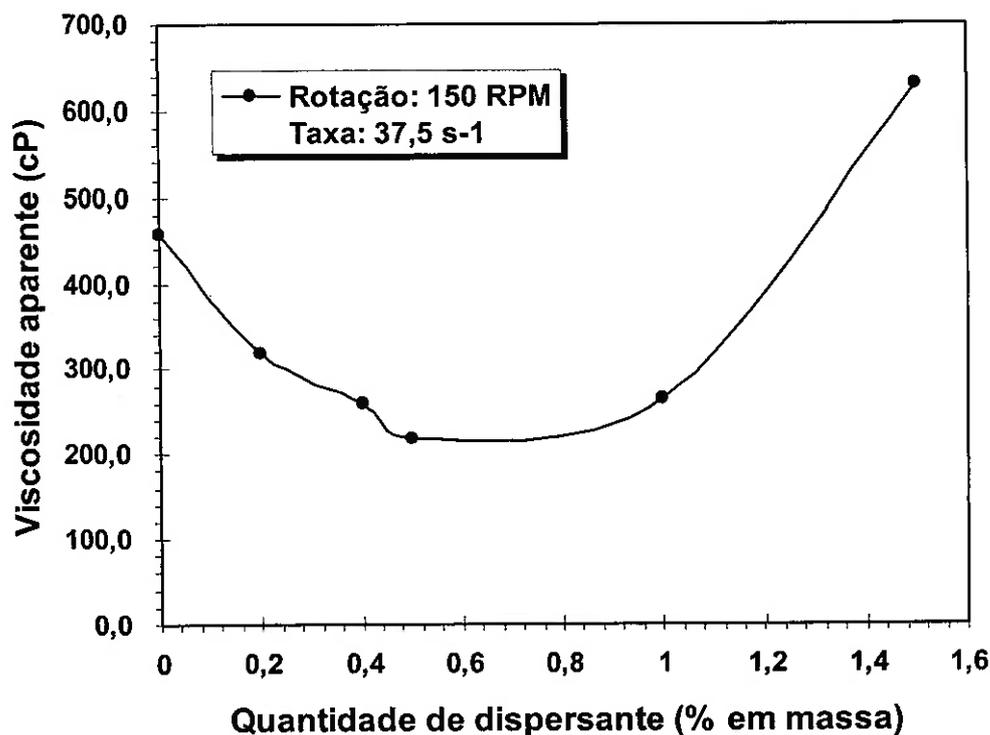


Figura 50. Curva de defloculacão para o MgO em etanol.

De modo geral, a viscosidade das dispersões de MgO-Sinth se manteve acima da viscosidade das dispersões de ZrO₂-IPEN, ambas em etanol. Isto revela como os respectivos pós interagem diferentemente com o solvente e com o respectivo dispersante, o que acaba por fornecer indicativos a respeito da estabilidade de tais dispersões em relacão aos seus solventes.

Como foi apresentado no item referente à caracterizacão eletrocínética, o dispersante AC/A não gera cargas elétricas na superfície do ZrO₂. No entanto, como o ZrO₂ é o componente majoritário da mistura para o eletrólito sensor, o efeito eletrocínético do referido dispersante é desprezível em relacão à magnitude de carga elétrica superficial observada na reaçãõ tanto do ZrO₂ como do MgO com o etanol. Obviamente, a contribuicão do AC/A para a diminuicão da viscosidade é sem dúvida alguma expressiva. Como mostram as caracterizacões reológicas, tanto o ZrO₂ como o MgO, apresentam uma viscosidade relativa em etanol abaixo das suas respectivas viscosidades em água sendo que a magnitude da carga elétrica superficial apresentada individualmente por esses componentes

é suficiente para a estabilização eletrocinética das mesmas. Tal comportamento também é observado nas suspensões de ZrO_2 misturado com 8,6% em mol de MgO.

Assim sendo, propõe-se que as suspensões de ZrO_2 misturado com MgO não façam uso do dispersante AC/A para a sua estabilização, mesmo que tal opção venha a comprometer a viscosidade de tal sistema. Esta escolha objetiva a manutenção da mobilidade eletroforética pela reação de ambos os pós com o etanol para um melhor aproveitamento no processo de conformação por eletroforese.

5.3 Conformação de compactos por deposição eletroforética

5.3.1 – ZrO_2 em etanol

A primeira etapa da conformação dos corpos cerâmicos através da técnica de deposição eletroforética envolveu apenas suspensões de ZrO_2 em álcool etílico com o dispersante AC/A. Nesta etapa, o objetivo foi a investigação da versatilidade da técnica em relação às condições de deposição, explorando-se várias tensões de modo a obter capilares de ZrO_2 de várias dimensões, como mostra a Fig. 51.

Esta primeira seqüência de deposições apresentou as características expostas na Tabela 4. Todas as deposições foram realizadas num período de tempo de 30s. É possível notar uma proporcionalidade entre a tensão de deposição empregada e as características do compacto cerâmico formado através desta técnica de conformação. A figura 52 apresenta este comportamento, exibindo a relação comprimento/massa, a qual, é representativa da quantidade de massa efetivamente envolvida na conformação do compacto cerâmico.

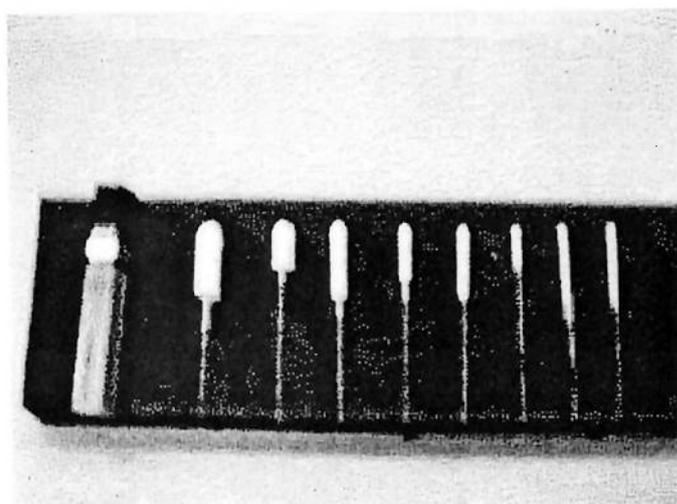


Figura 51. Seqüência de capilares de ZrO_2 conformados por deposição eletroforética a 350, 200, 100, 70, 50, 20, 10 e 5 V respectivamente da esquerda para a direita, ao lado de um porta-grafites.

Tabela 4. Características dos capilares de ZrO_2 eletrodepositados.

Tensão (V)	Campo elétrico (V/cm)	Diâmetro (mm)	Comprimento (mm)	Massa (g)
350	90,9	7,4	23,8	1,975
200	52,0	5,6	14,9	0,705
100	26,0	4,0	24,0	0,625
70	18,2	3,2	17,5	0,315
50	13,0	2,8	22,3	0,255
20	5,2	1,6	12,4	0,055
10	2,6	1,3	23,6	0,035
5	1,3	0,9	21,1	0,015

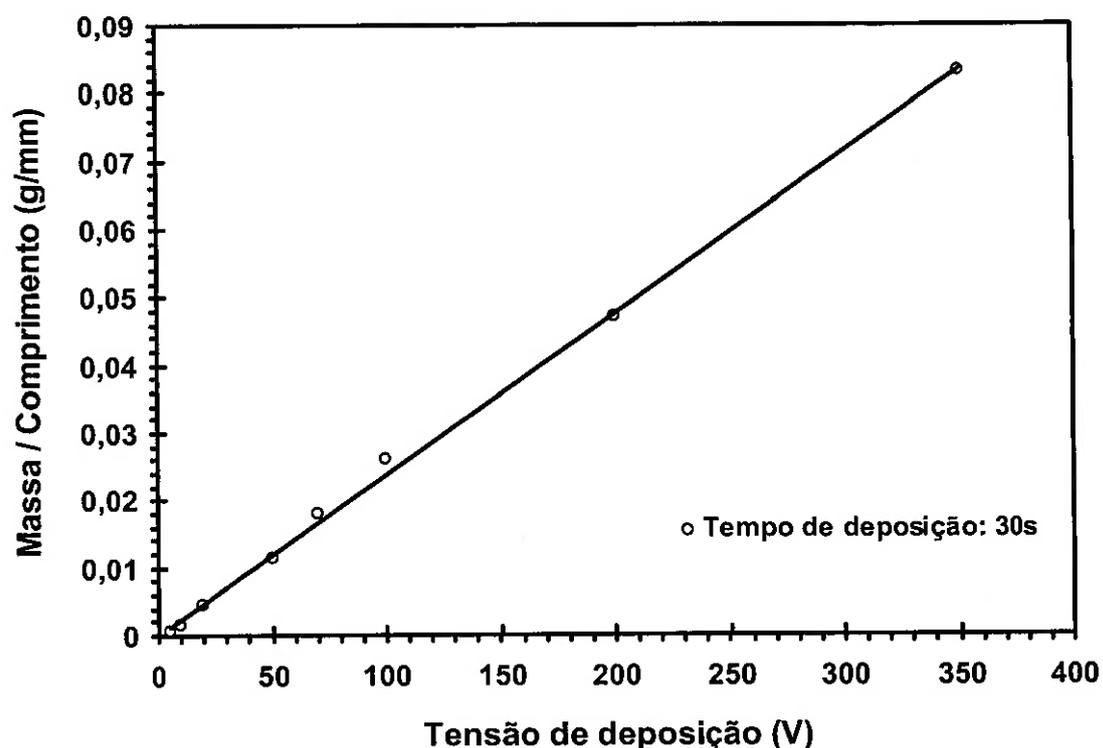


Figura 52. Relação entre a massa depositada dos compactos de ZrO_2 formados por eletroforese e a respectiva tensão de deposição.

Na Fig. 53 é exibido em detalhe o capilar de ZrO_2 conformado a 350V. Pode ser visualizado que o nível do acabamento superficial do compacto cerâmico obtido por eletroforese é de excelente qualidade (mesmo não tendo sido realizado um ensaio adequado para avaliar a rugosidade), além do que o corpo é simétrico em relação ao eletrodo de deposição.

Para avaliar o estado de agregação dos compactos cerâmicos conformados por eletroforese foram realizadas porosimetrias ao mercúrio. Estas medidas foram executadas em compactos conformados em duas condições distintas, uma a 50 e outra a 350 V. A distribuição granulométrica envolvida nesta conformação é a mesma obtida na 1.^a rota de limpeza do ZrO_2 . Para tanto foi utilizada como padrão de referência uma pastilha do mesmo material prensado uniaxialmente a 100 MPa, conforme o detalhamento fornecido no capítulo 4.

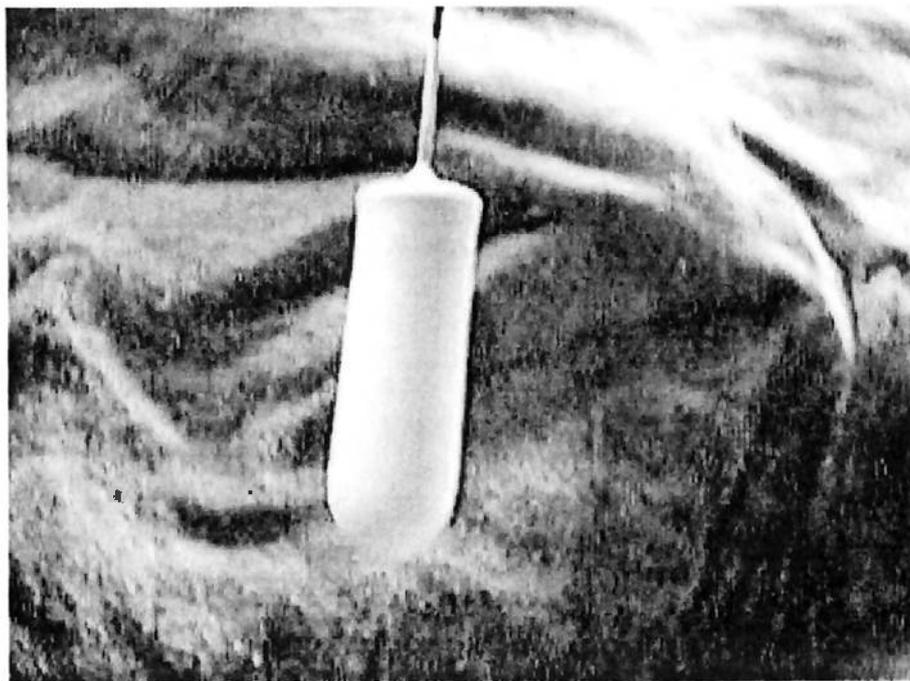


Figura 53. Capilar de ZrO_2 conformado a 350V.

As porosimetrias ao mercúrio exibidas na Fig. 54 mostram que existem profundas diferenças no estado de agregação das partículas constituintes dos compactos eletrodepositados em relação ao estado de agregação da pastilha. O aumento na tensão de deposição provoca uma diminuição abrupta no volume de poros do compacto cerâmico, ou seja, obtém-se uma estrutura mais compacta. A pastilha possui somente uma família de poros, ao passo que os capilares eletrodepositados possuem pelo menos duas famílias de poros. Assim sendo, não é observada a influência das diferentes famílias de tamanho de partícula que compõem a distribuição granulométrica do ZrO_2 sobre o tamanho dos poros. Em princípio, pode-se afirmar que a carga a que o compacto eletrodepositado a 350 V foi submetido é equivalente à carga aplicada na pastilha, em torno de 100 MPa.

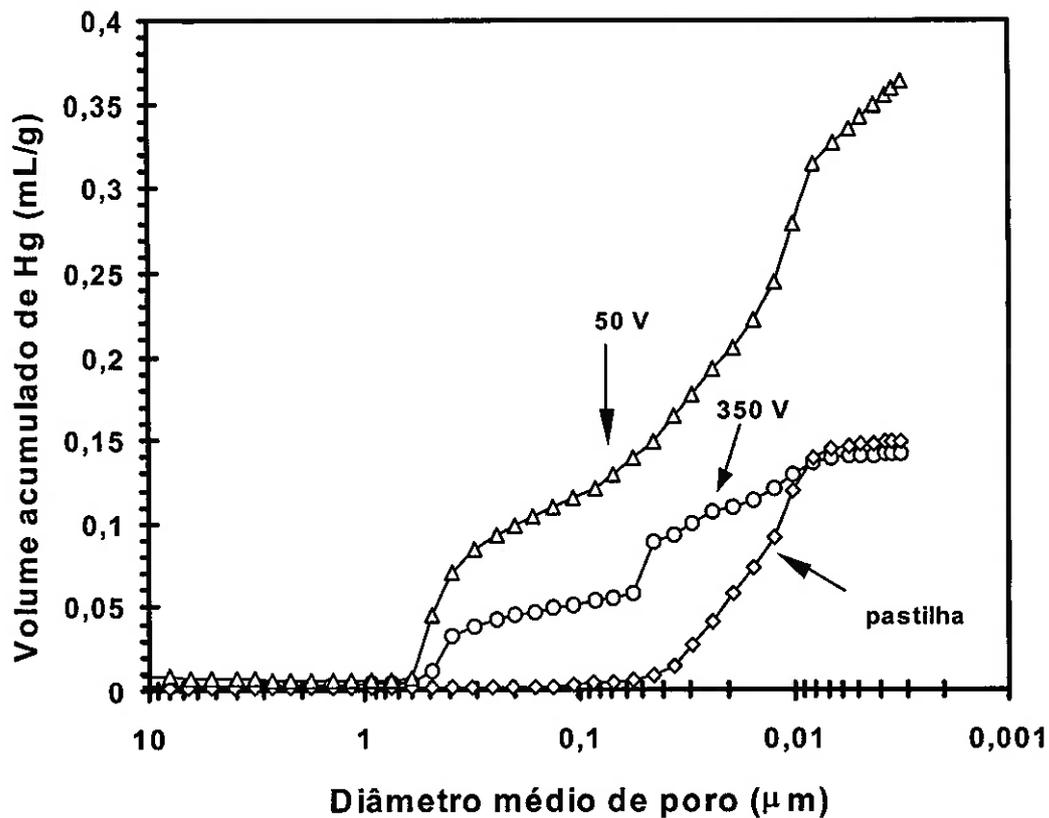


Figura 54. Comparação das distribuições de poros de três amostras de ZrO_2 conformadas por diferentes técnicas.

No intuito de compreender a fenomenologia envolvendo a cinética de deposição foi construído um sistema que tivesse a finalidade de monitorar a variação de massa durante a deposição, conforme detalhado no item *Materiais e Métodos*. Basicamente, utilizaram-se duas condições diferentes para a deposição de uma suspensão de ZrO_2 a 10% em volume sólidos: uma a 10V e outra a 30V. O resultado está exibido na figura 55.

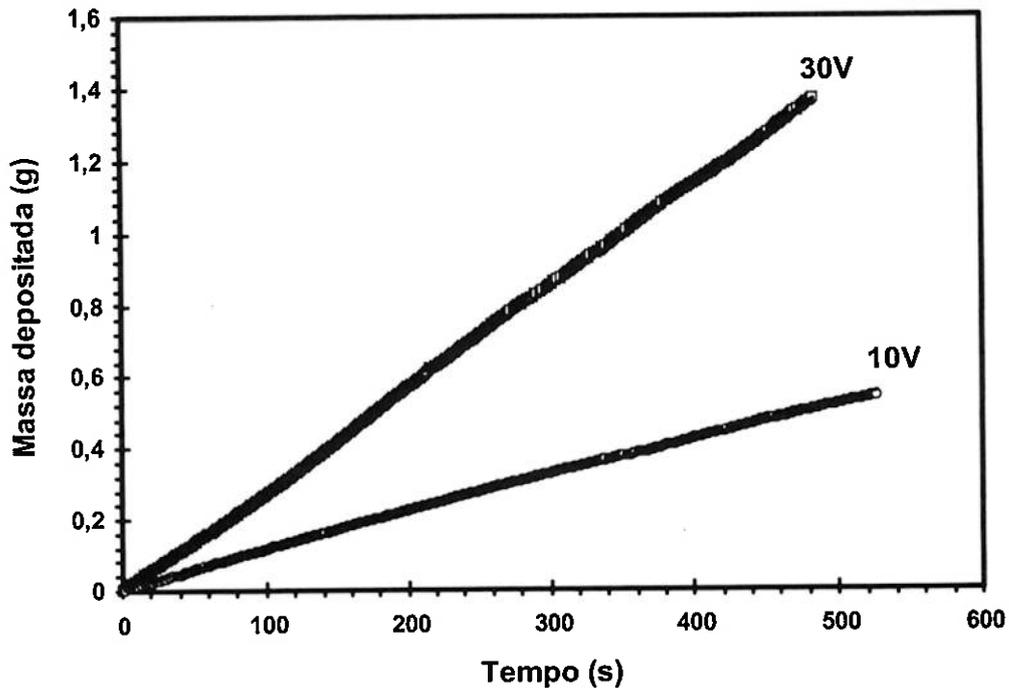


Figura 55. Variação da massa depositada de ZrO_2 em função do tempo.

Na Fig. 55 observa-se que a variação da massa depositada em função do tempo também exibe um comportamento linear. Além de tudo, a taxa de deposição é tanto maior quanto maior a tensão aplicada. Isto se explica em função do campo elétrico que cresce com a tensão de deposição. Como a diferença de potencial imposta entre os dois eletrodos aumenta, para uma mesma distância, naturalmente ocorre um acréscimo do campo elétrico, fazendo com que a taxa de deposição também aumente. Nesta observação há um aspecto adicional que deve ser considerado: qual é a variação da corrente durante a formação do depósito?

Como a variável fixada foi a tensão de deposição, foi medida a respectiva variação de corrente elétrica em função do tempo durante a deposição. Este comportamento pode ser acompanhado na Fig. 56.

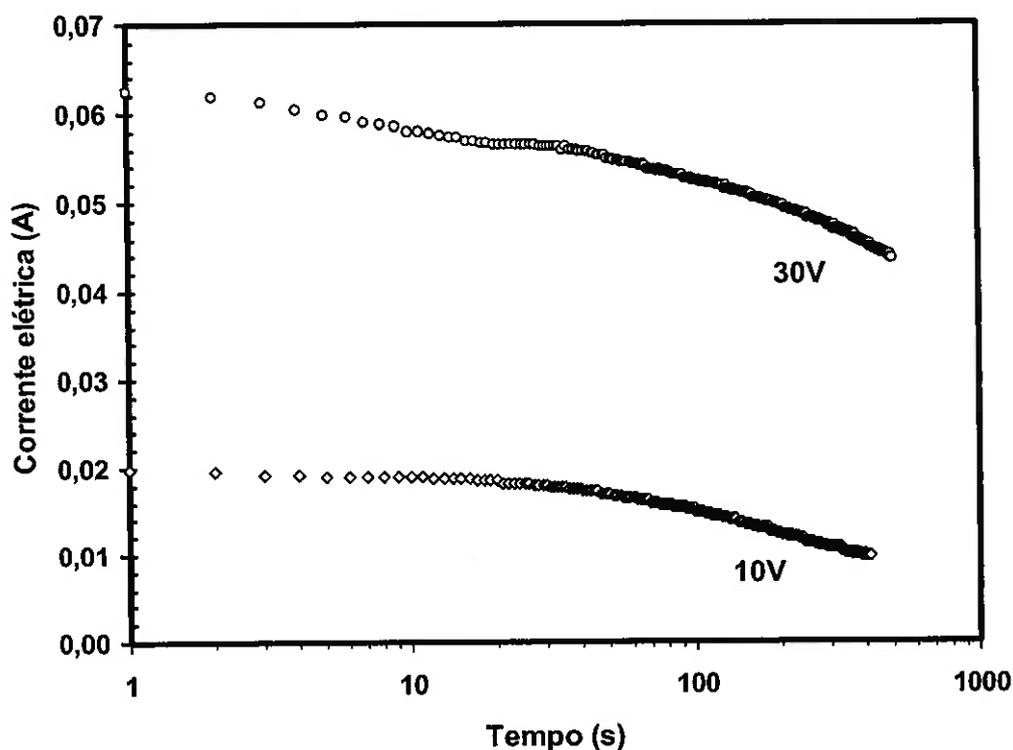


Figura 56. Variação da corrente elétrica em função do tempo durante a conformação dos compactos de ZrO_2 por EPD.

A variação da corrente elétrica (Fig. 56) mostra que existe uma diferença entre as duas deposições. Com a deposição feita a 30V, a corrente sofre uma queda logo no início do processo de conformação, permanecendo estacionária durante um determinado período, para depois decair lentamente. Numa deposição feita a 10V, a corrente se mantém constante durante um período para depois cair de modo lento.

Como na deposição a 30V a diferença de potencial para a mesma distância provoca o surgimento de um campo elétrico mais intenso do que numa deposição a 10V, observa-se que a taxa de deposição também é maior. Como este óxido apresenta propriedades elétricas isolantes pode ser considerado que no início da deposição, a camada depositada é espessa o suficiente para aumentar a resistividade local e provocar a diminuição da corrente elétrica. Além disso, a quantidade de material depositada posteriormente parece não provocar uma queda muito significativa na intensidade de corrente porque esta passa a decair

lentamente na continuação da deposição. A deposição das camadas de ZrO_2 parece também não influenciar a integridade do campo elétrico, pois a massa depositada cresce linearmente com o tempo indicando que o processo de deposição não cessa enquanto a diferença de potencial for mantida.

5.3.2 – Deposição da mistura ZrO_2 - MgO (8,6% em mol)

A última etapa da conformação dos corpos cerâmicos através da técnica de deposição eletroforética foi realizada com suspensões etílicas de ZrO_2 - MgO obtida após a mistura dos pós, conforme detalhado anteriormente. Foram realizadas medidas eletroacústicas para a avaliação do comportamento eletrocinético. Conforme mostrado nas análises das suspensões cerâmicas, o ZrO_2 disperso em EtOH desenvolveu $-0,067 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($pa_H = 4,9$), o MgO desenvolveu $0,26 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($pa_H = 13,4$) e a mistura ZrO_2 - MgO (8,6 % em mol) desenvolveu $0,03 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($pa_H = 9$). Isto significa que a adição do MgO ocasionou uma alteração brusca das características físico-químicas da suspensão, dentre as quais devem ser destacadas a mobilidade dinâmica e o pa_H . O MgO , básico, ao ser adicionado, fez com que o caráter da mistura ZrO_2 - MgO se tornasse básico, além de tornar a polaridade das cargas elétricas superficiais positivas, mesmo estando em muito menor quantidade. Este é um indicio da forte reatividade da superfície do MgO .

Foi realizada uma seqüência de deposições eletroforéticas a partir de uma suspensão da mistura a 1 % em volume de sólidos onde a tensão de deposição variou entre 10 e 200 V. Todos os capilares resultantes trincaram durante a secagem.

O conjunto de fotos na figura 57 exhibe alguns detalhes do desenvolvimento das trincas nos compactos cerâmicos.

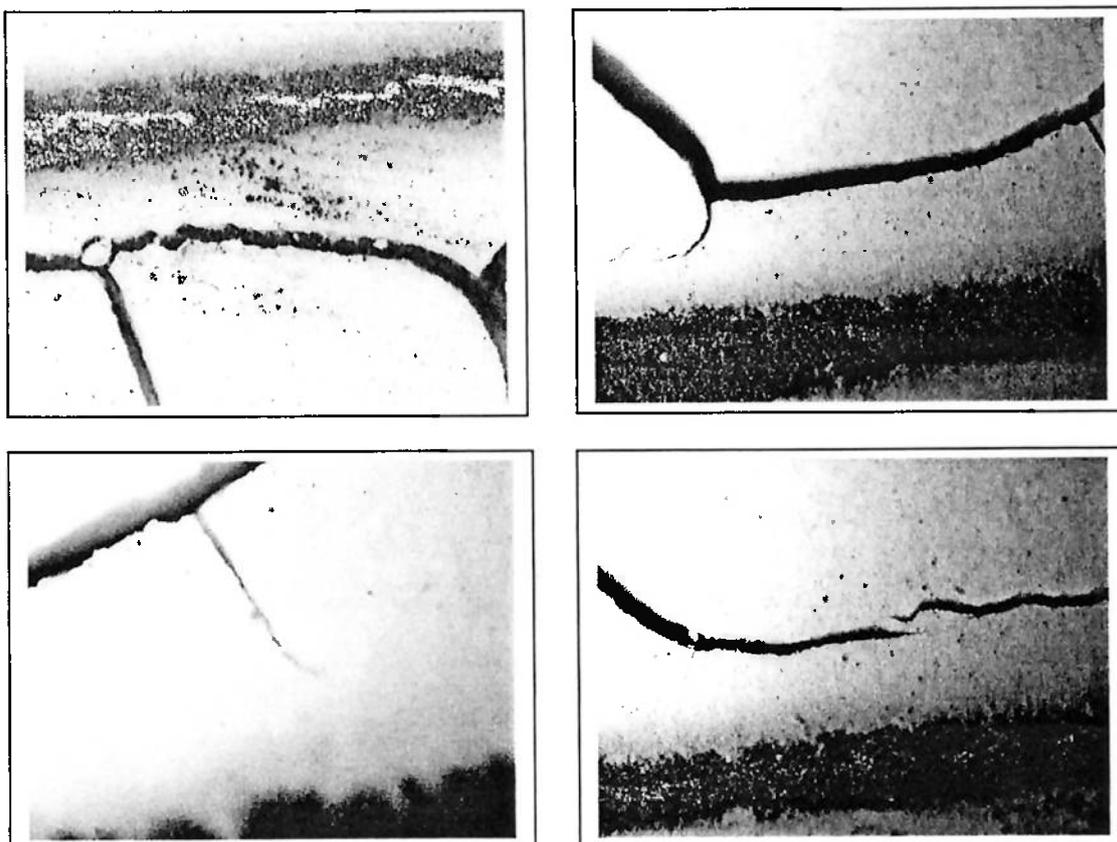


Figura 57. Detalhes do desenvolvimento de trincas nos compactos cerâmicos de ZrO_2 eletrodepositados.

Diante desta situação foi decidido utilizar um aditivo, na forma de um ligante, que favorecesse a resistência mecânica dos compactos cerâmicos. O aditivo escolhido foi o polímero Poli(Vinil Butiral), mais conhecido pela sigla PVB, principalmente porque é solúvel em álcool. De acordo com a literatura⁹³ o PVB é utilizado como aditivo ligante, onde a sua função mais importante no processamento de materiais cerâmicos é aprimorar a resistência do corpo a verde antes deste ser densificado através da sinterização. O PVB é identificado como sendo um ligante molecular não-iônico derivado do álcool polivinílico (PVA), podendo apresentar peso molecular de médio a alto. O material utilizado neste trabalho não foi PVB puro; na realidade ele é constituído por uma mistura de PVB com aproximadamente 30 % em massa de substâncias plastificantes sendo utilizado em pára-brisas de automóveis. Essa mistura de ligante-plastificante será denotada pela sigla BP. A literatura também relata que o aumento na quantidade

de plastificante, particularmente na conformação em fita (tape casting), é utilizado para minimizar os problemas decorrentes da adesão do compacto¹⁰⁰.

Para avaliar os efeitos da incorporação do aditivo BP na suspensão de ZrO_2 -MgO foi necessária realizar uma nova caracterização eletrocinética, conforme a figura 58.

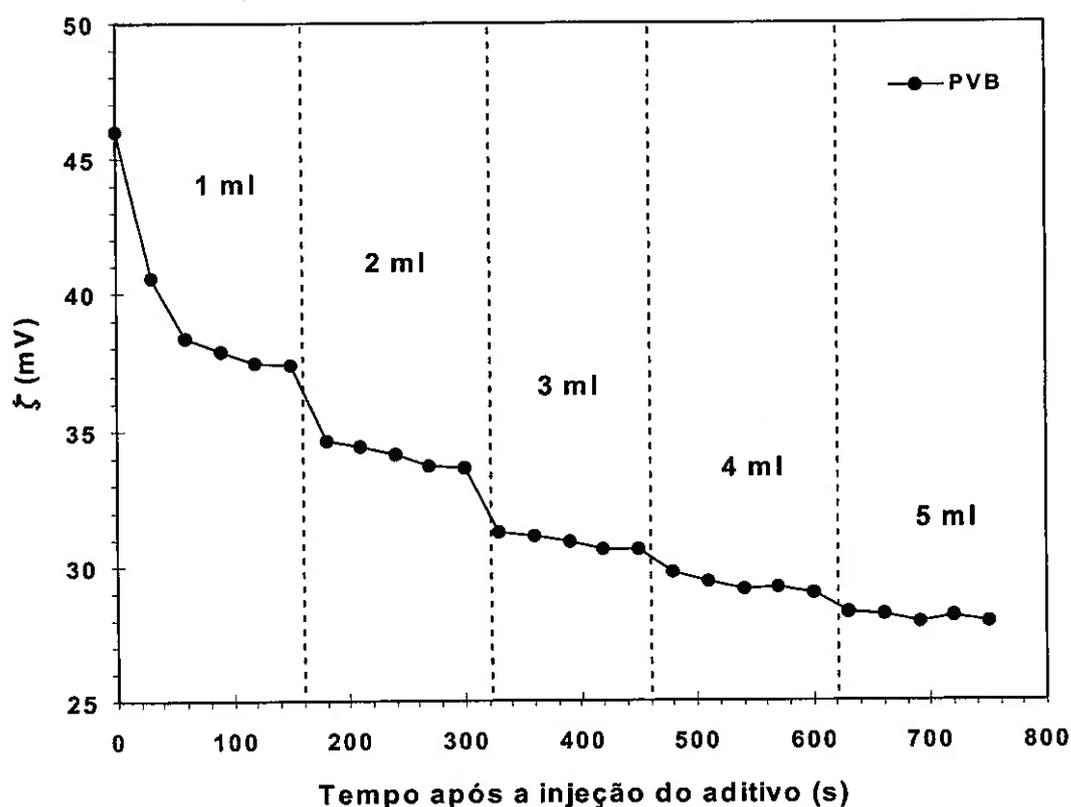


Figura 58. Variação do potencial zeta da suspensão etílica de ZrO_2 -MgO em função da quantidade do aditivo BP.

Para tanto, foi preparada uma suspensão da mistura cerâmica a 1% em volume de sólidos e uma solução do aditivo BP numa concentração de 3 g/100 ml de EtOH. As medidas foram realizadas pontualmente, sendo cronometradas para avaliar o efeito cinético envolvido na adsorção do aditivo BP sobre as partículas. Pode ser observado através da figura 58 que a incorporação do aditivo provoca a diminuição significativa do potencial zeta (e portanto, da mobilidade dinâmica) das partículas indicando que a mesma reduz a mobilidade eletroforética. Arelado a este efeito, também é observada uma dependência do potencial em relação ao

período de tempo durante o qual o aditivo é injetado, evidenciando que as moléculas poliméricas devem ser grandes, o que provocaria, além do aumento do raio de hidrodinâmico, uma rápida saturação da superfície das partículas. Em tal situação, a viscosidade da suspensão deve diminuir, pois com a ocorrência da saturação o aditivo BP deve aumentar a repulsão estérica entre as partículas. Nesta condição o BP pode ter dupla atividade: ligante e dispersante estérico.

A solução preparada do aditivo BP apresentou um p_{aH} de 7,5. A sua incorporação na mistura ZrO_2 -MgO não provocou nenhuma alteração significativa nos valores de p_{aH} . Para cada injeção adicional, o p_{aH} tende a se manter constante.

Sabendo então que o BP se adsorve a superfície do material foi preparada uma nova suspensão etélica de ZrO_2 -MgO a 2% em volume de sólidos. Nesta suspensão foram realizadas deposições eletroforéticas a 200 V durante 60 segundos. Em cada deposição foi ajustada a quantidade de aditivo segundo a Tabela 5.

Tabela 5. Avaliação dos compactos eletrodeposicionados em função da quantidade de aditivos incorporados.

Quantidade de aditivo (% em massa)	Presença de trincas
0,00	Várias
1,66	Sim
2,33	Sim, mas em menor quantidade
4,00	Poucas

A incorporação de uma quantidade cada vez maior do aditivo BP reduz sensivelmente a quantidade de trincas nos capilares conformados por EPD, no entanto, os capilares apresentaram diâmetros e comprimentos proporcionalmente menores. Além disso, o compacto cerâmico torna-se cada vez mais plástico a ponto, inclusive, de se autodeformar para a maior quantidade de aditivo empregada. Esta morfologia deve ser representativa não mais do efeito do ligante, mas sim da distribuição de plastificante pelo capilar. Isto indica que a quantidade adicionada de aditivo prejudicou a taxa de deposição eletroforética, ou

seja, a mobilidade das partículas cerâmicas durante a conformação, o que entra em concordância com os dados da figura 58.

Desta forma foi realizada uma última seqüência de deposições eletroforéticas a 400, 200, 100, 70, 30 e 10 V a partir de uma suspensão de ZrO_2 -MgO também a 2% em volume de sólidos. A solução de aditivo BP utilizada neste caso continha uma concentração de 18 g em 300 ml de EtOH. A quantidade de aditivo empregada foi ajustada para 2% em massa.

Mesmo nestas condições os capilares cerâmicos obtidos por EPD desenvolveram trincas. Apesar disto, foi possível notar uma diferença no padrão das trincas, como mostra a figura 59:



Figura 59. Variação do comportamento das trincas em função da quantidade incorporada de aditivo.

Mesmo com a presença das trincas, os fragmentos dos compactos cerâmicos foram aproveitados em análises de porosimetria ao mercúrio, de modo a avaliar o estado de agregação da mistura ZrO_2 -MgO conformada por EPD.

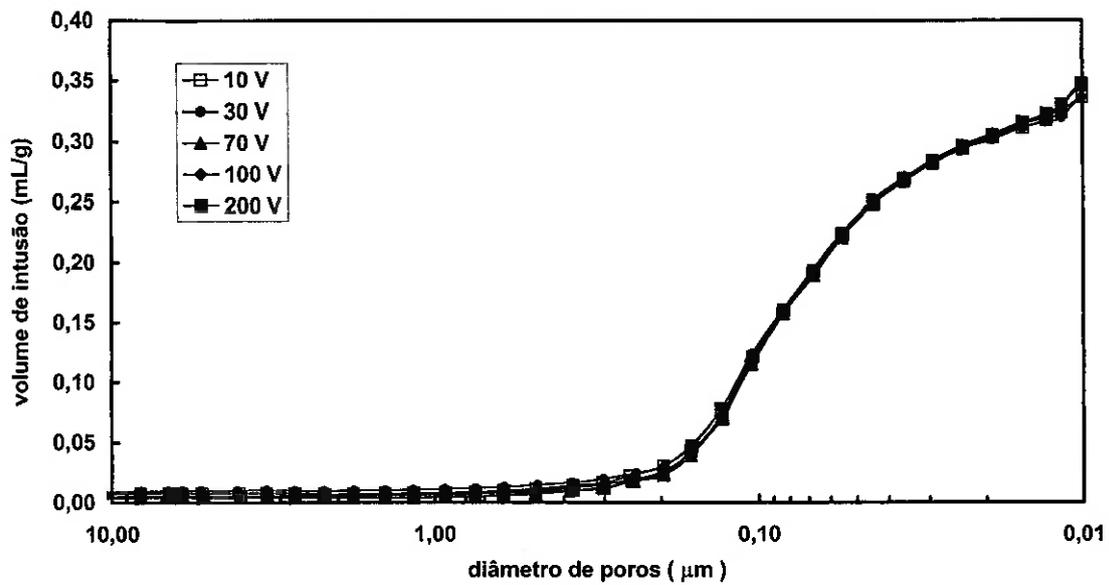


Figura 60. Comparação das distribuições de poros para as amostras eletrodepositadas a 400, 200, 100, 70, 50, 20 e 10 V.

Observa-se que a distribuição dos poros e o volume acumulado de Hg nos mesmos não é alterada significativamente em função da tensão de deposição. Isto indica que foi alcançado um nível elevado de homogeneidade estrutural na mistura mecânica do ZrO_2 com o MgO.

6 CONCLUSÕES

A execução deste trabalho envolveu basicamente duas etapas. A primeira destinou-se a encontrar uma forma de realizar a mistura homogênea de dois pós cerâmicos com diferentes características físico-químicas, o ZrO_2 e o MgO . Para que isto fosse possível foi necessário realizar uma série de análises para caracterizar as matérias-primas antes e após o seu devido processamento. Tais análises compreenderam caracterizações de distribuição granulométrica e de porosidade, de área superficial específica e identificação de fases cristalinas por difração de raios-X. A partir das matérias-primas foram preparadas suspensões, tanto em meio aquoso como em meio não-aquoso (etílico). Com as suspensões foram realizadas as caracterizações eletrocinéticas e reológicas.

As distribuições granulométricas das duas matérias-primas se apresentaram muito abertas, sendo constituídas por várias famílias de tamanhos de partículas. Tal comportamento pode ser esperado de pós que não foram devidamente beneficiados. Os resultados de área superficial específica, juntamente com a porosimetria, mostraram que ocorre aglomeração das partículas das matérias-primas. Pela difração de raios-X foi constatada a presença apenas da fase monoclinica no ZrO_2 .

Com a caracterização eletrocinética foi verificado que a superfície do ZrO_2 , tanto em água como em etanol, apresenta um caráter ácido. O MgO , do mesmo modo, apresenta uma superfície de forte basicidade. O ZrO_2 , como recebido, apresentou um comportamento anômalo quando colocado em água. Tal comportamento foi identificado pela anormalidade dos valores de mobilidade dinâmica e principalmente de condutividade, a qual se apresentou muito elevada.

A ocorrência de tal comportamento anômalo foi responsável pela decisão de se efetuar a limpeza da superfície do pó. Como a difração de raios-X não detectou a presença de nenhuma outra fase ou qualquer deslocamento dos picos de difração devido à presença de contaminantes, é plausível assumir que a contaminação ocorre superficialmente. De fato, as propriedades eletrocinéticas decorrem de fenômenos de superfície. Assim sendo, as anomalias caracterizadas no ZrO_2 retrataram o estado da sua superfície.

A primeira rota de limpeza adotada consistiu simplesmente em realizar lavagens com H₂O DI. A segunda rota envolveu a lavagem com H₂O DI e ajuste do pH. Em ambas as rotas, os pós também foram lavados com etanol, para evitar aglomeração. Através da segunda rota foi possível obter valores de condutividade muito menores do que através da primeira. A superfície do pó foi analisada através de caracterização espectroscópica de infravermelho por refletância difusa (DRIFT). Foi identificado que o sulfato, na forma iônica, estava presente na sua superfície e, portanto, era o responsável pelo comportamento anômalo. Os pós lavados também foram analisados e se verificou a eliminação do sulfato.

O comportamento eletrocinético dos pós lavados foi caracterizado para complementar a caracterização espectroscópica. Foi verificado que os vários tipos de lavagem utilizados para a remoção da contaminação superficial promovem a modificação da superfície do ZrO₂. Esta modificação superficial altera os grupos funcionais adsorvidos no ZrO₂ e se reflete em características como o ponto isoelétrico.

A caracterização reológica do ZrO₂ identificou que o material possui comportamento pseudoplástico. O MgO, inicialmente, apresentou comportamento dilatante para após uma determinada tensão de escoamento apresentar comportamento pseudoplástico.

Com base em tais características, a mistura de ZrO₂ com MgO, na proporção de 8,6% em mol deste último, foi preparada em álcool etílico. A mistura foi realizada mecanicamente em moinho de bolas. A suspensão resultante foi seca em estufa e o pó desaglomerado. A mistura foi redispersa em álcool etílico para dar origem às suspensões as quais foram utilizadas para as novas deposições.

A segunda etapa envolveu a conformação da mistura homogênea de ZrO₂ e de MgO através da técnica de deposição eletroforética. Como o eletrólito sólido resultante será aplicado no sensoriamento de espécies químicas dissolvidas em aço líquido, a sua forma geométrica foi projetada para ser cilíndrica. A técnica de deposição eletroforética se mostrou bem adaptada para a conformação de compactos cerâmicos nesta forma, visto que os corpos eletrodepositados se apresentaram simétricos. Além disso, a qualidade obtida do acabamento superficial pode ser considerada elevada.

Inicialmente foram depositados apenas compactos de ZrO_2 a partir de suspensões do mesmo material em álcool etílico (etanol). Foi realizada uma monitoração da variação da massa e da corrente elétrica sobre o eletrodo de deposição em função do tempo de deposição. Verificou-se uma relação linear entre a massa depositada e a tensão de deposição. Além disso, foram observadas diferenças em relação ao comportamento da corrente elétrica em diferentes tensões de deposição, dentro de um mesmo intervalo de tempo. Deve ser mencionado que embora tenham sido utilizadas tensões elétricas elevadas, não ocorreu o fenômeno de eletrólise do solvente.

Os capilares cerâmicos obtidos foram caracterizados pela técnica de porosimetria ao mercúrio. Foi identificada uma dependência da distribuição de poros com relação à tensão de deposição. Quanto maior a tensão de deposição, mais compacto é o corpo cerâmico. A relação inversa é obtida quando se utiliza uma baixa tensão de deposição. Além disso, os capilares eletrodepositados nos maiores valores de tensão elétrica apresentaram um volume acumulado de mercúrio (Hg) muito semelhante à pastilhas prensadas uniaxialmente numa pressão de quase 100 MPa.

A dispersão do ZrO_2 no etanol apresentou uma quantidade de cargas elétricas superior à dispersão do mesmo pó em água. Foi encontrado que o aditivo LP 10466/12B do fabricante Röhm GmbH possui ação dispersante. Através da caracterização eletrocinética foi comprovado que tal dispersante não era responsável pela formação das cargas elétricas superficiais. Logo, ele deve contribuir para a estabilização eletrocinética das suspensões de maneira estática. Deste modo é proposto que as cargas elétricas superficiais no ZrO_2 são geradas por meio de uma reação entre a sua superfície e o etanol. Esta reação deve ocorrer devido à diferença de acidez entre a superfície do óxido e o solvente. Tal fato é comprovado se a mobilidade dinâmica (que é uma consequência da presença de cargas superficiais) for analisada com relação à água e ao etanol. A mobilidade do solvente não-aquoso é maior do que no caso do solvente aquoso.

Com o auxílio da caracterização por DRIFT foi observada a presença de grupos etóxidos ($C_2H_5O^-$) quando do contato entre o óxido e o solvente. Por meio da caracterização eletrocinética foi observado que a presença dos grupos etóxidos na superfície do ZrO_2 promove o deslocamento do seu ponto isoelétrico

rumo a um pH mais básico. Assim sendo, deve ser assumido que o álcool possui um caráter mais básico do que a água.

O MgO, embora tenha apresentado uma mobilidade dinâmica maior em água do que em etanol, também reage com o solvente, apresentando os grupos etóxidos na sua superfície. Isto sugere que os óxidos que possuem uma acidez ou basicidade superficial extremamente forte tendem a reagir com o solvente no qual estão dispersos.

Os corpos eletrodepositados apresentaram a formação de trincas durante a secagem.

Num segundo momento, foram depositados compactos da mistura entre o ZrO_2 e o MgO sob várias tensões. Os compactos resultantes foram caracterizados através de porosimetria ao mercúrio, a qual, revelou que a distribuição de poros não se altera em função da tensão de deposição. Isto significa que foi obtido um elevado grau de homogeneidade na mistura do ZrO_2 com o MgO, mesmo que esta ocorra mecanicamente, método que usualmente é descartado no processamento de cerâmicas avançadas. Mesmo nesta condição, os capilares resultantes da deposição eletroforética trincaram após a secagem.

Na tentativa de contornar este problema, optou-se pela incorporação de um aditivo que pudesse melhorar as propriedades mecânicas dos compactos. A escolha foi o polímero Poli(Vinil Butiral) – PVB. O aditivo utilizado, como produto comercial, já possui uma certa quantidade de substância plastificante. No entanto, a utilização de tal aditivo é muito restrita visto que promove uma diminuição do potencial zeta das partículas da mistura ZrO_2 -MgO, conforme a caracterização eletrocinética efetuada. Mesmo com a incorporação deste aditivo na mistura cerâmica, os capilares eletrodepositados continuaram exibindo trincas quando da sua secagem, embora deva ser ressaltado que o padrão das referidas trincas tenha sofrido alteração, indicando que otimizações devem ser feitas.

ANEXO A: Técnicas de caracterização

1) Distribuição granulométrica

Existem diversos métodos de se obter a distribuição granulométrica de um material no estado pulverizado. Dentre eles encontram-se a microscopia, a peneiração, taxa de sedimentação (diâmetro de Stokes), absorção de raios-X, resistência elétrica (contador Coulter), permeamtria (perda de pressão) e espalhamento de luz¹⁰¹. Cada um deles utiliza um modelo apropriado para a determinação do tamanho de partícula. De fato, quando as partículas analisadas apresentam geometria esférica, o termo diâmetro é mais adequado. Na prática, muitas poucas partículas são esféricas, principalmente quando ocorre a formação de aglomerados e agregados. Mais do que isso, é preciso ressaltar o fato de que o resultado da medida fornece não um tamanho específico, mas sim uma distribuição de famílias estatisticamente espalhadas homoganeamente pela massa que constitui o pó. Logo, a utilização do termo *tamanho* ou *diâmetro médio* é mais adequada¹⁰².

Os pós utilizados neste trabalho foram analisados pelo método de espalhamento de luz laser. O equipamento utilizado para tal caracterização foi o Malvern série 2600. Este é constituído de um sistema modular adequado para pós secos, suspensões, sprays contínuos e pulsados. Ele possui uma fonte de laser He-Ne (comprimento de onda = 633 nm) de 2 mW de potência com 9 a 18 mm de expansão de feixe (largura) e colimação e filtração espacial para o modo TEM OO. A amostra em forma de pó é introduzida numa cuba contendo um solvente/dispersante onde é bombeada para uma célula óptica, por onde passa o feixe de laser. Completando o sistema modular, encontra-se o receptor, constituído por um sistema de lentes focais intercambiáveis (a troca das lentes está relacionada com a faixa de tamanho de partícula medida) e um detector de estado sólido formado por um conjunto de 31 anéis fotossensíveis concêntricos. Com este sistema é possível medir o diâmetro médio de partículas entre 0.5 e 1880 μm .

O espalhamento de luz emprega os conceitos da chamada óptica convencional de Fourier. A luz de uma fonte de laser de baixa potência é usada para formar um feixe colimado e monocromático. Este feixe é conhecido como feixe analisador e quaisquer partículas presentes no sistema irão espalhar esta luz. A amostra é introduzida no sistema que a bombeia para uma célula óptica, por onde o feixe de laser irá passar e se espalhar de acordo com as partículas que ali estiverem.

A luz espalhada pelas partículas e o restante não espalhado incidem sobre a lente receptora. Esta lente opera como uma lente transformadora de Fourier que forma o padrão de difração de campo largo da luz espalhada no seu plano focal. Aqui, o detector de estado sólido reúne a luz espalhada ao longo de um intervalo de ângulos sólidos de espalhamento. Como resultado, tem-se uma imagem das partículas projetadas sobre o detector de estado sólido. Particularmente, o modelo adotado no programa de tratamento de dados, aproxima as partículas para uma geometria esférica.

A luz não espalhada é focalizada num detector e transmitida através de uma pequena abertura de modo a ser retirada do sistema óptico. A potência total do laser retirada do sistema desta maneira é monitorada permitindo a determinação da concentração volumétrica de amostra. A configuração das lentes permite obter um padrão de difração estacionário (e centrado no eixo óptico) das partículas analisadas. Entretanto, na faixa de 0,5-2 μm surge uma dependência significativa em relação ao índice de refração devido ao fato de que em tais dimensões a luz acoplada a uma partícula não é completamente atenuada e pode emergir como um raio refratado. Para compensar esta situação, o software que controla o sistema de medida conta com um modelo de correção óptica de Fraunhofer¹⁰².

2) Porosimetria ao mercúrio

A porosimetria ao mercúrio está baseada na lei da capilaridade que governa a penetração de líquidos em poros pequenos. Em 1921 Washburn¹⁰³ desenvolveu uma equação descrevendo este fenômeno de equilíbrio em termos do ângulo de contato, tensão superficial, tamanho do capilar, e a pressão exigida para a entrada de um líquido não-molhante no capilar. Ela estabelece simplesmente que

a força F por unidade de área A (ou pressão P) exigida para forçar o líquido a entrar no capilar é inversamente proporcional ao diâmetro D do capilar e diretamente proporcional à tensão superficial γ do líquido e o ângulo de contato θ com a superfície do sólido. Esta lei, no caso de um líquido não-molhante como o mercúrio e poros geometricamente cilíndricos, é expressa da seguinte maneira:

$$D = -\left(\frac{1}{P}\right) 4\gamma \cos \theta \quad (\text{Eq. 46})$$

O volume V de mercúrio penetrando nos poros é medido diretamente como uma função da pressão aplicada. A informação $P \times V$ representa uma caracterização da distribuição e da estrutura dos poros do material analisado.

Os poros raramente são cilíndricos, logo, a equação acima se constitui num caso especial. A tensão superficial do mercúrio varia com a pureza; o seu valor usualmente aceito é de cerca de 485 dinas/cm. O ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido contendo os poros varia até certo grau com a composição do sólido. Um valor de 130 graus é recomendado na falta de qualquer informação mais específica. Não raro, é possível observar num gráfico $P \times V$ típico uma diferença nos caminhos de intrusão e de extrusão do mercúrio. Esta histerese tem como principal causa o armadilhamento do mercúrio em estruturas tipo câmaras e/ou "poços de tintas", ou seja, as irregularidades dos poros. Fazendo as devidas aproximações esta técnica permite também a obtenção de dados referentes à área superficial.

O equipamento utilizado para as medidas de porosimetria foi o AutoPore III, modelo 9420, do fabricante Micromeritics®. Tal equipamento realiza a medida em duas etapas: uma em baixa pressão e a outra em alta pressão; além disso, permite uma variação da pressão ambiente até 414 MPa (60.000 psi ou 4083 atm) abrangendo uma faixa de diâmetros de poros de 360 a 0,003 μm em amostras pulverizadas (pó) ou prensadas (pastilhas). Tais amostras são carregadas num acessório denominado de penetrômetro. A primeira fase da análise em baixa pressão é a evacuação dos gases contidos no penetrômetro, o que é realizado por uma bomba de vácuo. O penetrômetro é então contra-preenchido automaticamente com mercúrio. A segunda fase da análise, em baixa

pressão, é a coleta dos dados em pressões próximas ao último ponto de baixa pressão especificado num programa com interface para Windows®, que é de aproximadamente 0,34 MPa. Quando a análise em baixa pressão está completa, o penetrômetro é removido da porta de baixa pressão e instalado na porta de alta pressão, onde é feita a coleta de dados até pressões de 414 MPa.

Os dados dos volumes dos poros são calculados determinando-se o volume de mercúrio restante na haste do penetrômetro. Na medida em que a pressão aumenta, o mercúrio é movido para os poros da amostra impelido por um gás inerte (N_2) para pressões até 0,34 MPa e por um fluido orgânico de 0,34 a 414 MPa, desocupando a haste (esta é a intrusão). A intrusão de diferentes tamanhos de poro ocorre em pressões diferentes (quanto maior a pressão, menor o diâmetro do poro no qual o mercúrio pode ser forçado). Devido ao fato do mercúrio possuir tensão superficial elevada e não ser molhante à maioria dos materiais, o seu ângulo de contato e raio de curvatura podem ser usados para calcular o diâmetro do poro que está sendo preenchido numa dada pressão. O volume de mercúrio na haste do penetrômetro é medido pela determinação da capacitância elétrica do penetrômetro. A capacitância é a quantidade de carga elétrica armazenada por Volt de eletricidade aplicada. A capacitância do penetrômetro varia com o preenchimento da haste com mercúrio.

Quando o penetrômetro é inicialmente contra-preenchido com mercúrio, este se estende por todo o comprimento do penetrômetro. Como o aumento de pressão faz com que o mercúrio entre nos poros da amostra, o volume de mercúrio na haste do penetrômetro diminui por uma quantidade igual ao volume dos poros preenchidos. Esta diminuição no comprimento preenchido da haste do penetrômetro provoca uma redução na capacitância do penetrômetro. O software do AutoPore III converte as medidas da capacitância do penetrômetro em pontos mostrando o volume de mercúrio penetrando nos poros da amostra. Além disso, como o aparelho trabalha com a medição exata do volume de mercúrio, em adição à determinação da porosidade, esta técnica também é capaz de atuar como picnometria, permitindo a determinação da densidade real e aparente do material analisado.

3) Determinação da área superficial específica através da adsorção física de gases

A definição de área superficial para uma superfície verdadeiramente plana é clara. A mica, por exemplo, pode ser obtida molecularmente plana através de uma cuidadosa clivagem. A maioria dos materiais, diferente da mica, não possui os centros de todos os átomos na camada superficial num plano. Pelo contrário, eles possuem irregularidades abrangendo desde a escala atômica até macrodefeitos, incluindo imperfeições cristalinas, trincas, fendas e poros. A sua área superficial pode ser muitas vezes maior do que a área geométrica aparente.

Considerações geométricas simples mostram que partículas muito pequenas apresentam uma fração proporcionalmente grande da área superficial total da massa de um pó. As partículas pequenas muitas vezes são despercebidas numa análise granulométrica, mas são incluídas no cálculo da área superficial total. Além disso, em muitos casos onde a distribuição granulométrica do pó é essencialmente idêntica, as medidas de área superficial revelam diferenças distintas, porque um dos pós possui partículas compactas (devido ao estado de aglomeração) e o outro possui partículas contendo fendas ou poros.

Os métodos convencionais para a avaliação da área superficial utilizam adsorção de um gás em baixa temperatura. O gás mais comumente utilizado é o nitrogênio, que é utilizado na temperatura do nitrogênio líquido, embora vários outros gases e temperaturas possam ser empregados, como é o caso do CO₂, do Kr, do Ar, nitrofenol, entre outros. A adsorção revela por si própria como ocorre a remoção de uma porção de um gás quando um sólido é exposto a ele. Em pressões relativamente baixas o gás forma uma camada incompleta de moléculas ligadas à superfície sólida. Na medida em que a pressão aumenta uma camada de várias moléculas de profundidade é formada. O fator crítico é determinar as condições sob as quais uma camada de gás adsorvido, precisamente com uma molécula de espessura, é formada. A adsorção de gás em superfícies sólidas e em poros é um fenômeno complexo envolvendo interação de massa e energia e algumas transformações de fase.

O volume de gás adsorvido por unidade de massa de sólido depende da pressão do gás, da temperatura absoluta, e da natureza do gás e do sólido. Quando o gás é adsorvido abaixo da sua temperatura crítica é conveniente expressar a dependência em relação à pressão em termos da então chamada pressão relativa (p/p_0), onde p_0 é a pressão de vapor de saturação do gás adsorvente. Como resultado, obtêm-se isotermas de adsorção, medindo o volume do gás adsorvido por unidade de peso da amostra versus a pressão relativa, numa temperatura constante. Dezenas de milhares de isotermas de adsorção têm sido determinadas utilizando uma variedade de gases e sólidos. Numa isoterma de adsorção típica, o primeiro ponto assintótico é aproximadamente onde uma simples camada de gás se adsorve na superfície do sólido. A partir do volume de gás necessário para alcançar esta condição, o número de moléculas de gás por unidade de peso do sólido pode ser calculado. Então, a área superficial específica do sólido pode ser determinada incluindo a área ocupada por cada molécula de gás, a qual é acreditada como sendo $16,2 \text{ \AA}^2$ para o nitrogênio.

A localização do ponto assintótico acima citado está sujeita a erros, de modo que muito esforço teórico e experimental tem sido gasto no desenvolvimento de tratamentos matemáticos satisfatórios para a resolução dos dados de adsorção. Isto não significa que o método de adsorção de gás seja questionável. As superfícies das partículas não são energeticamente uniformes. Ao longo dos contornos de grão e na base de trincas tudo leva a crer que existem sítios de adsorção favoráveis, enquanto que uma minoria de sítios com energia normal são representados por protuberâncias. Nestas primeiras regiões é inteiramente possível para que uma segunda, e cada vez maior, adsorção de camada se inicie depois que a cobertura de uma monocamada esteja completa em outro lugar, e é igualmente possível que algumas das protuberâncias permaneçam descobertas até que a maior parte da outra superfície esteja coberta. Esta condição é claro, contribui para o erro, mas um efeito tende a se opor ao outro.

Um dos tratamentos matemáticos mais comuns é o de BET (referente às isotermas estudadas por Brunauer-Emmett-Teller¹⁰⁴), que incorporou o conceito de adsorção de multicamadas e que será utilizado na análise dos pós deste projeto. Geralmente, as isotermas podem ser “decompostas” em três regiões

características. A primeira delas ocorre nos baixos valores de pressão relativa, e dizem respeito à adsorção das moléculas de N₂ nas regiões favoravelmente energéticas da superfície do pó. É nesta região que reside a informação sobre a área superficial do pó e onde é feito o tratamento de BET para a sua determinação. A segunda região ocorre para valores intermediários de pressão relativa e é referente à sobreposição de camadas de gás sobre a superfície do pó. A terceira e última região da isoterma ocorre para altos valores de pressão relativa e é característica do fenômeno de condensação do volume gasoso.

4) Caracterização microestrutural

A análise microestrutural dos materiais é passível de ser realizada por meio das técnicas de difração de raios-X e de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A identificação das fases cristalinas é feita por meio da difração de raios-X. Já que os comprimentos de onda de tal radiação e os espaçamentos entre os átomos (parâmetros de rede) dos materiais cristalinos são da mesma ordem de grandeza, ocorre o efeito de difração dessa radiação pelas redes cristalinas. A difração dos raios-X pelos materiais cristalinos pode ser formalmente descrita como a sua reflexão a partir de planos cristalinos constituídos por unidades básicas que se repetem (células unitárias)¹⁰⁵. As múltiplas reflexões da radiação pelos planos cristalinos provocam interferência das ondas de radiação, de maneira destrutiva ou construtiva, de acordo com a relação:

$$\text{sen } \theta = \frac{n \lambda}{2d} \quad (\text{Eq. 47})$$

Um máximo de interferência será observado quando $n\lambda$ for um múltiplo inteiro n de λ , onde n é a ordem da interferência. Tal relação resulta na conhecida equação de Bragg:

$$n \lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (\text{Eq. 48})$$

Assim sendo, os picos observados num difratograma, correspondem às interferências construtivas (máximos de interferência) para as reflexões da radiação mediante um ângulo específico num dado conjunto de planos cristalinos.

As propriedades dos materiais, em última análise, são determinadas pelas suas respectivas microestruturas (defeitos e constituintes microestruturais). Isto tem levado a um contínuo desenvolvimento das técnicas experimentais, particularmente da microscopia. O estudo dos materiais de engenharia é feito principalmente através de três tipos de microscopia: a *óptica* (MO), a *eletrônica de varredura* (MEV), e a *eletrônica de transmissão* (MET)¹⁰⁶.

Todas estas técnicas são complementares na maioria dos casos, sendo que cada uma possui o seu campo específico de aplicação. De modo genérico, a microscopia óptica permite a análise de grandes áreas, além de ser simples. Já a microscopia eletrônica de varredura, por apresentar excelente profundidade de foco, é empregada normalmente na análise da morfologia superficial, como superfícies de fratura. A microscopia de transmissão permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, falhas de empilhamento e partículas de outras fases¹⁰⁷.

A microscopia eletrônica se baseia na incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra a ser analisada¹⁰⁸. A interação do feixe com o material pode ocorrer de diversas maneiras, sendo que cada um destes eventos fornece diferentes informações a respeito da amostra. Os diversos tipos de elétrons refletidos e absorvidos são utilizados em microscopia eletrônica de varredura. Os elétrons transmitidos pela amostra, particularmente os espalhados elasticamente (a interação com os núcleos atômicos faz com que os elétrons não mudem de velocidade, mas sim de direção), são utilizados em microscopia eletrônica de transmissão. Os raios-X, que também são gerados em todo este processo, são utilizados para identificar e quantificar os elementos presentes (análise química).

5) Fenômenos eletrocinéticos

Em adição aos quatro fenômenos eletrocinéticos clássicos existem alguns outros efeitos eletrocinéticos fundamentais em sistemas dispersos; os *fenômenos eletroacústicos*. As bases de tais fenômenos foram previstas em 1933 por

Debye¹⁰⁹ ao estudar o efeito provocado por uma onda sonora ultra-sônica compressiva que, ao passar através de uma solução eletrolítica, provocaria o desenvolvimento de potenciais alternantes (os quais possuindo a mesma freqüência da onda sonora) entre dois pontos quaisquer normais à onda sonora e separados por uma distância outra que um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Em 1938, Hermans¹¹⁰ e Rutgers¹¹¹ divulgaram um efeito semelhante ao estudado por Debye quando ondas ultra-sônicas foram propagadas através de um sistema coloidal. O seu detalhamento teórico veio a ocorrer em 1951 através dos trabalhos de Enderby¹¹². Posteriormente, a teoria foi estendida para soluções de eletrólitos e polieletrólitos por Yeager e colaboradores¹¹³.

Num primeiro momento, a questão pode ser tratada analisando o comportamento das partículas sob a influência de um campo acústico. Consideremos uma suspensão coloidal contendo partículas aproximadamente esféricas (e rígidas) numa concentração menor do que 1% em volume. Sob tais condições, a distância entre as partículas é muito maior do que o seu próprio tamanho, e assim, as partículas podem ser tratadas como "isoladas" umas das outras; portanto, as interações partícula-partícula podem ser descartadas. Quando esta suspensão é submetida a uma onda sonora progressiva plana e monocromática (onde o comprimento de onda λ é muito maior do que o raio das partículas a , ou seja, $2\pi a/\lambda \ll 1$), o fluido terá uma velocidade local que varia harmonicamente em relação às partículas. O movimento do fluido resulta numa transferência de momento (força) para as partículas através do fenômeno de acoplamento viscoso. A transferência de momento ocorre na interface entre a partícula e o fluido. A força produzida pelo acoplamento viscoso está em equilíbrio dinâmico com as forças inerciais da partícula. O resultado é que tanto a partícula como o fluido experimentam o movimento harmônico. As partículas tendem a se mover de acordo com os elementos do fluido.

Quando a densidade das partículas difere da densidade dos elementos do fluido a inércia das partículas resiste ao distúrbio numa intensidade maior (ou menor) do que os elementos do fluido. Deste modo, a partícula e o fluido experimentam movimentos harmônicos de diferentes amplitudes e fases criando um movimento relativo harmônico entre a partícula e o fluido. Para descrever a atuação das forças viscosas sobre partículas esféricas numa onda sonora, será

utilizada a lei de Stokes de modo a apresentar o movimento relativo harmônico entre a partícula e o fluido. A lei de Stokes pode ser representada das seguintes formas:

$$m(1 - \nu\rho)g = f \frac{dx}{dt} \quad (\text{Eq. 49})$$

onde m é a massa de uma partícula sem carga; ν o seu volume, g é o valor local da aceleração da gravidade (ou de um campo centrífugo) e a relação dx/dt representa a sua velocidade. O termo f é o coeficiente friccional para a partícula no meio em questão. Para partículas esféricas ele é dado por:

$$f = 6\pi\eta a \quad (\text{Eq. 50})$$

onde η é a viscosidade do meio e a é o raio da partícula. Fazendo as devidas considerações envolvendo a densidade da partícula e do meio, a lei resulta em:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2a^2(\rho_2 - \rho)g}{9\eta} \quad (\text{Eq. 51})$$

onde ρ_2 e ρ são, respectivamente, as densidades do sólido e do meio.

A utilização da lei de Stokes geralmente é válida quando o tempo de relaxação dinâmica das partículas τ_p (definido como $2a^2\rho_2/9\eta$) é muito menor do que o período de oscilação da onda sonora τ_a (definido como $1/f$, onde f é a frequência da onda). Esta condição garante que o tempo exigido para que a partícula alcance uma velocidade estacionária em relação ao fluido seja muito mais rápido do que o tempo dos distúrbios da onda sonora. Esta condição será alcançada para partículas coloidais num fluido submetido a uma onda sonora possuindo frequências no intervalo de centenas de kHz. Temkim¹¹⁴ desenvolveu uma expressão geral para a força viscosa sobre uma partícula esférica numa onda sonora. Tal expressão se reduz à lei de Stokes mediante as seguintes condições:

$$\text{i) } \rho_2 \gg \rho;$$

- ii) $2\pi a/\lambda \ll 1$;
- iii) $a/\delta \ll 1$, onde δ é a espessura da camada interfacial oscilatória definida como $(\eta/\pi f\rho)^{1/2}$.

Os desvios apresentados por tal expressão em relação à lei de Stokes não ocorrem até que o tamanho de partícula exceda as dimensões coloidais.

Quando partículas esféricas **eletricamente carregadas** num fluido são submetidas a um campo acústico, o movimento relativo harmônico entre as partículas e o fluido, discutido anteriormente, produz um efeito eletrocinético denominado de *potencial de vibração coloidal* (CVP – Colloid Vibrational Potential). A explicação para o que ocorre quando um campo acústico é aplicado num sistema de partículas coloidais foi apresentada no início do século XX por Smoluchowski¹¹⁵ quando do desenvolvimento da sua teoria bem conhecida do efeito Dorn ou potencial de sedimentação. Este efeito ocorre quando uma partícula coloidal carregada é influenciada por um campo gravitacional, sendo o análogo estático para o potencial de vibração coloidal.

Quando uma partícula coloidal carregada sedimenta sob a influência da gravidade, o centro da densidade de carga na partícula é deslocado em relação ao centro de densidade de carga da “atmosfera de íons” que circunda a partícula, ou seja, os íons da dupla camada. As forças coulombianas tendem a redistribuir os íons em tal atmosfera para as suas distribuições de equilíbrio (descrito pela relação de Poisson-Boltzmann), mas isto leva um determinado período de tempo denominado de *tempo de relaxação da dupla camada*, τ_r . Como resultado, durante a sedimentação, o centro da densidade de carga na partícula irá sempre governar o centro da densidade de carga da atmosfera iônica. Esta separação dos centros de densidade de cargas resulta numa polarização e na formação de um dipolo ou campo elétrico associado com cada partícula carregada. A direção do campo é tal que ela se opõe ao movimento da partícula carregada. O campo elétrico é imensuravelmente pequeno para uma única partícula, mas num conjunto de partículas tais como num sistema coloidal, um potencial macroscópico irá se desenvolver ao longo da extensão de uma coluna contendo um colóide sedimentado.

A teoria eletrocinética¹¹⁶ mostra que a diferença nas velocidades médias tangenciais dos íons distribuídos na dupla camada é o mecanismo pelo qual o

campo de relaxação se desenvolve durante o movimento da partícula. A atmosfera iônica originalmente simétrica é dispersa numa das extremidades da partícula e reconstruída na outra extremidade devido ao transporte iônico. O processo de transporte iônico leva um período de tempo finito, provocando a assimetria da dupla camada e a formação do campo de relaxação. O fluxo de íons na dupla camada exige um campo elétrico que se estenda além dos limites da dupla camada para a sua manutenção. Smoluchowski mostrou, negligenciando as interações partícula-partícula, que o gradiente de potencial macroscópico E_S se desenvolve ao longo do comprimento de uma coluna contendo um colóide carregado sob sedimentação pode ser obtido pela soma dos campos individuais de cada partícula, E_i , levando a:

$$E_S = \sum_i E_i = \frac{\Phi_S}{l} = \frac{g \varepsilon_0 D \phi (\rho_2 - \rho) \zeta}{\eta \lambda_0} \quad (\text{Eq. 52})$$

onde Φ_S é o potencial ao longo do comprimento l da coluna, g a aceleração devido à gravidade, ϕ a fração volumétrica de partículas, ε_0 a permissividade do meio, D a constante dielétrica, ζ é o potencial zeta e λ_0 a condutividade volumétrica específica da fase contínua.

O mecanismo de polarização é exatamente o mesmo do efeito Dorn, ou seja, o movimento relativo entre a partícula e o fluido; a única diferença é que num campo acústico a polarização é dinâmica ao contrário da polarização provocada pela gravidade, que é estática. O termo *estática* se refere ao fato de que o transporte de íons produz um campo elétrico fixo quando uma partícula carregada é influenciada pela gravidade enquanto que o termo *dinâmica* supõe o campo elétrico é uma função do tempo; ou seja, o campo elétrico está constantemente se alterando em magnitude e direção. Em outros efeitos eletrocinéticos tais como a microeletroforese, onde um campo elétrico aplicado faz com que as partículas coloidais carregadas se movam em relação à fase contínua, a atmosfera de íons também sofre um retardo, resultando na relaxação eletroforética que prejudica a eletroforese. O efeito Dorn, assim como na relaxação CVP, não é um efeito de segunda ordem, mas sim o processo

dominante e como tal é uma medida mais direta dos fenômenos que ocorrem na dupla camada elétrica.

Como mostra a Fig. 61 , se dois eletrodos forem colocados nos pontos A e B, numa distância de $\lambda/2$, resultará um potencial alternante. De fato, um potencial alternante pode resultar em diferentes distâncias de eletrodos, o que cria a relação $(2n + 1)\lambda/2$. O potencial alternante terá exatamente a mesma frequência da onda sonora. Logo, o CVP é definido como sendo o pico de amplitude do potencial alternante quando os eletrodos estão separados por uma distância de $\lambda/2$. Quando a partícula se move em relação ao fluido, os íons na dupla camada são induzidos a se moverem devido à convecção. Para que o transporte de carga total seja neutro há um contra-fluxo de íons na fase contínua. Assim, uma vez que a convecção tenha separado os centros de carga em equilíbrio, a condução tende a restabelecer o equilíbrio. O tempo exigido para a condução restabelecer o equilíbrio uma vez que cargas tenham sido separadas pode ser visto como o tempo de relaxação da dupla camada, τ_r . Quando este tempo de relaxação torna-se comparável a ou maior do que o período de oscilação τ_a , a restauração do equilíbrio através da condução não tem tempo para ocorrer antes da onda sonora ou do movimento relativo reverter a sua direção. Deste modo, o efeito torna-se independente da condução de íons.

Para o caso particular onde o espaçamento dos eletrodos é de $\lambda/2$, a aceleração média da fase contínua g_a sobre esse comprimento é:

$$g_a = \frac{4P}{\rho\lambda} \quad (\text{Eq. 53})$$

e o gradiente CVP total torna-se:

$$E_a = \frac{g_a \epsilon_0 D \phi (\rho_2 - \rho) \zeta}{\eta \lambda_0} \quad (\text{Eq. 54})$$

Comparando o resultado da Eq. 45 com o gradiente de potencial de sedimentação na Eq. 43 será notado que ambas as expressões são semelhantes,

sendo que a diferença reside na aceleração, relevante ao efeito em questão. Este resultado é importante já que permite a extensão da teoria CVP para colóides concentrados ($\phi > 1\%$) exatamente da mesma maneira como é feito para o potencial de sedimentação, onde as interações elétricas e hidrodinâmicas partícula-partícula passam a ser levadas em conta.

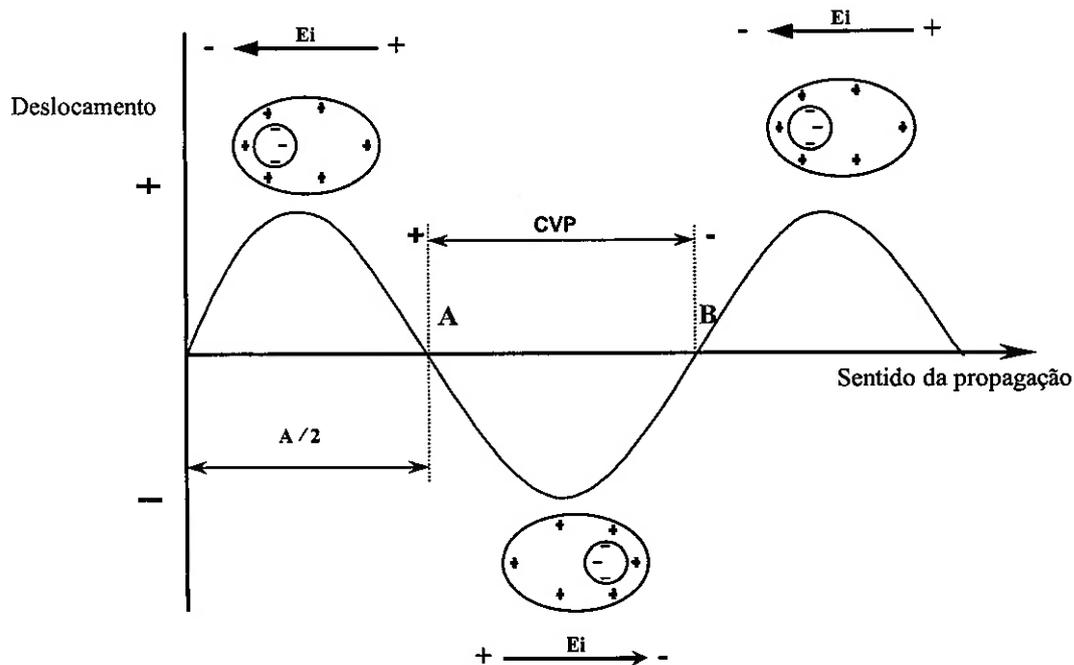


Figura 61. Potenciais de vibração coloidais (CVP's). A separação da atmosfera de íons da partícula carregada devido aos distúrbios ultra-sônicos leva a um potencial oscilatório nos pontos A e B possuindo a mesma frequência da fonte ultra-sônica⁽¹¹⁶⁾.

A normalização do CVP para a condutividade do meio e para a amplitude da pressão gerada permite obter o equivalente da mobilidade eletroforética, ou seja, a mobilidade acústica relativa (RAM – Relative Acoustic Mobilitie):

$$RAM = 2\phi \left(\frac{\rho_2 - \rho}{\rho} \right) \frac{\epsilon_0 D \zeta}{\eta} \quad (\text{Eq. 55})$$

A mobilidade eletroforética, μ_e , é definida como a razão da velocidade eletroforética e a intensidade do campo elétrico aplicado:

$$\mu_e = \frac{\varepsilon_0 D \zeta}{\eta} \quad (\text{Eq. 56})$$

e a mobilidade acústica relativa torna-se:

$$RAM = 2\phi \left(\frac{\rho_2 - \rho}{\rho} \right) \mu_e \quad (\text{Eq. 57})$$

Com base nestas propriedades podem ser identificados dois fenômenos eletroacústicos. O primeiro deles ocorre quando um campo de pressão alternado (onda acústica) é aplicado a uma suspensão coloidal. Este efeito é denominado de *Potencial de Vibração Ultra-sônico* ou UVP (Ultrasonic Vibration Potencial) ou também de *Potencial de Vibração Coloidal* (CVP - Colloid Vibration Potencial), conforme a discussão desenvolvida anteriormente. O CVP é medido em unidades de volts por unidade de amplitude de velocidade da onda acústica aplicada ou volts por metro por segundo. A teoria indica que o efeito CVP é dependente do potencial zeta, da concentração e natureza das partículas, frequência da onda acústica, e da natureza e concentração do eletrólito.

6) Reometria

A avaliação das propriedades reológicas foi realizada num aparelho DV II+, do fabricante Brookfield. Este aparelho é do tipo rotacional. Essencialmente, ele mede o torque necessário para manter um rotor em velocidade angular constante no fluido a ser medido. O rotor é conduzido por um motor de sincronismo através de uma mola calibrada; a deflexão da mola é indicada por um ponteiro ou um

visor digital. Através da utilização de uma transmissão de velocidades múltiplas e rotores intercambiáveis, uma variedade de faixas de viscosidade podem ser medidas, melhorando a versatilidade do instrumento.

Para uma dada viscosidade, o arraste viscoso, ou resistência ao fluxo (indicado pelo grau de inclinação da mola), é proporcional à velocidade de rotação do rotor e está relacionada ao tamanho e forma do rotor (geometria). O arraste irá aumentar na medida em que o tamanho do rotor e/ou a velocidade rotacional aumentar. Segue que para uma dada geometria e velocidade de rotor, um aumento na viscosidade será indicado por um aumento na deflexão da mola. A faixa mínima de viscosidade é obtida, portanto, pelo uso do maior rotor na maior velocidade de rotação; reciprocamente, a faixa máxima será obtida pelo uso do menor rotor na menor velocidade. As medidas nas quais se usa o mesmo spindle em diferentes velocidades são utilizadas para detectar e avaliar as propriedades reológicas do fluido em teste.

O motor de sincronismo e a transmissão de velocidades encontram-se localizados na parte superior do instrumento dentro de um compartimento. O gabinete principal do viscosímetro contém uma mola calibrada de berílio-cobre, com uma extremidade ligada a um pivô central e a outra extremidade conectada diretamente ao ponteiro. O ponteiro é movido pela transmissão e por sua vez move o pivô central através da mola calibrada. A posição angular relativa do pivô é detectada por um transdutor de deslocamento rotacional variável e é exibida no visor digital.

7) Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Se uma molécula absorve energia proveniente de uma radiação eletromagnética ela pode sofrer vários tipos de excitação. A excitação pode causar vários tipos de efeitos: excitação eletrônica, excitação rotacional, mudança de spin nuclear, deformação de ligação etc. Se a energia disponível se aproxima do potencial de ionização, um elétron pode escapar e ocorre a ionização. Como

cada tipo de excitação requer uma quantidade específica de energia, a absorção ocorrerá em regiões diferentes do espectro eletromagnético. Além disso, tais fenômenos são quantizados e uma radiação de frequência determinada e característica é absorvida para uma dada transição. A interpretação de um espectro de absorção é baseada na associação da absorção de energia à presença de determinados grupos estruturais na molécula. Tais dados são mais eficazes quando usados juntamente com dados químicos.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho, particularmente, é utilizada na identificação de grupos químicos orgânicos¹¹⁷. Recentemente, ela tem encontrado aplicações no estudo de interfaces, com resolução no nível molecular, o que envolve por exemplo a química superficial dos pós cerâmicos¹¹⁸ e as transformações decorrentes do seu processamento. Desta maneira, juntamente com os dados eletrocínéticos, é possível compreender melhor as interações desenvolvidas pelas partículas nas dispersões. A região do espectro eletromagnético correspondente à região do infravermelho é dividida arbitrariamente em três sub-regiões baseadas no desenho e custo do equipamento de medida: infravermelho próximo (0,8-2,0 μm), infravermelho (2-16 μm) e infravermelho distante (16-300 μm). Na faixa do infravermelho próximo ocorrem sobretons de deformações de ligações e na faixa do infravermelho e do infravermelho distante ocorrem deformações de ligações.

O espectrômetro de infravermelho utilizado para caracterizar as dispersões de ZrO_2 e de MgO foi o Magna 560, do fabricante Nicolet, que possui tratamento de dados por transformada de Fourier (FTIR). Seu sistema de medida baseia-se na utilização de um padrão de interferência resultante da passagem de uma radiação policromática, vinda de uma fonte de infravermelho (filamento de tungstênio), através de um interferômetro de Michelson. Após passar pelo interferômetro, o feixe de radiação alcança a amostra e o seu padrão de interferência é alterado por causa da absorção da radiação pela amostra. O sinal é, então, detectado e finalmente codificado através de um cálculo de Transformada de Fourier. O resultado desta operação é um simples espectro de feixe único.

O interferômetro de Michelson possui diversas configurações. A mais simples delas consiste de dois espelhos mutuamente perpendiculares, onde um

dos quais pode se mover na direção do feixe¹¹⁹. Entre os dois espelhos há um separador de feixe onde a radiação é parcialmente refletida (para o espelho móvel) e parcialmente transmitida (para o espelho fixo). Ambas as partes do feixe retornam para o separador de feixe onde, devido à diferença de caminho, eles se interferem. O feixe resultante é dividido novamente em duas partes (transmitido e refletido). Uma destas partes é focalizada para amostra e então para o detector, sendo que a outra parte serve como feixe de referência. O sinal detectado, conhecido como interferograma, exibe as alterações da intensidade do feixe como uma função da diferença de caminho percorrida pelo feixe no espelho móvel. Apesar da informação espectral não ser reconhecível no interferograma, ele contém os dados da medida sem qualquer manipulação matemática. Após o tratamento matemático através da Transformada de Fourier, o instrumento compara as intensidades relativas dos feixes de transmissão e de referência e a percentagem obtida é lançada num gráfico em função do número de onda (inverso do comprimento de onda) da radiação.

Um dos problemas da espectroscopia de infravermelho é a pequena quantidade de energia por unidade de tempo gerada a partir das fontes comuns de infravermelho e o ruído interno relativamente elevado dos detectores desse tipo de radiação¹¹⁹. Espectrômetros que utilizam fenda monocromadora possuem uma séria limitação no fluxo máximo de energia, particularmente em altas resoluções quando fendas muito finas são exigidas. Os interferômetros utilizados num espectrômetro por Transformada de Fourier não requerem fendas, permitindo deste modo um fluxo maior de radiação. A segunda vantagem deste tipo de instrumento é a chamada *vantagem múltipla*. Isto está relacionado ao fato de que em tal tipo de instrumento, em contraste com um instrumento de fendas, o detector está observando todas as frequências durante todo o tempo em que as medidas estão sendo executadas. Por conseqüência, a razão sinal/ruído dos espectros medidos será maior. O tempo necessário para que uma varredura do interferômetro seja feita dependerá da resolução exigida. No intuito de melhorar a razão sinal/ruído, várias varreduras podem ser executadas, somadas e ponderadas em questão de minutos.

Alternativamente, o aparelho possui um acessório constituído por um cristal transmissor de alto de índice de refração (guia de onda) utilizado para transmitir o

mesmo feixe de laser múltiplas vezes sobre a superfície de uma amostra em estado líquido ou sólido pulverizado (ATR – Refletância Total Atenuada). Dentre os fatores que afetam esta espectroscopia de refletância encontram-se o comprimento de onda da radiação utilizada, o índice de refração do cristal de refletância e da amostra, a profundidade de penetração do feixe, o comprimento efetivo do caminho óptico percorrido, o ângulo de incidência do feixe, a eficiência do contato da amostra e o material do cristal de refletância. Outro acessório disponível é o de refletância difusa (DRIFT) que conta com um espelho convexo capaz de concentrar a radiação refletida pela amostra que está sendo analisada. Tal técnica permite um maior grau de resolução da superfície de um material do que no modo de transmissão.

Os resultados finais são apresentados como um espectro em função da luz transmitida (de 0 a 100%) e não em função da luz absorvida. Deste modo, os espectros no infravermelho mostram absorção máxima nos mínimos do gráfico. Em algumas regiões do espectro a transmitância é próxima de 100%, significando que a substância é transparente à radiação daquelas frequências. Fortes absorções em determinadas frequências resultam dos movimentos de deformação axial e/ou angular de uma determinada ligação química. As bandas de absorção não são linhas finas porque os níveis de energia vibracional têm a eles associados um certo número de níveis rotacionais e as transições entre estes níveis causam o alargamento das bandas. Diferentes tipos de átomos têm diferentes massas. Diferentes tipos de ligações têm forças de ligação diferentes, as quais são aproximadamente independentes dos átomos que não participam diretamente da ligação sob exame. Portanto, combinações diferentes de massas atômicas e energias de ligação dão origem a sistemas que vibram a frequências diferentes quando a molécula absorve energia eletromagnética.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 R. Stevens; *Zirconia and zirconia ceramics – An introduction to zirconia*; Magnesium Elektron Ltd – publicação no 113, 2ª. Edição; Leeds – UK; p.8-22; 1986.

2 S. Somiya; *Advanced Technical Ceramics*; Academic Press Inc.; San Diego – EUA; p.27-64; 1989.

3 Y. Kawata, I. M. Rouse e R. C. M. Van der Spuy; *Badeleyite zirconia, now and future – 7th Industrial Minerals International Congress*; Monte Carlo; p.112; 1986.

4 R. C. Garvie; *Zirconium dioxide and some of its binary systems*; Academic Press Inc.; San Diego – EUA; p.117-120; 1970.

5 R. C. Garvie, R. H. J. Hannink e R. T. Pascoe; *Ceramic steel?*; *Nature*, **258**; London – UK; p.703-704; 1975.

6 D. L. Porter e A. H. Heuer; *Mechanisms of toughening in partially stabilized zirconia*; *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**; p.543-548; 1977.

7 F. F. Lange; *Transformation toughening – Part 2: contribution to fracture toughness*; *J. Mater. Sci.*, **17**; p.255-260; 1982.

8 R. H. J. Hannink, P. M. Kelly e B. C. Muddle; *Transformation toughening in zirconia-containing ceramics*; *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**; p.461-487; 2000.

9 C. F. Grain; *Phase relations in the ZrO₂-MgO system*; *J. Am. Ceram. Soc.* **50**; p.288-290; 1967.

10 C. A. Anderson e T. K. Gupta; *Phase Stability and Transformation Toughening in zirconia – Science and Technology of Zirconia*; Ohio – USA; p.184; 1981.

11 P. C. Himenez; *Principles of colloid and surface chemistry – 2nd Edition*, Marcel Dekker Inc.; New York – USA; p. 170-178; 1996.

12 A. W. Adamson; *Physical chemistry of surfaces – 3rd Edition*; John Wiley & Sons Inc.; New York – USA; p.86-98; 1976.

-
- 13 E. J. W. Verwey e J. T. G. Overbeek; *Theory of the stability of lyophobic colloids*; Elsevier Publishing Company Inc., Amsterdam – Netherlands; p.1-63; 1948.
- 14 R. J. Hunter; *Foundations of colloid science – Volume II*; Oxford University Press; New York – USA; p.709-819; 1989.
- 15 F. F. Lange; *Powder processing science and technology for increased reliability*; J. Am. Ceram. Soc. **72** (1); p.3-15; 1989.
- 16 M. E. Schrader; *Wettability of clean metal surfaces*; J. Colloid and Int. Science Vol. 100 (2); p.373-380; 1984.
- 17 G. D. Parfitt; *Dispersion of powders in liquids, with special reference to pigments – 3rd Edition*; Elsevier Applied Science Publishers; London - UK; p.1-100; 1981.
- 18 D. J. Shaw; *Introdução à química de colóides e de superfícies*; Editora Edgard Blücher; São Paulo - Brasil; p.1-6; 1975.
- 19 F. F. Lange e K. T. Miller; *A colloidal method to ensure phase homogeneity in β - Al₂O₃ / ZrO₂ composite systems*; J. Am. Ceram. Soc. **70** (12); p.896-900; 1987.
- 20 B. V. Derjaguin e L. Landau; *Theory of stability of highly charged lyophobic sols and adhesion of highly charged particles in solutions of eletrolytes*; Acta Physicochim **14**, URSS; p.633-652; 1941.
- 21 T. Chartier; *Les suspension ceramiques*; ENSCI, Limoges – França; p.1-20; 1994.

22 A. L. Smith; *J. Colloid Interface Sci.*, **21**; p.525-532; 1976.

23 T. B. Lloyd; *Experimental procedures to characterize acid-base and dispersion force contributions to solid wettability – review*; *Coll. and Surf. A* (93); p.25-37; 1994.

24 R. J. Pugh e L. Bergström; *Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing*; Marcel Dekker Inc; New York - USA; p.127-141; 1994.

25 R. Parsons; *Modern aspects of Electrochemistry*; Butterworths Inc.; London – UK; p.103-179; 1954.

26 R. J. Hunter; *Zeta Potencial in colloid science - principles and applications*; Academic Press Inc; London –UK; p.1-10; 1986.

27 R. H. French; *Origins and Applications of London Dispersion Forces and Hamaker Constants in Ceramics*; *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (9); p.2117-2146; 2000.

28 R. G. Horn; *Surface Forces and their Action in Ceramic Materials*; *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (5); p.1117-1135; 1990;

29 G. D. Parfitt e C. H. Rochester; *Adsorption from solution at the Solid/Liquid Interface*; Academic Press Inc.; New York – USA; p.163-226; 1983.

30 D. V. Ragone; *Thermodynamics of materials – Volume II*; John Wiley & Sons Inc., New York – USA; p.97-123; 1995.

31 W. Stum e J. J. Morgan; *Aquatic chemistry*; John Wiley & Sons Inc.; New York – USA; p.225-272; 1981.

32 J. Lyklema; *Adsorption at solid-liquid interfaces with special reference to emulsion systems*; *Coll. and Surf. A* (91); p.25-38; 1994.

33 I. D. Morrison; *Electrical charges in nonaqueous media*; Coll. and Surf. A (71); p.1-37; 1993.

34 H. Koelmans e J. T. Overbeek; *Stability of dispersions in polar organic media*; Discuss. Faraday Soc. (18); p.52-63; 1954.

35 E. J. Verwey; *Electro-osmosis measurements in nonaqueous solvents*; Recl. Trav. Chim. (60), Pay-Bas.; p.625-633; 1941.

36 T. W. Healy e D. W. Fuerstenau; *Comparison between aqueous and non-aqueous solvents*; J. Colloid Sci. (20); p.376-386; 1965.

37 F. M. Fowkes; *Interfacial acid-base charge-transfer properties*; Surf. And Int. Aspects of Biom. Polymers; Plenum Press Inc.; New York – USA; p.337-372; 1985.

38 V. Gutmann; *Nonaqueous solutions chemistry*; John Wiley & Sons Inc.; New York - USA; p.225-255; 1976.

39 M. E. Labib e R. Williams; *An experimental comparison between the aqueous pH scale and the electron donicity scale*; Coll. & Polymer (264); p.533-541; 1986.

40 V. J. Novotny; *Physics of nonaqueous colloids*; Am. Ceram. Society Inc., Washington; p.281-306; 1982.

41 J. N. Israelachvili; *Intermolecular and surface forces – 2.nd Edition*; Academic Press Inc.; London – UK; p.31-133; 1994.

42 M. Green; *Advances in ceramics vol. 21 – Ceramic powder science*; Am. Ceram Society Inc.; Washington – USA; p.449-455; 1989.

43 Vários autores; *Larousse Desk Reference Encyclopedia*; Larousse Plc.; London – UK; p.654-656; 1995.

44 W. B. Russel; *Review of the role of colloidal forces in the rheology of suspensions*; J. of Rheology 24(3); p.287-317; 1980.

45 S. Manrich e L. A. Pessan; *Reologia: conceitos básicos*; UFSCar – São Paulo (Brasil); p. 63-72; 1987.

46 H. N. Stein; *Encyclopedia of fluid mechanics – Vol. 5: Slurry flow technology*; Gulf Publishing Company; Texas – USA; p.3-48; 1986.

47 Vários autores; *More solutions to sticky problems*; apostila fornecida pela Brookfield Engineering Laboratories; Massachusetts – USA; p.7-20; 1994.

48 F. S. Ortega, V. C. Pandolfelli, J. A. Rodrigues e D. P. F. de Souza; *Artigo revisão: Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas – Parte I – Fundamentos*; Revista Cerâmica 43(297); p.5-10; 1997.

49 I. R. de Oliveira, A. R. Studart, R. G. Pileggi e V. C. Pandolfelli; *Dispersão e empacotamento de partículas – Princípios e aplicações em processamento cerâmico*; Fazendo Arte Editorial; São Paulo – Brasil; p.9-24; 2000.

50 K. Sommer; *Viscosity of Concentrated Newtonian Suspensions - Ceramic processing before firing*; John Wiley & Sons Inc.; New York - USA; p.227-251; 1978.

51 J. W. Goodwin; *Rheology of ceramic materials*; Am. Ceram. Bull. Vol. 69 (10); p.1694-1698; 1990.

-
- 52 P. Sarkar e P. S. Nicholson; *Electrophoretic deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramics*; J. Am. Ceram. Soc., **79** [8]; p.1987-2002; 1996.
- 53 G. M. Bose; *Electrostatic study of the capillary siphon effect*; Phil. Trans. Roy. Soc., **43**; p.43-55; 1745.
- 54 W. F. Pickard; *Remarks on the theory of electrophoretic deposition*; J. Electrochem. Soc., **115**; p.105C-108C; 1968.
- 55 F. Harbach e H. Nienburg; *Homogeneous functional ceramic components through EPD from stable colloidal suspensions – I: basic concepts and application to zirconia*; J. Eur. Ceram. Soc., **18**; p.675-683; 1998.
- 56 I. Hector e R. Clasen; *Electrophoretic deposition of compacts from clay suspensions*; Ceram. Eng. Sci. Proc. **18** [2]; p.169-184; 1997.
- 57 M. Kosmulski e E. Matijevic; *ζ - potentials of silica in water-alcohol mixtures*; Langmuir, **8**; p.1060-1064; 1992.
- 58 G. D. Parfitt e J. Peacock; *Stability of colloidal dispersions in non-aqueous media*; Surface and Colloid Science - Vol. 10; Plenum Inc; New York – USA; p. 163-226; 1978.
- 59 H. J. Jang e J. H. Moon; *Homogeneous fabrication and densification of zirconia-thoughened alumina (ZTA) composite by surface-induced coating*; J. Mater. Res., **5**; p. 615-622; 1990.
- 60 G. Wang, P. Sarkar e P. S. Nicholson; *Influence of acidity on the electrostatic stability of alumina suspensions in ethanol*; J. Am. Ceram. Soc., **80** [4]; p.965-972; 1997.

61 J. Lyklema; *Principles of the stability of lyophobic colloids in non-aqueous media*; Adv. Colloid Interface Sci., **2**; p.65-114; 1968.

62 L. A. Remo; *Effect of C3, C4, and C5 Alcohols and Water on Stability of Dispersions with Alumina and Aluminium Hydroxide*; Discuss. Faraday Soc., **42**; p.232-240; 1966.

63 S. N. Heavens; *Electrophoretic deposition as a processing route for ceramics*; Advanced Ceramic Processing and Technology – Vol. 1; Noyers Publications; New Jersey - USA; p.119-126; 1990.

64 H. C. Hamaker e E. J. W. Verwey; *The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena*; Trans. Faraday Soc., **36**; p.180-185; 1940.

65 H. Koelmans e J. Th. G. Overbeek; *Stability and electrophoretic deposition of suspensions in non-aqueous media*; Discuss. Faraday Soc., **18**; p.52-63; 1954.

66 F. Grillon, D. Fayeulle e M. Jeandin; *Quantitative image analysis of electrophoretic coating*; J. Mater. Sci. Lett., **11**; p. 272-275; 1992.

67 M. Shimbo, K. Tanzawa, M. Miyakawa e T. Emoto; *Electrophoretic deposition of glass powder for passivation of high-voltage transistors*; J. Electrochem. Soc., **132**; p.393-398; 1985.

68 E. Sluzky e K. Hesse; *Electrophoretic preparation of phosphor screens*; J. Electrochem. Soc., **136**; p.2724-2727; 1989.

69 J. Mizuguchi, K. Sumi e T. Muchi; *A highly stable non-aqueous suspension for electrophoretic deposition of powdered substances*; J. Electrochem. Soc., **130**; p.1819-1825; 1983.

70 P. Sarkar, O. Prakash e P. S. Nicholson; *Micro-laminate ceramic/ceramic composites (YSZ/Al₂O₃)*; Ceram. Eng. Sci. Proc., **15**; p.1019-1027; 1994.

71 D. De e P. S. Nicholson; *Role of ionic depletion in deposition during electrophoretic deposition*; J. Am. Ceram. Soc., **82** [11]; p.3031-3036; 1999.

72 D. R. Brown e F. W. Salt; *The mechanism of electrophoretic deposition*; J. Appl. Chem., **15**; p.40-48; 1963.

73 P. Sarkar, X. Huang e P. S. Nicholson; *Zirconia/alumina functionally gradient composites by electrophoretic deposition*; J. Am. Ceram. Soc., **76**; p.1055-1056; 1993.

74 F. Pearlstein, R. Wick e A. Gallaccio; *Electrophoretic deposition of metals*; J. Electrochem. Soc., **110** (7); p.843-846; 1963.

75 H. C. Hamaker; *Formation of deposits by electrophoresis*; Trans. Faraday Soc., **36**; p.279-287; 1940.

76 P. M. Biesheuvel e H. Verweij; *Theory of cast formation in electrophoretic deposition*; J. Am. Ceram. Soc., **82** [6]; p.1451-1455; 1999.

77 A. I. Avgustinik, V. S. Vigdergauz e G. I. Zhuravlev; *Electrophoretic deposition of ceramic masses from suspensions and calculation of deposit yields*; J. Appl. Chem. USSR, **35**; p.2090-2093; 1962.

78 D. Gouvêa e B. B. S. Murad; *Estudo sobre a influência das concentrações de sólido e de um dispersante sobre a cinética de deposição por eletroforese do SnO₂*; Cerâmica, **45** (292/293); p.103-106; 1999.

79 G. C. Kuczynski, N. A. Hooten e C. F. Gibson; *Sintering and related phenomena*; Gordon & Breach Inc.; New York – USA; p.1-30; 1967.

-
- 80 G. C. Kuczynski; *Materials science research – sintering processes – Vol. 13 (Proceedings of the 5th international conference on sintering and related phenomena)*; Plenum Press Inc.; New York – USA; p.80-120; 1980.
- 81 D. W. Richerson; *Modern Ceramic Engineering – properties, processing, and use in design – 2.nd Edition*; Marcel Dekker Inc.; New York – USA; p.519-591; 1992.
- 82 M. F. Yan; *Densification and microstructural development during ceramic processing*; Advances in powder technology – ASM International; Materials Park; Ohio – USA; p.106-122; 1982.
- 83 J. E. Burke e H. J. Rosolowski; *Treatise on solid state chemistry: reactivity of solids – Vol. 4*; Plenum Press Inc; New York – USA; p.80-92; 1976.
- 84 U. U. Gomes; *Notas sobre Metalurgia do Pó e Sinterização*; Centro de Ciências Exatas – Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Brasil); p.41-59, 1985.
- 85 R. L. Coble; *Sintering crystalline solids –I: intermediate and final state diffusion models*; J. Appl. Phys., **32** [5]; p.787-799; 1961.
- 86 J. Frenkel; *Study of the neck growth in materials during the sintering stage*; J. Appl. Phys. USSR, **9**; p.385-397; 1945.
- 87 J. L. Shi; *Solid state sintering of ceramics: pore microstructure models, densification equations and applications*; J. Mater. Sci., **34**; p.3801-3812; 1999.
- 88 C. H. Hsueh, A. G. Evans e R. L. Coble; *Microstructural development during final/intermediate stage sintering – I: pore/grain boundary separation*; Acta Metall., **30**; p.1269-1280; 1982.

89 Matec Applied Sciences; *ESA-8000 System Operating Manual*; Matec Applied Sciences Inc.; Massachussets – USA; p.1-5; 1998.

90 R. W. O'Brien e L. R. White; *Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloidal Particle*; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **74**; p.1607-1618; 1978.

91 D. A. MacInnes; *The principles of Electrochemistry*; Dover Publications Inc.; New York – USA; p.213-278; 1961.

92 O. Popovych e R. P. T. Tomkins; *Non-Aqueous Solution Chemistry*; John Wiley & Sons Inc.; New York – USA; p.120-185; 1981.

93 J. S. Reed; *Principles of Ceramics Processing – 2nd Edition*; John Wiley & Sons Inc.; New York – USA; p.118-130; 1995.

94 J. Nowotny e L. C. Dufour; *Surface and Near-Surface Chemistry of Oxide Materials*; Elsevier Science Publishing Company Inc.; New York – USA; p.527-542; 1988.

95 V. S. Bergamaschi; *Influência de Parâmetros de Precipitação nas Características Físicas e Químicas do Carbonato de Zircônio (Dissertação de Mestrado)*; IPEN-SP; 2000.

96 D. L. Ricci; *Otimização do Processo de Obtenção de Zircônia via Precipitação do Sulfato Básico de Zircônio (Tese de Doutorado)*; IPEN-SP; Trabalho ainda não concluído.

97 M. S. Kaliszewski e A. H. Heuer; *Alcohol Interaction with Zirconia powders*; J. Am. Ceram. Soc., **72** (6); p.1504-1509; 1990.

98 R. Muccillo, E. N. S. Muccillo e N. H. Saito; *Thermal Shock Behavior of ZrO₂:MgO Solid Electrolytes*; Materials Letters **34**; p.128-132; 1998.

99 R. Muccillo, N. H. Saito e E. N. S. Muccillo; *Properties of Zirconia-Magnesia Solid Electrolytes Prepared by the Citrate Method*; Materials Letters **25**; p.165-169; 1995.

100 D. J. Shanefield; *Organic Additives and Ceramic Processing with Applications in Powder Metallurgy, Ink and Paint*; Kluwer Academic Publishers; Boston – USA; p.288; 1995.

101 R. J. Brook; *Processing of Ceramics Part 1 – Characterization of Particles and Powders*; VCH; Weinheim - Germany; p.100-124; 1996.

102 A. Rawle; *The Basic Principles of Particle Size Analysis*; Malvern Instruments Ltda.; UK; p.1-8; 1995.

103 E. W. Washburn; *Comments about a method for the determination of the pore size distribution in a porous material*; Proc. Nat. Acad. Sci., **7**; p.115-121; 1921.

104 P. A. Webb e C. Orr; *Analytical Methods in Fine Particle Technology*; Micromeritics Instrument Corporation; Norcross - USA; p.53-147; 1997.

105 W. Borchardt-Ott; *Cristallography – 2.nd Edition*; Springer-Verlag; Münster - Germany; p.249-263; 1995.

106 A. F. Padilha e F. A. Filho; *Técnicas de Análise Microestrutural*; Hemus Editora Ltda.; São Paulo - Brasil; p.85-112; 1985.

107 P. J. Goodhew; *Electron microscopy and analysis*; Wykeham Publications; London - UK; p.24-72; 1975.

-
- 108 A. M. Glauert; *Practical methods in Electron Microscopy – Vol. 2*; North-Holland; Amsterdam-London; p.55-102; 1974.
- 109 P. Debye; *J. Chem. Phys.*, **1**; p.13-32; 1933.
- 110 A. Rutgers; *Physica* **5**; p.46-62; 1938.
- 111 J. Hermans; *J. Philos. Mag.* **25**; p.426-457; 1938.
- 112 J. Enderby; *Proc. Phys. Soc.*, **207A**; p.321-332; 1951.
- 113 R. Zana e E. Yeager; *Modern Aspects of Electrochemistry*, **14**; p.1-30; 1982.
- 114 S. Temkin; *Elements of Acoustics*; John Wiley & Sons Inc.; New York – USA; p.446-482; 1981.
- 115 M. Von Smoluchowski; *Graetz Handbuch der Electricitat und de Magnetismus – Vol. II*; VEB Georg Thieme; Leipzig – Germany; p.385-412; 1921.
- 116 B. J. Marlow e D. Fairhurst; *Colloid Vibration Potential and the Electrokinetic Characterization of Concentrated Colloids*; *Langmuir*, **4**; p.611-626; 1988.
- 117 N. L. Alinger, M. P. Cava, D. C. de Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C. L. Stevens; *Química Orgânica – 2.^a Edição*; Editora Guanabara-Koogan S. A.; Rio de Janeiro – Brasil; p.183-194; 1976.
- 118 M. J. D. Low e M. Hasegawa; *An Infrared Method for Studying Adsorption in Situ at the Liquid-Solid Interface*; *J. Coll. Int. Sci.*, **26**; p.95-101; 1968.
- 119 T. Iwasita e F. C. Nart; *Advances in Electrochemical Science and Engineering Vol. 2 – In situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy*; Editora VCH; Amsterdam – Netherlands; p.126-145; 1990.
