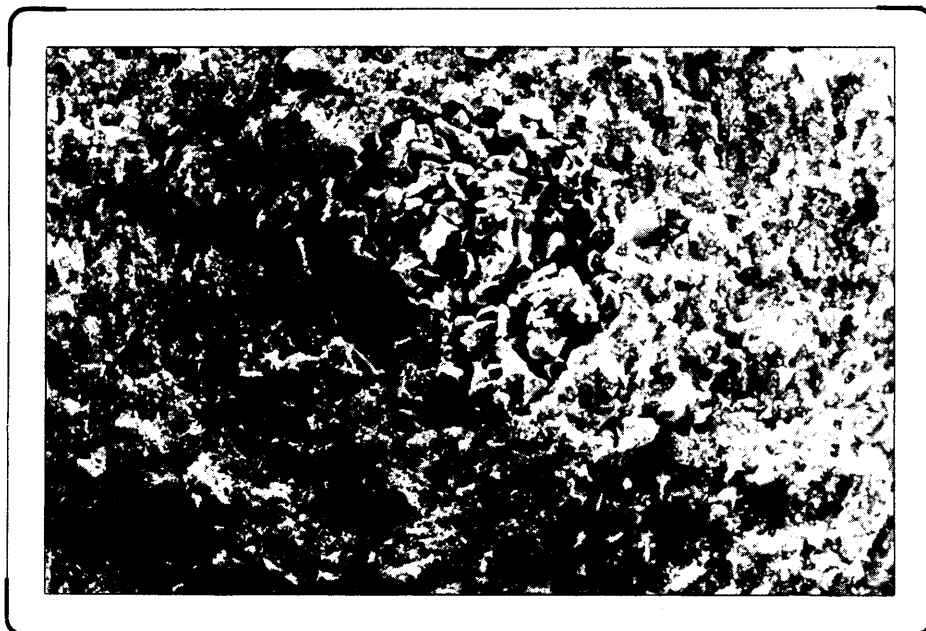


JOSÉ MARIA DA FONTE FERREIRA



**A INTERFACE CARBONETO DE SILÍCIO-SOLUÇÃO AQUOSA
E O ENCHIMENTO POR BARBOTINA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CERÂMICA E DO VIDRO
UNIVERSIDADE DE AVEIRO**

1992

José Maria da Fonte Ferreira



UNIVERSIDADE DE AVEIRO
SERVIÇOS DE DOCUMENTAÇÃO

A INTERFACE CARBONETO DE SILÍCIO-SOLUÇÃO AQUOSA E O ENCHIMENTO POR BARBOTINA

Dissertação apresentada na
Universidade de Aveiro para
obtenção do grau de Doutor em
Ciência e Engenharia dos Materiais.

AVEIRO

1992

À minha mãe, pela memória.
À Judite e à Diana, pelo sacrifício.

AGRADECIMENTOS

Ao apresentar esta tese, cujo trabalho de investigação foi realizado integralmente no País, no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, desejo agradecer a todos aqueles que contribuíram para a sua realização.

Aos Professores Doutores **Henrique Diz** e **Lopes Baptista**: ao primeiro pela proposta do tema de investigação e pela sua supervisão; ao segundo por ter liderado o projecto de investigação (JNICT - 850.86.58) em que se inseriu o trabalho realizado ao longo desta tese.

À Professora Doutora **Clara Magalhães** e ao Doutor **Darlindo Lucas** pela sua disponibilidade e por todos os conselhos e sugestões que me deram.

Ao Eng^o **Martinho** pela sua ajuda no desenho de algumas Figuras.

A todos os membros do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, docentes e não docentes, pela colaboração dispensada.

À Universidade de Aveiro pelo apoio prestado através da concessão de dispensa de serviço docente e a respectiva equiparação a bolseiro.

À Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica pelo suporte financeiro do projecto.

Dezembro 1992

RESUMO

Neste trabalho estudaram-se as interfaces carboneto de silício-solução aquosa e carbono-solução aquosa, com vista a uma melhor compreensão dos processos de floculação e desfloculação de suspensões de cada um daqueles materiais e de suas misturas.

Os pós foram caracterizados por recurso a técnicas de sedimentação, microscopia electrónica de varrimento, difracção de raios-X, análises térmicas, espectroscopia de infra-vermelhos e picnometria de hélio. As suspensões foram caracterizadas por técnicas de microelectroforese, sedimentação e reologia.

Estudou-se a influência de algumas variáveis mais importantes do processo de enchimento por barbotina como, por exemplo, o mecanismo e o grau de estabilização das suspensões, a concentração de sólidos, a distribuição granulométrica das partículas, e o tempo de envelhecimento das suspensões, na estrutura das partículas em suspensão e nas características dos corpos conformados por enchimento por barbotina. A cinética deste processo foi estudada sob o efeito de pressão aplicada e relacionada com a estrutura das partículas em suspensão e com a microestrutura dos corpos em verde.

Estudaram-se os mecanismos da segregação de tamanhos de partículas em suspensão que ocorre durante o processo de enchimento por barbotina devidos aos efeitos da gravidade e da obstrução do bolo pelas partículas finas. Discutiram-se os domínios das variáveis do processo em que cada um daqueles efeitos é dominante e propôs-se um novo modelo para o fenómeno da segregação por efeito de obstrução capaz de interpretar os resultados observados neste trabalho e os encontrados na literatura.

Estabeleceram-se correlações estreitas entre as variáveis do processo de enchimento por barbotina, a microestrutura dos corpos conformados e o seu comportamento durante a etapa da secagem.

Procurou ainda avaliar-se a capacidade do enchimento por barbotina para preparar materiais compósitos de carboneto de silício e carbono com características adequadas para a sinterização reactiva.

ÍNDICE

	Pág.
AGRADECIMENTOS	3
RESUMO	4
ÍNDICE	5
1. INTRODUÇÃO	16
2. QUÍMICA DE SUPERFÍCIES	20
2.1. Introdução.....	20
2.2. Desenvolvimento de cargas eléctricas nas interfaces...20	
2.2.1. Reacções ácido-base.....	21
2.2.2. Adsorção específica de catiões e aniões.....	25
2.2.3. Adsorção de compostos de coordenação.....	30
2.2.4. Dissolução não estequiométrica.....	31
2.3. Química superficial do carboneto de silício e do carbono.....	34
2.3.1. Interface sílica-solução	34
2.3.2. Interface compostos de silício-solução.....	35
2.3.3. Interface carbono-solução.....	39
3. FENÓMENOS DE SUPERFÍCIE	42
3.1. A dupla camada eléctrica.....	42
3.2. Forças de superfície e estabilidade de colóides hidrofóbicos.....	48
3.2.1. Forças electrostáticas.....	48
3.2.2. Forças de van der <i>Waals</i>	50
3.2.3. Teoria DLVO e regra de <i>Schulze Hardy</i>	52
3.2.3.1. Verificação experimental da teoria DLVO.....	55
3.3. Estabilização de suspensões.....	57

3.3.1.	Estabilização por ionização.....	57
3.3.2.	Efeitos da adsorção na estabilidade.....	58
3.3.2.1.	Agentes superficialmente activos.....	58
3.3.2.2.	Polímeros e polielectrólitos.....	62
4.	REOLOGIA DE SUSPENSÕES AQUOSAS.....	70
4.1.	Efeito da concentração de sólidos.....	74
4.2.	Efeito da granulometria e da distribuição granulométrica.....	76
4.3.	Efeito das forças intersuperficiais.....	82
4.4.	Efeito dos desfloculantes.....	88
5.	ENCHIMENTO POR BARBOTIMA.....	91
5.1.	Enchimento à pressão atmosférica.....	91
5.1.1.	Efeito da concentração de sólidos em suspensão.....	97
5.1.2.	Efeito da granulometria e da distribuição granulométrica.....	99
5.1.3.	Efeito do grau de desfloculação.....	104
5.2.	Enchimento sob pressão.....	106
6.	SECAGEM.....	110
6.1.	Introdução.....	110
6.2.	Mecanismos de secagem.....	114
6.3.	Força motriz do processo de secagem.....	117
6.4.	Factores que influenciam a secagem.....	120
6.4.1.	Influência da granulometria.....	121
6.4.2.	Influência do processo de conformação.....	125
6.4.3.	Influência do grau de estabilização.....	125
7.	PARTE EXPERIMENTAL.....	127
7.1.	Materiais e reagentes.....	127
7.2.	Caracterização dos materiais.....	127
7.2.1.	Sedimentação.....	128
7.2.1.1.	Sedimentação em provetas de vidro graduadas.....	128
7.2.1.2.	Análise granulométrica.....	128

7.2.2.	Microscopia electrónica de varrimento.....	130
7.2.3.	Difracção de raios-X.....	131
7.2.4.	Análises térmicas.....	131
7.2.5.	Espectroscopia de infra-vermelhos.....	132
7.2.6.	Picnómetro de hélio.....	133
7.3.	Modificação da química superficial dos materiais de carbono.....	134
7.4.	Preparação das suspenções.....	135
7.5.	Caracterização das suspenções.....	135
7.5.1.	Microelectroforese.....	135
7.5.1.1.	Descrição do equipamento.....	136
7.5.1.2.	Determinação dos níveis estacionários.....	137
7.5.1.3.	Medição da velocidade electroforética.....	138
7.5.2.	Sedimentação.....	139
7.5.3.	Reologia.....	140
7.5.3.1.	Viscosímetro Brokfield RVT.....	140
7.5.3.1.1.	Descrição do equipamento..	140
7.5.3.1.2.	Procedimento.....	141
7.5.3.2.	Viscosímetro Ferranti-Shirley.....	141
7.5.3.2.1.	Descrição do equipamento..	141
7.5.3.2.2.	Procedimento.....	142
7.6.	Enchimento por barbotina.....	143
7.6.1.	Descrição do equipamento.....	143
7.6.1.1.	Preparação dos moldes de gesso.....	144
7.6.2.	Caracterização dos moldes.....	144
7.6.3.	Enchimento à pressão atmosférica.....	146
7.6.3.1.	Sistemas simples.....	146
7.6.3.2.	Sistemas multicomponentes.....	148
7.6.4.	Enchimento sob pressão.....	148
7.6.4.1.	Descrição do equipamento.....	148
7.6.4.2.	Procedimento.....	152
7.7.	Secagem.....	153
7.7.1.	Descrição do equipamento.....	153
7.7.2.	Procedimento.....	154
7.8.	Caracterização dos corpos em verde.....	155

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	156
8.1. Características dos materiais.....	156
8.1.1. Tamanho e distribuição de tamanhos de partícula.....	157
8.1.2. Difrração de raios X.....	165
8.1.3. Análises térmicas.....	169
8.1.3.1. Materiais de carbono.....	169
8.1.3.2. Carbonetos de silício.....	172
8.1.4. Espectroscopia de infra-vermelhos.....	176
8.1.4.1. Materiais de carbono.....	176
8.1.4.2. Carbonetos de silício.....	180
8.1.5. Picnometria de hélio.....	181
8.2. Caracterização das suspensões.....	182
8.2.1. Electroforese.....	182
8.2.1.1. Carbonetos de silício.....	182
8.2.1.2. Materiais de carbono.....	189
8.2.2. Distribuição de tamanhos de floco.....	199
8.2.2.1. Efeito do pH.....	199
8.2.2.2. Efeito da força iónica e do tempo de envelhecimento.....	202
8.2.3. Reologia.....	209
8.2.3.1. Reologia dos carbonetos de silício... 20	
8.2.3.1.1. Efeito do pH e do tempo de envelhecimento.....	209
8.2.3.1.2. Efeito dos desfloculantes.	217
8.2.3.2. Reologia da grafite.....	223
8.3. Enchimento por barbotina.....	227
8.3.1. Caracterização dos moldes de gesso.....	227
8.3.2. Enchimento à pressão atmosférica.....	229
8.3.2.1. Enchimento com suspensões de carboneto de silício.....	229
8.3.2.1.1. Enchimento com distribuições monomodais..	229
8.3.2.1.2. Enchimento com misturas binárias.....	237
8.3.2.1.3. Enchimento com misturas ternárias.....	245

8.3.2.1.4.	Efeito dos desfloculantes.	247
8.3.2.1.5.	Efeito da concentração de sólidos.....	249
8.3.2.1.6.	Mecanismos de segregação de tamanhos.....	261
8.3.2.2.	Sistemas compósitos.....	278
8.3.2.2.1.	Efeito da granulometria e do grau de desfloculação..	278
8.3.2.2.2.	Efeito da adição de dispersantes.....	280
8.3.2.2.3.	Efeito dos tratamentos de superfície do carbono.....	283
8.3.3.	Enchimento sob pressão.....	286
8.3.3.1.	Sistemas monomodais.....	286
8.3.3.2.	Misturas binárias.....	309
8.3.3.2.1.	Ensaio preliminares.....	309
8.3.3.2.2.	Efeitos da pressão e do tempo de conformação.....	317
8.3.3.2.3.	Efeito do tempo de envelhecimento.....	326
8.4.	Secagem.....	332
8.4.1.	Efeito do grau de estabilização das suspensões e da granulometria dos pós.....	332
8.4.2.	Efeito da distribuição granulométrica.....	352
8.4.3.	Efeito da adição de ligantes.....	362
REFEÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		383
APÊNDICE A.....		403

LISTA DE SÍMBOLOS

- A - parâmetro definido pela eq. (8.22), $\text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$
- A - unidade de área superficial, m^2
- a - área da secção da célula de electroforese, eq. (7.2), m^2
- A_0 - esfera de raio R_0
- A_H - constante de *Hamaker*, J
- An^- - anião monovalente
- An^{n-} - anião de valência **n**
- B - parâmetro definido pela eq. (8.26), $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
- B_0 - esfera de raio R_0
- C - constante de Kozeny, eq. (5.7)
- c - concentração dos iões determinantes do potencial
- c - partículas grossas
- C_0 - esfera de raio R_0
- C_{FP}^0 - valor inicial da razão entre as fracções volumétricas de flocos e de partículas
- C_{FP} - relação entre as fracções volumétricas de flocos e de partículas
- c_{pz} - concentração dos iões determinantes do potencial no ponto de carga zero
- C_t - fracção de monómeros catiónicos
- C_t^+ - catião monovalente
- $C_t\text{An}$ - electrólito simétrico
- D - velocidade de corte, eq. (4.1), s^{-1}
- D - plano exterior da dupla camada eléctrica⁷⁴
- d - distância interplanar, Å
- d - diâmetro de esferas, eq. (8.25), m
- D_0 - valor crítico da velocidade de corte, s^{-1}
- D_c - densidade de empacotamento da fracção de grossos, kKg m^{-3}
- D_f - densidade de empacotamento da fracção de finos, kKg m^{-3}
- D_f - dimensão fractal dos agregados
- D_p - diâmetro dos poros, m

- e - carga eléctrica do electrão, 1.602×10^{-19} C
 E_b - altura da barreira de energia de interacção total, J
 F - constante de *Faraday*, C mol⁻¹
 F - força de interacção electrostática, N
 F_m - força motriz do processo de enchimento por unidade de altura do molde, eq. (5.8), N m⁻¹
 f - partículas finas
 H - plano intermédio da dupla camada eléctrica⁷⁴
 $\%H$ - percentagem de humidade
 I - força iónica, mol m⁻³
 K - factor relacionado com a estrutura das partículas em suspensão
 K - condutividade específica da solução, eq. (7.2), Ω m⁻¹
 K - factor de aglomeração, eq. (4.4)
 K - constante, eq. (8.1)
 K - expoente da eq. (4.8) - teoria de *Farris*
 k - coeficiente de *Einstein* de valor igual a 2.5 para partículas esféricas, eq. (4.3)
 k - constante de proporcionalidade, eq.(5.3), m s^{-1/2}
 k - constante de *Boltzmann*, 1.358×10^{-23} , J K⁻¹
 K_a - constante de dissociação do ácido silícico
 K_b - constante de dissociação da amónia
 K_m - permeabilidade do molde, m²
 K_p - permeabilidade da parede formada, m²
 K_{p0} - permeabilidade de um bolo incompressível, eq. (5.11), m²
 K_{a1}^s - constante de ionização superficial
 K_{a2}^s - constante de ionização superficial
 L - tamanho de cristalite, eq. (8.1), Å
 L - espessura da camada depositada, m
 l - distância, m
 L_0 - comprimento inicial da amostra, m
 L_i - comprimento da amostra no momento i , m
 m - constante de proporcionalidade, eq.(5.2), m s^{-3/2}
 M_i - concentração de i , mol dm⁻³
 N_0 - concentração de iões em solução, mol m⁻³
 N_A - constante de *Avogadro*, 6.022×10^{23} mol⁻¹

- N_i - concentração de iões perto da superfície, mol dm⁻³
 N_{i0} - concentração de iões no interior da solução, mol dm⁻³
 P - probabilidade de coagulação, eq. (8.8)
 P_1 - pressão de hélio contido no volume de referência, Pa
 P_1 - peso do gesso seco, eq. (7.4), Kg
 P_2 - peso do gesso saturado, eq. (7.4), Kg
 P_2 - pressão, no volume de análise, Pa
 P_3 - peso do gesso imerso em água, eq. (7.5), Kg
 P_a - pressão aplicada, Pa
 P_h - peso dos corpos em húmido, eq. (7.6), Kg
 P_s - peso dos corpos em seco, eq. (7.6), Kg
 P_t - pressão total, Pa
 R - resistência entre os eléctrodos, eq. (7.2), Ω
 r - raio dos capilares, eq. (5.1), m
 r - raio das partículas, eq. (4.7)
 R_0 - raio das esferas A_0 , B_0 e C_0 , Figura 8-97, m
 R_1 - raio de uma esfera em fase de deposição, m
 R_c - raio da esfera de tamanho crítico, m
 R_{cf} - razão de tamanhos, entre partículas grossas e finas
 R_{fc} - razão de tamanhos, entre partículas finas e grossas
 R_h - raio da frente húmida nos capilares do molde, m
 R_m - resistência oferecida pelo molde, m⁻²
 r_m - raio de curvatura dos meniscos, m
 R_p - resistência oferecida pela parede formada, m⁻²
 $\%R$ - percentagem de retracção linear
 s - coeficiente de compressibilidade, eq. (5.11)
 S_p - área específica dos poros, m² Kg⁻¹
 S_v - área dos poros por unidade de volume, m² m⁻³
 T - temperatura absoluta, K
 t - tempo, s
 t_0 - tempo inicial, eq. (8.21), s
 TF - tamanho relativo dos flocos
 V - volume de água que passa da suspensão para o molde, por unidade de área, e de tempo, eq. (5.2), m s⁻¹
 V - diferença de potencial, V

- V_A - energia potencial de interacção devida às forças de *van der Waals*, J
 V_c - volume aparente da fracção grossa, m^3
 V_c - volume de análise, eq. (7.1), m^3
 V_{cp} - volume dos interstícios deixados pelas partículas grossas, m^3
 V_f - volume aparente da fracção fina, m^3
 V_p - volume real de pó, m^3
 V_r - volume de referência, eq. (7.1), m^3
 V_R - energia potencial de interacção devida à dupla camada eléctrica, J
 V_t - volume aparente total da fase sólida, m^3
 V_T - energia de interacção total, J
 x - distância entre placas, eq.(3.13), m
 x - distância entre as superfícies de corpos que interactuam, eq. (3.1), m
 Y - parâmetro da teoria de *Gouy-Chapman* definido na eq.(3.9)
 Z - cota do centro da esfera de raio R_1 , m
 z_i - valência do ião i

SÍMBOLOS GREGOS

- $\beta_{1/2}$ - largura a meia altura, eq. (8.1), rad
 γ - tensão superficial do líquido, eq. (5.1), $J m^{-2}$
 Γ_{H^+} - concentração superficial de iões hidrogénio, $mol m^{-2}$
 γ_{LV} - energia livre da interface líquido-vapor, eq. (6.1), $J m^{-2}$
 Γ_{OH^-} - concentração superficial de iões hidroxilo, $mol m^{-2}$
 γ_{SL} - energia livre da interface sólido-líquido, eq. (6.1), $J m^{-2}$
 γ_{SV} - energia livre da interface sólido-vapor, eq. (6.1), $J m^{-2}$
 δ - espessura da camada adsorvida, eq. (4.7), m
 δ - espessura de uma placa plana, m

- δ - espessura da camada de Stern, m
- Δl - variação de comprimento, m
- Δm - variação de peso, Kg
- ΔP - depressão capilar, eq. (5.1), Pa
- ΔP - depressão criada pela bomba de vácuo, Pa
- ΔP_f - queda de pressão do ar através do meio filtrante, Pa
- ΔP_m - queda de pressão ao longo da molde, Pa
- ΔP_p - queda de pressão através da parede formada, Pa
- ΔP_p - queda de pressão ao longo da parede, Pa
- ΔT - diferença de temperatura entre a amostra e o padrão, K
- ΔZ - envolvimento lateral da partícula depositada, m
- ϵ - fração de porosidade da parede, eq. (5.7)
- ϵ - permitividade eléctrica, $C^2 m^{-1} J^{-1}$
- ϵ_m - fração de porosidade do molde
- η - viscosidade, eq. (4.1), Pa.s
- η_0 - viscosidade do meio suspensor, eq. (4.3), Pa.s
- η_1 - viscosidade de uma suspensão monomodal, teoria de *Farriss*
- η_2 - viscosidade de uma suspensão bimodal, teoria de *Farriss*
- η_p - viscosidade plástica, eq. (4.2), Pa.s
- η_r - viscosidade relativa, eq. (4.3)
- η_s - viscosidade da suspensão, eq. (4.3), Pa.s
- θ - ângulo de contacto, grau
- θ - ângulo de difracção, eq. (8.1), $2\theta rad$
- κ - parâmetro de *Debye-Hückel*, m^{-1}
- λ - comprimento de onda da radiação, eq. (8.1), Å
- μ_E - mobilidade electroforética, $m^2 V^{-1} s^{-1}$
- ρ - o peso específico, $kKg m^{-3}$
- σ_0 - densidade de carga eléctrica superficial, $C m^{-2}$
- σ_D - densidade de carga eléctrica no plano D^{74} , $C m^{-2}$
- σ_g - desvio padrão geométrico
- σ_H - densidade de carga eléctrica no plano H^{74} , $C m^{-2}$
- τ - tensão tangencial, ou de corte, eq. (4.1), Pa
- τ_0 - tensão mínima de cedência, eq. (4.2), Pa
- τ_B - tensão mínima extrapolada, ou tensão de Bingham, Pa
- ϱ - densidade espacial de carga eléctrica, $C m^{-3}$
- ϕ - fracção volumétrica de sólidos, eq. (4.3)

ϕ_1	- fracção de finos, teoria de <i>Farris</i>
ϕ_2	- fracção de grossos, teoria de <i>Farris</i>
ϕ_c	- fracção em peso de partículas grossas, Kg
ϕ_c	- valor crítico da fracção volumétrica de sólidos, eq. (4.5)
ϕ_{efec}	- fracção de sólidos efectiva, eq. (4.7)
ϕ_F	- fracção volumétrica de flocos
ϕ_f	- fracção em peso de partículas finas, Kg
ϕ_m	- densidade máxima de empacotamento
ϕ_p	- fracção de sólidos da parede formada
Ψ	- potencial eléctrico, V
Ψ_δ	- potencial eléctrico no plano de <i>Stern</i> , V
Ψ_0	- potencial eléctrico de superfície, V
Ψ_D	- potencial eléctrico no plano D^{74} , V
Ψ_H	- potencial eléctrico no plano H^{74} , V

LISTA DE ABREVIATURAS

ATD	- análise térmica diferencial
ATG	- análise térmica gravimétrica
dee	- diâmetro esférico equivalente
idp	- iões determinantes do potencial
M	- massa molecular relativa
PCH	- ponto crítico de humidade
pcz	- ponto de carga zero
pic	- ponto de intercepção comum
pie	- ponto isoeléctrico
RMN	- ressonância magnética nuclear

1. INTRODUÇÃO

A existência de recursos metálicos limitados e a necessidade de materiais com propriedades novas ou melhoradas tem despertado, nos últimos anos, um interesse crescente pela fabricação de materiais cerâmicos. Nesse sentido tem-se desenvolvido um esforço enorme de investigação nas propriedades físico-químicas dos pós e dos processos de conformação.

Um dos materiais promissores no campo dos cerâmicos avançados é o carboneto de silício. A abundância de silício e de carbono na natureza combinada com um conjunto singular de propriedades físico-químicas encorajam o estudo de aplicações variadas para o carboneto de silício. De entre as diversas propriedades físico-químicas dos materiais constituídos por carboneto de silício é de salientar a densidade mais baixa comparada com a dos metais e ligas metálicas, a sua dureza, a resistência mecânica a frio e a quente, e a resistência à erosão, oxidação, e ao choque térmico¹⁻³. Este material pode ter aplicações tão variadas como em: motores diesel⁴, turbinas de gás⁵⁻⁶, permutadores de calor industriais e sistemas de conversão de energia operando a temperatura elevada¹.

A maior dificuldade na fabricação de corpos de carboneto de silício densificados aparece na etapa da sinterização. Esta dificuldade resulta de a ligação química entre o carbono e o silício ter um caráter predominantemente covalente envolvendo energias de ligação elevadas⁷⁻¹². A densificação, com transporte de material de umas regiões para outras, provoca a quebra de ligações químicas e o estabelecimento de outras. Todo este

processo necessita de muita energia, ocorrendo no carboneto de silício a temperaturas muito elevadas (superiores a 2000°C)¹³⁻¹⁵ associada ou à presença de aditivos, ou à aplicação de pressões exteriores elevadas¹⁶, e exige tecnologia avançada. A prensagem a quente tem, ainda, fortes limitações do ponto de vista das formas que é possível fabricar. Um método alternativo e mesmo vantajoso do ponto de vista da obtenção de corpos impermeáveis com porosidade praticamente nula, é a sinterização reactiva¹⁷. Neste método, uma mistura compacta de pós de α -SiC e carbono é aquecida na presença de silício líquido¹⁸ ou na forma de vapor¹⁹. O silício penetra até ao interior do corpo, por capilaridade ou por difusão em fase gasosa, e reage com o carbono para formar β -SiC que cristaliza sobre os grãos de α -SiC, ligando-os entre si. O valor óptimo da densidade em verde depende da composição da mistura. Densidades baixas conduzem a uma penetração excessiva de silício, enquanto densidades elevadas resultam numa penetração insuficiente e, assim, numa reacção incompleta¹⁸. Quando o volume de porosidade fôr o estritamente necessário para acomodar o aumento de volume resultante da reacção entre o silício e o carbono, a densificação do corpo deverá ocorrer sem variações dimensionais.

Optimizar as propriedades em verde é, pois, uma condição essencial no fabrico de cerâmicos bem sucedidos e realça a importância que têm o domínio e o control do processo de conformação na determinação das propriedades finais.

A conformação é uma das etapas mais críticas no processamento de pós e justifica um esforço continuado com vista à sua melhor compreensão. Heterogeneidades introduzidas ou não eliminadas nesta fase originam defeitos microestruturais críticos que poderão persistir nos corpos sinterizados, limitando o seu grau de confiança e a reprodutibilidade do processo. Poros e

aglomerados com densidades diferentes da da matriz afectam negativamente a obtenção de densidades finais elevadas. Um aglomerado com densidade superior sinteriza melhor e retrai mais do que a matriz envolvente. Por consequência, a presença de aglomerados conduz a microestruturas em que zonas densificadas aparecem rodeadas de fissuras e poros grandes que reduzem a resistência dos materiais²⁰⁻²².

No sentido de eliminar as heterogeneidades estruturais tem-se recorrido ao uso de técnicas envolvendo formação de suspensões coloidais que possibilitam a manipulação e controlo das forças interpartículas. No processamento coloidal, as acções que conduzem à associação de partículas requerem a existência de forças atractivas enquanto que a dispersão de partículas necessita que as forças repulsivas sejam dominantes. Estas últimas são usadas no fraccionamento de partículas e na eliminação de aglomerados e inclusões. Permitem, ainda, a mistura íntima de pós diferentes. As forças atractivas, porque promovem o estabelecimento de uma estrutura entre as partículas, são úteis na prevenção de segregação de massa durante os períodos de armazenamento das suspensões.

O enchimento por barbotina, normalmente associado aos cerâmicos tradicionais, tem vindo a ganhar uma importância crescente na conformação de cerâmicos avançados, nomeadamente, de carboneto de silício²³⁻³². O processo consiste no enchimento de um molde, geralmente de gesso, com uma suspensão do material pulverizado. O líquido da suspensão é absorvido pelo molde, originando a deposição de uma camada de sólidos junto da parede deste, cuja espessura aumenta com o tempo em que o processo decorre. A resistência mecânica desta camada deverá permitir a operação de desmoldagem e o manuseamento da peça durante as etapas de processamento subsequentes.

Entre as vantagens oferecidas por este processo de conformação, relativamente a outros processos como a prensagem uniaxial e a prensagem isostática, destacam-se: o uso de moldes baratos e fáceis de fabricar; a possibilidade de obter formas complicadas e com a espessura desejada; e a possibilidade de controlar a microestrutura em verde que, de acordo com o acima referido, é de extrema importância na obtenção de corpos homogêneos e de densidade relativa elevada³³⁻³⁴.

As propriedades dos corpos em verde dependem também de vários parâmetros do processo tais como o tamanho e a distribuição de tamanhos das partículas, a concentração de sólidos, o meio dispersor, o dispersante e seu teor, e a pressão de consolidação. A sua melhoria passa pela optimização de cada um destes parâmetros e pela compreensão do comportamento reológico e da estabilidade dos materiais em suspensão. Os sistemas multicomponentes, de maior complexidade, requerem ainda um estudo mais pormenorizado.

A eliminação da água utilizada na conformação envolve, geralmente, variações dimensionais dos corpos que importa controlar. Estas devem ser uniformes em todo o volume. A ausência desta condição traduz-se por variações diferenciais e, pelo conseqüente desenvolvimento de tensões mecânicas que poderão causar danos irreparáveis nas peças. A secagem é, por isso, outra etapa crítica na fabricação de produtos cerâmicos, razão porque continua a ser objecto importante de estudo.

2. QUÍMICA DE SUPERFÍCIES

2.1. Introdução

As dispersões coloidais são misturas constituídas por duas ou mais substâncias nas quais os colóides estão distribuídos uniformemente no meio de dispersão. Os sistemas coloidais envolvem interações físicas e químicas de tal modo complexas que é difícil descrevê-los através de uma única teoria unificada³⁶. As propriedades das dispersões coloidais são resultantes de um conjunto complexo de forças que actuam entre as partículas coloidais e entre estas e o meio dispersante, nomeadamente forças electrostáticas, forças de *van der Waals*, e forças que resultam da interacção de moléculas adsorvidas à superfície das partículas. As forças electrostáticas resultam da presença de carga eléctrica nas partículas enquanto as outras duas resultam de interações ao nível molecular. Nas secções seguintes faz-se um resumo das diferentes contribuições para as forças de superfície e suas origens em sistemas coloidais hidrofóbicos, como as suspensões de carbono e de carboneto de silício. As partículas de carboneto de silício encontram-se, normalmente, recobertas por um filme de sílica, resultante da oxidação do silício superficial³⁵. As características superficiais do carboneto de silício deverão aproximar-se das da sílica. Por isso, e embora orientada para os materiais utilizados, a abordagem feita nas secções seguintes dá particular ênfase às superfícies típicas de óxidos.

2.2. Desenvolvimento de cargas eléctricas na interface

A abordagem conceptual para explicar as reacções nas interfaces e os efeitos dessas reacções pode ser dividida em duas teorias - teoria física e teoria química³⁶. A teoria física

realça o conceito de dupla camada eléctrica e a importância de alguns factores físicos, como a adsorção de contra-íões, a diminuição do potencial zeta, e a formação de pares iónicos na desestabilização dos sistemas coloidais, e será abordada, de forma simplificada, no capítulo 3. Segundo a perspectiva da teoria química, o desenvolvimento de cargas superficiais nas partículas de óxidos e hidróxidos em suspensões coloidais pode ser originado por um conjunto de reacções químicas superficiais, entre as quais se pode referir:

- adsorção ou produção de iões hidrogénio e hidroxilo provenientes de reacções ácido-base envolvendo grupos hidroxilo superficiais;
- adsorção específica de catiões e aniões;
- adsorção de compostos de coordenação envolvendo iões metálicos presentes em solução;
- dissolução não estequiométrica.

2.2.1. Reacções ácido-base

Os processos envolvendo reacções ácido-base resultam do carácter anfotérico da superfície dos óxidos e hidróxidos e pode representar-se pelas equações químicas:



dependendo a extensão das reacções do pH do meio.

A densidade de carga superficial, σ_0 , é definida pela expressão^{36,37}:

$$\sigma_0 \leftarrow F (\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}) \quad (2.3)$$

na qual F é a constante de Faraday (C mol^{-1}) e Γ_{H^+} e Γ_{OH^-} são as concentrações superficiais respectivamente de H^+ e OH^- (C m^{-2}). Para valores de pH baixos as partículas coloidais apresentam carga positiva e para valores de pH elevados as partículas adquirem carga negativa. A adsorção das duas espécies tornar-se-à idêntica para um dado valor de pH, do que resulta uma densidade de carga superficial igual a zero ($\sigma_0 = 0$). Esse valor de pH recebe o nome de ponto de carga zero (**pcz**) do sólido e pode ser expresso por³⁶

$$\text{pcz} = (\text{p}K_{a1}^s + \text{p}K_{a2}^s) / 2 \quad (2.4)$$

onde K_{a1}^s e K_{a2}^s são as constantes dos equilíbrios (2.1) e (2.2). A sua posição na escala de pH depende da afinidade relativa da superfície para os iões hidrogénio e hidroxilo³⁷. As propriedades das superfícies são dependentes da natureza do pó, do seu método de preparação, do grau de hidratação, e de tratamentos prévios (e.g. calcinação³⁸, a moagem ou o uso de vácuo³⁹).

Os pontos de carga zero são características importantes de todos os colóides anfotéricos. Servem como pontos de referência para os parâmetros da dupla camada eléctrica, como a carga superficial e a energia de Gibbs, e os seus valores reflectem a composição química da interface. Por isso, é de toda a conveniência dispor de valores o mais exactos possível para os vários materiais e composições. Contudo, a sua determinação nem sempre é simples devido à possível interferência dos iões do

electrólito e ao carácter indirecto da medida.

A determinação experimental da carga na interface óxido-solução é, normalmente, feito por dois métodos⁴⁰:

1. Adição do óxido a uma solução aquosa de electrólitos "inertes";
2. Titulação

O primeiro método envolve a medição do pH após a adição do óxido à solução aquosa de electrólito. De acordo com os mecanismos de formação de carga, (eqs. (2.1) e (2.2)), a adição do óxido origina um aumento ou uma diminuição do pH, conforme o valor do pH da solução inicial seja, respectivamente, inferior ou superior ao ponto de carga zero. Quando o pH da solução aquosa fôr igual ao ponto de carga zero do óxido a sua mistura deverá ocorrer sem qualquer variação do pH da solução.

O segundo método consiste nas titulações de uma suspensão aquosa do óxido, com pequenas adições sucessivas de soluções aquosas de ácidos ou bases fortes, e do meio dispersante na ausência de óxido. A diferença na concentração dos iões hidrogénio e hidroxilo entre a suspensão e o ensaio em branco representa a quantidade adsorvida à superfície do óxido, admitindo que a variação da solubilidade do óxido com o pH é desprezável.

Na ausência de adsorção específica em que a carga superficial é regulada apenas por protonação-desprotonação da superfície do óxido, o ponto de carga zero pode obter-se medindo a carga superficial em função da concentração dos iões que a determinam para várias concentrações de um electrólito indiferente. Estas curvas apresentam um ponto de intercepção comum (**pic**) que (como no caso representado na Figura 2-1) é muitas vezes identificado com o ponto de carga zero⁴¹. Neste exemplo o nitrato de potássio foi usado como electrólito indiferente. A titulação da suspensão foi iniciada a pH elevado

e a concentração de electrólito reduzida (ponto 1), e foi titulada com solução aquosa de ácido nítrico até ao ponto 2. Nas condições representadas no ponto 2, a adição de electrólito origina um aumento do pH e torna o valor de densidade de carga superficial mais positivo (ponto 3). A titulação é agora feita com solução aquosa de hidróxido de potássio até ao ponto 4, onde se faz nova adição de electrólito (ponto 5), seguida de nova titulação com ácido até ao ponto 6, e assim sucessivamente.

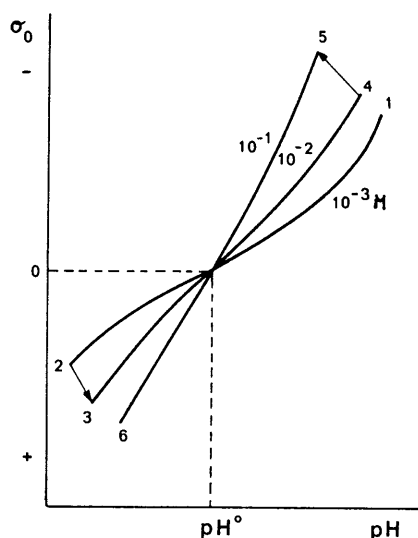


Figura 2-1. Curvas de titulação possíveis para um óxido insolúvel⁴¹. As concentrações de electrólito indiferente são indicadas. Neste caso $\text{pic} = \text{pcz}$.

Para o comportamento verificado é apresentada a seguinte explicação: se a densidade de carga superficial é negativa, com a adição de electrólito torna-se ainda mais negativa a um dado pH, devido a uma blindagem mais efectiva da carga superficial pela maior concentração de contra-íões. Do mesmo modo, se a densidade de carga superficial é positiva, a adição de electrólito torna-a ainda mais positiva devido à blindagem pelos íões nitrato. Apenas quando a superfície for neutra a adição de

electrólito não produz qualquer efeito, o que permite identificar o ponto de intercepção comum com o ponto de carga zero.

Esta explicação contém algumas lacunas emergentes do facto de ser impossível medir, independentemente, a concentração superficial dos iões hidrogénio e hidroxilo, o que impede a determinação experimental do ponto de carga zero. De modo idêntico, em relação à carga das partículas, o que se determina não é a densidade de carga superficial mas o modo como esta é compensada. Na presença de um electrólito indiferente 1:1, como o nitrato de potássio, e não ocorrendo adsorção específica, quando densidade de carga superficial tende para zero ($\sigma_0 \rightarrow 0$) os iões potássio e nitrato devem contribuir em extensão igual para essa compensação. A dupla camada eléctrica reduz-se à camada difusa e a densidade de carga superficial é compensada do mesmo modo por um excesso de contra-iões e por uma escassez de co-iões. Com electrólitos não simétricos a igual compensação ocorre para concentrações diferentes dos seus iões, devido ao poder neutralizante dos iões de maior valência⁴²⁻⁴⁴.

O ponto de carga zero de uma superfície livre de impurezas e sem iões adsorvidos especificamente foi designado por ponto de carga zero puro ou original⁴⁵, para o distinguir de outros valores determinados em condições diferentes. O ponto de carga zero puro coincide com o ponto isoeléctrico (**pie**), definido como o valor de pH para o qual se anula a velocidade de uma partícula em suspensão sob a acção de uma diferença de potencial eléctrico (velocidade electroforética). Contudo, o mesmo acontece quando há adsorção específica simétrica dos catiões e aniões do electrólito⁴⁶.

2.2.2. Adsorção específica de catiões e aniões

A adsorção dos iões do electrólito à superfície pode ocorrer em pontos neutros ou carregados e o processo pode representar-se por:



As eqs. (2.6) e (2.7) traduzem a adsorção dos aniões e catiões do electrólito **CtAn** em pontos superficiais carregados. As eqs. (2.8) e (2.9) descrevem a adsorção dos mesmos iões mas em pontos superficiais neutros⁴⁷. Como reconhece *Lyklema*⁴¹ na sua discussão sobre o ponto de carga zero na presença de adsorção específica, a carga superficial resulta não só da concentração superficial dos iões hidrogénio e hidroxilo mas de todas as espécies adsorvidas quimicamente. Contudo, este autor prefere manter a definição de carga dada pela eq. (2.3) devido a uma definição mais geral implicar um tratamento teórico mais complicado. Assim, o ponto de carga zero na presença de adsorção específica continua a ser o valor de pH em que densidade de carga superficial se anula (ponto de carga zero puro) que é diferente do ponto de intercepção comum determinado a partir das curvas de titulação que traduzem a variação da densidade de carga superficial em função do pH, na presença de concentrações diferentes de electrólito. Se o catião é adsorvido especificamente o ponto de intercepção comum é menor que o ponto de carga zero devido ao facto de os catiões na camada de Stern favorecerem a adsorção do ião hidroxilo relativamente ao ião hidrogénio, sendo necessário um pH menor para restabelecer o balanço na adsorção dos iões hidrogénio e hidroxilo. De modo idêntico, a adsorção específica de aniões conduz a ponto de intercepção comuns superiores ao ponto de carga zero. Assim, na presença de adsorção específica,

ao ponto de intercepção comum corresponde um valor positivo de densidade da carga superficial no caso dos cátions, e negativo para espécies aniônicas. Em qualquer dos casos, a diferença entre ponto de intercepção comum e ponto de carga zero é tanto maior quanto maior for a afinidade dos iões para a superfície.

*Breeuwsma et al*⁴⁸ referem um ponto de intercepção comum para a hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na presença de nitrato de cálcio que é cerca de 2 unidades de pH inferior ao ponto de carga zero puro, enquanto na presença sulfato de potássio obtiveram um valor superior em 1.1 unidades de pH. *Pymam et al*⁴⁵ observaram uma situação idêntica num precipitado amorfo de sílica e óxido de ferro na presença de sulfato de sódio, em que o ponto de intercepção comum foi superior ao ponto de carga zero em cerca de 1.3 unidades de pH. *Perona et al*⁴⁹ desenvolveram um modelo teórico que relaciona a adsorção estequiométrica de um cátion divalente com a variação de pH na isotérmica de adsorção.

A existência de impurezas à superfície das partículas também origina diferenças entre o ponto de intercepção comum e o ponto de carga zero cujos valores dependem da natureza das impurezas. Estas podem causar um consumo lento de iões hidrogénio ou hidroxilo durante o envelhecimento de suspensões de óxidos a pH constante⁵⁰. Por exemplo, durante o envelhecimento de suspensões de óxido de zinco a variação lenta do pH deixou de se verificar quando o dióxido de carbono adsorvido, foi removido por tratamento térmico⁵¹. *Whitman e Fake*³⁹ usaram a lavagem de pós de carboneto e nitreto de silício com soluções aquosas de cloreto de potássio $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ a pH 3 para aumentar a reprodutibilidade do comportamento químico intersuperficial. A remoção das impurezas da superfície e a recuperação das propriedades químicas originais do material também pode ser conseguido por envelhecimento prolongado em suspensões aquosas. *Somasundaran*⁵² sugeriu que o tempo necessário à obtenção de propriedades superficiais constantes podia ser reduzido se o envelhecimento fosse feito a pH próximo ou igual ao ponto de carga zero. Esta hipótese foi confirmada por *Husain*⁵³ ao estudar

suspensões de óxido de urânio e o tempo mínimo encontrado foi de 36 horas. Este autor verificou que a utilização do nitrato de lítio como electrólito indiferente originava um aumento considerável de densidade de carga superficial com o aumento da força iónica da solução (Figura 2-2). Esta relação foi atribuída à adsorção específica dos iões nitrato a pH inferior ao ponto de carga zero e dos iões lítio para valores de pH superiores ao ponto de carga zero. As curvas apresentam, no entanto, um ponto de intercepção comum igual a 5.8, superior ao ponto de carga zero (4.9), determinado na presença de nitrato de potássio. Na opinião do autor, esta diferença indica que o ião potássio tem maior afinidade para a superfície do que o ião lítio sendo específica e mais fortemente adsorvido. Tal facto torna a "indiferença do electrólito" uma questão pertinente. Mesmo que esta condição de "indiferença do electrolito" se verifique num dado sistema, não pode, à partida, extrapolar-se este comportamento a outros sistemas uma vez que ele depende da composição química da superfície e da sua interacção com os iões de um dado electrólito. Como consequência, permite levantar dúvidas sobre os resultados obtidos pelo método experimental de determinação da carga superficial com base naquele pressuposto.

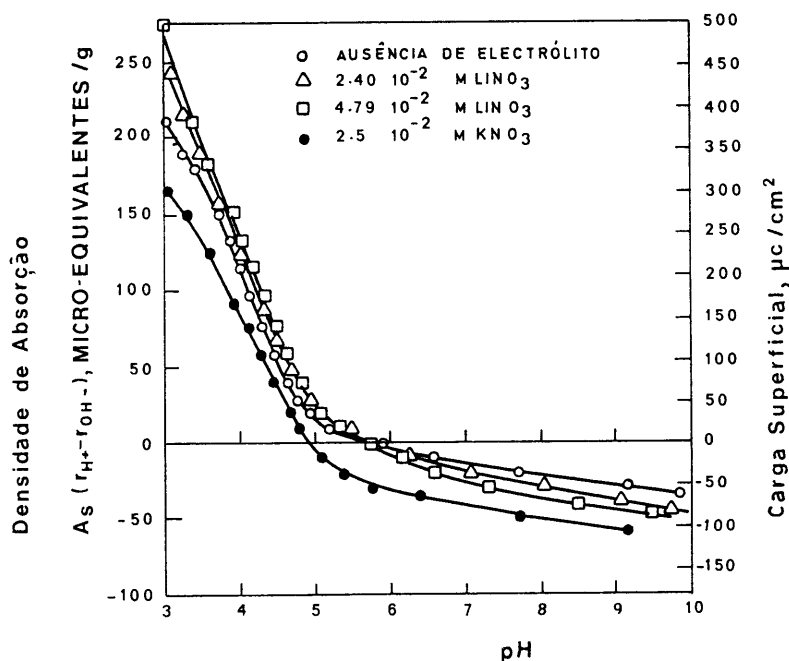
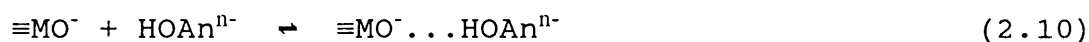


Figura 2-2. Variação da densidade de adsorção com o pH a $25^\circ C$ ⁵³.

Certos aniões protonizáveis continuam a ser adsorvidos para valores de pH significativamente superiores ao ponto de carga zero ou ao ponto isoeléctrico em que a carga global das partículas é negativa, e a densidade de pontos superficiais positivos é muito reduzida. De entre estes aniões é importante referir os iões fosfato, esters de fosfato, EDTA, Oxina, e ácidos orgânicos. A adsorção destes iões à superfície da goetite, (α -FeOOH), e da hematite, (α -Fe₂O₃) tem sido um fenómeno bastante estudado. Para estes óxidos, alguns autores⁵⁴⁻⁵⁶ propuseram um mecanismo de troca de ligando com os grupos hidroxilo superficiais. Como suporte do mecanismo proposto foi apresentado o facto de a adsorção ser irreversível e ocorrer a velocidade reduzida⁵⁴ e se verificar um aumento do pH durante a reacção da suspensão. Este aumento do pH não representa a totalidade dos iões hidroxilo libertados visto que alguns reagirão com o ligando⁵⁵⁻⁵⁶.

Outros óxidos como os de crómio(III), alumínio e a titânio(IV) são considerados "inertes", por alguns autores⁵⁷, relativamente à troca de ligando. No entanto, *Anderson et al*⁵⁸ mostraram que os iões fosfato e arsenato são adsorvidos para valores de pH consideravelmente superiores aos ponto de carga zero e ponto isoeléctrico. Para o óxido de titânio(IV), *Morrison*⁵⁹ observou um comportamento idêntico na adsorção a pH = 8 para os aniões metilfosfato, glicolato e citrato. Para o ião citrato a adsorção não pode ser atribuída a efeitos bidentados do ligando pois qualquer efeito deste tipo no ácido cítrico deveria estar presente no ião succinato que, ao contrário dos outros iões, não é adsorvido a pH = 8 apesar de ter uma fórmula química semelhante à do ião glicolato. Tal facto sugere que a presença do grupo hidroxilo é importante no processo de adsorção, e levou *Morrison*⁵⁹ a propor um mecanismo que envolveria o estabelecimento de pontes de hidrogénio entre os grupos hidroxilo e a superfície ionizada do óxido, resultante da reacção (2.2), e que pode ser esquematizada pela equação seguinte:



Outras espécies de maior peso molecular como os ésteres de fosfato, pirofosfatos, policarboxilatos com grupos hidroxilo, também adsorvem a valores de pH significativamente superiores ao ponto de carga zero. O estabelecimento de pontes de hidrogénio parece ser o que melhor explica o fenómeno^{55,60}.

2.2.3. Adsorção de compostos de coordenação

Para *Davis*⁴⁶ o aparecimento de carga eléctrica em óxidos deve-se não só à acção dos iões hidrogénio e hidroxilo, mas ainda à formação de compostos de coordenação envolvendo iões presentes no electrólito e espécies químicas constituintes das superfícies facilmente ionizáveis. O desenvolvimento da carga eléctrica superficial e do potencial na interface óxido-solução é descrito com base no modelo de dupla camada eléctrica. *Davis* e os seus colaboradores^{60,61} usaram este modelo para descrever a adsorção de aniões⁶⁰ e de catiões⁶¹ à superfície de óxidos de ferro hidratados e concluíram que: 1. o principal mecanismo responsável pelo desenvolvimento de carga superficial em soluções de electrólitos era a formação de compostos de coordenação superficiais entre os iões do electrólito e as espécies superficiais ionizadas.; 2. a adsorção de iões metálicos hidratados e a formação de compostos de coordenação superficiais por protonação de espécies aniónicas eram consistentes com os dados experimentais. Os autores referem que o modelo permite ainda calcular, com êxito, o deslocamento do ponto de carga zero na presença de adsorção específica.

*Rubio e Matijevic*⁵⁵ verificaram que a dissolução de β -FeOOH era extensa na presença de EDTA, especialmente na gama de pH 7.5 - 12, e que aumentava consideravelmente com a concentração do agente quelante. Este agente forma compostos de coordenação com os iões ferro(III) que interaccionam com o substrato sólido

alterando as características superficiais dos colóides, de que a carga é um exemplo. O valor positivo da carga eléctrica abaixo do ponto de carga zero é reduzido, e o ponto isoeléctrico era consideravelmente deslocado para valores de pH mais baixos pela presença de EDTA. Estes autores sugeriram a formação de compostos de coordenação superficiais envolvendo iões ferro(III), do substrato, e os do agente quelante. Estas hipóteses foram mais tarde confirmadas por *Rueda e Grassi*⁶² e por *Eisenlauer e Matijevic*⁶³ que sugeriram que a capacidade de complexar e, por conseguinte, dissolver os iões ferro(III) da superfície da hematite, por parte do EDTA se prende com a possibilidade de, entre eles, se estabelecerem ligações químicas fortes. Outros autores⁶⁴ referem também a formação de compostos de coordenações superficiais envolvendo o ião ferro(III) e alguns aniões como, por exemplo, o nitrato, o benzoato e o cloreto.

Para as suspensões de hidróxidos de alumínio a formação e a composição de compostos de coordenação envolvendo iões alumínio e um corante quelante denominado "Mordent Blue" depende do pH⁶⁵. Este quelante é adsorvido à superfície das partículas e, dependendo da sua concentração na solução, provoca uma diminuição acentuada da carga superficial positiva ou mesmo a inversão do seu sinal, e um deslocamento do ponto isoeléctrico para valores de pH menores, não sendo removidos por lavagem com soluções aquosas com valores de pH entre 3 e 10⁶⁵.

2.2.4. Dissolução não estequiométrica

As curvas de titulação experimentais usadas no estudo da interface óxido-solução apresentam, com frequência, carácter reversível, se o tempo entre duas medições for relativamente curto⁶⁹. Esta reversibilidade é devida ao equilíbrio aparente estabelecido entre a superfície do sólido e o líquido. De facto,

a fase sólida não está em equilíbrio com o resto do sistema durante as variações rápidas de pH⁷⁰. Este equilíbrio aparente é resultante de reacções lentas entre ambas as fases que contribuem para os efeitos de envelhecimento observados através de titulações potenciométricas e medidas electrocinéticas⁷¹.

A dissolução dos iões da rede cristalina pode contribuir para o desenvolvimento de carga superficial. *Husain*⁵³ observou valores de densidade de carga positiva à superfície do óxido de urânio(IV) cerca de 3 a 5 vezes superiores aos valores máximos referidos para outros óxidos⁴⁰. Este comportamento foi atribuído a:

1. adsorção de grande quantidade de iões hidrogénio da solução à superfície do óxido de urânio(IV) e ao efeito de blindagem pelos aniões num plano adjacente;

2. dissolução não estequiométrica do óxido de urânio(IV) e consumo dos iões hidrogénio ou hidroxilo nas reacções de hidrólise dos iões metálicos dissolvidos⁷².

Onoda e *Casey*⁷³ sugerem que, para um sólido estar em equilíbrio com a solução, todas as variações no sistema devem ser completamente reversíveis, como no sistema clássico solução aquosa-iodeto de prata. Os iões comuns a ambas as fases transferem-se livremente através da interface estabelecendo um equilíbrio electroquímico⁷⁴. A transferência não estequiométrica dos iões da rede cristalina para a solução conduz ao desenvolvimento de uma densidade de carga superficial. Os iões prata e iodeto são conhecidos por iões determinantes de potencial (*idp*), porque a sua concentração influencia o potencial à superfície e, quando adsorvidos, não podem distinguir-se dos iões que constituem o sólido. Partindo do pressuposto de que o potencial eléctrico à superfície, Ψ_0 , se anula para uma concentração de iões determinantes do potencial correspondente ao ponto de carga zero, c_{pcz} , *Nernst*⁷⁵ relacionou o potencial de superfície com outros valores de concentração, c , dos iões determinantes do potencial através da equação

$$\Psi_0 = (kT/e) \ln(c/c_{pcz}) = 2.303 (RT/F) \log(c/c_{pcz}) \quad (2.11).$$

Na expressão anterior k é a constante de *Boltzman*, e é a carga do electrão, T é a temperatura absoluta, R , a constante dos gases perfeitos e, F , a constante de *Faraday*.

Quando o sólido em equilíbrio com a solução for um óxido, os iões metálicos e oxigénio devem transferir-se livremente entre as duas fases conduzindo ao aparecimento de uma carga superficial devida à não estequiometria da dissolução (um excesso de iões metálicos em relação aos iões oxigénio, ou vice-versa). *Onoda* e *Casey*⁷³ referem que esta contribuição para a carga superficial não era normalmente considerada pelos modelos de interface anteriores (por eles referidos) por a quantidade de iões metálicos dissolvidos ser, geralmente, reduzida para poder explicar uma densidade de carga superficial apreciável. Mas na sua opinião, este argumento parece insuficiente por não considerar a transferência de iões oxigénio, que se processaria de acordo com a equação:



Esta reacção pode ser reversível e explica que o ião oxigénio seja removido ou adicionado à superfície do sólido, consumindo ou libertando iões hidrogénio de ou para a solução.

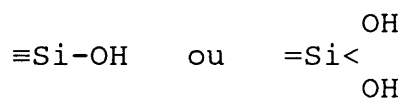
As quantidades de iões oxigénio e de iões metálicos transferidos para a solução podem ser muito diferentes, independentemente da concentração total dos iões metálicos em solução, e contribuirão assim para o valor total da densidade de carga superficial.

2.3. Química superficial do carboneto de silício e do carbono

Trabalhos de investigação envolvendo o estudo das interfaces carboneto de silício-solução aquosa e carbono-solução aquosa são bastante raros. As características superficiais destes materiais, nomeadamente do carboneto de silício, poderão, no entanto, inferir-se a partir das de outros compostos mais estudados contendo silício, como a sílica⁷⁶⁻⁸⁴ e o nitreto de silício^{39,89-97}, as quais merecem ser analisadas mais detalhadamente. As propriedades químicas da superfície do carbono são muito diferentes das de todos os outros materiais até agora discutidos e justificam que a sua discussão seja feita separadamente.

2.3.1. Interface sílica-solução

A sílica é formada por rede tridimensional de tetraedros de óxido de silício interligados⁷⁶. À superfície a estrutura pode terminar em grupos siloxano, Si-O-Si, com o átomo de oxigénio formando "ponte" entre dois átomos de silício⁷⁷, ou em oxigénios com uma única ligação a átomos de silício - oxigénios terminais. Estes últimos encontram-se, normalmente, hidratados, formando grupos silanol simples ou geminados



Os estudos da superfície da sílica têm procurado descrever a densidade dos grupos silanol e o modo como se encontram distribuídos⁷⁶, a sua modificação ou substituição por outros grupos capazes de serem adsorvidos⁷⁷⁻⁷⁹ e a influência do estado da superfície nas reacções de dissolução e polimerização⁸⁰. Trabalhos realizados por *Rabinovich*⁸¹ e por *Takusagawa*⁸² permitiram concluir que a concentração dos grupos silanol depende da história térmica da superfície, incluindo as condições atmosféricas e ambientais em que a superfície foi criada ou mantida. O número e a reactividade destes grupos podem ser modificados por grupos adsorvidos que:

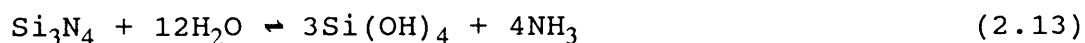
- actuem por troca iónica com o hidrogénio;
- estabeleçam ligações por pontes de hidrogénio com a superfície através dos grupos silanol; e
- sejam capazes de quebrar as ligações siloxano criando, assim, mais pontos aniónicos activos⁸¹⁻⁸².

A necessidade de preparar suspensões não aquosas de sílica, ou de melhorar a sua adesão a revestimentos orgânicos, levou ao desenvolvimento de processos de modificação da composição química superficial, tornando-a organofílica⁷⁸. Esta modificação envolve a reacção entre os grupos silanol e compostos orgânicos com dois tipos de funcionalidade^{79,83}. Os mais comuns são os compostos orgânicos contendo um radical orgânico e um grupo hidrolizável. Os grupos hidrolizados associam-se em cadeias e são adsorvidos à superfície do substrato. Uma secagem a cerca de 100°C promove a condensação dos compostos orgânicos à superfície com, formação de ligações covalentes entre o substrato e o meio orgânico⁸⁴.

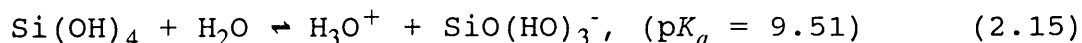
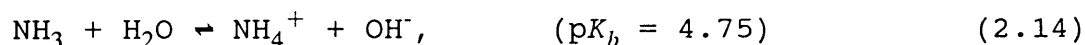
2.3.2. Interface compostos de silício-solução

As propriedades químicas da superfície do nitreto de silício dependem muito do método de preparação dos pós, por exemplo, os

pontos isoelétricos podem ter valores entre 3 e 9³⁹. Estas diferenças podem desaparecer por envelhecimento prolongado e o ponto isoelétrico pode situar-se no valor 6.8 ± 0.3 ^{89,90}. A suspensão aquosa de nitreto de silício origina a formação de grupos silanol e a amónia superficiais que se podem considerar resultantes da reação química traduzida pela equação^{91,92,95}:

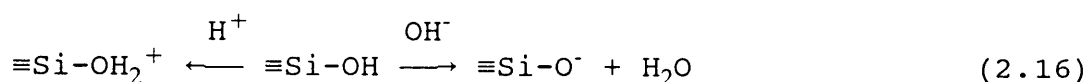


O efeito de envelhecimento faz com que suspensões preparadas em soluções aquosas com pH 7 vejam o seu pH diminuído ou aumentado ao longo do tempo, de acordo com a composição da superfície e o teor de impurezas. A hidrólise do nitreto de silício puro deve originar um aumento de pH devido à constante de equilíbrio de dissociação básica do amoníaco ser mais elevada do que a constante de equilíbrio de dissociação do ácido silícico, a 25°C⁹²

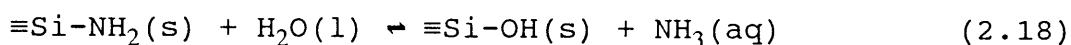
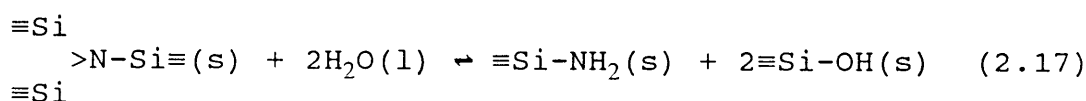


A literatura^{89,90,93} refere composições da camada superficial correspondentes a um estado intermédio entre a sílica e o oxonitreto de silício em pós de nitreto de silício moídos a seco, as quais podiam ser representadas pela fórmula $\text{SiO}_2 \cdot \text{Si}_2\text{ON}_2$. O filme superficial tinha características amorfas e era relativamente espesso, ($\approx 10\text{nm}$)⁸⁹. Por outro lado, a moagem a húmido resultou numa camada muito mais fina, ($< 1\text{nm}$), mais rica em sílica ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Si}_2\text{ON}_2$.) e, também, mais estável relativamente à água.

Greil⁹² mostrou que o potencial zeta de suspensões aquosas de nitreto de silício com pH = 9 podia aumentar exponencialmente com a espessura do filme de sílica, até cerca de 5-7 tetraedros de espessura, e manter-se constante para espessuras superiores àquela. A variação da espessura do filme de sílica foi conseguida por pré-oxidação do pó, e resultou num deslocamento do ponto isoeléctrico do valor 6 para o valor 4.2. Greil⁹² considerou que a carga e o potencial à superfície do nitreto de silício eram controlados pela densidade dos grupos silanol e pela sua dissociação ácido-base em função do pH, de acordo com



Por outro lado, Bergstrom et al⁹⁰ e Kulig et al⁹⁷ reescreveram a equação (2.13) em termos dos grupos superficiais nela envolvidos através das reacções:

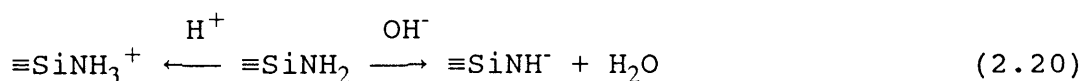
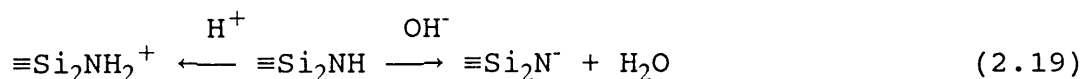


estabelecendo-se um equilíbrio entre os grupos amina superficiais e a solução aquosa contendo amoníaco.

A possibilidade de ocorrência destas reacções de hidrólise

sugere a formação de grupos amina, à superfície do nitreto de silício que deve ser favorecida em meio alcalino⁹⁴ e diminuída em meio ácido⁹⁵.

*Kulig et al*⁹⁷ propuseram, para os grupos derivados da amina, um mecanismo de dissociação semelhante ao descrito pela reação (2.16) para os grupos silanol, traduzido pelas equações químicas:



Usando a equação de Nernst e as constantes de dissociação do ácido silícico e dos grupos derivados da amônia, *Kulig et al*⁹⁷ calcularam os pontos isoelétricos de superfícies em que apenas uma daquelas espécies se encontrasse adsorvida. Os resultados encontrados foram $\text{pH} \approx 4.5$ e $\text{pH} \geq 9$, respectivamente. Com base nesta estimativa, os autores sugeriram que, no equilíbrio, os grupos silanol e amina deverão ter contribuições aproximadamente iguais para a carga superficial.

Embora a dissociação dos grupos silanol e amina possa ser diferente quando ligados à superfície, ou em solução, e a composição da superfície mais complexa do que o admitido, esta estimativa mostra claramente a influência da composição superficial no ponto de carga zero (e ponto isoelétrico). Esta conclusão é muito importante na interpretação dos valores diferentes, referidos na literatura³⁹, para o ponto isoelétrico antes e depois do envelhecimento das suspensões destes pós. Esclarece também porque razão o ponto isoelétrico do nitreto de

silício pré-oxidado não se aproxima tanto do da sílica⁹² como no caso do carboneto de silício, cuja superfície deverá estar isenta de grupos amina.

Com base nos resultados de titulações potenciométricas, *Whitman* e *Feke*³⁹ concluíram que existia uma densidade superficial semelhante de grupos silanol em pós de sílica, nitreto, e carboneto de silício. Embora não tenham observado distintamente nenhum ponto de intercepção comum ($p_{ic} < pH\ 3$) nos pós de carboneto de silício impossibilitando, assim, o cálculo da carga superficial absoluta através da equação (2.3), esta parece ser devida, exclusivamente, aos grupos silanol. O ponto isoelétrico encontrado situou-se entre pH 2.5 e 3, indicando uma superfície idêntica à da sílica⁷⁸. É de esperar que, à semelhança do que se passa com o nitreto⁹², as propriedades químicas superficiais do carboneto de silício variem com a espessura do filme de sílica que recobre as partículas³⁵. Esta hipótese ajudaria a explicar os valores diferentes encontrados na literatura para o ponto isoelétrico deste material^{27,98}.

2.3.3. Interface carbono-solução

As propriedades de superficiais do negro de fumo são determinadas pela área superficial, o tamanho e a perfeição das camadas grafíticas basais, e pela distribuição e densidade dos grupos funcionais contendo oxigénio e hidrogénio.

Varios autores^{99,100,101} referem que a ideia inicial de que o oxigénio e hidrogénio superficiais se encontravam na forma de compostos de coordenação mal definidos ligados ou adsorvidos à superfície por ligações fracas, tem vindo a ser substituída pelo conceito de grupos funcionais ligados aos átomos de carbono dos planos basais por ligações fortes.

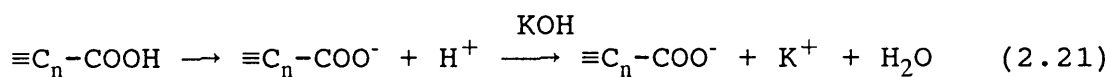
As características ácido-base do carbono são dependentes do método de preparação e estão relacionadas o estado e a extensão da oxidação do carbono originando, entre outros, álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos^{100,101}. Consoante o processo de fabrico, o pH de uma suspensão aquosa de carbono pode variar entre 4 e 9.5⁹⁹. Estes limites podem ainda ser alargados por tratamentos que aumentem ou diminuam o estado de oxidação e a quantidade de átomos de carbono superficiais oxidados. Este comportamento é atribuído aos efeitos relativos dos grupos acídicos superficiais, e das camadas grafíticas basais, de características básicas.

As curvas de titulação dos materiais carbonosos não apresentam pontos de inflexão distintos, mas antes um andamento contínuo desde a região ácida até pH = 13¹⁰². Após cada adição de solução básica são necessárias várias horas para se atingir o equilíbrio. Interações entre camadas basais e a redução aparente de acidez dos grupos remanescentes são apontadas como a principal razão da ausência de características diferenciadas⁹⁹, que impossibilitam a análise da composição superficial apenas por esta técnica.

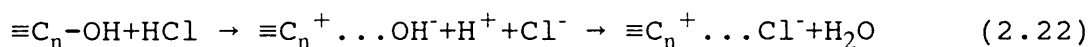
*Medalia e Rivin*⁹⁹, na sua revisão sobre negros de fumo, referem numerosos estudos tendentes a identificar os grupos superficiais pelo uso de várias técnicas. Sugerem um método baseado na análise dos gases libertados durante a pirólise, e em titulações fraccionadas envolvendo o uso de bases gradativamente mais fortes.

A superfície dos materiais carbonosos é, assim, bastante mais complexa do que a dos outros materiais até agora discutidos. Cientes deste facto, *Mori et al*¹⁰³ procuraram relacionar o potencial zeta de partículas de carvões com a sua composição química, assumindo que as composições superficial e volúmica eram iguais, e fazendo uso de coeficientes calculados numericamente pelo método de mínimos quadrados em suspensões com diferentes valores de pH.

Moraru et al¹⁰⁴ referem um ponto isoelétrico da grafite para pH \approx 2.5, e um aumento do potencial zeta entre pH 2.5 e 10, que atribuíram à ionização dos grupos carboxílicos e fenólicos da superfície



Aqueles autores propuseram, para o desenvolvimento de carga superficial a valores de pH inferiores ao ponto isoelétrico, um mecanismo de dissociação e de troca iónica, de acordo com o esquema



em que $C_n^+ \dots \text{Cl}^-$ representa a superfície positivamente carregada com iões cloreto adsorvidos. Admitiram que o estabelecimento de ligações $\pi \rightarrow \sigma$ entre os anéis aromáticos das camadas grafíticas basais e os protões da solução podia ser um mecanismo alternativo e concorrente.

3. FENÓMENOS DE SUPERFÍCIE

3.1. A dupla camada eléctrica

A dupla camada eléctrica, forma-se à volta de uma partícula carregada electricamente quando esta é posta em contacto com uma solução de electrólito. Os iões do electrólito com carga de sinal contrário ao da superfície (contra-íões) são atraídos para esta, enquanto os iões com carga do mesmo sinal (co-íões) são repelidos. As interacções electrostáticas e a tendente evolução do sistema para uma condição de máxima entropia originam uma distribuição de carga entre partícula e solução, denominada dupla camada eléctrica.

Existem vários modelos para descrever a variação do potencial da dupla camada em função do afastamento da superfície carregada^{35,37,111,168}.

O primeiro tratamento teórico da dupla camada eléctrica foi feito por *Gouy*¹⁰⁵ e *Chapman*¹⁰⁶. Estes autores consideraram que o sólido tinha uma carga superficial distribuída de maneira uniforme e se encontrava em suspensão numa solução onde a carga espacial era constituída por cargas pontuais obedecendo a uma distribuição de *Boltzmann*, constituindo aquilo que normalmente se designa por "camada difusa". O solvente foi considerado um meio contínuo que influenciava a dupla camada apenas através da permitividade eléctrica supostamente invariável.

De entre as formulações que consideram a existência da camada difusa, a mais simples é a aproximação de *Debye-Hückel*, que relaciona a variação de potencial Ψ ao longo da distância x com o potencial de superfície Ψ_0 através da expressão (ver Apêndice A)

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (3.1)$$

em que κ é o parâmetro de *Debye-Hückel*, também designado por "inverso da espessura" da dupla camada eléctrica e, no sistema internacional de unidades, pode representar-se por

$$\kappa = (2000e^2 N_A I / \epsilon k T)^{1/2} \quad (3.2)$$

onde e é a carga do electrão, N_A é a constante de *Avogadro*, I e ϵ são, respectivamente, a força iónica e a permitividade eléctrica do meio suspensor, k é a constante de *Boltzmann* e T é a temperatura absoluta.

*Oliveira*¹⁰⁷ salienta que a literatura referente à dupla camada eléctrica raramente indica, de forma explícita, o sistema de unidades usado, e que esta omissão gera, por vezes, alguma confusão: as expressões que traduzem simetria plana vêm, no sistema CGS, afectadas de um factor 4π . Este factor só aparece nas expressões do SI que traduzem simetria esférica.

A condição de electroneutralidade da dupla camada eléctrica obriga a que a densidade de carga superficial, σ_0 , seja idêntica e de sinal contrário à densidade de carga em solução, pelo que

$$\sigma_0 = \int_0^\infty \rho dx \quad (3.3)$$

onde ρ é a densidade de carga em qualquer ponto da dupla camada e, de acordo com a equação de Poisson (ver Apêndice A), pode representar-se por

$$\rho = -\epsilon(d^2\Psi/dx^2) \quad (3.4).$$

Combinando as equações (3.3) e (3.4) e integrando resulta

$$\sigma_0 = \epsilon[(d\Psi/dx)_\infty - (d\Psi/dx)_0] \quad (3.5)$$

Os termos em $(d\Psi/dx)$ representam, respectivamente, os valores da derivada da equação (3.1) para $x = \infty$, e para $x = 0$. O primeiro é considerado nulo, e o segundo é dado pela expressão

$$(d\Psi/dx)_0 = \lim_{x \rightarrow 0} -\kappa\Psi_0 \exp(-\kappa x) = -\kappa\Psi_0 \quad (3.6)$$

substituindo a equação (3.6) em (3.5) obtém-se a expressão aproximada para o valor da densidade de carga superficial

$$\sigma_0 = \epsilon\kappa\Psi_0 \quad (3.7)$$

que permite extrair a conclusão de que, para pequenos valores de potencial de superfície, a dupla camada eléctrica se comporta como um condensador plano de espessura $1/\kappa$.

A equação (3.2) mostra como um aumento da concentração do electrólito ou da valência dos seus iões, e por conseguinte, da força iónica do meio, resulta no aumento de κ e, na diminuição da espessura da dupla camada eléctrica. Da mesma equação e de (3.7) se conclui que a compressão da dupla camada eléctrica devida àqueles factores obriga a um aumento de densidade de carga superficial, para superfícies de potencial constante, ou a uma diminuição do potencial de superfície se a carga superficial se mantiver invariável, ou a uma variação de ambos, se nenhuma daquelas condições se verificar.

A aproximação de *Debye-Hückel* associa as equações de *Poisson* e de *Boltzmann* e, por isso, só é aplicável no caso de potenciais de superfície baixos, ($\Psi_0 < 25\text{mV}$). Segundo *Hiemenz*¹⁶⁸, os erros introduzidos pela inconsistência inerente à equação de *Poisson-Boltzmann* não são muito significativos para a maioria das dispersões coloidais, mesmo que os potenciais sejam relativamente elevados.

A extensão a potenciais elevados é feita pela teoria de *Gouy-Chapman*, que permite resultados mais correctos quando ocorrem densidades de carga elevadas, de acordo com a qual a variação de potencial na dupla camada eléctrica é dada por¹⁶⁸

$$Y = Y_0 \exp(-\kappa x) \quad (3.8)$$

em que

$$Y = \{[\exp(ze\Psi/2kT) - 1] / [\exp(ze\Psi/2kT) + 1]\} \quad (3.9)$$

aplicável a um electrólito simétrico, sendo z o valor absoluto da valência dos seus iões.

O pressuposto de *Gouy e Chapman* de que os iões em solução podiam ser considerados como cargas pontuais e as simplificações que daí resultaram no tratamento da dupla camada eléctrica conduziram a diferenças apreciáveis entre valores teóricos e experimentais, de grandezas como a capacidade da dupla camada e a carga superficial¹²⁴. Procurando ultrapassar as discrepâncias observadas, *Stern*¹⁰⁸ impôs um limite à aproximação máxima dos iões à superfície, que seria igual ao seu raio quando hidratados, anulando, assim o pressuposto de *Gouy e Chapman*. Admitiu ainda a possibilidade de alguns iões serem adsorvidos especificamente, como resultado do estabelecimento de ligações electrostáticas ou químicas entre eles e a superfície, suficientemente fortes para vencer a agitação térmica. Com a introdução destes considerandos, a dupla camada eléctrica pode ser dividida em duas partes: a interior, conhecida por camada de *Stern* de espessura δ , igual ao raio dos iões hidratados, na qual o potencial decai linearmente¹⁶⁸ de um valor Ψ_0 , à superfície, para um valor Ψ_δ , o potencial de *Stern*; e a exterior, a camada difusa, na qual o potencial decai exponencialmente com a distância e à qual se poderia aplicar o tratamento de *Gouy e Chapman*, com Ψ_δ substituindo Ψ_0 ^{37,168} (Figura 3-1).

Combinando a variação de potencial no interior da camada de *Stern* com a aproximação de *Debye-Hückel* aplicada à camada difusa, onde os potenciais já são mais baixos, seria possível um tratamento mais exacto da dupla camada eléctrica¹⁰⁷. Todavia, a introdução, no modelo de *Stern*, de parâmetros de determinação difícil, senão mesmo impossível, limita a sua aplicação quantitativa.

Outros autores¹¹⁰⁻¹¹¹ consideram a dupla camada eléctrica dividida por dois planos imaginários: o mais próximo da superfície, passando pelo centro dos iões adsorvidos especifica, e electrostaticamente com dessolvatação parcial, e designado por

"plano interior de *Helmholtz*"; e o mais afastado, "plano exterior de *Helmholtz*", contendo os centros da primeira camada de contrações hidratados, coincidindo com o plano de *Stern*.

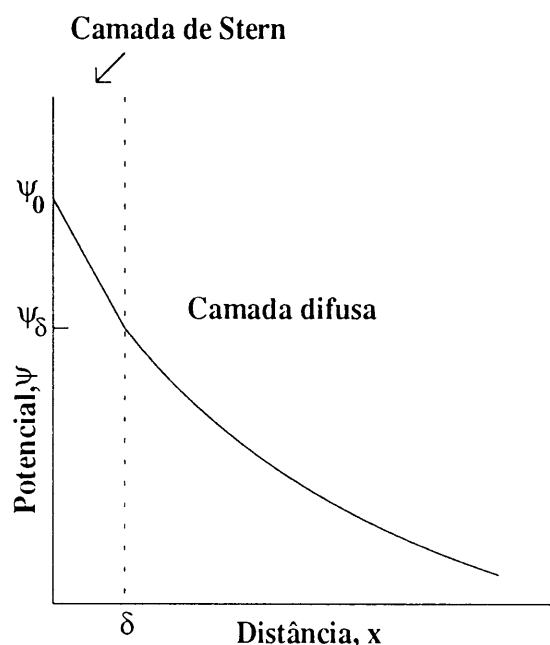


Figura 3-1. Variação do potencial com a distância na dupla camada eléctrica, segundo *Stern*.

Onoda e *Casey*⁷⁴ sugeriram, para os óxidos, um modelo de interface óxido-solução completamente reversível. No caso mais simples, em que não há adsorção específica, a dupla camada eléctrica seria constituída por três planos: um interior, plano **O**, com uma densidade de carga superficial não estequiométrica, densidade de carga superficial, e um potencial Ψ_0 ; outro intermédio, plano **H**, no qual se processariam as reacções ácido-base e possuindo uma densidade de carga superficial σ_H e um potencial Ψ_H , e, finalmente, um plano exterior, **D**, com um potencial Ψ_D e uma densidade de carga superficial σ_D , que coincidiria com o plano de *Stern*. Contudo, esta aproximação só

é válida se solução e sólido se encontrarem em equilíbrio termodinâmico relativamente à dissolução, o que é pouco provável na maior parte das experiências realizadas à temperatura ambiente⁷⁰.

Os modelos de dupla camada eléctrica e o seu alcance na descrição de resultados experimentais foram revistos, recentemente, por diversos autores¹⁰⁹⁻¹¹¹, tendo estes concluído que, para distâncias inferiores a $1/\kappa$, as teorias mais recentes dão uma descrição mais precisa da dupla camada. Para maiores distâncias foi demonstrado, teoricamente, que algumas correcções propostas tendiam a cancelar-se mutuamente¹¹², e que a equação de *Poisson-Boltzmann* dava bons resultados até separações de alguns nanómetros¹¹³⁻¹¹⁴. Para distâncias menores aparecem outros efeitos que serão discutidos mais adiante.

*Diz*³⁷, noutra revisão recente, concluiu que: 1. para potenciais de superfície elevados as correcções de *Stern* dão resultados qualitativamente aceitáveis. O acordo entre valores teóricos e experimentais melhora com a diminuição dos potenciais de superfície e da concentração de sólidos em suspensão; 2. a teoria de *Gouy e Chapman* é adequada à descrição da variação de potencial na camada difusa de sistemas simples.

3.2. Forças de superfície e estabilidade de coloides hidrofóbicos

3.2.1. Forças electrostáticas

Quando duas partículas com carga do mesmo sinal se aproximam até distâncias tão curtas que permitam a interacção entre as suas camadas difusas, estabelecem-se entre elas forças electrostáticas repulsivas. A sua descrição completa é muito complexa e a

resolução matemática faz recurso a métodos numéricos complicados¹¹⁵. Para superfícies de potencial constante, Ψ_0 , a variação da força, $F(\mathbf{x})$, por unidade de área, A , com a distância de separação, x , pode ser representada pela expressão aproximada¹¹⁵⁻¹¹⁸

$$F(x)/A = 64N_0kT \tanh^2(ze\Psi_0/4kT) \exp(-\kappa x) \quad (3.10)$$

válida distâncias entre partículas superiores a $1/\kappa$, e para electrólitos simétricos, onde N_0 é a concentração total e z , o valor absoluto da valência dos seus iões.

Em particular, para o caso de potenciais baixos, a expressão anterior pode ainda ser simplificada para¹¹⁶

$$F(x) = \epsilon\kappa^2\Psi_0^2 \exp(-\kappa x) \quad (3.11).$$

As interações são expressas de forma mais conveniente em termos de energia, pelo que a equação (3.11) pode ser reescrita para

$$V_R(x) = \epsilon\kappa\Psi_0^2 \exp(-\kappa x) \quad (3.12)$$

em que V_R representa a energia de repulsão de natureza electrostática.

Pela análise das equações (3.2), (3.10) e (3.11), verifica-se que as forças electrostáticas, consideradas de longo alcance, serão diminuídas pelo aumento da força iónica do meio e do afastamento entre as intersuperfícies.

Para distâncias de separação muito pequenas outras existem outras forças entre as partículas tais como ligações covalentes, ligações por pontes de hidrogénio e repulsões de Born entre núvens electrónicas dos átomos.

3.2.2. Forças de *van der Waals*

Sob a designação genérica de forças de *van der Waals* incluem-se as que se estabelecem entre moléculas englobando as forças de dispersão (*London*), as de orientação (*Keesom*), e as de indução (*Debye*) que ocorrem, respectivamente, nas seguintes situações¹¹⁷:

1. dipolo induzido - dipolo induzido;
2. dipolo permanente - dipolo permanente;
3. dipolo permanente - dipolo induzido.

Com excepção dos materiais muito polares, as forças de dispersão de *London*, são as que mais contribuem para as forças de atracção de *van der Waals*. As forças de interacções entre moléculas têm um alcance muito reduzido, variando com o inverso da sexta potência da distância entre elas. No entanto, o seu carácter aditivo confere-lhes um alcance muito maior para conjuntos de moléculas, como é o caso de partículas coloidais. *Hamaker*¹¹⁸, considerando duas placas infinitamente grandes de espessura δ , colocadas no vazio a uma distância x , relacionou a energia atractiva, V_A , por unidade de superfície, com a distância de separação através da expressão simplificada



$$V_A = -(A_H/12\pi x^2) \quad (3.13)$$

válida quando $x \ll \delta$. A é a constante de *Hamaker* que depende do número de átomos por unidade de volume e das propriedades dieléctricas do material das partículas e das do meio em que se encontram. Quando este não for o vácuo aquela constante deve ser convenientemente corrigida. A expressão (3.13) é válida para pequenos valores de x . Para distâncias maiores a força decai mais rapidamente devido ao tempo necessário à propagação dos efeitos eléctricos que a originam. Este desvio é conhecido por efeito de retardamento das forças de *van der Waals*. *Casimir et al*¹¹⁹ mediram, no ar, as forças de atracção entre dois cilindros cruzados de mica em função da distância de separação. O expoente de x passou de 2 para 3 quando a distância variou entre 12 e 50 nm.

Existem duas metodologias distintas para calcular as constantes de *Hamaker*. Num caso parte-se das propriedades das moléculas consideradas individualmente e admite-se que essas propriedades são aditivas - método microscópico¹¹⁸; no outro, parte-se directamente das propriedades ópticas do material entendido como um todo, englobando toda a gama do espectro electromagnético - método macroscópico de *Lifshitz*¹²⁰.

Oliveira¹⁰⁷ refere alguns resumos dos diferentes métodos de cálculo. Estes envolvem um grande número de equações matemáticas que fazem recurso a diferentes propriedades físicas e químicas, o que origina, frequentemente, um enorme leque de valores para a constante de uma mesma substância. O método de *Lifshitz*¹²⁰ é apontado como sendo o mais correcto por requerer apenas o conhecimento da frequência média de absorção, obtida a partir das propriedades ópticas das substâncias envolvidas na interacção. De acordo com esta teoria, aquelas propriedades determinam não só o valor da força mas também o seu sinal. Assim, no caso de materiais diferentes, a interacção será repulsiva se o índice de

refracção do meio tiver um valor intermédio entre os índices de refracção dos sólidos presentes¹¹⁷. Apresenta, no entanto, algumas limitações de ordem prática relacionadas com a dificuldade de determinar os espectros completos de um grande número de materiais¹⁰⁷.

3.2.3. Teoria DLVO e regra de *Schulze Hardy*

A estabilidade das suspensões coloidais depende da interacção total entre as suas partículas. Se entre elas se estabelecer uma forte repulsão, as partículas mantêm-se separadas e o sistema diz-se estável; se não existir repulsão, as partículas coagulam rapidamente. Na ausência de interacções electrostáticas, a principal causa da agregação das partículas coloidais é a existência de forças atractivas de *van der Waals* e hidrofóbicas. A estabilidade pode resultar da repulsão entre duplas camadas de partículas com carga do mesmo sinal. A afinidade entre partículas e solvente promove também estabilização. A adsorção de espécies poliméricas pode aumentar a estabilidade ou provocar floculação.

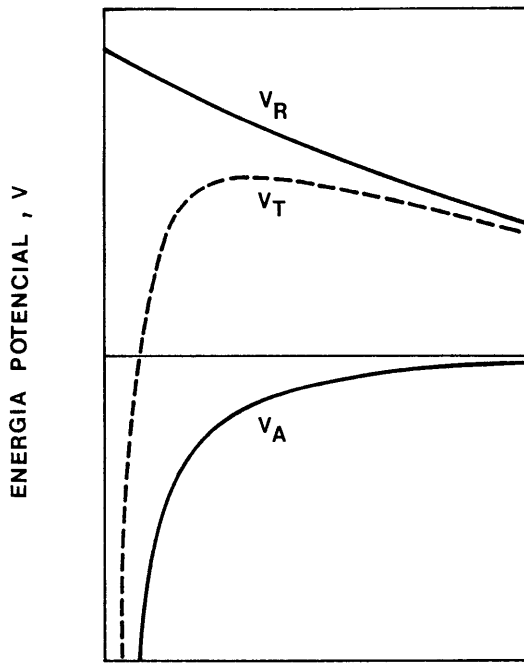
A teoria DLVO da estabilidade coloidal, desenvolvida por *Derjaguin* e *Landau*¹²¹, e *Verwey* e *Overbeek*¹²²⁻¹²³ baseia-se no pressuposto de que a energia total de interacção entre partículas imersas num líquido polar resulta da soma algébrica das contribuições electrostáticas e de *van der Waals*. A combinação de uma energia positiva que decresce exponencialmente com a distância, e cujo alcance depende da força iónica do meio suspensor, com outra negativa que varia com uma potência do inverso da distância, e insensível à força iónica, dá origem a curvas esquematizadas na Figura 3-2, não considerando a adsorção de polielectrólitos.

O perfil da curva de interacção total depende dos valores relativos das energias componentes e encontra-se intimamente ligado à possibilidade de coagulação das partículas.

Quando o potencial de superfície das partículas é elevado e a força iónica do meio reduzida, as forças repulsivas dominam a maiores distâncias e a curva de interacção apresenta uma barreira de energia. É esta barreira de energia que se opõe à aproximação das partículas e tende a mantê-las separadas, Figura 3-2(a). Se a altura da barreira de energia, E_b , for consideravelmente superior à energia térmica, kT , das partículas, a probabilidade de estas coagularem será muito reduzida. Elas manter-se-ão separadas e o sistema diz-se estável, ou desfloculado.

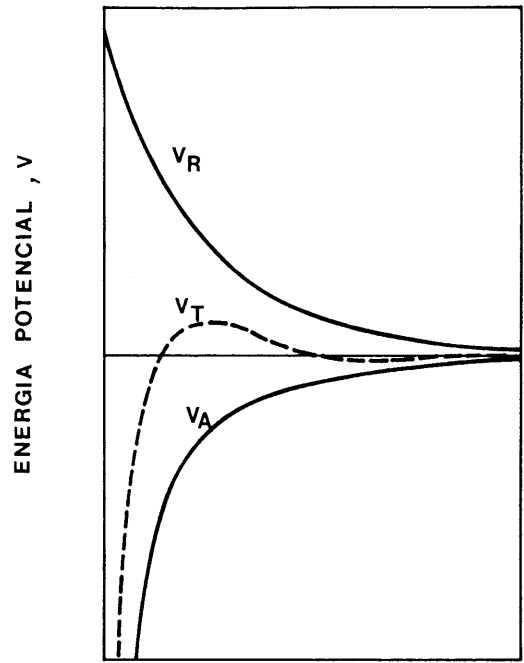
A altura da barreira energética depende da densidade de carga superficial e da concentração de electrólito. Quando esta última é aumentada, a compressão da dupla camada eléctrica reduz o alcance da componente repulsiva e pode dar origem ao aparecimento de um mínimo secundário, Figura 3-2(b), que, sendo pouco profundo, dará lugar a uma coagulação facilmente reversível. Por outro lado, se as partículas possuírem energia cinética suficiente para transpor a barreira de energia, coagularão de forma irreversível à distância de separação correspondente ao mínimo primário, formado com o contributo das interacções repulsivas de curto alcance.

Para valores de força iónica elevados, a acção combinada da diminuição do potencial de Stern e da queda mais rápida do potencial na camada difusa podem reduzir consideravelmente o alcance das forças repulsivas, Figura 3-2(c). Nestas condições não existe barreira energética à agregação. Todas as colisões, possuindo a correcta orientação, serão efectivas e a velocidade de coagulação será elevada. Um sistema assim diz-se instável, coagulado ou floculado.



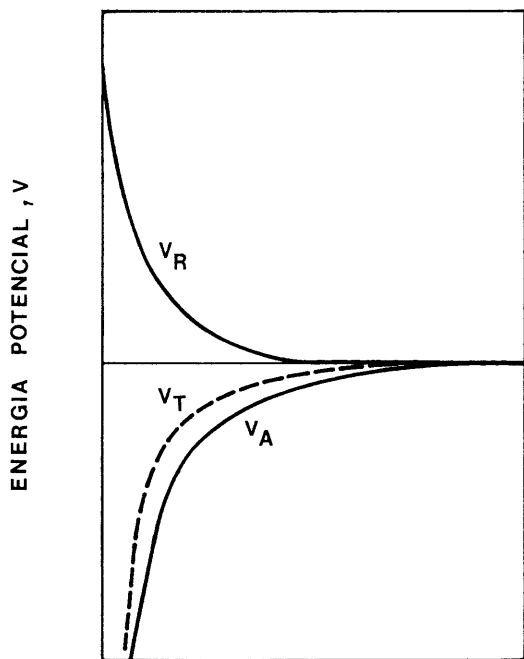
DISTÂNCIA

(a)



DISTÂNCIA

(b)



DISTÂNCIA

(c)

Figura 3-2. Energia de interação entre duas partículas com potencial de superfície constante:

- (a), força iônica reduzida;
- (b), força iônica moderada;
- (c), força iônica elevada.

Com base na teoria DLVO de que a energia de interacção total, V_T , entre duas partículas podia ser obtida pela soma das energias repulsiva, de natureza electrostática, e atractiva, de *van der Waals*, e de que a transição entre as zonas de estabilidade e instabilidade de um sistema ocorria a um valor de V_T correspondente a $dV_T/dx = 0$, *Overbeek*¹²⁴ deduziu que a concentração de electrólito necessária à floculação de uma suspensão inicialmente estável é inversamente proporcional à sexta potência da valência dos contra-íões, não dependendo do seu tipo. Este princípio está de acordo com observações anteriores de *Schulze*¹²⁵ e *Hardy*¹²⁶ resumidas na chamada regra de *Schulze-Hardy*, a qual estabelece que o poder floculante de um sal é determinado pela valência do ião com carga de sinal contrário ao da carga da superfície das partículas. No entanto, nem a regra de *Schulze-Hardy* nem a sua descrição quantitativa derivada da teoria DLVO são completamente correctas. Não prevêm diferenças de eficiência na floculação de colóides hidrofóbicos que se verificam entre iões com a mesma carga e sinal, as quais parecem ser uma consequência da variedade de tamanhos e de graus de hidratação e, portanto, da sua capacidade de adsorção diferente na camada de *Stern*¹⁰⁸. Deve, entretanto, assinalar-se que as diferenças observadas são pequenas quando comparadas com as que se verificam entre iões de valências diferentes, o que mantém a validade do princípio acima referido e da regra de *Schulze-Hardy*³⁷.

3.2.3.1. Verificação experimental da teoria DLVO

A teoria DLVO tem tido sucesso na previsão da estabilidade coloidal e tem sido confirmada experimentalmente. No início, a avaliação era feita por métodos indirectos que só permitiam medir forças de repulsão. A informação recolhida tinha um carácter semi-quantitativo³⁷. Estas dificuldades foram, entretanto,

ultrapassadas por *Israelachvili* e *Adams*¹²⁷ que, no seguimento de outros trabalhos por eles referidos, mediram, em meio aquoso, as forças de interacção entre superfícies macroscópicas de mica coladas sobre cilindros com ≈ 1 cm de raio, num aparelho especialmente desenvolvido para o efeito. Esta técnica foi depois usada por outros autores, na ausência^{113,128} e na presença de agentes tensoactivos^{114,129}. *Luckham*¹³⁰ faz uma revisão completa dos trabalhos realizados por este método até 1989, e refere que, além da confirmação de algumas teorias sobre a interacção de partículas, o método revela ainda a acção de outras forças que podem assumir um papel relevante na interacção e causar desvios em relação às previsões teóricas. De entre elas destacam-se as forças de hidratação, forças hidrofóbicas e forças capilares. As primeiras são repulsivas e ocorrem quando as superfícies imersas interactuam fortemente com a água, de tal forma que as camadas moleculares adjacentes à superfície sofrem uma alteração estrutural. Presume-se que esta água possa ter uma energia menor e que a aproximação de duas superfícies origina uma força de repulsão correspondente ao trabalho necessário para transferir as moléculas de água dessas camadas para o seio do líquido¹³¹. A sua medição experimental revelou uma sucessão de máximos e mínimos de amplitude decrescente, com a distância de separação, até retomar um andamento contínuo, e uma periodicidade correspondente ao diâmetro de uma molécula de água.

As forças hidrofóbicas são atractivas, de longo alcance, e ocorrem em meio aquoso entre superfícies hidrofóbicas. Foram, pela primeira vez, directamente medidas por *Israelachvili* e *Pashley*¹³² em 1984 e posteriormente confirmadas por diversos autores referidos em literatura recente^{117,130}. Contudo, parece não haver ainda qualquer consenso acerca da sua origem.

O exemplo mais comum da acção das forças capilares é a alteração do escoamento dos pós com o grau de humidade da atmosfera envolvente. Contudo, o mesmo efeito pode também ocorrer em suspensão se, por exemplo, partículas hidrofóbicas forem suspensas num líquido não polar que tenha sido mantido em

atmosfera húmida. A humidade recebida da atmosfera tende a condensar entre as partículas que se encontrem muito próximas, mantendo-as unidas, e originando separação de fases¹¹⁷.

Existem ainda outros factores adicionais, nomeadamente a rugosidade das superfícies, a presença de iões hidratados, e a influência de agentes superficialmente activos, cuja acção, embora difícil de quantificar, pode ser importante, e que também não são considerados na teoria DLVO. Por isso, alguns desvios relativos às previsões teóricas são qualitativamente explicados por recurso aos efeitos das forças e factores adicionais acima referidos.

3.3. Estabilização de suspensões

3.3.1. Estabilização por ionização

O carácter anfotérico dos óxidos e o conseqüente desenvolvimento de carga à superfície das suas partículas por variação de pH torna, geralmente, possível a estabilização de suspensões coloidais destes materiais em duas zonas distintas de pH, suficientemente afastadas do ponto de carga zero, intermédio. Com efeito, os valores absolutos da densidade de carga superficial, aumentam sempre com o afastamento em relação ao ponto de carga zero, o mesmo acontecendo ao potencial de superfície, Ψ_0 . Entretanto, o potencial de Stern, Ψ_δ , que controla a estabilidade das suspensões, apresenta algumas diferenças de comportamento. De início acompanha a evolução do potencial de superfície conferindo ao sistema maior estabilidade que aumenta com o afastamento ao ponto de carga zero. Contudo, atingir-se-à uma situação em que o aumento da força iónica do

meio provocado por afastamentos posteriores na escala de pH relativamente ao ponto de carga zero, resultarão num aumento de κ , logo, na compressão da dupla camada eléctrica. O aumento do potencial de superfície não compensa a redução do potencial de Stern e a estabilidade da suspensão diminui.

3.3.2. Efeitos da adsorção na estabilidade

Como se viu em 2.2. a adsorção específica de iões do electrólito constitui um dos mecanismos de desenvolvimento de carga superficial. O electrólito, **CtAn**, que por dissociação em meio aquoso origina iões **Ct⁺** e **An⁻**, pode ser identificado com qualquer desfloculante. A adsorção será tanto mais extensa quanto maior fôr a afinidade dos iões para a superfície.

Agentes superficialmente activos, polímeros e polielectrólitos são usados frequentemente na estabilização de suspensões de partículas coloidais. Estes compostos possuem, geralmente, capacidade elevada para serem adsorvidos em quase todas as superfícies, mesmo em algumas com carga do mesmo sinal, resultante do facto de a ligação se fazer por intermédio de muitos segmentos da cadeia.

3.3.2.1. Agentes superficialmente activos

A expressão "agente superficialmente activo", ou simplesmente "tensoactivo", é usada frequentemente na literatura para descrever a tendência elevada de algumas moléculas para adsorverem às superfícies, a qual resulta do seu carácter

anfifílico. De forma simplificada, este tipo de moléculas pode considerar-se como sendo constituído por um grupo polar hidrofílico, "cabeça", solúvel em água mas não em meio orgânico, e por uma "cauda" não polar, hidrofóbica, com preferência por meios não polares¹³². Quando presentes em solução, os tensoactivos são adsorvidos rapidamente nas superfícies. A adsorção dá-se através das partes hidrofílica ou hidrofóbica dependendo de a superfície ser, respectivamente, polar ou não polar e será particularmente forte se superfície e solvente forem de natureza oposta como nos casos de superfície hidrofóbica-água ou de superfície hidrofílica-líquido não polar. A adsorção de tensoactivos inverte a natureza hidrofóbica-hidrofílica da superfície e influencia as forças interpartículas. Em meio aquoso, partículas hidrofóbicas, com carga superficial reduzida, tendem a agregar-se como resultado de as forças hidrofóbicas e de *van der Waals* não serem balanceadas pelas forças electrostáticas, tornando as suspensões instáveis. Nesta situação, um tensoactivo iónico seria adsorvido através da sua cauda, deixando os grupos electricamente carregados expostos para a fase aquosa. A sua adição em quantidade estritamente necessária para formar uma monocamada permitiria a remoção das interacções hidrofóbicas e o desenvolvimento de uma camada eléctrica capaz de estabilizar a suspensão. O mesmo tensoactivo pode ter o efeito inverso se fôr adicionado a uma suspensão estável de partículas hidrofílicas com carga de sinal contrário. Neste caso a adsorção faz-se através do grupo iónico que neutraliza a carga da superfície e a torna hidrofóbica, promovendo a aglomeração das partículas. A Figura 3-3 representa, de forma esquemática, as moléculas de tensoactivo em solução, e a sua interacção mútua e com as superfícies adsorventes¹¹⁸.

O conceito de monocamada admite uma configuração alongada das moléculas e a sua orientação perpendicularmente à superfície. Contudo, nem sempre é fácil prever a quantidade e a configuração de um dado tensoactivo adsorvido numa superfície. A determinação das isotérmicas de adsorção é, por isso, de grande utilidade no estabelecimento da concentração a usar¹³³. Concentrações reduzidas

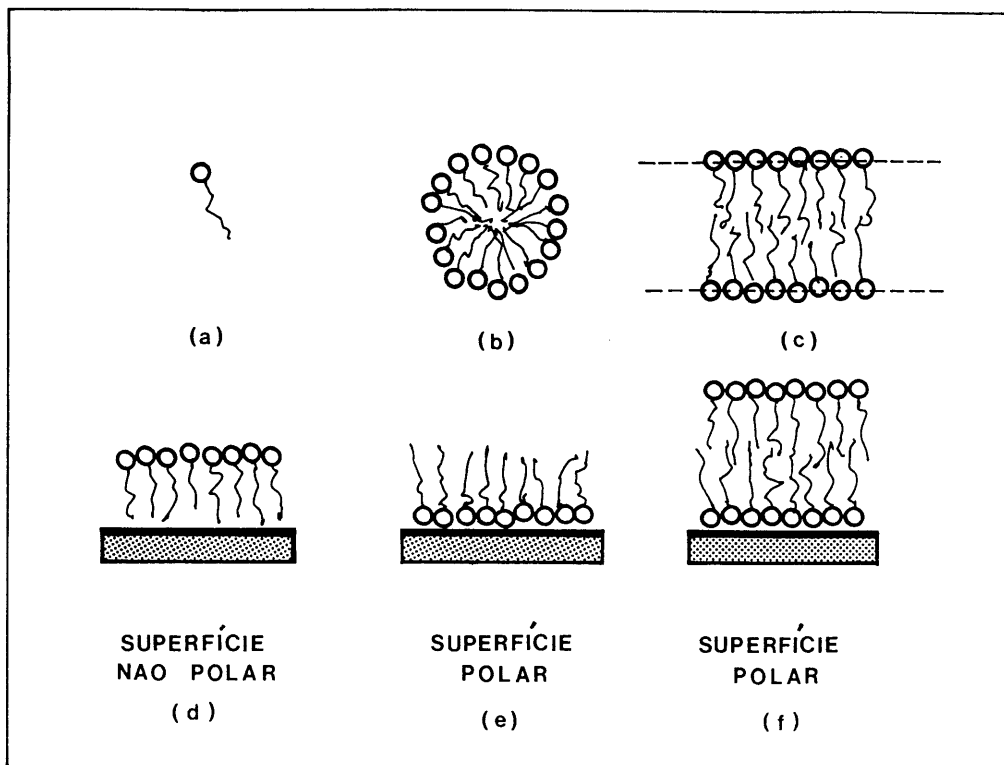


Figura 3-3. Representação esquemática das moléculas de substância tensoactiva em solução, e da sua interacção mútua e com as superfícies adsorventes¹¹⁸: (a), molécula de tensoactivo com a parte polar, hidrofílica, representada por um círculo, e a cauda hidrofóbica representada por uma linha em zig-zag. Em solução, as moléculas de tensoactivo tendem a agregar-se de modo a manterem a parte hidrofóbica afastada do líquido polar podendo formar micelas, (b), ou bicamadas, (c). A adsorção inverte a natureza das superfícies e intersuperfícies: (d), adsorção em superfícies não polares; (e), adsorção em superfícies polares; (f), formação de uma dupla camada com a reversão da natureza polar da superfície.

conduzem a um recobrimento incompleto da superfície e à adsorção das moléculas através de vários segmentos da cadeia orgânica, logo, a uma configuração paralela, ou plana. Concentrações excessivas permitem a formação de uma segunda camada, geralmente com orientação oposta à primeira, invertendo, de novo, a natureza da superfície.

*Koopal et al*¹³⁴, no seu modelo de adsorção de tensoactivos iónicos de cadeia longa, consideraram a conformação plana e perpendicular como situações extremas, dificilmente aplicáveis a casos reais. A adsorção plana só ocorreria em superfícies fortemente hidrofóbicas e para fracções de ocupação reduzidas; a adsorção perpendicular seria ainda mais improvável por conduzir a um elevado número de interacções segmento-solvente, energeticamente desfavoráveis, e a uma redução de entropia do sistema.

*Celik*¹³⁵, verificou que a energia de adsorção, à superfície do carvão, de tensoactivos iónicos (sulfonatos etoxilados) e não iónicos, contendo o mesmo número de grupos etóxido aumentava com o número de grupos etóxido da cadeia, reforçando a ideia de configuração plana. 70 a 80% da energia de adsorção foi atribuída à orientação das moléculas e a restante à substituição de contactos superfície-água por superfície-segmentos hidrofóbicos. A presença do grupo iónico não afectou a adsorção, facto que foi interpretado por uma fraca interacção electrostática entre este e a superfície.

*Czarnecki et al.*¹³⁶ verificaram que a adsorção de tensoactivos não iónicos (ésteres de alquiloetileno) à superfície de um látex de poliestireno fazia aumentar o raio hidrodinâmico das partículas de um valor correspondente às dimensões da parte polar da molécula, sendo, por isso, levados a concluir por uma configuração plana, com os grupos oxietileno sobressaindo para a solução.

A adsorção de tensoactivos pode enfraquecer as forças de *van der Waals* se o seu índice de refração tiver um valor intermédio entre o das partículas e o do solvente¹³⁷. Por outro lado, a espessura finita da camada adsorvida impede a aproximação das partículas até distâncias muito próximas onde as forças de *van der Waals* são mais fortes.

3.3.2.2. Polímeros e polielectrólitos

A presença de polímeros e polielectrólitos nas suspensões coloidais afecta as forças interpartículas. A sua adição é geralmente feita para promover a estabilização ou a floculação e, desta forma, controlar a reologia, podendo ou não ser adsorvidos. A adsorção pode conduzir à estabilização ou à floculação. A não adsorção pode induzir separação de fases¹³⁸. O efeito produzido depende da influência de factores como a afinidade da cadeia polimérica para o solvente; a massa molecular relativa, M ; a concentração da espécie polimérica; a concentração de electrólitos indiferentes; a energia de adsorção; a configuração da cadeia polimérica; o tamanho das partículas em suspensão; e a concentração superficial de sítios activos¹³⁸⁻¹⁴⁵.

Os tipos de forças geralmente envolvidos na adsorção de polielectrólitos e polímeros são: atracção electrostática; ligações por pontes de hidrogénio; e ligações hidrofóbicas.

A afinidade relativa dos segmentos da cadeia polimérica para o solvente ou para a superfície, ou seja, a sua solubilidade, determina se aquela é ou não adsorvida, e qual a sua configuração espacial¹³⁹. Se a dissolução se dá com diminuição de energia livre

do sistema é porque a solvência do meio em relação ao polímero é boa. Os contactos entre moléculas de polímero e solvente são favorecidos, em detrimento dos contactos entre as moléculas do polímero ou destas com a superfície. Nesta situação, a adsorção do polímero a um sólido é nula ou reduzida. Na ausência de adsorção, a aproximação de duas partículas separadas pelo polímero pode causar a compressão das moléculas ou a sua exclusão daquele espaço, resultando num decréscimo de entropia e num aumento de energia livre que se traduz por uma repulsão entre as superfícies ou numa pressão osmótica que tende a aproximar as partículas. Estes efeitos são conhecidos por "estabilização por depleção" e "floculação por depleção", respectivamente¹⁴⁰. Quando a adsorção é reduzida faz-se, geralmente, por intermédio de pequenos segmentos da molécula à superfície da partícula, formando a parte restante laços e caudas que se estendem para o interior da solução. Se a fracção de superfície recoberta fôr elevada e as dimensões da cadeia molecular e das partículas forem tais que cada cadeia não adsorva em mais do que uma partícula¹⁴¹, estas tenderão a manter-se separadas. A compressão ou a interpenetração das cadeias poliméricas por aproximação das partículas são energeticamente desfavoráveis. Este efeito é conhecido por estabilização estérea.

Se, por outro lado, a capacidade de dissolução do meio for diminuída, por exemplo, por mudança da temperatura ou pela adição de certos solutos, a interacção entre cadeias poliméricas e moléculas do solvente é diminuída até que se processa sem variação da energia livre. Este estado é conhecido na química dos polímeros como a condição Θ , e a temperatura ou o solvente a que se verifica a sua existência recebem o nome de temperatura Θ ou solvente Θ . Neste estado, a solvência do meio não influencia a adsorção¹³⁹. Em condições piores que a condição Θ , a interacção entre moléculas de polímero e solvente é preterida em favor da interacção entre diferentes cadeias poliméricas ou destas com a superfície, pelo que a adsorção do polímero aumenta. O número e o comprimento dos segmentos adsorvidos à superfície aumenta à

custa do comprimento dos laços e caudas em solução. Se o comprimento da cadeia fôr suficientemente longo para adsorver, ao mesmo tempo, em mais de uma partícula, e estabelecer "pontes" entre elas, estas tenderão a agregar-se. Este efeito, recebe o nome de floculação por formação de pontes, e ocorre particularmente para concentrações baixas de polímero¹⁴². Concentrações elevadas podem tornar o sistema de novo estável, dependendo da cinética de adsorção e floculação¹⁴³. Pequenas variações de temperatura ou da qualidade do solvente podem alterar a grandeza e o sinal das interações polímero-partícula, com implicações na extensão e no tipo de floculação¹⁴⁴. A Figura 3-4 resume os efeitos mais importantes que ocorrem na presença de polímeros¹¹⁸.

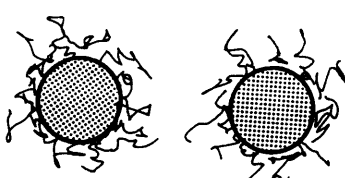
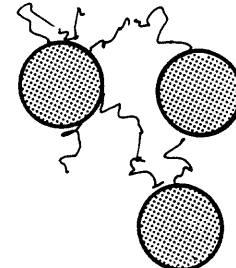
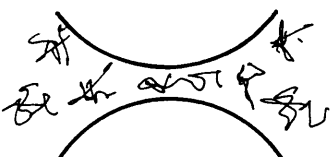
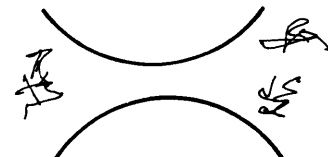
	REPULSÃO	ATRAÇÃO
ABSORÇÃO DO POLÍMERO	 <p>Estabilização estérea</p>	 <p>Floculação por formação de pontes</p>
NÃO ABSORÇÃO DO POLÍMERO	 <p>Estabilização por depleção</p>	 <p>Floculação por depleção</p>

Figura 3-4. Esquematização das principais forças entre partículas devidas à presença de moléculas de polímeros¹¹⁸.

A espessura da camada adsorvida depende de factores como a afinidade da cadeia polimérica para a superfície da partícula, a energia de adsorção e a massa molecular relativa do polímero. Mesmo que a atracção entre cada segmento da cadeia e a superfície seja fraca, a possibilidade de a adsorção se fazer através de um elevado número de segmentos aumenta a atracção total e pode dar origem a camadas suficientemente espessas para promover estabilização estérea. Uma atracção fraca entre a superfície e cada segmento permite o seu rearranjo e a acomodação de novos segmentos, e assim, a adsorção de camadas densas. *Horn*¹¹⁸ refere mesmo que uma interacção forte entre cada segmento e a superfície pode ser desfavorável para a estabilização do sistema por causar adsorção irreversível de segmentos de maiores dimensões, os quais dificultam a adsorção de novos segmentos na sua vizinhança. A cadeia aproxima-se da superfície e o grau de recobrimento da superfície pode ser inferior. *Maier et al*¹⁴⁵ encontraram uma relação directa entre a espessura da camada adsorvida e a raiz quadrada da massa molecular relativa do polímero.

A adição de um electrólito indiferente a uma suspensão coloidal causa, normalmente, uma diminuição da sua estabilidade, devida ao facto de a compressão da dupla camada eléctrica permitir uma maior aproximação das partículas. Este efeito, na presença de uma cadeia polimérica de dimensões adequadas, pode aumentar a floculação por um mecanismo de formação de pontes. Comportamento oposto foi, no entanto, referido para a caulinite na região de pH neutro, na presença de óxido de polietileno. Este comportamento foi atribuído ao enfraquecimento das interacções electrostáticas entre as cargas negativas, das faces basais, e positivas, dos bordos, que contribuem para a floculação, as quais veriam o seu alcance diminuído pelo aumento da força iónica¹⁴⁶.

Se as cadeias poliméricas possuírem carga eléctrica, aos efeitos acima descritos devem acrescentar-se outros derivados da

existência de grupos ionizáveis. Assim, um poli-ião poderá adsorver em uma, ou várias partículas simultaneamente, e conduzir à floculação por um mecanismo de neutralização de carga ou de formação de pontes. Mas se o mesmo fôr adsorvido em partículas neutras pode contribuir para a estabilização através de dois mecanismos diferentes: electrostático e estéreo. Para concentrações de electrólito reduzidas, as cadeias, ou os grupos ionizados em cada cadeia, repelem-se mutuamente e as espessuras da camada adsorvida e da dupla camada eléctrica são elevadas. Concentrações elevadas de electrólito diminuem aquelas interacções repulsivas e reduzem a espessura da camada adsorvida e da dupla camada eléctrica.

A atracção electrostática desempenha um papel preponderante quando a superfície adsorvente tem carga de sinal contrário ao das espécies adsorvidas. Derivados catiónicos de poliacrilamida e de acrilato de clorotrimetilaminoetil, com fracções de monómeros catiónicos, *Ct*, variando entre 0 e 1, foram usados por diversos autores para estudar a adsorção e os mecanismos de floculação de suspensões de sílica¹⁴⁷⁻¹⁴⁸, e de montemorilonite¹⁴⁸⁻¹⁴⁹. As suas observações encontram-se resumidas na Tabela 3-1, e estão de acordo com as de outros autores referidos em revisão recente³⁷.

Em superfícies fortemente hidrofóbicas e com densidade de carga reduzida, as interações hidrofóbicas podem ser as principais responsáveis pela adsorção de poli-iões. *Kikkawa, et al*¹⁵⁰ verificaram que a quantidade de poliestirenosulfonato de sódio adsorvida em partículas de carvão aumentava com a massa molecular relativa e com o carácter hidrofóbico da superfície. *Parazak et al*¹⁵¹ concluíram que as isotérmicas de adsorção de polielectrólitos catiónicos à superfície de vários minerais podiam ser construídas por adição das contribuições electrostática e hidrofóbica e que o mecanismo de floculação dominante resultava de interacções hidrofóbicas entre moléculas adsorvidas e, em menor extensão, da neutralização de carga e da formação de pontes.

Tabela 3-1 - Efeito da componente electrostática na adsorção de polieletrólitos

Propriedade	$Ct > 0.15$	$Ct < 0.05$
Cinética de adsorção	Rápida	Lenta
Forma da isotérmica	Afinidade elevada (saturação rápida da superfície)	Saturação progressiva da superfície
Quantidade adsorvida	Reduzida, praticamente independente de massa molecular relativa	Aumenta com a massa molecular relativa e com o decréscimo de Ct
Espessura da camada adsorvida, δ	Ligeiramente dependente da massa molecular relativa	Elevada. Aumenta com a massa molecular relativa e diminui com Ct
Reversibilidade da adsorção	Praticamente irreversível	Reversível
Potencial zeta (adição excessiva)	Torna-se positivo	Tende para zero
Quantidade óptima de floculação	Praticamente independente da massa molecular relativa	Diminui com o aumento da massa molecular relativa
Mecanismo de floculação	Neutralização de carga	Formação de pontes

*Ramachandran et al*¹⁵² estudaram a adsorção competitiva de dois polielectrólitos monodispersos de massas moleculares relativas 4000 e 1 200 000, em partículas de carga oposta e observaram diferenças consideráveis relativamente ao comportamento de polímeros não iónicos com comprimentos de cadeia iguais. Na ausência de electrólito, o polímero de menor massa molecular relativa adsorve mais fortemente, devido à sua maior cinética, e não é substituído pelo outro, devido às repulsões electrostáticas entre segmentos adjacentes. Na presença de cloreto de sódio com a concentração de 0.1 mol dm^{-3} , a diminuição das interacções electrostáticas entre cadeias e entre estas e a superfície, inverte por completo aquela situação.

*Yokoyama et al*¹⁵³ usaram uma resina natural "Gum Tragacanth" e estudaram a sua capacidade de estabilizar um látex de poliestireno em função do pH. A quantidade adsorvida foi independente do pH mas a espessura da camada variou de 16nm, na região alcalina, para 70nm, a pH baixo. Na região alcalina, aquele produto encontravam-se dissociado e comportava-se como um poli-ião com carga de sinal contrário à da superfície do sólido. As interacções electrostáticas fortes entre segmentos da cadeia e a superfície suprimiam a formação de laços e caudas e o sistema floculava. A pH baixo o comportamento era o de um polímero não iónico. A camada adsorvida podia expandir-se e promover a estabilização estérea das partículas.

*Atesok et al*¹⁴² sugerem que as forças electrostáticas e as ligações por pontes de hidrogénio são as responsáveis pela adsorção de poliacrilamidas à superfície da caulinite. As poliacrilamidas aniónicas mostraram maior afinidade inicial para a superfície do que as não iónicas mas adsorveram em extensão menor. Tal facto foi atribuído a uma força motriz maior desenvolvida pelos sítios activos carregados positivamente, em relação à das ligações por pontes de hidrogénio, cuja importância aumenta no caso de polímeros não iónicos.

As ligações por pontes de hidrogénio podem resultar da existência, na superfície das partículas em suspensão, de grupos M-OH com os quais os grupos polares do polímero ou polielectrólito possam estabelecer ligações deste tipo³⁶. Esta possibilidade torna o pH do meio suspensor um factor determinante da eficácia daqueles compostos como flocculantes ou deflocculantes. O pH condiciona a carga superficial das partículas e a existente na cadeia polimérica (como consequência da presença de grupos ionizáveis), bem como o comprimento da cadeia polimérica. Esta última aumenta com o grau de ionização devido às forças repulsivas que se estabelecem entre as partes ionizadas, podendo atingir dimensões que permitam a sua ligação simultânea a mais de uma partícula e contribuir, assim, para a flocculação do sistema¹⁴². *Koksal et al*¹⁴⁶ referem que a adsorção do óxido de polietileno em óxidos é devida principalmente a ligações por pontes de hidrogénio e que a sua extensão aumenta com o grau de hidratação do substrato. Por exemplo, a sílica gel foi fortemente flocculada pelo óxido de polietileno, com os grupos silanol actuando como os pontos de adsorção principais. O quartzo não foi flocculado para valores de pH superiores a 3, devido à predominância de sítios superficiais negativos. A alumina e a hematite mostraram-se inertes à adsorção devido à sua forte hidratação e à incapacidade do polímero para substituir a água ligada.

4. REOLOGIA DE SUSPENSÕES AQUOSAS

As propriedades de escoamento de suspensões aquosas dependem de factores tão variados como a natureza, a forma, o tamanho e a distribuição de tamanhos, a concentração e o estado de agregação das partículas suspensas. O estudo da influência de cada um destes factores é importante para o estabelecimento das condições de processamento mais adequadas em muitas etapas de fabrico de cerâmicos e na interpretação do comportamento reológico das suspensões.

Do ponto de vista reológico os sistemas são, normalmente, classificados de Newtonianos e não-Newtonianos. Os primeiros caracterizam-se por apresentarem uma proporcionalidade entre a tensão tangencial, ou de corte, τ (Pa), e a velocidade de corte, D (s^{-1}) e possuem, assim, um único coeficiente de viscosidade, ou simplesmente, viscosidade, η , (Pa.s). A relação entre estas grandezas é representada através da expressão

$$\tau = \eta \cdot D \quad (4.1)$$

A Figura 4-1 representa, de forma esquemática, as curvas de consistência dos diversos tipos de comportamento reológico que podem encontrar-se em sistemas reais³⁷. Uma curva de consistência típica de um fluído Newtoniano está indicada na Figura 4-1 pela letra (a). Trata-se de uma recta de declive $1/\eta$ e que passa pela origem das coordenadas.

A velocidades de corte reduzidas, as suspensões diluídas desfloculadas de partículas isométricas comportam-se, geralmente, como fluídos Newtonianos.

Os outros tipos de curvas de consistência resultam de afastamentos relativamente àquelas condições, por variação dos factores acima referidos. Por exemplo, a agregação das partículas ou o aumento da sua concentração criam uma resistência adicional ao movimento de que resulta um aumento da viscosidade da suspensão e uma modificação do comportamento para velocidades de corte mais elevadas. A proporcionalidade entre tensão de corte e velocidade de corte, característica dos fluídos Newtonianos, deixa de se verificar, pelo que o valor de viscosidade depende da velocidade de corte à qual é medido. Por isso, o termo viscosidade não tem um significado preciso nos sistemas não-Newtonianos, sendo a sua descrição feita, normalmente, em termos de viscosidade aparente, relação entre tensão e velocidade para um determinado ponto da curva de consistência.

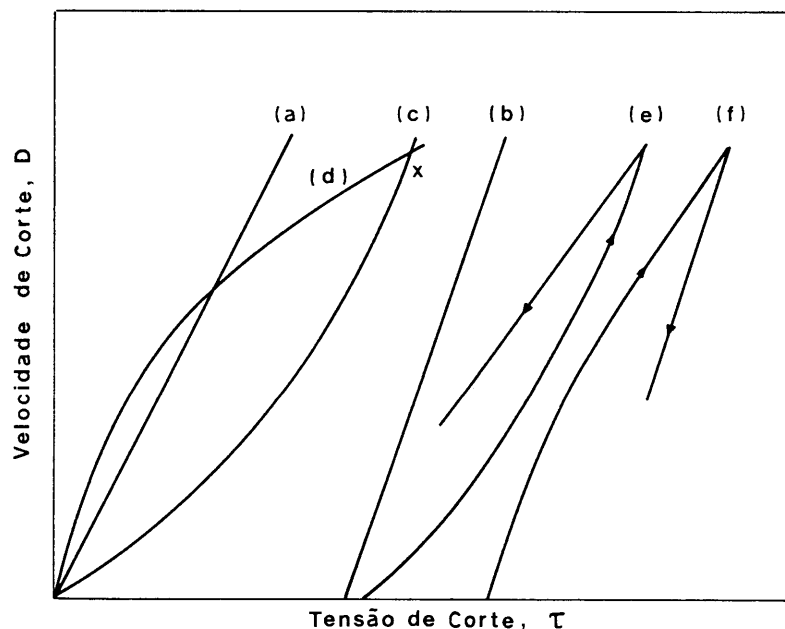


Figura 4-1. Curvas de consistência³⁷. (a), sistema Newtoniano; (b), sistema Binghamiano; (c), sistema pseudoplástico; (d), sistema dilatante; (e), sistema tixotrópico; (f), sistema anti-tixotrópico.

A curva (b) refere-se a sistemas que se deslocam apenas quando um valor finito da tensão tangencial, conhecido por tensão mínima de cedência, ou ponto de cedência, é ultrapassado, apresentando, a partir daí, uma proporcionalidade entre velocidade de corte e o aumento da tensão aplicada. Trata-se de um comportamento ideal e foi primeiramente referido por *Bingham*¹⁵⁴. A curva de consistência correspondente pode ser descrita pela equação

$$\tau - \tau_0 = \eta_p D \quad (4.2)$$

onde τ_0 é a tensão mínima de cedência e η_p , o inverso do declive da secção recta representada, recebe o nome de viscosidade plástica. Os sistemas reais apresentam, geralmente, desvios do comportamento ideal de *Bingham* para valores reduzidos da velocidade de corte, sendo, por isso, caracterizados pela intercepção do prolongamento da parte rectilínea da curva com o eixo das tensões que recebe o nome de tensão mínima extrapolada, ou tensão de *Bingham*, τ_B .

O fluxo pseudoplástico, também chamado de "fluidificação por deslocamento" é o mais comumente observado em suspensões floculadas de partículas pequenas mas alongadas, de concentração moderada, (Figura 4-1(c)). A viscosidade aparente diminui com o aumento da velocidade de corte, não havendo tensão mínima de cedência, mas uma rotura gradual da estrutura em suspensão com o aumento da tensão aplicada¹⁵⁵.

Em alguns sistemas a viscosidade aumenta com a velocidade de deslocamento, apresentando uma curva de consistência do tipo que se representa na Figura 4-1(d). Este fenómeno é conhecido por dilatância, mas a expressão "espessamento por deslocamento" é,

agora, de uso mais comum^{37,156}. Este comportamento encontra-se normalmente em sistemas estáveis de elevada concentração, em que as partículas se encontram próximas da densidade máxima de empacotamento, e resulta do facto de o movimento em sistemas nestas condições ter lugar apenas por aumento da distância entre as partículas¹⁵⁷.

Em sistemas flocoados, a relação entre a tensão aplicada e velocidade de corte, não sendo única, pode ainda alterar-se com o tempo de forma reversível, dependendo, por consequência, da história do fluxo. Os mais concentrados podem mesmo formar geles em virtude da elevada densidade da estrutura constituída. Para velocidades de corte reduzidas um gel é deformado elasticamente sem, no entanto, sofrer deslocamento. Atingida a tensão mínima de cedência o fluxo inicia-se e a viscosidade aparente diminui em virtude da destruição parcial ou total da estrutura existente, com o aumento da velocidade de corte. Se, após a agitação, a suspensão for deixada em repouso a estrutura reformar-se-à originando um novo aumento da viscosidade aparente. Este fenómeno recebe o nome de tixotropia e pode ser representado pela curva (e) da Figura 4-1. O estado de equilíbrio é atingido mais rapidamente para velocidades de corte elevadas em que o deslocamento é menos afectado pela história do fluxo, permitindo, nestas condições, obter melhor reprodutibilidade na medição dos parâmetros reológicos¹⁵⁸.

Noutros sistemas pode observar-se um aumento da viscosidade aparente com o tempo de agitação. A curva de consistência (f) da Figura 4-1 representa um comportamento deste tipo. O efeito é oposto ao observado em sistemas tixotrópicos, pelo que recebe o nome de anti-tixotropia ou reopexia¹⁵⁹.

Alguns dos factores determinantes do tipo de comportamento reológico exibido pelas suspensões serão discutidos mais pormenorizadamente nas secções seguintes.

4.1. Efeito da concentração de sólidos

A viscosidade de um líquido Newtoniano com partículas em suspensão é superior à do líquido puro, em virtude da perturbação das linhas de deslocamento causadas pela presença das partículas³⁷. Para concentrações baixas, a relação entre a viscosidade da suspensão, η_s , e a do meio suspensor, η_0 , pela equação de *Einstein*¹⁶⁰

$$\eta_r = \eta_s / \eta_0 = (1 + k\phi) \quad (4.3)$$

onde η_r é a viscosidade relativa, ϕ , representa a fracção volumétrica das partículas e k é o coeficiente de *Einstein* de valor igual a 2.5 para partículas esféricas, ou superior para outras formas, especialmente as alongadas. No estabelecimento da equação (4.3) *Einstein* considerou a ausência de interações hidrodinâmicas. Quando a concentração de sólidos aumenta a viscosidade aumenta mais rapidamente do que o previsto por esta equação¹⁶¹⁻¹⁶³. Relações entre viscosidade e fracção volumétrica de sólidos foram estabelecidas, de forma mais ou menos empírica, por diversos autores referidos por *Ayral et al*¹⁶⁴ (referências 13-17), *Diz*³⁷ (referências 238-251), e *Tangsathikulchai et al*¹⁶⁵ (referências 1-7) para descrever a dissipação de energia associada com o deslocamento de sistemas não-Newtonianos de concentração mais elevada.

Partindo de considerações puramente geométricas, *Mooney*¹⁶⁶ derivou uma expressão aplicável a suspensões concentradas de partículas esféricas, na ausência de interações mútuas

$$\eta_r = \eta_s / \eta_0 = \exp[2.5\phi / (1 - K\phi)] \quad (4.4)$$

Na equação (4.4), K é um factor de aglomeração diferente de 1 escolhido de forma a que a viscosidade seja infinita quando a concentração de sólidos fôr tão elevada que provoque a obstrução mecânica do movimento do sistema, e representa o inverso da densidade relativa máxima, ϕ_m , a que o sistema pode empacotar. Segundo este autor, os dados experimentais são correctamente descritos com um valor de $K = 1.43$, ou seja, para $\phi_m = 0.7$. Esta equação foi usada para descrever a viscosidade de sistemas polidispersos em estudos referidos por Nagel et al¹⁶⁷. Estes autores procuraram testar a validade da equação usando suspensões aquosas de nitreto de silício. O acordo entre valores teóricos e experimentais foi razoável até fracções de sólidos, $\phi = 0.35$. Para concentrações de sólidos mais elevadas a viscosidade era consideravelmente subestimada devido à influência simultânea de outros factores como a distribuição granulométrica das partículas e a sua interacção mútua.

*Pivinskii*¹⁶⁸ descreveu a viscosidade de suspensões desfloculadas de quartzo através da expressão

$$\eta_r = \eta_s / \eta_0 = [1 + K\phi / (1 - \phi / \phi_c)]^2 \quad (4.5)$$

onde K é um factor relacionado com a estrutura e ϕ_c é o valor crítico da fracção volumétrica de sólidos em suspensão. Contudo, esta última grandeza não é convenientemente definida, sabendo-se, apenas, que depende da fracção de fase líquida cineticamente livre, isto é, não combinada com as partículas e, portanto, do grau de desfloculação do sistema¹⁶⁹.

*Goodwin*¹⁷⁰ refere que, quando a componente de interacção atractiva entre as partículas é anulada ou suplantada pelas forças de repulsão, a viscosidade da suspensão é bem descrita pela equação derivada por *Dougherty e Kriger*¹⁷¹

$$\eta_r = \eta_s / \eta_0 = (1 - \phi / \phi_m)^{-k\phi_m} \quad (4.6)$$

onde k , é o coeficiente de *Einstein*, igual a 2.5 para partículas esféricas, e ϕ_m o parâmetro já anteriormente definido. Recentemente, *Velamakanni et al*¹⁷² verificaram que a equação (4.6) dava uma boa descrição da viscosidade de suspensões bimodais de alumina com pH 4, até fracções volumétricas de sólidos tão elevados como 0.55.

A variação da viscosidade relativa de uma suspensão desfloculada com o aumento da concentração de sólidos é também acompanhado por uma alteração do comportamento reológico de Newtoniano para não-Newtoniano¹⁷⁰. As partículas, inicialmente individualizadas, tornam-se cada vez mais interactivas com a diminuição da distância de separação, conduzindo à fluidificação ou ao espessamento quando são deslocadas.

4.2. Efeito da granulometria e da distribuição granulométrica

O aumento da viscosidade relativa das suspensões com a redução do tamanho das partículas da fase dispersa é um facto bem conhecido da química coloidal¹⁷²⁻¹⁷⁴. *Manfredini et al*¹⁷³ estudaram a variação da viscosidade relativa de suspensões de argilas com o tempo de moagem. As curvas obtidas apresentaram uma subida

inicial acentuada, seguida de um abrandamento gradual e, por fim, uma tendência para valores constantes à medida que o tempo decorria. Esta evolução foi atribuída ao aumento da fracção de finos resultante, principalmente, da destruição de aglomerados, e ao conseqüente acréscimo da área de contacto entre o sólido e a água. *Diz e Ferreira*¹⁷⁴ observaram efeito idêntico durante a moagem de uma alumina. A viscosidade aparente aumentou de forma apreciável quando o tempo de moagem aumentou de 20 para 40 horas. *Velamakanni et al*¹⁷² compararam a viscosidade aparente de suspensões de aluminas de diâmetro esférico equivalente (d_{ee}), respectivamente, 0.3 e 1.3 μm . O efeito da diminuição da granulometria no aumento da viscosidade aparente foi particularmente evidente para frações volumétricas de sólidos relativamente elevadas. Este efeito é ainda mais notório a partir dos resultados de *Nienburg et al*¹⁷⁵. Usando aluminas de diâmetro esférico equivalente, 0.05, 0.1 e 0.6, estes autores obtiveram valores de viscosidade comparáveis para concentrações, em peso, de sólidos tão diferentes como 50, 70 e 80%, respectivamente.

Para tamanhos de partícula muito pequenos, a influência exercida pela granulometria na viscosidade relativa das suspensões não pode ser dissociada da composição e propriedades químicas intersuperficiais. As superfícies, em meio aquoso, adsorvem moléculas de água e outras espécies químicas presentes em solução¹⁷⁶. A espessura da camada adsorvida, δ , depende das propriedades da superfície da partícula, nomeadamente, do balanço entre as suas características hidrofóbicas-hidrofílicas. O valor finito de δ traduz-se num aumento do volume associado a cada partícula. Embora este efeito possa ser desprezável quando o raio, r , das partículas fôr grande, relativamente ao valor de δ , o mesmo não acontece se estas grandezas forem comparáveis, como se depreende da expressão¹⁷⁷

$$\phi_{\text{efec}} = \phi [1 + (\delta/r)]^3 \quad (4.7)$$

onde ϕ_{efec} representa a fracção efectiva de sólidos. Para uma dada concentração de sólidos, a viscosidade é tanto mais elevada quanto mais finas forem as partículas. *Higashitani et al*¹⁷⁷ referem que, suspensões dispersas, o efeito do maior volume aparente das partículas é mais pronunciado quando a concentração de sólidos é tal que a distância de separação, no equilíbrio, é da mesma ordem de grandeza do tamanho das partículas.

A viscosidade relativa de suspensões de um hidrosol de sílica ($d_{\text{ee}} \approx 17.5\text{nm}$) só foi descrita de modo adequado pela equação de *Mooney*¹⁶⁴ quando o parâmetro ϕ foi substituído por ϕ_{efec} . Para uma fracção de sólidos igual a 0.0818, o raio hidrodinâmico, calculado com base nos valores da viscosidade relativa, apresentou um máximo de 11-11.5nm, para valores de pH entre 9 e 10 correspondente a uma espessura da camada adsorvida de cerca de 2-2.5nm, o que concorda com valores referidos por *Iler*⁷⁸. A espessura da camada adsorvida diminuiu com a redução do valor de pH sendo inferior a 1nm para pH = 2, valor próximo do ponto isoeléctrico da sílica. *Higashitani et al*¹⁷⁷ admitem que os valores da espessura da camada adsorvida calculados representem a espessura total da dupla camada eléctrica. Parece, assim, poder concluir-se que o desenvolvimento de duplas camadas eléctricas espessas, desejável em muitos sistemas por conduzir a defloculação e, portanto, a valores de viscosidade menores, pode provocar o efeito oposto em suspensões de partículas muito finas.

*Higashitani et al*¹⁷⁷ referem ainda que: 1. a viscosidade mais elevada da camada adsorvida, relativamente ao líquido livre, reduz a velocidade de colisão das partículas; 2. valores elevados de espessura da camada adsorvida resultam em mínimos primários menos profundos na curva de interacção total. Estes mecanismos foram apontados como sendo responsáveis por uma redução drástica da velocidade de coagulação de partículas de sílica e de poliestireno, observada para diâmetros inferiores a 85nm.

De acordo com a equação (4.6), um aumento de ϕ_m resulta, para o mesmo valor de ϕ , num decréscimo da viscosidade relativa. Assim, com $\phi = 0.55$, a viscosidade seria reduzida para cerca de metade se ϕ_m variasse de 0.6 para 0.7. O aumento de ϕ_m pode ser conseguido por modificação da distribuição granulométrica. *Phelps et al*¹⁷⁸ referem que distribuições de tamanho alargadas produzem menores viscosidades. Mas o critério do melhor empacotamento das partículas parece ser o mais adequado. Com efeito, a minimização do volume de poros intersticiais requer menor quantidade de líquido para fazer fluir o sistema e permite aumentar a concentração de sólidos sem variação, ou mesmo com redução, da viscosidade¹⁷⁹. Por outro lado, a introdução de partículas de menor dimensão nos espaços intersticiais de uma matriz monodispersa, liberta a água ali contida, a qual contribui para a lubrificação do sistema diminuindo, portanto, a viscosidade, para uma dada concentração de sólidos. É de esperar que o efeito da minimização dos espaços intersticiais se faça sentir, sobretudo, quando a concentração de sólidos fôr relativamente elevada, (situação em que as partículas se mantêm muito próximas e o líquido, necessário ao seu deslizamento, escasseia) e seja imperceptível para valores reduzidos da fracção de sólidos. De facto, *Eveson*¹⁸⁰ concluiu que a redução na viscosidade relativa só se torna significativa a partir de fracções volumétricas de sólidos iguais ou superiores a 0.175. *Velamakanni et al*¹⁷² usaram a equação (4.6) para estimar a viscosidade de suspensões bimodais de aluminas (de 0.3 e 1.3 μm) em função da percentagem de finos na mistura. As curvas obtidas só prevêm decréscimos de viscosidade para fracções de sólidos superiores a 0.40.

Numa mistura binária, a densidade máxima de empacotamento depende da razão de tamanhos, R_{cf} , entre grossos e finos. De acordo com o modelo de *Furnas*¹⁸¹, as partículas finas devem ser suficientemente pequenas para poderem ocupar os espaços intersticiais que resultariam do empacotamento das grossas. Para o caso de partículas esféricas, esta condição é satisfeita quando o diâmetro das esferas de menor tamanho fôr igual ao diâmetro dos poros triangulares formados por cada três esferas de maior

tamanho, densamente empacotadas, a que corresponde um o valor teórico da razão de tamanhos, $R_{cf} = 6.46$. Contudo, *McGeary*¹⁸² mostrou que, experimentalmente, esse valor se situa à volta de 10.

*Sweeney e Geckler*¹⁸³ usaram esferas de vidro suspensas em soluções de glicerol e de brometo de zinco para estudar o efeito da razão entre os diâmetros que variou desde 20.8 a 1. Da concentração total de sólidos ($\phi = 0.55$), 25% eram ocupados pela fracção fina. A viscosidade decresceu por um factor de 4.3 quando o limite superior da razão de tamanhos foi usado. *Aksay*¹⁸⁴ concluiu que o preenchimento dos espaços intersticiais era um meio efectivo para fluidificar suspensões de alumina desfloculadas com ácido polimetacrílico. Para a mesma concentração de sólidos, a viscosidade decresceu em cerca de uma ordem de grandeza pela adição de partículas menores a uma matriz quase monodispersa ($R_{cf} = 0.8/0.18$).

A maior parte das relações entre viscosidade e concentração de sólidos, encontradas na literatura, foram estabelecidas para sistemas monodispersos. A extensão da sua aplicabilidade a sistemas polidispersos é, geralmente, feita através de parâmetros ajustáveis. Partindo da equação de *Einstein*, (4.3), *Roscoe*¹⁸⁵ derivou a expressão

$$\eta_r = \eta_s / \eta_0 = (1 - \phi)^{-2.5} \quad (4.8)$$

para descrever o valor mínimo da viscosidade, a cada concentração de sólidos, em sistemas polidispersos. *Farris*¹⁸⁶ chegou a uma expressão idêntica para suspensões bimodais, válida quando a razão de tamanhos tende para infinito ($R_{cf} \rightarrow \infty$). As duas expressões diferem unicamente no valor do expoente. *Farris* representou-o por K e refere que um valor próximo de 3 dá uma boa descrição dos dados experimentais. Na teoria de *Farris*, a mistura de partículas finas com o líquido suspensor é tratada como um

fluido homogéneo. A viscosidade da mistura líquido mais finos, η_1 , é calculada a partir da viscosidade do líquido, η_0 , e de uma função da fracção volumétrica de finos, ϕ_1 , que pode determinar-se experimentalmente ou por modelação teórica. O cálculo da viscosidade de uma suspensão bimodal, η_2 , é feito seguindo a mesma metodologia, assumindo que η_1 é agora a viscosidade do fluido (constituído pela mistura - líquido mais finos) onde a fracção volumétrica de grossos, ϕ_2 , se encontra suspensa.

Cheng et al¹⁷⁹ generalizaram a teoria de Farris para suspensões trimodais, usando três fracções granulométricas de um vidro moído (d_{ee}: 0.05, 1.7, e 25.5 μ m). A fracção total de sólidos variou entre 0.17 e 0.76. Os resultados experimentais foram usados para determinar as funções de viscosidade de suspensões mono-, bi-, e trimodais, as quais eram melhor descritas, respectivamente, pelas equações de Cheng¹⁸⁷, Mooney¹⁶⁶, e Krieger-Dougherty¹⁷¹, sendo a primeira destas equações representada por

$$\eta_r = \eta_s / \eta_0 = (1 + A\phi + B\phi^2) / [1 - (\phi / \phi_m)^{1/3}] \quad (4.9)$$

Aquelas funções foram usadas para calcular a viscosidade de suspensões bi- e trimodais e para prever as composições de viscosidade mais baixa, para cada concentração de sólidos. As previsões apontam para a existência de mínimos de viscosidade nas misturas binárias mas só a partir de concentrações relativamente elevadas ($\phi \approx 0.5$). Para teores de sólidos mais baixos, o mínimo é atingido pelo componente de maior granulometria. Nos sistemas constituídos por três componentes, os mínimos só aparecem no interior dos diagramas ternários para fracções volumétricas de sólidos superiores a 0.6. Estes resultados foram atribuídos ao facto de as fracções granulométricas usadas não serem monodispersas. Mas a dispersão dos dados experimentais de

viscosidade, relacionada com o sistema de medida, e, ou resultante das interações complexas entre as partículas, (que aumenta com a concentração de sólidos¹⁸⁸), e o facto de os valores da razão de tamanhos entre fracções granulométricas consecutivas serem inferiores ao postulado na teoria de *Farris*, também devem ser considerados.

*Toda et al*¹⁸⁹ estudaram a influência da distribuição granulométrica de pós de carvão na viscosidade das suas suspensões aquosas, e no grau de empacotamento em seco obtido por meio de batimentos. O carvão moído foi dividido em várias fracções granulométricas, as quais foram usadas individualmente e em misturas de dois e de três componentes. A fracção mais fina, considerada a fracção de finos, ($d_{50} < 37\mu\text{m}$), foi a que apresentou melhores características de empacotamento, e esteve presente em todas as misturas. A porosidade das misturas binárias foi sempre inferior à dos componentes individuais apresentando mínimos de porosidade quando a proporção das fracções mais grossas era cerca de 60%, e diminuía com o aumento dos valores da razão de tamanhos, de acordo com o modelo de *Furnas*¹⁸¹. As curvas de porosidade das misturas ternárias apresentaram um comportamento idêntico, mas os mínimos ocorreram para percentagens de grossos (considerados como a mistura de médios e grossos) entre 60 e 70%. Estes autores estabeleceram uma relação directa entre a viscosidade das suspensões, com 55 e 60% em peso de sólidos, e um parâmetro relacionado com o volume de espaços intersticiais no leito de pós e em suspensão.

4.3. Efeito das forças intersuperficiais

A existência de forças entre as partículas de uma suspensão e a sua tendência para a agregação originam um desvio acentuado do comportamento Newtoniano, mesmo quando a concentração de sólidos é baixa¹⁹⁰.

A relação entre as forças interpartículas e a estrutura e viscosidade das suspensões de uma alumina foi recentemente posta em evidência por Velamakanni et al¹⁹¹. Os seus resultados, representados na Figura 4-2, foram obtidos a partir de suspensões com pH 9, floculadas, e com pH 4, desfloculadas, e coaguladas com cloreto de amônio ($\phi = 0.2$).

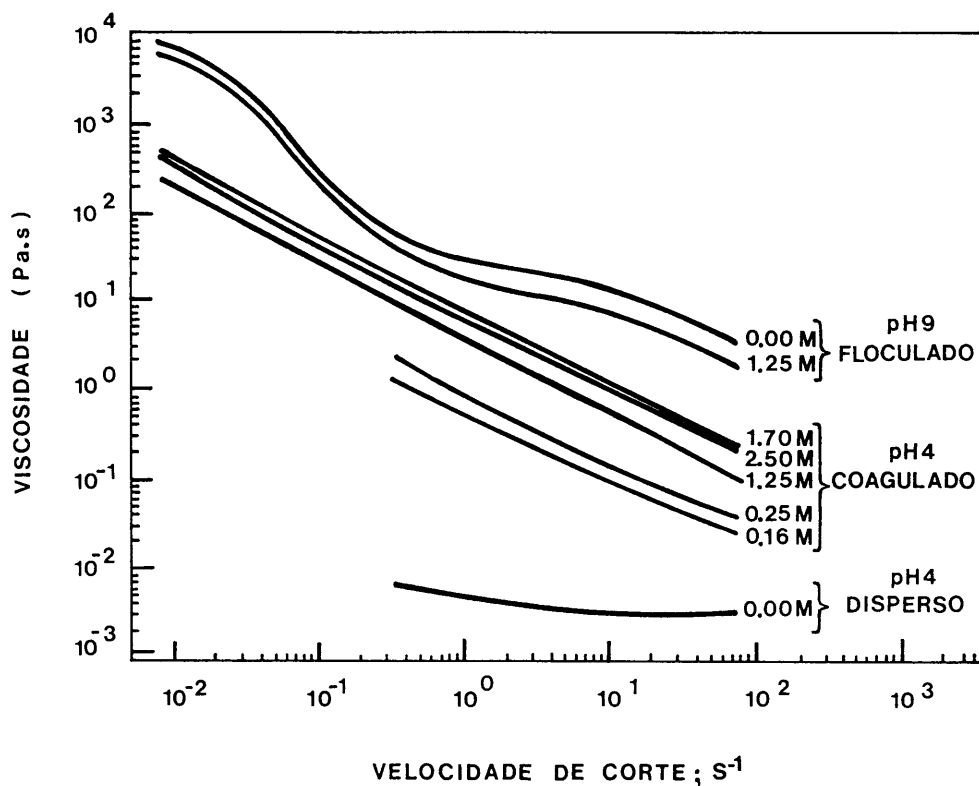


Figura 4-2. Viscosidade vs. velocidade de corte de sistemas dispersos e coagulados, a pH 4, e floculados, a pH 9, contendo 20% em volume de alumina na presença de diversas concentrações de NH₄Cl indicadas¹⁹¹.

A viscosidade da suspensão desfloculada, sendo a mais baixa, é também a menos sensível ao aumento da velocidade de corte. Contrariamente, a suspensão floculada é, de todas, a que apresenta a viscosidade mais elevada. Este sistema apresenta fluidificação por deslocamento, consistente com o aumento de energia requerida para destruir a sua forte estrutura. A

viscosidade da suspensão coagulada exibe a mesma dependência da velocidade de corte que o sistema floculado, mas apresenta valores são consistentemente inferiores. Esta diferença significa que a destruição dos agregados formados por partículas coaguladas requer menos energia do que no caso do sistema floculado. A energia necessária para o efeito aumenta com a concentração de cloreto de amônio e atinge valores constantes a partir de 1.4 mol dm^{-3} . Estes resultados sugerem¹⁹²:

1. a existência de estruturas do mesmo tipo em ambos os sistemas, apesar de, no caso das partículas coaguladas, os potenciais atractivos de que resultam serem inferiores, e dependentes da força iónica do meio;

2. a concentração de sal controla a profundidade do mínimo primário da curva de interacção total através do desenvolvimento de forças de hidratação repulsivas.

As causas que determinam o comportamento reológico de suspensões floculadas têm sido objecto de estudo de diversos autores revistos por *Diz*³⁷ (referências 261 a 278). Partindo de pressupostos nem sempre coincidentes, todos admitem, no entanto, que o fenómeno da pseudoplasticidade se relaciona com a cinética de formação e de destruição da estrutura existente em suspensão¹⁹³; com o número de ligações interpartículas e com a energia média necessária para as separar¹⁹⁴. A teoria mais aceite é a do modelo de floco elástico proposta por *Firth* e *Hunter*¹⁹⁵⁻¹⁹⁷. Segundo estes autores, a unidade básica de fluxo, para velocidades de deslocamento elevadas é um floco constituído por partículas cuja distância pode ser modificada de uma forma elástica pela aplicação de uma força. Os flocos existentes a velocidades de corte reduzidas vão-se separando em agregados de menores dimensões à medida que a velocidade de corte aumenta. O valor das forças de separação depende da aceleração radial, da massa do agregado e do campo de tensões aplicado. A separação ocorrerá quando quando o valor das forças de separação for superior ao valor das forças de atracção que mantinham os agregados ou partículas unidos, como se representa esquematicamente na Figura 4-3.

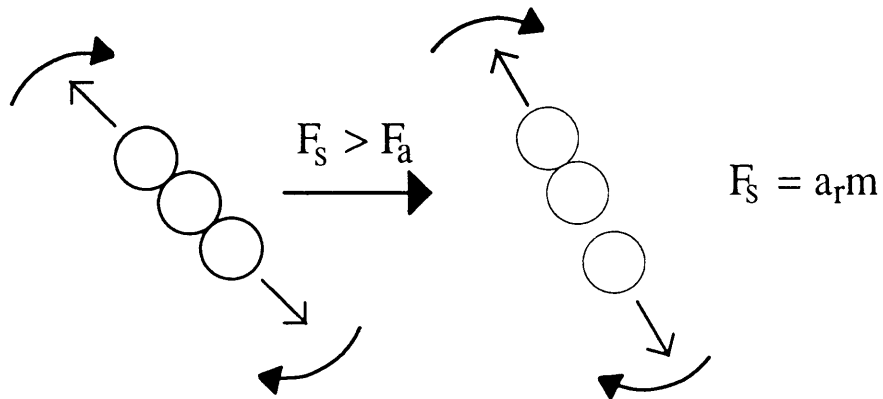


Figura 4-3. Representação esquemática da separação de agregados com o aumento da velocidade de corte.

Nas suspensões floculadas, a força atractiva entre as partículas deverá igualar a força de *van der Waals*, enquanto nas suspensões coaguladas, o seu valor resultará da soma das forças de *van der Waals*, de hidratação, e de alguma repulsão electrostática residual dependente da força iónica. Conforme verificado experimentalmente¹⁹¹, a estrutura das suspensões coaguladas deverá ser mais fácil de destruir.

A partir do estudo suspensões relativamente diluídas, ($\phi < 0.2$), *Firth* e *Hunter*¹⁹⁷ consideraram três parâmetros fundamentais para a descrição do deslocamento das suspensões: a tensão de *Bingham*, τ_B , a viscosidade plástica, η_p , e a velocidade crítica de deslocamento, D_0 , definida como a velocidade a partir da qual a curva de consistência se torna linear. Estes parâmetros dependem do raio das partículas, da fracção de sólidos, e da energia de interacção entre as partículas. A relação entre a fracção volumétrica de flocos, ϕ_F , e das partículas, ϕ ,

representada por C_{FP} , foi introduzida como um novo parâmetro para caracterizar a suspensão, e expressa por

$$\phi_F = C_{FP}\phi \quad (4.10).$$

De acordo com o modelo apresentado, ter-se-ia que:

1. C_{FP} , τ_B e D_0 são proporcionais à força de interacção entre as partículas em suspensão;
2. C_{FP} , e τ_B aumentam com a diminuição do raio das partículas;
3. τ_B é proporcional ao quadrado da fracção volumétrica da fase suspensa;
4. o tamanho de floco depende da velocidade de deslocamento mas não das forças de interacção entre as partículas; e
5. a viscosidade plástica de uma suspensão floculada pode ser descrita pela equação de *Einstein* utilizando ϕ_F em vez de ϕ ¹⁹⁶.

Com base no modelo de floco elástico de *Firth e Hunter*¹⁹⁷, τ_B pode ser representada pela expressão

$$\tau_B = K\eta_s C_{FP}\phi^2 \quad (4.11)$$

onde K é uma constante relacionada com a energia de interacção entre as partículas¹⁹⁴ e os restantes símbolos representam grandezas anteriormente definidas.

Contudo, com o aumento da fracção de sólidos até valores que excedam os limites de aplicabilidade da equação de *Einstein*, é de esperar que o comportamento pseudoplástico não possa ser descrito pela versão do modelo de floco elástico de *Firth* e *Hunter*. De facto, *Nagel et al*¹⁶⁷ verificaram que nem mesmo a equação (4.4), derivada por *Mooney*¹⁶⁶, para suspensões medianamente concentradas, era capaz de descrever o deslocamento de suspensões de nitreto de silício para fracções volumétricas de sólidos superiores a 0.35. *Nagel et al*¹⁶⁷ consideraram que a estrutura dos flocos deveria depender da fracção volumétrica de sólidos. Por isso, modificaram o modelo de floco elástico de *Firth* e *Hunter* de modo a torná-lo extensivo a concentrações de sólidos mais elevadas. Estabelecendo uma analogia entre as interacções entre as partículas em suspensão e a termodinâmica de soluções regulares, chegaram a uma nova forma para a equação (4.10), traduzida pela expressão

$$\phi_F = \phi C_{FP}^0 (1 - \phi / \phi_m)^2 \quad (4.12)$$

onde C_{FP}^0 é o valor inicial da razão entre as fracções volumétricas de flocos e de partículas, independente da concentração total de sólidos, e que corresponde a C_{FP} no modelo de floco elástico¹⁹⁸.

Os resultados de viscosidade relativa de suspensões aquosas de nitreto de silício com fracções volumétricas de sólidos que variaram entre 0.2 e 0.475 puderam ser bem descritos pela equação de *Mooney* quando ϕ foi substituído por ϕ_F , calculado pela equação (4.12), para um valor $C_{FP}^0 = 2$. Assim, na versão do modelo de floco elástico de *Nagel et al*¹⁶⁷, o deslocamento das suspensões é determinado apenas por dois parâmetros, C_{FP}^0 e ϕ_m . O primeiro

está relacionado com as forças entre as partículas e tem uma influência relativa elevada para concentrações de sólidos baixas. O segundo depende das interacções hidrodinâmicas e é o factor dominante em suspensões concentradas.

4.4. Efeito dos desfloculantes

Os desfloculantes são substâncias usadas para aumentar a fluidez das suspensões através do desenvolvimento de forças repulsivas entre as partículas, e evitar a sua reaglomeração. Os mecanismos de estabilização que promovem foram discutidos na secção 3.3. De forma resumida, pode dizer-se que estas substâncias actuam, principalmente, por elevação do potencial electrostático repulsivo entre as partículas e, ou através da criação de uma barreira de natureza estérea entre elas. Permitem o uso de suspensões mais concentradas, sem que isso se traduza em aumentos de viscosidade. A água oclusa no interior dos aglomerados liberta-se à medida que estes se vão desintegrando por acção do desfloculante, e contribui para a fluidez do sistema. A quantidade de água livre será máxima na ausência de flocos, quando as partículas estiverem individualizadas.

A adição de um desfloculante a uma suspensão de partículas que se atraem, modifica e inverte a natureza das forças de interacção e provoca uma redução progressiva, do estado de agregação das partículas. A viscosidade aparente diminui até atingir um valor mínimo, correspondente ao grau de desfloculação máximo permitido por esse desfloculante. Adições posteriores conduzem, em muitos casos, a um novo aumento da viscosidade aparente da suspensão, a qual se deve a refloculação provocada pelo aumento da força iónica do meio suspensor, ou a interacções entre cadeias poliméricas adsorvidas e em solução.

A eficácia de um desfloculante tem sido objecto de estudo por parte de numerosos investigadores^{27,30,158,174,199-207} e depende, em cada caso concreto, da sua interacção específica com as fases sólida e líquida em presença.

Moore¹⁵⁸ observou o efeito da adição de carbonato e silicato de sódio e de calgon no deslocamento de suspensões argilosas. A evolução das curvas de consistência e dos valores de viscosidade aparente e tensão de *Bingham* dependeram muito da concentração e do tipo de desfloculante usados. Diz e Rand¹⁹⁹ concluíram que a desfloculação da caulinite pelos sais de metasilicato, pirofosfato e poliacrilato de sódio se deve à adsorção dos seus poli-aniões à superfície das partículas, de que resultou um deslocamento, para valores de pH mais baixos, do ponto isoeléctrico dos bordos e uma diminuição da energia total de interacção no ponto isoeléctrico. A extensão destes efeitos mostrou-se dependente da concentração de desfloculante. A melhor eficácia do poliacrilato foi atribuída a um efeito estéreo, ausente nos outros reagentes.

Chou e Senna²⁰⁰ usaram o pirofosfato de sódio para dispersar suspensões de alumina e verificaram que a sua adição crescente causava uma diminuição do tamanho e da fracção efectiva dos flocos, até atingirem valores mínimos que se mantinham com adições posteriores. Faison e Haber²⁰¹ estudaram o efeito do comprimento de cadeia de vários polifosfatos de sódio na diminuição da viscosidade de suspensões de alumina. Concluíram que os de cadeia mais longa eram os mais efectivos, facto que foi atribuído a uma contribuição estérea. A sua degradação com o tempo foi apontada como a única desvantagem relativamente aos de cadeia curta. Chou e Lee²⁰² usaram pirofosfato de sódio e citrato de hidrogenodiamónio para desflocular suspensões de alumina e concluíram por uma relação directa entre os valores dos volumes de sedimento e os valores dos parâmetros reológicos.

Numa série de trabalhos, Rao²⁰³⁻²⁰⁵ estudou o efeito da adição de agentes tensoactivos catiónicos - polioxialquilenaminas - na

reologia se suspensões de alumina, titânia e suas misturas. As primeiras adições de tensoactivo eram acompanhadas de um aumento da viscosidade aparente a qual, depois de atingir um máximo, diminuía com adições posteriores. O comportamento inicial foi atribuído à redução da carga superficial negativa, e à inversão do seu sinal, e a acção dispersante que se seguiu, a efeitos electrostéricos. *Person et al*²⁷ chegaram a conclusão idêntica para o caso de suspensões aquosas de carboneto de silício estabilizadas com polietilaminas.

A influência da massa molecular relativa dos ácidos poliacrílico e polimetacrílico na reologia de suspensões concentradas de alumina foi estudada por *Cesarano III e Aksay*²⁰⁶. Estes autores concluíram que a estabilização requeria a presença de uma quantidade crítica de polielectrólito, correspondente ao limite de saturação da superfície na sua adsorção, a qual aumentava com a massa molecular relativa. A gama de concentrações de polielectrólito em que a viscosidade apresenta valores mínimos constantes estreita-se, com o aumento da massa molecular relativa. Adições posteriores originavam suspensões mais viscosas, e o efeito era drástico no caso do polielectrólito de maior massa molecular relativa ($M = 50\ 000$), e foi atribuído ao aumento da viscosidade da solução e a floculação por depleção.

Procurando maximizar a concentração de suspensões de alumina, *Okamoto et al*²⁰⁷ estudaram o efeito da massa molecular relativa de poliacrilatos de amónio no comportamento reológico e no limite líquido de Atterberg. As massas moleculares relativas variaram entre 2 500 e 45 000. O reagente de cadeia menor foi o mais eficaz na diminuição de viscosidade aparente, tensão de *Bingham* e limite de liquidez, permitindo obter suspensões fluídas com 85% em peso de alumina.

O grau de estabilização de suspensões aquosas de carboneto de silício pelo ácido poliacrílico foi superior ao obtido com a etanolamina³⁰, no que difere dos resultados observados no sistema alumina-silicato de zircónia em que, de um conjunto de desfloculantes, a etanolamina mostrou ser o mais eficaz¹⁷⁴.

5. ENCHIMENTO POR BARBOTINA

5.1. Enchimento à pressão atmosférica

O enchimento por barbotina consiste no enchimento de um molde, geralmente de gesso, com uma suspensão. O líquido suspensor é absorvido pelo molde e origina a deposição, à superfície deste, de uma camada com uma concentração de sólidos mais elevada, designada por bolo, ou parede, cuja espessura aumenta durante o tempo em que o processo decorre.

A velocidade de transfência da água da suspensão para o molde é directamente proporcional às forças que a promovem e inversamente proporcional à resistência que a camada depositada e o próprio molde oferecem à sua passagem. Na ausência de forças exteriores é a sucção capilar do molde que constitui a força motriz do processo. A depressão criada por esta sucção, ΔP , pode variar entre 0.1 e 0.2 MPa (1 a 2 Atmosferas)²⁰⁸, e é função do raio dos capilares, r , e da tensão superficial do líquido, γ . Estas grandezas encontram-se relacionadas através da equação de Laplace¹⁶⁸

$$\Delta P = - 2\gamma/r \quad (5.1)$$

A resistência oferecida à passagem da água depende da espessura e da permeabilidade dos meios a percorrer. A permeabilidade do molde, K_m , também está relacionada com o tamanho dos poros, $K_m \propto r^2$. Um estreitamento dos capilares diminui a permeabilidade do molde e aumenta a sua resistência à passagem da água. Por outro lado, de acordo com a equação (5.1),

os capilares mais finos têm maior poder de sucção. A variação da sua secção tem, assim, dois efeitos opostos e pode retardar ou acelerar o processo, dependendo da contribuição relativa do molde para a resistência total. Um aumento da espessura ou do grau de consolidação da parede formada resultam num acréscimo da resistência que oferece e numa redução da sua permeabilidade, K_p , e, portanto, num abrandamento do processo.

A cinética do enchimento por barbotina, e os factores de que depende, foram estudados por diversos autores²⁰⁹. As suas conclusões apontam para a aplicabilidade de equações há muito estabelecidas para descrever o fluxo de um líquido através de um meio poroso. Estas equações envolvem uma relação parabólica entre o volume de água, V , que passa da suspensão para o molde, por unidade de área, e o tempo, t , em que o processo decorre²¹⁰, e que na sua forma mais simplificada pode representar-se por

$$v = m\sqrt{t} \quad (5.2)$$

No caso de um molde plano, e considerando que a deposição do material sólido à superfície é uniforme, o volume de água absorvido pelo molde é directamente proporcional à espessura, L , da camada depositada, o que permite reescrever a equação (5.2) sob a forma

$$L = k\sqrt{t} \quad (5.3)$$

Estas relações foram confirmadas em muitos trabalhos realizados neste campo, recentemente revistos por Diz³⁷. Os seus

resultados permitem concluir que as constantes de proporcionalidade m e k , estão relacionadas com a fracção de sólidos, ϕ , a permeabilidade da parede formada K_p , a sucção capilar do molde ΔP , e a viscosidade da água η . Diz^{37,211} representou-a através de uma expressão do tipo

$$m = \{2k\Delta P/\eta[R_m(1-\phi)\phi_p + R_p\phi(1-\phi_p)]\}^{1/2} \quad (5.4)$$

válida para moldes planos, onde ϕ_p , é a fracção de sólidos da parede formada, e R_m e R_p , respectivamente, as resistências (m^{-2}) oferecidas pelo molde e parede formada. R_m depende da geometria e raio dos capilares do molde e da sua permeabilidade. Deve ser constante para cada tipo de molde; R_p relaciona-se com o estado de agregação das partículas em suspensão, o qual determina a estrutura porosa e a permeabilidade da parede formada. Os resultados de enchimento obtidos por Diz^{37,211} mostraram que, para cada barbotina, existe uma relação água/gesso óptima que produz a máxima taxa de formação de parede.

Aksay e Schilling²⁰⁸ desenvolveram uma expressão idêntica à representada pela equação (5.4), aplicável a bolos planos e incompressíveis, tendo concluído que as quedas de pressão ao longo da parede, ΔP_p , e do molde, ΔP_m , se mantêm constantes durante todo o tempo em que o processo decorre, sendo a sua soma igual a ΔP . Os valores de ΔP_p e ΔP_m estabelecem-se logo que o processo se inicia com a absorção da água pelo molde, e mantêm-se a partir daí, uma vez que o avanço da frente húmida nos capilares do molde é directamente proporcional ao aumento da espessura da parede em formação. Esta situação é bem diferente da que ocorre na filtração onde o comprimento constante dos capilares faz com que a fracção da pressão absorvida pelo meio filtrante diminua ao longo do processo. Mais tarde, Tiller e Tsai²¹² fizeram a

extensão do modelo a bolos incompressíveis e concluíram que a constância das quedas no interior do bolo e do molde se mantinham, na condição de as partículas finas não migrarem para o interior dos poros do molde. A sua repartição por aqueles meios depende das propriedades do molde e do bolo formado, sendo estas últimas determinadas pelas propriedades da suspensão³⁷. Na prática, importa maximizar a componente ΔP_p à custa de ΔP_m como condição para obter as taxas de deposição mais elevadas. Para uma dada barbotina, o modelo de *Tiller* e *Tsai*²¹² prevê máximos de queda de pressão ao longo do bolo que correspondem a valores óptimos para os tamanhos de poro do molde. O critério para a velocidade máxima de deposição de uma dada suspensão num molde plano é dada pela igualdade²¹³

$$K_m/K_p = (\phi_p - \phi) / \phi \epsilon_m \quad (5.5)$$

onde ϵ_m é a fracção de porosidade do molde. As outras grandezas já foram anteriormente definidas.

Adcock e *McDowall*²⁵⁹ concluíram que o valor da resistência oferecida pelo molde, à passagem do líquido, era muito baixo, comparado com o da parede formada, e que podia desprezar-se. Com base nesse pressuposto, derivaram uma expressão para descrever a cinética do processo de enchimento a qual, depois de simplificada, pode representar-se por

$$L^2/t = 2K_p \Delta P \phi / \eta (\phi_p - \phi) \quad (5.6).$$

Os símbolos representam grandezas definidas anteriormente.

A relação entre a permeabilidade e a porosidade da parede, ϵ , e a área por unidade de volume do pó, S_v (m^2/m^3), foi expressa por

$$K_p = \epsilon^3 / CS_v^2 (1-\epsilon)^2 \quad (5.7)$$

onde C é a constante de Kozeny relacionada com a forma das partículas e com a tortuosidade dos poros e assume, geralmente, o valor $5^{209,259}$. A equação (5.7) realça o efeito da granulometria (que será discutido na secção 5.1.2.) e mostra como a permeabilidade da parede é muito sensível a pequenas variações de da sua fracção de poros.

A experiência mostra que a taxa de formação de parede é mais elevada numa superfície côncava do que numa superfície plana, e que esta última, por sua vez, é superior à verificada numa superfície convexa. Quando a geometria do molde não é plana, a razão K_m/K_p não se mantém constante, pelo que o critério estabelecido pela equação (5.5) para maximizar a taxa de deposição só é válido para depósitos finos. *Tiller* e *Hsyung*²¹³ desenvolveram um modelo que permite:

1. calcular a variação das quedas de pressão ao longo do molde e da parede em moldes de geometria cilíndrica, côncavos ou convexos, em função do seu raio;
2. calcular o tempo necessário à formação de uma dada espessura; e
3. definir critérios para a taxa de deposição máxima.

As expressões são, contudo, bem mais complexas do que no caso da geometria plana.

A força motriz do processo por unidade de altura do molde cilíndrico, F_m , é dada pelo produto da sucção capilar pela circunferência de raio R_h

$$F_m = \Delta P \times 2\pi R_h \quad (5.8)$$

onde R_h é o raio da frente húmida nos capilares do molde. O seu valor aumenta no caso de um depósito interior e diminui no caso contrário. Por outro lado, o volume de depósito por unidade de espessura apresenta uma evolução contrária, sendo menor nas superfícies côncavas do que nas convexas. A conjugação destes dois efeitos explica porque a espessura de uma parede cilíndrica cresce mais rapidamente quando depositada sobre numa superfície côncava do que no caso de ser depositada sobre uma superfície convexa.

A possibilidade de usar moldes de formas complexas é uma das vantagens do enchimento por barbotina, relativamente a outros processos de conformação, como se refere na secção 1.1. Este reconhecimento levou *Kostic et al*²¹⁴, a desenvolver um modelo matemático para descrever a cinética do enchimento, independentemente da geometria do molde. Este modelo foi estabelecido com base em balanços de massa das fases sólida e líquida e na equação de filtração de *Kozeny-Carman*²¹². Introduziram um novo parâmetro a que chamaram coeficiente do enchimento por barbotina, para indicar a progressão do processo.

Tiller e os seus colaboradores^{212,215} verificaram que as partículas finas da suspensão podiam, em certos casos, ser transportadas através da parede formada. No caso de o seu tamanho ser superior ao diâmetro dos capilares do molde, elas começam por ser depositadas sobre a superfície deste e vão preenchendo os espaços existentes entre as partículas maiores, originando variações de densidade ao longo da espessura da parede. Este "efeito de obstrução" do bolo pelas partículas finas foi mais tarde confirmado por *Hampton* e pelos seus colaboradores^{216,217}. Estes autores procuraram dar uma descrição matemática deste

fenómeno. Consideraram a fase sólida constituída por uma mistura binária de esferas pequenas e grandes. O bolo formado foi dividido em duas regiões distintas: a região I, junto da parede do molde, contendo uma elevada concentração de partículas finas e fazendo fronteira com a região II, na qual a proporção entre partículas grossas e finas seria igual à existente na suspensão inicial. Trata-se de uma aproximação, embora isso não seja referido de forma explícita pelos autores. Contudo, esta aproximação só poderia fazer-se no caso de o volume inicial de barbotina ser consideravelmente superior ao volume consumido na formação da parede. O modelo não funciona quando toda a barbotina fôr usada na formação da parede, como no caso do enchimento sólido.

Os factores que afectam a reologia das suspensões são os mesmos que determinam a cinética do enchimento e as propriedades dos corpos conformados, nomeadamente, a concentração de sólidos, o tamanho e a distribuição de tamanhos das partículas, e o grau de estabilização das suspensões. A sua influência traduz-se, sobretudo, através dos valores da fracção de poros e da sua distribuição por tamanhos nos corpos conformados. Estes, por sua vez, determinam a densidade relativa e a permeabilidade da parede em formação, que constituem os principais parâmetros controladores da taxa de deposição.

5.1.1. Efeito da concentração de sólidos em suspensão

O efeito da concentração de sólidos na sua taxa de deposição à superfície do molde aparece evidente a partir da proporcionalidade entre os valores da espessura da parede e do volume de líquido que passa da suspensão para o molde. O volume de água absorvido pelo molde necessário para a formar uma dada espessura

de parede é maior no caso de uma suspensão diluída. A frente húmida desloca-se mais para o interior do molde, aumentando o comprimento dos capilares e, portanto, a resistência que os mesmos oferecem à sua passagem. O processo torna-se, por isso, mais lento. O molde fica saturado mais rapidamente, e a sua vida útil é encurtada. O maior gradiente de humidade entre o bolo formado e a suspensão, por um lado, e o contacto com um molde mais humedecido, por outro, resultam, necessariamente, em corpos com uma concentração de fase líquida mais elevada e, portanto, com uma densidade relativa mais baixa. Por outro lado, a viscosidade mais baixa das suspensões diluídas favorece a segregação de partículas por tamanhos e, ou, por densidades, no caso de sistemas multicomponentes. *Sacks e Scheiffle*²¹⁸ verificaram reduções de 5% no volume de poros, e de 40nm no seu diâmetro médio, em corpos de silício, quando a fracção volumétrica de sólidos variou de 0.3 para 0.56.

Os inconvenientes acima referidos apontam para as vantagens que podem resultar do uso de suspensões mais concentradas. A taxa de deposição aumenta sempre com o aumento da fracção de sólidos²¹⁹⁻²². O mesmo não poderá afirmar-se quanto à evolução dos valores da densidade relativa. *Makarenkova*²²⁰, *Taguchi et al*²²¹ e *Chow e Lee*²⁰² verificaram experimentalmente relações lineares entre os aumentos dos valores da densidade relativa e da concentração de sólidos em suspensão, enquanto *Vol'fson et al*²²², *Verba e Degtyareva*¹⁶¹, e *Rizzo et al*³⁰ não encontraram qualquer relação entre a densidade das suspensões e a dos corpos conformados. Por outro lado, *Pivinskii e Bevz*¹⁶⁹ e *Rutman et al*²²³ observaram que o aumento do teor de sólidos resultava num acréscimo inicial da densidade relativa atingindo uma zona de valores máximos e, diminuindo, depois, com incrementos posteriores daquela variável. Esta evolução foi atribuída ao aumento da viscosidade das suspensões que dificultava a libertação das bolhas de ar introduzidas durante a sua preparação. *Bellosi et al*²²⁴ mostraram que a um decréscimo da constante, m , na equação (5.2), por aumento do teor de sólidos, correspondia, geralmente, um grau de empacotamento superior na parede formada.

5.1.2. Efeito da granulometria e da distribuição granulométrica

A forma, o tamanho e a distribuição de tamanhos das partículas são alguns dos factores mais importantes na determinação dos valores da densidade relativa dos corpos em verde e, portanto, da porosidade e da permeabilidade da parede formada.

Na ausência de forças superficiais, o grau de empacotamento de partículas esféricas monodispersas é independente do seu tamanho, dependendo, apenas, do tipo de empacotamento e da sua periodicidade. Partindo de considerações geométricas pode mostrar-se que aos quatro tipos de empacotamentos regulares, cúbico simples, ortorrômbico, tetragonal e romboédrico, correspondem, respectivamente¹⁸², densidades relativas de 0.5336, 0.6064, 0.6981, e 0.7405. O cúbico simples é instável e não ocorre experimentalmente. Os outros podem ocorrer mas a sua periodicidade é, geralmente, limitada originando, por isso, empacotamentos desordenados, cuja densidade relativa pode variar entre 0.6 e 0.64, dependendo de serem soltos ou obtidos por meio de batimentos²²⁵. *McGeary*¹⁸² estudou o empacotamento de esferas metálicas, assistido por vibração, e encontrou um valor médio de 0.625 em sistemas monodispersos.

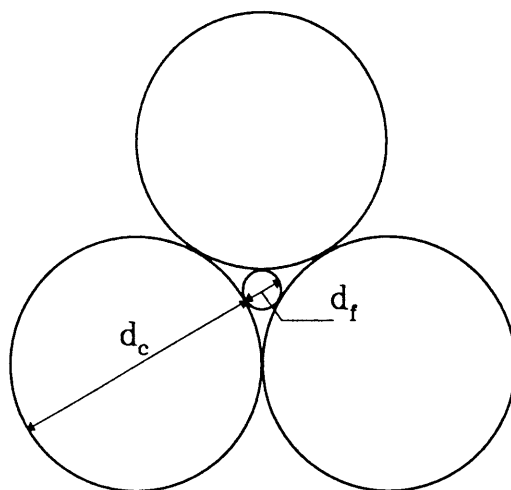
Nos sistemas reais, a esfericidade e a uniformidade de formas e tamanhos são pouco frequentes. O grau de empacotamento que permitem obter é difícil de prever por depender de um número elevado de parâmetros, nem sempre fáceis de medir, ou mesmo, de definir²²⁶. Os resultados referidos na literatura são, por isso, muito diversos.

*Frassek et al*²²⁷ verificaram que, em cerâmicos à base de nitreto de silício, a densidade máxima das suspensões e dos corpos conformados eram favorecidas por distribuições de tamanhos alargadas. *Callahan et al*²²⁸ concluíram que a desidratação de caulinos era controlada, principalmente, pelo teor de partículas

submicrométricas. O volume de água absorvido pelo molde durante um tempo fixo, diminuiu sempre com o aumento da fracção de finos, tendo a maior variação ($\approx 60\%$) ocorrido para fracções de finos até cerca de 0.25. Em cerâmicos à base de zircónia¹⁷⁴ e de carboneto de silício²²⁹ o uso de pós mais finos resultou em valores de densidade relativa mais elevados. *Nienburg et al*¹⁷⁵ estudaram o efeito do fraccionamento de pós de alumina, por sedimentação, na distribuição de poros, e nos valores de densidade dos corpos conformados antes, e depois de sinterizados, e concluíram pela vantagem do uso de distribuições estreitas de pós finos. A eventual presença de aglomerados nas fracções mais grossas foi apontada como uma justificação possível.

*Furnas*¹⁸¹ sugeriu que o grau de empacotamento podia ser aumentado pela mistura de partículas grossas e finas, devendo estas últimas, ocupar os espaços intersticiais deixados pelas primeiras. O modelo de *Furnas* tem sido utilizado com perspectivas tão diferentes como a maximização do empacotamento^{172,182,230}, ou a preparação de filtros cerâmicos de porosidade controlada²³¹. Seguindo o modelo de *Furnas*¹⁸¹, *McGeary*¹⁸² usou esferas metálicas monodispersas para preparar misturas binárias, ternárias e quaternárias e mostrou que a densidade relativa podia atingir valores superiores a 0.95 quando os componentes eram misturados em proporções adequadas e os seus diâmetros diferiam de várias ordens de grandeza. A densidade aumenta com o valor da razão entre os tamanhos. O trabalho de *Furnas* foi baseado em partículas de forma irregular. O seu princípio básico, para o caso de esferas, está ilustrado na Figura 5-1. As esferas grandes estão dispostas num empacotamento denso deixando, entre si, poros triangulares. Cada um destes poros é ocupado pela maior esfera capaz de ali se acomodar sem perturbar o empacotamento das esferas grandes. O valor da razão de tamanhos, R_{cf} , entre as esferas nestas condições é dado pela expressão

$$R_{cf} = \sqrt{3}/(2-\sqrt{3}) = 6.46 \quad (5.9).$$



$$d_c/d_f = \left(\frac{\sqrt{3}}{2-\sqrt{3}} \right) = 6.46$$

Figura 5-1. Valor crítico de R_{cf} para um poro triangular formado por esferas de tamanho uniforme.

Teoricamente, este resultado sugere que para valores de R_{cf} superiores a 6.46 o volume de uma matriz de esferas densamente empacotadas não varia pela adição de outras mais finas até que os espaços intersticiais sejam completamente preenchidos, altura em que a densidade da mistura atinge o seu valor máximo. Na prática, a movimentação dos finos através da matriz estacionária dos grossos requer valores de R_{cf} superiores, conforme foi já referido na secção 4.2..

Existem outros modelos na literatura para explicar o aumento da densidade relativa de misturas binárias ou de ordem superior. De acordo com a revisão de *Dodds*²³², o modelo desenvolvido por *Wise* usa partículas finas, **f**, e grossas, **c**, para formar cinco tetraédros, **ffff**, **fffc**, **ffcc**, **fccc**, **cccc**, de volumes diferentes. O volume associado a cada tipo de tetraedro está relacionado com a proporção dos componentes na mistura e as suas fracções são usadas para calcular a densidade total. Tal como no modelo de

Furnas, a densidade é otimizada para uma fracção de finos bem determinada. Por outro lado, e contrariamente ao modelo de *Furnas*, o modelo de *Weise* mostra que a densidade aumenta com o aumento de R_{cf} . Contudo, atendendo à impossibilidade de tetraedros diferentes se empacotarem de modo a ocupar todo o espaço, o valor da densidade é sistematicamente sobrestimado. Ambos os modelos têm as suas limitações geométricas e, embora conceptualmente diferentes, parecem complementar-se. De facto, no modelo de *Weise*, as quatro partículas devem estabelecer contactos mútuos. Esta condição falha quando R_{cf} se torna elevado, ou seja, quando o modelo de *Furnas* se aplica.

Com base na experiência adquirida em trabalhos experimentais anteriores, *Yu* e *Standish*²³³ propuseram um novo modelo para prever a porosidade de sistemas multicomponentes com base nos resultados de misturas binárias em que a razão R_{cf} pode assumir qualquer valor. O grau de empacotamento da mistura é apenas função de R_{cf} e do empacotamento inicial de cada componente. A função proposta sugere uma ligeira expansão do sistema para valores da razão de tamanhos entre finos e grossos, R_{fc} , compreendidos entre 0.741 e 1, que não foi considerada pelos autores. No trabalho de simulação de *Burk* e *Apté*²³⁴ prevê-se o mesmo tipo de evolução. O modelo de *Yu* e *Standish*²³³ foi generalizado a sistemas multicomponentes em que o tamanho das esferas variou de forma discreta, e contínua, segundo distribuições gaussianas e log-normal, com um sucesso apreciável. *Powell*²³⁵ simulou o empacotamento de esferas obedecendo a distribuições log-normal e não encontrou qualquer relação entre a densidade e o desvio padrão geométrico, σ_g , conclusão contrária à que chegaram *Konakawa* e *Ishizaki*²³⁶ que previram uma evolução crescente da densidade até atingir um máximo para $\sigma_g = 1.7$, e um decréscimo posterior para distribuições mais alargadas. O valor mínimo de 0.545 ocorria com esferas monodispersas e, sendo comparável à densidade de empacotamento de um sistema cúbico simples¹⁸², mostra uma certa inadequação do modelo para descrever sistemas reais.

Uma das limitações dos modelos teóricos relaciona-se com o facto de o grau de empacotamento previsto, para um dado sistema, variar consoante as hipóteses admitidas. Outra limitação deriva das próprias funções de distribuição utilizadas as quais, nem sempre representam, de forma adequada, os sistemas reais.

Considerando que as curvas de frequência reais apresentam valores nulos ou praticamente nulos nos dois extremos de uma gama de tamanhos finita, *Popplewell et al*²³⁷ e *Yu e Standish*²³⁸ desenvolveram funções normalizadoras capazes de descrever e de substituir alguns tipos de populações mais comumente encontrados na literatura²³⁸.

No entanto, atendendo à enorme complexidade de variáveis envolvidas no empacotamento, que vão desde as propriedades fisico-químicas dos pós aos métodos de conformação, ainda não foi desenvolvido nenhum modelo de aplicação universal, apesar dos esforços nesse sentido²³⁹⁻²⁴¹.

*Stovall et al*²³⁹ propuseram uma versão melhorada dos modelos baseados em relações lineares entre a densidade relativa e a fracção em volume de cada classe de tamanhos, estabelecendo duas funções de interacção determináveis a partir de sistemas binários, a qual permitiu reproduzir, com um sucesso apreciável, os resultados de misturas binárias, ternárias e de ordem superior. *Yu e Standish*²⁴⁰ consideraram que as funções de interacção eram essencialmente empíricas e substituíram-nas por resultados experimentais obtidos anteriormente²³³. As curvas de isoporosidade em sistemas binários e ternários apresentaram contornos arredondados, ao contrário do acontecia nos modelos lineares em que esses contornos são constituídas por segmentos de recta.

*Smith e Haber*²⁴¹ descreveram o de empacotamento de partículas com base na distribuição de *Andreasen-Funk*²⁴² e afirmam que o seu modelo é capaz de prever os resultados de empacotamento de qualquer distribuição mono- ou polimodal. No entanto, uma

aplicação recente a suspensões bimodais de carbineto de silício²³⁰ mostrou que este modelo falha nos seus propósitos e que nem mesmo os resultados experimentais dos próprios autores são adequadamente descritos por ele.

5.1.3. Efeito do grau de estabilização

As forças de superfície determinam as propriedades dos sistemas coloidais e por isso, o grau de empacotamento conseguido por enchimento por barbotina não depende apenas da distribuição granulométrica, discutida na secção 5.1.3.. A interação entre as partículas é um factor não menos importante. Quando as forças de atracção são dominantes, as partículas fixam as suas posições relativas logo no primeiro contacto mútuo, formando agregados cujo empacotamento é sempre inferior ao que seria possível se o mesmo sistema fosse estabilizado por qualquer dos mecanismos de estabilização citados em 3.3.. O desenvolvimento de forças repulsivas resulta numa redução do estado de agregação das partículas em suspensão e da sua tendência para a reaglomeração. O volume e a porosidade das unidades cinéticas diminui com o aumento do grau de estabilização, conforme foi discutido em 4.4.. A deposição, à superfície do molde, de unidades menos volumosas e mais compactas deverá resultar em:

1. paredes mais densas e duras experimentando menores contracções durante as etapas subsequentes de secagem e sinterização;

2. menores taxas de deposição como resultado directo da maior resistência que uma parede menos porosa e permeável oferece à passagem da água da barbotina para o molde.

Esta evolução das características dos corpos conformados e da cinética do processo resume as observações experimentais de numerosos investigadores em sistemas de óxidos^{161,174,191,200,202,243-245}, de silício metálico²¹⁸, e de nitretos²⁴⁶ e carbonetos de silício^{229,247}.

*Diz e Ferreira*¹⁷⁴ e *Moreno et al*²⁴⁸⁻²⁴⁹ verificaram, em suspensões de silicato de zircónio, que a redução da estabilidade pela presença de impurezas de ferro²⁴⁸ ou o seu aumento por adição de um desfloculante¹⁷⁴⁻²⁴⁹ resultavam em taxas de deposição, respectivamente, superiores ou inferiores.

*Chou e Senna*²⁰⁰ relacionaram as densidades relativas de corpos de alumina obtidos a partir de suspensões desfloculadas com pirofosfato de sódio e encontraram uma proporção directa entre o valor desta propriedade e o inverso da relação entre as fracções volumétricas de flocos e de partículas ($1/C_{FP}$). *Chou e Lee*²⁰² usaram o mesmo material e concluíram por uma relação directa entre os valores das densidades dos corpos em verde e sinterizados.

*Ruys e Sorrell*²⁵⁰ usaram um sal de sódio da carboxilmetilcelulose (Na-CMC), com a dupla função de desfloculante e de ligante em suspensões de alumina e verificaram uma redução acentuada da taxa de formação de parede com o aumento da concentração daquele produto. A densidade relativa dos corpos obtidos ia aumentando, atingia um máximo para uma concentração de 0.5%, em peso, e decrescia com adições posteriores de Na-CMC. A taxa de formação de parede diminuiu sempre com o aumento do teor de Na-CMC. O aumento inicial da densidade relativa e a tendência do sistema para a gelificação e retenção de água quando as concentrações de Na-CMC eram mais elevadas, foram apontadas como sendo os responsáveis pelo abrandamento do processo de enchimento. Em sistemas de carboneto de silício, *Rizzo et al*³⁰ não encontraram qualquer dependência entre a concentração de ligante e a taxa de formação de parede, facto que atribuíram ao efeito de obstrução do bolo pelas partículas finas.

5.2. Enchimento sob pressão

O valor limitado da sucção capilar dos moldes de gesso torna o processo de conformação por enchimento relativamente lento mesmo quando se cumprem os critérios para maximizar a taxa de deposição. Esta limitação é particularmente notada quando se usam graus de desfloculação elevados e distribuições granulométricas que permitam empacotamentos densos e pouco permeáveis.

O valor da força motriz do processo de enchimento pode ser multiplicado várias vezes pela aplicação de pressão exterior e o resultado é uma aceleração do processo, no que o torna comparável à filtro-prensagem. Os dois processos diferem, principalmente, no meio filtrante que, no caso do enchimento, sem e com pressão aplicada, tem a função adicional de dar forma às peças.

O enchimento sob pressão é cada vez mais usado nos cerâmicos tradicionais, com especial incidência no fabrico de louças sanitárias²⁵¹⁻²⁵⁴, e na produção de cerâmicos técnicos²⁵⁵. A razão prende-se com as vantagens que oferece, associando as do enchimento por barbotina a outras resumidas por diversos autores^{251-253,256-257}, de que se destacam:

1. elevados níveis de automação e de produtividade;
2. fácil integração em linhas de fabricação contínua;
3. redução de mão de obra;
4. uso das mesmas suspensões utilizadas no enchimento tradicional; e
5. peças menos húmidas e, por isso, mais resistentes, o que se traduz na eliminação dos tempos de espera que precedem a desmoldagem e numa poupança de energia.

O estudo do efeito da pressão aplicada começou nos anos 60 e mostrou que o tempo de enchimento podia ser reduzido a alguns minutos²⁵² dependendo, para uma dada suspensão, do valor de pressão utilizado e da espessura de parede requerida. O Uso de

valores de pressão compreendidos entre 1 e 2 MPa resultou em tempos de conformação 10 vezes inferiores quando comparados com os do enchimento tradicional^{255,253}. *Nurnberger*²⁵⁸ dá uma perspectiva histórica do desenvolvimento desta tecnologia e refere que a sua aplicação e desenvolvimento a nível industrial deparou com sérias dificuldades relacionadas com a fraca resistência mecânica dos materiais constituintes dos moldes. Essas dificuldades, aliadas a alguns progressos conseguidos no enchimento tradicional, fizeram diminuir o interesse pelo enchimento sob pressão. O salto qualitativo surgiu no princípio dos anos 80 com o aparecimento de moldes de plástico porosos com propriedades mecânicas muito melhoradas^{252,257-258}, embora alguns gessos especialmente endurecidos, continuem ainda a ser usados²⁵⁶. Algumas das vantagens dos moldes de plástico são:

1. tempo de vida longo (várias dezenas de milhar de ciclos);
2. maior perfeição e reprodutibilidade de formas graças à sua elevada resistência ao desgaste;
3. funcionamento, essencialmente, como filtro, pelo que não requerem secagem, podendo trabalhar ininterruptamente;
4. poupança de energia e de mão de obra na sua substituição e fabrico; e
5. menor espaço para armazenamento.

As equações que descrevem a cinética do enchimento à pressão atmosférica são ainda válidas no caso do enchimento sob pressão, desde que a força motriz considerada seja a pressão total, P_t , isto é, a soma da sucção capilar dos moldes, ΔP , com a pressão aplicada, P_a .

A resistência oposta pela parede, à passagem do líquido, pode ser muito superior à oferecida pelo molde e justificar que esta última se possa desprezar²⁵⁹. *Fennelly* e *Reed*²⁶⁰⁻²⁶¹ consideraram a resistência do molde mas concluíram que o seu valor era cerca de três ordens de grandeza inferior à da parede formada, e podia ser ignorada. *Blanchard*²⁶²⁻²⁶³ chegou à mesma conclusão e representou a espessura da parede por uma expressão simplificada do tipo

$$L = k(Pt)^{1/2}/\eta R_p \quad (5.10)$$

Para um dado tempo fixo, as equações (5.6) e (5.10) envolvem uma relação parabólica entre a espessura da parede e a pressão, já sugerida na equação (5.4). A sua validade já foi testada até pressões tão elevadas como 80 MPa²⁶⁴. O tempo requerido para a formação de uma dada espessura foi continuamente encurtado, embora para velocidades cada vez menores. Os custos crescentes do equipamento e do material dos moldes capazes de gerar e de suportar pressões cada vez mais elevadas, e o tamanho de algumas peças, limitaram os níveis de pressão aplicada a valores da ordem de 0.4 a 4 MPa^{254,257,262-263}.

Sabe-se que a pressão promove o rearranjo das partículas²⁶⁴. O seu aumento traduz-se, geralmente, em empacotamentos mais densos e menos permeáveis. *Fennelly* e *Reed*²⁶⁰ estudaram a filtração sob pressão de suspensões de alumina desfloculadas com diferentes concentrações de poliacrilato de amónio e observaram que a densidade e a permeabilidade do bolo dependiam muito do grau de estabilização das suspensões, avaliado pela mobilidade electroforética, μ_E , das partículas. Aos valores de mobilidade electroforética mais elevados corresponderam os empacotamentos mais densos e menos compressíveis²⁶¹. Para estas suspensões a densidade relativa não é muito sensível a variações da pressão, enquanto que nas suspensões menos estáveis existia uma dependência acentuada da densidade relativa em relação à pressão efectiva. O mesmo poderá dizer-se da compressibilidade dos bolos obtidos nestas condições²⁶¹. As conclusões de *Fennelly* e *Reed*²⁶⁰⁻²⁶¹ foram mais tarde confirmadas por *Lange* e *Miller*²⁶⁴ que estudaram a compressibilidade e a recuperação de dimensões de bolos previamente formados a partir de suspensões floculadas e dispersas de alumina. Estes autores verificaram que o alívio das tensões originadas pela compressão era dependente do tempo, sugerindo, por um lado, que a recuperação de dimensões é acompanhada de um fluxo de líquido para o interior do corpo e,

por outro, que o alívio das tensões nos vários pontos do mesmo não sendo simultâneo, pode originar tensões diferenciais superiores à resistência da peça, inutilizando-a. Nos corpos obtidos a partir de suspensões dispersas ocorria 85% da recuperação em menos de 20s e atingia um valor constante em menos de 20min.. A percentagem de recuperação inicial aumentava com a pressão de compressão. Nos corpos obtidos a partir de suspensões flocculadas a recuperação inicial foi inferior, (cerca de 50 a 60%), dependendo pouco da pressão, e requerendo várias horas para estabilizar.

A compressibilidade da parede origina gradientes de densidade, de humidade e de permeabilidade e causam desvios da linearidade nas representações de L^2 vs **Pressão**. Nestes casos, a permeabilidade é uma função da pressão efectiva e alguns autores referidos por *Frassek* e *Henniche*²⁶⁵ representaram-na por

$$K_p \approx K_{p0} \cdot P^{-s} \quad (5.11)$$

em que s é o coeficiente de compressibilidade, e K_{p0} representa a permeabilidade de um bolo incompressível. O valor de s pode variar entre 0, para um bolo incompressível, e 1, para um bolo totalmente compressível. Para bolos compressíveis, a equação (5.8) podia ser reescrita na forma

$$L^2/t = 2K_{p0}P^{1-s}\phi/\eta(\phi_p-\phi) \quad (5.12).$$

Nestes casos os gradientes de humidade e de densidade seriam minimizados se a pressão variasse com o tempo, de modo a manter uma velocidade de filtração constante.

6. SECAGEM

6.1. Introdução

A secagem é uma das etapas mais importantes da fabricação de produtos cerâmicos, sendo a evaporação o processo vulgarmente utilizado para a eliminação da água de peças conformadas²⁶⁶.

O comportamento de cerâmicos argilosos durante a secagem tem sido investigado por diversos autores²⁶⁷⁻²⁷⁶. Estes trabalhos tiveram como objectivos principais a determinação dos factores influentes e o seu estudo, e o esclarecimento sobre os fenómenos físicos que ocorrem durante o processo de secagem. Os resultados serviram de suporte para as teorias que se foram desenvolvendo e para o projecto de secadores industriais²⁶⁸⁻²⁶⁹.

Nos parágrafos seguintes serão apresentadas, de forma resumida, algumas das contribuições que considerámos mais relevantes para a compreensão deste processo.

O primeiro estudo das modificações que ocorrem nos produtos cerâmicos durante a evaporação da água usada na conformação foi realizado por *Bourry* em 1897²⁶⁸. O modelo que propôs, e que foi utilizado durante décadas, considerava o ciclo completo de secagem dividido em três fases distintas: na primeira a redução de volume do corpo é proporcional ao peso de água eliminado; a segunda começa quando relação anterior deixa de se verificar, tomando a retracção um andamento gradualmente mais lento até, finalmente, se anular; a terceira fase da secagem inicia-se quando a retracção se anula e termina com a secagem completa. Durante esta última fase o volume de poros que se esvaziam é proporcional ao da água eliminada. Embora interessante do ponto de vista qualitativo, o modelo é pouco útil na comparação dos resultados de amostras diferentes²⁷⁰.

*Bigot*²⁷¹, em 1921, estudou a perda de peso de água em função da contracção linear durante a secagem de diversas matérias primas argilosas. Na representação gráfica dos seus resultados colocou a perda de peso das amostras em ordenadas e o seu comprimento em abcissas. O valor 100 foi escolhido para origem de ambos os eixos, a que fez corresponder o peso em seco e o comprimento em húmido, respectivamente. Este tipo de representação, embora tenha sido muito usado, é também de pouca utilidade na comparação de resultados de diversas amostras. Mais tarde, *Munier* e *Hirne*²⁷² demonstraram que este modo de representação é irracional, atendendo ao facto de as variações de peso e de comprimento serem calculadas em relação a valores medidos na amostra em estados diferentes, respectivamente, seco e húmido. Propuseram então que as variações de comprimento e de peso fossem calculadas em relação aos respectivos valores das amostras secas, colocando as primeiras em ordenadas e as segundas em abcissas. A esta nova representação chamaram "curva de contracção absoluta", pretendendo, assim, realçar a sua diferença em relação à anterior. Apesar disso, esta curva, que ainda hoje é usada para descrever o comportamento na secagem de produtos cerâmicos, continua a ser conhecida por curva de *Bigot*.

*Chiari*²⁷³ descreve vários métodos de determinação da sensibilidade à secagem de materiais cerâmicos. De entre todos, as curvas de *Bigot* são apontadas como o método mais adequado para esse efeito^{266,273}.

A evaporação, a partir da superfície de um corpo húmido, origina gradientes de concentração de fase líquida, entre a superfície e o interior, que variam com o teor de humidade; as condições ambientais; e as propriedades fisico-químicas do material²⁷⁴. Este gradiente constitui um dos factores responsáveis pela migração da água. A evolução do gradiente de humidade entre a superfície e o interior, durante a secagem de pastas e matérias

primas argilosas foi estudada, em cilindros extrudidos, por diversos autores referidos por *Tellier et al*²⁷⁴. A superfície lateral dos cilindros era isolada de modo a garantir que a água se libertasse apenas através dos topos. Ao fim de tempos diferentes, as amostras eram seccionadas, em várias partes, e o teor de humidade de cada uma era determinado e representado em função da distância às superfícies de evaporação.

*Tellier et al*²⁷⁴ usaram um cortador especial e refinaram o método, dividindo as amostras em fatias muito finas (cerca de 2mm). Os seus resultados permitiram concluir que há três fases fundamentais:

1. no início da secagem estabelecia-se um gradiente de humidade junto da superfície que aumentava com o tempo, (a humidade no interior do corpo mantém-se invariável ao longo de uma espessura que variava na proporção inversa do tempo decorrido);

2. após um intervalo de tempo dependente das condições de secagem, o gradiente diminui e passa por um mínimo quando a velocidade a que a água chega à superfície passa a ser insuficiente para manter a mesma velocidade de evaporação superficial;

3. numa terceira fase da secagem, o gradiente de humidade aumenta de novo, passa por um máximo cuja elevação é tanto maior quanto mais severas forem as condições de secagem e, finalmente diminui, tendendo a anular-se, durante o último estágio da secagem.

Os gradientes de humidade originam, por sua vez, gradientes de retracção e, conseqüentemente, tensões mecânicas entre os diferentes pontos de um corpo que podem conduzir ao colapso da sua estrutura. Durante a primeira fase da secagem, a parte exterior, mais seca, fica sujeita a um esforço de tracção, a que

os materiais cerâmicos resistem mal. Esta situação pode inverter-se nas etapas subsequentes da secagem devido a um certo relaxamento da estrutura²⁷⁵. O efeito não depende só do valor das retracções diferenciais mas também da capacidade da amostra para se deformar, ou seja, das suas propriedades reológicas, como demonstraram *Vouillement et al*²⁷⁶. Estes autores determinaram o comportamento reológico de pastas argilosas em função do seu teor em humidade para calcularem o gradiente de humidade máximo admissível a que as mesmas podiam ser sujeitas durante a primeira fase da secagem. Consideraram que as deformações devidas ao esforço aplicado e as variações dimensionais durante a secagem ocorriam para valores de humidade equivalentes e eram descritas pela lei de *Hooke*.

Embora possam surgir alguns defeitos de secagem associados com o gradiente de humidade, independentemente do método utilizado para dar forma às peças, a sua intensidade e o modo como se manifestam estão, por vezes, intimamente relacionados com o processo de conformação. *Herrmann*²⁶⁶ apresenta vários exemplos típicos de fracturas em corpos conformados por contramoldagem, atribuíveis, entre outras causas, à aderência aos moldes, espessuras não uniformes, e a teores de humidade excessivos aquando da desmoldagem. Por outro lado, as eflorescências, resultantes da migração de sais ou de outras substâncias solúveis do interior para junto da superfície onde precipitam, são mais frequentes em peças conformadas por enchimento. Estas são provocadas pelos aditivos usados para controlar a reologia das suspensões e as propriedades dos corpos em verde, nomeadamente, desfloculantes e plastificantes²⁶⁶. Mas é no campo dos processos não tradicionais, particularmente no caso de corpos monolíticos preparados por sol-gel, que a secagem se torna verdadeiramente problemática e pode originar defeitos catastróficos. Estes são devidos às elevadas retracções que os corpos sofrem e à sua estrutura pouco permeável, formada por poros muito finos²⁷⁷⁻²⁸⁰.

6.2. Mecanismos de secagem

A água que se liberta durante a secagem tem sido classificada de acordo com critérios que se baseiam na natureza da sua ligação aos produtos a secar²⁸¹, a qual pode ser física ou fisico-química, e nas modificações que ocorrem nas peças devidas àquela libertação²⁸². De acordo com o último critério de classificação é possível considerar as seguintes categorias: água de retracção, água de preenchimento de poros e água adsorvida. Esta última é a que apresenta ligações mais fortes com o substrato que dificultam a sua libertação^{131,283-286}.

Podemos considerar que as partículas de uma pasta se encontram isoladas umas das outras por filmes de água formando um retículo líquido constituído por canais capilares. Durante a secagem, a água desloca-se, por capilaridade ou por difusão em fase gasosa²⁸⁰, do interior do corpo até à superfície de onde poderá evaporar-se. Durante o primeiro estágio da secagem, as velocidades de migração e de evaporação devem ser iguais de modo a manter-se invariável a humidade superficial. A libertação progressiva de água permite a aproximação das partículas que, finalmente se tocam. Esta aproximação é traduzida por uma retracção volumétrica que varia linearmente com a perda de peso de água. Trata-se de um período de velocidade de secagem constante e que corresponde à primeira parte, rectilínea, da curva de *Bigot*, terminando no ponto crítico de humidade (**PCH**), definido pela intercepção da parte rectilínea do gráfico com o eixo da percentagem de humidade. É um dos períodos mais delicados da secagem, durante o qual é necessário evitar as diferenças de retracção entre os vários pontos dos materiais a secar. Essas retracções diferenciais podem criar tensões capazes de vencer a resistência mecânica, relativamente fraca, das peças cruas e originar empenamentos e fracturas nas mesmas. A água libertada durante este período chama-se água de retracção.

A partir do ponto crítico de humidade, a velocidade a que a água chega à superfície passa a ser inferior à velocidade de evaporação superficial. Como consequência, a velocidade de secagem diminui, sendo determinada pela velocidade de migração da água do interior para a superfície, função, entre outros factores, da humidade da peça. As contracções decrescem de forma mais ou menos abrupta, não sendo mais proporcionais à quantidade de água evaporada. É o período em que os poros se esvaziam, razão pela qual, a água libertada nesta fase é conhecida por água de preenchimento de poros.

A última água a libertar-se, por se encontrar mais fortemente ligada à superfície das partículas, é conhecida, como já se disse, por água adsorvida. Durante este terceiro período da secagem a evolução dimensional, se a houver, é geralmente fraca. Contudo, o conhecimento das isotérmicas de equilíbrio de pastas cerâmicas é considerado por alguns autores²⁸⁴⁻²⁸⁷ de grande interesse. Estas permitem prever a humidade mínima que as pastas podem alcançar durante a secagem, assim como a quantidade de água que podem reabsorver se, depois de secas, forem armazenadas em ambiente de humidade relativa conhecida.

A condução do processo de secagem deve obedecer aos seguintes critérios:

1. eliminação da água no mais curto intervalo de tempo;
2. baixo custo energético;
3. ausência de empenos e rachaduras; e
4. humidade remanescente suficientemente reduzida para que não tenha efeitos nocivos durante a cozedura.

Pelo que atrás se disse, os dois últimos condicionam os primeiros.

O aumento da temperatura dos corpos a secar permite reduzir os tempos de secagem e a frequência de defeitos. Os ganhos de tempo resultam das maiores velocidades de evaporação superficial e de migração da água do interior para a superfície. Esta última é facilitada pela consequente diminuição da viscosidade da água. A do número de defeitos pode ser conseguida através do controle da humidade ambiente de modo a evitar gradientes de humidade e de retracção excessivos. Estas vantagens têm motivado o estudo de novos processos de levar o calor até ao interior dos corpos.

O processo mais comum de fornecer a energia é por meio de ar quente. *Wagner*²⁸⁸ propõe uma série de medidas para otimizar a secagem de cerâmicos de construção e sublinha as vantagens energéticas do uso de ar a temperaturas elevadas. Contudo, aquele método tem fortes limitações quando se trata de secar peças de espessura elevada, como no caso de alguns isoladores eléctricos. A camada superficial é a primeira a aquecer e a uniformização da temperatura é um processo lento devido à condutibilidade térmica reduzida das pastas cerâmicas. Os gradientes térmicos criam um fluxo de líquido da zona quente para a fria, conforme foi demonstrado por *Vassiliou e White*²⁸⁹. Estes autores usaram corpos de caulino extrudidos com 0.5m de comprimento e 17.8% de humidade inicial e verificaram que um gradiente de temperatura de cerca de 2°C/cm originava diferenças de humidade entre os extremos que aumentavam com o tempo decorrido. Os valores atingidos ao fim de 43 dias foram de 1 e 25%, respectivamente nas extremidades quente e fria. O fluxo devido às diferenças de temperatura e à aceleração da evaporação superficial contribui para o aumento do gradiente de humidade e dos riscos de destruição das peças. *Hennicke e Hennicke*²⁹⁰ discutem outros métodos alternativos de fornecimento de energia. Nos seus estudos de secagem usaram cilindros extrudidos com 0.215m de diâmetro e 1.8m de comprimento e exploraram o efeito de Joule fazendo passar uma corrente eléctrica através dos corpos. Referem que neste caso o aquecimento é rápido e independente da condutibilidade térmica do material. A combinação deste efeito com a secagem por convecção foi apontada como o método mais adequado para aquele tipo de peças.

6.3. Força motriz do processo de secagem

O movimento da fase líquida nos corpos a secar, e a contracção que experimentam, resultam da acção de forças capilares, pressão osmótica, e forças superficiais²⁷⁷. Nos cerâmicos conformados por técnicas tradicionais, a componente capilar é a mais importante²⁸⁰.

A evaporação tende a substituir a interface sólido-líquido pela interface sólido-vapor, de maior energia livre. Para evitar o aumento de energia do sistema pela exposição da fase sólida, o líquido procura renovar a interface sólido-líquido, espalhando-se ao longo das paredes do poro e originando a formação de meniscos. A Figura 6-1 ilustra este fenómeno para o caso simples de um poro cilíndrico de raio r .

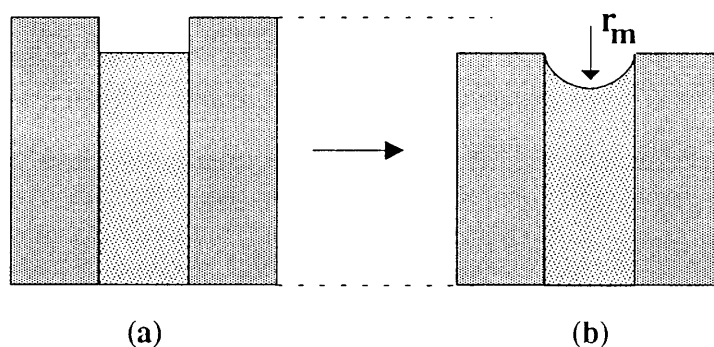


Figura 6-1. Representação esquemática de um poro cilíndrico de raio r . Para evitar a exposição da fase sólida (a), a interface líquido-vapor torna-se curva (b), originando forças de compressão responsáveis pela retracção²⁷².

O ângulo de contacto, θ , formado por uma gota de líquido sobre uma superfície sólida está directamente relacionado com a molhabilidade da superfície por esse líquido. A relação entre o ângulo de contacto e as energias livres de interface é dada pela equação de *Young*¹⁶⁸

$$\gamma = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (6.1)$$

em que γ_{SV} , γ_{SL} , e γ_{LV} representam, respectivamente, as energias livres das interfaces sólido-vapor, sólido-líquido, e líquido-vapor. A literatura^{168,291} refere que a equação (6.1) nunca foi verificada experimentalmente e que tem sido objecto de alguma controvérsia mas reconhece a sua utilidade na discussão do efeito da variação de cada um dos parâmetros nela envolvidos.

A depressão sentida num capilar, ΔP , está relacionada com o raio de curvatura do menisco, r_m , através da equação²⁷²

$$\Delta P = - 2\gamma_{LV}/r_m \quad (6.2).$$

O valor máximo da depressão ocorre quando o raio do menisco definido por^{272,276}

$$r_m = - r/\cos\theta \quad (6.3)$$

atingir o seu valor mínimo. As equações (6.2) e (6.3) mostram que esta situação se verifica quando o ângulo de contacto entre o sólido e o líquido for nulo, ou seja, quando o líquido molhar completamente o sólido. As mesmas equações permitem concluir que ΔP se anula para $\theta = 90^\circ$. Nestas condições o líquido não molha o sólido e a interface líquido-vapor é plana.

Num corpo real resultante do empacotamento de partículas individualizadas ou formando agregados, os poros não são cilíndricos, como se sugere na Figura 6-1, mas alguns autores referidos por Scherer²⁷² demonstraram que o valor da depressão máxima está relacionado com o raio hidráulico dos poros, definido como o inverso da sua superfície por unidade de volume, S_v , ($m^2 m^{-3}$). Evans et al²⁹² concluíram a equação (6.2) se mantinha válida até larguras de poro muito estreitas (da ordem de alguns nanómetros).

A depressão no líquido, devida ao sinal negativo do raio de curvatura dos meniscos, é equilibrada por uma força de compressão sobre o sólido que tende a reduzir as suas dimensões.

A fase líquida nos corpos conformados por enchimento é, geralmente, uma solução aquosa de electrólitos. A sua evaporação aumenta a concentração de sais à superfície e promove a difusão do líquido do interior para as zonas de evaporação para reduzir o gradiente de concentração. Se os poros forem suficientemente estreitos para impedir um fluxo de retorno das espécies em solução, a pressão osmótica resultante exercerá uma tensão no líquido que contribuirá para a força motriz do processo de secagem. Esta contribuição pode ser significativa no caso da secagem de geles em que os poros são muito estreitos e a fase líquida é uma mistura de solventes com diferentes pressões de vapor²⁷⁸.

À medida que se dá a evaporação e as superfícies das partículas se aproximam, algumas forças superficiais, de carácter repulsivo, como as forças de hidratação resultantes da estruturação da água junto das superfícies (ver secção 3.2.), podem ficar activas e resistir à contracção. O líquido do interior tende a migrar para as zonas de maior aproximação das partículas e evitar a contracção. Dado tratar-se de forças de curto alcance, o seu efeito só deverá manifestar-se perto do fim da secagem quando as partículas já estão muito próximas.

6.4. Factores que influenciam a secagem

São vários os factores capazes de influenciar a velocidade de secagem de peças cerâmicas por evaporação e podem agrupar-se em duas categorias:

a) Factores ambientais entre os quais podemos citar a temperatura e a humidade relativa do ar, e a velocidade de renovação do ar em contacto com as peças^{268-272,281-284,287}; e

b) Factores relativos às peças a secar que incluem:

1. forma física do objecto (e, particularmente, a sua superfície específica)^{267,283};

2. teores inicial e final de humidade²⁸³;

3. composição química²⁸³ e mineralógica²⁹³ do material sólido;

4. características físicas tais como a área específica, forma, tamanho e distribuição de tamanhos das suas partículas^{267,294};

tamanhos e em volume, isto é, grau de compactação e de homogeneização dos corpos^{267,287};

6. estado de agregação das partículas;

7. processo de conformação^{275,295}.

No caso do enchimento por barbotina, os factores 4 a 6 estão intimamente relacionados e merecem uma análise mais detalhada.

6.4.1. Influência da granulometria

Considerando como modelo um corpo formado por partículas esféricas de tamanho uniforme, regularmente empacotadas e com os interstícios cheios de água, a depressão sentida, devida à evaporação superficial, seria igual em todos os capilares, do que resultaria uma frente de evaporação plana e, conseqüentemente, a ausência de retracções diferenciais.

Os sistemas reais geralmente não reúnem aquelas condições - nem a forma nem o tamanho das partículas se mantém uniforme - do que resulta uma determinada distribuição de tamanhos de poro. Como consequência das diferenças de pressão devidas às diferenças entre os raios, os capilares mais estreitos aspiram o líquido dos mais largos, como sugere a Figura 6-2.

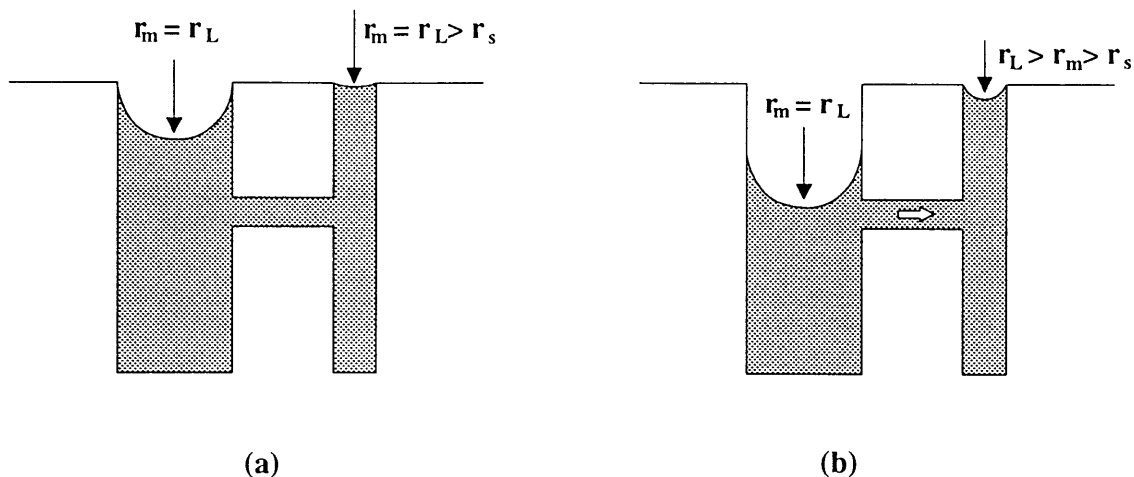


Figura 6-2. Representação esquemática de uma frente de secagem irregular formada por poros interligados. Enquanto o raio dos meniscos fôr igual em ambos os poros, (a), não haverá fluxo de líquido entre eles. Quando o raio dos meniscos se tornar diferente, (b), a depressão capilar passa a ser maior nos poros mais estreitos, os quais aspiram o líquido dos mais largos.

No caso representado na Figura 6-2, a frente de evaporação é irregular. Os poros mais largos secam primeiro originando diferenças de retracção entre os vários pontos do corpo e, conseqüentemente, tensões que podem danificar o material se este não for suficientemente resistente do ponto de vista mecânico.

Um ajuste da curva de distribuição granulométrica de modo a que o espaço entre as partículas maiores seja preenchido por outras de tamanho inferior, e o espaço entre estas últimas seja, por sua vez, preenchido por partículas mais finas, e assim

sucessivamente, (ver secção 5.1.3.) permite conceber e realizar empacotamentos densos em que o raio dos capilares tende a reduzir-se e a uniformizar-se. Um sistema assim formado é menos propenso ao desenvolvimento de retracções diferenciais.

*Roget*²⁶⁷ tentou relacionar a facilidade de secagem de materiais argilosos com a curva de sorção. De acordo com a sua experiência, quanto maior fôr a quantidade de água adsorvida por um material, a um determinado valor da humidade relativa, maiores serão as dificuldades em o secar. Este autor reconhece que este critério não pode ser generalizado ao afirmar que, para uma interpretação completa da curva de sorção é necessário ter em conta a curva de distribuição granulométrica, que está relacionada directamente com a curva de distribuição de tamanhos de poro. Em pastas argilosas, verificou que a representação gráfica de $\log \% \epsilon_{cum}$ em função de $\log d$, em que ϵ_{cum} e d são, respectivamente, a porosidade acumulada e o diâmetro do poro, tinha a forma de uma curva de Gauss. As curvas mais simétricas e de base mais inclinada (gama mais estreita de diâmetros de poro) eram as que apresentavam melhor aptidão à secagem. Esta aptidão é tanto melhor quanto mais a base das curvas estiver deslocada para a região dos poros mais largos.

Relativamente às curvas de distribuição granulométrica, representadas como $\log \%$ cumulativa menor que (CPFT), em função de $\log d_{ee}$, *Roget*²⁶⁷ acrescenta que:

1. se se tratar de uma recta ou de uma curva muito suave, quanto mais ela tender para uma posição vertical mais a frente de secagem será plana e, portanto, mais fácil será a condução da secagem;

2. quanto mais a recta tender para uma posição horizontal, mais a frente de secagem será heterogénea e mais difícil será a condução da secagem;

3. tratando-se de uma curva em **S**, o produto apresenta sempre uma aptidão à secagem fraca que será tanto pior quanto mais pronunciado for o **S**.

*Vouillement et al*²⁷⁶ observaram que os provetes de uma argila fina não expandiam, nos últimos estágios da secagem, no que diferiam de outros preparados com pastas e matérias primas de maior granulometria. *Hennicke e Hennicke*²⁹⁰ verificaram que a humidade inicial e o ponto crítico de humidade de corpos extrudidos de uma porcelana eléctrica eram baixos, e a densidade desses corpos era aumentada pela adição de bentonite, até 2% sendo esta tendência invertida com posteriores adições. A bentonite aumentava a retracção, e eliminava a expansão, durante, respectivamente, a primeira e últimas fases da secagem. *Ford*²⁹⁵ representou os valores de humidade inicial, ponto crítico de humidade, e retracção volumétrica em função da percentagem de partículas de diâmetro esférico equivalente inferior a $2\mu\text{m}$ e verificou que eram directamente proporcionais. *Jouenne*²⁹⁶ refere que a expansão nas últimas etapas da secagem é acusada, particularmente, por argilas e caulinos com partículas lamelares de grandes dimensões por serem as mais susceptíveis de se deformarem, e que a adição de um material não plástico (emagrecedor), ao modificar o arranjo das lamelas, atenua a anomalia. Por outro lado, a acção do emagrecedor numa argila fina seria diferente, só modificando a forma da curva de *Bigot* dessa argila a partir de uma proporção tal que os seus grãos ficassem em contacto mútuo no ponto crítico de humidade e pudessem, assim, comprimir as partículas argilosas. O efeito seria tanto mais pronunciado quanto mais finas fossem as partículas do desengordurante, as quais confeririam um maior valor às forças capilares, e a acção máxima era, geralmente, verificada para uma proporção de desengordurante correspondente ao grau de empacotamento mais elevado.

Nos geles, o tamanho reduzido das partículas e da largura dos poros tornam a secagem de corpos monolíticos extremamente problemática e impõem limites máximos à sua espessura²⁸⁰.

6.4.2. Influência do processo de conformação

O processo de conformação intervém no arranjo das partículas, especialmente se estas forem anisométricas, como no caso dos materiais argilosos²⁹⁷ e das "platelets" de boemite²⁷⁹. No caso da extrusão e da prensagem traduz-se numa orientação e num alinhamento, especialmente à superfície, e no caso do enchimento por barbotina, na sedimentação e orientação preferencial^{255,295,298}. *Blanc*²⁷⁵ verificou que, em pastas argilosas, a prensagem aumentava os fenómenos dimensionais quer durante a secagem quer durante a retoma de humidade por parte das pastas secas. Por outro lado, o enchimento dava corpos com textura melhorada, os quais apresentavam variações dimensionais inferiores os obtidos por extrusão. No entanto, a textura dos corpos obtidos por enchimento pode ser influenciada profundamente pelo grau de estabilização das suspensões^{37,174,229-230}.

6.4.3. Efeito do grau de estabilização

De acordo com o exposto na secção 5.1.3., sabe-se que o grau de compactação e de humidade de corpos formados por enchimento a partir de um pó de características físicas constantes depende do arranjo entre as suas partículas o qual é, por sua vez, determinado pelo estado de agregação das partículas em suspensão. O mesmo pode dizer-se em relação ao volume de porosidade, tamanho e distribuição de tamanhos dos poros. Suspensões dispersas originam corpos menos permeáveis e poros mais uniformes. A frente de secagem é, por isso, mais regular do que no caso de corpos obtidos de suspensões floculadas. Por outro lado, a dureza aumenta e as contracções

diminuem com o grau de estabilização das suspensões de partida. Estas características sugerem que os corpos preparados a partir de suspensões desfloculadas estão menos sujeitos a tensões originadas por contracções diferenciais. Contudo, a fragilidade das peças e a dificuldade em as desmoldar, por via das menores retracções que experimentam, também aumenta no mesmo sentido, o que aponta para situações de compromisso.

Os geles caracterizam-se por possuírem poros muito estreitos e sofrerem contracções excessivas durante a secagem. A interação forte entre as fases sólida e líquida, a permeabilidade reduzida dos poros e as depressões capilares enormes que desenvolvem, que chegam a ultrapassar 50 MPa²⁹⁹, podem inverter por completo a situação, relativamente aos corpos conformados por enchimento. *Horn e Messing*²⁷⁹ demonstraram que a floculação de "platelets" de boemite resultava em geles mais porosos e na ausência de orientação preferencial das partículas, e permitia uma secagem e contracção uniformes de corpos monolíticos. A floculação aumentava a velocidade de gelificação, bem como as forças de *van der Waals* e as ligações hidrogénio que, segundo estes autores, contribuía para a integridade dos geles. Em contraste, a gelificação de suspensões desfloculadas resultava em contracções anisotrópicas e forte propensão para a fractura e o colapso dos corpos.

Os estudos de secagem até agora realizados são pouco numerosos e deixam em aberto uma questão central: a relação entre a estrutura dos corpos e o seu comportamento durante a secagem. Nomeadamente, os efeitos de alguns dos principais factores determinantes da estrutura no comportamento dos corpos durante a secagem, como por exemplo, a granulometria e a distribuição granulométrica dos pós, e o grau de estabilização das suspensões, estão longe de serem bem compreendidos. Esta falha no conhecimento e a importância que os referidos factores têm na determinação da estrutura dos corpos justificam o aparecimento de novas contribuições nesse sentido.

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1. Materiais e reagentes

Alguns carbonetos de silício inicialmente utilizados foram emtretanto abandonados por se revelarem pouco promissores. Estão neste caso o SiC A10 da *Starck* que formava espuma em suspensão e originava corpos esponjosos; e os de referências 400P, 600P, 800P e 1000P da *Sika* por terem granulometrias demasiado grossas. Os trabalhos prosseguiram com os carbonetos de silício NF0, NF1, 1200P e F500 fornecidos por *Elektroschmelzwerk Kemten* e SiC 800 *Whitear Lapidary* (800WL), fornecido por *Harker Sumner & Co.*, negro de fumo (*Degussa*) e grafite KS6 (*Lonza*). O uso de novos desfloculantes como o Targon 99, Targon 885, Targon 886, Targon 899, Targon 1128, Hostapur CX e Hostapur SAS, Skip líquido, Calgonite, Dehydran-C, Rohagit, Óleo de silicon, Atlas E1 1602P e Atlas G3634A; e a modificação da química superficial dos materiais carbonosos permitiram, em alguns casos, e em meio aquoso, superar resultados inicialmente obtidos noutros meios suspensores como o etanol, o isopropanol e as suas misturas com a água. Por esta razão, e ainda pelas vantagens que a água oferece, a utilização daqueles foi abandonada.

7.2. Caracterização dos materiais

Os materiais utilizados foram caracterizados por recurso a técnicas de sedimentação, microscopia electrónica de varrimento, difracção de raios-X, análises térmicas, espectroscopia de infra-vermelhos e picnometria de hélio.

7.2.1. Sedimentação

Uma primeira série de ensaios de sedimentação foi realizada em provetas de vidro graduadas. O seu principal objectivo era o estabelecimento de critérios de selecção de materiais, meios suspensores e dispersantes. A informação obtida foi importante para o prosseguimento do trabalho, permitindo que uma segunda série de experiências de determinação do tamanho e da distribuição de tamanhos de partículas pudesse ser realizada em condições de dispersão optimizadas.

7.2.1.1. Sedimentação em provetas de vidro graduadas

As suspensões com 1% em peso de sólidos, preparadas como se indica na secção 7.4, foram introduzidas em provetas de vidro de 50 cm³ de capacidade (divisão mínima igual a 0.05 cm³) com rolha de vidro esmerilhada e agitadas manualmente, invertendo as provetas 8 a 10 vezes. Após este tratamento foram deixadas em repouso por um período de 48 horas, ao fim do qual a altura do sedimento e o aspecto do sobrenadante eram comparados por observação directa.

7.2.1.2. Análise granulométrica

A Análise do tamanho e da distribuição de tamanhos de partículas finas é geralmente feita por técnicas de sedimentação.

O método baseia-se na medição das velocidades de queda de partículas num fluido, as quais dependem basicamente da viscosidade e da massa específica do fluido, e do tamanho, da forma e da massa específica das partículas.

Os ensaios foram realizados num Photo-Sedimentometer LUMOSSED da Retsch. O Princípio do seu funcionamento baseia-se na lei de Stokes e na dispersão de luz por parte da suspensão, cujas propriedades ópticas variam de acordo com o tamanho das partículas. A luz emitida por uma lâmpada é reflectida por três espelhos. Os feixes luminosos reflectidos atravessam a suspensão contida numa cuvete de pyrex a distâncias de 1,5; 15 e 150mm medidas a partir do nível do líquido, Figura 7-1. As velocidades de extinção de luz eram contínua e simultaneamente medidas por sensores colocados do outro lado da cuvete, em frente dos feixes luminosos. Esta disposição permite reduzir os tempos de medição por um factor de 100, quando comparado com os métodos de sedimentação tradicionais como a pipeta de *Andreasen* ou a balança de sedimentação.

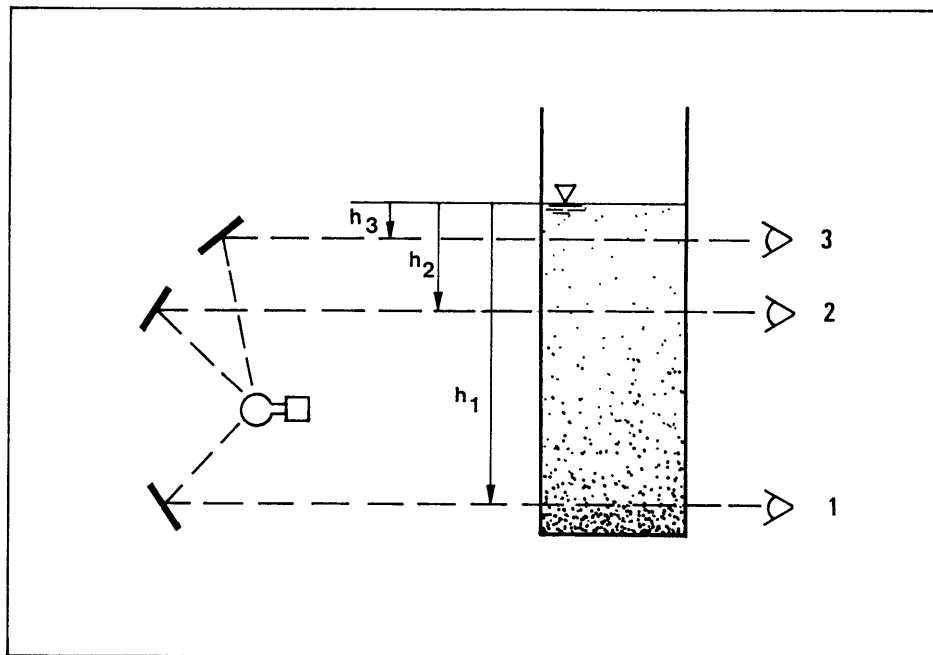


Figura 7-1. Lumosed. Desenho esquemático da cuvete e da disposição dos sensores.

A intensidade da luz medida pelos sensores aumenta à medida que as partículas vão sedimentando e a suspensão se torna mais diluída. As variações de intensidade da luz com o tempo permitem o cálculo automático da distribuição granulométrica.

O instrumento, controlado por um computador AMSTRAD PC 1512 HD 20, incorpora uma rotina que calcula os coeficientes de extinção de luz pela amostra com base nos de um padrão de quartzo de distribuição granulométrica conhecida.

As suspensões com cerca de 1% em peso de sólidos, preparadas como se indica na secção 7.4 foram, depois, convenientemente diluídas e introduzidas na cuvete, à volta da qual se fazia circular um banho termostatzado a 20°C e agitadas com um agitador próprio. Dava-se, então, início ao ensaio. Os resultados eram registados numa impressora IBM Proprinter II e armazenados em suportes magnéticos para posterior tratamento informático.

7.2.2. Microscopia electrónica de varrimento

Esta técnica foi usada para colher informações sobre:

1. a forma e o tamanho das partículas;
2. a estrutura dos provetes conformados por enchimento.

No primeiro caso, preparou-se uma suspensão muito diluída dos pós em álcool isoamílico. Uma gota da suspensão foi colocada num suporte de alumínio, seca ao ar, ficando, então, pronta para observação e registo fotográfico. Os provetes, fracturados, eram fixados em suportes idênticos por meio de uma cola de prata, e as superfícies de fractura observadas e fotografadas. O microscópio utilizado foi um JEOL - JSM 35C do CEMUP.

7.2.3. Difraccão de raios-X

Os difractogramas de raios-X dos pós de carboneto de silício, grafite e negro de fumo foram obtidos com um aparelho Philips PW 1840 entre 20° e 80° . A amostra foi introduzida na cavidade de um suporte de alumínio, colocada no difractómetro e irradiada com radiação $\text{CuK}\alpha$ monocromatizada com filtro de níquel. A radiação era produzida por uma corrente de 20mA e os electrões, acelerados por uma diferença de potencial de 40kV e passavam através de uma fenda de 0.2mm. Os parâmetros do aparelho, nomeadamente a constante de tempo e o número de contagens por segundo, foram ajustados para 1s e 10^4 c/s. As velocidades utilizadas para o papel de registo e para o goniómetro foram de $10\text{mm}/^\circ 2\theta$ e $0.02^\circ 2\theta/\text{s}$, respectivamente.

Os espaçamentos d foram calculados a partir dos ângulos 2θ correspondentes aos picos de difracção, de acordo com a equação de Bragg, e comparados com valores contidos em "Powder Diffraction File" publicados por "International Centre for Diffraction Data".

7.2.4. Análises térmicas

As variações de peso experimentadas pelas amostras por aquecimento foram estudadas numa termobalança modelo HT-SF da Stanton Redcroft. Cerca de 50mg de pó foram colocados num cadinho de alumina e aquecidos ao ar a uma velocidade de 10°C por minuto imposta por um controlador-programador modelo LVT também da

Stanton Redcroft, e os ensaios conduzidos até 1000°C. As curvas termogravimétricas obtidas com uma velocidade do papel de 152mm por hora, eram corrigidas para o efeito da impulsão de ar por comparação com curva semelhante obtida com o cadinho contendo o mesmo peso de pó inerte em condições idênticas.

Os ensaios de análise térmica diferencial foram realizados num forno tubular com resistência de Kanthal construído na Universidade de Aveiro, controlado por um controlador-programador modelo LVT da Stanton Redcroft. A amostra e o material de referência, α -alumina, eram colocados, separadamente, numa barquinha de alumina de dois compartimentos adjacentes e aquecidos a uma velocidade de 10°C por minuto. A temperatura do material de referência e a diferença entre esta e a da amostra eram, em cada instante, comparadas e registadas num registador TEKMAN de dois canais modelo TE 220, que recebia a informação através de um termopar Cr/CrAl. Os ensaios foram conduzidos até cerca de 1000°C.

7.2.5. Espectroscopia de infra-vermelhos

A espectroscopia de infra-vermelhos foi utilizada como técnica complementar de identificação das espécies adsorvidas à superfície das partículas dos materiais carbonosos e dos pós de carboneto de silício de menor granulometria. Os pós eram misturados com brometo de potássio numa concentração de 0.1%, e a mistura moída e prensada em discos sob vazio. O espectro de infra-vermelhos era obtido num espectrofotómetro Polaris FT-IR da Mattson, utilizando um padrão de brometo de potássio puro, na região 400 - 4000 cm^{-1} .

7.2.6. Picnometria de hélio

A picnometria de hélio foi usada para medir a densidade real dos pós utilizados. A técnica baseia-se no princípio de Arquimedes do deslocamento de um fluido para determinar o volume. O aparelho, um multipicnómetro modelo MVP-1 da Quatachrome, mede as pressões, P_1 e P_2 , que uma dada quantidade de hélio exerce quando ocupa um volume de referência, V_r , e quando é expandido para um volume maior onde se encontra a amostra, V_c , respectivamente. O hélio comporta-se como um gás perfeito e pode penetrar em poros de diâmetro da ordem de grandeza de um Angstrom graças ao reduzido tamanho das suas moléculas. O volume real de pó, V_p , foi calculado através da expressão

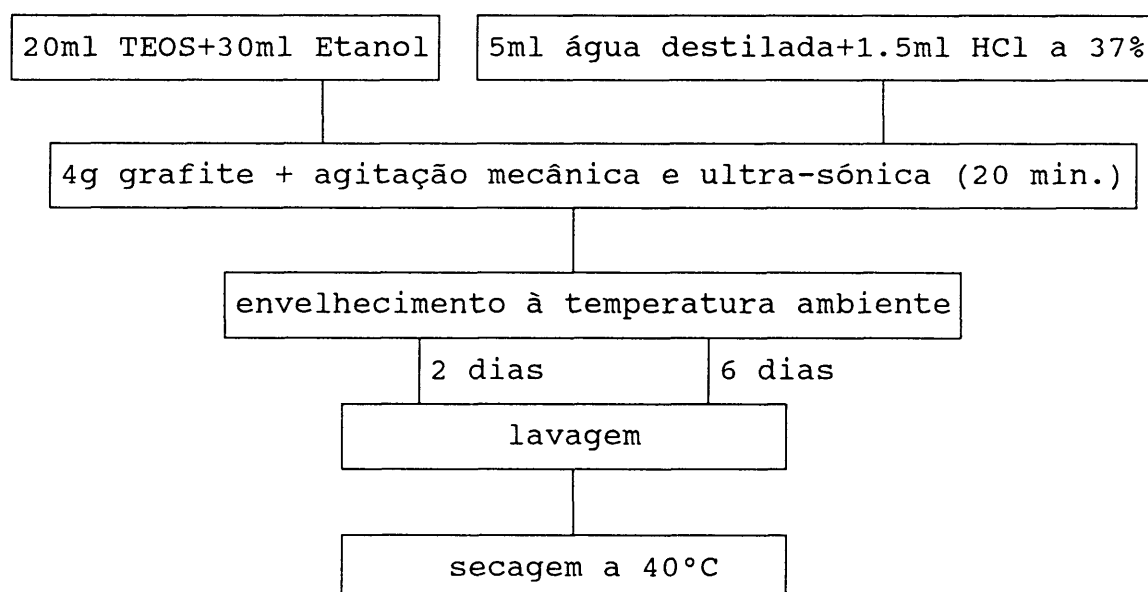
$$V_p = V_c - V_r[(P_1/P_2) - 1] \quad (7.1)$$

e o resultado final resultou da média aritmética de quatro determinações.

7.3. Modificação da química superficial dos materiais de carbono

Procurou-se modificar a natureza hidrofóbica dos materiais carbonosos e aumentar o seu carácter hidrofílico submetendo-os a vários tratamentos de oxidação: 1. ao ar a 200°C durante 24 horas; e 2. em soluções de ácido nítrico e de peróxido de hidrogénio diluídos nas proporções de 1:10, 1:20 e 1:50, à temperatura ambiente e a 50°C, durante 48 horas. Ao fim deste tempo os pós eram sucessivamente lavados até não se notarem diferenças entre os valores de pH das suspensões e da água destilada, e secos em estufa a 40°C. A separação entre sólidos e líquidos era feita numa centrífuga Wifug X-3 a cerca de 6000 rpm durante 20 min.

No caso da grafite procurou-se ainda fazer um recobrimento da sua superfície com sílica pelo processo sol-gel partindo de soluções acidificadas de tetraetilortosilicato (TEOS), etanol e água. O diagrama seguinte resume o procedimento utilizado.



7.4. Preparação das suspensões

As suspensões utilizadas nas experiências de sedimentação, reologia, e enchimento à pressão atmosférica foram todas submetidas aos mesmos processos de preparação. Os materiais eram adicionados ao meio suspensor e a mistura, simultaneamente, agitada em banho ultra-sónico e com um agitador mecânico a velocidade controlada. Com este procedimento procurou obter-se uma boa dispersão dos materiais e evitar a sedimentação das partículas de maior granulometria.

Sendo a capacidade do aparelho de ultra-sons insuficiente para preparar os maiores volumes de suspensão (2000 a 2500cm³) requeridos para o enchimento sob pressão, estas foram agitadas, apenas, num agitador rápido durante 30 minutos.

7.5. Caracterização das suspensões

7.5.1. Microelectroforese

A técnica de microelectroforese permite a observação directa das partículas em suspensão e a medição da velocidade a que se deslocam por acção de um campo eléctrico conhecido.

7.5.1.1. Descrição do equipamento

As experiências foram realizadas num aparelho de microelectroforese Mark II da *Rank Brothers*. Este aparelho compreende uma célula plana de sílica com eléctrodos de platina enegrecida na qual era colocada a suspensão, um microscópio dotado de uma ocular com reticulado para observação do movimento das partículas ao longo de uma distância conhecida, de iluminação, uma fonte de corrente contínua, um amperímetro e um voltímetro. A célula com a suspensão era mergulhada numa tina de perspex onde circulava água de um banho termostaticado a 25°C. Para proceder ao cálculo da distância entre os eléctrodos encheu-se a célula com uma solução de KCl 0.1 M, colocou-se no banho termostaticado a 25°C e mediu-se a resistência da solução com uma ponte universal *Wayne Kerr*. Procedeu-se de igual modo com outra solução de KCl dez vezes mais diluída. A distância, l , foi, em ambos os casos, determinada pela equação³⁰⁰

$$l = RaK \quad (7.2)$$

onde R é a resistência entre os eléctrodos, a , a área da secção da célula e K , a conductividade específica da solução. O valor obtido foi de $l = 6.94$ cm.

Os eléctrodos de platina enegrecida utilizados na determinação da velocidade electroforética apresentam duas vantagens principais: Os efeitos de polarização são desprezáveis e a distância efectiva entre os eléctrodos permanece constante³⁰¹.

Antes de se proceder ao enegrecimento, os elétrodos foram convenientemente lavados em água e detergente, passados por ácido nítrico concentrado e, de novo, lavados com água. De seguida foram mergulhados numa solução a 2% de ácido cloroplátínico contendo acetato de chumbo a 0.02% e serviram, alternadamente, de ânodo e cátodo por curtos períodos (cerca de 10 segundos) enquanto se fazia passar uma corrente de cerca de 1mA. Deste tratamento resultou uma cobertura negra e uniforme.

O sistema óptico é constituído por um microscópio com uma objectiva Beck de 16mm de pequena profundidade de campo mas de distância focal elevada, e um par de lentes oculares. Uma das oculares possui um reticulado que foi calibrado com uma ocular com escala micrométrica (*Wild Leitz*) de $10\mu\text{m}$ por divisão, tendo-se verificado ser constituído por quadrados com $50\mu\text{m}$ de lado. A focagem foi feita por meio de micrómetros concêntricos horizontais e verticais.

7.5.1.2. Determinação dos níveis estacionários

A presença de um solvente numa célula de microelectroforese origina o aparecimento de uma carga eléctrica à superfície das suas paredes (geralmente negativa no caso da água) que se transmite à camada de solvente em contacto com elas. A aplicação de um campo eléctrico entre os eléctrodos dá origem a um fluxo electro-osmótico do solvente junto das paredes que é compensado por um fluxo de retorno pelo centro da célula. O líquido em movimento arrasta consigo as partículas, alterando a velocidade que lhes é comunicada pelo campo eléctrico. A combinação destes fluxos opostos conduz a uma situação em que o solvente só se encontra estacionário em níveis bem definidos no interior da célula - os chamados níveis estacionários - onde deve ser feita

a observação das partículas. Em células planas, a posição destes planos depende da relação entre a sua altura e a sua largura. Utilizando um método sugerido por *Smith*³⁰¹, pôde verificar-se que na célula utilizada os planos estacionários se encontravam a uma distância das paredes igual a uma fracção de valor 0,211 da sua largura.

7.5.1.3. Medição da velocidade electroforética

As suspensões eram preparadas dispersando 0.2g dos materiais mais finos (carbonetos de silício NF0, NF1 e Negro de Fumo) ou 0.5g de grafite, de maior granulometria, em 1000cm³ de soluções de electrólitos e dispersantes em água destilada com o auxílio de um banho ultra-sónico e de um agitador mecânico. O pH era ajustado com soluções de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico. A suspensão era dividida em duas porções aproximadamente iguais, uma usada nas medições a pH igual ou superior ao da suspensão acabada de preparar, destinando-se a outra a valores de pH inferiores. Com este procedimento procurou-se, por um lado, manter uma força iónica constante e, por outro, controlar as espécies iónicas presentes. Em cada utilização, a célula era lavada com uma porção de suspensão a examinar antes de ser cheia. Depois do enchimento, feito com uma seringa, eliminavam-se as bolhas de ar, introduziam-se os eléctrodos, fixava-se a célula na tina de perspex e esperava-se que se atingisse o equilíbrio térmico. Com o microscópio focado no primeiro plano estacionário procedia-se à cronometragem do movimento das partículas. A inversão do potencial permitia que o movimento se efectuasse nos dois sentidos. Tomavam-se, pelo menos, dez tempos - cinco em cada um dos sentidos. O campo de visão era, então, deslocado para o segundo plano estacionário e

a cronometragem repetida da mesma forma. O valor médio da mobilidade electroforética, μ_E , era calculado a partir do tempo médio, t , tomado pelas partículas para percorrer uma distância de $l = 100\mu\text{m}$, utilizando a expressão

$$\mu_E = 100xl/txV \quad (7.3)$$

onde V representa a diferença de potencial aplicada entre os eléctrodos. As mobilidades foram calculadas para cada material a diferentes valores de pH na presença de diversos dispersantes e de cloreto de sódio na concentração de $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Noutras séries de ensaios realizados com o carboneto de silício NFO e a grafite fez-se variar o pH e a força iónica do meio.

7.5.2. Sedimentação

A influência do grau de estabilização das suspensões no tamanho e na distribuição de tamanhos de flocos, e da sua modificação por adição de cloreto de sódio, em diversas concentrações, ou por efeito de envelhecimento foram estudadas no Photo-Sedimentometer LUMOSSED da Retsch, já referido na secção 7.2.1.2.

7.5.3. Reologia

As medidas de propriedades reológicas das suspensões foram realizadas com dois tipos de viscosímetros de rotação: BROOKFIELD RVT e FERRANTI-SHIRLEY.

7.5.3.1. Viscosímetro Brookfield RVT

7.5.3.1.1. Descrição do equipamento

Este aparelho roda um cilindro ou um disco num fluído e mede o torque necessário para vencer a resistência ao movimento oferecida pelo fluído. A viscosidade do fluído é directamente proporcional à deformação de uma mola calibrada cujas extremidades se ligam a uma escala graduada e a um ponteiro que roda solidariamente com o elemento imerso. A gama de viscosidades que pode ser medida depende do elemento imerso utilizado podendo, variar entre limites tão alargados como 0-100 mPa.s e 0-40 Pa.s. Este viscosímetro apresenta, no entanto, duas desvantagens: requer volumes de suspensão apreciáveis e a velocidade de corte não é constante através do material, podendo o valor de viscosidade medido variar de acordo com o diâmetro do contentor.

7.5.3.1.2. Procedimento

As medidas foram realizadas a 50 rpm usando cerca de 400 cm³ de suspensão em copos de polietileno de 600 cm³, e destinaram-se a estudar as variações de viscosidade com a adição de desfloculante e com a relação entre materiais finos e grossos. A suspensão em estudo era agitada e homogeneizada num agitador rápido após cada incremento da variável a estudar.

7.5.3.2. Viscosímetro Ferranti-Shirley

7.5.3.2.1. Descrição do equipamento

Este sistema era inicialmente formado por uma unidade de medida e outra de controlo que transmitia os resultados a um registador Bryans XY na forma de curvas de velocidade de rotação do cone vs. tensão de corte.

A unidade de controlo foi posteriormente equipada com uma placa de aquisição de dados (Data Translation, DT 2805), devidamente programada, e o conjunto ligado a um computador Commodore PC 20-II. Esta melhoria traduziu-se em enormes vantagens práticas, permitindo o tratamento dos resultados em folha de cálculo.

A unidade de medida consiste num cone que gira tocando com o seu vértice um prato plano e estacionário. A velocidade do

cone, controlada, pode variar entre 1 e 1000 rpm e é directamente proporcional à velocidade de corte. A resistência ao movimento, directamente proporcional à tensão de corte, é medida por um dinamómetro de mola e comunicada à unidade de controlo através de um transdutor que assegura a conversão dos valores de torque medidos em potencial eléctrico. O ângulo formado pela geratriz do cone e o plano do prato, embora varie com o cone utilizado, é sempre inferior a 1°. Este sistema tem a vantagem de permitir usar pequenos volumes de amostra e de assegurar uma velocidade de corte constante em todo o intervalo ocupado pelo material a estudar.

7.5.3.2.1. Procedimento

Os materiais estudados foram a grafite, e os carbonetos de silício NF0 e NF1. O carácter hidrofóbico da grafite limitou a concentração de sólidos a 20% em peso, mesmo na presença de um agente hidrofílico - Jeffanie ED-600 - adicionado em concentrações diferentes, cujo efeito se pretendeu estudar. O comportamento reológico dos carbonetos de silício foi estudado, em suspensões com 62.5% em peso de sólidos, em função do pH, na presença de vários desfloculantes e de cloreto de sódio, adicionados em concentrações diferentes.

Em cada caso, preparavam-se duas séries de suspensões, uma usada nas medições a pH igual ou inferior a 4, destinando-se a outra a valores de pH iguais ou superiores a 5. O ajuste do pH era feito com soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio. As suspensões, acondicionadas em contentores fechados e guardados em ambiente de atmosfera saturada, eram envelhecidas e mantidas a pH constante durante dez dias, período que pareceu adequado à obtenção de curvas reproductíveis.

Os ensaios iniciavam-se ao 11º dia. O pH era variado de cerca de uma unidade por dia. A amostra era introduzida no sistema e o viscosímetro comandado para elevar a velocidade do cone de zero a 1000rpm em dez segundos, e de novo a zero, no mesmo espaço de tempo. As curvas de deslocamento eram registadas automaticamente no monitor, gravadas e utilizadas para a determinação da tensão de cedência e da viscosidade plástica. O número total de pontos tomados em cada ramo da curva era de 1000. Pôde observar-se que a parte descendente das curvas apresentava um andamento mais regular que o ramo ascendente e se aproximava do correspondente a um deslocamento de *Bingham*, com desvios mais acentuados para valores reduzidos e elevados da velocidade de corte, pelo que na extrapolação se usaram apenas 900 pontos, desprezando 50 em cada extremo.

7.6. Enchimento por barbotina

7.6.1. Descrição do equipamento

A conformação por enchimento à pressão atmosférica foi feita em moldes de gesso da Sigel (Portugal), com uma relação gesso/água de 1.25:1. No enchimento sob pressão usou-se o gesso alemão Roco 40 da Rocogips, numa proporção gesso/água de 1:1. Este gesso confere aos moldes melhores características mecânicas do que o anterior.

7.6.1.1. Preparação dos moldes de gesso

Os moldes foram preparados pelos processos normalmente utilizados para os cerâmicos tradicionais. O gesso era polvilhado e adicionado à água de modo a que, molhando-o, permitisse a libertação do ar contido entre as suas partículas. A mistura era então feita num agitador a velocidade controlada durante três e seis minutos para os gessos Sigel e Roco 40, respectivamente, a que se seguia um período de repouso. Quando a consistência da calda era adequada ao seu vasamento, procedia-se a uma breve agitação manual, retiravam-se as bolhas de ar e vertia-se em cápsulas metálicas apropriadas ou, sobre as madres, consoante os moldes se destinassem ao enchimento com, ou sem aplicação de pressão exterior. As madres, também executadas em gesso Roco 40, eram previamente isoladas com um filme fino de sabão mole com as funções de desmoldante e foram, por sua vez, obtidas a partir de uma primeira forma de seis provetes cilíndricos em cuja preparação se usaram, como modelos, varetas de vidro de 8mm de diâmetro por 120mm de comprimento e gesso da Sigel.

Os moldes eram secos numa estufa a 40°C durante vários dias ficando, então, prontos a ser usados.

7.6.2. Caracterização dos moldes

Os moldes foram caracterizados por medição da densidade, percentagem de absorção de água, porosidade aparente, tamanho e distribuição de tamanhos de poro e microscopia electrónica de varrimento.

A densidade foi determinada pelo método de Arquimedes numa balança de mercúrio. A percentagem de absorção de água e a

porosidade aparente foram determinadas pela substituição do ar no interior dos poros por água. Um bloco de gesso seco e de peso P_1 foi imerso em água e o conjunto aquecido até à ebulição, que se manteve durante dez minutos. Dali foi transferido para água fria onde permaneceu por mais dez minutos, retirado e limpo, superficialmente, com um pano humedecido e o seu peso, P_2 , determinado novamente ao ar. O bloco foi, de novo, imerso em água e o seu peso aparente, P_3 , determinado numa balança de Arquimedes. A percentagem de absorção de água foi calculada pela relação

$$[(P_2 - P_1) / P_1] * 100 \quad (7.4)$$

e a porosidade aparente pelo uso da expressão

$$(P_2 - P_1) / (P_2 - P_3) \quad (7.5)$$

O tamanho e a distribuição de tamanhos de poro foram determinados com um porosímetro PoreSizer 9320 da Micromeritics, assistido por um computador Zenith. A parte do ensaio correspondente à gama mais elevada de pressões era realizada em modo automático com um tempo de equibração de 10 segundos em cada ponto. Os resultados, na forma de tabelas e gráficos, podiam ser impressos numa impressora IBM Proprinter III ou numa Plotter ColorPro Graphics da *Hewlett-Packard* e, ou, gravados em suportes magnéticos para posterior tratamento informático.

As microestruturas dos moldes foram analisadas pela mesma técnica usada para os pós, descrita na secção 7.2.2..

7.6.3. Enchimento à pressão atmosférica

7.6.3.1. Sistemas simples

O processo de enchimento por barbotina consiste em colocar uma suspensão em um molde poroso, geralmente de gesso, que absorve a água, deixando uma camada do material sólido depositada à sua superfície.

As suspensões, preparadas como se indica na secção 7.4., foram vertidas em moldes de gesso de seis provetes cilíndricos com cerca de 8mm de diâmetro e 120mm de comprimento. O avanço das paredes laterais em direcção ao centro foi acompanhado pela introdução, a miúdo, de um arame muito fino. O processo considerava-se completado quando os provetes se tornavam maciços. O molde era então aberto e os provetes referenciados, pesados e colocados numa estufa a 110°C onde permaneciam por um período mínimo de 24 horas para secagem completa. Dali eram, depois, retirados para um excicador até atingirem a temperatura ambiente e, de novo, pesados.

Os estudos de enchimento por barbotina efectuados no decurso deste trabalho foram orientados no sentido de maximizar os valores da densidade em verde dos corpos obtidos. Para o efeito, procurou-se otimizar a distribuição granulométrica dos materiais, a concentração de sólidos e de desfloculante em suspensão, e seleccionar o desfloculante mais eficaz, conforme será discutido mais tarde.

O Targon 886 pertencia a um grupo de desfloculantes que, nos ensaios de sedimentação em provetas de vidro graduadas, davam os menores volumes de sedimento e sobrenadantes mais turvos,

indicadores da sua melhor eficácia na estabilização das suspensões. Os efeitos da sua adição, em concentrações diferentes, e do valor de pH do meio suspensor, foram estudados em suspensões dos carbonetos de silício mais finos NF0 e NF1, cuja viscosidade, na ausência de desfloculante e a pH reduzido, limitou a concentração de sólidos a 62,5% em peso. Os de granulometrias intermédia, SiC 800 WL, e grossa, 1200P, não puderam ser usados individualmente. Os seus provetes aderiam às paredes do molde e fracturavam na desmoldagem. Esta dificuldade foi ultrapassada revestindo as paredes interiores de um molde com papel de filtro Whatman 42.

O efeito da distribuição granulométrica dos materiais no empacotamento das partículas foi estudado a partir de misturas binárias e ternárias de cada um dos carbonetos de silício mais finos com os de granulometria intermédia e grossa, em diversas proporções. As suspensões eram desfloculadas com 0,25% em peso de Targon 886.

Optimizada a distribuição granulométrica, o Targon 886 foi, então, substituído por outros desfloculantes igualmente bem sucedidos nos ensaios de sedimentação. O Targon 1128 revelou-se o mais eficaz na desfloculação do carboneto de silício.

Com este desfloculante e com a distribuição granulométrica otimizada realizou-se uma extensa série de experiências em que as variáveis estudadas foram a concentração de sólidos e de desfloculante em suspensão.

Os sistemas carbono-solução aquosa não puderam ser conformados por este processo. As suspensões exibiam viscosidade e tixotropia acentuadas, apesar de a concentração de sólidos ter sido limitada a 20 % em peso. Os provetes aderiam fortemente às paredes do molde e fracturavam na desmoldagem.

7.6.3.2. Sistemas multicomponentes

Nos estudos de enchimento com sistemas multicomponentes fixou-se a proporção de carbono em 10% em peso. Este foi adicionado na forma de negro de fumo, grafite, ou das suas misturas em iguais proporções. O carboneto de silício foi incorporado com a distribuição granulométrica previamente otimizada. Estudou-se a eficácia de vários desfloculantes e o efeito da modificação da química superficial da grafite.

7.6.4. Enchimento sob pressão

As experiências de enchimento realizadas com o auxílio de pressão exterior aplicadas destinaram-se a estudar o efeito desta variável na cinética do processo e nas características, em verde, dos corpos conformados, nomeadamente, na densidade e no teor de humidade. Em relação ao primeiro objectivo, pretendia-se, concretamente, testar a aplicabilidade da equação 5.4 que descreve a cinética do enchimento por barbotina na ausência de pressão exterior aplicada.

7.6.4.1. Descrição do equipamento

Os estudos foram realizados numa máquina construída para o efeito e representada, esquematicamente, na Figura 7-2. Esta é

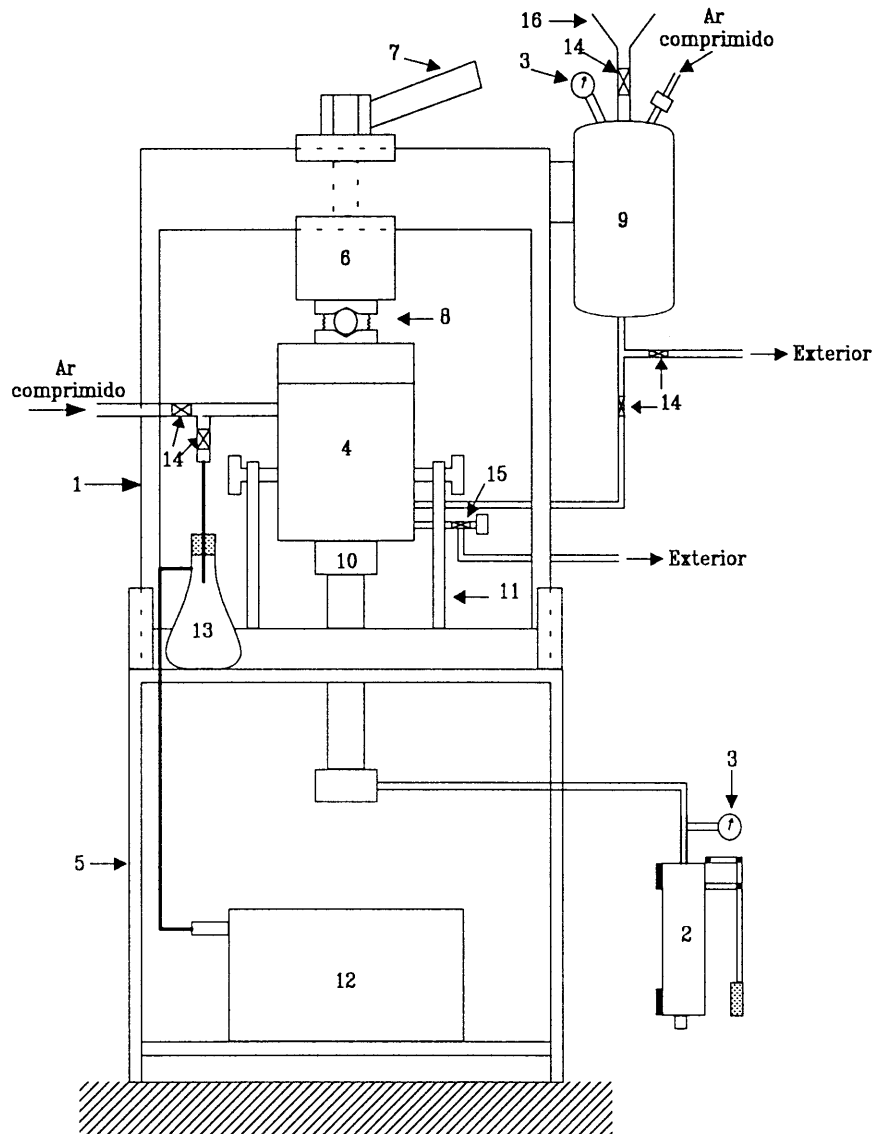


Figura 7-2. Desenho esquemático da máquina de enchimento sob pressão: (1), prensa Mega de 15 ton.; (2), macaco hidráulico; (3), manômetros; (4), panela de pressão; (5), suporte metálico; (6), batente; (7), porca com manípulo; (8), rótula; (9), depósito de barbotina; (10), êmbolo da prensa; (11), guias laterais; (12), bomba de vácuo; (13), balão kitassato; (14) válvulas de esfera; (15), válvula de agulha; (16), funil.

constituída, essencialmente, por uma prensa MEGA de 15 toneladas (1), um macaco hidráulico (2), munido de um manómetro (3), para controle da pressão, e uma panela de pressão em aço inoxidável (4). A prensa foi invertida sobre um suporte metálico (5), e recebeu um batente (6), que podia deslizar horizontalmente, facilitando as operações de abertura e fecho da panela, e ser fixado por meio de um parafuso e uma porca com manípulo (7). Uma rótula (8), intercalada entre a panela e o batente assegurava o paralelismo entre as suas faces.

A panela, que estava ligada através de um circuito fechado ao depósito de barbotina (9), assentava directamente no êmbolo da prensa (10), e podia mover-se verticalmente e manter-se centrada por meio de guias laterais (11). Permitia, ainda, a admissão de ar comprimido, e a evacuação do sistema por meio de uma bomba de vácuo (12). Esta era protegida da entrada de material sólido pela interposição, no circuito, de um balão Kitassato de 1000ml (13). As operações de enchimento e vazamento sob pressão de ar comprimido podiam ser feitas em poucos segundos, através de um sistema de tubos e válvulas (14) e (15). O sistema podia, ainda, ser ligado à rede de esgotos e facilmente lavado com água corrente.

A Figura 7-3 representa um esquema de pormenor da panela de pressão e do sistema de montagem do molde. Os moldes (17), eram coroas cilíndricas de gesso com cerca de 70mm de diâmetro e 25mm de altura, fundidos em cápsulas metálicas (18), de modo a que apenas uma das faces basais pudesse contactar com a barbotina. Este conjunto era suportado por um parafuso (19), que enroscava na parte interior da tampa da panela de pressão (4B), e era fixado na posição mais baixa por meio de uma mola helicoidal (20).

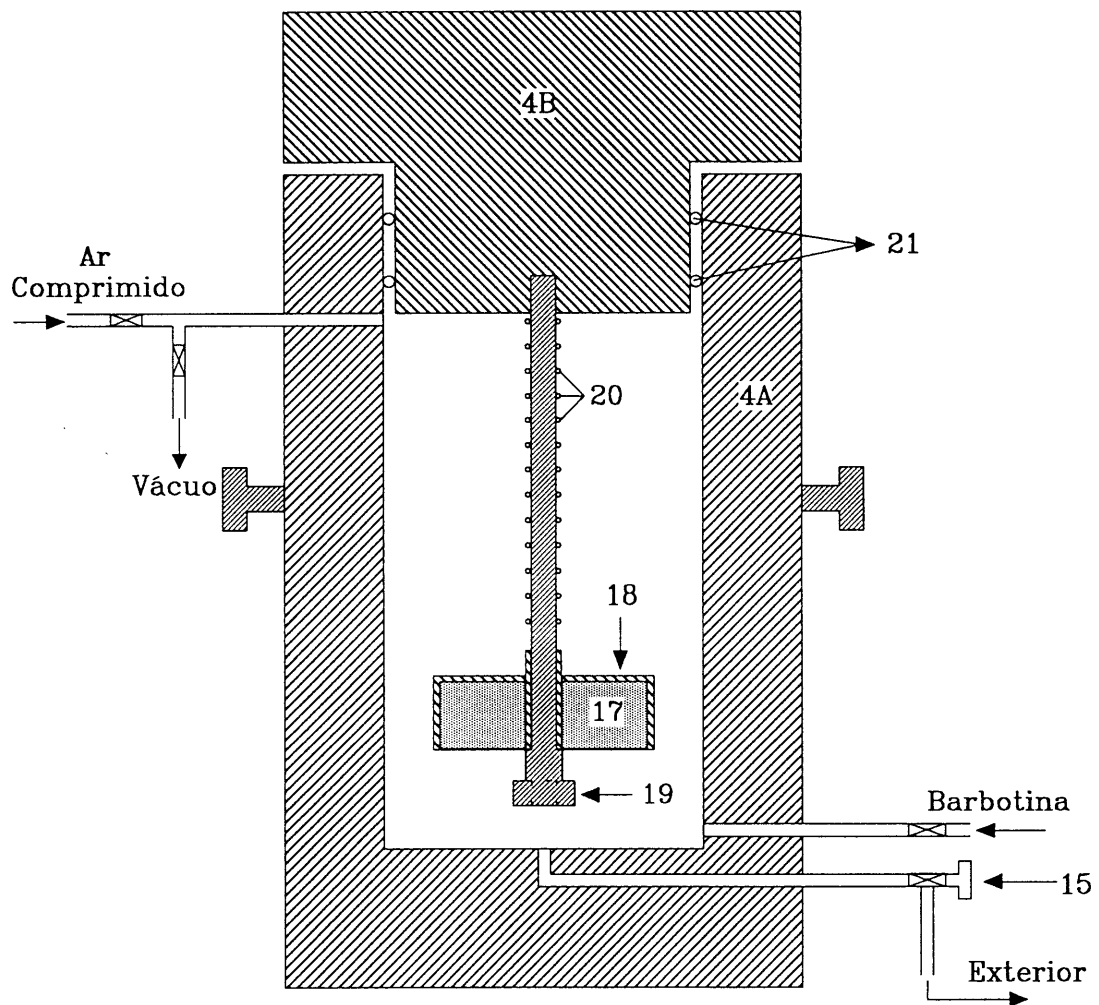


Figura 7-3. Desenho esquemático da panela de pressão e da montagem do molde: (4A), corpo da panela de pressão; (4B), tampa da panela de pressão; (17), molde de gesso; (18), cápsula metálica; (19), parafuso de suporte; (20), mola helicoidal; (21), anéis de borracha.

7.6.4.2. Procedimento

Depois de efectuada a montagem esquematizada nas Figuras 7-2 e 7-3, o sistema era evacuado durante 20 minutos, enquanto se agitava a suspensão. Esta era, então, vertida através de um funil (16), para o depósito (9). Fechava-se a válvula do circuito de vácuo e permitia-se que a tubagem do circuito de alimentação fosse cheia por acção do vácuo, fechando a válvula situada junto da panela e abrindo a outra junto do depósito. Com este procedimento procurava-se reduzir a turbulência e a formação de bolhas de ar. Fechava-se, então, o depósito e admitia-se o ar comprimido a pressão controlada que permitia o enchimento rápido da panela. A válvula de alimentação era imediatamente fechada e a pressão mantida, por admissão directa do ar comprimido na panela, se o valor requerido fosse igual ou inferior a 588kPa, ou através do macaco hidráulico nos outros casos. O tempo era medido. No fim do ensaio vazava-se rapidamente a panela para um contentor apropriado. A barbotina podia ser reutilizada. As operações de vazamento e de abertura da panela faziam-se por acção do ar comprimido.

Uma primeira série de ensaios foi realizada com suspensões de carboneto de silício NF0 contendo 62.5% em peso de sólidos. As variáveis estudadas foram o valor de pH das suspensões, o tempo e a pressão de enchimento.

Noutra série de experiências partiu-se de suspensões com concentração (70% em peso) e distribuição granulométrica previamente optimizada no enchimento à pressão atmosférica, (NF0/1200P=45/55), e estudou-se os efeitos da adição do desfloculante que havia revelado maior eficácia, da pressão, do tempo de enchimento e do tempo de envelhecimento das suspensões. Procurou-se ainda verificar se a distribuição granulométrica optimizada para o enchimento à pressão atmosférica se mantinha no enchimento sob maior pressão.

7.7. Secagem

Os estudos de secagem foram realizados à temperatura e humidade ambientes num barelatógrafo Adamel Lhomargy que foi mantido dentro de uma caixa fechada, de madeira, de modo a manter as condições de secagem aproximadamente constantes.

7.7.1. Descrição do equipamento

Este aparelho registava as variações de peso e de comprimento sofridas pela amostra durante o ensaio, o qual era terminado quando aquelas grandezas se tornavam invariáveis.

O registador consiste de um braço móvel em torno de um ponto fixo e combina a inclinação de uma balança com o desvio de uma alavanca movida pela contracção de um de dois provetes iguais, colocados numa plataforma de modo a que, no decurso da secagem, o centro de gravidade do conjunto se mantenha fixo.

O braço registador da balança vai-se inclinando à medida que a água se evapora. Uma pena colocada na sua extremidade imprime, intermitentemente, o correspondente deslocamento vertical, proporcional à perda de massa, Δm . Ao mesmo tempo, a contracção de um dos provetes, ampliada por uma alavanca, provoca o deslocamento horizontal daquele braço, proporcional à variação de comprimento, Δl . A composição destes dois deslocamentos da agulha registadora, cuja amplitude dependem da sensibilidade escolhida, dá origem a uma curva que, depois de corrigida, se transforma na curva de contracção absoluta, na qual se representam a percentagem de retracção linear, %R, em função da percentagem de humidade, %H, referidos ao material seco.

7.7.2. Procedimento

Os provetes com o comprimento requerido eram cortados a partir de uma barra com cerca de 110mm de comprimento e de secção levemente trapezoidal, com uma área aproximada de $(15+17)/2 \times 15 \text{ mm}^2$, ajustada às dimensões do aparelho, e obtida por enchimento em moldes de gesso com uma relação gesso/água de 1,25:1.

Os estudos de comportamento na secagem incidiram sobre corpos obtidos a partir de soluções dos carbonetos de silício NF0 e NF1 a diferentes valores de pH ou na presença de diferentes percentagens em peso, de desfloculante Targon 886. Uma segunda série de ensaios foi realizada com provetes preparados a partir de suspensões contendo misturas binárias, em diversas proporções, de cada um dos carbonetos usados na primeira com o SiC 1200P. O SiC NF0 foi ainda utilizado noutra conjunto de experiências com o objectivo de estudar o efeito que a adição de agentes ligantes ou plastificantes, usados com o fim de aumentar a resistência mecânica em verde, poderiam ter no comportamento dos corpos durante a sua secagem. A adição foi feita em várias percentagens a suspensões desfloculadas com 0.3% em peso de Targon 886.

As suspensões com 62.5% em peso de sólidos, foram preparadas como se indica na secção 7.4, adicionando 62.5% dos materiais a ensaiar a 37.5% de água destilada ou de soluções de desfloculante, em diferentes concentrações, cuja influência se pretendia estudar.

Quando o pH da suspensão era a variável em estudo, as quantidades de suspensão, acima referidas, eram multiplicadas pelo número de valores de pH (normalmente sete) e preparadas conjuntamente por adição do material à água destilada. A suspensão assim obtida era, então, dividida por sete copos, em partes iguais, e o pH ajustado com soluções de HCl e NaOH.

Depois de preparadas, as suspensões eram vertidas nos moldes e o avanço das paredes laterais da barra, em direcção ao centro, era acompanhado pela introdução, a miúdo, de um arame fino no seu

interior. A desmoldagem era feita logo que a barra se tornasse sólida (maciça), isto é, quando a introdução do arame deixasse de ser possível. Os provetes eram, de imediato, metidos em sacas plásticas hermeticamente fechadas, na presença de algodão embebido em água, onde permaneciam durante um período mínimo de quatro dias. O algodão embebido era metido em sacas de plástico perfuradas que impediam o seu contacto directo com as amostras. Procurou-se, com este procedimento, assegurar um equilíbrio perfeito dos provetes com a atmosfera saturada, e contribuir para o desaparecimento de eventuais tensões internas.

7.8. Caracterização dos corpos em verde

Os provetes obtidos por enchimento foram caracterizados por medição da densidade, percentagem de humidade após desmoldagem, e por recurso às técnicas de porosimetria de mercúrio e microscopia electrónica de varrimento.

A densidade foi determinada pelo método de Arquimedes numa balança de mercúrio³⁰² usando dois pedaços de cada provete. O peso dos corpos em húmido, P_h , e em seco, P_s , eram determinados numa balança analítica e a percentagem de humidade calculada pela expressão

$$[(P_h - P_s) / P_h] * 100 \quad (7.6)$$

A determinação do tamanho e da distribuição de tamanhos de poro, e a análise da estrutura por microscopia electrónica foram feitas de modo idêntico aos já descritos nas secções 7.2.2. e 7.6.2., respectivamente, para os moldes de gesso.

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1. Características dos materiais

Algumas características dos materiais mais utilizados no presente estudo, indicadas pelos fornecedores, estão apresentadas nas tabelas seguintes.

Tabela 8-1 - Negro de fumo

% voláteis	1
% cinzas	0.05
diâmetro médio, D_{50} (nm)	95
peso específico (g/cm^3)	1.8-1.9
área específica (m^2/g)	20

Tabela 8-2 - Grafite

grau de pureza (%) ^(*)	$C \geq 99.9$
D_{90} (μm)	< 6
peso específico ^(*) (g/cm^3)	2.19-2.20 (Hg) 2.227-2.248 (Xileno)
tamanho de cristalite (nm) ^(*)	$L_a > 100$ $L_c > 100$
distância interplanar (nm) ^(*)	$c/2 = 0.3355$

^(*) valores indicados para pós mais grossos (90% das partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a $44\mu\text{m}$ ($D_{90} < 44\mu\text{m}$)).

Além destas características, procurou-se obter informação mais detalhada sobre os materiais recorrendo a técnicas de análise granulométrica, difracção de raios-X, análises térmicas, espectroscopia de infra-vermelhos e picnometria de hélio.

Tabela 8-3 - Carbonetos de silício

Material	D ₅₀ (μm) (FEPA)	% SiC
NF0	1.2	98.9
NF1	2.8	98.9
F500	11.8-13.8	99.0
1200P	-	98.5

8.1.1. Tamanho e distribuição de tamanhos de partícula

As curvas de distribuição granulométrica dos pós mais grossos de carboneto de silício estão representadas nas Figuras 8-1 e 8-2. De entre este conjunto de matérias primas apenas as três de menor granulometria foram seleccionadas para o prosseguimento do trabalho. Os outros eram demasiado grossos para poderem ser usados no enchimento por barbotina.

A Figura 8-2. mostra que as distribuições granulométricas dos pós 1200P e F500 são praticamente coincidentes. A inexistência de um stock adequado do F500 fez com que, dos dois, o 1200P fosse o escolhido para a maior parte dos estudos de empacotamento.

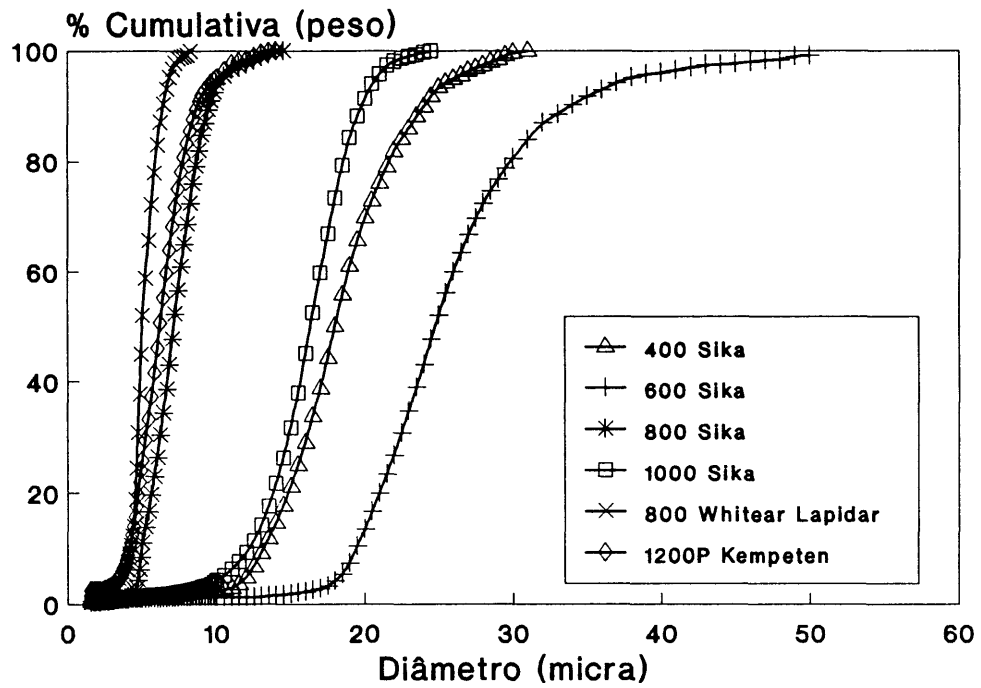


Figura 8-1. Carbonetos de silício mais grossos. Distribuições granulométricas.

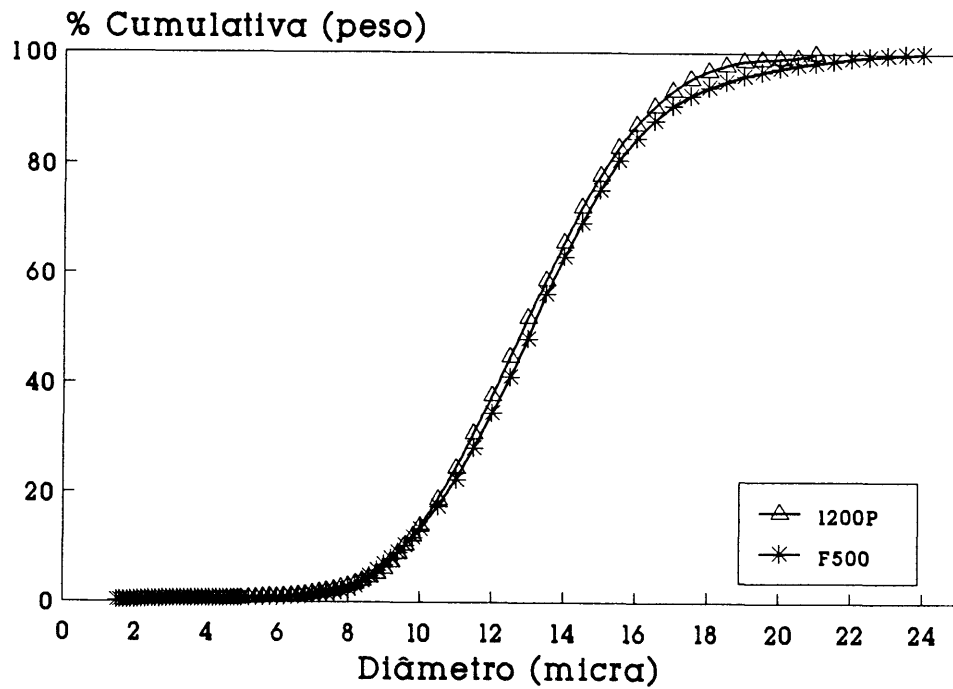


Figura 8-2. 1200P e F500. Comparação das distribuições granulométricas.

As curvas cumulativas e de frequência relativa dos carbonetos de silício mais utilizados, NF0, NF1, 800 Whitear Lapidary, e 1200P estão representadas na Figura 8-3. A sua forma indica tratar-se de distribuições monomodais. O NF0 com 83-85% em peso das suas partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a $0.85\mu\text{m}$ é o mais fino de todos. Os outros pós apresentam valores médios de diâmetro esférico equivalente, respectivamente, de 1.5, 6.2 e $13\mu\text{m}$.

Os pós mais finos, NF0 e NF1, parecem ter valores médios de diâmetro esférico equivalente menores do que os indicados pelo fornecedor. Esta diferença pode ser devida à proximidade do limite inferior da gama de *Stokes* onde o efeito do movimento Browniano é significativo e os resultados de sedimentação gravimétrica deverão apresentar distribuições de tamanho mais desviadas para a região submicrométrica^{229-230,303}.

As distribuições granulométricas do negro de fumo e da grafite estão representadas na Figura 8-4. Verifica-se que o negro de fumo, constituído por partículas, ou agregados de partículas, de tamanho inferior a $0.8\mu\text{m}$ é um pó muito mais fino do que a grafite com diâmetro esférico equivalente de $2.3\mu\text{m}$.

O tamanho e a forma das partículas dos pós podem ser apreciados nas micrografias das Figuras 8-5 a 8-11. A sua observação permite retirar as seguintes conclusões: 1. a relação de tamanhos verificada na sedimentação parece manter-se; 2. os pós de carboneto de silício são formados por partículas angulosas, sendo essa característica menos evidente no F500; 3. o tamanho, a forma e o arranjo das partículas dos materiais carbonosos são muito diferentes. O negro de fumo é formado por agregados de partículas muito pequenas e aproximadamente esféricas. As partículas maiores da grafite encontram-se mais individualizadas. A forma planar, característica desta estrutura do carbono, aparece pouco evidenciada como seria de esperar num pó obtido por moagem.

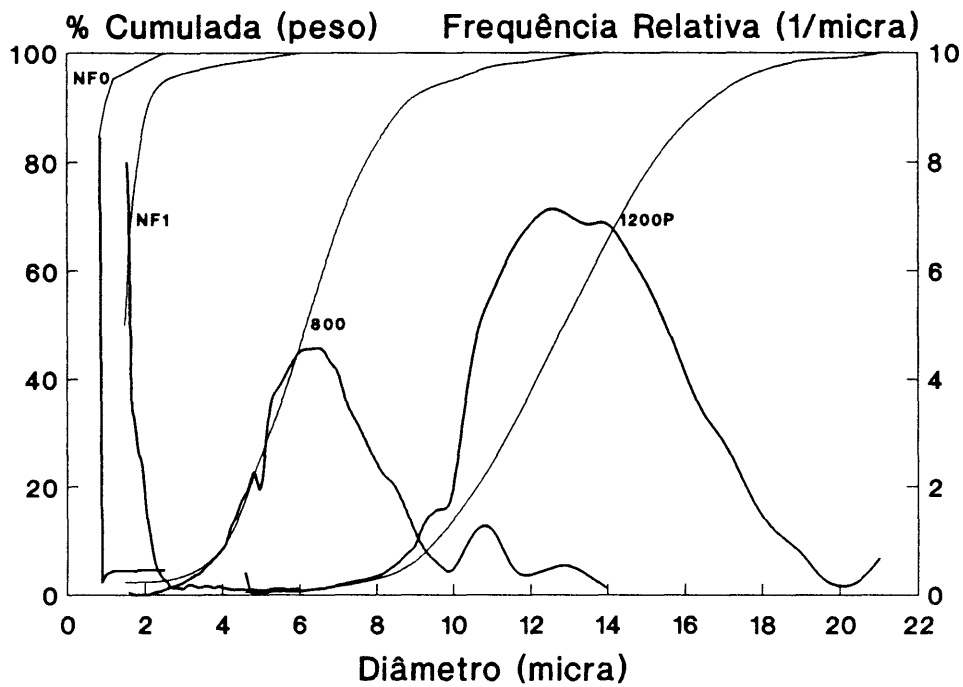


Figura 8-3. Carbonetos de silício mais utilizados. Curvas cumulativas e de frequência.

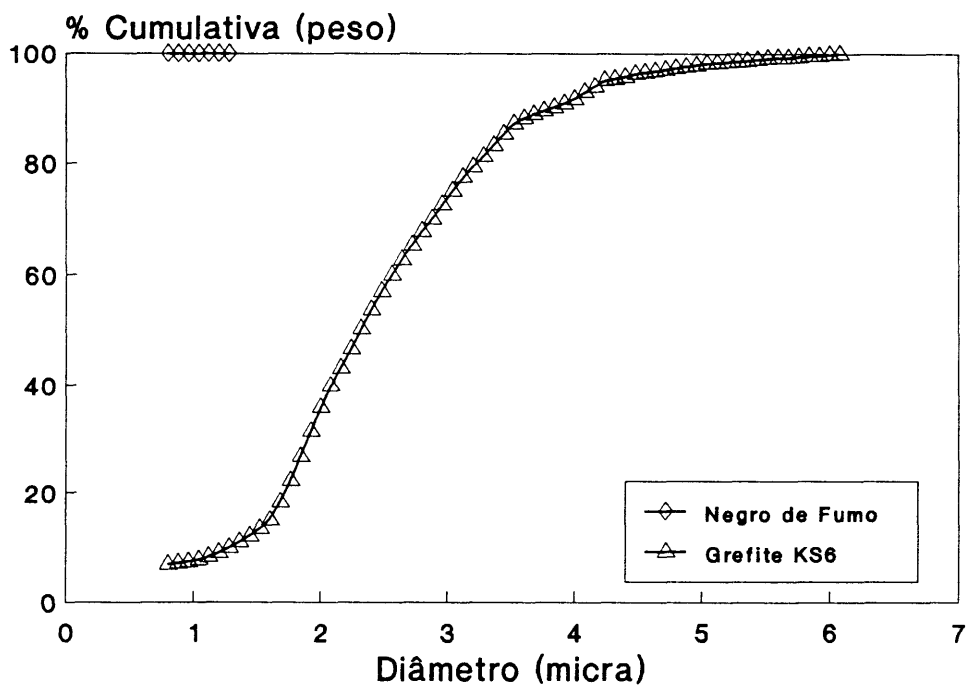


Figura 8-4. Materiais de carbono. Distribuições granulométricas.

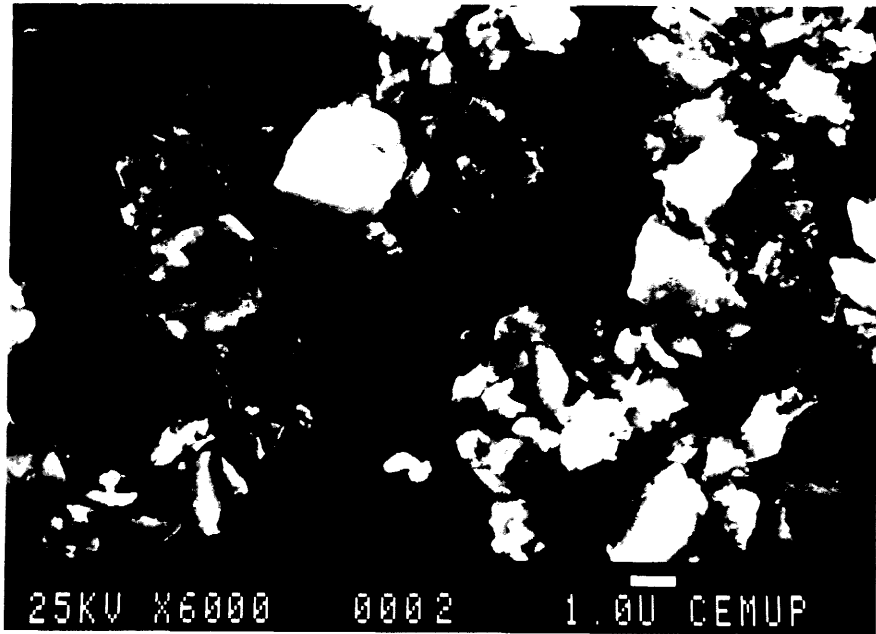


Figura 8-5. NF0. Micrografia das partículas.

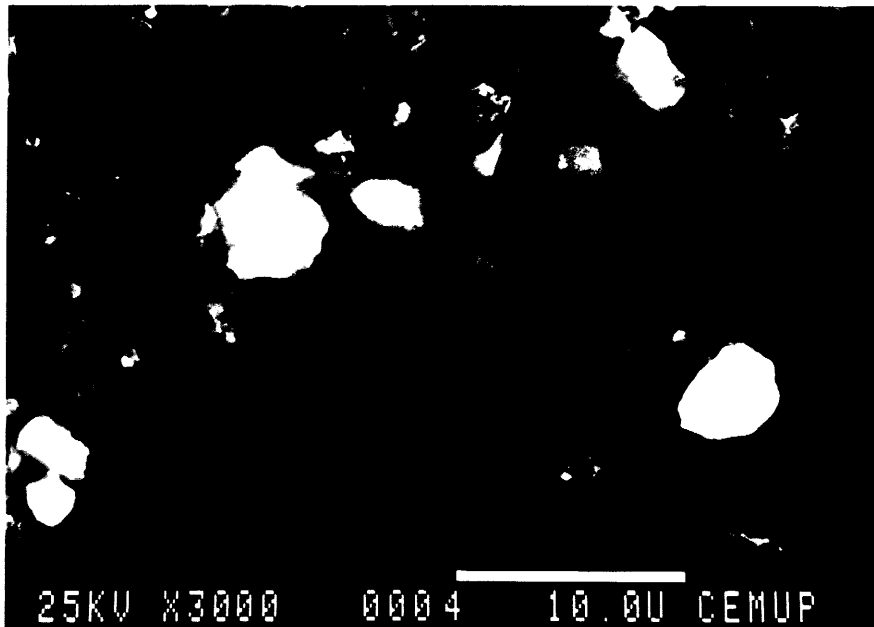


Figura 8-6. NF1. Micrografia das partículas.

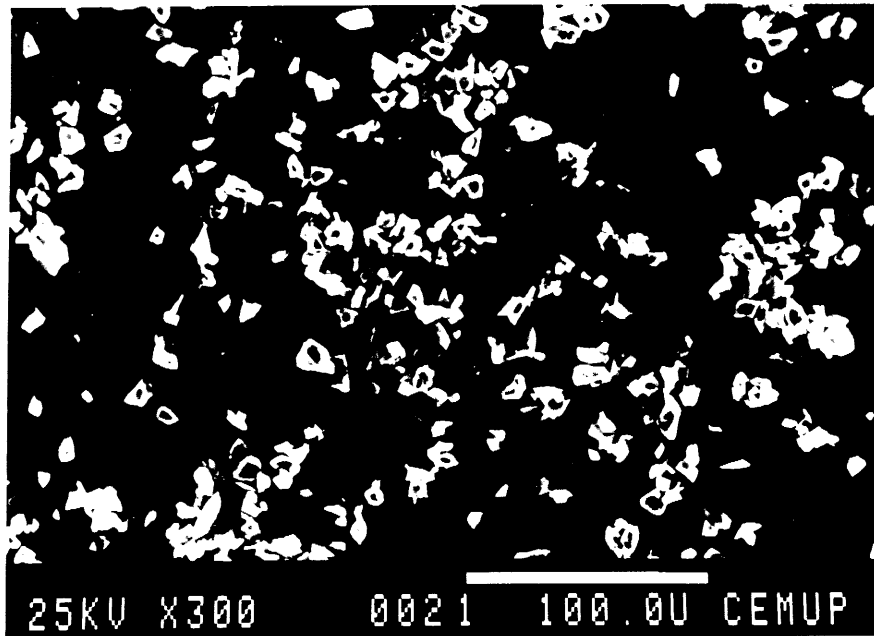


Figura 8-7. 800 WL. Micrografia das partículas.

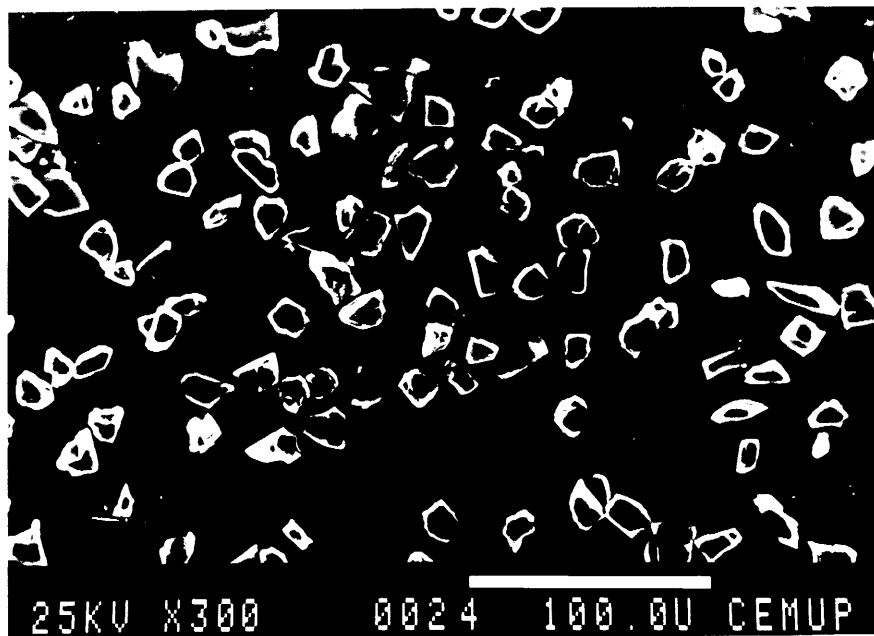


Figura 8-8. 1200P. Micrografia das partículas.

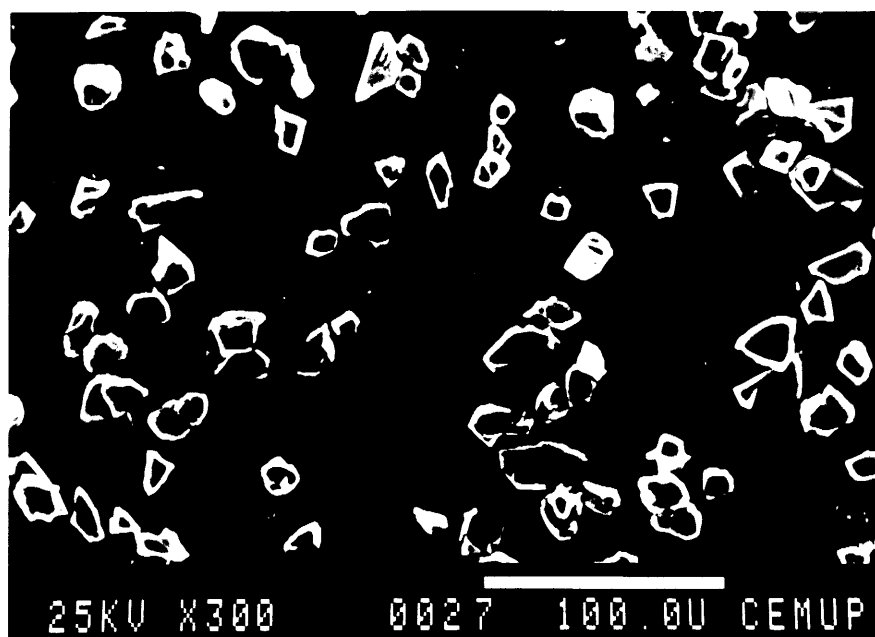


Figura 8-9. F500. Micrografia das partículas.

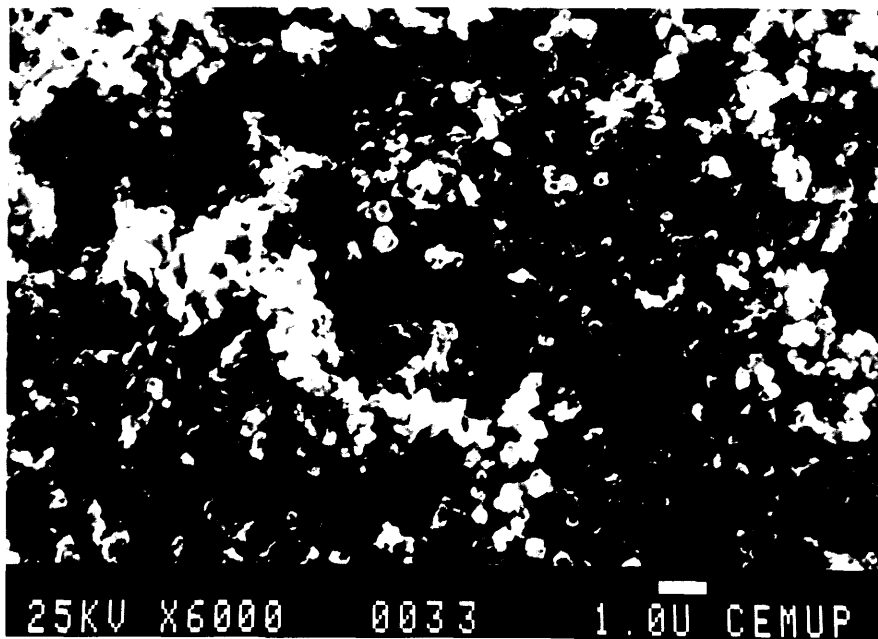


Figura 8-10. Negro de Fumo. Micrografia das partículas.

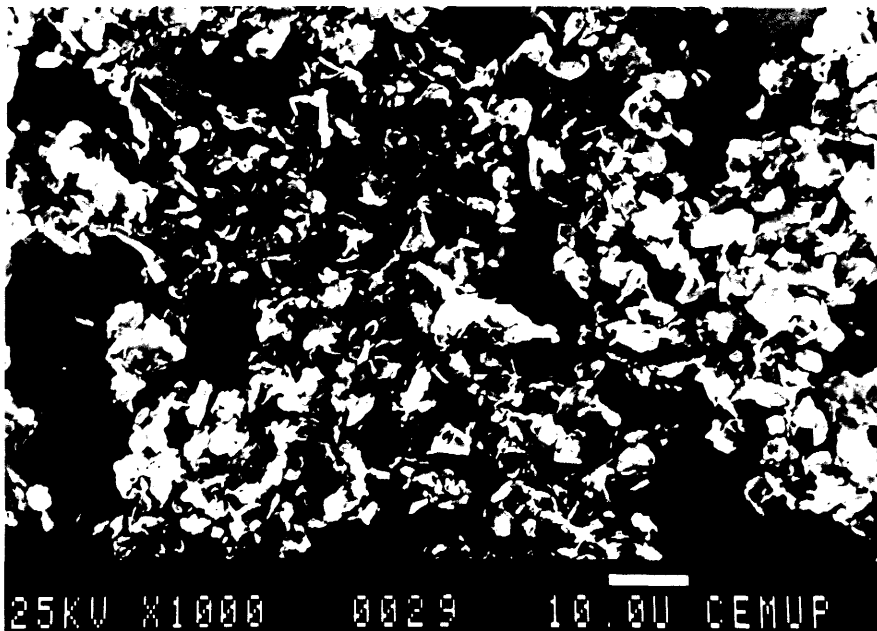


Figura 8-11. Grafite. Micrografia das partículas.

A morfologia dos materiais carbonosos é semelhante à referida por Medalia e Rivin⁹⁹. Segundo estes autores, os agregados de negro de fumo resultam da floculação e fusão de partículas em fase viscosa, durante o processo da sua formação.

8.1.2. Difracção de raios-X

A intensidade relativa dos picos de difracção da grafite e do negro de fumo está representada na Tabela 8-4 juntamente com as respectivas distâncias inter-planares, d , e os politipos que as originam. O máximo de intensidade relativa verifica-se para um valor $d = 3.37 \text{ \AA}$, correspondente à reflexão L_{002} . Este valor é ligeiramente superior à distância interplanar indicada pelo fornecedor para fracções mais grossas do mesmo material (Tabela 8-2). Esta diferença pode ser atribuída à deterioração estrutural provocada pela etapa de moagem^{304,305}. Contudo, o pequeno afastamento do valor teórico (3.354 \AA) e a boa definição dos picos de difracção permitem afirmar que se trata de um material bem cristalizado, constituído, essencialmente, pelo politipo 2H.

A comparação entre os dois materiais foi feita usando a altura do pico L_{002} da grafite como termo normalizador. Os valores calculados estão representados entre parêntesis. Pode observar-se que, para $d = 1.45 \text{ \AA}$, o negro de fumo apresenta um pico mais intenso do que a grafite o que sugere que o primeiro é mais rico nos politipos F16 e F18, ou que o grau de ordenação dos átomos nos planos grafíticos basais é idêntico nos dois materiais. Contudo, o mesmo não poderá afirmar-se relativamente à ordenação desses planos ao longo do eixo c . De facto, no negro de fumo, a reflexão L_{001} aparece na forma de uma banda larga.

Tabela 8-4. Difracção de raios-X dos materiais de carbono

d (Angstrom)	Politipos(*)	Intensidade relativa dos picos	
		Grafite	Negro de fumo
3.63	-	-	19.0 (5.8)
3.37	2H ₁₀₀	100	-
2.40	-	7.9	14.5 (4.4)
2.13	2H ₁₀	5.0	7.1 (2.2)
2.07	F16 ₁₁ , F18 ₆	20.6	16.8 (5.1)
2.05	2H ₅₀ , F18 ₇	9.2	-
1.98	F30 ₇	3.3	-
1.68	2H ₈₀ , F16 ₆ , F30 ₆	7.1	-
1.55	2H ₁₀ , F18 ₂	1.6	-
1.45	F16 ₂ , F18 ₁	26.0	100 (30.4)
1.233	2H ₃₀	35.0	50.0 (15.2)
1.23	F16 ₄ , F18 ₄ , F30 ₄	19.6	29.7 (9.0)

(*) O subscripto refere-se à intensidade relativa de cada politipo isoladamente.

A largura a meia altura, $\beta_{1/2}$, é, em termos de altura total do pico, de 183%, cerca de 100 vezes superior à da grafite (1.76%). Este parâmetro, em unidades 2θ rad, pode ser usado para avaliar o grau de cristalinidade e o tamanho de cristalite, L , de acordo com a equação de Scherrer³⁰⁶

$$L = K\lambda/\beta_{1/2} \cos\theta \quad (8.1)$$

onde K é uma constante dependente da forma das cristalites e da direcção considerada e, no negro de fumo, assume os valores aproximados, respectivamente, de: $K \approx 1$, para as reflexões L_{001} ; e $K \approx 2$, para as reflexões L_{hk0} ³⁰⁷. λ é o comprimento de onda da radiação e θ é o ângulo de difracção. Da substituição, na equação (8.1), dos valores da largura a meia altura medidos resultou, para as cristalites, uma espessura ao longo do eixo c , $L_c = 29.5$ Å, e um comprimento ao longo do eixo a , $L_a = 694.3$ Å correspondentes, respectivamente, a cerca de 8 camadas grafíticas basais, e a cerca de 479 átomos por camada linear. Parece, assim, que o negro de fumo é formado por camadas grafíticas basais relativamente perfeitas mas empacotadas de um modo bastante desordenado ao longo do eixo c .

Alguns autores³⁰⁸ usaram o termo "turbostratico" para descrever a orientação, ao acaso, das camadas grafíticas basais existentes nos negros de fumo. No entanto, os resultados aqui apresentados mostram que existe algum grau de ordenamento ao longo do eixo c , reforçando o modelo de estrutura de camadas concêntricas⁹⁹. Vários autores referidos por Medalia e Rivin⁹⁹ puderam confirmar este modelo usando microscopia electrónica de alta resolução.

A Tabela 8-5 mostra a intensidade relativa dos picos de difracção experimentais dos pós de carboneto de silício.

Tabela 8-5. Difracção de raios-X dos carbonetos de silício

d(Å)	Politipos(*)	Intensidade relativa dos picos				
		NF0	NF1	F500	800WL	1200P
2.62	21R ₇₀ , 33R ₅₀ , 6H ₄₀ , α (Tipo V) ₂₀	32.0 (17.3)	33.0 (20.8)	36	28.7 (24.4)	33.3 (26.6)
2.57	4H ₁₀₀ , 15R ₈₀ , α (Tipo V) ₂₀	-	-	-	13.8 (11.7)	16.7 (13.4)
2.52	6H ₁₀₀ , 21R ₁₀₀ , 33R ₁₀₀ , β ₁₀₀ , 15R ₈₀ , 4H ₆₅ , 2H ₅₁	100 (54.0)	100 (63.0)	100	100 (85.0)	100 (80)
2.39	15R ₇₀ , 33R ₆₀ , 21R ₂₀	-	-	-	5.6 (4.8)	-
2.35	2H ₁₀₀ , 4H ₉₄ , 6H ₂₀ , 21R ₁₀	33.6 (18.1)	32.2 (20.3)	43.0	42.5 (36.1)	54.6 (43.7)
2.32	15R ₆₀	-	-	-	4.4 (3.7)	-
2.18	33R ₃₀ , 6H ₁₀ , β ₂₀ , 15R ₁₀ , 21R ₁₀	14.5 (7.8)	13.2 (8.3)	15.0	15.0 (12.8)	14.7 (11.8)
2.00	21R ₃₀ , 33R ₂₀ , 4H ₁₆ , 15R ₁₀	7.7 (4.2)	6.6 (4.2)	6.4	5.6 (4.8)	6.6 (5.3)
1.82	2H ₂₄ ,	-	-	1.0	1.9 (1.6)	1.4 (1.1)
1.54	15R ₁₀₀ , 21R ₈₀ , β ₃₅ , 33R ₈₀ , 2H ₄₇ , 6H ₃₅	54.4 (29.4)	54.5 (34.3)	62.0	70.0 (59.5)	72 (57.6)
1.42	2H ₅₀ , 4H ₃₂ , 6H ₁₅	17.4 (9.4)	16.5 (10.4)	22.0	23.6 (20.0)	33.3 (26.6)
1.40	15R ₄₀ , 33R ₃₀ , 21R ₂₀	-	-	-	1.5 (1.3)	-
1.31	15R ₉₀ , 21R ₇₀ , 33R ₇₀ , 6H ₄₀ , 4H ₃₀ , β ₂₅ , 2H ₂₄ ,	41.0 (22.1)	40.5 (25.5)	51.0	58.8 (50.0)	60 (48.0)

(*) O subscripto refere-se à intensidade relativa de cada politipo isoladamente.

Os pós de cor esverdeada, NF0, NF1 e F500 parecem ser os que apresentam maior simetria de rede. O F500 é o que exhibe os picos mais intensos e bem definidos indicadores de um maior grau de cristalinidade. O seu pico de máxima intensidade foi, por isso, usado como termo normalizador e os valores entre parêntesis representam os valores calculados.

Tal como já foi referido para os materiais carbonosos, a intensidade dos picos de difracção diminui com a redução do tamanho das partículas. Este efeito pode ser atribuído ao maior número de defeitos introduzido na rede cristalina com o aumento do grau de moagem^{304,305}.

O wrbonetos de silício 800WL e 1200P, ambos de cor cinzenta escura, parecem formar outro grupo de características muito próximas, embora o maior número de picos do 800WL indique tratar-se de uma rede cristalina com menor simetria. Algumas diferenças menores podem estar relacionadas com a granulometria e com o facto de aqueles materiais provirem de fornecedores diferentes.

8.1.3. Análises térmicas

8.1.3.1. Materiais de carbono

Os resultados de análise térmica gravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD) dos materiais carbonosos estão representados nas Figuras 8-12 e 8-13. Pode observar-se que o negro de fumo e a grafite apresentam uma ligeira perda de peso até cerca de 550°C e 600°C, respectivamente. Esta pode ser devida a uma queima incipiente do carbono estruturalmente mais desordenado e à oxidação e, ou, libertação de grupos funcionais adsorvidos à superfície das partículas. A densidade destes grupos deverá ser maior no negro de fumo⁹⁹ no qual a desorsão parece

dominar entre 300°C e 500°C onde as diferenças de temperatura entre a amostra e o padrão, ΔT , atingem valores negativos. No entanto, as características mais salientes destes materiais verificam-se a partir dos limites de temperatura acima referidos. As velocidades de perda de peso e de libertação de calor aumentam bruscamente, sofrem um abrandamento, quase imperceptível na **ATG** mas bem demarcado nas curvas de **ATD**, seguidos de uma nova aceleração e de um abrandamento final, à medida que a conversão do carbono em dióxido de carbono se vai completando. Nas condições experimentais usadas parece que essa conversão não foi total uma vez que a diferença para 100 não pode ser explicada pelos teores reduzidos de impurezas referidos pelos fornecedores destes materiais.

A comparação das Figuras 8-12 e 8-13 permite concluir que a produção de calor é proporcional à velocidade de oxidação do carbono, o que era de esperar com base na reacção que descreve aquele processo em ambiente oxigenado



A diferença entre os dois materiais pode ser interpretada com base nas diferenças microestruturais referidas na secção 8.1.2. De facto, *Heckman* e *Harling*³⁰⁹ referem que características microestruturais tais como o tamanho e a orientação das camadas influenciam o modo de oxidação do carbono e a estabilidade dos grupos adsorvidos à superfície. Estes autores usaram a microscopia electrónica para estudar a oxidação progressiva de negros de fumo preparados por diferentes processos. Os negros de fumo preparados por projecção de chama contra uma superfície arrefecida desenvolviam porosidade geral indicadora de uma certa homogeneidade microestrutural. Ao contrário, os obtidos em ambientes aquecidos e, portanto, sujeitos a um arrefecimento

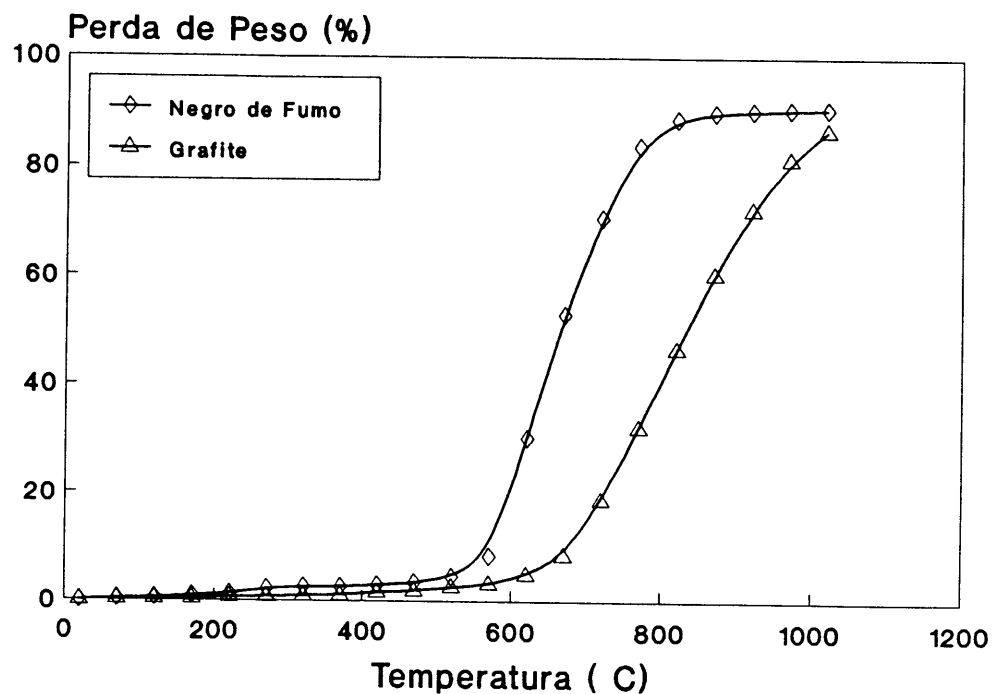


Figura 8-12. Materiais de carbono. Análise térmica gravimétrica.

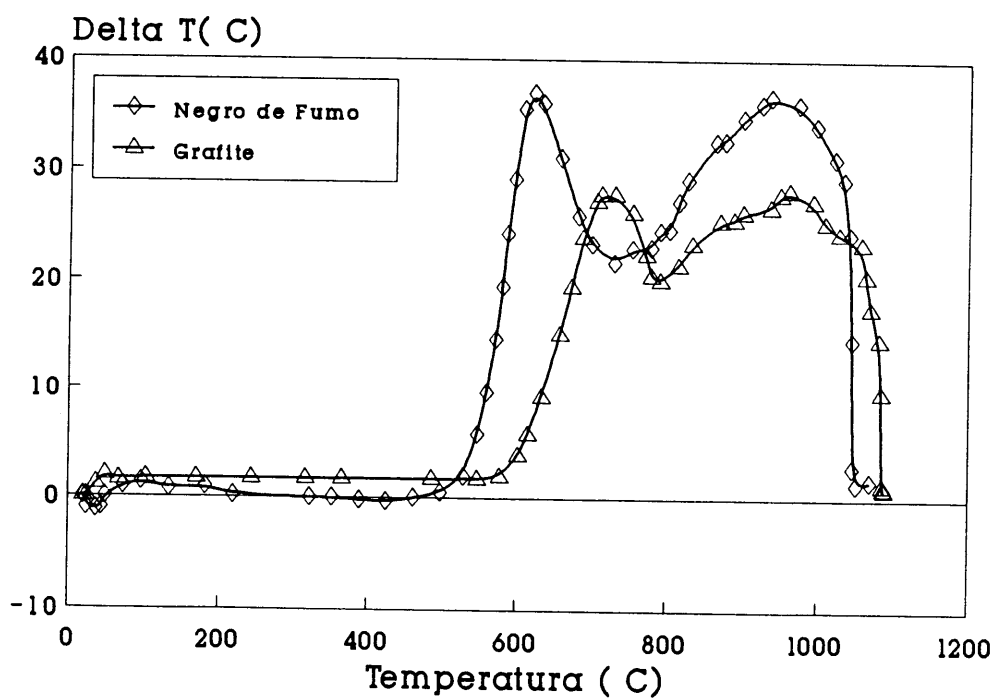


Figura 8-13. Materiais de carbono. Análise térmica diferencial.

lento, desenvolviam uma camada protectora, relativamente estável, durante os estágios mais avançados de oxidação, a qual resultaria da combustão preferencial de camadas de pequenas dimensões e fracamente orientadas. A oxidação preferencial do carbono mais desordenado foi também demonstrada por *Donnet* e seus colaboradores³¹⁰ em meio aquoso.

Procurando testar a fiabilidade de procedimentos anteriormente estabelecidos (Norma DIN 51075) para a determinação do carbono livre em pós de carboneto de silício, *Frisch et al*³¹¹ estudaram, separadamente, a oxidação de diferentes variedades de carbono, incluindo negro de fumo e grafite, entre 300°C e 1300°C à pressão de uma atmosfera composta de quatro partes de hélio e uma de oxigénio. A temperatura foi aumentada a intervalos de 100°C e mantida em patamares durante 20 min. Os gases libertados foram analisados por meio de um espectrómetro de massa. Da comparação dos seus resultados com os do presente estudo pode concluir-se que, apesar da diferença no programa de aquecimento, a semelhança na forma e posição relativa das curvas de **ATG** é bem patente. Estes autores verificaram ainda que a temperatura necessária para converter todo o carbono em dióxido de carbono decrescia assintoticamente até um limite de cerca de 600°C com o aumento da área específica do material. Com excepção da grafite, todas as outras variedades de carbono testadas podiam ser quantitativamente convertidas em dióxido de carbono em menos de uma hora. Com base nestes resultados, os autores concluíram que quando o carbono livre nos pós de carboneto de silício existir na forma de grafite, o procedimento estabelecido na referida norma podia não assegurar a sua oxidação completa.

8.1.3.2. Carbonetos de silício

Os resultados das análises térmicas dos carbonetos NF0, NF1 F500 e 1200P estão representados nas Figuras 8-14 e 8-15.

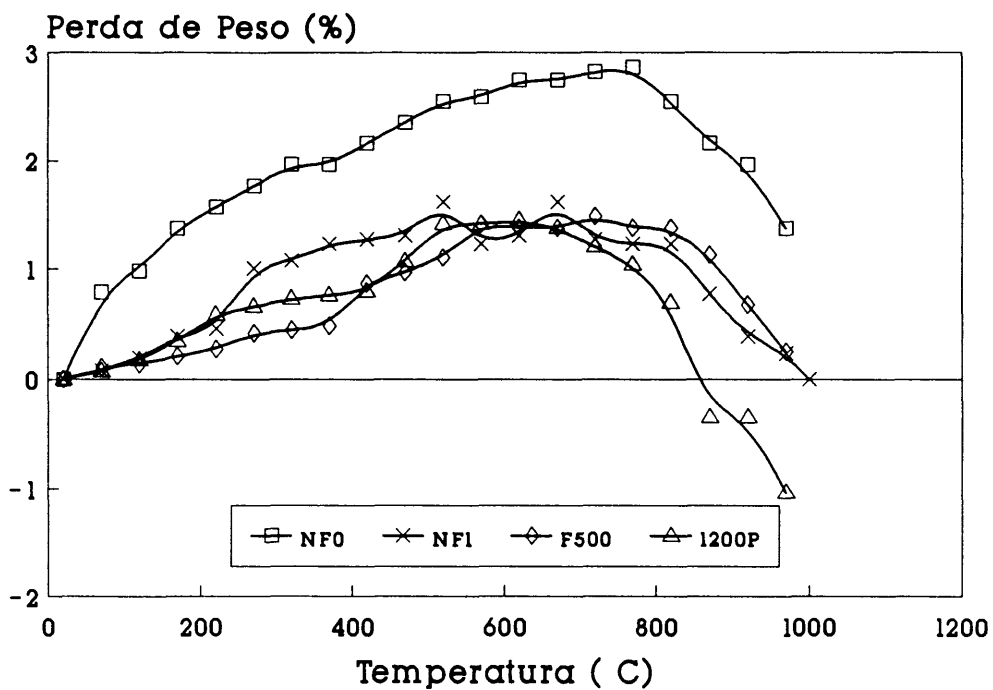


Figura 8-14. Carbonetos de silício. Análise térmica gravimétrica.

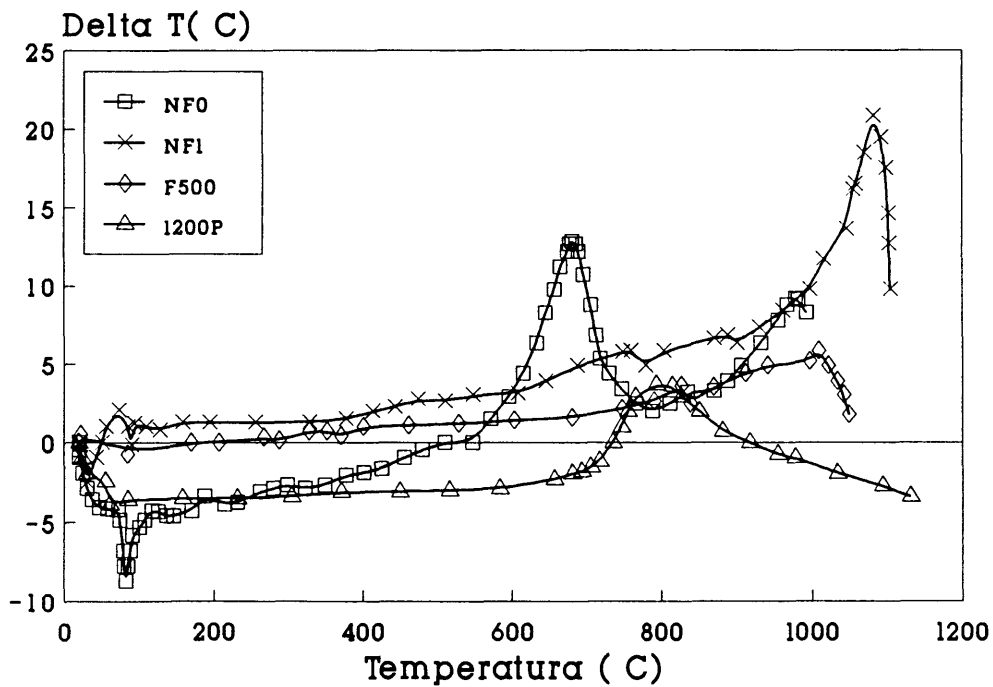


Figura 8-15. Carbonetos de silício. Análise térmica diferencial.

A comparação dos diferentes pós permite afirmar que a intensidade das reacções envolvidas aumenta com a área específica do material. De facto foi demonstrado que diferenças na superfície específica³¹² e no teor de impurezas³¹³ podem alterar significativamente a cinética dessas reacções.

Pode verificar-se que, para todos os pós, a percentagem de perda de peso aumenta com a temperatura até atingir um valor máximo, que depende da granulometria e do tipo de material, que ocorre entre 700°C e 750°C nos carbonetos de cor verde, NF0, NF1 e F500, e a cerca de 625°C no 1200P.

A perda de peso experimentada por estes materiais ao serem aquecidos pode ser atribuída à libertação ou decomposição de espécies adsorvidas, como a água, e à oxidação do carbono livre³¹⁴. O primeiro é um processo endotérmico e parece ocorrer, particularmente, no NF0 até cerca de 500°C, e no 1200P até cerca de 750°C. O segundo, como já foi referido na secção anterior, dá-se com libertação de calor e parece ser o principal responsável pelas perdas de peso do NF1 e F500 e pelo pico centrado a cerca de 685°C na curva de **ATD** do NF0. A maior área específica deste pó torna o carbono livre mais acessível às moléculas de oxigénio. Aquele pico aparece cerca de 60°C acima do correspondente na curva do negro de fumo. A diferença pode ser devida à variedade de carbono presente³¹¹ e ao grau de organização da sua estrutura^{99,307} e ainda ao facto de o mesmo não se encontrar todo à superfície. As espécies oxidantes e os gases resultantes da combustão têm que se difundir através de um filme de sílica formado durante o processo de preparação dos pós³¹¹, cuja espessura pode aumentar a partir de temperaturas tão baixas como 300°C³¹⁵.

Para temperaturas superiores às dos máximos de perda de peso, a tendência inverte-se, assistindo-se a uma recuperação parcial ou total ou mesmo a um ganho de peso em relação ao peso inicial da amostra. Embora a queima de algum carbono residual não seja de excluir a estas temperaturas^{311,316} a recuperação de peso significa que a oxidação do carboneto de silício é agora o

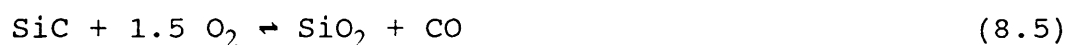
processo dominante. As equações que descrevem este processo dependem da pressão parcial de oxigénio^{314,317}.



em ambiente oxigenado, e



ou



para teores de oxigénio reduzidos.

A reacção (8.3) é a mais provável nas condições experimentais usadas, e mostra que por cada mole de sílica formada a amostra sofre, na ausência de carbono livre, um aumento de peso de 20g.

*Frisch et al*³¹¹ estudaram a oxidação isotérmica do carboneto de silício a várias temperaturas e concluíram pela sobreposição de dois mecanismos de oxidação a temperaturas superiores a 600°C, os quais foram atribuídos, respectivamente, ao carbono e ao carboneto de silício. Uma amostra libertada do filme de sílica por tratamento com soluções aquosas de ácido fluorídrico produziu, àquela temperatura, uma quantidade de dióxido de carbono sensivelmente igual à soma das quantidades de duas amostras, uma tal e qual, e outra a que haviam sido removidos o carbono livre, por calcinação, e o filme de sílica, por lavagem com ácido fluorídrico.

A cinética da oxidação do carboneto de silício, em meio gasoso, tem sido estudada por vários autores³¹⁴⁻³¹⁸. O aumento de peso do material, ou de espessura da camada oxidada obedeceram a uma lei parabólica, característica de um processo controlado por difusão. Contudo, a lei parabólica só se verificou durante períodos curtos, cuja duração diminuiu com o aumento da temperatura. Os desvios foram atribuídos à redução da área específica devida à fusão do filme de óxido e à consequente cimentação das partículas^{315,316}, as quais seriam favorecidas pela segregação de impurezas como o alumínio e metais alcalinos³¹⁴. A formação de fases cristalinas no filme de óxido aumentou a permeabilidade deste e favoreceu a oxidação subsequente³¹⁷. *Maeda et al*³¹⁸ concluíram que a presença de vapor de água na atmosfera acelerava a desvitrificação e promovia a oxidação.

8.1.4. Espectroscopia de infra-vermelhos

8.1.4.1. Materiais de carbono

Os espectros de infra-vermelhos do negro de fumo e da grafite estão representados nas Figuras 8-16 e 8-17. A Figura 8-17 compara ainda o espectro da grafite, tal e qual, com o do negro de fumo calcinado a 200°C durante 24 horas. Pode observar-se que o negro de fumo apresenta maior número de picos de absorvância do que a grafite. Estas características estão de acordo com observações feitas por outros autores^{99,319}. *Friedel e Queiser*³¹⁹ referem que a grafite não exhibe máximos nem mínimos pronunciados mas que outras variedades de carbono, incluindo o negro de fumo apresentam picos para vários comprimentos de onda, os quais podem ser atribuídos a grupos funcionais específicos.

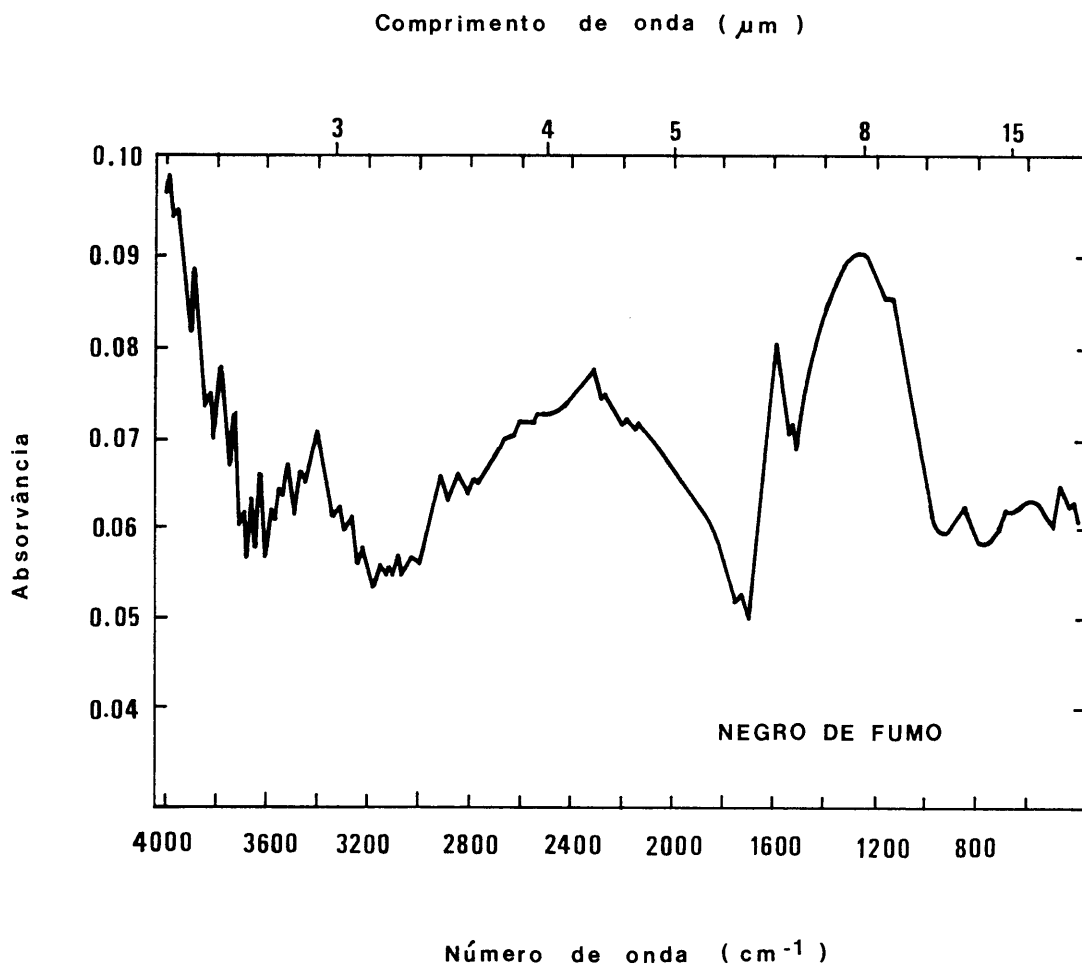


Figura 8-16. Negro de fumo. Espectro de infra-vermelhos.

De acordo com estudos feitos por alguns autores referidos por *Medalia e Rivin*⁹⁹, os cinco grupos mais comumente encontrados à superfície de negros de fumo, são hidrogênio aromático, fenol, quinona, ácido carboxílico e lactona. Contudo, a análise destes grupos por infra-vermelhos, feita por aqueles autores não foi além do aspecto qualitativo, devido à forte absorção e dispersão da radiação pelo carbono. *Ramis et al*³²⁰ verificaram que a absorvância de amostras de carboneto de silício aumentava com a razão C/Si. Uma amostra com uma razão C/Si = 1.09 mostrou-se quase opaca aos raios infra-vermelhos. A diferença de absorção que se verifica entre o negro de fumo e a grafite pode estar

relacionada com alguma pequena variação na concentração da amostra.

A densidade superficial de grupos funcionais na grafite está relacionada com a estrutura electrónica destes materiais³²¹ e com o grau de perfeição da rede cristalina^{99,307}. As orbitais híbridas, sp^2 , determinam a estrutura em camadas, característica deste material, e não permitem a ligação de grupos funcionais numa direcção normal aos planos aromáticos basais. As possibilidades de ligação ficam limitadas aos sítios existentes nas arestas e em defeitos de estrutura. Estes aumentam com o grau de desordem da rede cristalina e justificam a melhor definição e o maior número de picos observados no negro de fumo.

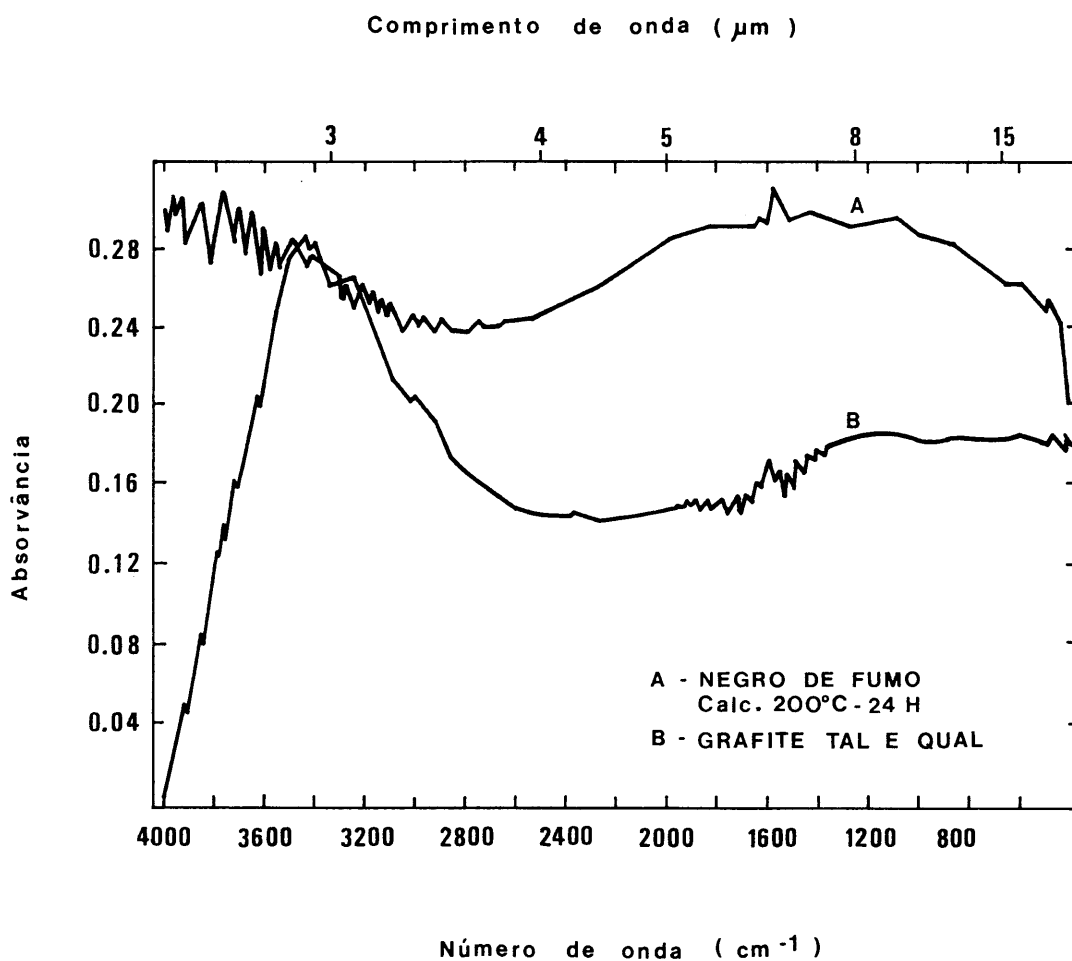


Figura 8-17. Grafite e negro de fumo calc. a 200°C durante 24 horas. Comparação dos espectros de infra-vermelhos.

A Figura 8-17 mostra que o tratamento térmico do negro de fumo libertou algumas espécies inicialmente adsorvidas na sua superfície e tornou o seu espectro mais parecido com o da grafite. A principal diferença entre os espectros representados na Figura 8-17 ocorre na região entre 4000 e 3200 cm^{-1} correspondente às vibrações características de grupos hidroxilo (água, ácidos carboxílicos e outros)^{95,322}. A perturbação devida àquelas vibrações não se observa no negro de fumo calcinado. Embora a resolução do aparelho seja fraca nesta região do espectro, a diferença observada sugere que aquela perturbação é devida às espécies referidas.

Bandas características das vibrações C-H de compostos saturados aparecem entre 3000 e 2800 cm^{-1} no negro de fumo mas não são detectáveis na grafite. O negro de fumo apresenta uma banda larga entre 2800 e 1800 cm^{-1} que pode ser devida à sobreposição de absorção por parte de vários grupos funcionais, nomeadamente, ligações S-H de compostos de enxofre (2600-2550 cm^{-1}), grupos insaturados, ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), (2280-2090 cm^{-1}) e, ou, grupos ceteno ($>\text{C}=\text{C}=\text{O}$) que absorvem entre 2155 e 2130 cm^{-1} ³²².

As vibrações características dos grupos carbonilo na gama 1800-1700 cm^{-1} não aparecem no negro de fumo sugerindo a ausência de ácidos carboxílicos ou a sua existência em concentrações muito baixas. A existência destes grupos na grafite parece não ser de excluir, uma vez que este material apresenta uma banda larga de absorção nesta região do espectro.

O pico mais bem definido em ambos os materiais aparece a cerca de 1600 cm^{-1} e que pode ser devido às vibrações angulares da água³²³ ou de anéis aromáticos³²². A banda larga entre 1450 e 1000 cm^{-1} pode ser devida às vibrações O-H (1410-1260 cm^{-1}) e C-O (1150-1040 cm^{-1}) dos grupos fenólicos, enquanto a absorção na região 900-600 cm^{-1} pode resultar do hidrogénio aromático ou pertencente a hidrocarbonetos insaturados³²².

8.1.4.2. Carbonetos de silício

As características espectroscópicas dos pós NF0 e NF1 estão representadas na Figura 8-18. Trata-se de espectros muito mais simples do que os do carbono. A sua principal característica é o pico muito forte que ocorre entre 970 e 700 cm^{-1} correspondente às vibrações fundamentais das ligações da rede do carboneto de silício³²⁰.

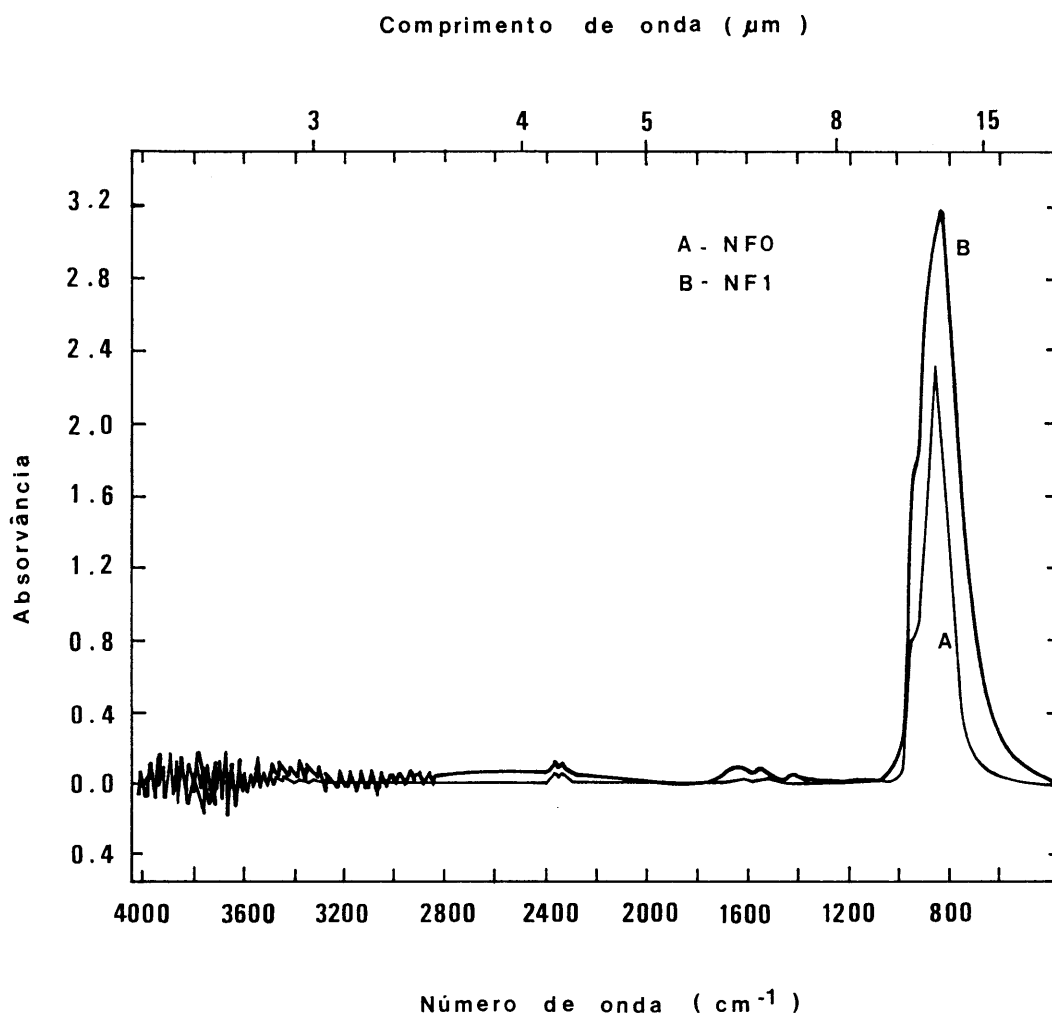


Figura 8-18. NF0 e NF1. Espectros de infra-vermelhos.

Outras bandas muito mais fracas que ocorrem a 1620, 1540, 1400, e 1280 cm^{-1} foram identificadas por Ramis e seus colaboradores³²⁰ como sendo harmônicas das vibrações fundamentais da rede cristalina. As bandas quase imperceptíveis a 1220 e 1050 cm^{-1} foram atribuídas à sílica^{320, 323-324}.

Na região das frequências mais elevadas aparece uma perturbação semelhante à observada nos espectros dos materiais carbonosos e que pode ser devida a grupos hidroxilo da água, a grupos silanol e a ligações hidrogénio envolvendo estes últimos³²³⁻³²⁵.

8.1.5. Picnometria de hélio

O peso específico dos materiais mais utilizados está representado na Tabela 8-6.

Tabela 8-6. Resultados de picnometria de hélio

Material	Peso específico (kKg m^{-3})
NF0	3.17
NF1	3.24
800WL	3.22
1200P	3.16
F500	3.18
Negro de Fumo	2.03
Grafite	2.305

Os valores tabelados são a média aritmética de quatro determinações. As diferenças de peso específico entre os vários carbonetos de silício são pouco significativas e estão dentro da margem de erro experimental. A média dos seus pesos específicos aproximam-se do valor indicado pelos fornecedores (3.2 kKg m^{-3}), pelo que este último foi o adoptado para todos os carbonetos de silício ao longo deste trabalho. Os materiais carbonosos parecem ter pesos específicos ligeiramente superiores aos indicados pelos fornecedores (Tabelas 8-1 e 8-2). Por isso, ao longo deste trabalho, adoptaram-se os valores determinados experimentalmente, depois de arredondados até à primeira casa decimal.

8.2. Caracterização das suspensões

8.2.1. Electroforese

8.2.1.1. Carbonetos de silício

A mobilidade electroforética, μ_E , das partículas dos dois carbonetos de silício mais finos, NF0 e NF1, foi medida em função do pH a várias concentrações de cloreto de sódio. A Figura 8-19 compara as curvas dos dois pós obtidas na presença de $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ de cloreto de sódio. Os pontos isoeléctricos, **pie**, situam-se a cerca de pH 2 e estão em bom acordo com outros valores referidos na literatura^{30,98,229-230,326}. A superfície das partículas de carboneto de silício encontra-se normalmente recoberta por um filme de sílica. Quando a espessura deste filme superficial aumenta, o ponto isoeléctrico aproxima-se do daquele óxido (pH 2-3.7)³⁵, à semelhança do que se passa com o nitreto de silício⁹² e a titânia³²⁷. No presente estudo as partículas de carboneto de silício comportaram-se como se estivessem recobertas por um filme de sílica.

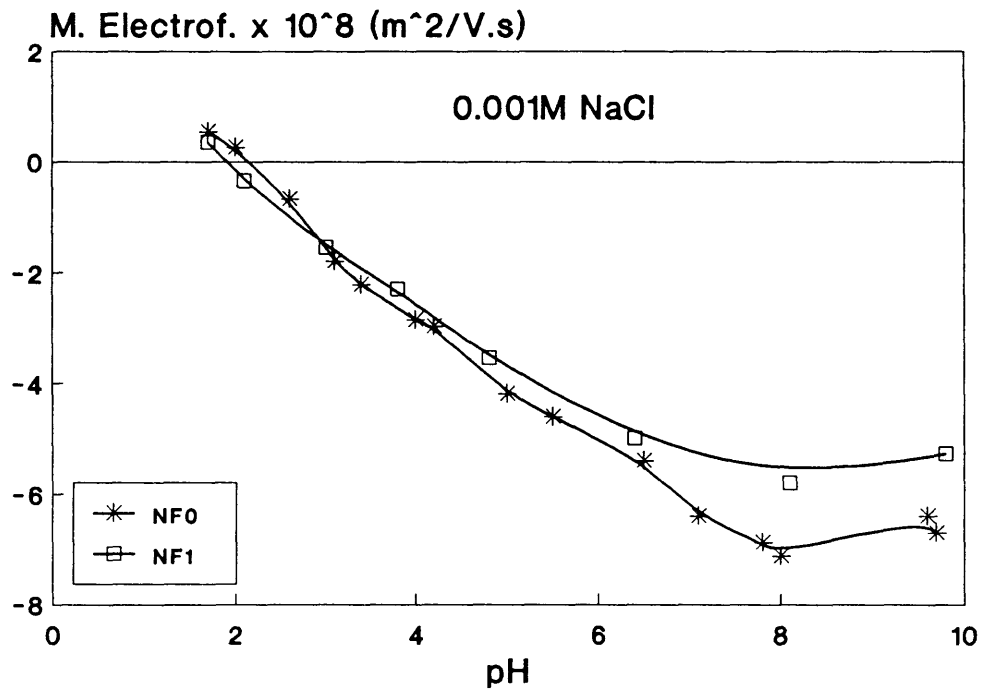


Figura 8-19. NF0 e NF1. Efeito do pH na μ_E (0.001M NaCl).

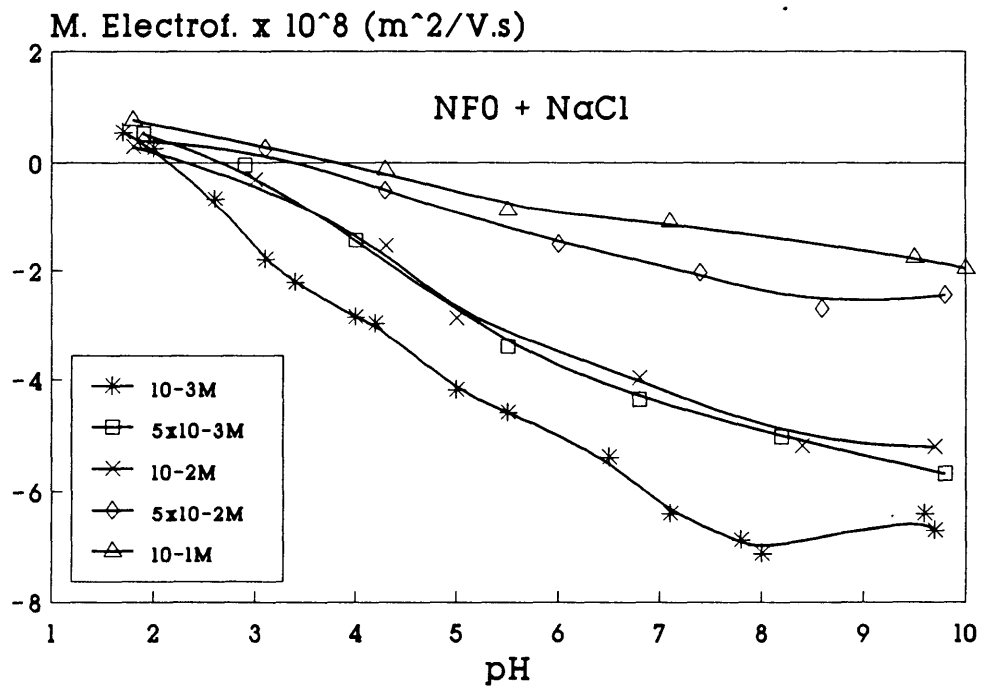


Figura 8-20. NF0. Efeito do pH e da força iônica do meio na μ_E .

A variação do pH para um e outro lado do ponto isoelétrico, por adição de ácido ou base, faz aumentar o potencial no plano de deslizamento entre as fases sólida e líquida. Este plano é normalmente identificado com o plano de Stern, e o potencial nesse plano, conhecido por potencial zeta, ζ , é considerado como sendo aproximadamente igual ao potencial de Stern, Ψ_δ ^{328,329}, embora esta aproximação pareça não merecer o acordo unânime de todos os autores³⁷. O aumento do potencial zeta ou da mobilidade electroforética serão limitados quando a adsorção dos iões determinantes de potencial, idp , à superfície das partículas, atingir o valor máximo. Isso parece ocorrer para valores de pH entre 8 e 9. Acréscimos de pH posteriores aumentam a concentração de cargas na fase líquida e diminuem a diferença de potencial entre a superfície e a solução e a mobilidade electroforética diminui.

Os dois pós apresentam comportamento semelhante, o que é consistente com o facto de se tratar de fracções granulométricas diferentes do mesmo material. A maior diferença observa-se para valores de pH entre 8 e 9, onde as partículas deverão estar individualizadas, e pode ser devida à maior razão superfície/volume das partículas mais finas^{330,331}. Este efeito, devido à existência de cargas fixas à superfície das partículas e à presença de contra-iões que compensam essas cargas, deverá aumentar com o decréscimo do tamanho das partículas. De acordo com *Chernoberezhskii*³³², aquele efeito é inversamente proporcional ao raio das partículas.

O efeito da força iónica do meio no comportamento electroforético das partículas do NF0 está representado na Figura 8-20. Pode verificar-se que o ponto isoelétrico aumenta sempre com a concentração de cloreto de sódio. O aumento do ponto isoelétrico com a força iónica aponta para a não indiferença do electrólito e sugere que o catião sódio é especificamente adsorvido, especialmente às concentrações mais elevadas de cloreto de sódio. *Zirl e Garofalini*⁷⁷, simularam a adsorção dos iões potássio e lítio à superfície de sílicas com diversas

concentrações superficiais de oxigénios " não-ponte", **ONP**, e de sílicas dopadas com diferentes concentrações de flúor e concluíram que os sítios energeticamente mais favoráveis para a adsorção eram os **ONP**, seguindo-se, por ordem decrescente, o flúor e os oxigénios "ponte" dos anéis mais pequenos e deformados. A adsorção do ião lítio mostrou-se menos selectiva em relação aos sítios activos e o facto foi atribuído ao seu raio iónico menor e às ligações mais curtas que podia estabelecer com os sítios aniónicos.

A Figura 8-20 mostra ainda que a mobilidade electroforética diminui com o aumento da força iónica do meio. Esta evolução deve-se ao aumento de κ^{111} e, portanto, à compressão da dupla camada eléctrica e à consequente redução do potencial no plano em que o deslizamento entre as fases sólida e líquida se processa. A adsorção específica do ião sódio sobre uma superfície com cargas negativas resulta, necessariamente, na neutralização de algumas dessas cargas e, por conseguinte, numa diminuição do valor absoluto da carga superficial. A conjugação deste efeito com o aumento de κ deverá resultar, de acordo com a equação (3.7), numa redução acentuada do potencial de superfície e, portanto, num decréscimo da mobilidade electroforética.

*Maier et al*¹⁴⁵ estudaram o efeito da concentração de cloreto de sódio na mobilidade electroforética de partículas de sílica, na ausência e na presença de polímeros neutros. O decréscimo da mobilidade electroforética com o aumento da força iónica foi mais acentuado na presença dos polímeros, e o facto foi atribuído a um afastamento, da superfície, do plano de deslizamento.

Noutra série de ensaios com o NF0, realizados à força iónica constante de $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ de cloreto de sódio, estudou-se o efeito da presença de 0.25%, em peso, de vários dispersantes. A Tabela 8-7 apresenta a informação disponível sobre a natureza e a composição química desses dispersantes, indicadas pelos seus fornecedores.

Tabela 8-7. Dados sobre os dispersantes utilizados

Dispersante	Fornecedor	Natureza	Composição química
Targon 99	Hoechst	Aniônica	Combinação de sulfonatos de alquil-aril e poliglicol
Targon 885			Policarbonato de cadeia longa
Targon 886			Sal de amônio de um policarbonato de M elevada
Targon 899			Copolímero, de M média, de policarbonatos ácidos
Targon 1128			Policarbonatos de amônio de massa molecular, M , baixa
Hostapur SAS			n-alcanosulfatos produzidos por sulfoxidação de n-parafinas. Fórmula geral $\begin{array}{c} \text{R-CH-R}' \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$
Hostapur CX	ICI	Não iônica	Éter alquilpoliglicólico
Atlas EL 1602P		-	Compostos de polioxietileno de cadeia longa: $\text{RCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $\text{R}=\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$, $n \approx 50$
Atlas G3634A		-	Etosulfato de alquilimidazolinio
Calgonite	Henkel	Aniônica	Hexametáfosfato de sódio
Dehydran-C		-	Mistura especial de ésteres e hidrocarbonos
Rohagit SL 252	Rohm	Aniônica	À base de ácido polimetacrílico
Óleo de silicone L 052	Wacher-Chemie	-	Fluído de silicon modificado com glicol

M = massa molecular relativa

O efeito destes dispersantes no valor de mobilidade electroforética está representado nas Figuras 8-21 a 8-23. Pode verificar-se que os Targon são os que promovem os valores mais elevados de mobilidade electroforética, com especial destaque para o Targon 1128 entre pH 5.5 e 9. Na presença de polímeros ou polieletrólitos adsorvidos à superfície, as forças repulsivas podem ser devidas a interacções electrostáticas e, ou, estéreas, conforme foi discutido na secção 3.3.2.2. Se o polieletrólito se encontra dissociado, a sua carga eléctrica é adicionada à da superfície das partículas^{333,334}. O resultado pode ser um aumento ou uma redução consoante o sinal dessa carga seja, respectivamente, igual ou diferente. É provável que os grupos carbonato se encontrem dissociados para valores de pH superiores a 5. *Keesom*¹³² refere um valor de $pK_{al}^s = 3.92$ para membranas de policarbonato. Na medição do potencial zeta deste material, em solução aquosa de cloreto de potássio $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$, observou valores negativos para valores de pH superiores a 3. Os valores absolutos do potencial zeta mostraram de um aumento acentuado no intervalo de pH 3.5 a 4.5, seguido de uma subida mais suave até ao valor aproximadamente constante de -28 mV , a partir de valores de pH entre 6 e 7. Isto ajuda a explicar o maior aumento de mobilidade electroforética na presença de Targon 1128 desde pH 5.5 até pH 9. A partir de pH = 9, o aumento da força iónica do meio e, por conseguinte, de κ , começam a inverter a situação e a mobilidade electroforética diminui.

O dispersante catiónico, Atlas G3634A, parece ser o menos adequado para este sistema. A sua adsorção na superfície das partículas de carboneto de silício traduz-se numa neutralização parcial da densidade de carga superficial e num deslocamento do ponto isoeléctrico para valores de pH entre 6 e 7. A mobilidade electroforética é, por isso, aumentada na região ácida e diminuída na região alcalina, mas os valores atingidos são baixos em ambas as regiões.

A Tabela 8-7 mostra que a presença de grupos carbonato é comum a outros Targon e isso poderá explicar os valores mais elevados de mobilidade electroforética obtidos na presença deste grupo de dispersantes. O efeito mais acentuado do Targon 1128

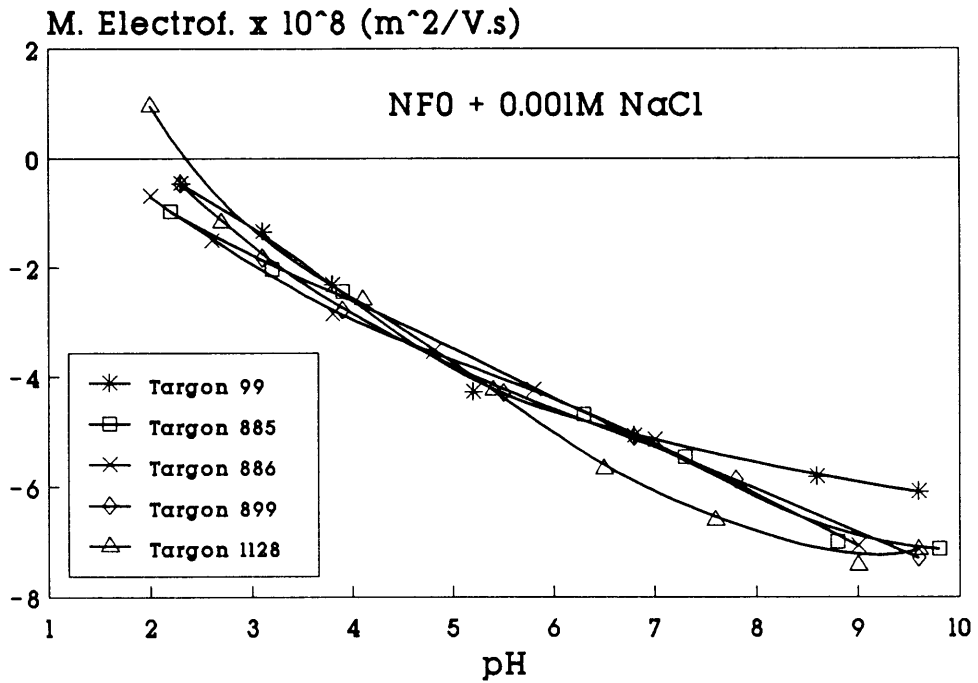


Figura 8-21. NFO. Efeito do pH na μ_E na presença de 0.25% dos defloculantes indicados.

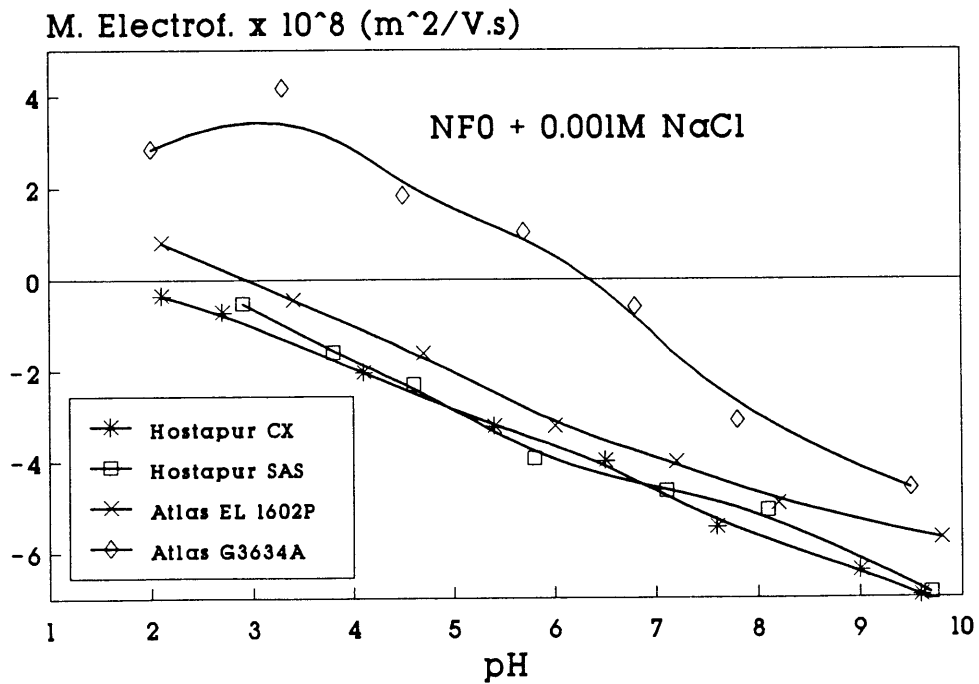
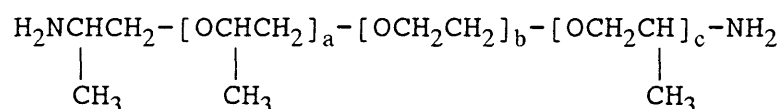


Figura 8-22. NFO. Efeito do pH na μ_E na presença de 0.25% dos defloculantes indicados

pode estar relacionado com a sua massa molecular relativa mais baixa, a qual pode originar espessuras de camada adsorvida mais finas¹⁴⁵. O aumento da espessura da camada adsorvida pode reduzir o valor da mobilidade electroforética através de dois mecanismos diferentes: 1. afastamento do plano de deslizamento da superfície das partículas¹⁴⁵; 2. interações hidrodinâmicas entre o líquido e os laços e caudas da cadeia, estendidos para o interior da solução³³⁵.

8.2.1.2. Materiais de carbono

O carácter hidrofóbico acentuado dos materiais carbonosos originava a coagulação espontânea das partículas em suspensão e inviabilizou a medição da mobilidade electroforética na ausência de agentes tensoactivos. Os tratamentos de oxidação descritos na secção 7.3. reduziram aquela tendência mas não a eliminaram por completo. Os primeiros resultados bem sucedidos foram obtidos na presença de dois tensoactivos de natureza catiónica: Skip líquido e de uma Jeff Amina ED-600 (Texaco Chemical Company). De acordo com o fornecedor, esta última tem a seguinte estrutura:



com $b \approx 8.5$; $a+c \approx 2.5$; e massa molecular relativa ≈ 600 .

Rao²⁰⁴ estudou o efeito de tensoactivos da mesma família (Jeff Aminos M-302 e N-320) no comportamento electroforético dos óxidos de alumínio e de titânio(IV) e verificou que o ponto isoeléctrico da superfície destes óxidos aumentava sempre com a concentração de tensoactivo, atestando o carácter catiónico daqueles produtos.

A Figura 8-24 compara o comportamento electroforético do negro de fumo, tal e qual, e oxidado por tratamento com soluções de ácido nítrico nas condições indicadas na legenda, e na presença de 0.2% em peso de Jeff Amina ED-600. A sua análise permite concluir que aqueles tratamentos de oxidação deslocam o ponto isoeléctrico desde pH = 9.4 para valores de pH compreendidos entre 8.2 e 8.6, e que o afastamento é tanto maior quanto mais drásticas as condições de oxidação, ou seja, quanto mais elevadas forem a concentração e a temperatura da solução. Os anéis aromáticos das camadas grafíticas basais podem adsorver protões por complexação através das orbitais π e dar origem a um pH básico em meio aquoso¹⁰⁴. A introdução de grupos ácidos contendo oxigénio contraria aquela tendência. *Medalia* e *Rivin*⁹⁹ referem que o aumento do teor de oxigénio do carbono pode provocar uma diminuição do ponto isoeléctrico em várias unidades de pH. A diminuição do ponto isoeléctrico com o aumento do grau de oxidação é, aliás, um fenómeno comum a óxidos e não-óxidos^{35,92,99,336}. As variações mais modestas aqui verificadas podem ser atribuídas à natureza catiónica do tensoactivo e à densidade de carga superficial baixa do carbono, que levou *Ferreiro et al*⁵⁶ a usarem-no como material de referência para estudos de adsorção de hidroxiquinolina à superfície de argilas e óxidos.

O comportamento electroforético do carbono deverá depender, principalmente, da carga eléctrica das espécies adsorvidas. Isso mesmo pode ser observado nas Figuras 8-25 a 8-28.

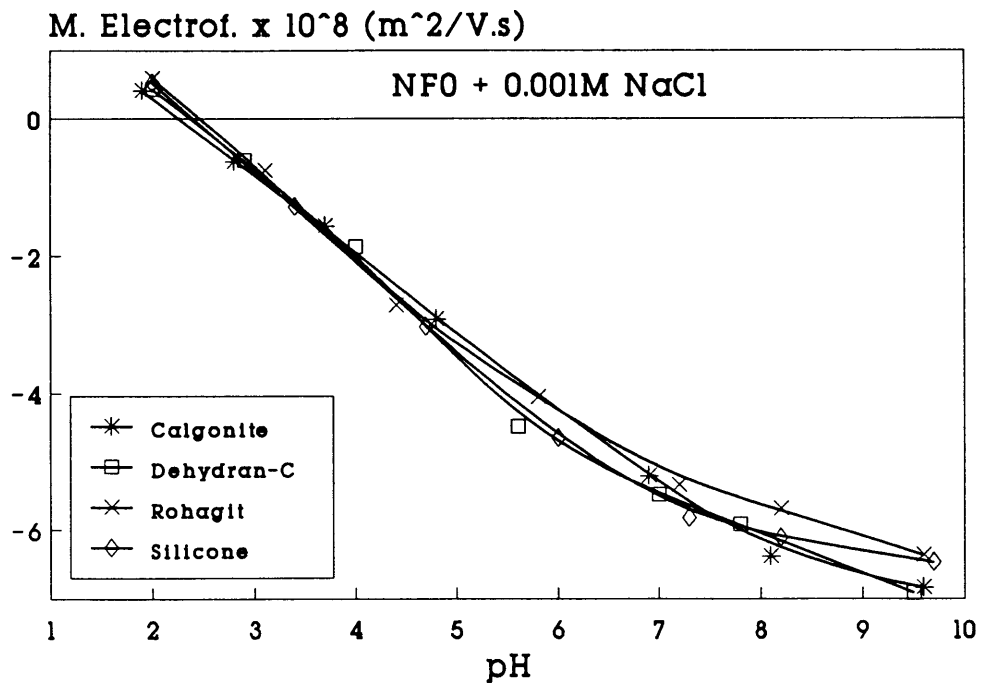


Figura 8-23. NFO. Efeito do pH μ_E na presença de 0.25% dos desfloculantes indicados.

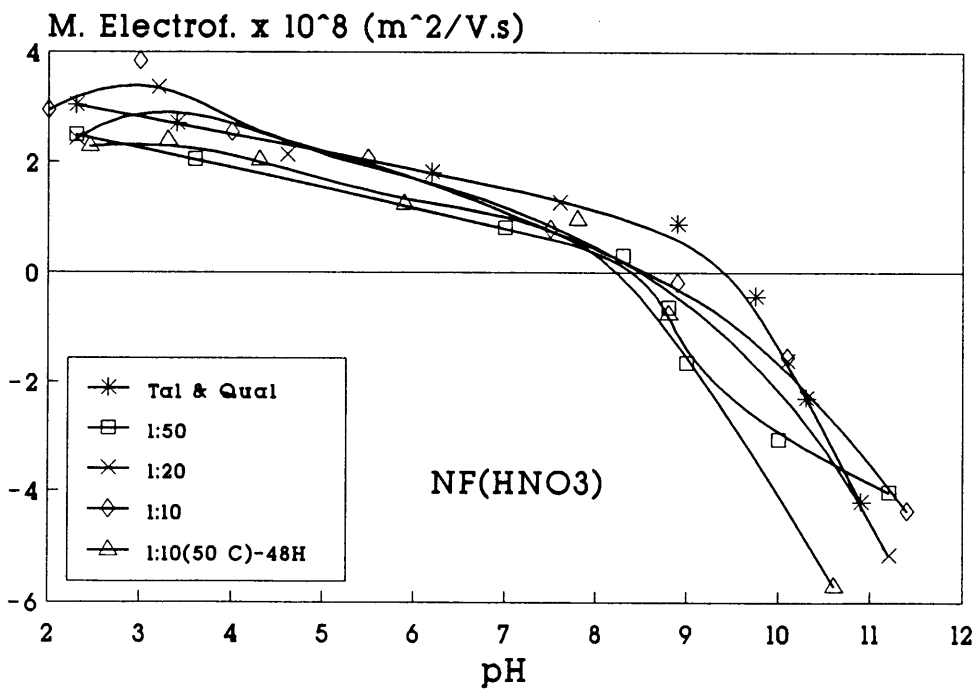


Figura 8-24. Negro de fumo. Efeito do pH e do tipo de tratamento na μ_E na presença de 0.2% de Jeff Amina ED-600.

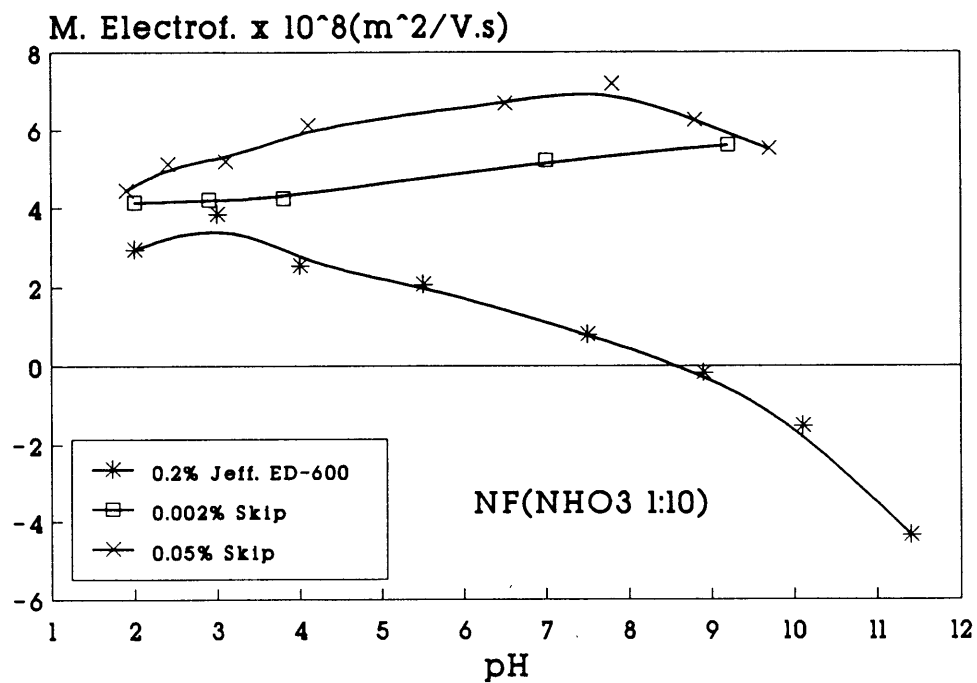


Figura 8-25. Negro de fumo tratado (HNO₃ 1:10). Efeito do pH e da concentração de tensoativos na μ_E .

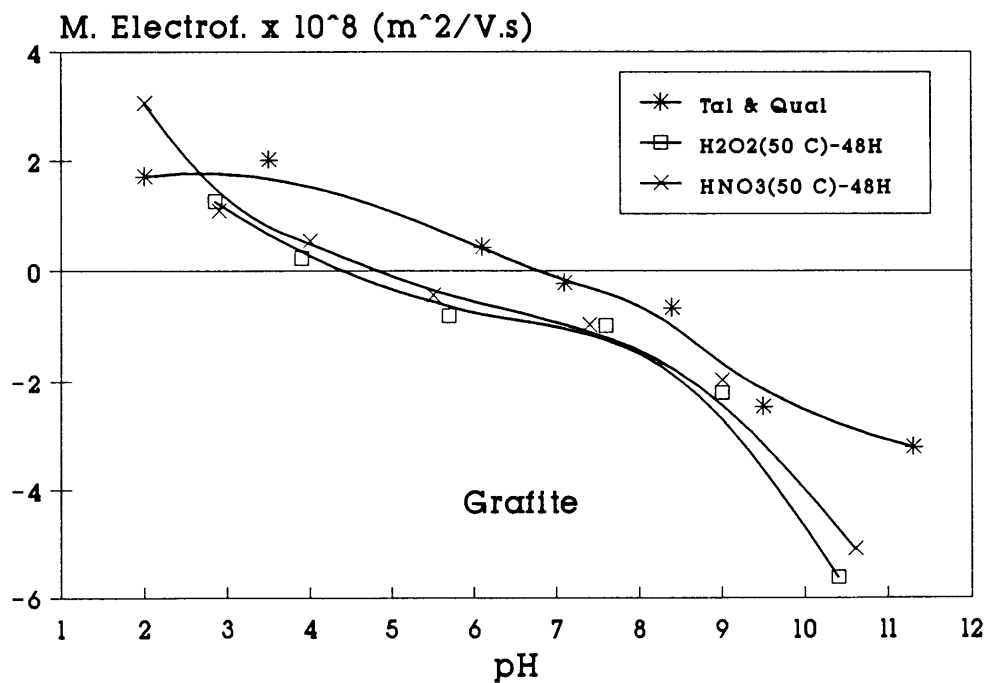
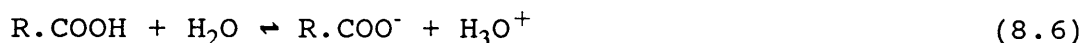


Figura 8-26. Grafite. Efeito do pH e do tipo de tratamento na μ_E na presença de 0.2% de Jeff Amina ED-600.

*Oshikiri et al*³³⁷ usaram um plasma de oxigénio para oxidar o negro de fumo. Verificaram uma acentuação das características ácidas da superfície com o aumento do tempo de exposição e uma diminuição, em cerca de três ordens de grandeza, da velocidade de sedimentação. Estas variações foram atribuídas a um aumento da molhabilidade pela água, devida à introdução e ionização de grupos funcionais que ocorreria de acordo com as equações



Os resultados de espectroscopia de infra-vermelhos não permitiram concluir pela existência de grupos carbonilo à superfície dos materiais de carbono. Se de facto existirem, será em concentrações reduzidas. É, pois, provável que o carácter hidrofílico do carbono, alcançado no presente estudo, seja menos acentuado do que o conseguido por tratamento com plasma de oxigénio³³⁷. As reacções (8.6) e (8.7) prevêm um aumento do valor negativo do potencial de superfície com o aumento do pH do meio suspensor. As consequências deste aumento na mobilidade electroforética e no potencial zeta, dependem da natureza da espécie adsorvida. Tal como foi discutido para o carboneto de silício, aquelas grandezas deverão aumentar quando o tensoactivo e a superfície tiverem carga do mesmo sinal, e diminuir em caso contrário. De facto, a Figura 8-24 mostra que com o agravamento das condições de oxidação a mobilidade electroforética aumenta na região alcalina e diminui em meio ácido.

A Figura 8-26 compara o comportamento electroforético da grafite tal e qual e tratada a 50°C, durante 48 horas, em soluções 1:10 de peróxido de hidrogénio e de ácido nítrico. A sua análise permite retirar as seguintes conclusões:

1. o ponto isoelétrico da grafite sem tratamento é inferior ao do negro de fumo nas mesmas condições;
2. o deslocamento do ponto isoelétrico, por oxidação em meio ácido, é superior ao verificado no negro de fumo;
3. a oxidação com peróxido de hidrogénio parece ser mais extensiva do que a conseguida com ácido nítrico, em meio aquoso.

As diferenças (1) e (2) podem estar relacionadas com a estrutura mais ordenada da grafite e com uma densidade mais baixa de grupos funcionais adsorvidos na superfície deste material.

Os resultados mostram que os tensoactivos catiónicos, como por exemplo o Skip, desenvolvem no carbono potenciais zeta apreciáveis. Contudo, a necessidade de preparar suspensões multicomponentes em que o carboneto de silício é maioritário, e o facto da superfície do carbono ser mais indiferente à natureza iónica das espécies capazes de serem adsorvidas, apontam para a conveniência do uso de tensoactivos aniónicos que desloquem o ponto isoelétrico para valores de pH reduzidos. Isto permitirá que ambos os materiais desenvolvam potenciais zeta relativamente elevados na região alcalina e numa gama mais alargada de valores de pH, condição necessária para minimizar problemas de eterofloculação.

As curvas da Figura 8-27 e 8-28 mostram o comportamento electroforético da grafite, sujeita a vários tratamentos prévios, na presença de 1% em peso de Targon 1128. Da sua observação pode concluir-se:

1. o ponto isoelétrico parece ter-se deslocado para valores de pH inferiores a 2;
2. a calcinação ao ar a 200°C, durante 24 horas, não introduziu alterações significativas no comportamento electroforético;
3. o recobrimento das partículas com sílica pelo processo sol-gel que desloca o ponto isoelétrico para valores de pH menores e aumenta a mobilidade em toda a gama de valores de pH estudada.

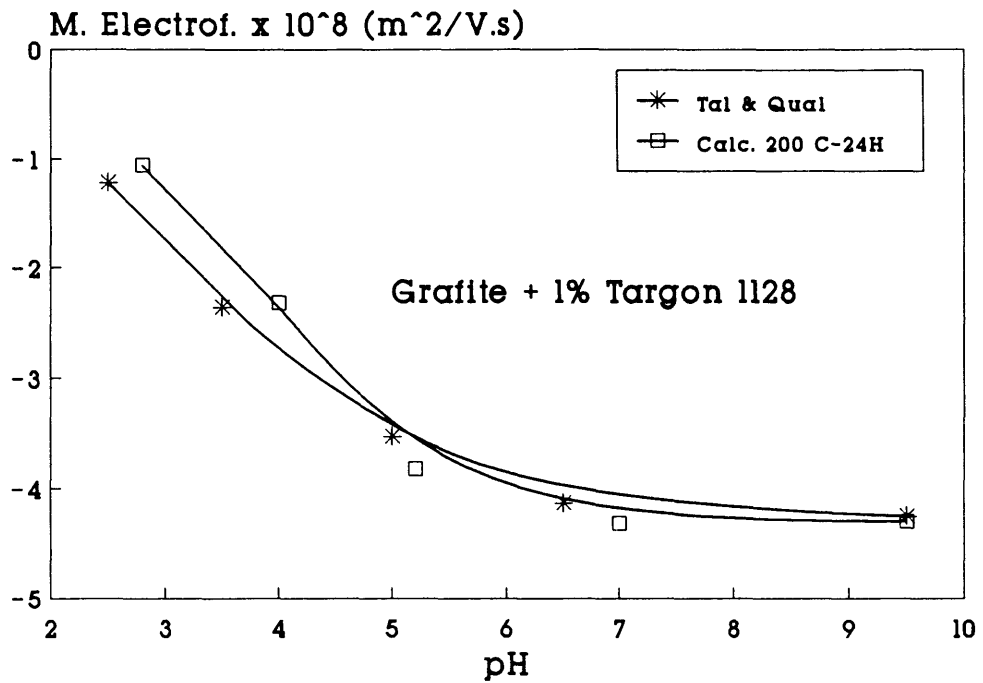


Figura 8-27. Grafite. Efeito do pH e do tipo de tratamento na μ_E .

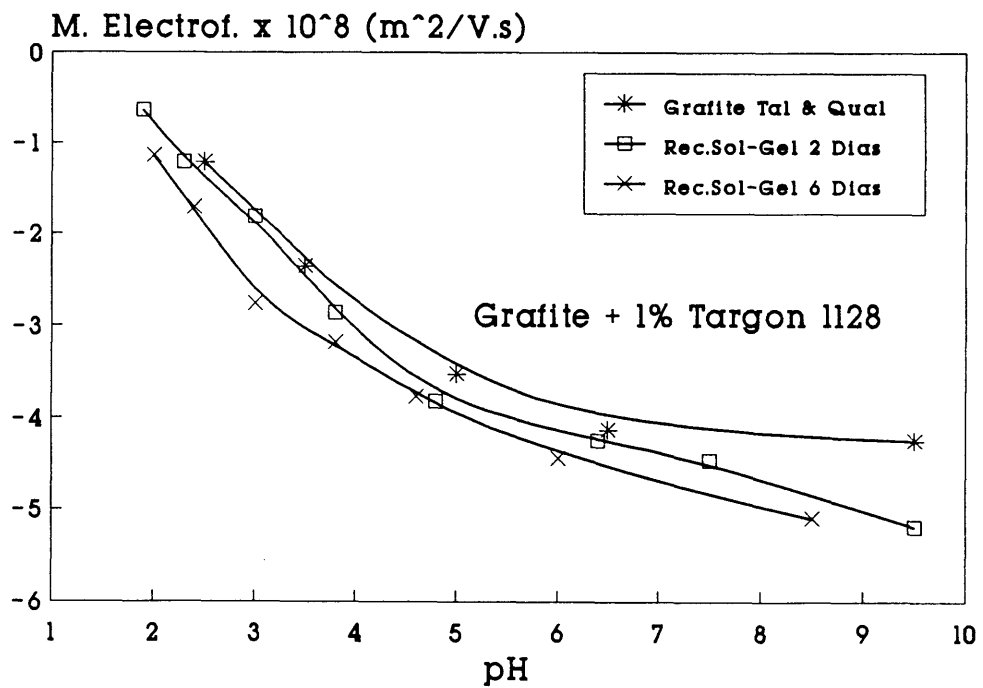


Figura 8-28. Grafite. Efeito do pH e do tipo de tratamento na μ_E .

O deslocamento do ponto isoelétrico e o aumento da mobilidade são favorecidos pela duração do processo de recobrimento e apontam para uma superfície mais rica em sílica.

O procedimento utilizado para revestir as partículas de carbono com sílica foi usado com sucesso na deposição de filmes finos^{338,338}.

Xu e Yoon³⁴⁰ observaram que a coagulação de amostras de carvão suspensas em água ocorria a potenciais zeta tão elevados como 42 a 43 mV, e que a oxidação ao ar, a 140°C, reduziu o intervalo de valores de pH em que a coagulação se dava, mas não alterou significativamente o ponto isoelétrico. Aquele intervalo de valores de pH estreitou-se ainda mais com o uso de temperaturas de oxidação superiores (170 e 200°C), confinando a coagulação a valores de pH muito próximos do ponto isoelétrico onde o potencial zeta era cerca de 5 mV. O efeito foi atribuído à diminuição das forças hidrofóbicas.

As Figuras 8-29 a 8-31 mostram o efeito da presença 1% em peso de outros dispersantes (também usados com o NFO), no comportamento electroforético da grafite tal e qual. Verifica-se que, contrariamente ao observado no carboneto de silício, o Targon 1128 é dos que promovem valores de mobilidade electroforética mais baixos. Os mais eficazes parecem ser os Targons 886 e 899 e os Hstapur SAS e CX. Estes dois últimos mostravam tendência para a formação de espuma. Essa tendência era particularmente acentuada no caso do Hostapur CX.

O efeito da força iónica do meio foi estudado na presença de 1% em peso de Targon 886. As curvas, representadas na Figura 8-32 mostram que a mobilidade aumenta com o aumento da concentração de cloreto de sódio até 0.005 mol dm⁻³ e diminui para concentrações de sal mais elevadas. Bergstrom e Pugh⁹⁰ observaram o mesmo tipo de evolução em pós de nitreto de silício para valores de pH superiores ao ponto isoelétrico. O aumento inicial da mobilidade electroforética foi atribuído a efeitos de relaxação e a um aumento da desorsão da amónia; para concentrações de sal mais elevadas a compressão da dupla camada eléctrica seria o efeito dominante.

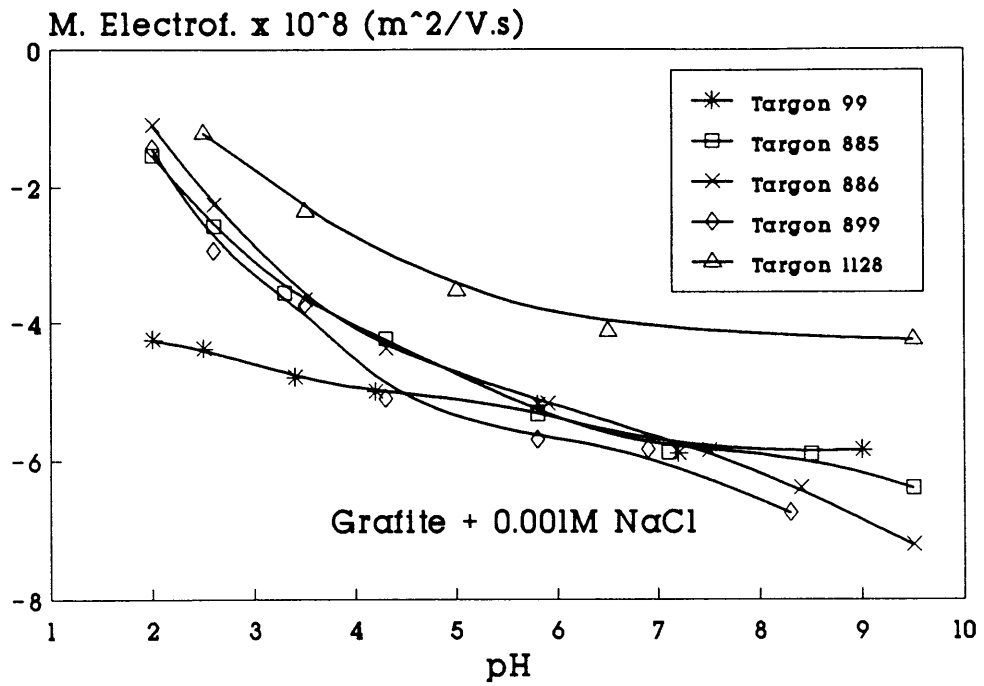


Figura 8-29. Grafite. Efeito do pH na μ_E na presença de 1% dos desfloclantes indicados.

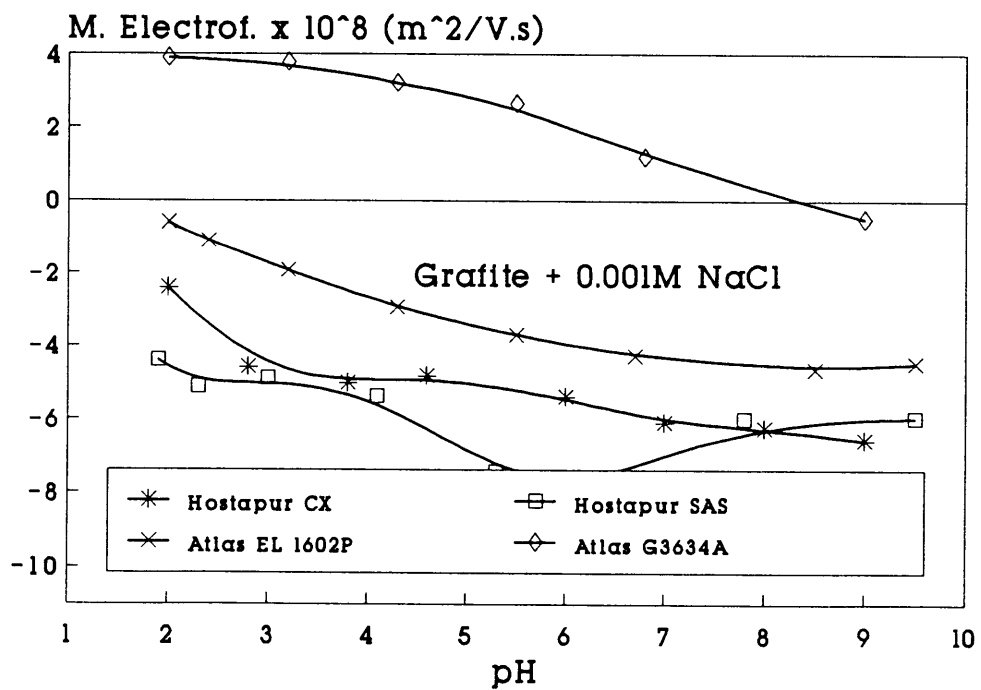


Figura 8-30. Grafite. Efeito do pH na μ_E na presença de 1% dos desfloclante indicados.

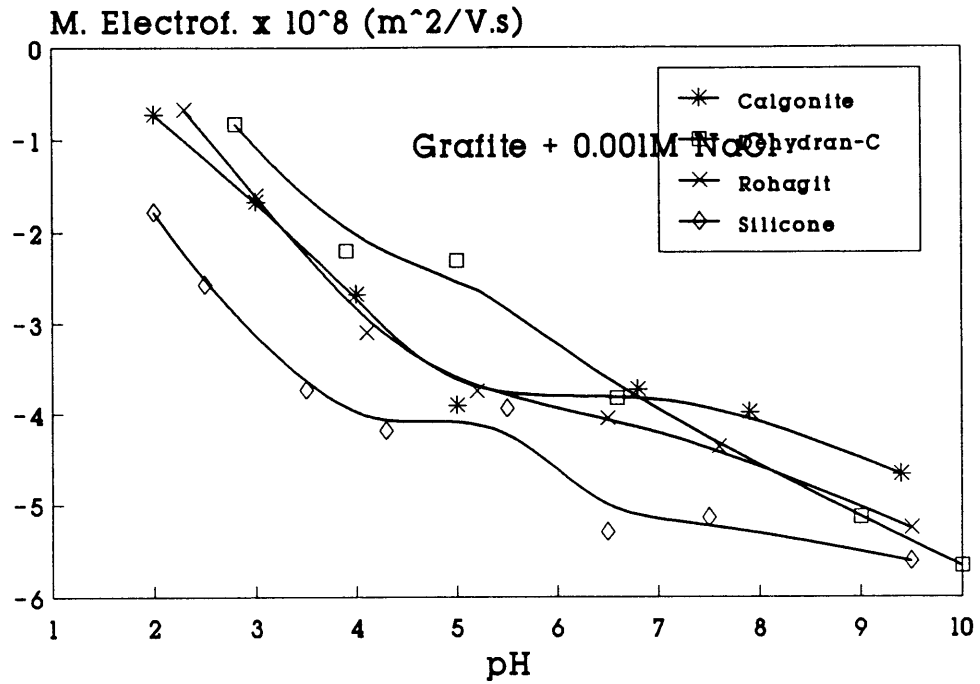


Figura 8-31. Grafite. Efeito do pH na μ_E na presença de 1% dos defloculantes indicados.

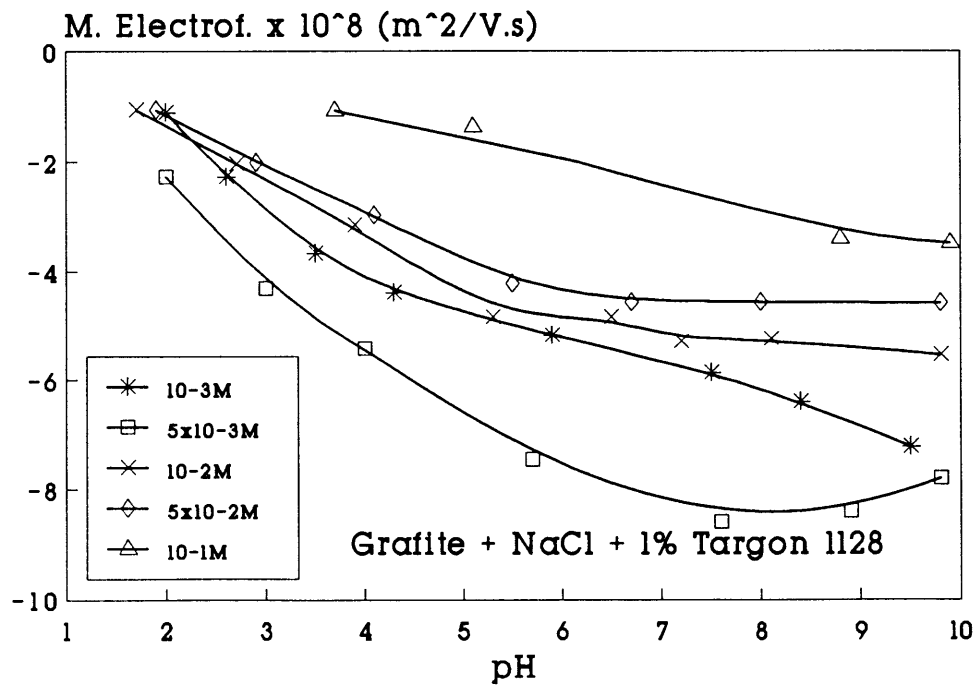


Figura 8-32. Grafite. Efeito do pH e da força iônica na μ_E .

Moraru et al¹⁰⁴ observaram sempre um decréscimo da mobilidade electroforética das partículas de grafite suspensas em soluções aquosas de cloreto de potássio no intervalo de concentrações desde 0.006 até 0.04 mol dm⁻³, o que concorda com os resultados aqui apresentados. O aumento inicial da mobilidade verificado no presente estudo pode ser devido a um deslocamento do plano de deslizamento para uma posição mais próxima da superfície onde o potencial zeta mais elevado. Este deslocamento poderia resultar de uma contracção dos laços e caudas das cadeias do polielectrólito por verem a sua afinidade para com a solução ser diminuída pelo aumento da concentração de cloreto de sódio.

8.2.2 Distribuição de tamanhos de floco

A distribuição de tamanhos dos agregados de partículas do carboneto de silício NF0 foi medida em função de:

1. grau de estabilização, promovido por variação do pH;
2. agregação induzida por adição de cloreto de sódio ao fim de diversos períodos de envelhecimento.

8.2.2.1. Efeito do pH

As partículas em suspensão colidem umas com as outras devido ao movimento Browniano. Dessas colisões podem resultar agregados de tamanho variável, dependendo da energia e da eficácia das interacções. As distribuições de tamanhos de floco (DTF), medidas em função do valor de pH das suspensões, encontram-se representadas na Figura 8-33. Pode observar-se que o tamanho de floco (TF) é maior e as suas distribuições de tamanho são mais alargadas junto do ponto isoeléctrico onde as repulsões electrostáticas estão ausentes e a interacção entre as partículas é dominada pelas forças de *van der Waals*.

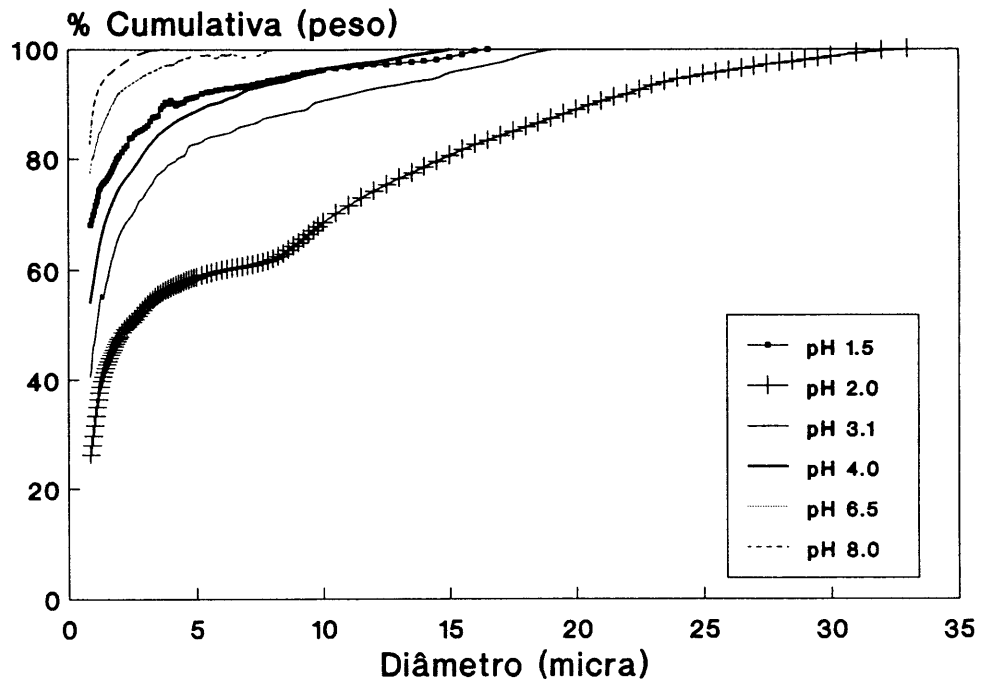


Figura 8-33. NF0. Efeito do pH na DTF.

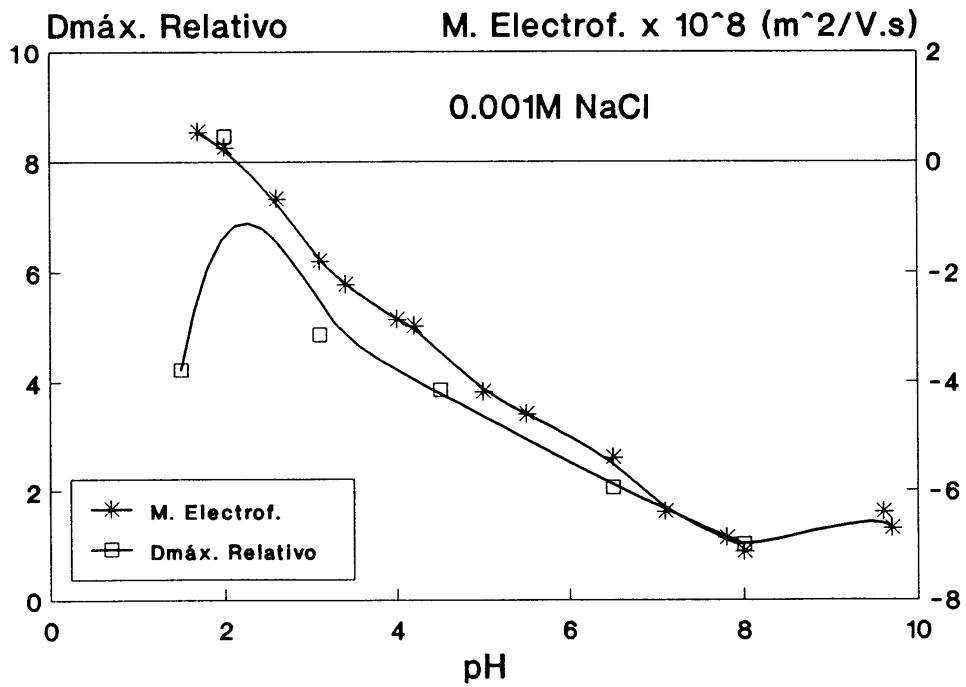


Figura 8-34. NF0. Relação entre $D_{máx. Relativo}$ e μ_E .

A variação do pH para um e outro lado do ponto isoeléctrico resulta no desenvolvimento de carga à superfície das partículas e, no aparecimento de uma repulsão electrostática que reduz a eficácia das colisões³⁴¹. Por consequência, o tamanho dos flocos diminui. O tamanho de floco e a largura da sua distribuição de tamanhos atingem valores mínimos a pH 8 (onde a mobilidade electroforética apresenta valores máximos), e estão de acordo com os resultados de distribuição granulométrica determinados naquelas condições. Os valores encontrados a pH 8 deverão, por isso, corresponder ao tamanho das partículas individuais. Na impossibilidade de determinar o seu diâmetro médio, usou-se o limite máximo da distribuição para calcular o diâmetro máximo relativo, **D_{máx. Relativo}**, dos flocos. A Figura 8-34 mostra a estreita relação entre os valores de **D_{máx. Relativo}** e de mobilidade electroforética das partículas. Estes resultados estão de acordo com a teoria DLVO da estabilidade coloidal¹²¹⁻¹²³ apresentada na secção 3.2.3. Esta estabelece que o comportamento na agregação de partículas coloidais é determinado pela barreira de energia, **E_b**, da curva de interacção total. Quando a barreira de energia é consideravelmente superior à energia térmica, **kT**, das partículas, a agregação é lenta devido à menor eficácia das colisões. Esta situação corresponde à esquematizada na Figura 3-2(a) e deverá ocorrer a pH 8. A probabilidade de coagulação, **P**, pode ser definida por³⁴²

$$P = \exp(-E_b/kT) \quad (8.8)$$

A probabilidade de coagulação aumenta com o decréscimo da barreira de energia e torna-se unitária quando esta se anular. Nesta situação, esquematizada na Figura 3-2(c), todas as colisões possuindo a correcta orientação serão efectivas e a velocidade de coagulação será elevada.

A técnica utilizada na determinação do tamanho e da distribuição de tamanhos de floco a tem limitações importantes, nomeadamente, na análise de fracções submicrométricas^{229,230,303}, e na incapacidade para descrever a cinética de crescimento dos flocos. Apesar dessas limitações, a observação da Figura 8-34 permite concluir por uma boa correlação entre os valores de diâmetro máximo relativo e os de mobilidade electroforética.

Os estudos da cinética de coagulação usam normalmente técnicas de dispersão de luz^{177,342-346}. *Bowen et al*³⁴³ desenvolveram um analisador de tamanhos de partículas, ou de agregados de partículas, por pulsos ópticos para estudar a agregação de microesferas de poliestireno induzida por adição de cloreto de sódio^{343,344}. *Agrawal* e os seus colaboradores^{344,345} estudaram a cinética de floculação de suspensões diluídas de partículas de alumina e verificaram um crescimento rápido dos flocos para valores de pH próximos do ponto isoeléctrico. A valores de pH afastados do ponto isoeléctrico o crescimento foi muito reduzido, ou mesmo nulo.

8.2.2.2. Efeito da força iónica e do tempo de envelhecimento

O efeito da concentração de cloreto de sódio e do tempo de envelhecimento das suspensões está representado nas Figuras 8-35 a 8-39. A sua análise permite concluir que o tamanho e a largura da distribuição de tamanhos de floco aumentam com a força iónica do meio e diminuem com a duração do tempo de envelhecimento. A concentração hidrogeniónica das suspensões era a que resultava da adição do pó à água destilada. Os valores de pH variavam, geralmente, entre 4.2 e 4.7, dependendo do valor da força iónica (verificando-se os valores de pH mais baixos para as concentrações de sal mais elevadas), e tendia a aumentar ligeiramente com tempo de envelhecimento.

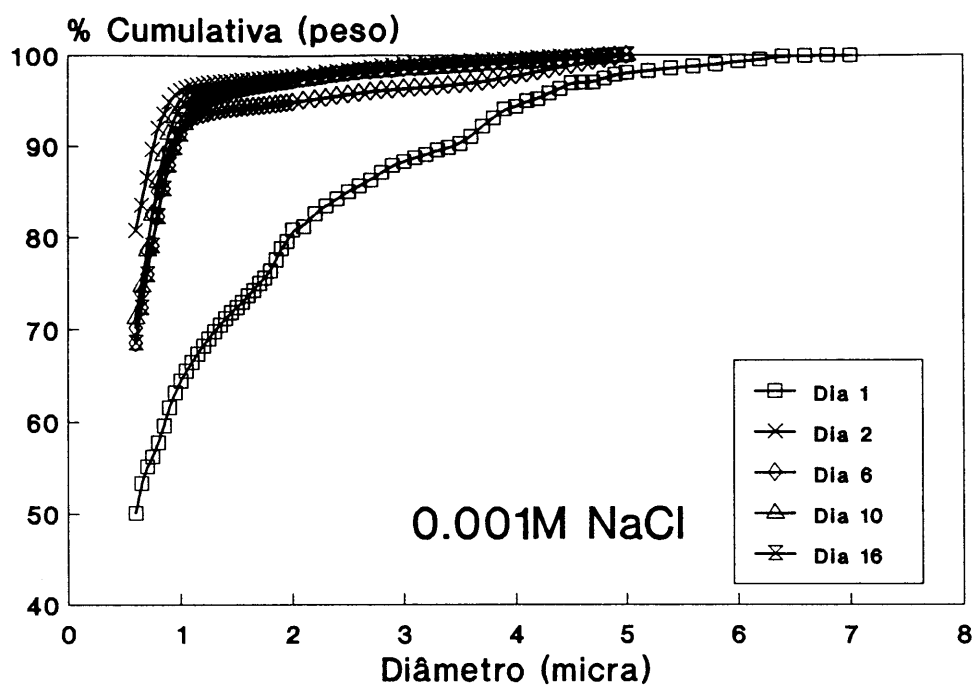


Figura 8-35. NF0. Efeito do tempo de envelhecimento na DTF (0.001M NaCl).

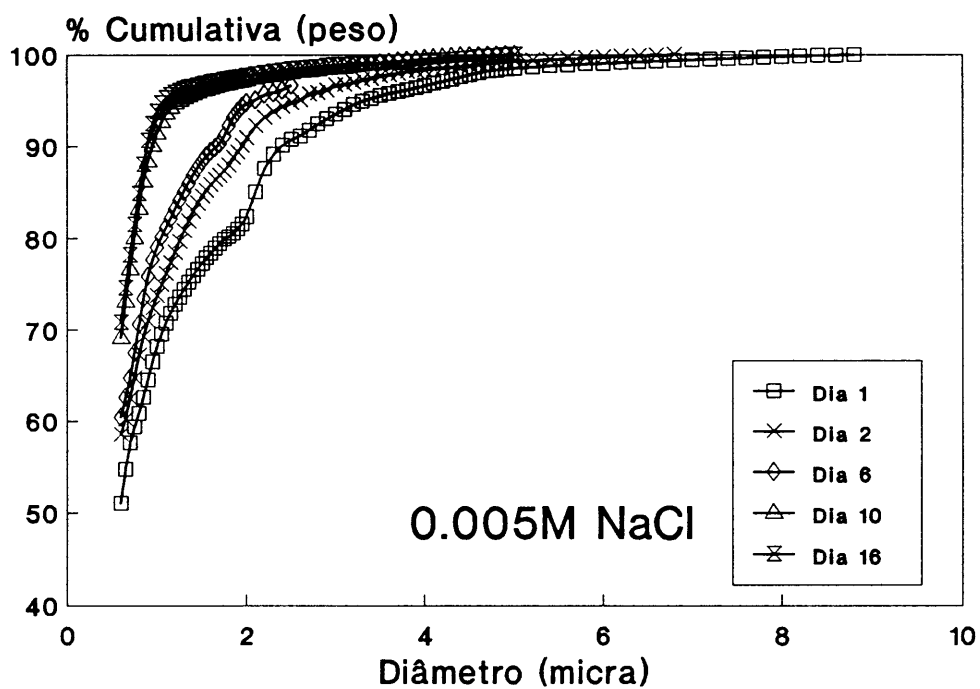


Figura 8-36. NF0. Efeito do tempo de envelhecimento na DTF (0.005M NaCl).

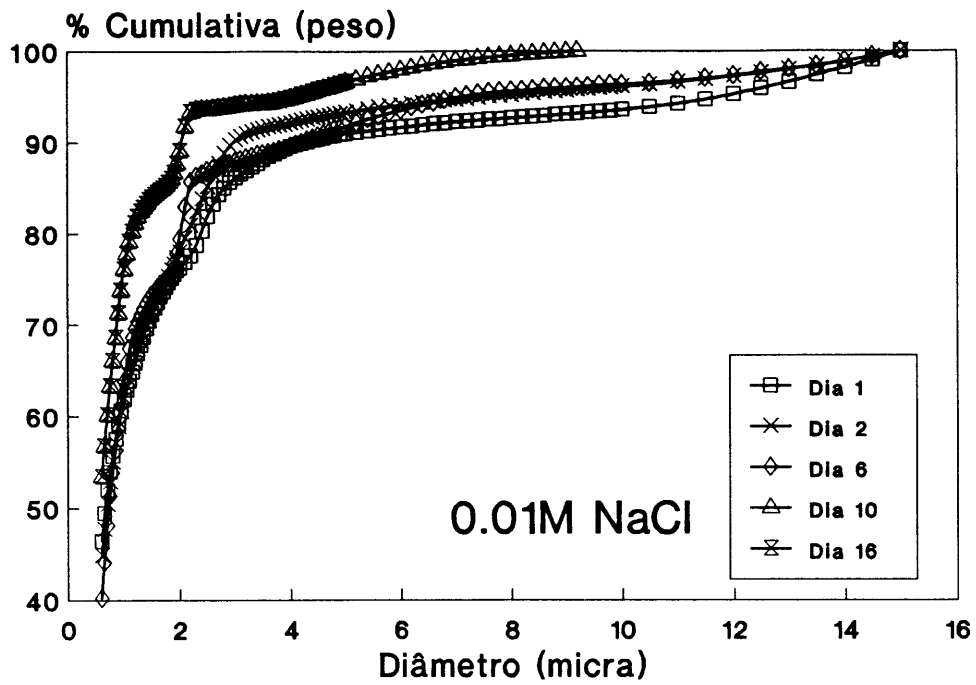


Figura 8-37. NF0. Efeito do tempo de envelhecimento na DTF (0.01M NaCl).

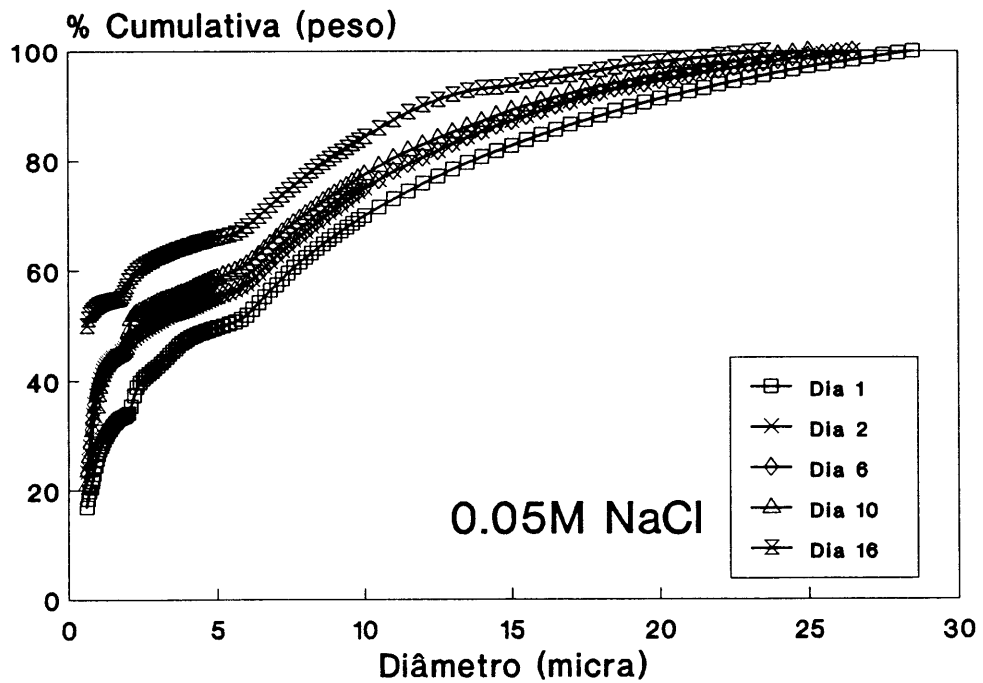


Figura 8-38. NF0. Efeito do tempo de envelhecimento na DTF (0.05M NaCl).

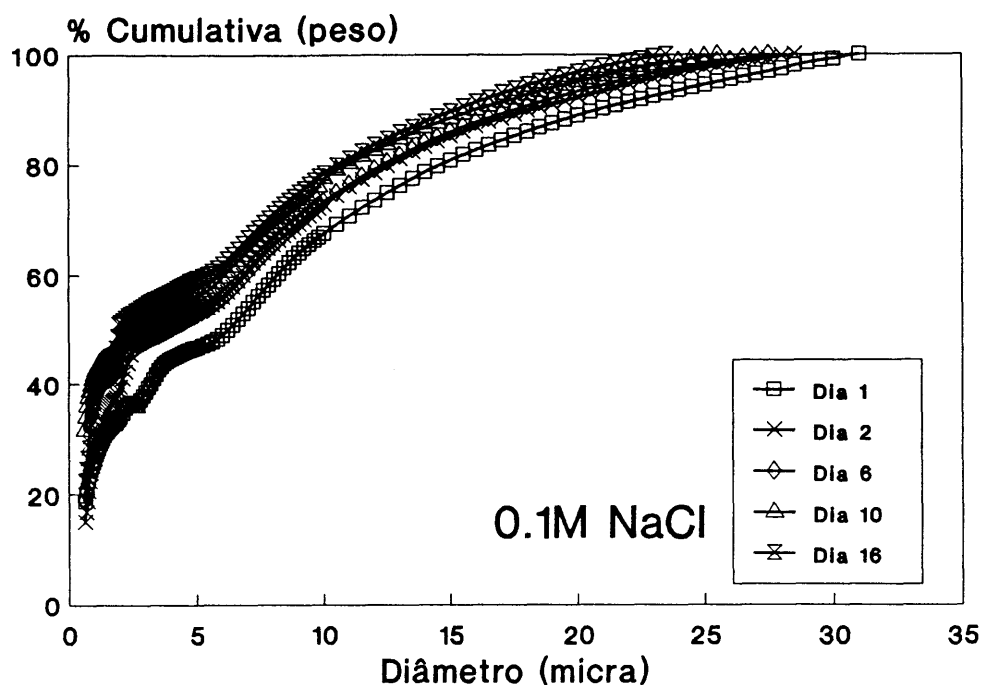


Figura 8-39. NF0. Efeito do tempo de envelhecimento na DTF (0.1M NaCl).

A evolução do tamanho de flocos com a concentração de sal está de acordo com os resultados de microelectroforese a e corrobora resultados obtidos por outros autores em sistemas diferentes^{342,344}. Esta evolução pode ser interpretada com base na teoria DLVO. A compressão da dupla camada eléctrica e a consequente redução da barreira de energia que se opõe à agregação aumentam a probabilidade de coagulação descrita pela equação (8.8), favorecendo o crescimento dos flocos.

A influência do tempo de envelhecimento no tamanho e na distribuição de tamanhos dos flocos parece ser mais difícil de prever, a avaliar pelos resultados descritos na literatura. Vários autores referidos por *Weaver e Feke*³⁴⁷, observaram um reforço das ligações entre as partículas constituintes dos agregados com o decorrer do tempo de envelhecimento. Este reforço foi atribuído a efeitos de relaxação da dupla camada eléctrica, e poderia ocorrer através de dois mecanismos diferentes³⁴⁷:

1. redistribuição de cargas na camada de *Stern*;
2. permutação de cargas entre as camadas de *Stern* e difusa.

Por outro lado, *Aksay*³⁴⁸ observou um deslocamento significativo das curvas de distribuição granulométrica de pós de alumina e de zircónia, para a região dos finos. Estas variações foram atribuídas ao valor reduzido das forças de interacção que haviam originado a aglomeração dos pós.

Zhou e *Chu*³⁴² usaram esferas de poliestireno e concentrações de cloreto de sódio que variaram entre 0.2 e 1.5 mol dm⁻³, e observaram dois regimes de agregação: um rápido, a concentrações de sal elevadas, e obedecendo a uma lei potencial

$$TF \approx t^{1/Df} \quad (8.9)$$

em que *t* representa o tempo decorrido e *Df* a dimensão fractal dos agregados, e outro lento, a concentrações mais reduzidas que, excluindo os primeiros minutos iniciais em que os flocos eram pequenos, podia ser descrita por uma exponencial do tipo

$$TF \approx \exp(t) \quad (8.10).$$

Zhou e *Chu*³⁴² concluíram que a energia de interacção entre as partículas é o factor responsável pela cinética de crescimento dos flocos, bem como pela sua estrutura e o modo como esta evolui com o tempo. De acordo com estes autores, a reestruturação dos flocos poderia ocorrer quando o mínimo da curva de energia de interacção total fosse pouco profundo. Isso explicaria os valores mais elevados da dimensão fractal observados naquelas condições.

*Bowen et al*³⁴⁴ também usaram esferas de poliestireno suspensas em soluções de cloreto de sódio e verificaram que, para tempos curtos, a teoria de *von Smoluchowski* descrevia bem a evolução temporal da distribuição de tamanhos dos agregados, o mesmo não acontecendo para tempos mais longos em que observaram um acentuado afastamento. Este foi atribuído à aproximação de uma situação de equilíbrio a que correspondia o aparecimento de uma fase macroscópica de gel.

*Wijnen et al*³⁴⁹ sugerem que o envelhecimento de geles de sílica envolve um processo de migração de espécies activas dissolvidas como, por exemplo, monómeros de ácido silícico, dos sítios menos densos e mais solúveis da periferia dos agregados para o interior destes, de acordo com o refinamento de *Ostwald*⁷⁸. Esta reorganização da sílica tornava o centro mais denso e o resultado saldava-se por um aumento efectivo da dimensão fractal dos agregados.

A tendência dos sistemas de evoluírem para uma situação de equilíbrio termodinâmico está de acordo com o modelo de interface sólido-solução proposto por *Onoda e Casey*⁷³. O sentido da evolução observada dependerá, necessariamente, das condições iniciais do sistema podendo, por isso, dar origem a efeitos aparentemente contraditórios.

*Garofalini*³⁵⁰ simulou a adsorção de moléculas de água numa superfície de sílica vítrea que havia sido sujeita a tratamento térmico prévio e concluiu que:

1. os defeitos superficiais mais reactivos, e que ocorriam até profundidades que variavam entre 2 a 3Å, eram as espécies sub-coordenadas e os anéis duplos -Si-O-Si-O, mais deformados;

2. cerca de 50% das moléculas de água adsorvidas através do silício se dissociavam.

As reacções que ocorriam durante a adsorção incluíam:

1. adsorção de água através dos átomos de silício; superficiais;
2. formação temporária de silício penta-coordenado;
3. rotura de ligações siloxano induzida pela água;
4. formação de oxigénios "não-ponte";
5. dissociação de moléculas de água;
6. formação de grupos silanol simples e geminados;
7. rotura de anéis mais pequenos e menos estáveis.

Os autores referem que a evolução apontada por esta simulação está de acordo com a intensidade Q , dos picos de ressonância magnética nuclear medidos por *Wijnen et al*³⁴⁹ em geles de sílica, os quais obedeciam à seguinte ordem: $Q_2 > Q_3 > Q_1 > Q_0 > Q_4$, em que o subscrito se refere ao número de ligações siloxano por átomo de silício. *Eisenlauer e Killmann*³⁵¹, e outros autores por eles referidos, justificaram o aumento da estabilidade de hidrosols de sílica com o tempo de envelhecimento, através da formação de uma camada protectora e hidratada de ácido polissilícico.

A existência de um filme de sílica, à superfície das partículas de carboneto de silício^{311,314-315,317}, de características amorfas³¹⁷, deverá favorecer as reacções de hidratação. A extensão destas reacções será tanto maior quanto mais longo for o tempo de reacção e deverá traduzir-se num aumento da estabilidade das suspensões como, de facto, se verifica.

8.2.3. Reologia

A evolução do comportamento reológico e dos valores de tensão de cedência, τ_0 , e de viscosidade plástica, η_p , dos carbonetos de silício mais finos, foi estudada em função do tempo de envelhecimento, do grau de estabilização promovido por variação do pH ou da adição de desfloculantes, e da sua modificação por adição de cloreto de sódio em várias concentrações. Na grafite estudou-se o efeito da proporção de Jeff Amina ED-600 nas características reológicas das suspensões.

8.2.3.1. Reologia dos carbonetos de silício

8.2.3.1.1. Efeito do pH e do tempo de envelhecimento

O efeito do tempo de envelhecimento, acabado de discutir na secção 8.2.2.2., também pode ser observado nas Figuras 8-40 e 8-41 que representam a evolução da tensão de cedência e da viscosidade plástica de suspensões do carboneto de silício NF1 na presença de várias concentrações de cloreto de sódio. Da sua observação pode concluir-se que:

1. aquelas grandezas sofrem um decréscimo inicial mais acentuado, seguido de um outro mais suave e tendente a atingir valores constantes com o decorrer do tempo;
2. a variação é tanto maior quanto menor for a concentração de sal, o que é consistente com uma maior interação dos iões sódio com o filme de sílica superficial;
3. O valor dos parâmetros reológicos aumenta, de forma significativa, com o aumento da força iónica do meio suspensor.

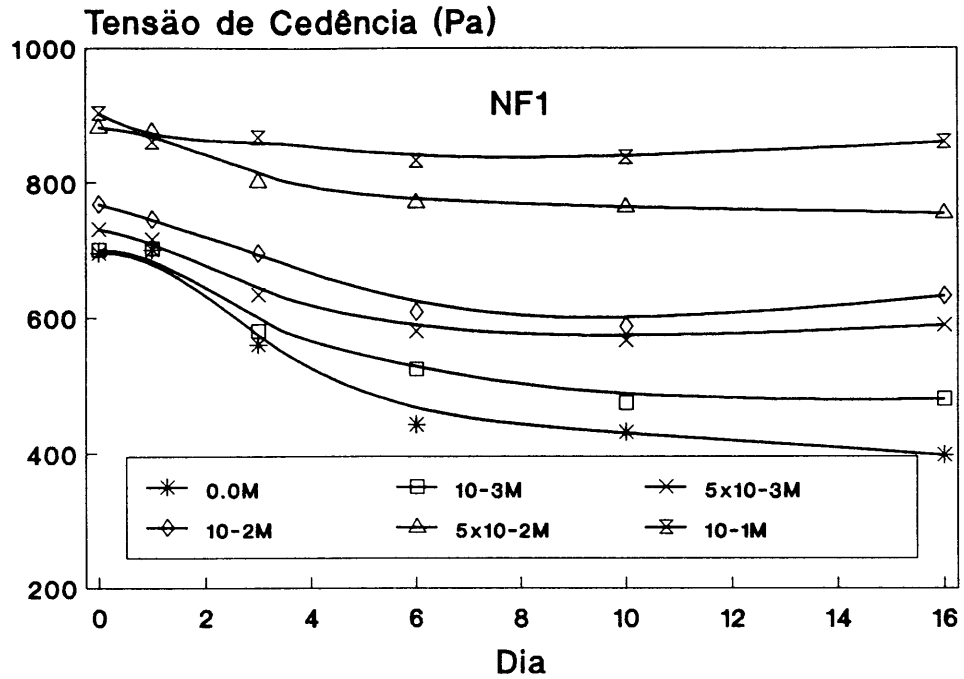


Figura 8-40. NF1. Efeito da força iônica e do tempo de envelhecimento na tensão de cedência.

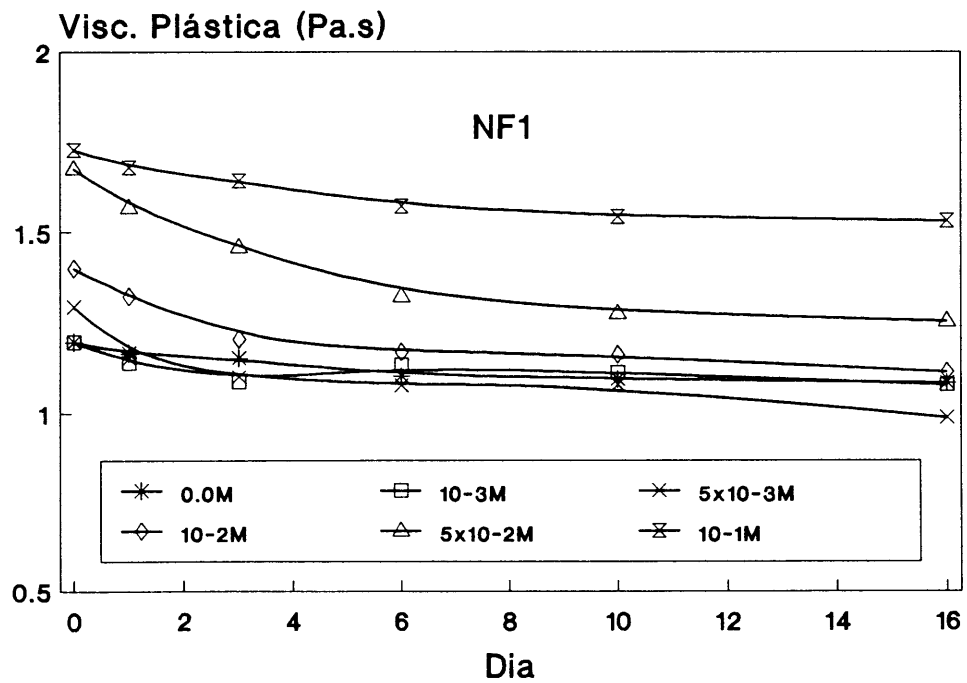


Figura 8-41. NF1. Efeito da força iônica e do tempo de envelhecimento na viscosidade plástica.

Estes resultados estão de acordo com outros observados por *Pivinskii* e seus colaboradores^{169,352-353}. Estes autores verificaram reduções apreciáveis na viscosidade aparente com o tempo de agitação de suspensões de silicato de zircónio¹⁶⁹, de alumina³⁵² e de mulite³⁵³. Observações idênticas foram feitas por *Nordstrom* e *Karlsson*³⁵⁴ em suspensões de hidroxilapatite.

Com base nos resultados apresentados nas Figuras 8-40 e 8-41, decidiu-se envelhecer, durante dez dias, todas as suspensões utilizadas nos estudos reológicos.

As Figuras 8-42 e 8-43 mostram as variações, respectivamente, da tensão de cedência e da viscosidade plástica, de suspensões do carboneto de silício NF1 em função do pH e da força iónica do meio. O efeito destas mesmas variáveis nas características reológicas de suspensões do carboneto de silício NF0 está representado nas Figuras 8-44 e 8-45. Pode observar-se que todas estas curvas apresentam um máximo, de valor aproximadamente constante para cada material. Este máximo ocorre para valores de pH diferentes, os quais parecem corresponder aos diferentes valores de ponto isoeléctrico nestas condições. De facto, esses máximos deslocam-se desde cerca de pH 2, observado para as concentrações de sal mais baixas, até valores de pH superiores a 3, para concentrações mais elevadas. Estes resultados estão de acordo com a evolução observada para o ponto isoeléctrico nas curvas de microelectroforese (Figura 8-20) obtidas nas mesmas condições de força iónica, atribuída à adsorção específica do ião sódio na superfície das partículas negativamente carregadas.

De acordo com o que foi dito anteriormente (secção 8.2.2.), a flocculação promovida pelas forças de atracção de *van der Waals* deverá ser máxima no ponto isoeléctrico onde as repulsões electrostáticas, de longo alcance, estão ausentes e os flocos atingem o tamanho máximo. Mas, à medida que o pH varia para um e outro lado do ponto isoeléctrico, por adição de ácido ou base, o potencial zeta aumenta.

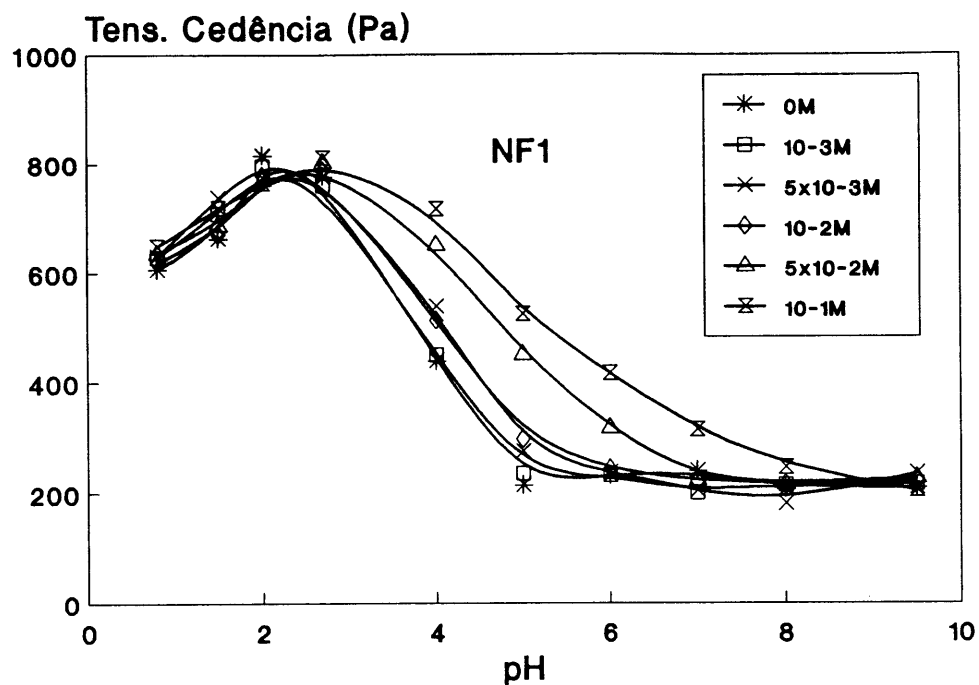


Figura 8-42. NF1. Efeito do pH e da força iônica na tensão de cedência.

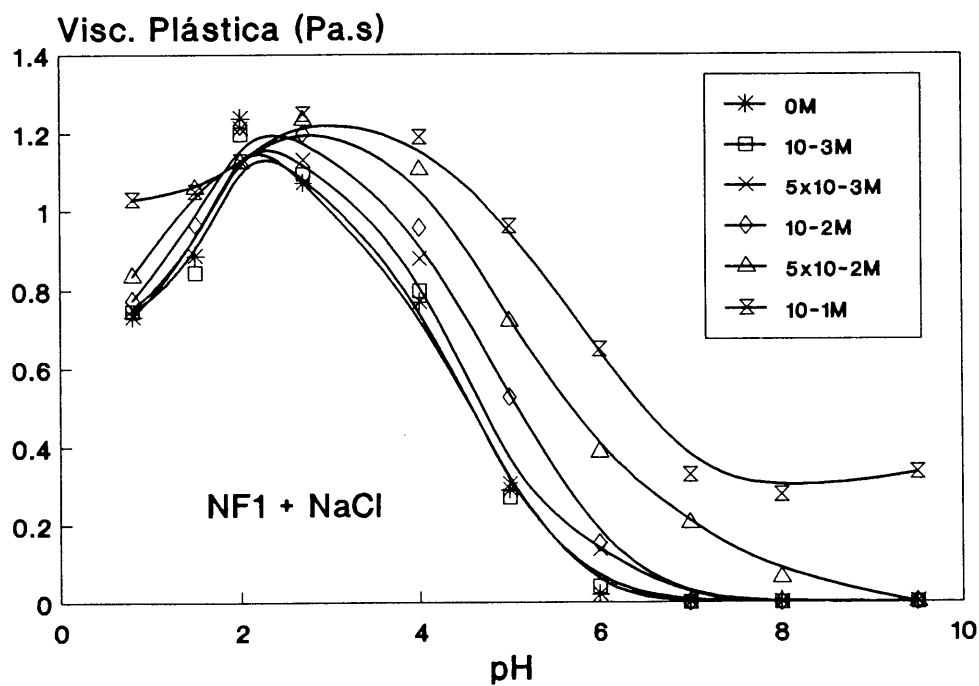


Figura 8-43. NF1. Efeito do pH e da força iônica na viscosidade plástica.

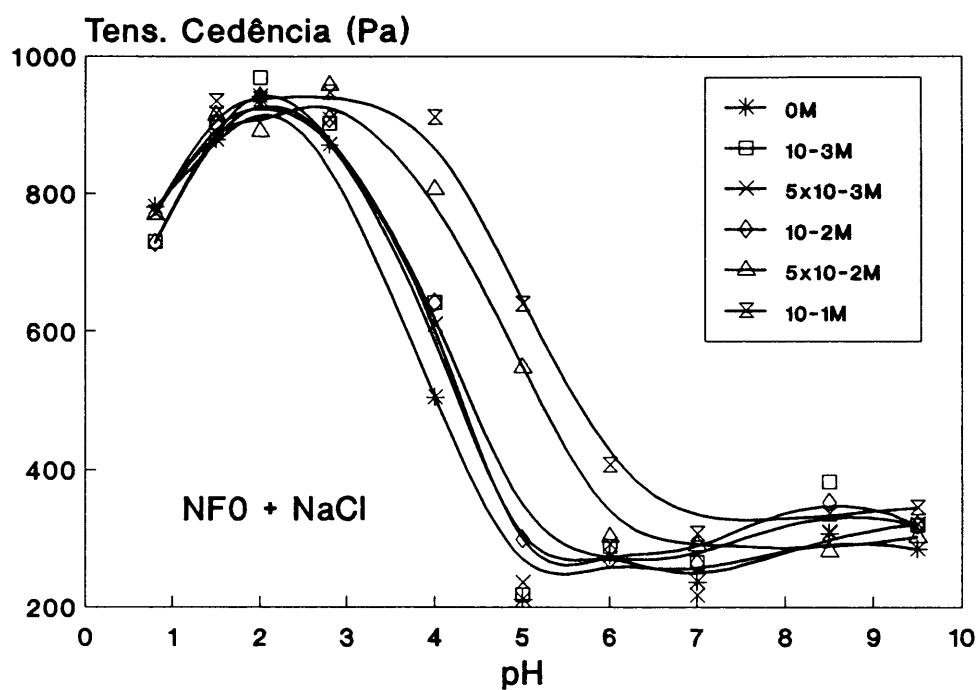


Figura 8-44. NF0. Efeito do pH e da força iônica na tensão de cedência.

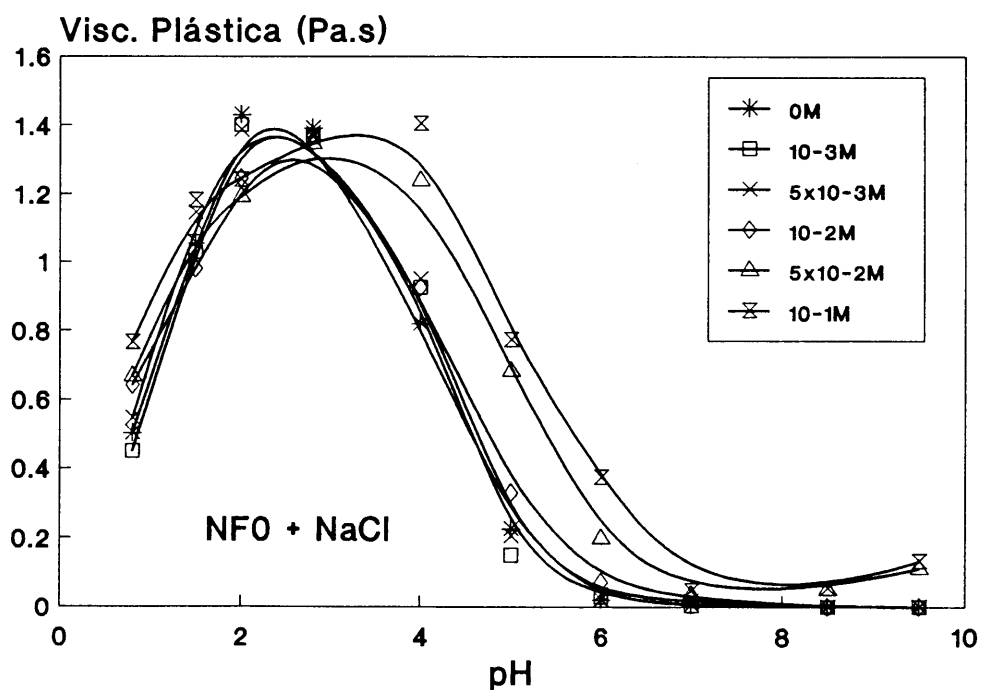


Figura 8-45. NF0. Efeito do pH e da força iônica na viscosidade plástica.

O aparecimento de uma repulsão electrostática diminui a probabilidade de coagulação das partículas, e conseqüentemente, o número e o tamanho dos flocos, o que se traduz por uma redução dos valores da tensão de cedência e da viscosidade plástica.

As Figuras 8-46 e 8-47 comparam os valores da tensão de cedência com os da mobilidade electroforética e os do diâmetro máximo relativo, respectivamente, de suspensões de NF0 na presença de $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ de cloreto de sódio. Pode observar-se que, apesar da diferença enorme nas concentrações de sólidos usadas na reologia e nas outras técnicas de caracterização, a correlação entre aqueles resultados é notória e está de acordo com outros resultados publicados recentemente²²⁹. Relações estreitas entre valores de viscosidade plástica e de potencial zeta foram também observados por *Degtyareva* e seus colaboradores em sistemas de carboneto de silício²⁵, de óxido de crómio³⁵⁵ e de alumina com, e sem aditivos³⁵⁶. *Chou* e *Lee*²⁰² verificaram relações lineares entre os valores de viscosidade plástica e de tensão de cedência e os valores dos volumes de sedimento formado a partir de suspensões de alumina com graus de estabilização diferentes.

*Rao*²⁰⁵ usou suspensões de alumina e titânia e observou que os valores de viscosidade, de velocidade de sedimentação, e de tamanho de floco eram mais elevadas na proximidade dos pontos isoeléctricos da superfície de cada um daqueles óxidos, enquanto em suspensões mistas o comportamento era dominado pelo componente maioritário.

Um aumento do grau de floculação resulta numa fracção mais elevada de flocos de menor densidade e num maior volume de poros ocupados pela fase líquida. A quantidade de líquido disponível para fazer fluir o sistema diminui³⁵⁷. A conjugação deste efeito com o da maior resistência ao deslocamento, oferecida por unidades de fluxo mais volumosas resulta, necessariamente, em valores mais elevados da tensão de cedência e da viscosidade plástica²²⁹.

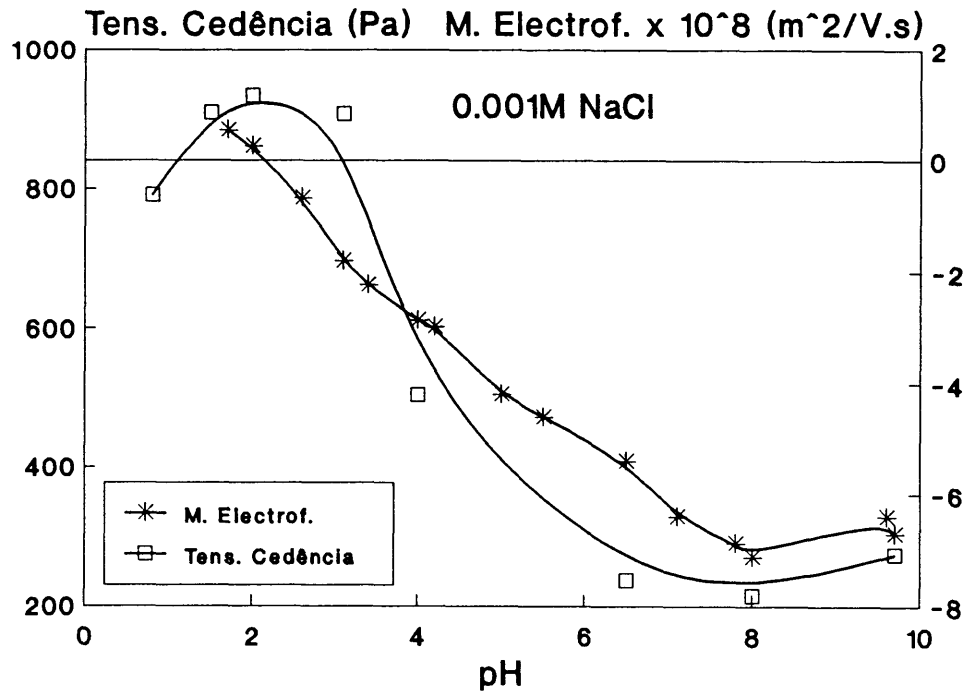


Figura 8-46. NF0. Relação entre τ_0 e μ_E .

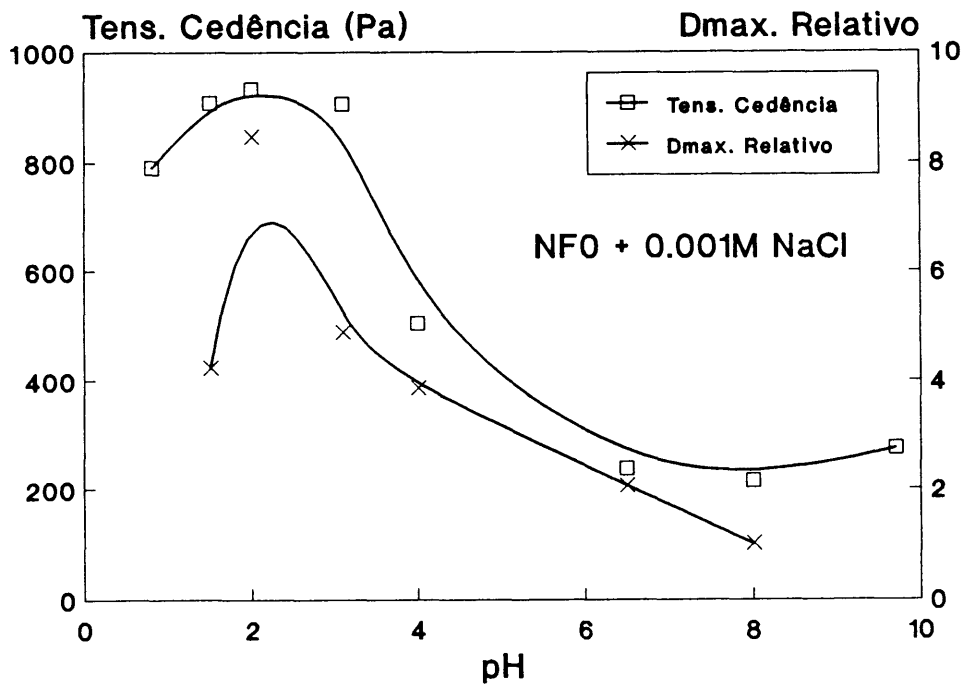


Figura 8-47. NF0. Relação entre τ_0 e $D_{m\acute{a}x}$. Relativo.

A observação das Figuras 8-42 a 8-45 permite ainda concluir que:

1. os valores da tensão de cedência e da viscosidade plástica aumentam com a redução do tamanho das partículas, o que concorda com resultados obtidos por outros autores em sistemas muito diversos^{25,165,172-177,358};

2. para o mesmo material, os valores da tensão de cedência e da viscosidade plástica aumentam com a força iônica do meio para valores de pH inferiores e superiores ao ponto isoelétrico, embora em extensões diferentes;

3. o maior efeito da força iônica observado para valores de pH superiores ao ponto isoelétrico pode ser devido à diminuição do potencial de superfície, negativamente carregada, pela adsorção específica dos cátions do eletrólito;

4. as diferenças observadas no ponto isoelétrico estão dentro dos limites de erro experimentais, sugerindo uma constância de valores para os parâmetros reológicos de suspensões naquelas condições.

*Velamakanni et al*¹⁹¹ observaram o mesmo comportamento reológico em duas suspensões de alumina, floculadas a pH 9 (ponto isoelétrico deste material), na ausência e na presença de 1.25 mol dm⁻³ de cloreto de amônio (Figura 4-2). Os valores de viscosidade foram ligeiramente menores na presença do sal e a diferença foi atribuída ao desenvolvimento de forças de hidratação repulsivas, de curto alcance, que ocorrem, normalmente, entre as partículas suspensas em meios de força iônica elevada^{128,192}.

Os resultados aqui apresentados parecem estar de acordo com o modelo de floco elástico proposto por *Firth e Hunter*¹⁹⁵⁻¹⁹⁷ e com os refinamentos que lhe foram recentemente introduzidos^{167,198}, anteriormente resumidos em 4.3..

8.2.3.1.2. Efeito dos desfloculantes

A influência de alguns desfloculantes nas propriedades reológicas de suspensões dos carbonetos de silício NF0 e NF1 pode ser observada nas Figuras 8-48 a 8-56. Os desfloculantes utilizados foram os que conferiram às partículas destes materiais valores mais elevados de mobilidade electroforética. A Figura 8-48 compara a eficácia destes desfloculantes na redução da viscosidade aparente, η_{ap} , de suspensões de NF0.

Em todos os casos, a viscosidade aparente diminui de forma acentuada com as primeiras adições de desfloculante, e atinge valores mínimos comparáveis que se mantêm com posteriores adições. Esta tendência só é ligeiramente modificada para as concentrações de desfloculante mais elevadas, em que a viscosidade aparente tende a aumentar por efeito de sobre-desfloculação.

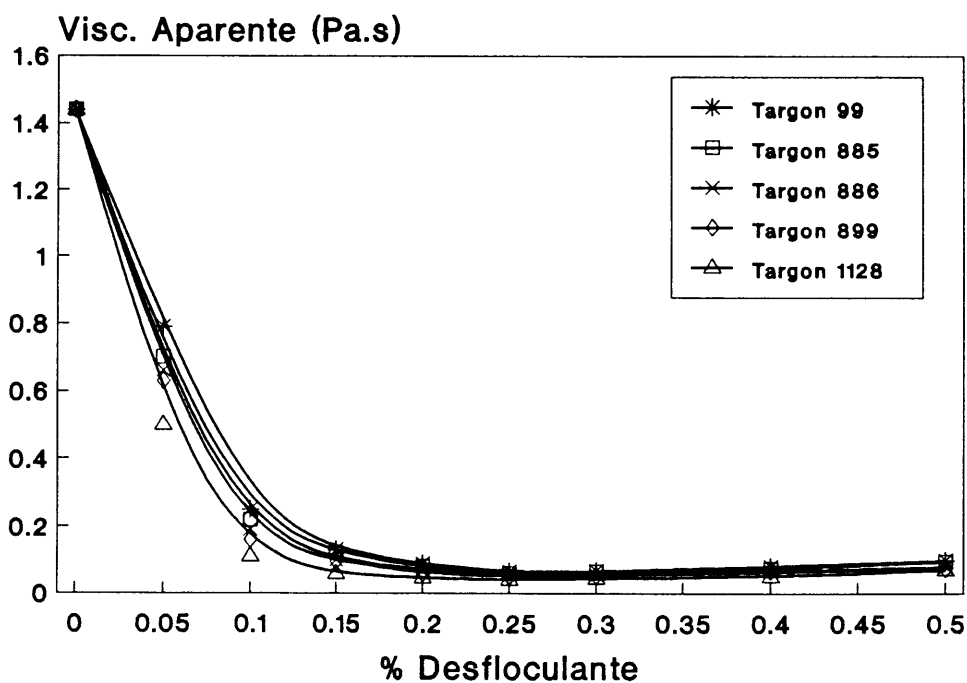


Figura 8-48. NF0. Curvas de desfloculação.

Embora as diferenças entre os desfloculantes não pareçam muito significativas a esta concentração de sólidos (62.5% em peso), é possível indicar o Targon 1128 como sendo o mais eficaz, seguindo-se-lhe os Targon 886 e 885. Estes resultados estão de acordo com os de microelectroforese. A maior eficácia do Targon 1128 pode estar, assim, relacionada com o desenvolvimento de um maior potencial repulsivo de natureza electrostática e, ou, estérea, devida a diferenças de comprimento de cadeia^{145,206-207}. *Cesarano III* e *Aksay*²⁰⁶ concluíram que a estabilização de suspensões de alumina com ácidos poliacrílico e polimetacrílico requeria a presença de uma quantidade crítica de polielectrólito que aumentava com a massa molecular relativa deste, e correspondia ao limite de saturação da superfície. *Okamoto et al*²⁰⁷ também usaram poliacrilatos de amónio para desflocular suspensões de alumina e verificaram um efeito idêntico. Os de massa molecular relativa mais baixa revelaram-se os mais eficazes na redução da viscosidade aparente, da tensão de cedência e do limite de liquidez.

As Figuras 8-49 a 8-52 comparam os valores da tensão de cedência e da viscosidade plástica de suspensões dos dois pós na presença de diversas percentagens de Targon 886. Mais uma vez se verifica que a granulometria mais fina do NF0 resulta em valores mais elevados dos parâmetros reológicos devido ao aumento da concentração efectiva de sólidos, prevista pela equação (4.7)¹⁷⁷. As Figuras mostram também que a acção do desfloculante é particularmente notada na região ácida, nomeadamente a valores de pH próximos do ponto isoeléctrico. Nesta região de pH, onde as cadeias do policarbonato devem existir na forma não dissociada¹³², a presença do Targon 886 não afectou a mobilidade electroforética, pelo que a diminuição dos valores dos parâmetros reológicos verificada com a adição do dispersante não pode ser atribuída a interações de natureza electrostática. Nesta gama de pH o mecanismo de desfloculação deverá, pois, ser puramente estéreo.

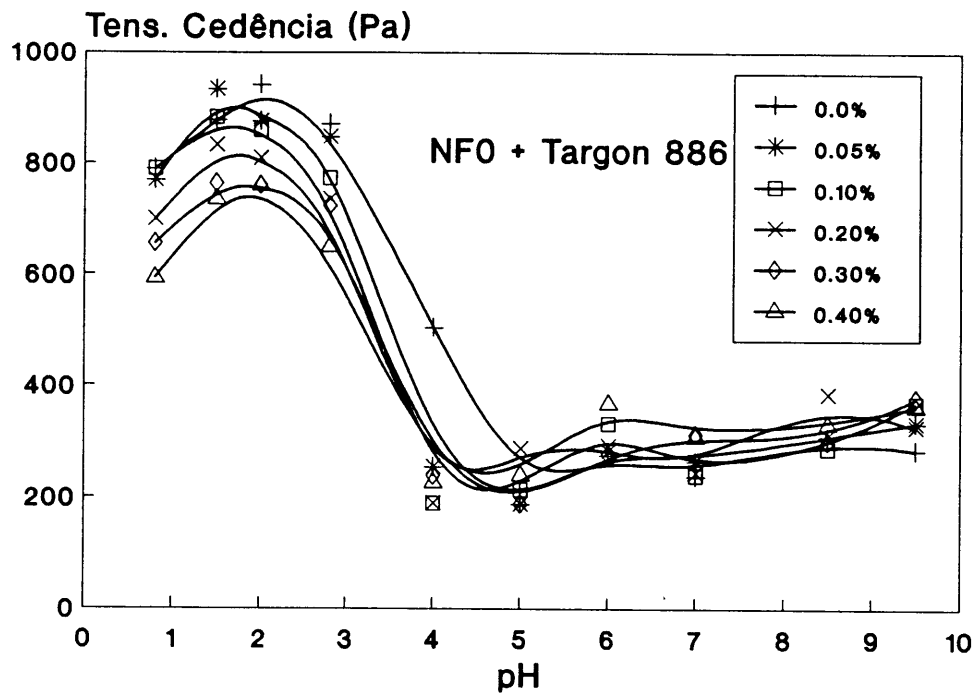


Figura 8-49. NF0. Efeito do pH e da concentração de Targon 886 na tensão de cedência.

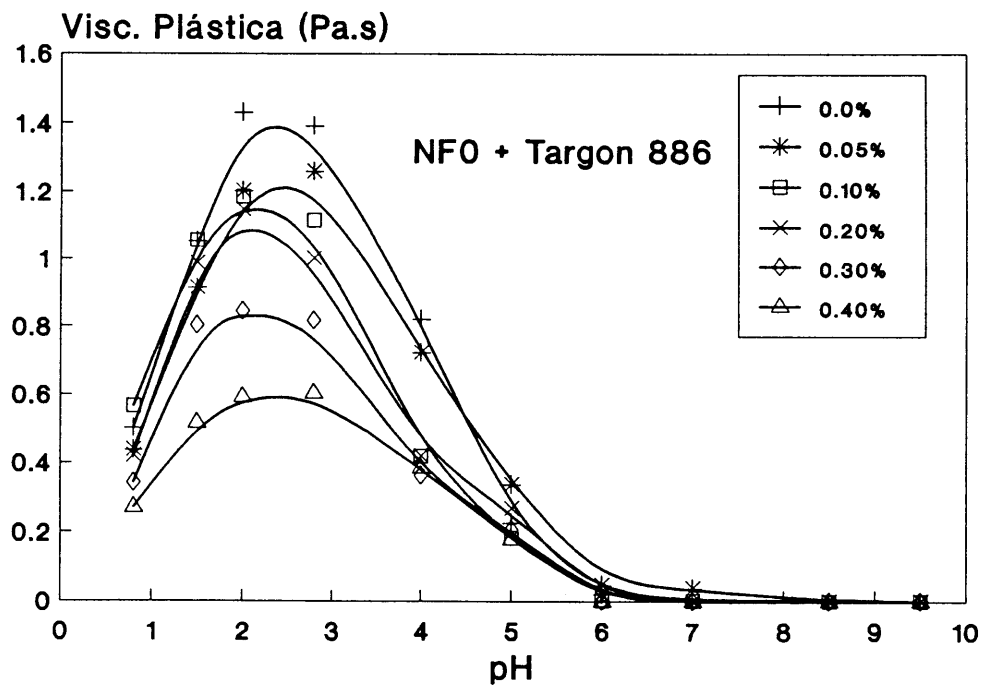


Figura 8-50. NF0. Efeito do pH e da concentração de Targon 886 na viscosidade plástica.

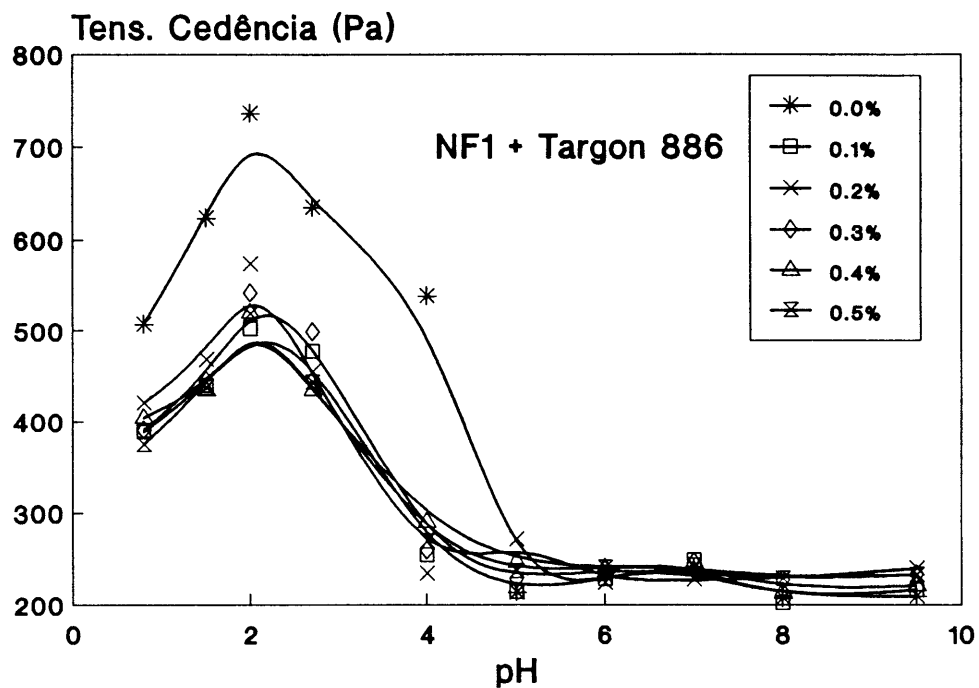


Figura 8-51. NF1. Efeito do pH e da concentração de Targon 886 na tensão de cedência.

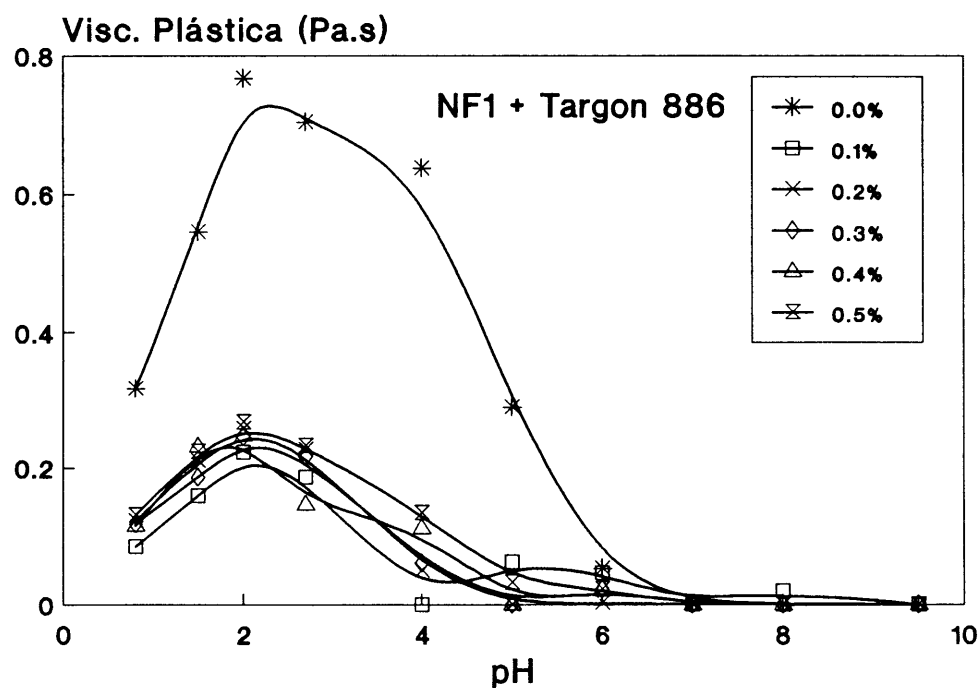


Figura 8-52. NF1. Efeito do pH e da concentração de Targon 886 na viscosidade plástica.

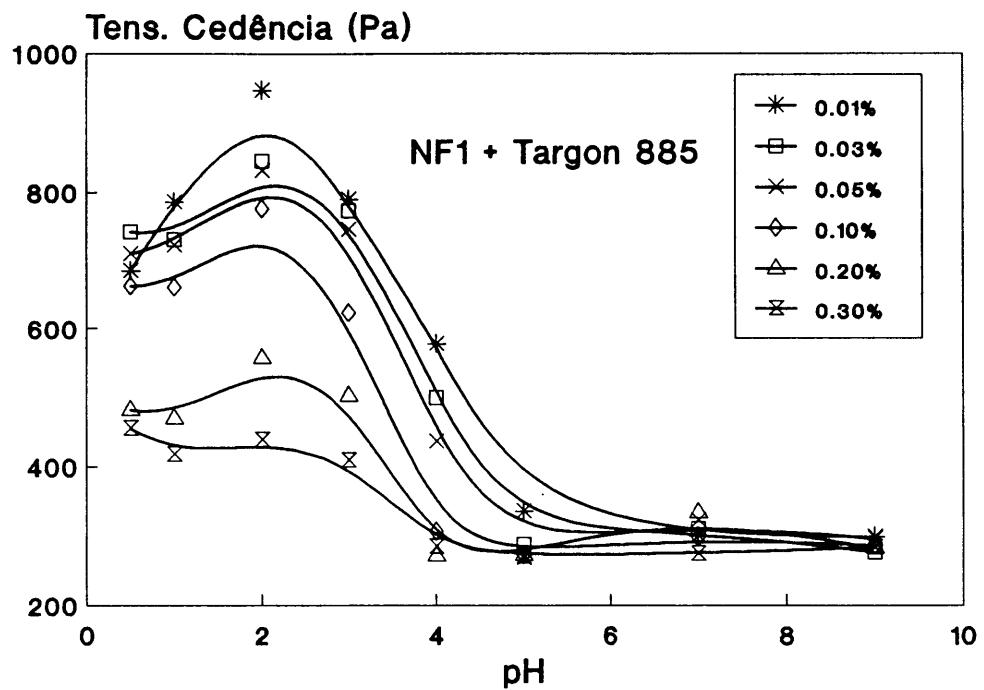


Figura 8-53. NF1. Efeito do pH e da concentração de Targon 885 na tensão de cedência.

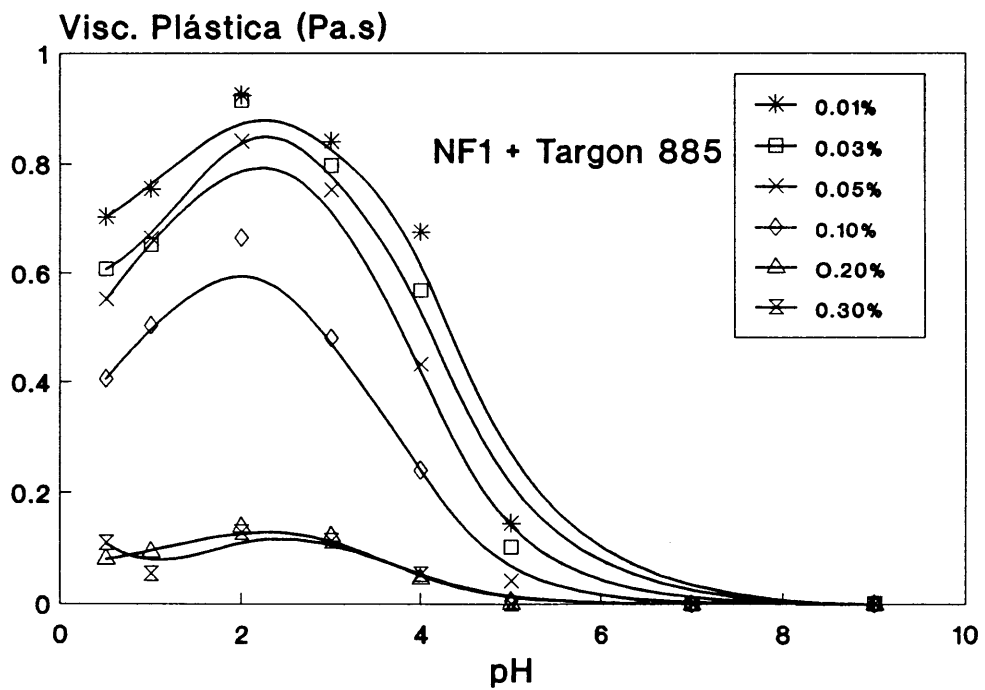


Figura 8-54. NF1. Efeito do pH e da concentração de Targon 885 na viscosidade plástica.

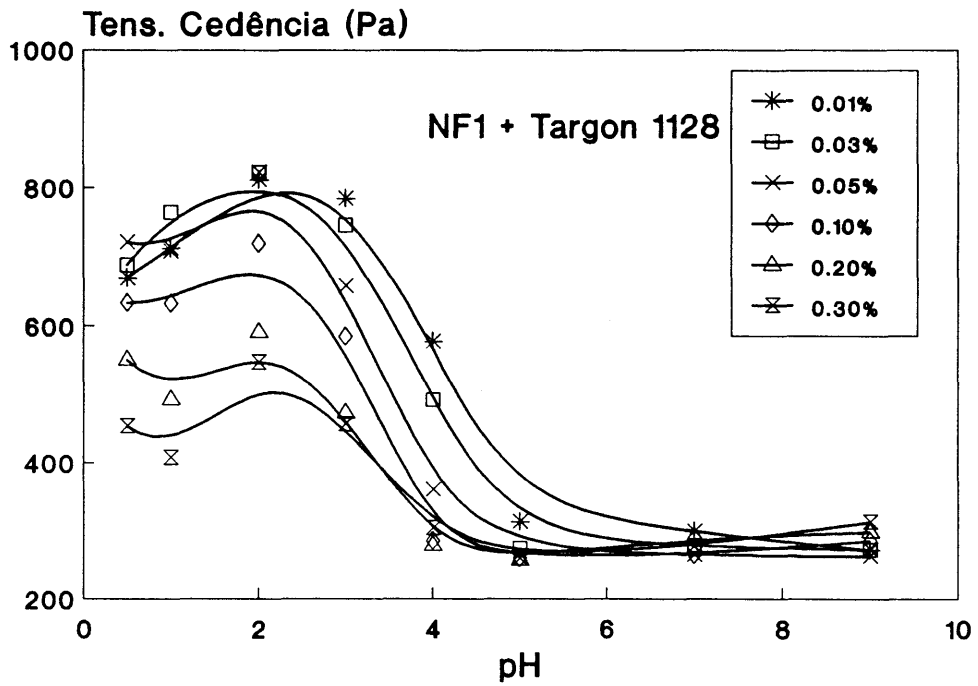


Figura 8-55. NF1. Efeito do pH e da concentração de Targon 1128 na tensão de cedência.

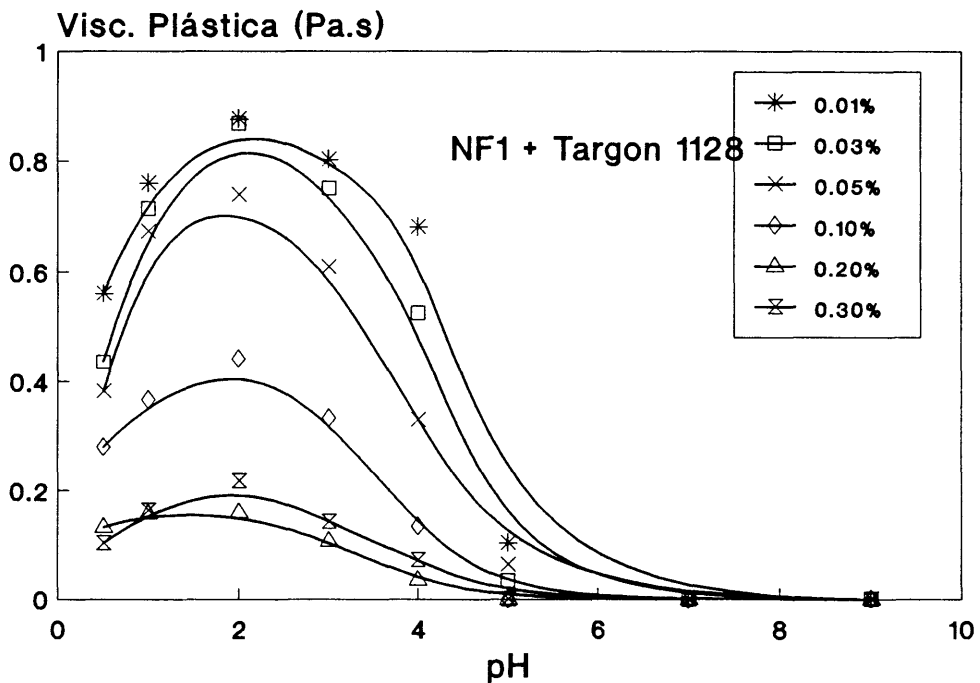


Figura 8-56. NF1. Efeito do pH e da concentração de Targon 1128 na viscosidade plástica.

Na região alcalina o efeito do desfloculante é menos notório devido ao facto de a estes valores de pH a repulsão electrostática ser, por si, suficiente para reduzir o valor dos parâmetros reológicos²³⁰.

As Figuras 8-51 a 8-56 comparam a eficácia de alguns dos desfloculantes mais usados na redução dos valores dos parâmetros reológicos de suspensões do carboneto de silício NF1. Também aqui as diferenças entre eles parecem pouco significativas a esta concentração de sólidos, embora os Targon 886 e 1128 apresentem alguma vantagem.

8.2.3.2. Reologia da grafite

As variações dos valores da tensão de cedência e da viscosidade plástica de suspensões de grafite tal e qual, com 20% em peso de sólidos, na presença de proporções diferentes de Jeff Amina ED-600, estão representadas nas Figuras 8-57 e 8-58. Pode observar-se que a cerca de pH 11 os valores da tensão de cedência e da viscosidade plástica são independentes do teor de tensoactivo presente. A diminuição do pH causa efeitos completamente diferentes no valor dos parâmetros reológicos, consoante a percentagem de tensoactivo presente. De facto, nas regiões ácida e de pH neutro é notória a diferença entre a curva obtida na presença de 1% de tensoactivo, e as outras determinadas para concentrações mais elevadas, particularmente no caso da viscosidade plástica, a qual se mostra independente do pH e do teor de tensoactivo quando a concentração deste é igual ou superior a 2% em peso. Para 1% de tensoactivo as curvas obtidas apresentam um acentuado aumento da tensão de cedência e da viscosidade plástica com a diminuição da concentração hidroxiliónica até atingirem valores máximos para cerca de pH 6.

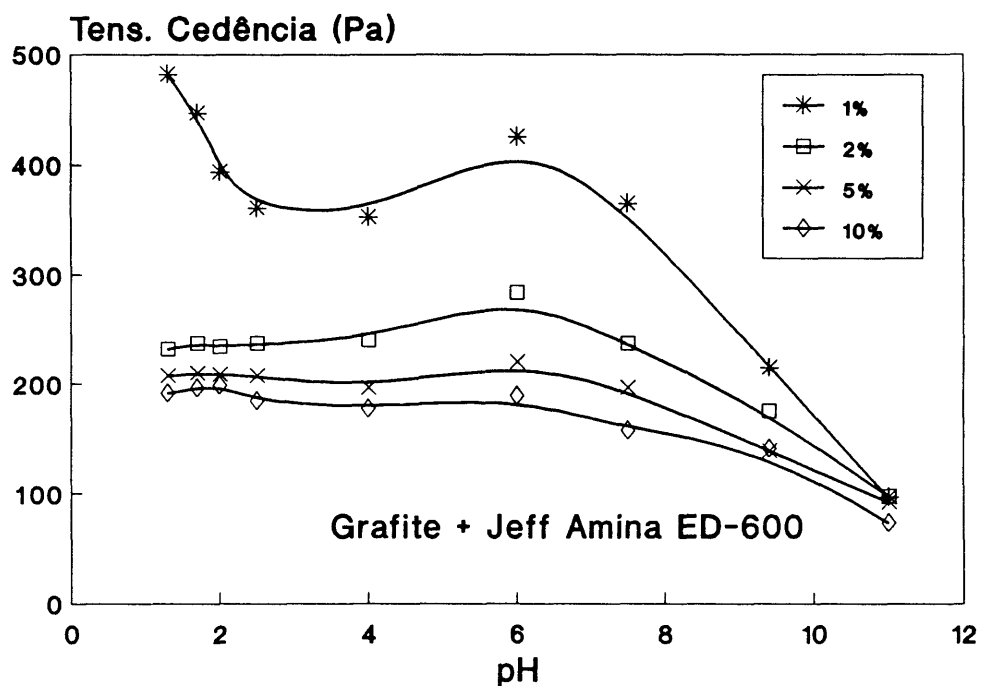


Figura 8-57. Grafite. Efeito do pH e da concentração de Jeff Amina ED-600 na tensão de cedência.

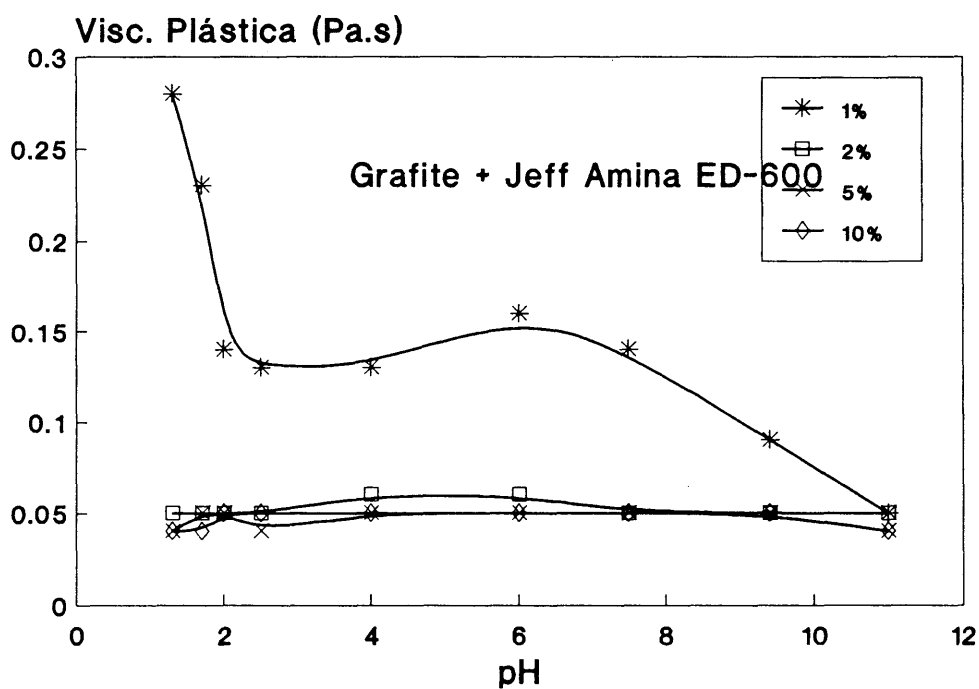


Figura 8-58. Grafite. Efeito do pH e da concentração de Jeff Amina ED-600 na viscosidade plástica.

Estes máximos deverão corresponder ao ponto isoelétrico da superfície da grafite quando suspensa nestas condições. O ponto isoelétrico da grafite determinado na presença 0.2% de Jeff Amina ED-600 foi cerca de pH 6.7 (Figura 8-26), próximo dos valores de pH a que ocorrem os máximos nas Figuras 8-57 e 8-58. A diferença de cerca de 0.7 unidades de pH pode ser devida às concentrações diferentes de tensoactivo presentes na solução.

A partir de pH 6, o deslocamento para a região mais ácida causa uma diminuição no valor dos parâmetros reológicos, tendência que continua até cerca de pH 2.5, seguida de um novo aumento, agora mais abrupto. Esta subida abrupta não se observa às outras concentrações de tensoactivo, e o máximo a pH 6 desaparece, no caso da viscosidade plástica, ou é apenas sugerido e tende a desaparecer no caso de tensão de cedência.

Estes resultados podem ser interpretados com base no comportamento electroforético deste material na presença de Jeff Anima ED-600 e na de outros dispersantes, como os Targon. Na presença dos Targon, as curvas de electroforese sugerem que o ponto isoelétrico da grafite se situa a pH menor ou igual a 2, o que está em bom acordo com o valor de pH ≈ 2.5 medido por outros autores¹⁰⁴. Apesar da natureza aniónica destes dispersantes, eles devem encontrar-se na forma não dissociada para valores de pH inferiores a 3.92¹³², pelo que não devem interferir com a carga eléctrica do substrato. A adsorção da Jeff Amina, de natureza catiónica, anula a carga negativa da grafite e desloca o ponto isoelétrico para valores de pH entre 6 e 7 (dependendo da concentração de tensoactivo), o que explica os máximos observados na região de pH neutro. Menores valores de pH resultam no desenvolvimento de uma carga global positiva no conjunto "grafite + tensoactivo adsorvido", e na conseqüente redução de tensão de cedência e viscosidade

plástica. Com a aproximação do ponto isoelétrico real do substrato, a componente electrostática envolvida na adsorção é reduzida ou mesmo anulada¹⁴⁷⁻¹⁴⁹. A menor afinidade do tensoactivo para a superfície diminui a quantidade adsorvida e o comportamento passa a ser determinado pelas características superficiais do substrato. Isto explica o aumento verificado nos parâmetros reológicos junto do ponto isoelétrico real da superfície da grafite.

Rao²⁰⁴ estudou o efeito da adição de tensoactivos da mesma família nos comportamentos electroforético e reológico de suspensões de alumina, titânia, e de suas misturas, respectivamente, nas proporções de 1:2 e 2:1. Na presença de 1 a 2% de Jeff Amina M-320 as misturas 1:2 mostraram-se relativamente viscosas na gama de valores de pH entre 7 e 9, comparadas com as misturas 2:1, apesar de ambas as proporções apresentarem valores idênticos de mobilidade electroforética naquelas condições. Notaram ainda que a viscosidade das suspensões com 2% daquele tensoactivo era indiferente ao valor da concentração hidrogeniônica na gama de valores de pH entre 6 e 9. Aquele autor admite que o aumento da concentração do tensoactivo possa modificar a natureza das forças responsáveis pela sua adsorção e dar origem a um processo de desorção e readsorção através, por exemplo, de interacções hidrofóbicas e, ou, estéreas. Reconhece, no entanto, que o comportamento na adsorção deste tipo de tensoactivos não foi ainda suficientemente estudado para que se possam retirar conclusões definitivas. Contudo, a quase indiferença dos valores da tensão de cedência e da viscosidade plástica em relação aos valores de pH, que se verifica às concentrações de tensoactivo mais elevadas, sugere que as interacções dominantes entre as partículas, nestas condições, deverão ser de natureza estérea.

8.3. Enchimento por barbotina

8.3.1. Caracterização dos moldes de gesso

O gesso cerâmico é essencialmente constituído por dois hemihidratos α e β com propriedades diferenciadas: o primeiro é formado por cristais maiores e mais perfeitos e, ao mesmo tempo, mais densos e compactos³⁵⁹. Aquelas diferenças reflectem-se nas características dos moldes produzidos, as quais dependem, assim, das proporções das formas α e β ³⁶⁰⁻³⁶¹.

Com efeito, o gesso da Sigel, rico no hemihidrato β , não pôde ser usado no enchimento sob pressão por não resistir a pressões superiores a 3920kPa (40Kg/m²), apesar de, na sua preparação, se ter usado uma proporção gesso/água superior: 2.25:1, comparado com 1:1 no caso do Roco 40.

Os valores de densidade aparente, D_{ap} , porosidade aparente, P_{ap} , percentagem de absorção de água, % Abs. H₂O, volume total de mercúrio intrudido, V_{Hg} , e o diâmetro médio de poro, D_p , dos moldes de gesso utilizados no presente estudo, estão apresentados na Tabela 8-8.

Tabela 8-8. Características dos moldes de gesso

Gesso	D_{ap} (g/cm ³)	P_{ap} (%)	Abs. H ₂ O (%)	V_{Hg} (cm ³ /g)	D_p (μ m)
Sigel	0.99	54.0	53.1	0.5230	3.6002
Roco 40	0.85	58.7	68.8	0.6831	1.8258

As distribuições de diâmetros de poro encontram-se representados na Figura 8-59.

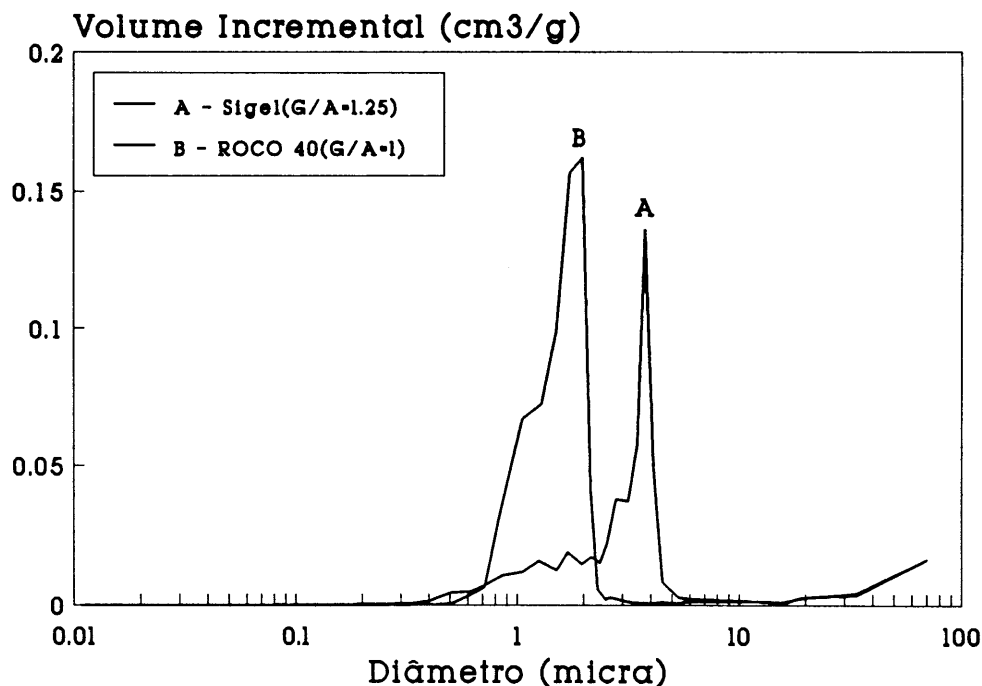


Figura 8-59. Moldes de gesso. Distribuições de diâmetros de poro.

Os resultados mostram claramente que:

1. os moldes produzidos com o gesso Sigel são menos porosos;
2. a sua estrutura é constituída por poros mais largos.

Estes resultados estão de acordo com a proporção das fases α e β constituintes dos gessos utilizados, e com as condições de preparação, nomeadamente, as relações água/gesso usadas, e os tempos de agitação e de repouso das suas misturas. O gesso Roco 40, rico no hemihidrato α , dá misturas menos viscosas, com tempos de início de presa³⁶² mais longos³⁵⁹.

Os tempos de presa podem ser reduzidos pelo uso de uma agitação mais vigorosa e, ou, prolongada. A importância deste modo de acelerar a presa aumenta com a diminuição da proporção gesso/água nas misturas, justificando o uso de tempos de agitação

duas vezes superiores no caso do gesso Roco 40. Admite-se³⁶¹ que o aumento da velocidade e do tempo de agitação resultem na quebra dos cristais de bihidrato que se vão formando, e originem uma estrutura formada por cristais mais finos. As consequências de uma agitação mais rápida e prolongada sobre as propriedades da calda e dos moldes são, pois, semelhantes às que resultariam de um aumento da razão gesso/água³⁶¹.

8.3.2. Enchimento à pressão atmosférica

8.3.2.1. Enchimento com suspensões de carboneto de silício

Os estudos de enchimento por barbotina foram orientados no sentido da maximização dos valores de densidade em verde. As principais variáveis estudadas foram o pH das suspensões, o tipo e a concentração de desfloculante, a granulometria e a distribuição granulométrica, e a fracção de sólidos.

8.3.2.1.1. Enchimento com distribuições monomodais

Os primeiros experimentos de enchimento por barbotina foram feitos com os carbonetos de silício mais finos, NF0 e NF1. As Figuras 8-60 e 8-61 representam a evolução da percentagem de humidade, após desmoldagem, e da densidade relativa de provetes conformados a partir de suspensões com 62.5% em peso de sólidos,

estabilizadas, respectivamente, por variação do pH e por adição de Targon 886. O Targon 886 foi um dos polielectrólitos mais eficazes na desfloculação das suspensões usadas na sedimentação, a avaliar pelo reduzido volume de sedimento e pelo aspecto turvo do sobrenadante. A sua elevada eficácia foi depois confirmada por outras técnicas como a microelectroforese e a reologia.

Pode verificar-se que as características em apreço apresentam evoluções opostas. Este facto não constitui nenhuma surpresa, uma vez que o volume de água contido nos espaços entre as partículas de um corpo deve diminuir com o aumento do grau de compactação do mesmo. No entanto, a estreita correlação verificada entre os valores de humidade e de densidade das amostras merece ser aqui realçada.

A similitude da forma geral das curvas que representam a humidade e a densidade relativa dos corpos em verde dos dois pós também não surpreende dado tratar-se de fracções diferentes do mesmo material. Podem, no entanto, observar-se algumas diferenças interessantes, relacionadas com a granulometria e com os mecanismos de estabilização. Com efeito, o NF0, mais fino, empacota melhor do que o NF1 quando estabilizados electrostaticamente, e apresenta uma ligeira desvantagem quando a estabilização resulta de interacções electrostéricas. No primeiro caso a diferença pode estar relacionada com a distribuição granulométrica do NF0, eventualmente mais alargada para a região submicrométrica²²⁷⁻²²⁸, uma vez que partículas de forma idêntica, com o mesmo tipo de distribuição de tamanhos, e empacotadas pelo mesmo processo deviam, na ausência de aglomeração, atingir graus de empacotamento semelhantes^{182,225}.

A comparação entre as duas Figuras, 8-60 e 8-61, permite concluir por um melhor empacotamento de ambos os pós quando o mecanismo de estabilização é puramente electrostático. A introdução de uma componente estérica na repulsão entre as partículas parece, pois, ter um efeito negativo. No entanto, esta aparente contradição pode ser entendida se o comprimento da cadeia do polielectrólito for tomado em consideração.

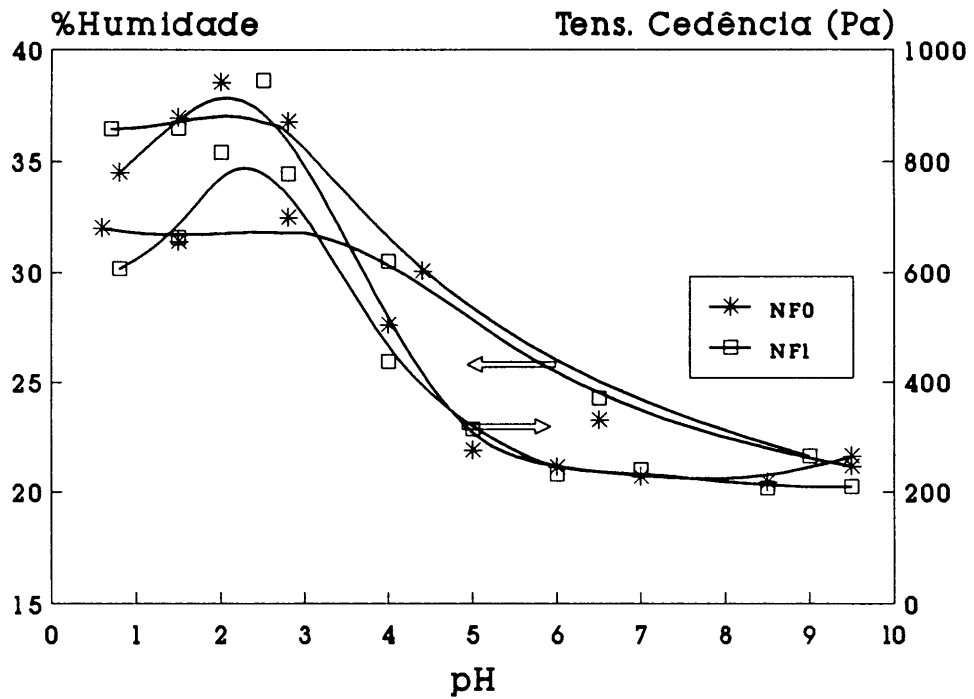


Figura 8-60. Sistemas monomodais. Efeito do pH nas características dos corpos em verde.

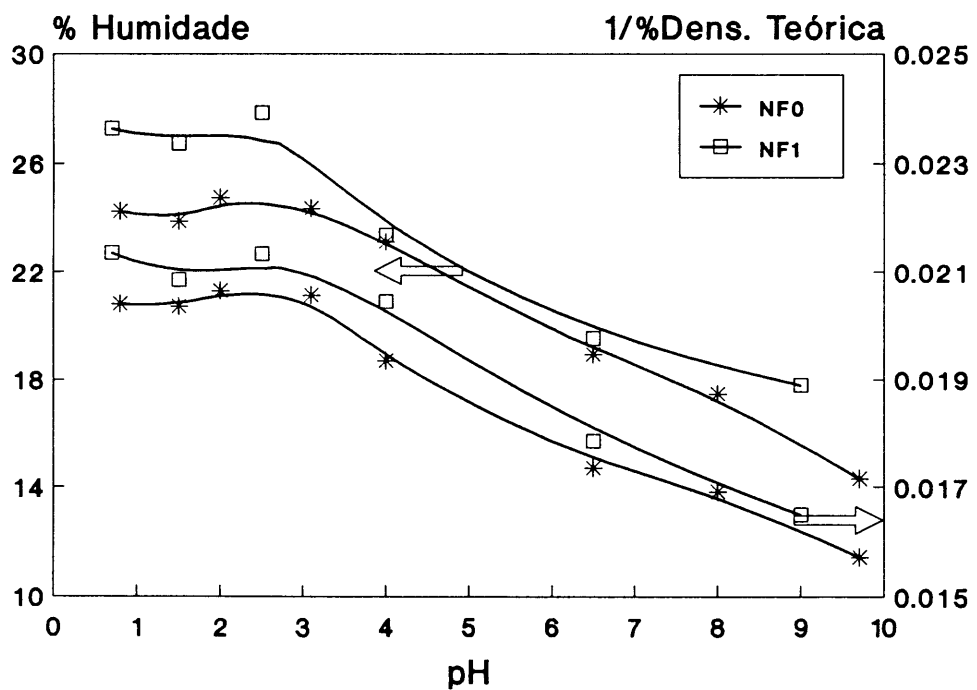


Figura 8-61. Sistemas monomodais. Efeito da percentagem de Targon 886 nas características dos corpos em verde.

O Targon 886 é um policarbonato de elevada a massa molecular relativa. A adsorção das suas cadeias à superfície das partículas dará origem a camadas relativamente espessas. O valor finito da espessura, δ , traduz-se num acréscimo do volume associado a cada partícula¹⁴⁵. Assim, durante a consolidação, as partículas com o polielectrólito adsorvido não podem aproximar-se até distâncias tão curtas como as que são possíveis na ausência do polielectrólito. De acordo com a equação (4.7), a importância deste efeito aumenta com a redução do tamanho das partículas¹⁷⁷, justificando as diferenças observadas.

Pela análise da Figura 8-60 pode ainda observar-se que o valor da densidade atinge um mínimo à volta do ponto isoeléctrico, e aumenta quando o pH é variado por adição de ácido ou de base. No primeiro caso, o aumento é muito ligeiro e é logo seguido de um decréscimo, devido à elevada força iónica do meio. Com a adição de hidróxido de sódio as densidades relativas do NF0 e do NF1 aumentam gradualmente até atingirem valores máximos de 63.62% e 60.62%, respectivamente para valores de pH de 10.6 e 9. No caso do NF1 a densidade tende a decrescer para valores de pH superiores a 9. O enchimento a partir de suspensões de NF0 com pH superior a 10.6 não foi bem sucedida, apesar de várias tentativas feitas nesse sentido. Os provetes aderiam fortemente ao molde e fracturavam, sistematicamente, na desmoldagem, independentemente do tempo decorrido após a sua conformação. Estes aparentavam um grau de empacotamento elevado.

As causas deste comportamento podem ser devidas a uma dilatação do provete, resultante do facto de o seu teor de humidade, à saída do molde, ser inferior ao ponto crítico de humidade. Este fenómeno, que ocorre particularmente em amostras de densidade elevada, será discutido mais detalhadamente no capítulo da secagem.

A Figura 8-61 mostra que o grau de empacotamento dos pós aumenta com a adição de Targon 886 atingindo um máximo entre 0.2 e 0.3% de desfloculante, após o que tende a decrescer por efeito de sobre-desfloculação.

As Figuras 8-46 e 8-47 realçam a relação íntima que existe entre as propriedades reológicas das suspensões e o seu grau de estabilização, avaliado pela mobilidade electroforética das partículas e pelo tamanho dos seus agregados.

A Figura 8-62 compara as curvas de tensão de cedência das suspensões de NF0 e NF1 com as de humidade após desmoldagem dos corpos conformados, em função do pH. Também aqui se verifica uma estreita correlação. As curvas apresentam andamentos semelhantes, e valores máximos junto do ponto isoeléctrico onde o tamanho de floco e a relação entre as fracções volumétricas de flocos e de partículas, C_{FP} , atingem os valores mais elevados.

Por outro lado, a correlação entre as propriedades dos corpos em verde, já referida anteriormente, pode ser melhor apreciada a partir da observação da Figura 8-63 que representa a humidade e o inverso da densidade relativa. Esta Figura sugere a possibilidade de sobrepor os dois tipos de curvas por simples deslocamento dos eixos das ordenadas. A representação da humidade em função do inverso da densidade teórica deu rectas com coeficientes de correlação elevados, indicados na Figura 8-64.

Os resultados aqui apresentados permitem concluir por uma boa correlação entre as propriedades das suspensões e as dos corpos conformados, bem como entre a densidade em verde e o teor de humidade após desmoldagem.

Estas correlações permitem estabelecer uma boa relação entre a estrutura das partículas em suspensão, e nos corpos conformados por enchimento por barbotina, e determinar o grau de desfloculação óptimo.

A modificação da estrutura das partículas em suspensão por variação do pH ou da adição de desfloculante e o conseqüente aumento do potencial repulsivo por adsorção de iões determinantes do potencial ou das cadeias do polielectrólito deve ser o factor responsável pela maior densidade das amostras obtidas a partir de suspensões menos viscosas. De facto tem sido sugerido¹⁹⁵⁻¹⁹⁷ que um maior grau de desfloculação resulta num decréscimo do número

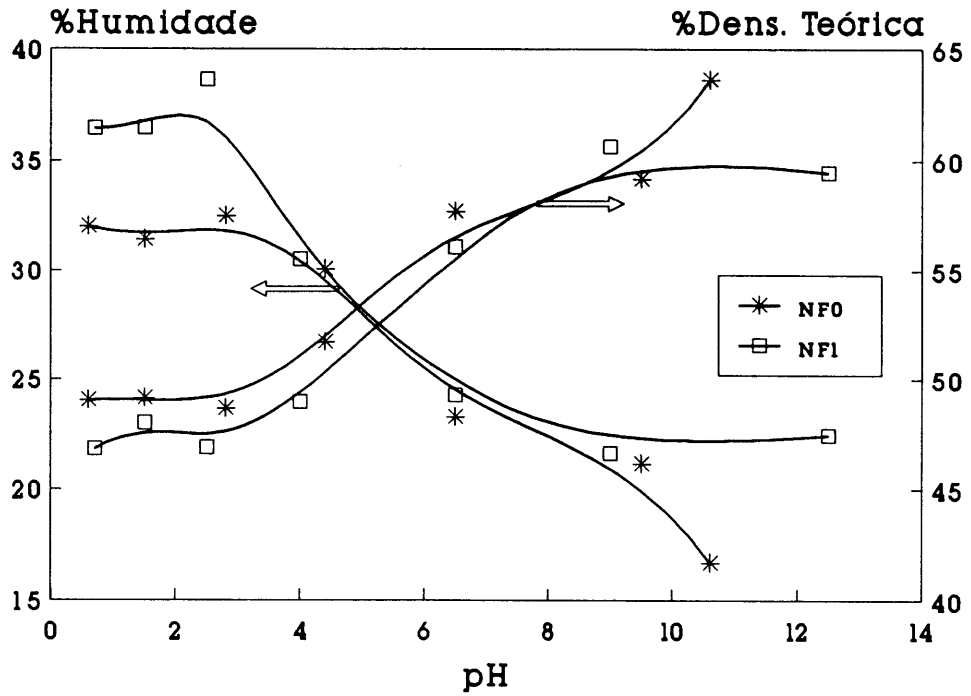


Figura 8-62. Sistemas monomodais. Relação entre τ_0 e a umidade dos corpos após desmoldagem.

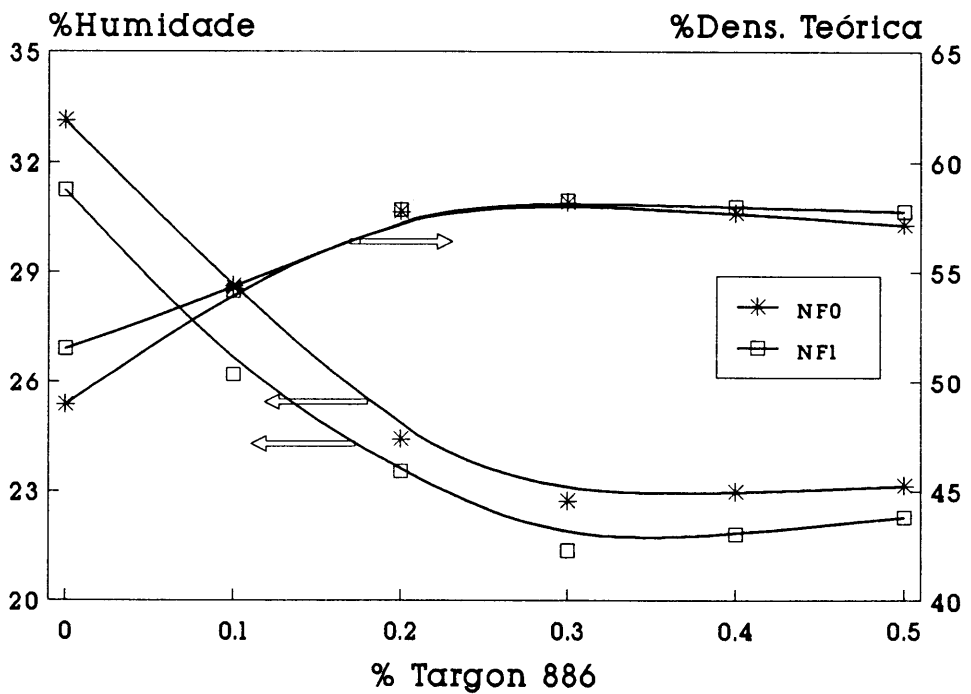


Figura 8-63. Sistemas monomodais. Relação entre a umidade dos corpos após desmoldagem e o grau de empacotamento.

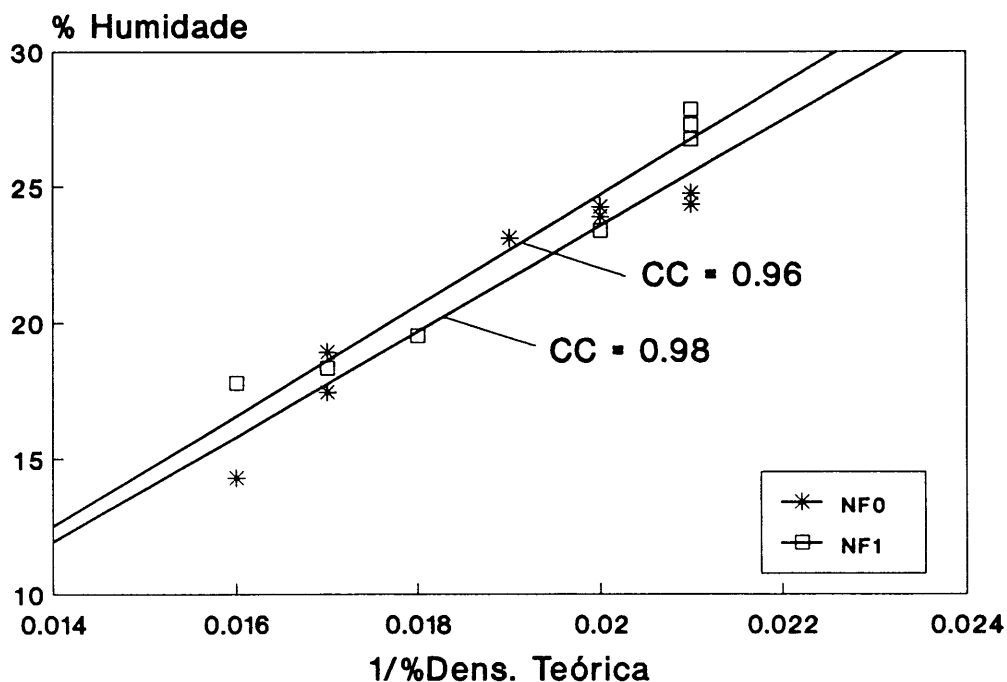


Figura 8-64. Sistemas monomodais. Correlação entre a humidade dos corpos após desmoldagem e $1/\%DT$.

de flocos e num aumento da sua densidade. Admitindo que a estrutura das partículas em suspensão se transmite à parede sólida em formação junto da superfície do molde, como foi já proposto para sistemas argilosos^{211,363} e não argilosos^{174,229-230}, então deverá resultar um corpo mais denso e menos poroso, como comprovam as curvas de distribuição de diâmetros de poro representadas nas Figuras 8-65 e 8-66. De facto os diâmetros médios são maiores e as suas distribuições mais alargadas junto ao ponto isoeléctrico ou na ausência de desfloculante, e sofrem uma diminuição e um estreitamento à medida que aumenta o grau de estabilização das suspensões.

As curvas da Figura 8-66, correspondentes a 0.3% e 0.5% de targon 886 são praticamente coincidentes, o que concorda com os valores idênticos de densidade relativa obtidos nestas condições.

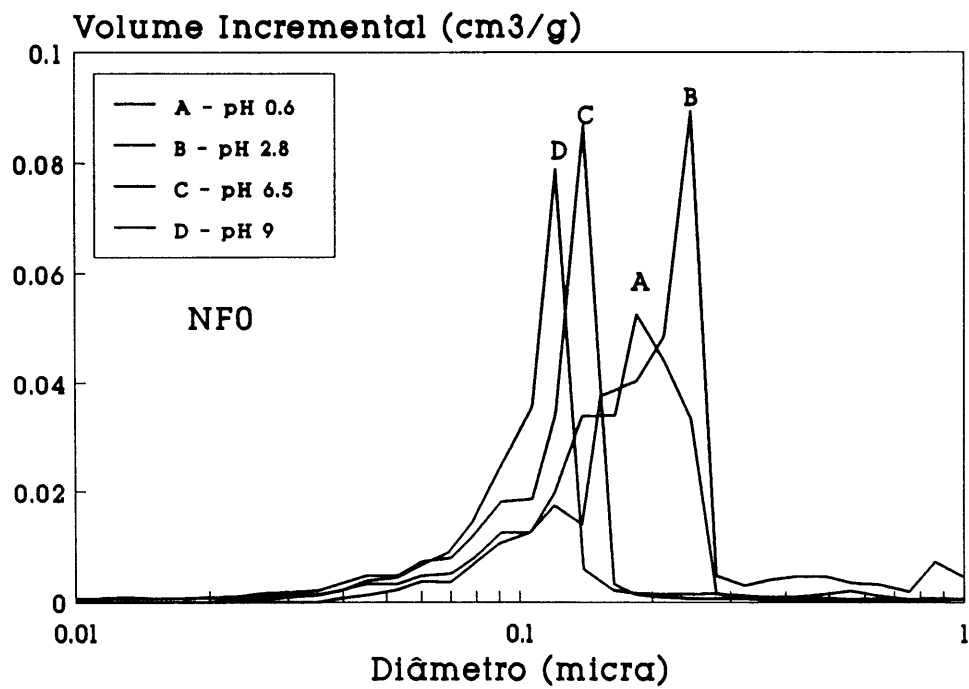


Figura 8-65. NFO. Efeito do pH na distribuição de diâmetros de poro.

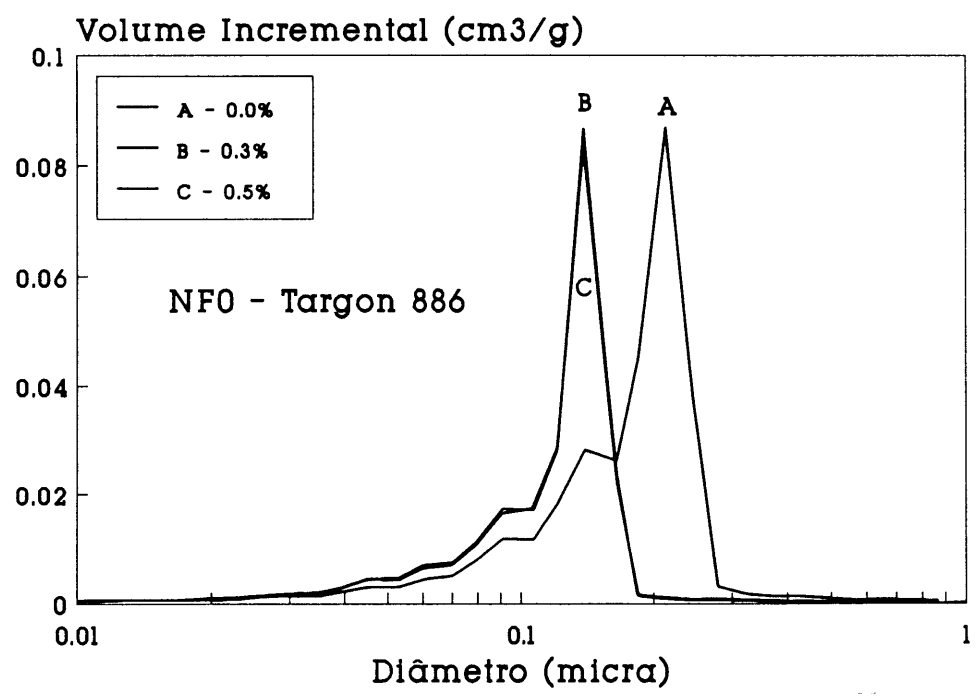


Figura 8-66. NFO. Efeito da concentração de Targon 886 na distribuição de diâmetros de poro.

8.3.2.1.2. Enchimento com misturas binárias

O efeito da distribuição granulométrica dos pós foi estudado em suspensões com 62.5% em peso de misturas, em diversas proporções, de cada um dos carbonetos de silício mais finos com o carboneto de silício 800WL ou o carboneto de silício 1200P, na presença de 0.25% em peso de Targon 886. Granulometrias superiores à do SiC 1200P, não foram utilizadas por originarem provetes de fraca resistência mecânica e com forte tendência para aderirem às paredes do molde.

Quando individualmente consolidados, os SiC 800WL e SiC 1200P atingiram densidades relativas, respectivamente, de 46.24% e de 46.11%. Os corpos húmidos tinham um carácter dilatante muito acentuado e podiam ser completamente fluidificados por uma ligeira perturbação mecânica. Por isso, tomou-se o máximo cuidado para evitar o rearranjo das partículas durante o seu manuseamento. A sua resistência mecânica em seco era muito fraca, especialmente no caso do SiC 1200P, de maior granulometria.

Os resultados das misturas binárias estão representados nas Figuras 8-67 e 8-68. Da sua análise pode concluir-se que todas as proporções testadas resultam em empacotamentos mais densos relativamente aos observados nos componentes individuais. A correlação estreita entre os valores de densidade e de humidade após desmoldagem merece, de novo, ser realçada. O aumento máximo de densidade relativa observa-se quando a fracção de finos é cerca de 0.5 ou 0.45, no caso de o componente grosso ser, respectivamente, o SiC 800WL ou o SiC 1200P.

Na presença do SiC 800WL o acréscimo máximo da densidade, relativamente à do componente fino, quando usado individualmente, foi de 4.94% para o NF1 e de 5.74% para o NF0. A sua substituição pelo SiC 1200P fez aumentar aqueles valores, respectivamente, para 13.89% e 14.27%.

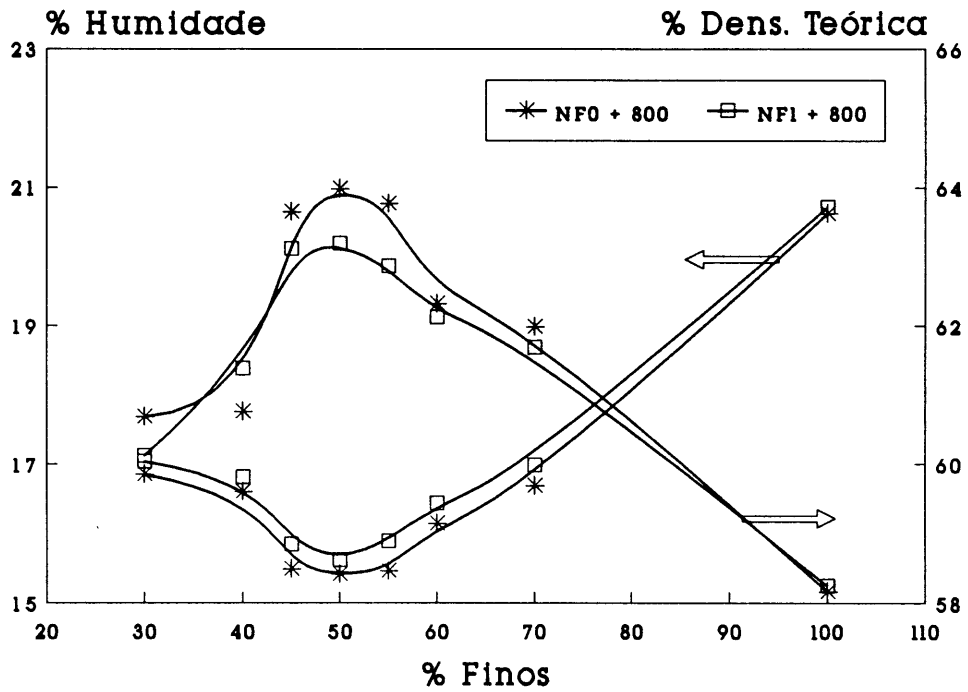


Figura 8-67. Misturas binárias finos/800WL. Efeito da fracção de finos nas características dos corpos em verde.

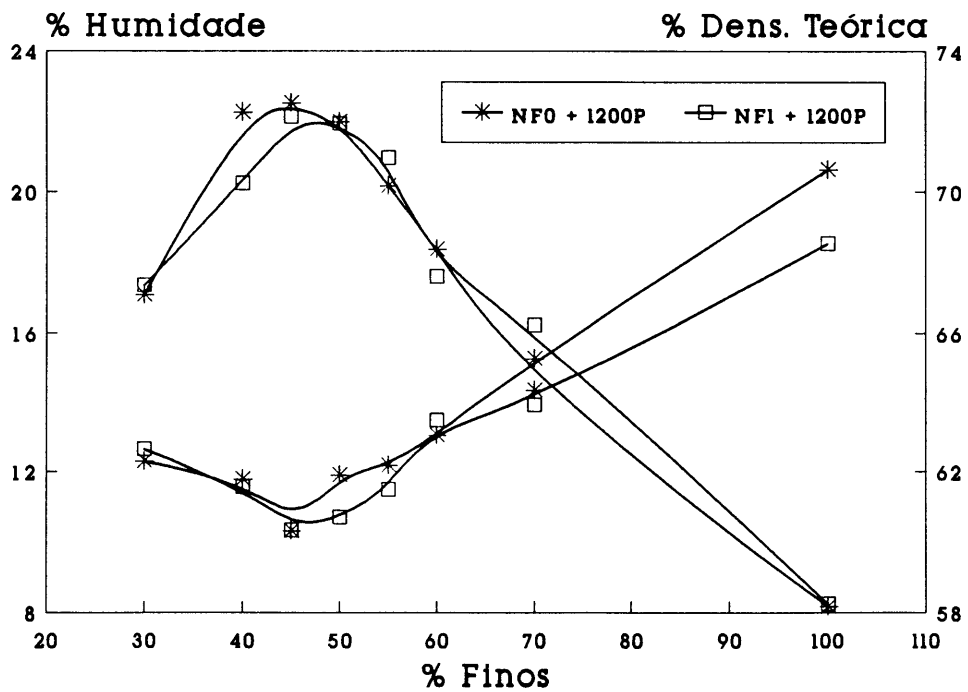


Figura 8-68. Misturas binárias finos/1200P. Efeito da fracção de finos nas características dos corpos em verde.

A razão de tamanhos entre grossos e finos, R_{cf} , pode ser assim ordenada: 1200P/NF0 > 1200P/NF1 > 800WL/NF0 > 800WL/NF1. Os valores máximos de densidade relativa correspondentes àquelas razões são, respectivamente: 72.51% > 72.13% > 63.98% > 63.18%, obedecendo, portanto à mesma ordem.

Parece assim poder concluir-se que, nas composições estudadas, a densidade é tanto maior quanto maior fôr o valor da razão de tamanhos, R_{cf} . Na presença do SiC 1200P $R_{cf} \geq 8.67$, comparado com $R_{cf} \geq 4.13$ no caso do SiC 800WL. A impossibilidade de determinar o diâmetro esférico equivalente das partículas do NF0 não permitiu o cálculo dos limites superiores de R_{cf} . As diferenças de R_{cf} acima indicadas podem ser o factor responsável pela maior densidade obtida com as primeiras combinações, como foi proposto por *McGeary*¹⁸². Aqueles valores sendo superiores a usugeram ainda a aplicabilidade do modelo de *Furnas*¹⁸¹.

A Figura 8-69 representa os dados de volume referidos a 100g das misturas binárias NF0/1200P usadas, calculados a partir da densidade relativa dos pós finos, D_f , e grossos, D_c , individualmente. V_f e V_c são os volumes aparentes da fracção fina e grossa. V_{cp} é o volume dos poros intersticiais deixados pelas partículas grossas e V_t é o volume aparente total da fase sólida. Pode observar-se que V_t é mínimo quando a fracção, em peso, de grossos, ϕ_c , é cerca de 0.6, situação em que o volume ocupado pela fracção, em peso de finos, ϕ_f , é o estritamente necessário para preencher os interstícios entre as partículas mais grossas. Estes volumes podem ser expressos por

$$V_f = \phi_f / D_f \quad (8.11)$$

e

$$V_{cp} = V_c(1-D_c) = (1-\phi_f)(1-D_c)/D_c \quad (8.12)$$

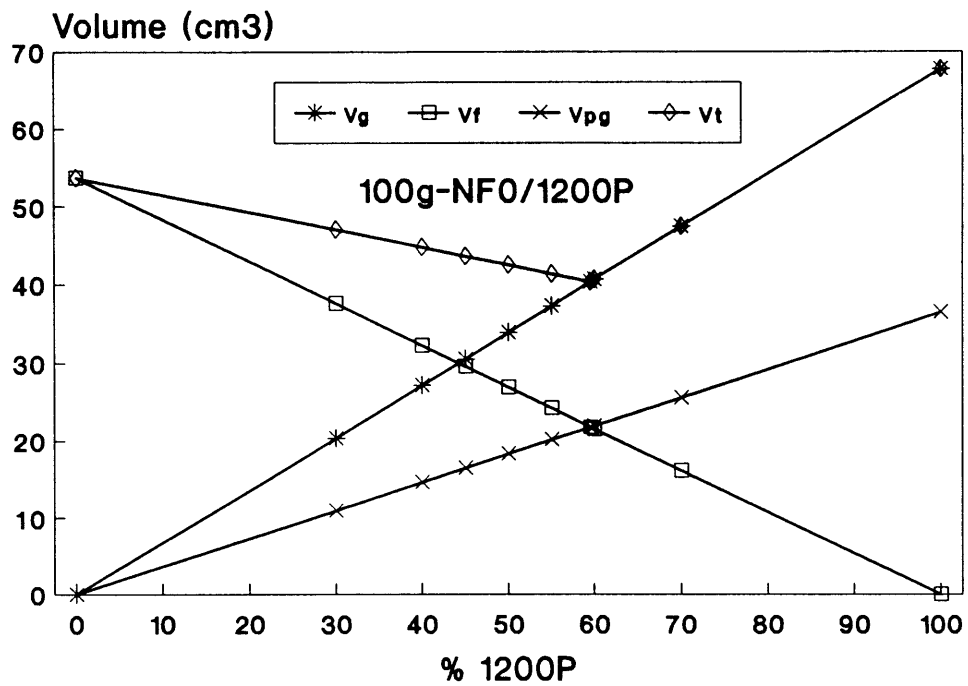


Figura 8-69. Misturas binárias NF0/1200P. Volumes calculados para 100g de material.

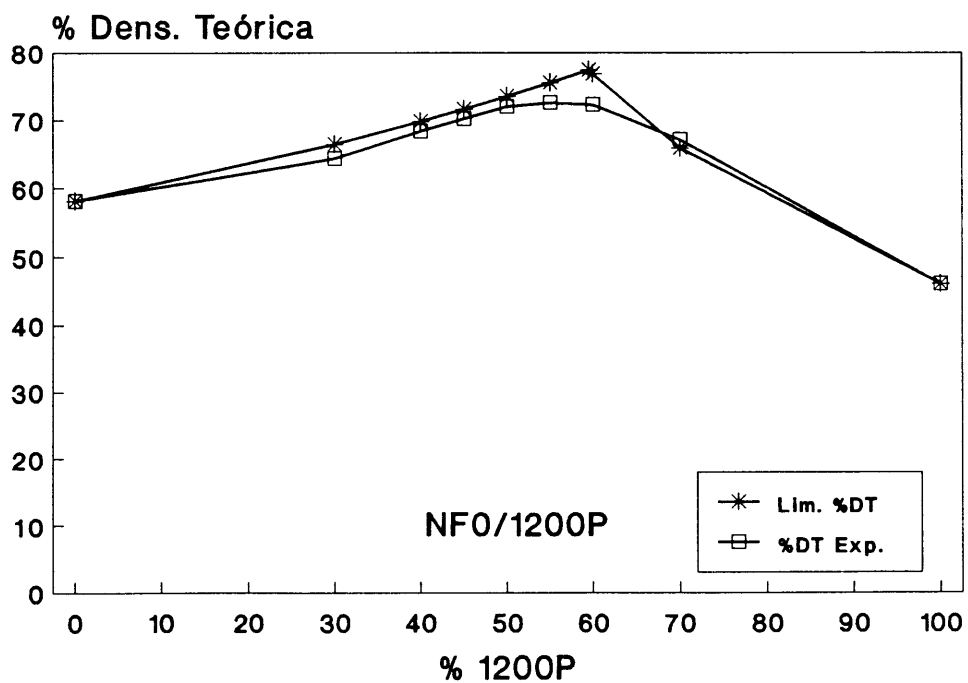


Figura 8-70. Misturas binárias NF0/1200P. Comparação entre graus de empacotamento experimentais e teóricos.

A partir da condição anterior, $V_f = V_{cp}$, pode calcular-se a fracção, em peso, de finos necessária para se atingir o empacotamento máximo teórico, possível de obter com a referida mistura, através da equação²³⁰

$$\phi_f = (1 - D_c) / (1 + D_c / D_f - D_c) \quad (8.13)$$

A Figura 8-70 compara os dados experimentais com os valores teóricos previstos por este modelo. Verifica-se que o acordo é muito bom, sendo as maiores diferenças observadas na região em que o grau de empacotamento atinge os valores mais elevados. O principal factor responsável por estas discrepâncias foi a segregação de tamanhos das partículas promovida pela maior fluidez das barbotinas. A libertação do líquido que preenchia os espaços entre as partículas grossas e que fora substituído pelas partículas finas aumentou a quantidade de líquido livre. A viscosidade das suspensões foi, por isso, diminuída e a mobilidade das partículas, aumentada. Os provetes cilíndricos apresentavam duas zonas distintas e concêntricas, representadas esquematicamente na Figura 8-71.

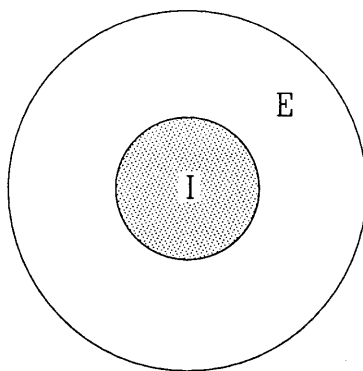


Figura 8-71. Segregação de tamanhos. Representação esquemática da secção de um provete: (a), zona mais compacta, rica em partículas finas; (b), zona menos compacta, rica em partículas grossas.

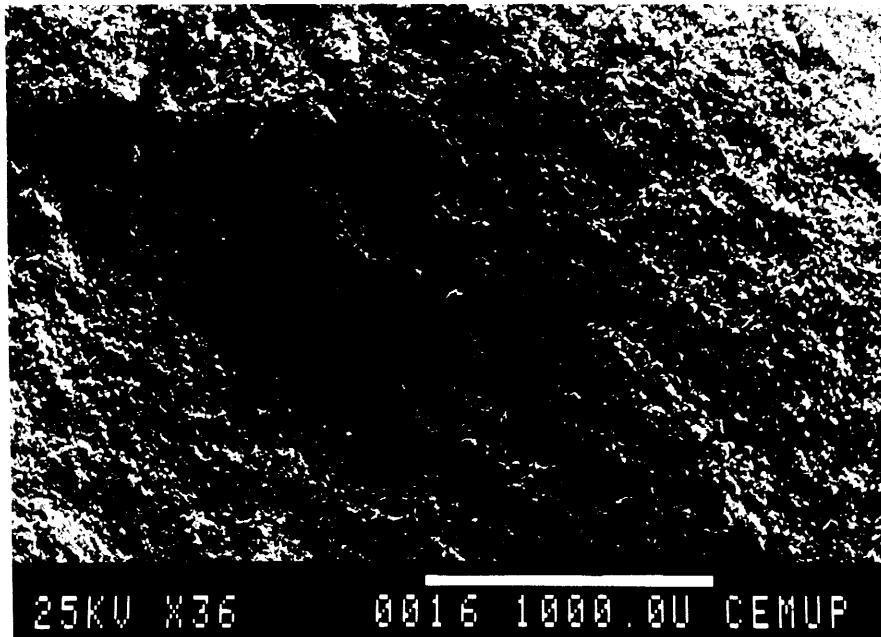


Figura 8-72. Misturas binárias NF0/1200P = 45/55 - 62.5% sólidos + 0.25% Targon 886. Aspecto geral.

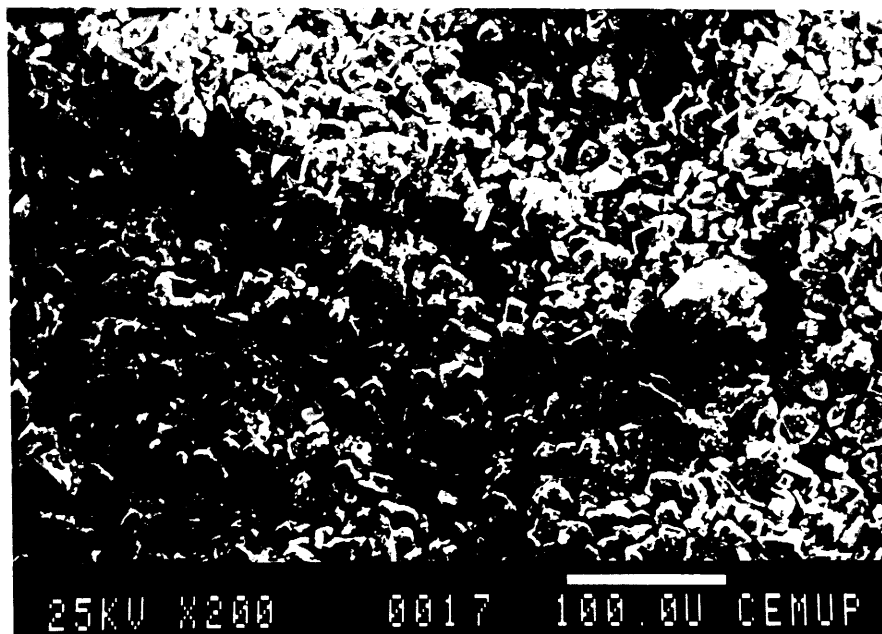


Figura 8-73. Misturas binárias NF0/1200P = 45/55 - 62.5% sólidos + 0.25% Targon 886. Zona interna.

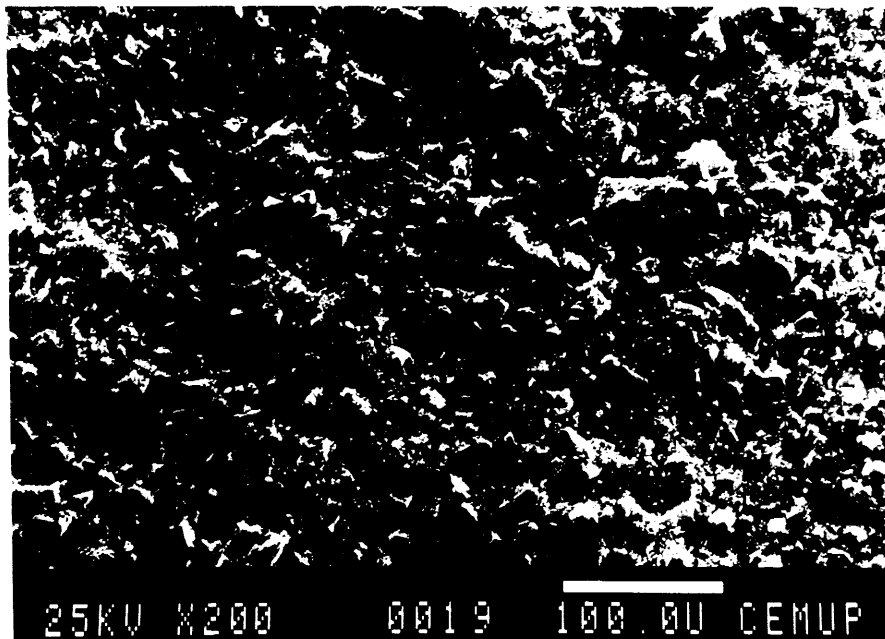


Figura 8-74. Misturas binárias NF0/1200P = 45/55 - 62.5% sólidos + 0.25% Targon 886. Zona externa.

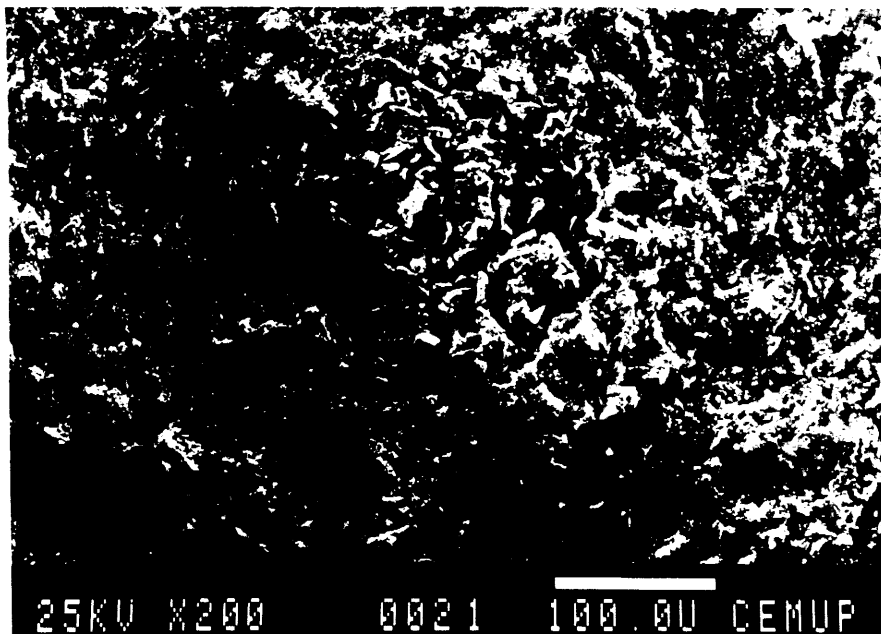


Figura 8-75. Misturas binárias NF0/1200P = 50/50 - 62.5% sólidos + 0.25% Targon 886. Contraste entre as duas zonas.

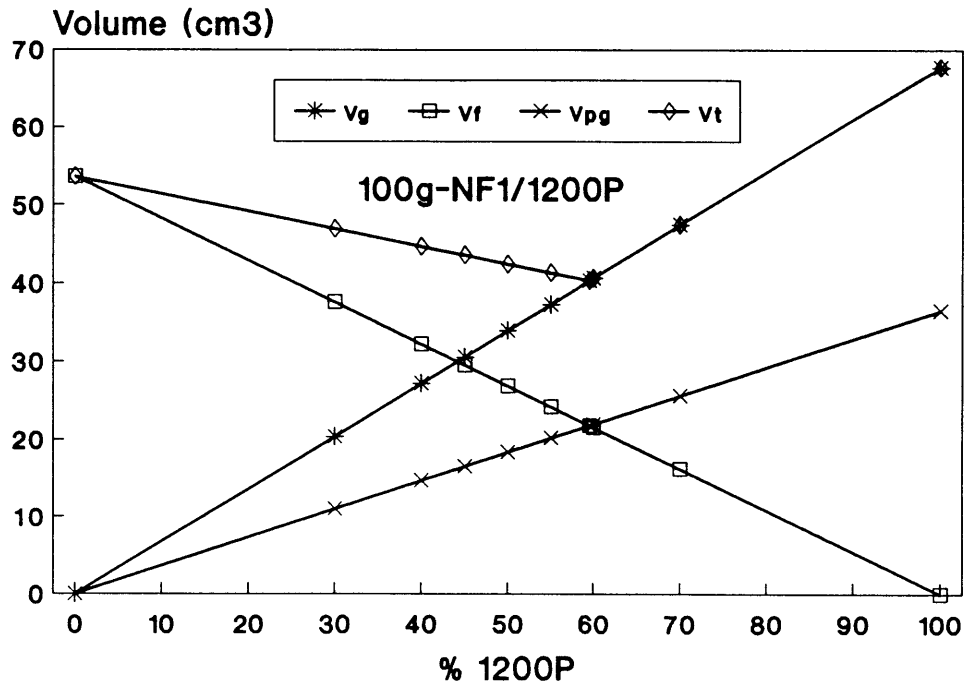


Figura 8-76. Misturas binárias NF1/1200P. Volumes calculados para 100g de material.

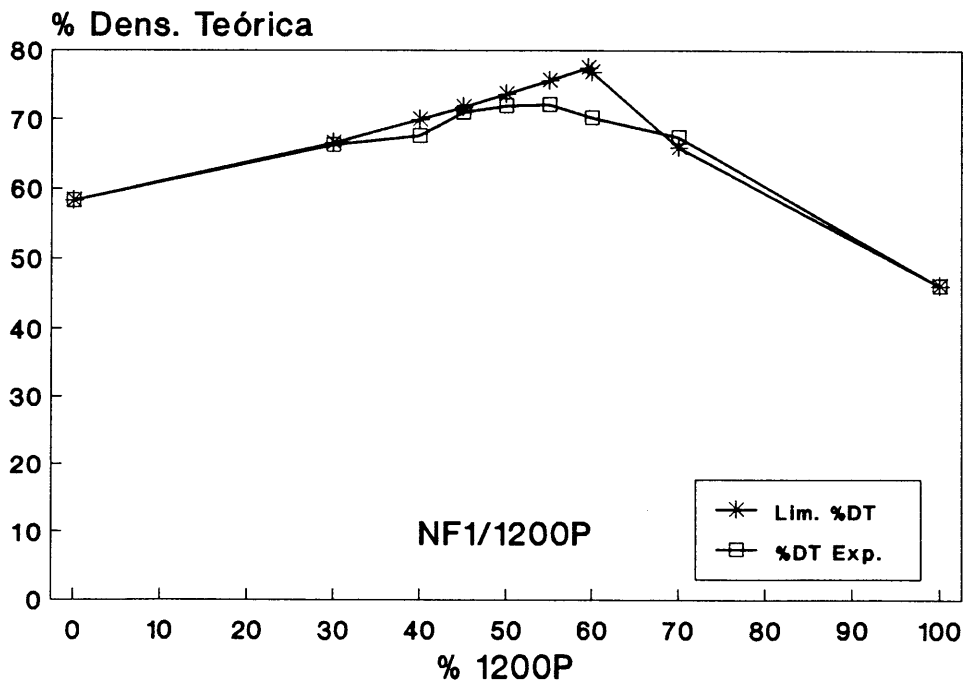


Figura 8-77. Misturas binárias NF1/1200P. Comparação entre graus de empacotamento experimentais e teóricos.

A zona periférica era mais compacta e rica em partículas finas. As micrografias das Figuras 8-72 a 8-74 mostram aspectos dessas duas zonas em provetes obtidos de misturas binárias com uma proporção entre finos e grossos de 45/55. Verifica-se que a zona interna é constituída quase exclusivamente por partículas grossas. A Figura 8-75 mostra o contraste entre as duas zonas num provete com igual proporção de finos e grossos.

Este tipo de segregação de partículas tem sido referido na literatura²¹²⁻²¹⁷ por "efeito de obstrução" do bolo pelas partículas finas, e será discutido mais adiante.

As Figuras 8-76 e 8-77 mostram as previsões teóricas e os resultados experimentais de empacotamento com as misturas binárias NF1/1200P. As evoluções são muito idênticas às observadas nas misturas NF0/1200P. Esta semelhança era de esperar, uma vez que também para estas misturas, o valor de R_{cf} cai dentro dos limites de aplicabilidade do modelo de *Furnas*¹⁸¹.

8.3.2.1.3. Enchimento com misturas ternárias

Optimizada a distribuição granulométrica nos sistemas binários, procurou-se ainda testar a possibilidade de melhorar o empacotamento pela adição de um pó de granulometria intermédia, o SiC 800WL, às melhores combinações entre finos e grossos. A Tabela 8-9 apresenta os resultados obtidos.

Pode observar-se que, em todas as proporções testadas, a adição do pó de granulometria intermédia resulta numa redução da densidade relativa e, concomitantemente, num aumento do teor de humidade e, portanto, em corpos mais porosos, como se pode observar na Figura 8-78. Estes resultados não constituem uma surpresa uma vez que a razão de tamanhos entre grossos e médios, de aproximadamente 2, e entre médios e finos estimada em cerca de 4 não satisfazem as condições impostas pelo modelo de *Furnas*. Assim, a presença de SiC 800WL perturba o empacotamento das misturas binárias, criando novos interstícios que não são devidamente preenchidos por partículas finas.

Tabela 8-9. Empacotamento de misturas ternárias

SiC 800WL (%)	NF0/12000 = 45/55		NF1/1200P = 45/55	
	% DT	% Humidade	%DT	% Humidade
0	72.51	10.32	72.06	10.29
5	71.40	11.08	70.02	11.52
10	71.16	11.25	71.10	11.28
15	68.54	12.43	67.76	12.62
20	67.34	12.58	67.20	12.66
30	63.12	14.72	61.06	14.85

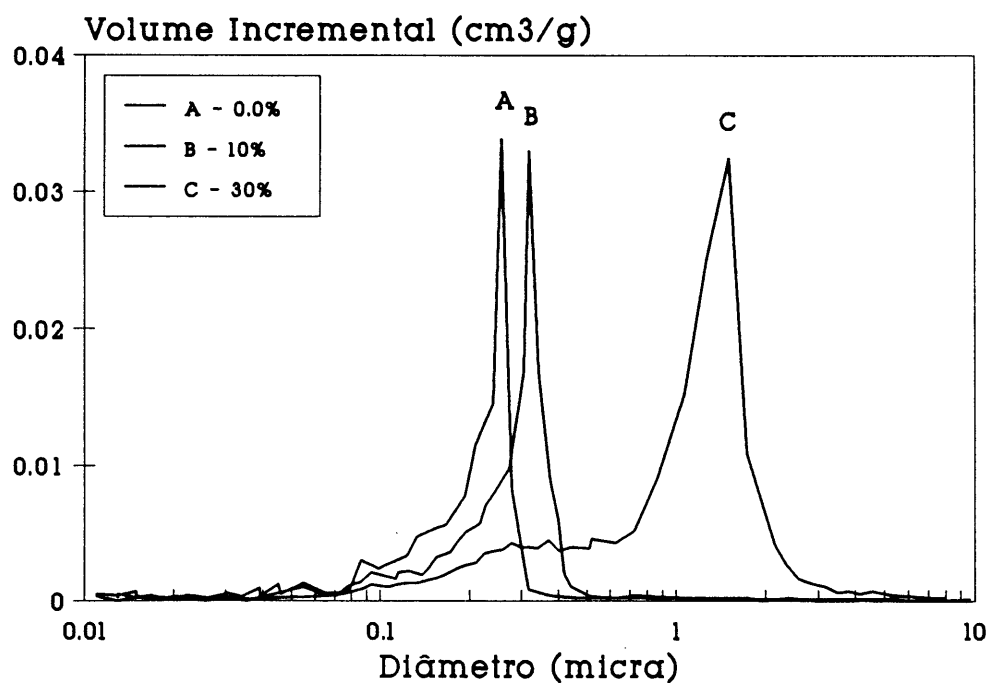


Figura 8-78. Misturas ternárias NF1/1200P = 45/55 + 800WL. Distribuições de diâmetros de poro.

8.3.2.1.4. Efeito dos desfloculantes

A influência do tipo de dispersante usado para estabilizar as barbotinas, nas características dos corpos em verde, foi estudada em suspensões com 62.5% em peso de misturas binárias NF0/1200P = 45/55, as mais bem sucedidas na preparação de corpos de elevada densidade. O teor de cada um foi fixado em 0.25% relativamente ao peso de sólidos. Os desfloculantes experimentados foram os que se revelaram mais promissores nos ensaios de sedimentação em provetas de vidro graduadas, a julgar pelos reduzidos volumes de sedimento e pela turbidez acentuada do sobrenadante. Eventuais diferenças na sua capacidade para desflocular aquelas suspensões diluídas, foram difíceis de estabelecer com base naqueles critérios.

Os resultados apresentados na Tabela 8-10 mostram que essas diferenças existem e que as suspensões concentradas são um meio mais adequado para testar a eficácia dos desfloculantes. De facto, com o aumento da concentração de sólidos, as partículas ficam mais próximas umas das outras e requerem forças de repulsão superiores para se manterem separadas e, portanto, condições de estabilização optimizadas^{206,222}.

O Targon 99 e o Hostapur SAS mostraram alguma propensão para a formação de espuma. Essa tendência foi bastante acentuada no caso do Hostapur CX. Os respectivos provetes apresentavam, por isso, algumas crateras superficiais e poros grandes no interior devidos ao aprisionamento das bolhas de ar da espuma.

Pôde observar-se que o desfloculante mais eficaz foi o Targon 1128, o qual permitiu alcançar o valor, pouco comum, de 74.46% da densidade teórica. Embora os tempos de conformação não tenham sido registados, verificou-se que, no caso dos Targon, a sua duração obedecia à seguinte ordem decrescente: Targon 899 < Targon 99 < Targon 885 < Targon 1128. A Tabela 8-10 mostra que esta ordem se mantém quando a característica em apreço é a densidade relativa dos corpos obtidos.

Tabela 8-10. Efeito dos desfloculantes nas características dos corpos em verde obtidos por enchimento

Desfloculante	%Humidade	% DT	Ø Zona Segreg. (mm)	
			T. Sup.	T. Inf.
Targon 99 (*)	9.93	72.42	1.8	0.4
Targon 885	9.84	73.53	1.5	0.3
Targon 886	10.89	72.51	1.4	0.3
Targon 899	15.19	64.03	0.0	0.0
Targon 1128	9.33	74.46	2.5	1.8
Skip Líquido	10.42	72.20	2.4	0.9
Hostapur SAS (*)	10.71	70.30	0.0	0.0
Hostapur CX (**)	17.00	55.16	2.0	0.8

(*) Tendência para a formação de espuma

(**) Forte tendência para a formação de espuma

Um grau de estabilização mais elevado confere às partículas maior individualidade e mobilidade e, portanto, maior possibilidade de se rearranjarem de modo a formarem empacotamentos densos. A força de repulsão elevada entre as partículas já depositadas na parede e as que, entretanto, ali vão chegando, facilita o seu rearranjo. As partículas hesitam antes de se depositarem e, ao fazê-lo, procuram as posições de menor energia potencial, formando empacotamentos cerrados e pouco permeáveis. Estes factores tornam o processo de enchimento necessariamente lento.

A Tabela 8-10 apresenta ainda os diâmetros da zona interior, segregada, rica em partículas grossas, medidos a cerca de 1.5cm dos extremos dos provetes. A diferença de diâmetro entre os topos superior e inferior mostra que a segregação resulta da conjugação de dois efeitos: o de obstrução do bolo pelas partículas finas;

e o da gravidade. Este último, responsável por aquelas diferenças é, no entanto, o menos importante, a avaliar pela uniformidade da espessura da camada periférica na face inferior do provete cilíndrico e na superfície lateral mais próxima. Verifica-se que o diâmetro da zona segregada cresce com a eficácia do desfloculante. A segregação é, pois, favorecida pelo aumento da fluidez das suspensão, e da mobilidade e repulsão mútua das partículas.

8.3.2.1.5. Efeito da concentração de sólidos

O efeito da concentração de sólidos foi estudado usando a distribuição granulométrica e o desfloculante que haviam conduzido aos valores de densidade em verde mais elevados, nomeadamente, a proporção NF0/1200P = 45/55 e o Targon 1128 em várias percentagens, relativamente ao peso de material seco. A fracção em peso de sólidos variou entre 62.5% e 80%, excepto na ausência de desfloculante em que a preparação da suspensão mais concentrada não foi possível.

Os resultados obtidos estão representados nas Figuras 8-79 a 8-82, nas quais se omitiram as curvas para maior clareza das mesmas. Os diâmetros da zona interior, segregada, rica em partículas de SiC 1200P, encontram-se também representadas nas Figuras 8-83 a 8-86.

Pode verificar-se que a densidade relativa aumenta com o teor de desfloculante até atingir um máximo, que depende da concentração de sólidos, a partir do qual aquela tendência é invertida. Os valores mais elevados observam-se a 70% de sólidos na presença de 0.10% (75.57% DT), e de 0.15% (75.47% DT) de Targon 1128.

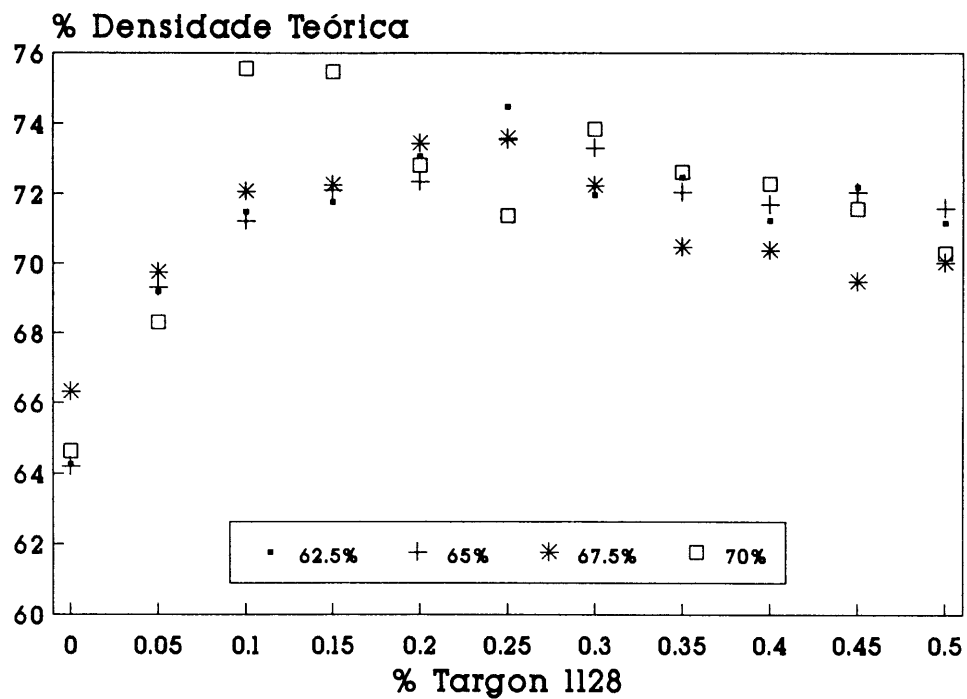


Figura 8-79. Misturas binárias NF0/1200P = 45/55. Efeito da concentração de sólidos e de Targon 1128 na % DT.

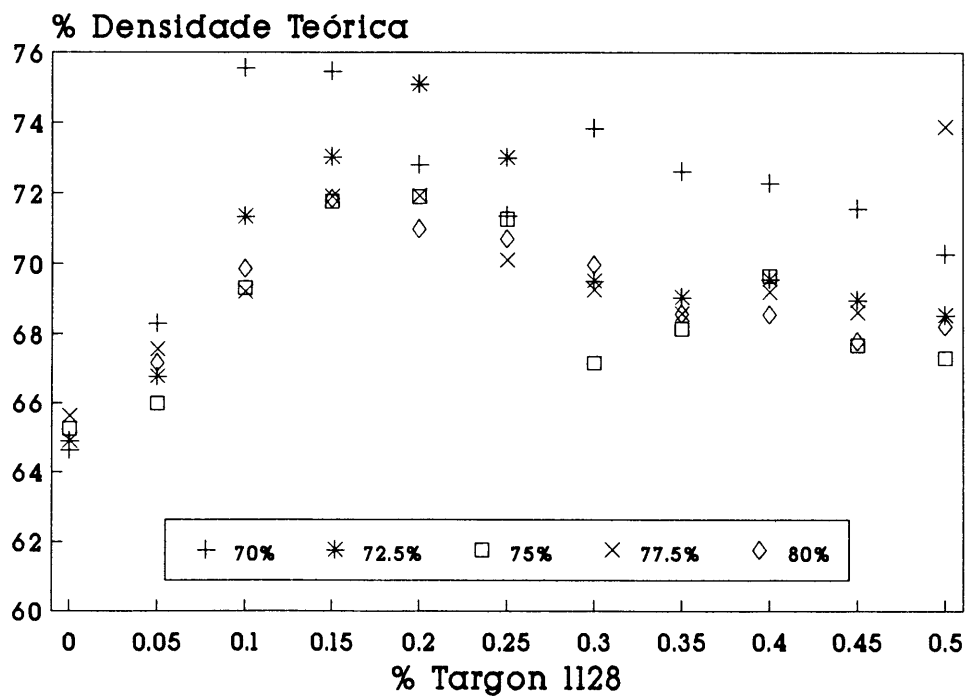


Figura 8-80. Misturas binárias NF0/1200P = 45/55. Efeito da concentração de sólidos e de Targon 1128 na % DT.

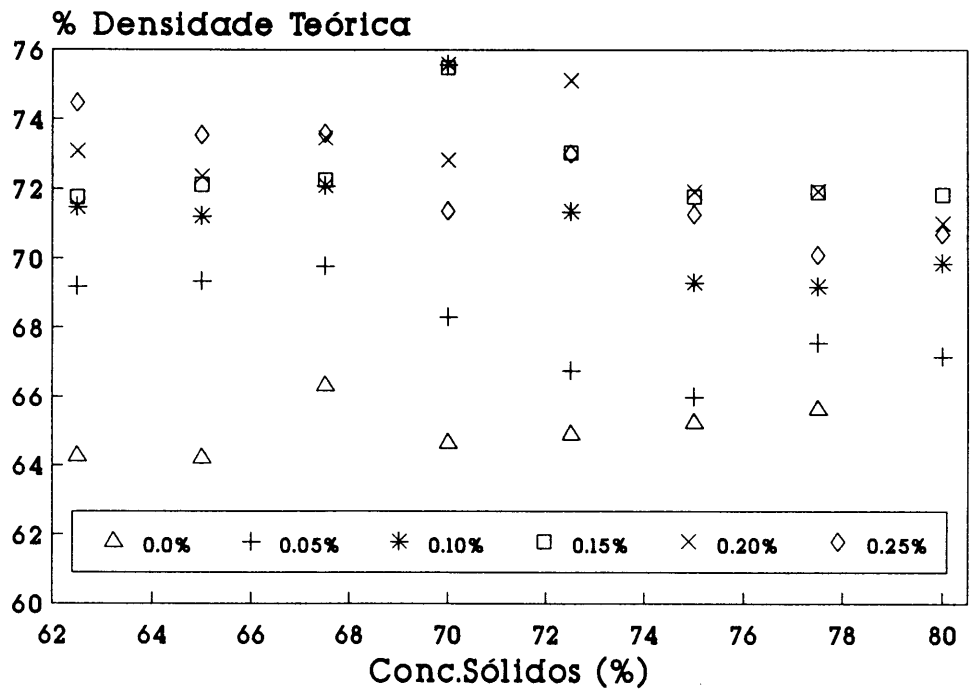


Figura 8-81. Misturas binárias NF0/1200P = 45/55. Efeito da concentração de sólidos e de Targon 1128 na % DT.

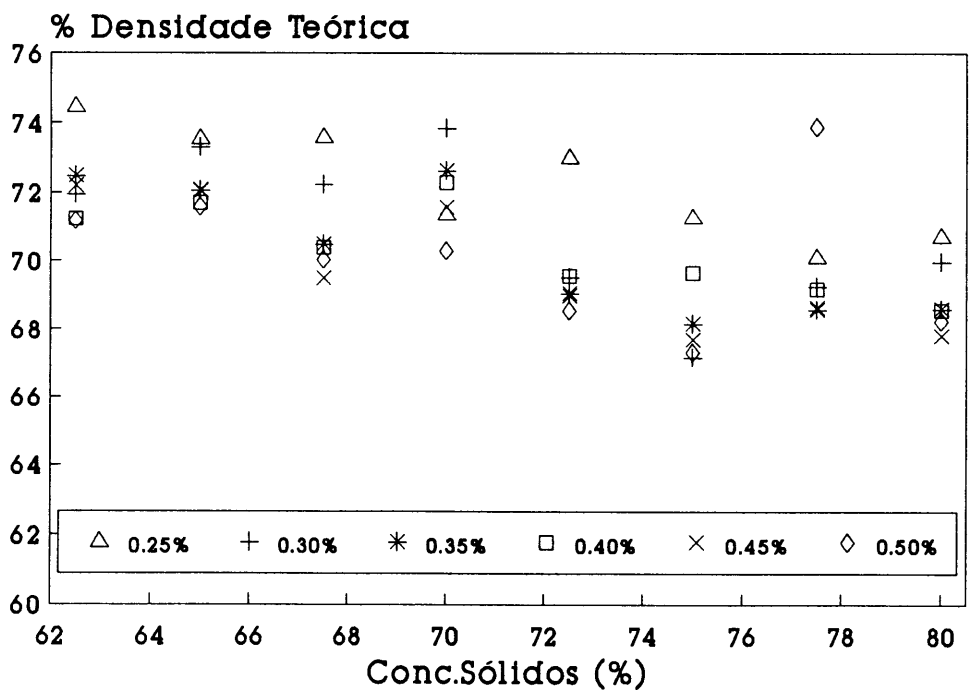


Figura 8-82. Misturas binárias NF0/1200P = 45/55. Efeito da concentração de sólidos e de Targon 1128 na % DT.

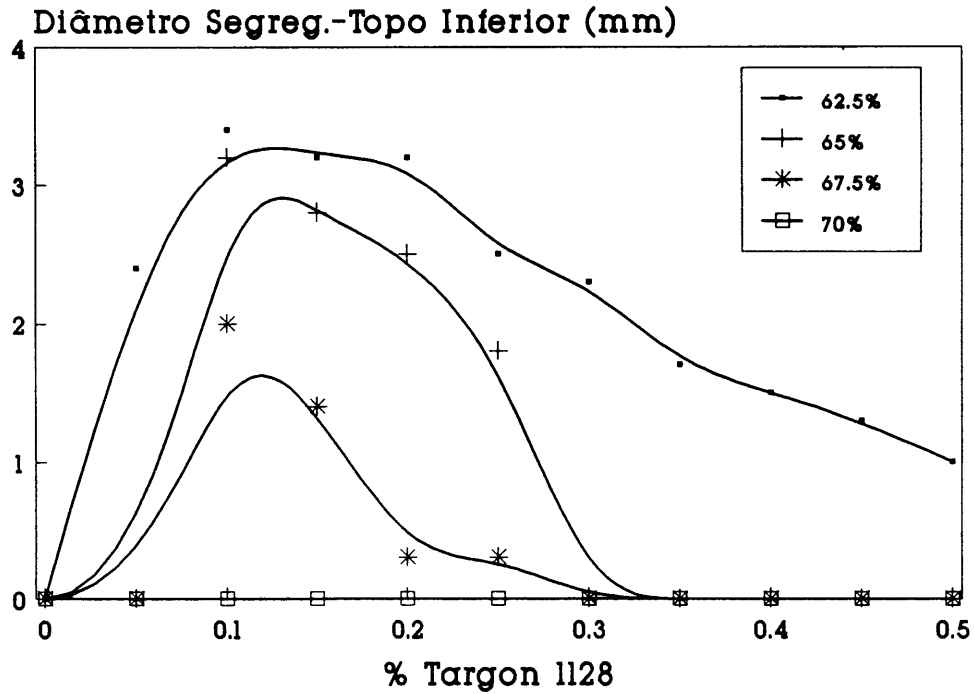


Figura 8-83. NF0/1200P = 45/55. Efeito da concentração de sólidos e de Targon 1128 no diâmetro da zona interna.

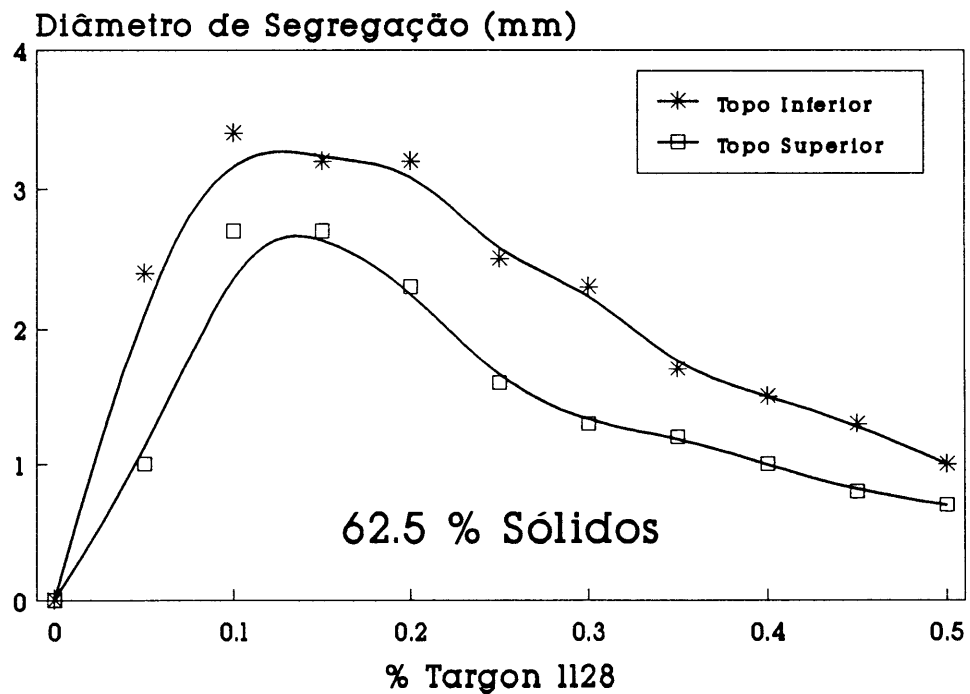


Figura 8-84. NF0/1200P = 45/55 (62.5% de sólidos). Comparação dos diâmetros da zona interna nas duas extremidades.

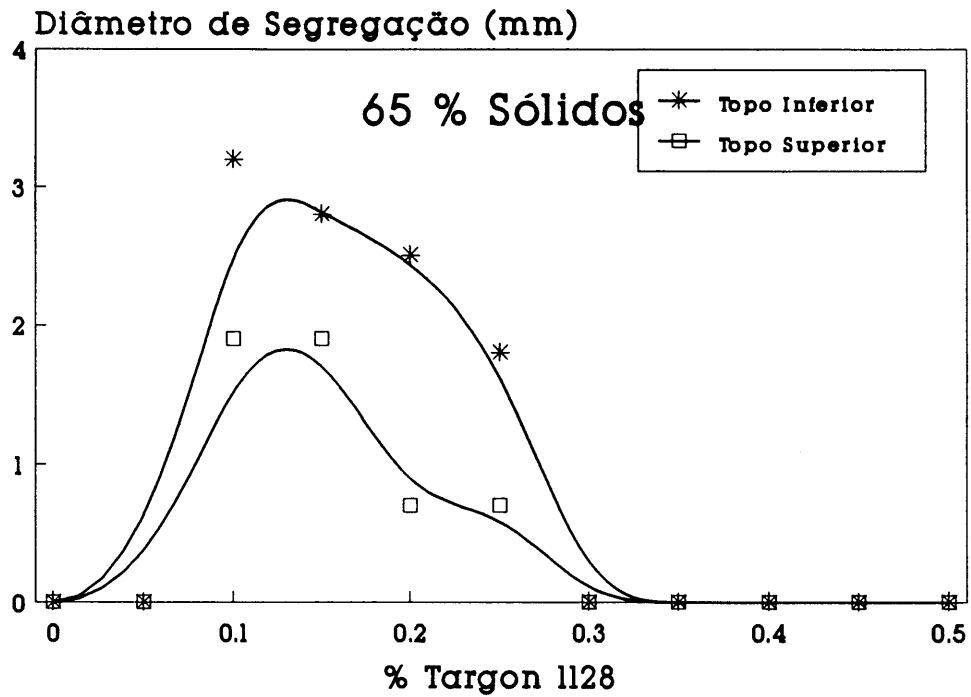


Figura 8-85. NF0/1200P = 45/55 (65% de sólidos). Comparação dos diâmetros da zona interna nas duas extremidades.

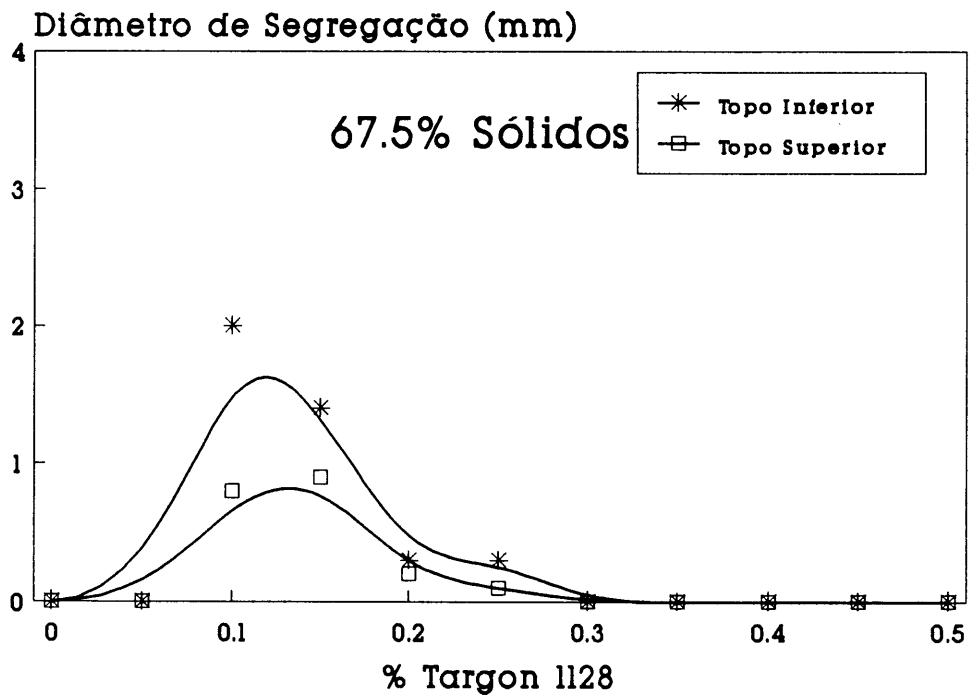


Figura 8-86. NF0/1200P = 45/55 (67.5% de sólidos). Comparação dos diâmetros da zona interna nas duas extremidades.

A evolução da densidade com o teor de desfloculante está relacionada com o grau de estabilização promovido pela adsorção do policarbonato à superfície das partículas através de dois mecanismos: electrostático, e estéreo ou, simplesmente, electrostéreo. Para concentrações de polielectrólito reduzidas, as cadeias, ou os grupos ionizados em cada cadeia, repelem-se mutuamente e a camada adsorvida e a dupla camada eléctrica estendem-se para o interior da solução.

A estabilidade de uma suspensão será máxima, e a sua viscosidade mínima, no limite de saturação da superfície pelo polielectrólito²⁰⁶.

As condições de máxima estabilidade parecem ocorrer no intervalo de concentrações 0.10 a 0.15% de desfloculante, e são também as que mais favorecem os fenómenos de segregação. De facto, as Figuras 8-83 a 8-86 mostram que os valores máximos de segregação ocorrem naquela gama de concentrações de Targon 1128 a todas as fracções de sólidos inferiores a 70%.

As micrografias apresentadas nas Figuras 8-87 a 8-90 mostram aspectos das zonas segregadas em provetes obtidos de suspensões com 62.5% em peso de sólidos, desfloculadas com 0.15% de Targon 1128. A sua análise permite verificar que a zona interna é porosa e formada quase exclusivamente por partículas grossas, em contraste com a zona periférica, mais compacta e rica em partículas finas.

Concentrações de desfloculante mais elevadas resultam na interacção entre cadeias adsorvidas e em solução e num aumento da força iónica do meio. As interações repulsivas entre as cadeias, ou entre os grupos ionizados em cada cadeia diminuem, do que resulta uma redução das espessuras da camada adsorvida e da dupla camada eléctrica. A viscosidade da solução também aumenta com o excesso de polielectrólito presente²⁰⁶. Estes efeitos diminuem a mobilidade das partículas e, conseqüentemente, a sua tendência para a segregação.

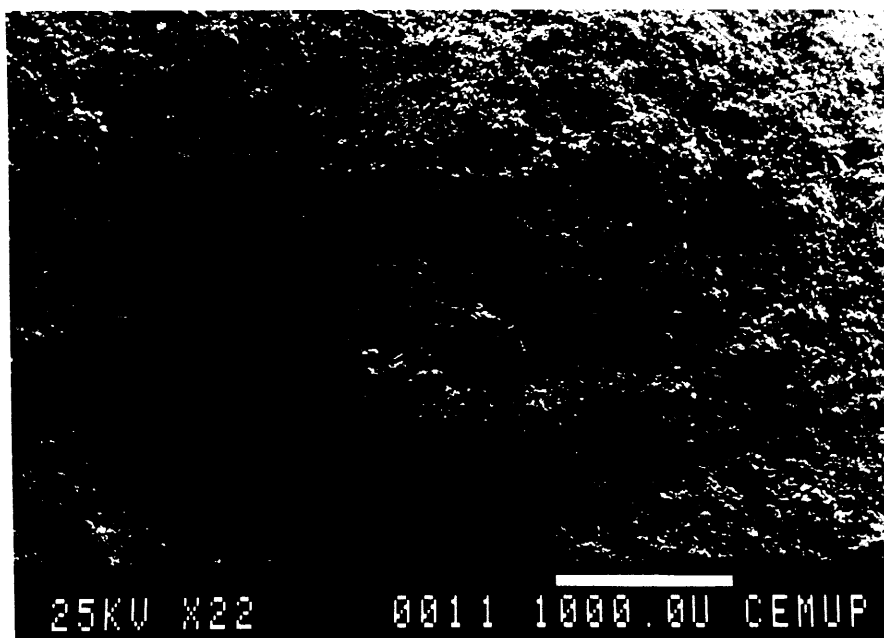


Figura 8-87. NF0/1200P = 45/55 (62.5% sól. + 0.15% Targon 1128).
Aspecto geral da zona interna.

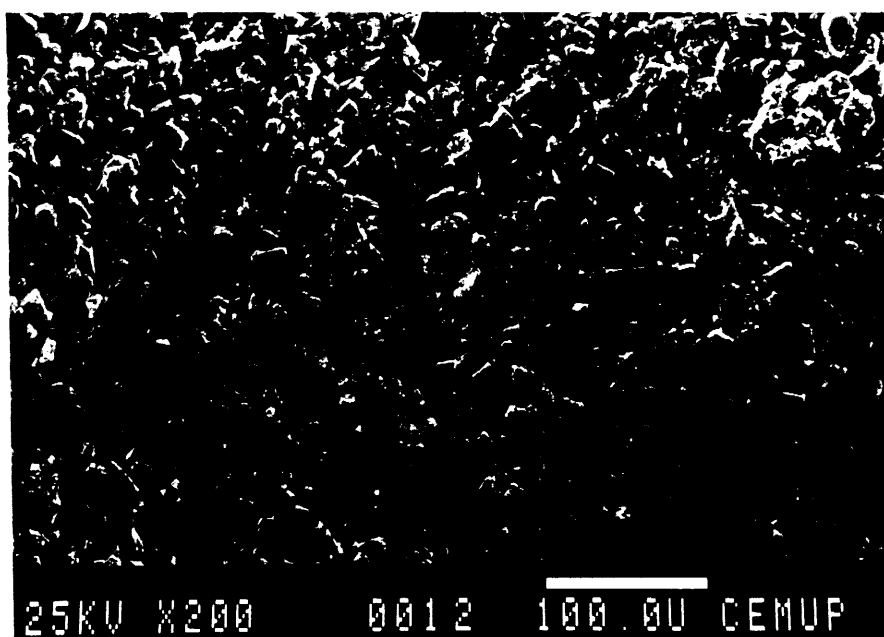


Figura 8-88. NF0/1200P = 45/55 (62.5% sól. + 0.15% Targon 1128).
Zona interna.

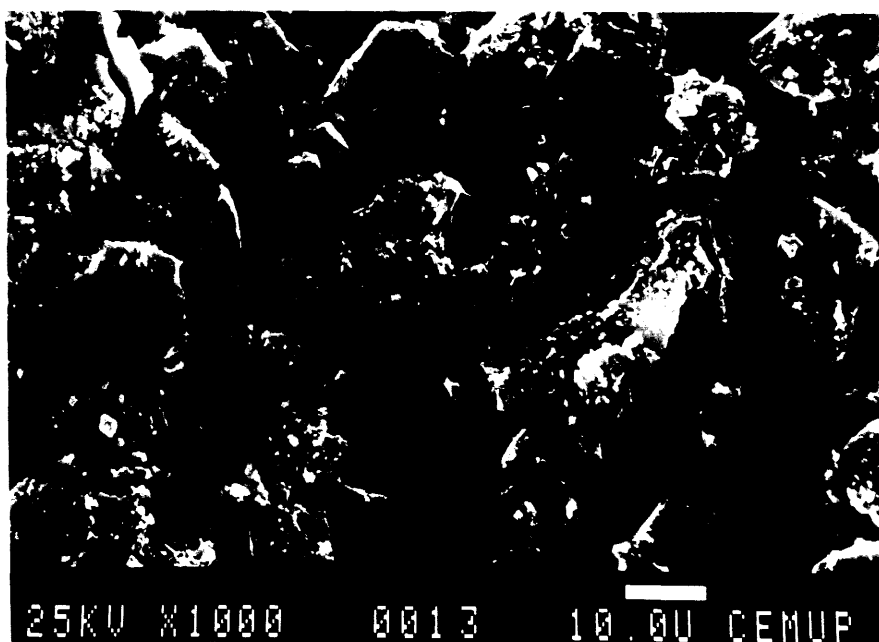


Figura 8-89. NF0/1200P = 45/55 (62.5% sól. + 0.15% Targon 1128).
Pormenor da zona interna.

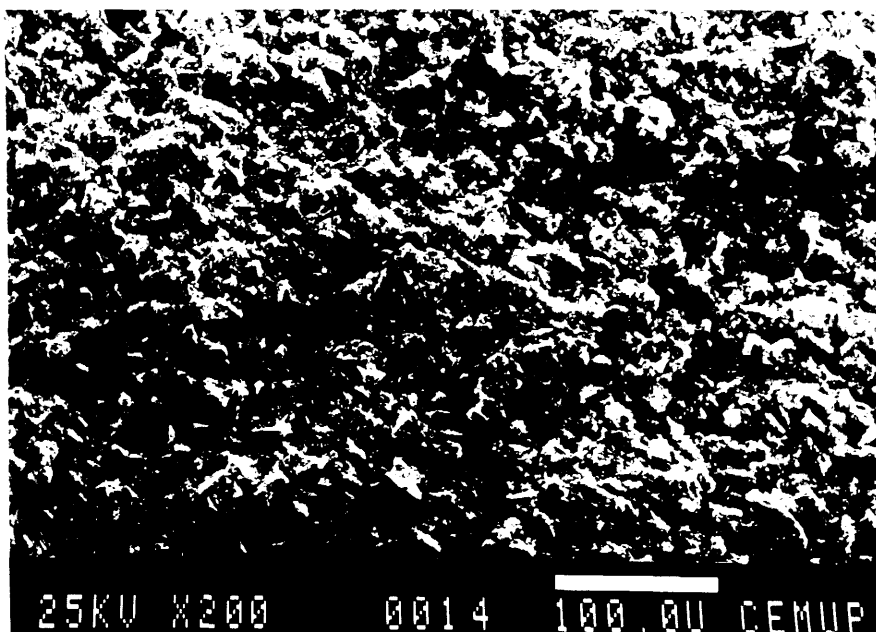


Figura 8-90. NF0/1200P = 45/55 (62.5% sól. + 0.15% Targon 1128).
Zona externa.

Assim, a sobre-desfloculação ao diminuir os fenómenos de segregação pode contribuir para a obtenção de corpos mais densos e homogéneos, como de facto se verifica a concentrações de sólidos inferiores a 70%. Contudo, aquele meio não é o mais adequado para alcançar este objectivo, uma vez que o uso de desfloculante em excesso, além de não permitir obter os valores máximos de densidade em verde, tem outros inconvenientes relacionados com o seu custo, a corrosão e a deterioração dos moldes de gesso, podendo afectar também as propriedades dos corpos sinterizados. A solução passa pelo aumento da concentração de sólidos que, pelo contrário, apresenta várias vantagens já referidas na secção 5.1.1..

Os resultados mostram que a segregação diminui com o aumento da fracção de sólidos, parecendo anular-se a 70 % em peso (42.2% em volume), o que está de acordo com observações feitas por outros autores²¹⁸. A esta diminuição corresponde um aumento de densidade relativa. Os ganhos de densidade terminam quando a segregação cessa, assistindo-se mesmo a um decréscimo dos seus valores com posteriores incrementos na concentração de sólidos. Estes resultados estão de acordo com os observados por outros autores^{169,223}.

O aumento do teor de sólidos traduz-se num aumento do fluxo de material por unidade de tempo e de volume de líquido que passa da suspensão para o molde²¹⁹⁻²²². As partículas em fase de deposição vêem os seus movimentos laterais restringidos pela chegada de novas partículas. Não havendo tempo para o seu rearranjo e procura das posições de menor energia, o empacotamento que originam é, necessariamente, menos denso. Por outro lado, o aumento da viscosidade das suspensões, que dificulta a libertação de bolhas de ar eventualmente introduzidas durante a sua preparação³⁶⁴, e a acentuação das características de fluidificação por deslocamento²¹⁷ que se verificam em suspensões mais concentradas, também contribuem para o decréscimo da densidade relativa.

As microestruturas de provetes obtidos de suspensões estabilizadas com 0.15% de Targon 1128, contendo 70 e 80% em peso de sólidos estão apresentadas, respectivamente, nas Figuras 8-91 e 8-92. Apesar da ampliação ser diferente, o aspecto compacto é comum em ambas as Figuras. A 80% de sólidos podem também observar-se algumas crateras resultantes do aprisionamento de bolhas de ar as quais ajudam a justificar os valores de densidade menores obtidos nestas condições.

Com base nos resultados anteriores, decidiu-se substituir o SiC 1200P, um pó com uma coloração cinzenta escura, pelo SiC F500, de granulometria quase idêntica (Figura 8-2), mas de tonalidade esverdeada, igual à dos carbonetos de silício mais finos, NF0 e NF1, indicadora de um grau de pureza mais elevado, nas condições que maximizavam a densidade em verde. Assim, preparou-se uma suspensão com 70% em peso de sólidos, NF0/F500 = 45/55, desfloculada com 0.10% Targon 1128, e procedeu-se ao emchimento. O grau de empacotamento das misturas binárias NF0/F500 atingiu o valor médio de 76.11% da densidade teórica, superior, portanto, ao obtido com o SiC 1200P. Esta diferença pode ser devida ao maior grau de pureza do SiC F500, à forma mais isométrica das suas partículas (Figuras 8-8 e 8-9), e aos valores ligeiramente mais elevados da razão de tamanhos entre grossos e finos¹⁸².

A aceleração do processo de deposição por aplicação de uma força exterior, como no enchimento sob pressão, aumenta simultaneamente os fluxos, por unidade de tempo, de líquido e de material²⁵¹⁻²⁵⁷. Logo que as partículas chegam à parede, em formação, são rapidamente fixadas, independentemente do seu tamanho. A perda brusca da mobilidade das partículas não permite o seu rearranjo espontâneo e deverá reduzir drasticamente a segregação de tamanhos e conduzir a decréscimos de densidade.

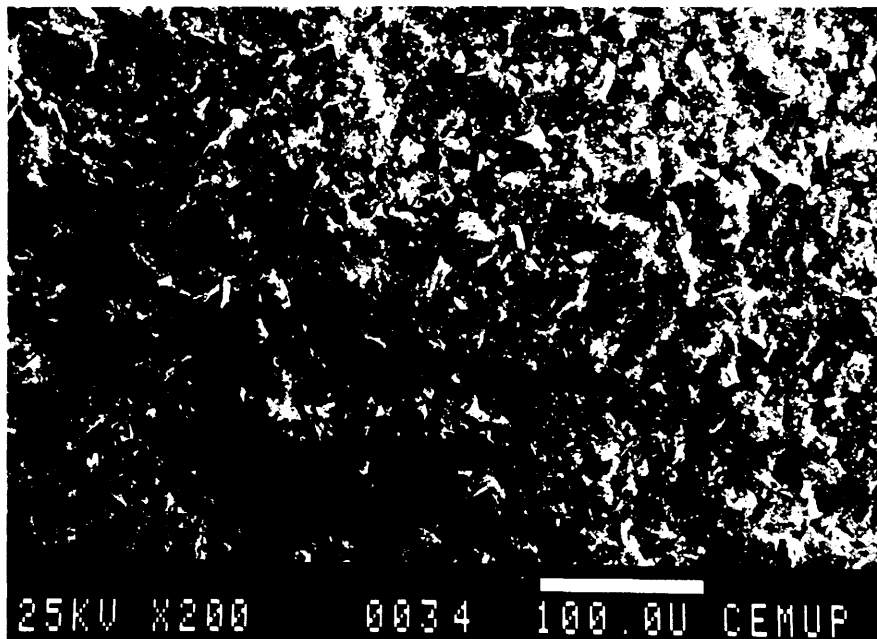


Figura 8-91. NF0/1200P = 45/55 (70% sól. + 0.15% Targon 1128).

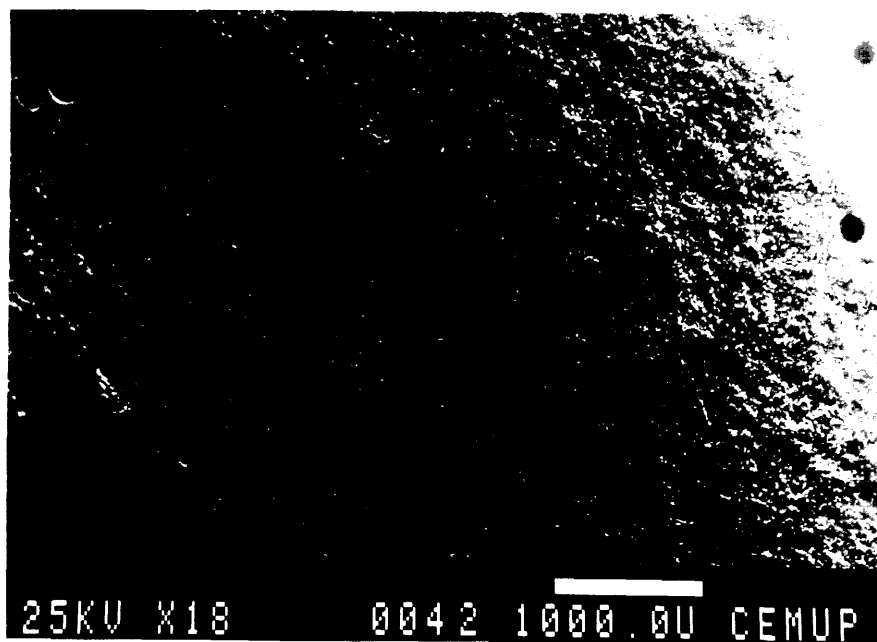


Figura 8-92. NF0/1200P = 45/55 (80% sól. + 0.15% Targon 1128).
Efeito da oclusão bolhas de ar.

O efeito da concentração de sólidos na densidade em verde, discutido como um único factor, tem conduzido a conclusões contraditórias^{30,161,169,174,220-223}, difíceis de generalizar. Pelo que atrás ficou dito, o aumento da densidade relativa até um valor máximo, seguido de um decréscimo, deverá ser a evolução esperada em qualquer sistema. Assim, dependendo apenas da gama de concentrações estudada, é possível encontrar aumentos^{169,202-220,221,223}, constância de valores^{30,161,169,222,223}, ou decréscimos de densidade^{169,223}, o que reconcilia algumas contradições encontradas na bibliografia.

Conforme já foi referido ao longo desta discussão, a segregação de tamanhos resulta da conjugação dos efeitos de obstrução do bolo pelas partículas finas e, da gravidade. Nos sistemas monodispersos de partículas coloidais bem estabilizadas o primeiro está ausente e a ocorrência de sedimentação não conduz a segregação de tamanhos. Nestes sistemas o empacotamento deverá ser pouco sensível a variações da concentração de sólidos, embora se espere uma evolução da densidade qualitativamente idêntica à dos sistemas polidispersos. O empacotamento máximo será determinado pela melhor situação de compromisso entre os fluxos de líquido e de material pois, nestas condições, é apenas deles que depende o grau de rearranjo das partículas na sua deposição.

Quando uma suspensão diluída é colocada num molde de gesso, a velocidade de absorção do líquido é superior à que ocorreria se a suspensão fosse mais concentrada. As partículas que se encontram junto do molde ou as que vão chegando à parede, em formação, são rapidamente aprisionadas pela maior força da "corrente" de líquido, não havendo tempo para o seu rearranjo. O elevado grau de liberdade que tinham em suspensão é bruscamente perdido ao encontrar a parede. Por outro lado, em suspensões muito concentradas, os movimentos de procura de uma posição de menor energia potencial por parte de uma partícula em deposição são restringidos pelo elevado número de outras que ali vão chegando. Haverá, por isso, uma concentração intermédia em que a liberdade das partículas, em fase de deposição, será máxima, permitindo obter os empacotamentos mais densos.

8.3.2.1.6. Mecanismos de segregação de tamanhos

O efeito da gravidade no fraccionamento, por tamanhos, de partículas suspensas num líquido é bem conhecido. A sedimentação ocorre segundo a vertical e a velocidade de queda aumenta com o grau de liberdade das partículas em suspensão, ou seja, com o grau de diluição^{365,366}. Em contrapartida, a segregação devida ao efeito de obstrução ocorre em qualquer direcção perpendicular à superfície do molde (paralela ao fluxo do líquido) e é um fenómeno menos bem compreendido^{212,215}, apesar de algumas propostas avançadas por *Hampton et al*^{216,217} para a sua explicação.

*Kimura et al*³⁶⁷ provocaram a coagulação de suspensões mistas com uma concentração total de sólidos de 7% em volume, (Al_2O_3 e ZrO_2 , em fracções volumétricas iguais) para evitar a segregação que ocorria quando as suspensões de pH reduzido eram vertidas numa placa de gesso. Os autores referem que a camada inferior, junto do molde, era mais rica em partículas de alumina de maior diâmetro esférico equivalente (390nm comparado com 62nm, no caso da zircónia) o que sugere a predominância do efeito da gravidade naquelas condições.

*Velamakanni e Lange*¹⁷² usaram duas aluminas com diâmetro esférico equivalente, respectivamente, de $0.3\mu\text{m}$ e $1.3\mu\text{m}$, individualmente, e misturadas numa proporção 40/60 e verificaram aumentos de densidade quando a fracção em volume de sólidos variou entre 0.2 e 0.5. O efeito mais acentuado verificou-se nas misturas binárias e, por ordem decrescente, na fracção grossa e fina. Os autores atribuíram-no à redução da segregação por sedimentação. Contudo a sua maior expressão nas misturas binárias, comparada com a da fracção grossa aponta para a predominância do efeito de obstrução, não considerado pelos autores. Por isso as suas tentativas para quantificar a segregação não puderam ser conclusivas.

Mizuta et al³⁶⁸ concluíram que uma distribuição estreita de tamanhos de partícula de titanato de bário era favorável à obtenção de empacotamentos densos e uniformes. Na gama de concentrações de sólidos que usaram, 5 a 30% em volume, tal conclusão era de esperar uma vez que distribuições granulométricas alargadas tenderiam a segregar naquelas condições, sob a influência de ambos os efeitos atrás referidos.

Sacks et al³⁶⁹ prepararam corpos de alumina, reforçados com whiskers de carboneto de silício. As suspensões, com uma proporção 90/10, continham 18% e 54% em volume de sólidos. Verificaram que o diâmetro médio de poro era independente da concentração de sólidos, e que a sua distribuição por tamanhos apresentava apenas um ligeiro alargamento quando partiam da suspensão mais diluída. Estes resultados sugerem que a forma das partículas é um factor condicionante da segregação. De facto, o efeito parece ser muito menor nos whiskers do que no caso de partículas quase isométricas usadas no presente estudo, apesar da fracção em volume de sólidos ser cerca de duas vezes superior àquela.

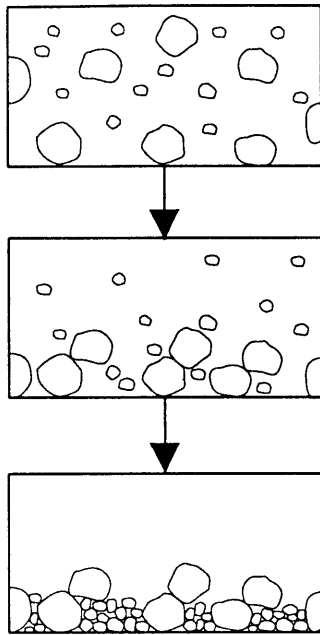
Procurando demonstrar a vantagem do uso de concentrações de sólidos elevadas, Cesarano III e Aksay²⁰⁶ prepararam corpos por enchimento a partir de suspensões de alumina com 40, 50 e 60% em volume, em condições de estabilização optimizadas. A densidade dos sinterizados aumentou sempre com a concentração de sólidos a todas as temperaturas. As diferenças foram atribuídas a segregação que ocorria às concentrações mais reduzidas, favorecida pela maior duração do processo. Embora se espere a ocorrência de segregação para 40% vol. ela será pouco provável a 50% vol.^{172,366}. Por outro lado, a conformação a partir da suspensão com 60% vol. foi feita por secagem, ao ar, em moldes de plástico. Estes corpos não podem ser comparados com os outros obtidos em moldes de gesso. A 60% vol. a segregação das partículas é impedida pela elevada concentração de sólidos. A

secagem lenta e a ausência de uma força motriz, como a depressão capilar dos moldes de gesso, permitem o rearranjo local das partículas, justificando os resultados obtidos. A literatura³⁷⁰⁻³⁷² mostra alguns exemplos de empacotamentos com regiões densas e ordenadas, obtidos por sedimentação lenta de esferas monodispersas.

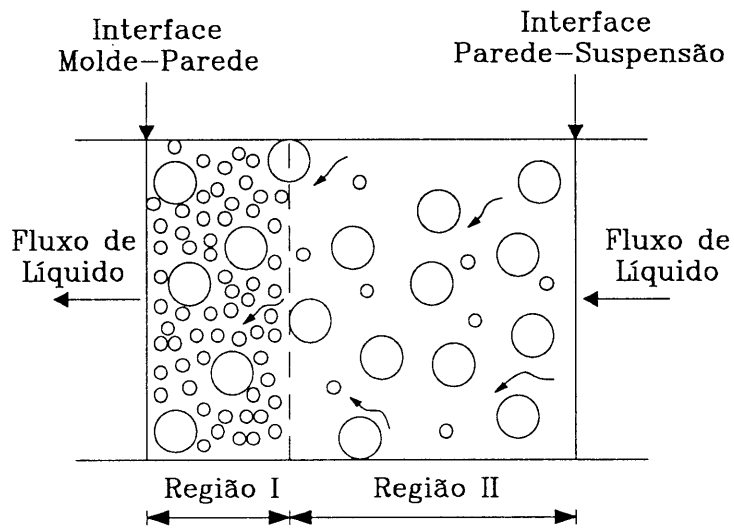
Em sistemas multicomponentes (Al_2O_3 : 0.3-0.5 μm ; ZnO_2 : 0.8-1.2 μm) Kaneko³⁷³ concluiu que a secagem lenta e o grau de diluição das suspensões, na gama de concentrações de sólidos de 20 a 40% vol., favoreciam a segregação em percentagens que podiam ir até 39%. O modelo apresentado prevê a formação de um esqueleto constituído por partículas grossas, as primeiras a sedimentar, seguida do preenchimento dos interstícios pelas partículas finas. O seu modelo encontra-se esquematizado na Figura 8-93 juntamente com o desenvolvido por Hampton e seus colaboradores^{216,217}.

Ambos os modelos se mostram inadequados para descrever o fenómeno de obstrução do bolo pelas partículas finas. O seu insucesso reside no facto de os seus autores não terem previsto o movimento das partículas grossas em direcção ao interior do corpo. Este fluxo, oposto ao do líquido e ao das partículas finas por ele transportadas, é outro factor responsável pela separação entre finos e grossos observada nas Figuras 8-72 a 8-75 e 8-83 a 8-90.

A Figura 8-94 mostra a distribuição granulométrica de cada uma das zonas segregadas, determinadas no sedimentómetro Lumosed, e sugere que a separação foi quase completa. No entanto, o fraccionamento em provetas de sedimentação aponta para uma separação menos extensiva ao mostrar que 62% em peso das partículas que compõem a zona periférica tinham um diâmetro esférico equivalente inferior a 2 μm , enquanto na zona interior essa percentagem era de apenas 22%.



(a)



(b)

Figura 8-93. Modelos de segregação propostos por:
 (a), Kaneko³⁷³; (b), Hampton et al²¹⁶⁻²¹⁷.

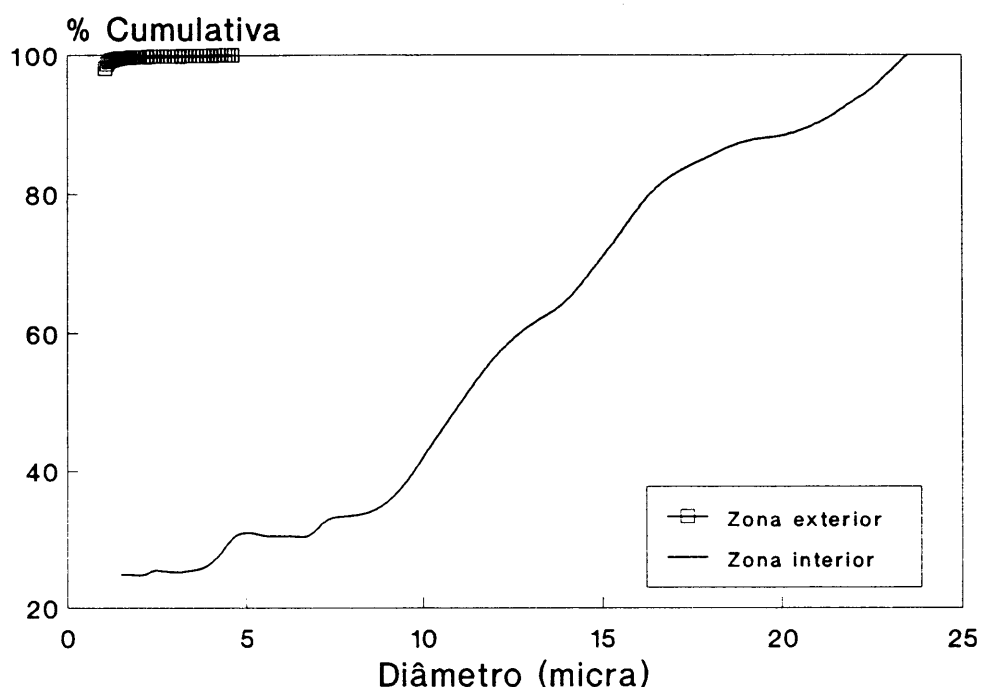


Figura 8-94. NF0/1200P = 45/55 (62.5% sól. + 0.15% Targon 1128).
Distribuições granulométricas das zonas segregadas.

A diferença entre os resultados de sedimentação determinados no Lumosed e nas provetas graduadas pode estar relacionada, por um lado, com a eventual existência de alguns agregados reformados durante a secagem dos corpos, os quais podem não ter sido completamente destruídos na redispersão; e por outro com as limitações daquele aparelho na análise de partículas finas^{229-230,303}. Lange³⁷⁴ refere que os pós tratados por técnicas coloidais para eliminar os agregados de partículas, não devem ser secos e de novo redispersos. Os sais dissolvidos na solução precipitam nas zonas de contacto entre as partículas, quando se evaporam os últimos traços de líquido, reaglomerando-as.

Assim, o teor de finos determinado por sedimentação em provetas pode estar algo subestimado. O mesmo deveria acontecer no caso do sedimentómetro. No entanto, a discrepância entre as distribuições granulométricas em análise e as do padrão interno,

e o maior poder de dispersar a luz por parte das partículas finas, mascaram a presença das grossas, cujo teor resulta subestimado. A Figura 8-95 representa as curvas de distribuição granulométrica de misturas binárias NF0/1200P, em várias proporções indicadas, calculadas com base na distribuição granulométrica dos pós individuais. A Figura 8-96 mostra as distribuições das mesmas misturas, determinadas experimentalmente no Lumosed. As suas diferenças são notáveis. Os grossos estão como que suspensos num líquido turvo, e são pouco visíveis por parte do aparelho. Este efeito aumenta com o grau de turbidez. Na proporção 70/30 partículas superiores a $4\mu\text{m}$ já não são detectadas.

Para explicar a segregação por efeito de obstrução é necessário identificar e compreender todas as variáveis de que depende, e o domínio de valores em que o papel de cada uma pode ser significativo.

A mobilidade das partículas em fase de deposição parece ser uma condição essencial. Conforme já foi discutido antes, a importância deste factor aumenta com o grau de estabilização das suspensões, e deve atingir valores máximos a uma dada concentração de sólidos para a qual, os fluxos de líquido que atravessa a parede e o de partículas que a ela chegam por unidade de tempo, são adequadamente balanceados.

Outra condição indispensável para que se verifique obstrução do bolo pelas partículas finas é a existência de uma força motriz responsável pelo processo de enchimento, a qual deverá ter um valor adequado. Para valores de força motriz reduzidos a segregação será dominada pelo efeito da gravidade devido à lentidão do processo e à incapacidade do fluxo de líquido para arrastar as partículas finas. No caso limite de ausência de força motriz, a separação por tamanhos é apenas devida ao efeito da gravidade.

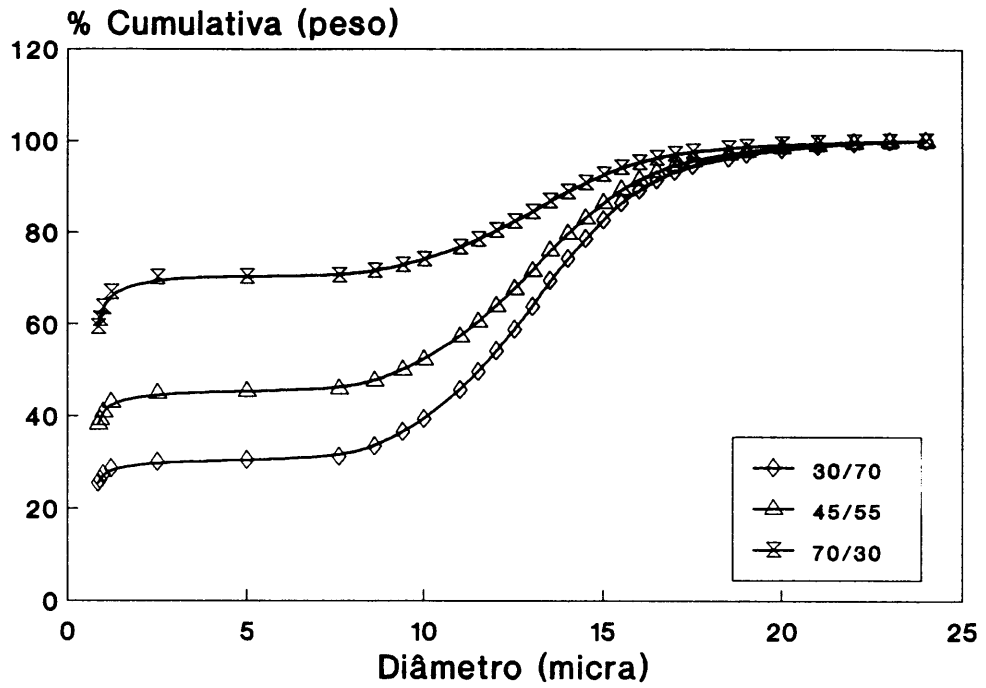


Figura 8-95. NF0/1200P. Distribuições granulométricas calculadas.

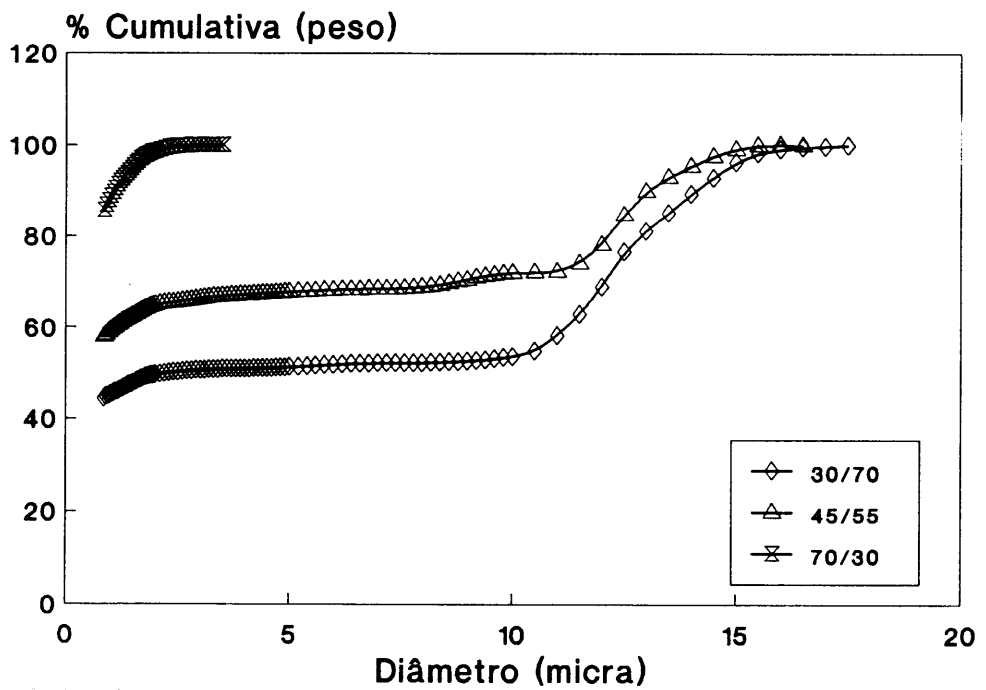


Figura 8-96. NF0/1200P. Distribuições granulométricas experimentais.

Por outro lado, uma força motriz elevada, como no caso do enchimento sob pressão, resulta em elevados fluxos de líquido e de partículas que, sendo rapidamente aprisionadas, não têm tempo de se rearranjar e separar. Haverá, pois, um valor de força motriz intermédio que promoverá um índice de segregação máximo.

Parece razoável admitir que a primeira camada depositada seja constituída preferencialmente por partículas finas, com menor momento de inércia e, por isso, mais facilmente arrastadas pelo fluxo de líquido originado pela depressão capilar dos moldes de gesso. Embora a intersuperfície parede-suspensão pareça macroscopicamente lisa e mesmo brilhante, ao nível microscópico a sua irregularidade deverá ser da ordem de grandeza do raio das partículas depositadas. Uma partícula do mesmo tamanho ao depositar-se numa posição de menor energia potencial ficará lateralmente mais envolvida e será mais facilmente aprisionada do que outra de uma ordem de grandeza superior, colocada em posição idêntica.

Considerando como modelo o caso particular de esferas de dois tamanhos diferentes, é possível demonstrar que o envolvimento lateral é uma função dos seus raios. A Figura 8-97 mostra três esferas de raio R_0 , densamente empacotadas, colocadas num plano paralelo a xOy de modo a que o poro triangular por elas formado fique centrado na origem das ordenadas e coincida com o centro da esfera de raio crítico, R_c , tangente às primeiras. O centro da esfera A_0 foi colocado sobre o eixo dos xx . Da Figura 8-97 facilmente se depreende que

$$\cos 30^\circ = R_0 / (R_0 + R_c) = \sqrt{3}/2 \quad (8.14).$$

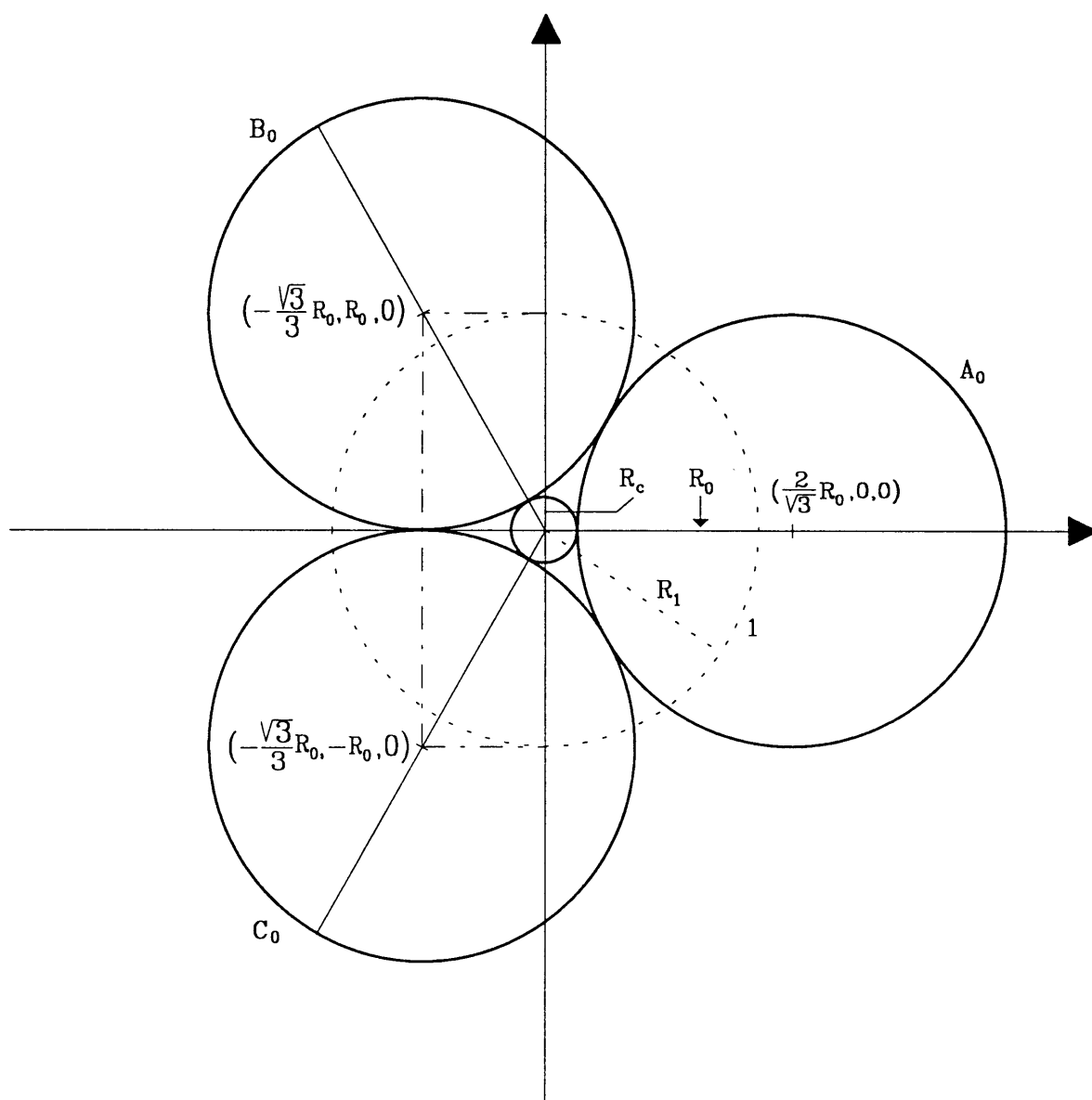


Figura 8-97. Efeito de R_{cf} no envolvimento lateral de partículas esféricas em fase de deposição.

Qualquer daqueles raios pode exprimir-se em função do outro,

$$R_c = [(2-\sqrt{3})/\sqrt{3}]R_0; \text{ e } R_0 = [\sqrt{3}/(2-\sqrt{3})]R_c \quad (8.15)$$

o que permite determinar as coordenadas dos centros das três esferas em unidades de R_0 .

O empacotamento máximo permitido pela deposição de uma quarta esfera de raio R_1 , sobre o poro triangular, ocorrerá quando esta última tocar simultaneamente as outras três primeiras. Nesta situação, a distância entre os centros das esferas das duas camadas é igual à soma dos raios $R_0 + R_1$ dada pela expressão

$$R_0 + R_1 = [(2R_0/\sqrt{3})^2 + z^2]^{1/2} \quad (8.16)$$

em que z é a cota do centro da esfera de raio R_1 medida no eixo dos zz , a qual pode ser expressa por

$$z = [(R_0 + R_1)^2 - (2R_0/\sqrt{3})^2]^{1/2} \quad (8.17).$$

A fracção do raio R_1 que imerge no plano de cota R_0 paralelo a xOy , é uma medida do envolvimento lateral da partícula depositada. Este pode ser definido pela diferença, ΔZ , entre a soma dos raios $R_0 + R_1$ e Z

$$\Delta Z = R_0 + R_1 - Z = R_0 + R_1 - [(R_0 + R_1)^2 - 4R_0^2/3]^{1/2} \quad (8.18).$$

No caso particular de esferas todas iguais ter-se-ia

$$\Delta Z = 2R_1 - [1 - (2/3)^{1/2}] = 0.367R_1 \quad (8.19)$$

enquanto que para esferas diferentes com $R_{cf} = 10$, situação próxima das razões entre tamanhos médios dos grossos e finos usados no presente trabalho, o envolvimento lateral seria de apenas $0.00608R_1$.

Assim, do ponto de vista das partículas grandes, a parede é praticamente lisa, deixando-as lateralmente desprotegidas. A elevada repulsão entre as partículas em fase de deposição e as da parede, a qual tem que ser vencida pelo fluxo de líquido que passa para o molde, obriga a que as primeiras experimentem movimentos laterais antes de, finalmente, se fixarem. Este tipo de movimentos de rearranjo foi observado ao microscópio óptico durante a evaporação do líquido de uma gota de suspensão colocada numa lâmina de vidro¹⁷². Nesses movimentos, as partículas finas

vão-se infiltrando por debaixo das grossas que, assim, são obrigadas a avançar em direção ao interior, como que "empurradas" pela parede, como se sugere na Figura 8-98 que representa de forma esquemática o modelo de segregação por efeito de obstrução aqui proposto.

De acordo com este modelo, à medida que o processo decorre a suspensão vai-se tornando cada vez mais concentrada e rica em partículas grossas, as quais se mantêm mais ou menos "soltas" só se fixando definitivamente com a saída do líquido que as mantinha separadas. Este estado de fluidez podia ser apercebido pela introdução de um arame fino. A única descontinuidade detectada era a interface entre a suspensão e a parede rica em partículas finas.

O modelo apresentado difere completamente dos modelos anteriores^{216,217,373} e permite interpretar, de forma coerente, a influência do grau de desfloculação e da concentração de sólidos na extensão da segregação por efeito de obstrução, observada no presente estudo e nos de outros autores anteriormente referidos^{172,206,212,215-217,367-369,373}.

Procurando testar a sua aplicabilidade na descrição do efeito do valor da força motriz responsável pelo processo de enchimento, programaram-se alguns ensaios de filtração sob vários níveis de vazão obtidos com uma bomba de vácuo. As suspensões continham 62.5% em peso de misturas NF0/1200P = 45/55 e foram estabilizadas com 0.15% de Targom 1128.

O primeiro ensaio foi realizado num cadinho filtrante, **G4**, com placa de vidro sinterizado. De acordo com os fornecedores o tamanho médio dos poros da placa varia entre 10 e 16 μ m. Por isso ela foi recoberta com papel de filtro Whatman 42, com diâmetro médio de poro de aproximadamente igual a 2.5 μ m. A depressão, ΔP , foi ajustada para cerca de 1 atmosfera. Na ausência de suspensão, a queda de pressão pela passagem do ar através do meio filtrante, ΔP_f , era, aproximadamente, 700mmHg, desencorajando o uso de outros níveis de vazão mais reduzidos.

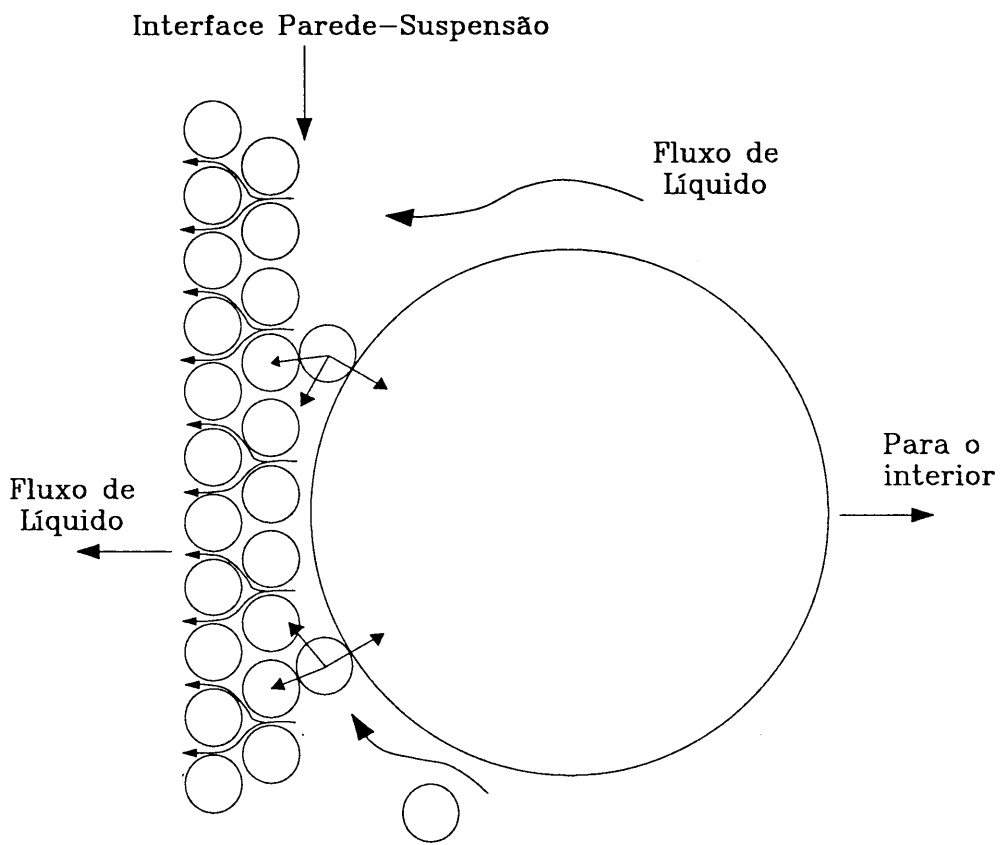


Figura 8-98. Modelo de segregação proposto.

A filtração de 100g de suspensão demorou cerca de 2 horas e a espessura final do bolo foi cerca de 15mm. Depois de seco a 110°C durante 24 horas, o bolo foi retirado do cadinho, e o papel de filtro separado. Juntamente com o papel de filtro destacou-se, também, uma fina camada de material com alguns décimos de milímetro de espessura, a qual foi designada por "zona adjacente ao papel de filtro" (zona **APF**). A granulometria desta, bem como a de outras amostras colhidas nas zonas inferior, intermédia e superior, foram analisadas no sedimentómetro Lumosed.

Os resultados estão representados na Figura 8-99. A sua análise permite concluir que, nestas condições de força motriz reduzida, a segregação é dominada pelo efeito da gravidade, resultando, por isso, uma maior concentração de grossos na zona inferior, e a deposição sucessiva de partículas cada vez mais finas. A camada superior parece formada exclusivamente por finos. No entanto, pode também verificar-se que a rápida absorção inicial do líquido pelo papel de filtro, até à saturação deste, forneceu a força motriz necessária para promover segregação por efeito de obstrução na zona **APF**.

Noutro ensaio de filtração procurou-se aumentar a queda de pressão através da parede, ΔP_p , substituindo o cadinho filtrante por um funil de Buchner. O tipo de papel de filtro e o valor da depressão total foram os mesmos do ensaio anterior. Os resultados representados na Figura 8-100 mostram que as zonas inferior e superior têm distribuições granulométricas idênticas, ricas em partículas finas, e que os grossos se concentram mais na região intermédia. Esta estratificação, com os grossos ensandwichados entre duas camadas de partículas finas, era também visível a olho nú.

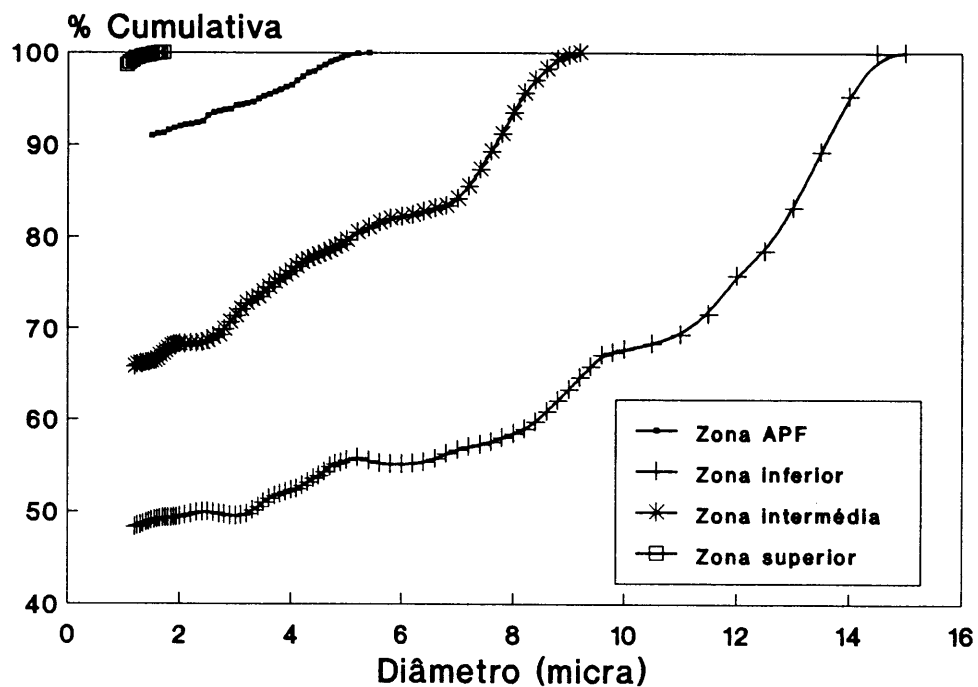


Figura 8-99. NF0/1200P = 45/55 (62.5% sól.) + 0.15% Targon 1128. Filtração sob vácuo em cadinho filtrante G4. Distrib. granulométricas em várias zonas do bolo.

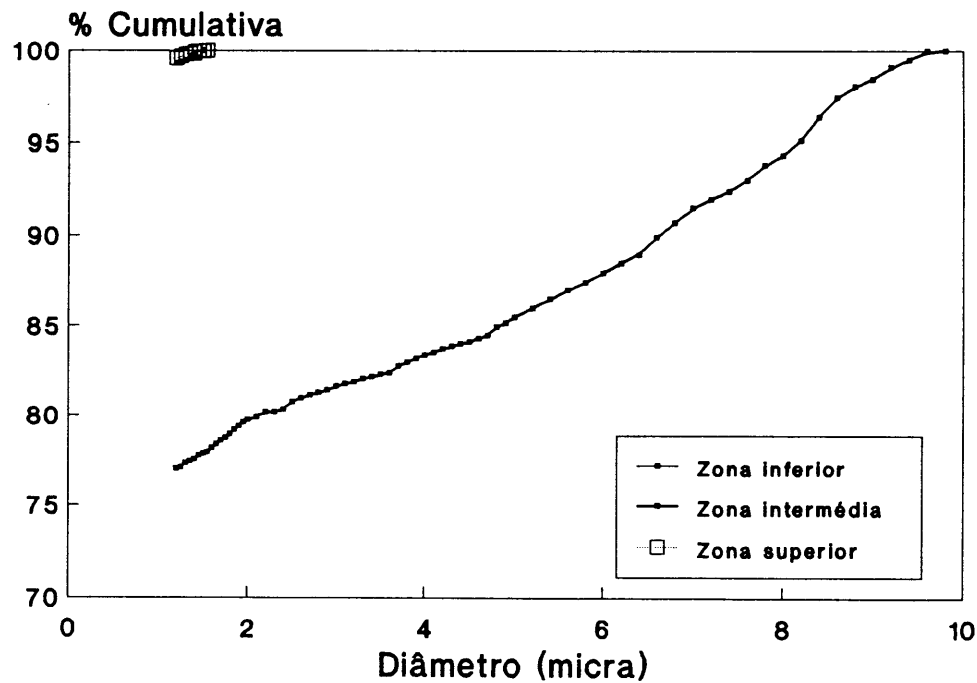


Figura 8-100. NF0/1200P = 45/55 (62.5% sól.) + 0.15% Targon 1128. Filtração sob vácuo em funil de Buchner. Distrib. granulométricas em várias zonas do bolo.

O maior valor inicial da força motriz foi suficiente para que o efeito de obstrução dominasse o processo de separação. Como consequência, as partículas grossas foram afastadas da parede. Mas, à medida que a espessura desta aumentava e ia oferecendo maior resistência à passagem do líquido, o efeito de obstrução ia perdendo importância até que, por fim, quando a força da "corrente do líquido" era insuficiente para arrastar as partículas finas através das grossas, o processo de separação passou a ser dominado pelo efeito da gravidade, justificando os resultados observados.

Os resultados de enchimento com o carboneto de silício permitem afirmar que:

1. Os factores determinantes da qualidade dos corpos conformados são a força motriz do processo, o mecanismo e o grau de estabilização das suspensões, a concentração de sólidos e a forma, a granulometria e a distribuição granulométrica das suas partículas, os quais mostram alguma interdependência.

2. O grau de empacotamento atingido depende principalmente do grau de estabilização das suspensões e da distribuição granulométrica dos pós.

3. O mecanismo de estabilização e o tamanho das partículas influenciam o grau de empacotamento através da espessura da camada superficial adsorvida.

4. Para valores fixos de outras variáveis, o aumento sistemático de factores como o grau de estabilização das suspensões, a proporção entre as fracções de partículas grossas

e finas, e a concentração de sólidos, traduz-se num aumento inicial do grau de empacotamento até um valor máximo, seguido de um decréscimo. Embora este tipo de evolução fosse já conhecido relativamente aos dois primeiros factores, ele ainda não tinha sido estabelecido para o caso da concentração de sólidos.

5. Em condições experimentais optimizadas é possível preparar corpos de carboneto de solício homogéneos e de densidade relativa elevada, superior a 76%, por enchimento por barbotina.

6. O grau de empacotamento das misturas binárias aumenta com o aumento da razão de tamanhos entre grossos e finos, de acordo com o modelo de *Furnas*¹⁸¹ e as observações experimentais de *McGeary*¹⁸².

7. Misturas ternárias em que o valor da razão de tamanhos entre fracções granulométricas sucessivas seja baixo prejudicam o empacotamento possível de obter com as fracções granulométricas extremas. O recurso a misturas ternárias ou de ordem superior como meio para aumentar o grau de empacotamento tem, por isso, fortes limitações práticas atendendo às dificuldades que surgem na preparação de pós muito finos e na sinterização de estruturas em que estejam presentes partículas muito grossas.

8. Nas misturas binárias as proporções entre as fracções grossas e finas capazes de promoverem os graus de empacotamento mais elevados são também os que mais favorecem a fluidez das barbotinas e, assim, os fenómenos de segregação de tamanhos.

9. Os modelos encontrados na literatura^{216,217,373} para explicar a segregação de tamanhos por efeito de obstrução do bolo pelas partículas finas mostrm-se inadequados para descrever o fenómeno.

10. O modelo de segregação proposto permite interpretar os resultados obtidos ao longo deste trabalho, bem como observações experimentais de outros autores referidos anteriormente^{172,206,212,215-217,369,373}.

8.3.2.2. Sistemas compósitos

Nos sistemas compósitos usou-se uma fracção fixa SiC/carbono de 90/10. A fracção de carboneto de silício era composta por misturas binárias NF0/1200P = 45/55. O carbono foi introduzido na forma de negro de fumo, grafite e de suas misturas em iguais proporções. O carácter hidrofóbico dos materiais de carbono promovia a heterofloculação das suspensões. Face a este problema, decidiu-se limitar a concentração total de sólidos a 62.5% em peso, e desenvolver uma série de estudos em busca das melhores condições de desfloculação. Estudou-se também o efeito dos tratamentos de superfície dos materiais carbonosos.

8.3.2.2.1. Efeito da granulometria e do grau de desfloculação

O efeito do tamanho e da distribuição de tamanhos de partícula dos materiais carbonosos nas propriedades em verde dos compósitos obtidos de suspensões com diferentes concentrações de Targon 1128 pode observar-se na Tabela 8-11.

A comparação destes resultados com os da Tabela 8-10 mostra que a substituição de 10% de mistura binária NF0/1200P = 45/55 pelo mesmo teor de carbono resultou em diferenças notáveis nos valores de densidade (superiores a 20%) e de humidade, da ordem dos 13%, ou seja, os provetes são cerca de 2.4 vezes mais húmidos do que os obtidos na ausência de carbono. Estas diferenças podem ser atribuídas ao papel das forças de atracção hidrofóbicas, associadas aos materiais de carbono,

Tabela 8-11. Efeito da granulometria e do grau de desfloculação

Material de carbono	Targon 1128 (%)	DT (%)	Humidade (%)
Grafite	0.25	51.71	22.79
	0.50	52.18	22.13
	1.00	51.62	22.46
Negro de Fumo	0.25	53.22	22.04
	0.50	53.74	21.87
	1.00	52.26	21.98
Grafite + Negro de Fumo	0.25	54.17	21.43
	0.50	55.28	21.27
	1.00	55.06	21.35

cuja acção se propaga até distâncias consideráveis da superfície das partículas (na ordem dos 70nm)^{118,375}, e ao valor insuficiente das repulsões de natureza electrostérea. De facto, a electroforese mostrou que o Targon 1128 era o que promovia os valores de mobilidade electroforética mais baixos no caso dos materiais de carbono. A escolha deste desfloculante, nesta primeira série de ensaios, ficou a dever-se à sua maior eficácia na desfloculação do componente maioritário. No entanto, o valor reduzido da massa molecular relativa do polielectrólito e a natureza hidrofílica das cadeias dissociadas deixam adivinhar uma fraca afinidade destas pela superfície do carbono¹³⁵. A adsorção será, por isso, pouco extensiva. Nestas condições, o valor reduzidowa carga eléctrica superficial do carbono e a modesta contribuição, para a carga total¹³², e para a componente de repulsão estérea¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ emprestada pelas cadeias adsorvidas do policarbonato foram insuficientes para vencer as forças atractivas de van der Waals e hidrofólicas.

Pode ainda verificar-se que a melhor situação de estabilidade ocorre na presença de uma concentração superior de dispersante (0.50%), a qual correspondia, nos sistemas simples de carboneto de silício, a um estado de sobre-desfloculação, o que mais uma vez aponta para a fraca afinidade entre as cadeias do policarbonato e a superfície do carbono, e para o estabelecimento de uma situação de compromisso nos sistemas multicomponentes.

O efeito da granulometria e da distribuição granulométrica, embora mais modesto, é do mesmo tipo do que foi observado nos pós de carboneto de silício. De facto, o empacotamento é sempre melhor na presença de misturas binárias do que na presença dos componentes individuais e, entre estes, a vantagem vai para o negro de fumo, de menor granulometria. As diferenças menos significativas aqui observadas podem estar relacionadas com a menor fracção de carbono na mistura e com a estrutura, na forma de agregados, característica dos negros de fumo⁹⁹, a qual pode ser observada na micrografia da Figura 8-10.

A resistência mecânica em verde dos compósitos era também bastante mais fraca do que a dos corpos de carboneto de silício.

8.3.2.2.2. Efeito da adição de dispersantes

Os resultados anteriores apontavam para a necessidade de procurar outros dispersantes mais eficazes para os sistemas multicomponentes que permitissem aumentos de densidade e de resistência mecânica. A escolha foi para o Targon 88, um polímero à base de monómeros alifáticos e aromáticos, indicado pelo fornecedor (Hoechst) como um produto que reúne características de ligante e de desfloculante. O seu teor foi fixado em 0.20% em

peso. Estudou-se então o efeito da concentração dos Targon 1128 e 899, na presença de grafite e de negro de fumo. Os resultados estão apresentados, respectivamente, nas Tabelas 8-12 e 8-13.

Tabela 8-12 - Compósitos com grafite na presença de Targon 88

Desfloculante	% Adicionada	DT (%)	Humidade (%)
Targon 1128	0.15	56.35	18.80
	0.30	58.84	18.33
	0.50	56.42	18.92
	0.80	55.75	19.35
	1.00	55.14	20.00
Targon 899	0.15	53.38	21.46
	0.30	54.81	20.52
	0.50	53.72	21.26
	0.80	53.03	21.69
	1.00	53.38	21.34

A comparação destes resultados com os da Tabela 8-11 permite concluir que a adição de Targon 88 resulta em acréscimos de densidade da ordem de 4 a 6% quando o Targon 1128 está presente em concentrações moderadas. Os aumentos observados na presença de Targon 899 são mais modestos e podem ser devidos à sua menor eficácia na desfloculação do componente maioritário e à sua tendência para a formação de espuma, que aumenta com a quantidade em solução, conforme se refere em 8.3.2.1.4..

Tabela 8-13 - Compósitos com NF na presença de Targon 88

Desfloculante	% Adicionada	DT (%)	Humidade (%)
Targon 1128	0.15	57.68	18.21
	0.30	59.10	17.81
	0.50	58.14	17.92
	0.80	56.98	18.95
	1.00	55.80	20.78
Targon 899	0.15	53.98	20.46
	0.30	55.11	20.27
	0.50	54.63	20.73
	0.80	53.40	21.15
	1.00	52.58	22.10

Contudo, em ambos os casos, os valores máximos continuam a verificar-se para uma concentração total de desfloculante de 0.50%. Os efeitos da granulometria observados na Tabela 8-11 podem também ser apreciados nas Tabelas 8-12 e 8-13. A resistência mecânica dos provetes e a perfeição da sua superfície resultaram bastante melhoradas na presença do Targon 88.

Com base nos resultados das Tabelas anteriores decidiu-se introduzir o carbono na forma de misturas, em iguais proporções, de grafite e de negro de fumo, fixar a concentração total de desfloculante em 0.50% (0.20% Targon 88 + 0.30% Targon 1128), e estudar o efeito de aditivos, supostamente com funções de anti-espumante (Dehydran-C), e de molhante (Rohagit). Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 8-14, mostram que as melhoras na presença do agente molhante só se observaram para concentrações muito reduzidas e foram pouco significativas; e que o anti-espumante reduziu a densidade dos corpos a todas as concentrações

testadas. Verificou-se mesmo que, contrariamente ao que era esperado, este produto acentuou a tendência para a formação de espuma, justificando o maior decréscimo de densidade com o aumento da sua concentração.

Tabela 8-14 - Compósitos com NF+Grafite na presença de Targon 88

Desfloculante	% Adicionada	DT (%)	Humidade (%)
Dehydran - C Anti-espumante	0.00	59.75	17.36
	0.05	59.36	18.15
	0.10	58.78	18.62
	0.20	57.69	17.95
	0.30	56.30	18.27
	0.40	54.47	19.32
Rohagit Molhante	0.05	59.90	18.00
	0.10	60.13	18.34
	0.20	58.74	18.49
	0.30	58.35	18.68
	0.40	57.72	19.13

8.3.2.2.3. Efeito dos tratamentos de superfície do carbono

O efeito dos tratamentos de superfície dos materiais de carbono, descritos na secção 7.3., foi estudado em suspensões contendo grafite (G) recoberta por sol-gel, ou misturas, em iguais proporções, de grafite e de negro de fumo (NF), no caso dos outros tratamentos, e uma concentração total de desfloculante de 0.50% (0.20% Targon 88 + 0.30% Targon 1128). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8-15.

Tabela 8-15 - Efeito dos tratamentos de superfície do carbono

Tipo de tratamento		DT (%)	Humidade (%)
G + NF sem tratamento		59.75	17.36
G Recoberta por Sol-Gel	2 dias	62.78	16.72
	6 dias	63.34	16.61
G + NF Oxidados em H ₂ O ₂	1:10	59.97	17.31
	1:1	60.31	17.22
	Concentrado	60.88	17.13
	Conc. (50°C)	61.46	16.92
G + NF Oxidados em HNO ₃	1:50	59.90	17.26
	1:20	60.12	17.34
	1:10	60.44	17.13
	1:10 (50°C)	60.69	17.06

A sua observação sugere que o carácter hidrofílico mais acentuado terá sido conseguido na grafite recoberta por sol-gel e que o mesmo aumentou com o tempo de deposição, o que é consistente com o aumento de mobilidade electroforética e com o maior deslocamento do ponto isoeléctrico para a região ácida observado na Figura 8-28. A comparação entre os outros dois tratamentos aponta para as hipóteses já anteriormente admitidas (secção 8.2.1.2.) de uma oxidação mais extensiva na presença de peróxido de hidrogénio, e com o agravamento das condições de oxidação em qualquer daqueles meios.

Os aumentos de densidade conseguidos com estes tratamentos estão de acordo com os maiores valores de mobilidade electroforética medidos nestas condições e com a menor viscosidade e tixotropia exibida pelas suspensões. Estas melhoras

parecem resultar de dois efeitos concomitantes: a redução das forças hidrofóbicas³⁴⁰, por um lado, e o aumento da repulsão electrostática, por outro. O consequente aumento da estabilidade das suspensões deverá resultar num melhor empacotamento das partículas, conforme foi já discutido na secção 8.3.2.1.4..

A superioridade do tratamento por sol-gel pode ser melhor apreciada se se tiver em conta que, do ponto de vista do empacotamento, a granulometria da grafite constitui o caso mais desfavorável. Estes resultados e os de microelectroforese sugerem que a maior redução das características hidrofóbicas da grafite terá resultado da deposição de sílica à superfície das partículas, tornando-a mais parecida com a do carboneto de silício. Bostedt et al³⁷⁶ usaram este mesmo princípio para uniformizar as características superficiais de materiais tão diferentes como o carboneto de silício, o nitreto de silício e a alumina ao utilizarem um alcóxido de alumínio para revestir os dois primeiros materiais com um filme de alumina. O processo de sol-gel foi também usado para revestir fibras de carbono com sílica com o objectivo de aumentar a sua resistência à oxidação³⁷⁷.

Contudo, mesmo no caso do tratamento por sol-gel, os valores de densidade atingidos são ainda considerados insuficientes para a proporção SiC/carbono usada no presente trabalho¹⁸. As melhoras conseguidas abrem, no entanto, algumas pistas que podem ser exploradas em trabalho futuro. Seria interessante verificar como as características do depósito poderiam ser melhoradas pela modificação das variáveis do processo de recobrimento.

3.3. Enchimento sob pressão

O efeito da pressão na cinética do processo de enchimento foi estudado em sistemas monomodais contendo apenas o carboneto de silício NF0, e em misturas binárias NF0/1200P. No primeiro caso, o grau de estabilização foi controlado por variação do pH. A elevada viscosidade das suspensões a pH reduzido limitou a concentração de sólidos a 62.5% em peso. Nos sistemas binários o grau de estabilização foi controlado por adição de várias proporções de Targon 1128. Na ausência de desfloculante, as suspensões eram mais fluidas do que no caso anterior e a concentração de sólidos pôde ser aumentada para 70% em peso. Nestes sistemas estudaram-se ainda os efeitos do tempo de envelhecimento e da proporção entre finos e grossos.

8.3.3.1. Sistemas monomodais

Os efeitos da pressão aplicada e do grau de estabilização das suspensões na densidade relativa e na espessura da parede formada ao fim de 2 minutos podem ser observadas, respectivamente, nas Figuras 8-101 e 8-102. A Figura 8-101 mostra que a densidade é praticamente independente do valor da pressão aplicada, apresentando apenas subidas ligeiras com o seu aumento. O menor declive verifica-se a pH 8 e aumenta para cerca do dobro e do triplo, respectivamente, a pH 4.5 e pH 3.4. Por isso, não surpreende que os graus de empacotamento obtidos a estes valores de pH, indicados, se aproximem dos previstos pela Figura 8-60 para suspensões idênticas, na ausência de pressão exterior. E, como foi então discutido (secção 8.3.2.1.1.), estes encontram-se intimamente relacionados com a interacção entre as partículas avaliada pela mobilidade electroforética, tamanho e distribuição de tamanhos de floco, e propriedades reológicas das suspensões.

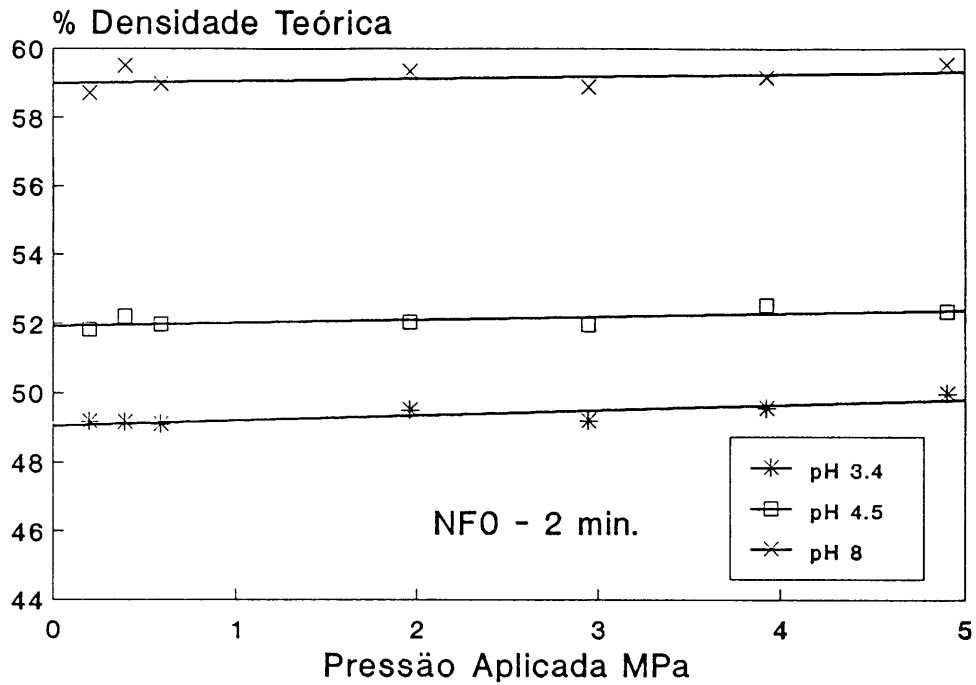


Figura 8-101. NFO. Efeito do pH e da pressão aplicada no grau de empacotamento.

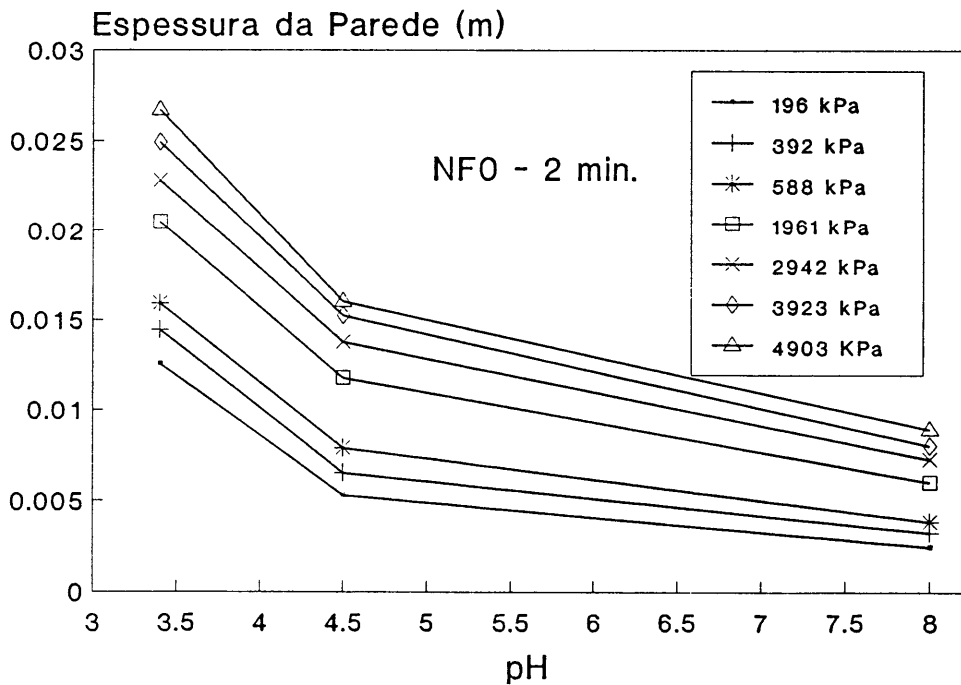


Figura 8-102. NFO. Efeito do pH e da pressão aplicada na espessura da parede formada.

Estes resultados estão de acordo com observações feitas em estudos anteriores de filtração sob pressão realizados por *Finneley e Reed*²⁶⁰⁻²⁶¹ e por *Lange e Miller*²⁶⁴, que apontavam as forças interpartículas como sendo o factor mais importante na determinação do grau de empacotamento. *Lange e Miller*²⁶⁴ verificaram ainda que o valor de densidade relativa obtido com suspensões dispersas, com fortes repulsões interpartículas, era insensível à pressão aplicada, contrariamente ao que acontecia no caso de suspensões floculadas em que a dependência da pressão se mostrou acentuada. No presente trabalho verifica-se o mesmo tipo de evolução com a pressão, embora com diferenças de variação menores entre suspensões dispersas e floculadas. Estes resultados salientam o papel determinante das forças interpartículas no grau de empacotamento.

Mas se a pressão aplicada tem pouca influência na densidade em verde, o mesmo não poderá dizer-se no caso da espessura da parede formada. A Figura 8-102 mostra que ambas as variáveis, pressão, e grau de estabilização, têm um efeito acentuado na quantidade de material depositado.

Nos sistemas dispersos as partículas repelem-se mutuamente e mantêm-se separadas umas das outras. Durante a consolidação elas são arrastadas pelo fluxo de líquido e adicionadas individualmente à parede em formação. Esta adição individual e a repulsão exercida pelas partículas já depositadas permitem a formação de estruturas densas e estáveis em relação à pressão aplicada, mas menos permeáveis ao fluxo de líquido, pelo que a velocidade de formação de parede é menor nestes casos, como se observa na Figura 8-102. Estes resultados estão de acordo com obtidos por *Rogers*²⁹ em sistemas de carboneto de silício.

Nos sistemas floculados as forças atractivas predominam e as partículas tendem a formar agregados, espontâneamente. As unidades cinéticas são agora conjuntos de partículas com estruturas mais ou menos abertas consoante o maior ou menor predomínio da componente atractiva na interacção total.

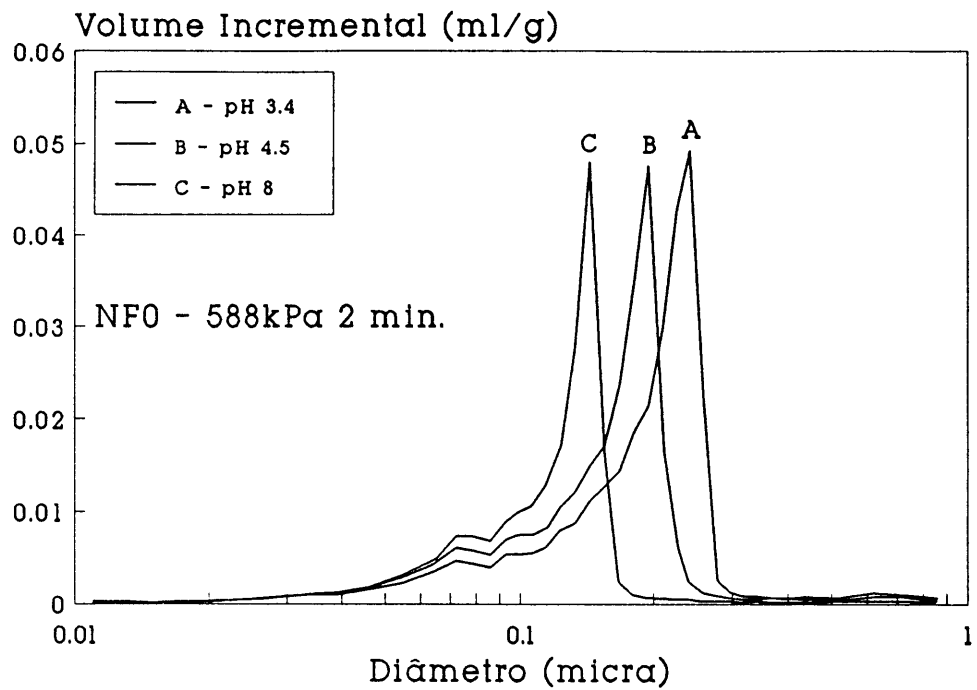


Figura 8-103. NFO. Efeito do pH na distribuição de diâmetros de poro.

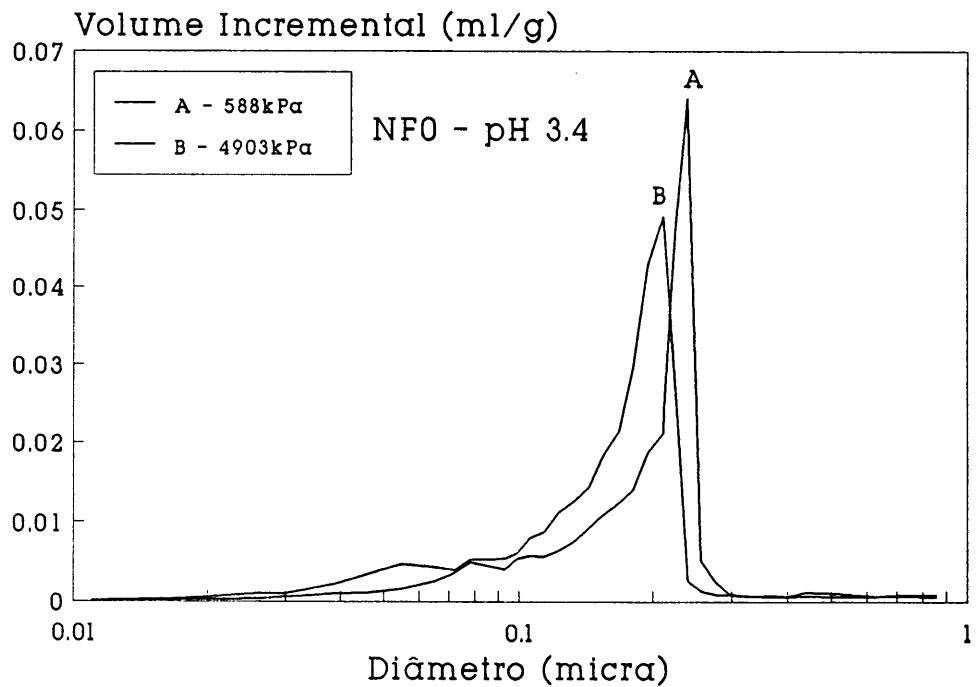


Figura 8-104. NFO. Efeito da pressão aplicada na distribuição de diâmetros de poro.

Os sistemas flocculados originam depósitos mais porosos e permeáveis, conforme se pode observar na Figura 8-103.

A Figura 8-103 mostra que o diâmetro dos poros e a sua distribuição por tamanhos se vão alargando cada vez mais com a aproximação do ponto isoelétrico da superfície das partículas. A menor resistência oferecida à passagem do líquido, por um depósito mais poroso, permite aumentar os fluxos de líquido e de material sólido e obter velocidades de formação de parede mais elevadas. Este facto inviabilizou o uso de tempos de consolidação superiores a 2 min., para pH = 3.4.

A estrutura menos compacta obtida nos sistemas a pH 3.4 é, também, menos estável em relação à pressão aplicada e, por isso, mais sujeita a rearranjos. Kuhn et al³⁷⁸ referem que um compacto de partículas pode estar em equilíbrio estático relativamente à pressão aplicada. Nesta situação, as componentes normais e tangenciais das forças entre cada par de partículas pode variar entre zero e um valor máximo relacionado com o da pressão aplicada. Se esta situação de equilíbrio for alterada por aumento da pressão, o compacto torna-se instável e pode sofrer rearranjos envolvendo o deslocamento de partículas das zonas de maior tensão para outras menos sujeitas a esforço, até que nova situação de equilíbrio seja estabelecida, e assim sucessivamente, resultando num aumento da densidade relativa e numa maior dependência desta em relação à pressão aplicada, comparada com a que se observa nos sistemas dispersos.

A Figura 8-104 confirma que a pH 3.4 o aumento da pressão de 588kPa para 4903kPa resultou num estreitamento dos poros, enquanto a pH 8 as curvas de distribuição de poros eram praticamente coincidentes.

O efeito do tempo de consolidação nos valores de espessura da parede formada e de densidade em verde foi estudada a pH 4.5 e pH 8. As Figuras 8-105 e 8-106 mostram que os aumentos de espessura parecem obedecer a uma lei parabólica como a descrita pela equação (5.6). O efeito da pressão manifesta-se através do afastamento entre as curvas.

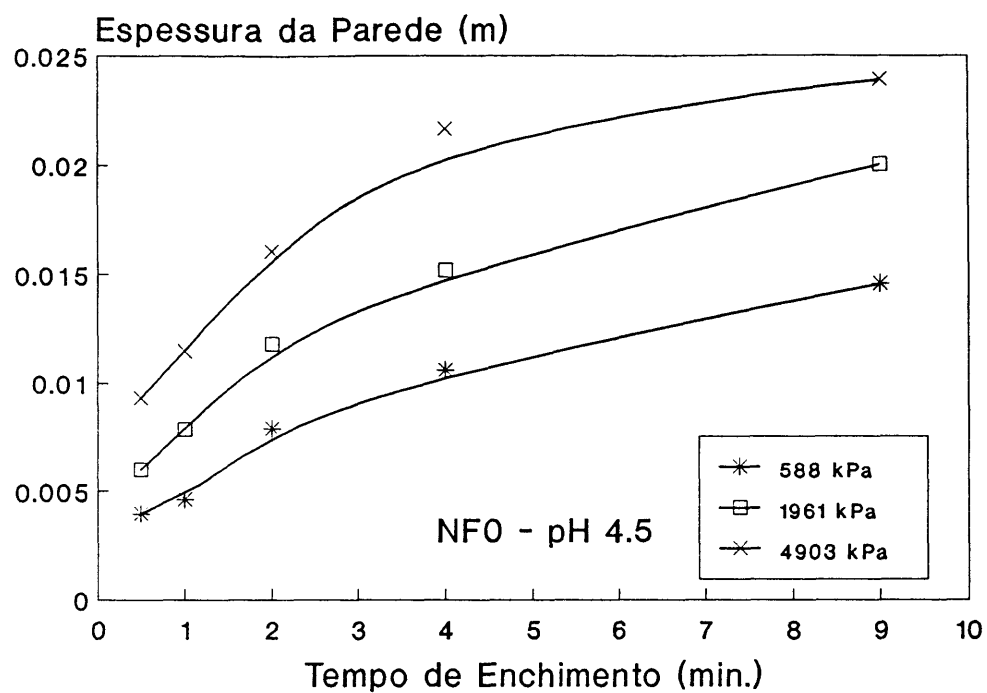


Figura 8-105. NFO. Efeito do tempo de enchimento e da pressão aplicada na espessura da parede formada.

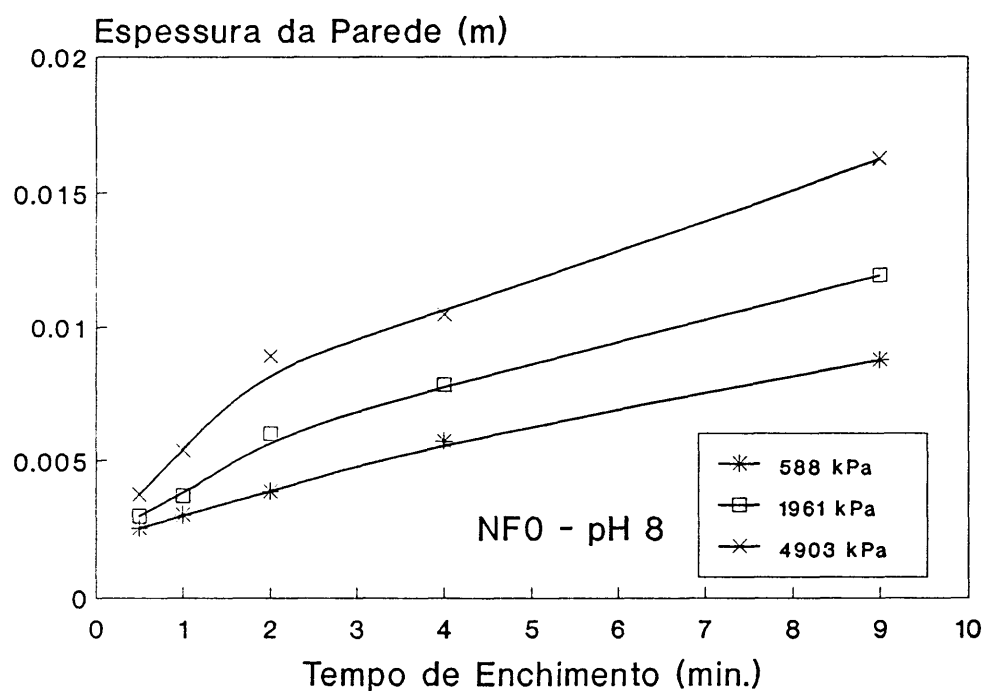


Figura 8-106. NFO. Efeito do tempo de enchimento e da pressão aplicada na espessura da parede formada.

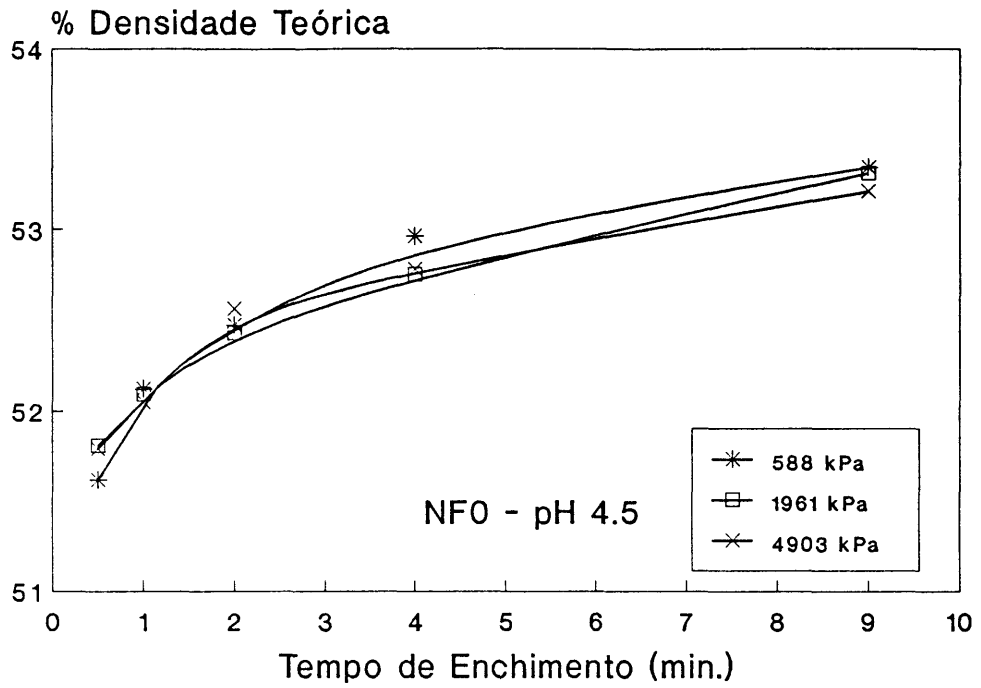


Figura 8-107. NFO. Efeito do tempo de enchimento e da pressão aplicada no grau de empacotamento.

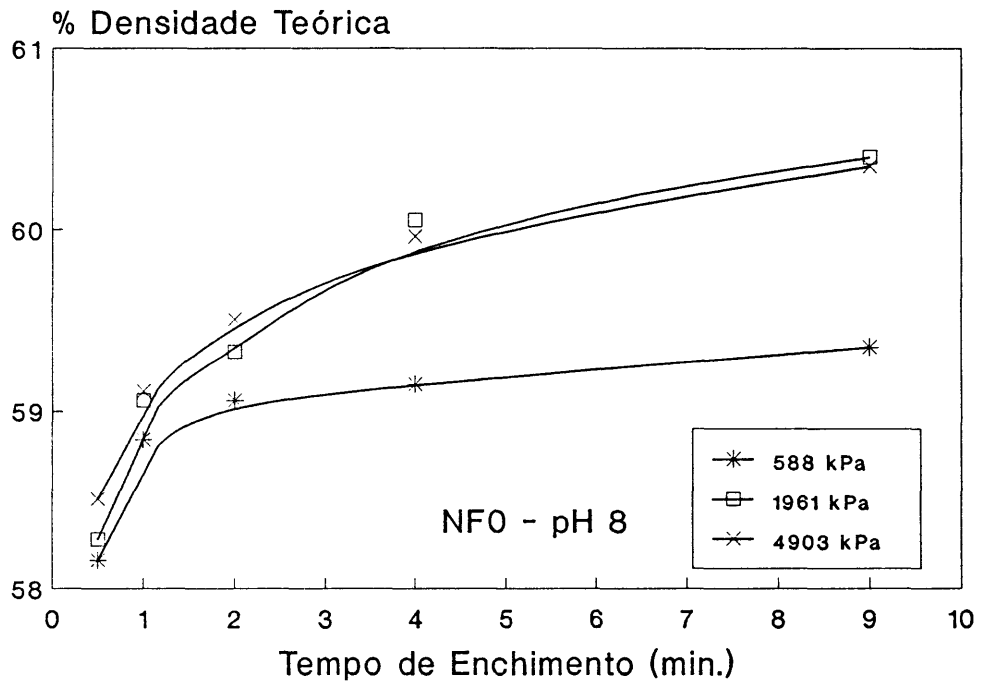


Figura 8-108. NFO. Efeito do tempo de enchimento e da pressão aplicada no grau de empacotamento.

Os aumentos de densidade relativa com o tempo, representados nas Figuras 8-107 e 8-108, sugerem o mesmo tipo de evolução. As curvas tendem a sobrepor-se, apontando uma vez mais para a reduzida influência da pressão no grau de empacotamento. O único afastamento verifica-se a 588 kPa, e a pH 8, onde era menos esperado, por se tratar de um sistema mais estável, menos sensível, por isso, à pressão exterior. As curvas de distribuição de diâmetros de poro de corpos obtidos àquela pressão, representadas nas Figuras 8-109 e 8-110, mostram, de facto, um estreitamento dos poros com o aumento do tempo de conformação a ambos os valores de pH. A pH 8 os poros são mais finos e o seu diâmetro médio é pouco dependente do tempo, contrariamente ao que se observa a pH 4.5 em que o maior diâmetro médio mostra uma acentuada dependência do tempo. Assim, os menores valores de densidade obtidos a 588 kPa não podem ser atribuídos a uma matriz mais porosa. O desvio máximo observado, da ordem de 1%, pode ter sido introduzido por factores estranhos como, por exemplo, o aprisionamento de bolhas de ar.

Estes resultados sugerem que o grau de rearranjo das partículas vai aumentando à medida que o tempo decorre, traduzindo-se em estruturas mais densas e uniformes, o que está de acordo com a discussão feita nas secções anteriores. A resistência oferecida pela parede já depositada vai tornando o processo cada vez mais lento para cada valor de pressão aplicada, e permite que os graus de rearranjo, forçado e espontâneo, aumentem proporcionalmente, o que explica os resultados obtidos.

O empacotamento máximo depende de factores como a concentração de sólidos, o grau de estabilização das suspensões, a forma, o tamanho e a distribuição de tamanhos das partículas, bem como do modo como estas se depositam, ou seja, da ocorrência, ou não, de alguns movimentos de rearranjo. Estes são favorecidos por elevadas repulsões entre as partículas e por velocidades lentas de deposição.

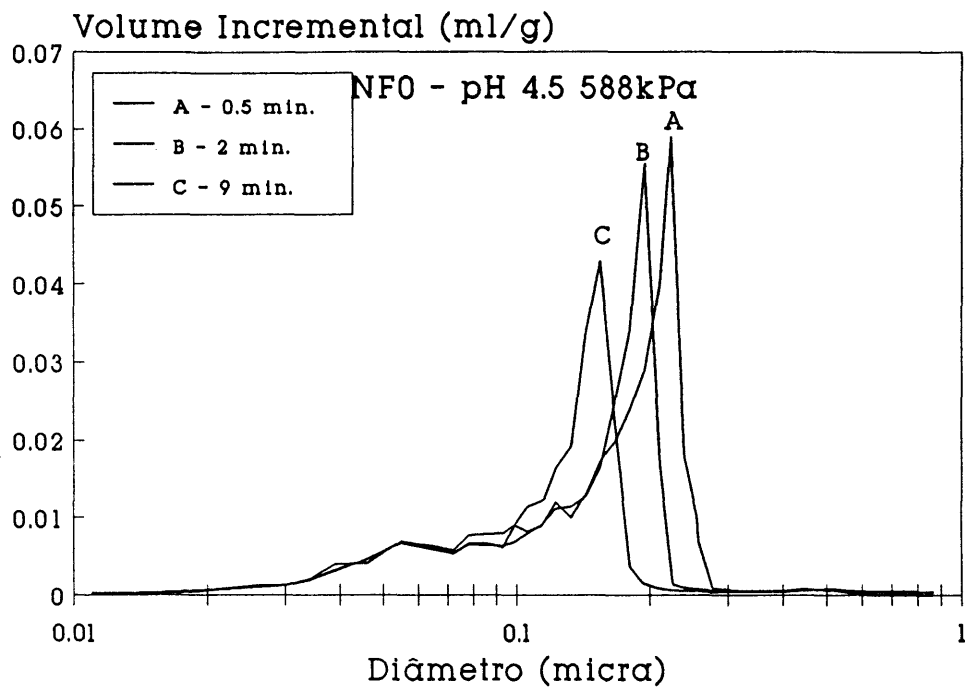


Figura 8-109. NFO. Efeito do tempo de enchimento na distribuição de diâmetros de poro.

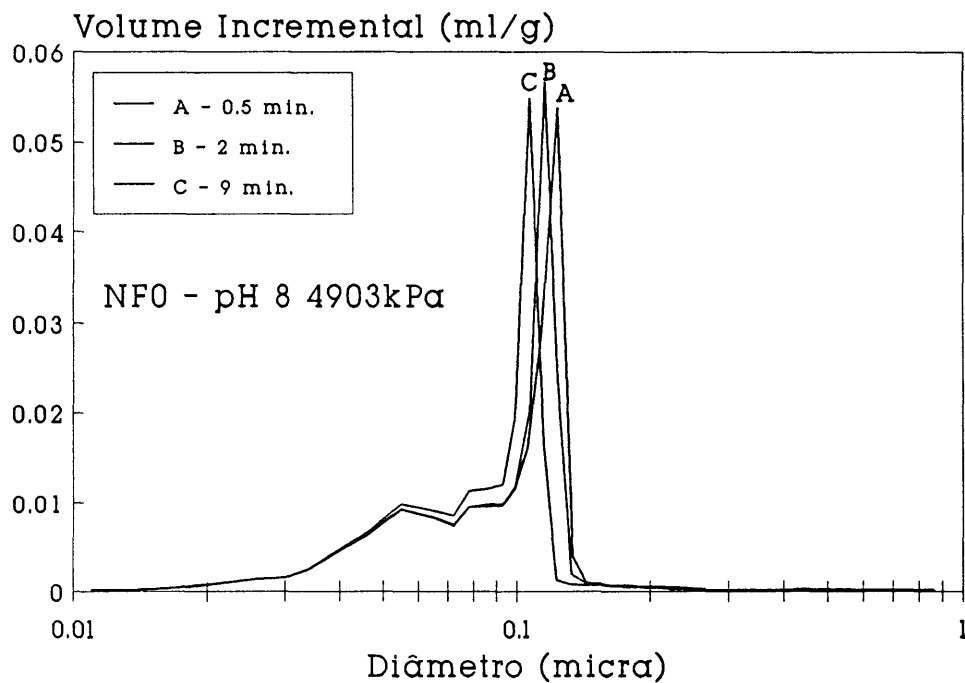


Figura 8-110. NFO. Efeito do tempo de enchimento na distribuição de diâmetros de poro.

A aceleração do processo de deposição por aplicação de uma força exterior, traduz-se num aumento dos fluxos, por unidade de tempo, de líquido e de material sólido²⁵¹⁻²⁵⁷. À medida que as partículas vão chegando à parede, em formação, são imediatamente aprisionadas. A perda brusca de mobilidade impede os movimentos de rearranjo espontâneos, que são possíveis na ausência de pressão, e pode conduzir a decréscimos de densidade³⁶⁵ se o grau de rearranjo forçado pela pressão for inferior ao primeiro.

*Lange e Miller*²⁶⁴ verificaram que, com o aumento da pressão aplicada, a permeabilidade dos corpos obtidos de suspensões floculadas diminuía de forma acentuada, enquanto a dos preparados a partir de suspensões desfloculadas aumentava ligeiramente.

*Novich e Pyatt*³⁸² estudaram o efeito da velocidade de filtração de suspensões de alumina na qualidade dos corpos em verde e sinterizados. Usaram velocidades de filtração constantes e graus de desfloculação máximos, e concluíram que a porosidade era tanto maior quanto mais elevada fosse a velocidade de filtração. Os corpos obtidos a velocidades de filtração reduzidas davam sinterizados com elevado grau de densificação e microestruturas uniformes, contrariamente aos que resultavam de velocidades de filtração elevadas, os quais fracturavam durante a sinterização e apresentavam densificação e microestruturas não uniformes.

*Kotte et al*³⁸³ usaram dois pós de nitreto de silício com diferentes distribuições granulométricas e verificaram que a porosidade dos corpos húmidos obtidos com o pó de granulometria mais estreita aumentava com a pressão aplicada, em contraste com o decréscimo que ocorria com o pó de distribuição granulométrica mais alargada. A diferença foi atribuída ao carácter dilatante exibido pelas suspensões do primeiro pó e às maiores velocidades de corte a que ficava sujeito a pressões elevadas.

*Grunewald e Karsch*³⁷⁹ usaram uma barbotina de sanitários industrial e verificaram que a humidade da parede diminuía sempre com o aumento da pressão e do tempo de conformação.

A pressão aplicada parece ter assim dois efeitos opostos na densidade e o resultado pode ser um decréscimo ou um aumento, dependendo de outras variáveis experimentais.

Adcock e McDowall²⁵⁹ descreveram a formação de parede como um processo de filtração obedecendo à lei de Darcy. A expressão que derivaram, representada pelas equações (5.6) e (5.7), seria válida na condição de:

1. a resistência oferecida pelo molde à passagem do fluxo de líquido ser muito reduzida, comparada com a da parede formada;
2. as propriedades reológicas das suspensões se manterem inalteradas durante todo o tempo em que o processo decorre;
3. a filtração ser unidireccional;
4. não ocorrer sedimentação; e
5. o bolo formado ser incompressível.

Para testar a condição 1. calculou-se a permeabilidade dos moldes de gesso e a dos corpos conformados a cada valor de pH a partir da equação (5.7). Admitiu-se o valor 5 para a constante de Kozeny, $c^{209,259}$. O valor da área específica por unidade de volume, S_v ($m^2 m^{-3}$), foi calculado a partir da área dos poros, S_p ($m^2 Kg^{-1}$), determinada por porosimetria de mercúrio, através da expressão

$$S_v = S_p \cdot \rho \quad (8.20)$$

em que ρ é o peso específico do material. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 8-16.

Verifica-se que a permeabilidade dos moldes de gesso é duas a três ordens de grandeza superior à da parede formada, pelo que a resistência que o molde oferece à passagem do líquido pode perfeitamente desprezar-se, especialmente no caso de suspensões estabilizadas.

Tabela 8-16. Permeabilidade dos moldes de gesso e da parede formada. Valores calculados a partir da eq. (5.7)

Material	ρ (Kg/m ³)	S_p (m ² /Kg)	ϵ	K_p (m ²) x10 ¹⁷	
Gesso Roco 40	2740 ³⁸⁴	1632	0.68	980	
Parede Formada	pH 3.4	3200	8838	0.51	13.8
	pH 4.5		9113	0.48	9.6
	pH 8		9000	0.41	4.8

No presente trabalho, a condição 3 verifica-se, o mesmo devendo acontecer com as condições 2 e 4. Hogg²⁵⁴ concluiu que a tixotropia de suspensões argilosas tinha uma influência diminuta na cinéticawo processo de enchimento sob pressão.

*Frassek e Hennicke*²⁶⁵ referem que, na prática, a condição 6. não se verifica e que os sistemas reais são mais ou menos compressíveis. Esta característica determina gradientes de humidade e, ou, de densidade inevitáveis e, cosequentemente, gradientes de permeabilidade^{260,261,264}.

A força motriz efectiva, ou pressão total, P_t , é igual à soma da pressão aplicada com a depressão capilar dos moldes de gesso. Esta última componente foi calculada a partir do diâmetro médio dos poros (Tabela 8-8) através da equação (6.2) admitindo que a tensão superficial do líquido é de 70 dines/cm (70×10^{-3} N/m)^{229,385,386} e que o ângulo de contacto entre o líquido e o gesso é zero. A substituição dos valores na expressão deu $\Delta P = 153$ kPa (1.51 atmosferas). Este valor de depressão é da ordem de grandeza dos referidos na literatura para moldes de gesso³⁷⁹.

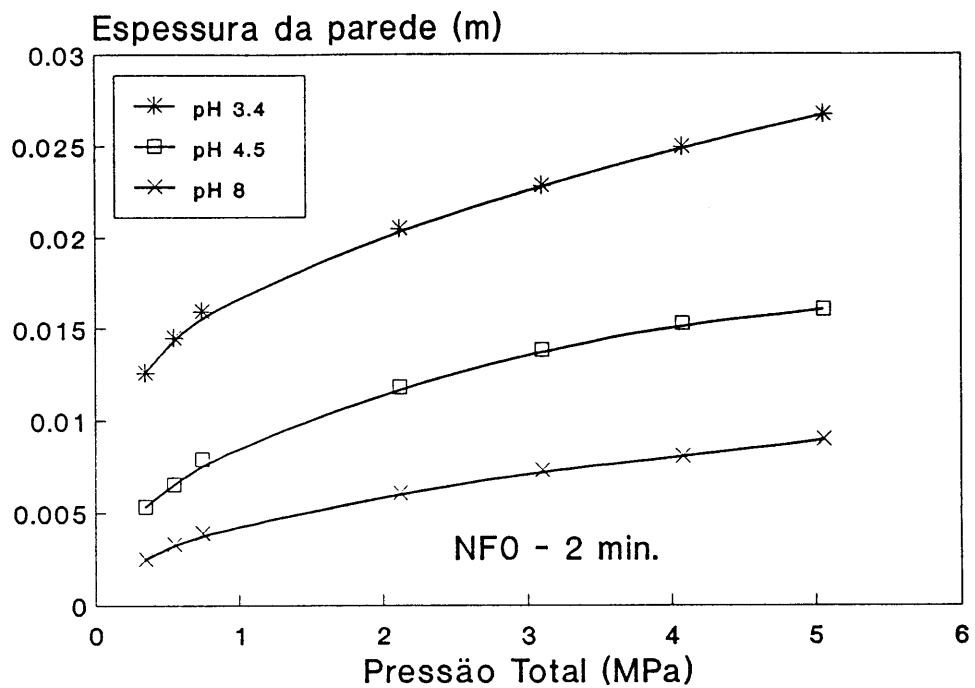


Figura 8-111. NF0. Efeito da pressão total na espessura da parede formada.

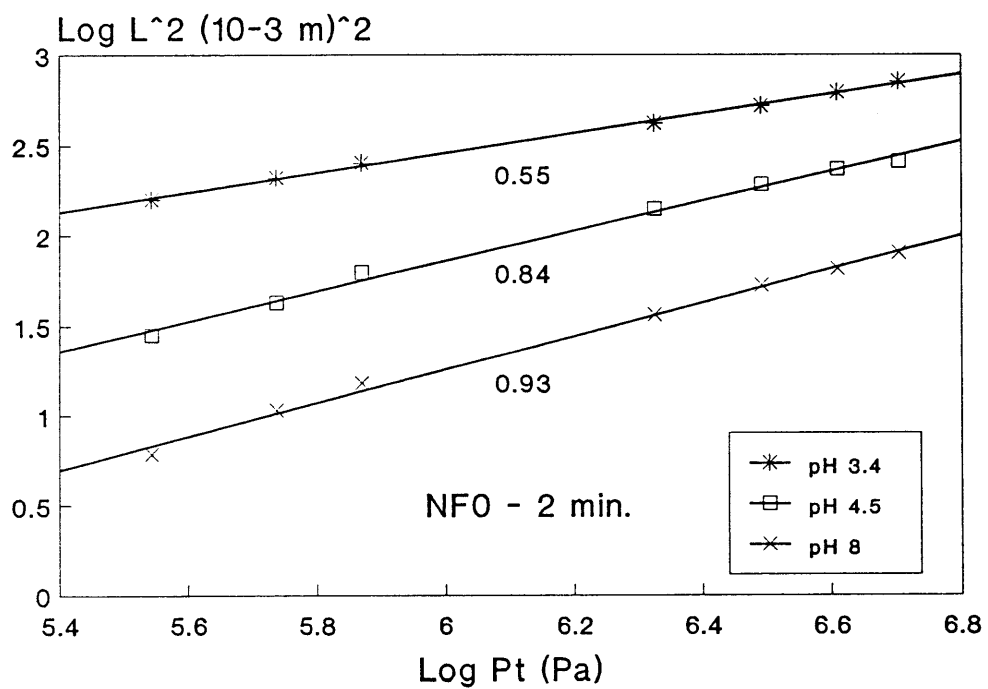


Figura 8-112. NF0. Representação de Log L² vs. Log P_t para os valores de pH indicados.

A evolução da espessura da parede em função da pressão total, representada na Figura 8-111, parece obedecer a uma lei parabólica. Para bolos incompressíveis, a representação gráfica de $\log L^2$ versus $\log P_t$ deveria dar rectas com declive igual a 1. A Figura 8-112 mostra que isso não se verifica e que, de acordo com observações de outros autores^{260,261,264}, a compressibilidade do bolo aumenta com a diminuição do grau de estabilização das suspensões. O valor dos declives, indicados na Figura 8-112, equivalem a coeficientes de compressibilidade, s , respectivamente, de 0.45, 0.16 e 0.07 a pH 3.4, 4.5 e 8.

A elevada compressibilidade do bolo a pH reduzido resulta necessariamente em gradientes apreciáveis de pressão, humidade, permeabilidade e empacotamento. A parte junto ao molde, sujeita às maiores pressões³⁷⁴ deverá ser mais compacta e menos húmida. Estes factores, associados à recuperação das tensões acumuladas, que ocorre durante e após a descompressão²⁶⁴, podem causar defeitos irreparáveis nas peças conformadas. Os provetes obtidos nestas condições apresentavam várias fissuras, ou mesmo fracturas, iniciadas na face mais afastada do molde, a qual sendo mais húmida e menos densa deverá sofrer maiores retracções durante a secagem. Kotte et al³⁸³ fizeram observações idênticas em corpos de nitrato de silício obtidos a partir de suspensões floculadas.

Os resultados obtidos apontam para a aplicabilidade da equação (5.12), para bolos compressíveis, a qual pode reescrever-se sob a forma

$$L^2 = A \cdot K_p \cdot P_t^{1-s} \cdot (t_0 + t) \quad (8.21)$$

em que

$$A = 2\phi/\eta(\phi_p - \phi) \quad (8.22)$$

e t_0 é o tempo inicial, requerido para o enchimento da panela de pressão com a barbotina e para o acerto do nível de pressão desejado. Durante este tempo ocorre alguma deposição sob a acção da depressão capilar do molde e do incremento da pressão aplicada até ao valor de trabalho.

As ordenadas na origem das rectas da Figura 8-112 representam os valores de

$$\log A.K_p.(t_0+t) \quad (8.23).$$

Fazendo $t_0 = 0.1$ min., valor proximo do real, e admitindo que A se mantém constante durante o tempo, t , pode calcular-se a permeabilidade da parede a partir da expressão anterior. Os valores encontrados foram 1.4×10^{-11} , 6.9×10^{-14} , e $4.8 \times 10^{-15} \text{ m}^2$, respectivamente, para os valores de pH 3.4, 4.5 e 8. A mesma grandeza, K_p , pode ser directamente determinada a partir do declive das rectas da Figura 8-113. Esta representa o quadrado da espessura em função de $P_t^{(1-s)}$, pelo que o declive das rectas é dado pelo produto

$$A.K_p.(t_0+t) \quad (8.24).$$

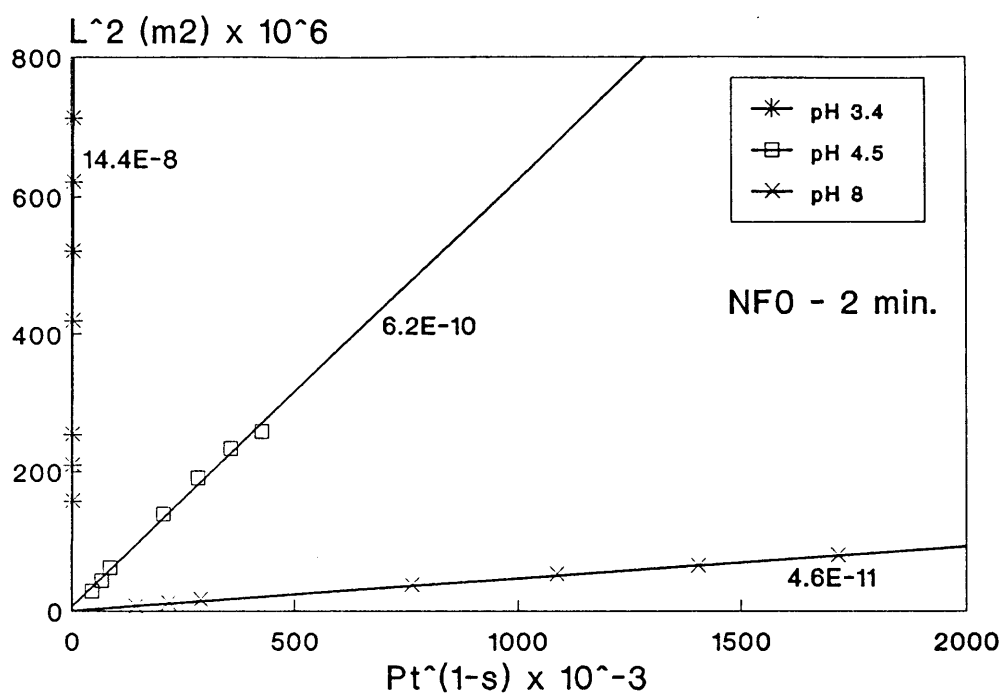


Figura 8-113. NFO. Representação de L^2 vs. $P_t^{(1-s)}$ para os valores de pH indicados.

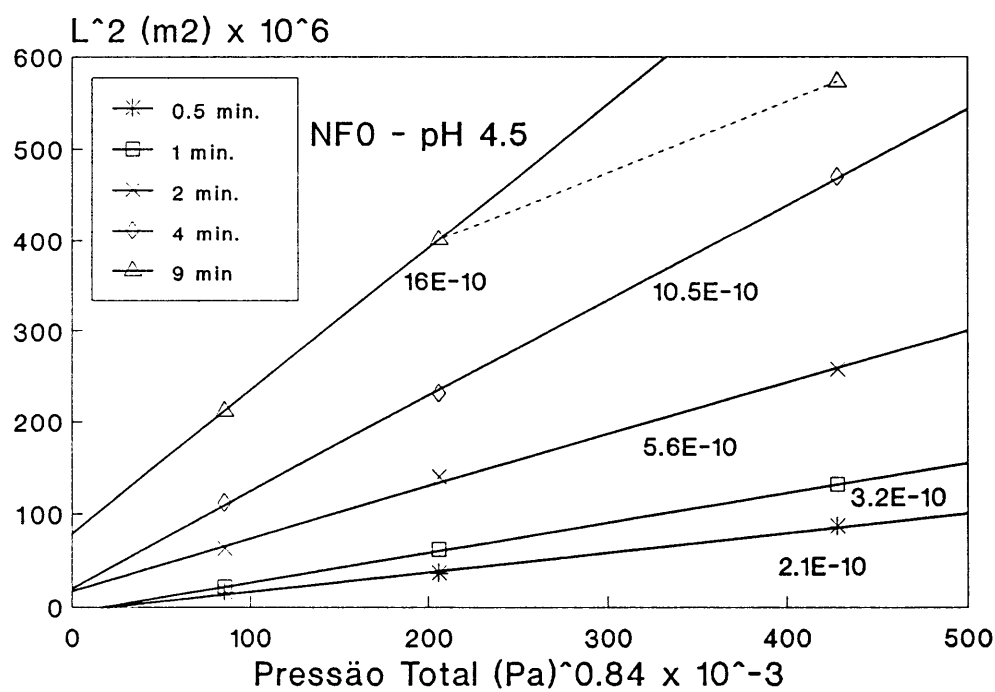


Figura 8-114. NFO. Representação de L^2 vs. $P_t^{0.84}$ para os tempos de enchimento indicados.

O cálculo deu, pela mesma ordem, 1.5×10^{-11} , 6.3×10^{-14} , e $4.7 \times 10^{-15} \text{ m}^2$. Os valores, caculados por este método, são praticamente coincidentes, como era de esperar, uma vez que resultam dos mesmos dados experimentais. No entanto, diferem consideravelmente dos apresentados na Tabela 8-16. A diferença é de cerca de duas ordens de grandeza a pH 4.5 e 8, e aumenta para cerca de cinco ordens de grandeza a pH 3.4, e pode ser entendida tendo em consideração que são os poros mais finos que mais contribuem para a área total de poros, S_v , que serviu de base para o cálculo dos valores constantes da Tabela 8-16, passando-se precisamente o contrário no caso da permeabilidade. O líquido tende a escoar-se através dos poros mais largos, que oferecem menor resistência à sua passagem. O alargamento progressivo dos poros com a redução do pH, bem patente na Figura 8-103, resulta, assim, num aumento da permeabilidade muito superior ao estimado a partir da área dos poros. De facto, para o caso de um empacotamento de esferas de diâmetro uniforme, d , a equação de *Kozeny - Carman* para a permeabilidade pode ser expressa por³⁷⁴

$$K_p = \epsilon^3 / [C(1-\epsilon)^2] \times (d/6)^2 \quad (8.25)$$

que demonstra que esta grandeza cresce proporcionalmente com o quadrado do diâmetro médio dos poros. Estas mesmas considerações e o facto de o diâmetro médio dos poros do molde de gesso ser cerca de uma ordem de grandeza superior ao diâmetro médio dos poros do bolo obtido a pH 3.4, permitem concluir que a permeabilidade do molde é incomparavelmente muito superior à dos corpos conformados, justificando a assução feita de um molde com resistência nula.

Pelas razões acima apontadas, esperar-se-ia que das representações de L^2 vs. $P_t^{(1-s)}$ (Figuras 8-114 e 8-115) ou de L^2 vs. t (Figuras 8-116 e 8-117) resultassem rectas passando pela origem das coordenadas. Da observação dessas Figuras pode concluir-se que isso só se verifica a pH 8 para tempos de conformação reduzidos, e que a pressão parece ter pouca importância no valor da ordenada na origem. As rectas apresentam elevados coeficientes de correlação. Os únicos desvios notórios, indicados nas figuras a ponteados, verificam-se a pH 4.5 para os tempos de conformação mais longos e valores de pressão mais elevados, e são devidos à saturação dos moldes e, portanto à sua incapacidade para continuarem a absorver o líquido da suspensão. Quando o molde atinge o estado de saturação a pressão do fluido nos seus capilares iguala a pressão aplicada e a força motriz resultante é zero, pelo que o processo de deposição pára³⁷⁴.

O aparecimento da ordenada na origem e o seu aumento com a duração do processo podem resultar de uma diminuição progressiva do declive das rectas devida à influência do tempo inicial, t_0 . Com efeito, partindo da equação (8.21), e fazendo

$$B = A.K_p.P_t^{1-s} \quad (8.26)$$

pode escrever-se

$$L^2 = B(t_0+t) = Bt_0 + Bt \quad (8.27)$$

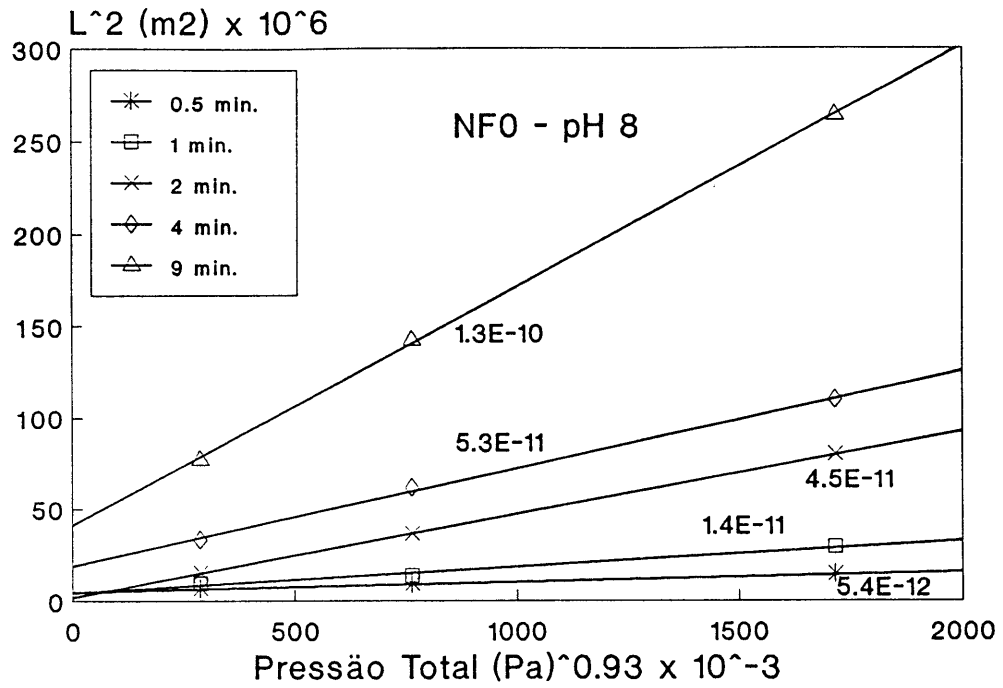


Figura 8-115. NFO. Representação de L^2 vs. $P_t^{0.93}$ para os tempos de enchimento indicados.

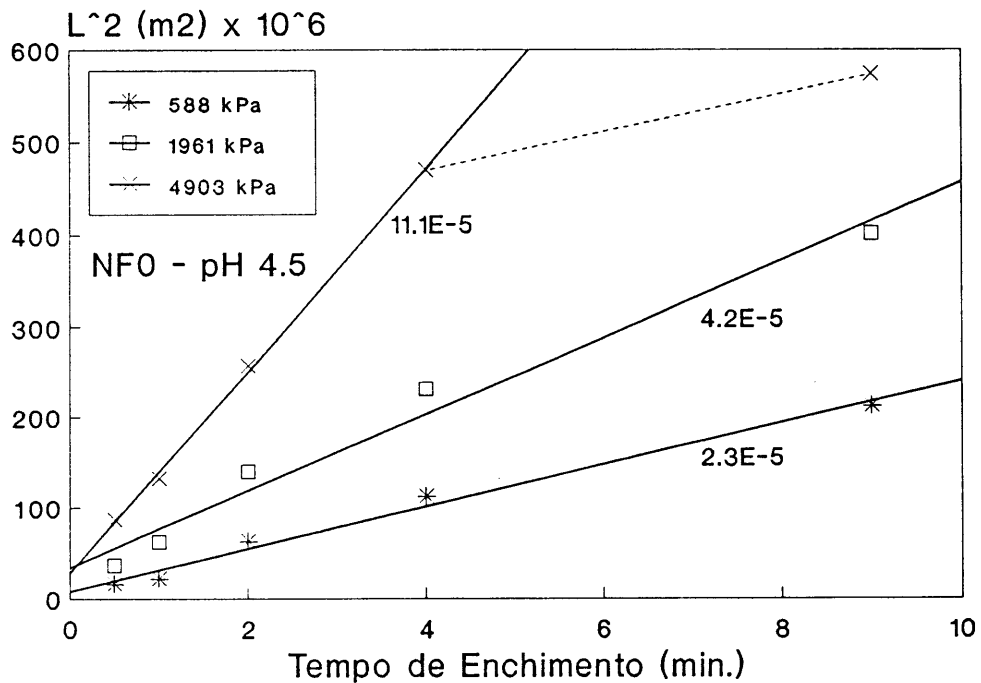


Figura 8-116. NFO. Representação de L^2 vs. tempo de enchimento para os níveis de pressão aplicada indicados.

donde

$$L^2/t = B(t_0/t + 1) \quad (8.28)$$

A equação (8.28) prevê um decréscimo do declive com a duração do tempo de processamento. A Figura 8-118 representa aquela função para $t_0 = 0.1$ min. e valores de $P_t^{(1-s)}$ de 1 MPa, 5 MPa, e 10 MPa, bem como a sua variação acumulada ao longo do tempo, e demonstra que, de facto, o tempo inicial contribui para o decréscimo do declive e, portanto, para a evolução que se verifica nos valores de ordenada na origem. O parâmetro B foi calculado a partir das equações (5.7) e (8.22) assumindo, para a os parâmetros nelas envolvidos os valores seguintes: $C = 5$, $S_p = 9000 \text{ m}^2/\text{Kg}$, $\phi_p = 0.52$, $\phi = 0.3424$ (62.5% em peso), e $\eta = 10^{-3} \text{ Pa.s}$.

Tal como no caso da Figura 8-113, a permeabilidade da parede formada pode ser calculada a partir dos declives das Figuras 8-114 a 8-117. Os resultados estão resumidos na Tabela 8-17.

A análise destes valores permite retirar as seguintes conclusões:

1. a pressão aplicada tem pouca influência no valor da permeabilidade, como os resultados das Figuras 8-101 e 8-104 deixavam prever, esboçando-se apenas uma tendência para o decréscimo com o aumento da pressão;

2. a pH 8 a permeabilidade mantém-se praticamente indiferente às variações do tempo de conformação, o que está de acordo com os resultados apresentados nas Figuras 8-101 e 8-110, e com os de outros autores já referidos^{260,261,264,383};

3. a pH 4.5 a tendência para o decréscimo desta grandeza com a duração do processo é notória, o que é consistente com o aumento de densidade verificado na Figura 8-107, e o estreitamento dos poros, bem patente na Figura 8-109.

Tabela 8-17. Evolução dos valores de permeabilidade com o tempo e com a pressão de conformação.

Variável experimental		Permeabilidade (m ²) x 10 ¹⁵	
		pH 4.5	pH 8
Tempo de Conformação (min.)	0.5	90	2.3
	1	67	3.0
	2	60	4.8
	4	56	2.8
	9	38	3.1
Pressão Aplicada (kPa)	588	58	5.9
	1961	44	4.5
	4903	56	3.6

As variações de densidade e de permeabilidade com o tempo resultam numa redução progressiva da velocidade de formação de parede superior ao previsto pelas equações (8.21 e (8.22) e também contribuem para o decréscimo do declive das rectas representadas nas Figuras 8-114 a 8-117, e para o aparecimento e aumento da ordenada na origem.

Procurando analisar separadamente este efeito, considerou-se que o aumento de densidade com o tempo obedecia a uma lei parabólica, como sugerido pelos resultados das Figuras 8-107 e 8-108. Nestas condições a fracção de sólidos da parede pode representar-se por

$$\phi_p = \phi_{p0} + \Delta\phi(t) \quad (8.29).$$

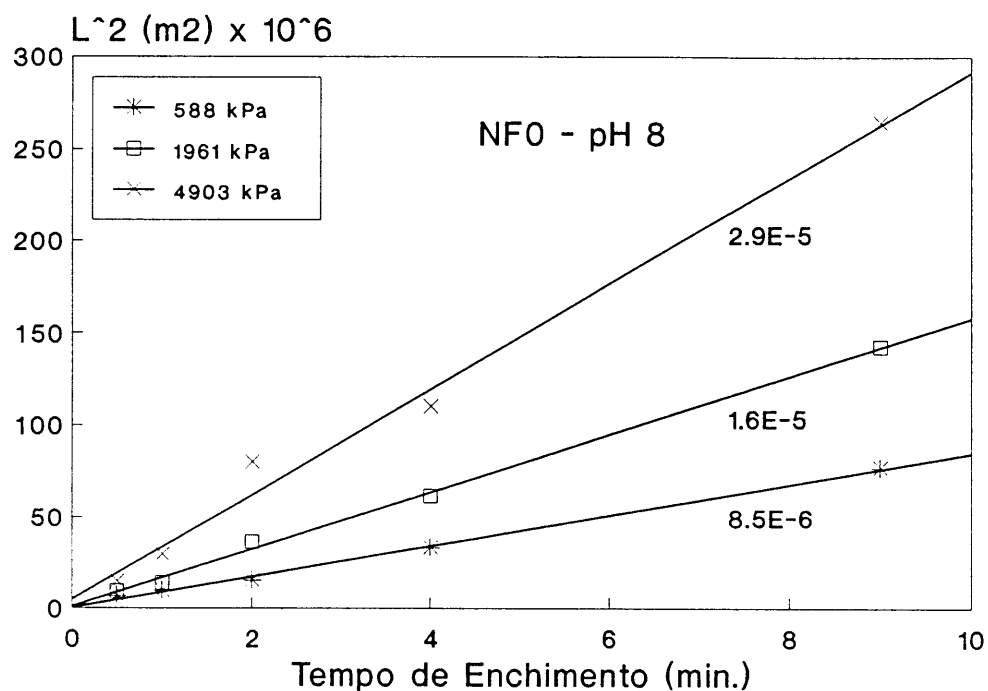


Figura 8-117. NFO. Representação de L^2 vs. tempo de enchimento para os níveis de pressão aplicada indicados.

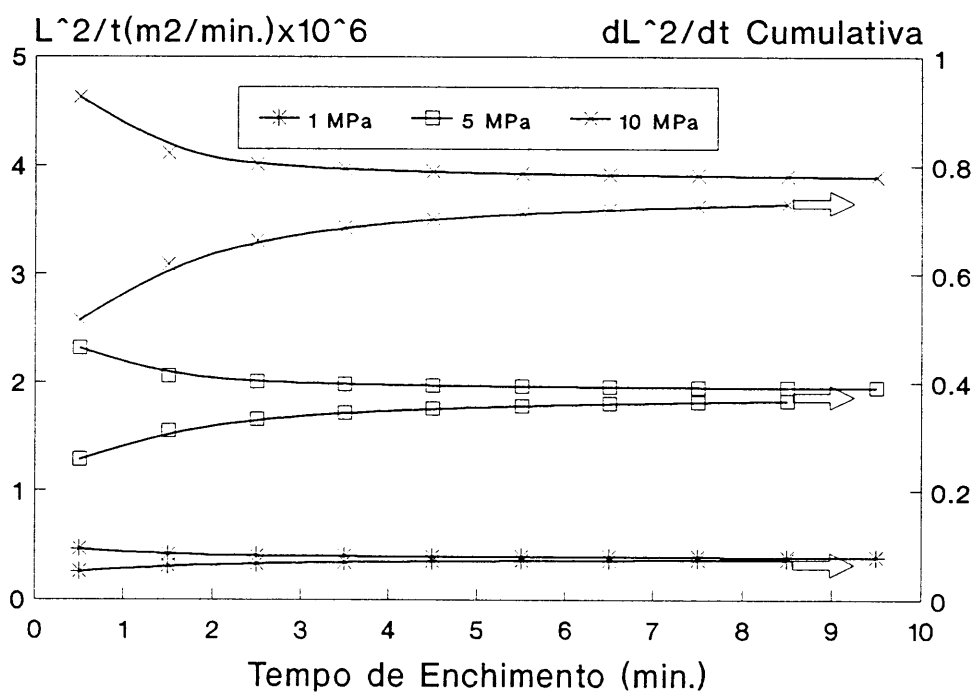


Figura 8-118. NFO. Variação do declive com o tempo de enchimento devida à influência do tempo inicial.

A função $\Delta\phi(t)$ foi determinada a partir das variações médias dos dados de densidade obtidos a pH 4.5 tendo resultado

$$\Delta\phi(t) = - 0.00142 + 0.0058\sqrt{t} \quad (8.30).$$

A constante foi desprezada por ser de valor reduzido e não depender do tempo, e o resultado final expresso por

$$\Delta\phi(t) = 0.0058\sqrt{t} \quad (8.31).$$

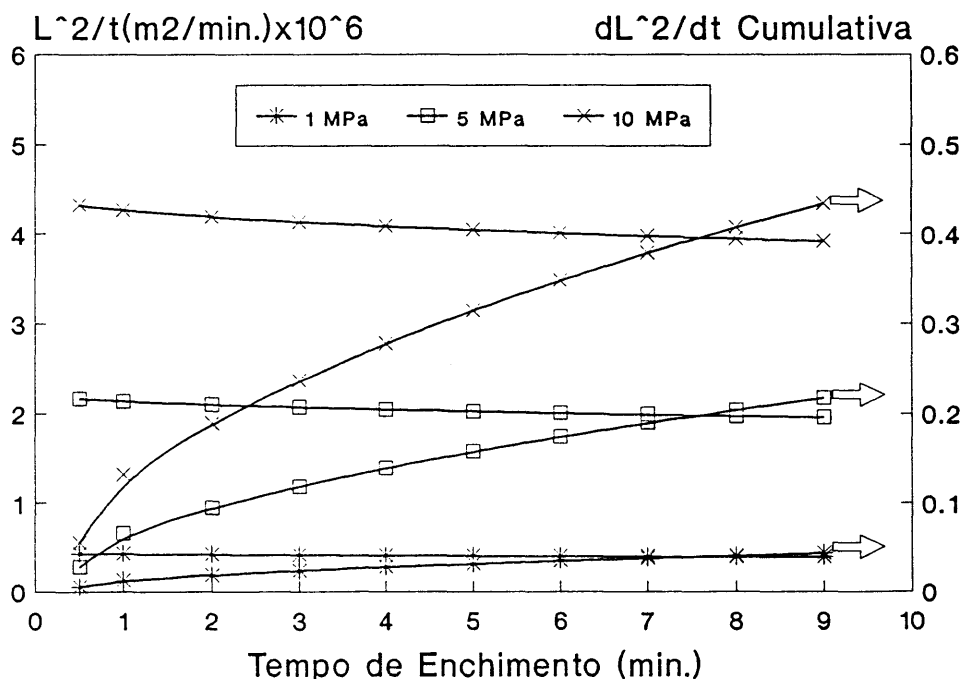


Figura 8-119. NF0. Variação do declive com o tempo de enchimento devida à variação da permeabilidade da parede.

Por uma questão de uniformidade de critérios os valores dos parâmetros usados no cálculo desta função foram os mesmos utilizados no cálculo da função (8.28), com exceção do tempo inicial que foi considerado nulo ($t_0 = 0$). Da substituição da equação (8.31) nas equações (8.22) e (8.26) resultaram os dados representados na Figura 9-119, os quais também apontam para um decréscimo do declive das rectas das Figuras 8-114 a 8-117 e, conseqüentemente, para o seu afastamento da origem das coordenadas.

8.3.3.2. Misturas binárias

8.3.3.2.1. Ensaio preliminares

Os primeiros experimentos de enchimento sob pressão com misturas binárias NF0/1200P foram realizados a um valor de pressão aplicada de 588 kPa. As variáveis estudadas foram a concentração de desfloculante, o tempo de enchimento e as proporções de finos e grossos na mistura. Com isto pretendia-se testar se os efeitos destas variáveis, observados na ausência de pressão aplicada, e a sua gama de valores que conduziam à maximização da densidade em verde, se mantinham sob o efeito da pressão.

A Figura 8-120 mostra a evolução da densidade com o teor de Targon 1128, que variou entre 0% e 1% relativamente ao peso de sólidos. Tal como no enchimento à pressão atmosférica, a densidade aumenta com a percentagem de desfloculante até atingir um valor máximo, diminuindo depois, por efeito de sobre-desfloculação.

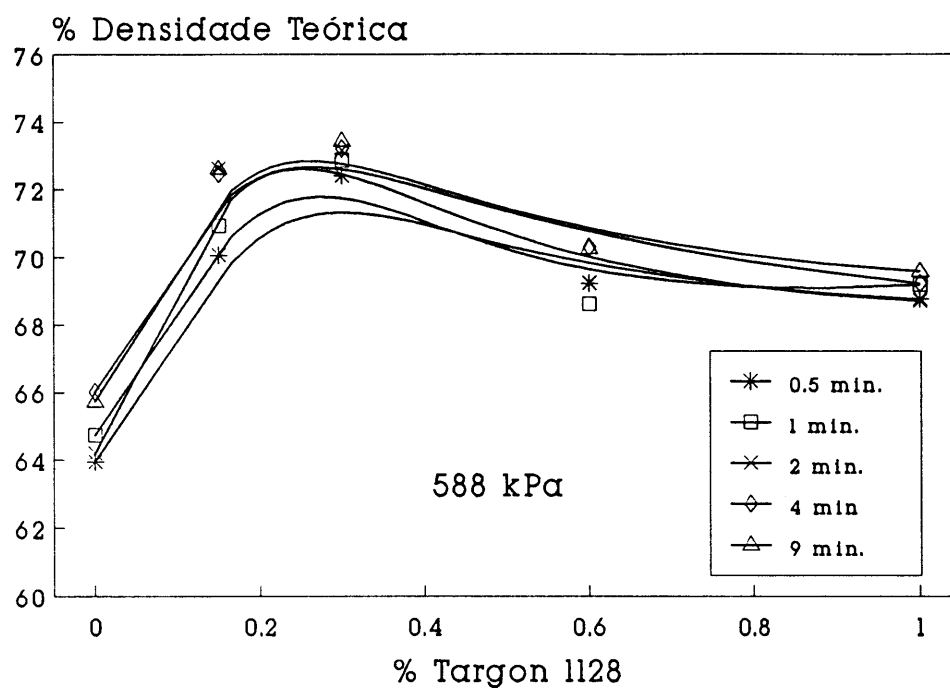


Figura 8-120. NF0/1200P = 45/55. Efeito do tempo de enchimento e da % Targon 1128 na % DT.

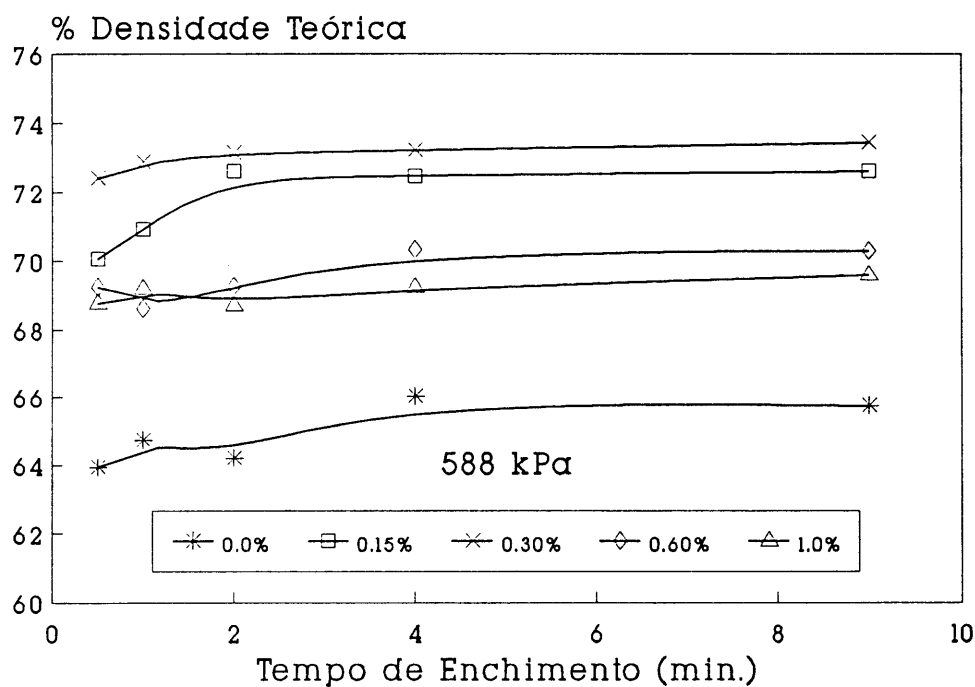


Figura 8-121. NF0/1200P = 45/55. Efeito do tempo de enchimento e da % Targon 1128 na % DT.

Verificam-se, no entanto, algumas diferenças na posição e no valor desses máximos que merecem ser realçadas:

1. o máximo ocorre a 0.3% de Targon 1128, enquanto na ausência de pressão aplicada se verificava no intervalo 0.1 a 0.15%;

2. o valor desse máximo é cerca de 2% inferior ao obtido sem o efeito da pressão aplicada.

A primeira diferença sugere que a acção estérea exercida pelas cadeias do polielectrólito foi reduzida, pelo efeito da pressão. Os laços e caudas, que antes se estendiam para a solução, são agora comprimidos e aproximados da superfície das partículas, pelo que a componente estérea da repulsão diminui. A adsorção na superfície de uma maior quantidade de polielectrólito pode compensar aquela diminuição e tornar o sistema mais estável nestas condições, como parece ser o caso.

Os menores valores de densidade obtidos no enchimento sob pressão, justificam-se pela maior velocidade de formação de parede e, por consequência, pelo menor tempo que as partículas dispoem para se rearranjarem de uma forma espontânea, de modo a poderem formar empacotamentos densos. Estes resultados estão de acordo com as observações de *Lange e Miller*²⁶⁴ para o caso de suspensões desfloculadas, e com os de *Philipse et al*³⁶⁵ relativos à velocidade de filtração. Esta diferença já fora prevista aquando da discussão do efeito da concentração de sólidos (secção 8.3.2.1.5.), e deverá ocorrer, particularmente, com distribuições granulométricas que permitam obter graus de empacotamento elevados. Nestas condições o número de contactos por partícula é maior do que em sistemas menos compactos. A estrutura formada é, por isso, mais estável em relação à pressão aplicada, e o grau de rearranjo forçado, se existir, não compensa o decréscimo de densidade devido à perda de mobilidade das partículas em fase de deposição. A previsível diferença de estabilidade dimensional em relação à pressão aplicada entre os sistemas monomodais e as misturas binárias, pode ter sido a responsável pelos valores de densidade idênticos, ou mesmo ligeiramente superiores, obtidos

no enchimento sob pressão com suspensões do NF0. Isso explica também os aumentos de densidade de cerâmicos tradicionais obtidos de suspensões desfloculadas³⁷⁹.

Os mesmos resultados apresentados na Figura 8-121 mostram, de forma mais explícita, o efeito do tempo de conformação na densidade relativa para cada uma das proporções de Targon 1128. Tal como nos sistemas monomodais, a densidade aumenta à medida que o tempo decorre e o processo se vai tornando cada vez mais lento, reforçando os argumentos anteriores.

A variação da espessura da parede formada com o grau de desfloculação está representada na Figura 8-122. Pode observar-se que o valor mínimo corresponde ao grau de desfloculação máximo. Quantidades de desfloculante maiores ou menores originam a deposição de bolos menos compactos e mais permeáveis que permitem aumentos do fluxo de líquido que passa para o molde, por unidade de tempo. As distribuições de tamanho dos poros, representadas na Figura 8-123, confirmam estas diferenças de permeabilidade. Os poros mais largos verificam-se na ausência de desfloculante. Estes sofrem um estreitamento com o aumento do grau de desfloculação até ao seu valor máximo, e de novo um alargamento com adições posteriores de Targon 1128. Embora os diâmetros médios dos poros para 0.6% e 1% de desfloculante sejam praticamente idênticos, a porosidade total, avaliada pela área delimitada pela curva de distribuição de poros e pelo valor de densidade em verde, é superior no caso das suspensões com 1% de desfloculante, justificando os resultados obtidos.

As Figuras 8-124 e 8-125 mostram que a evolução da espessura da parede com o tempo de conformação obedece a uma lei parabólica. A permeabilidade dos corpos obtidos, calculada a partir dos declives das rectas da Figura 8-125, deu os valores resumidos na Tabela 8-18.

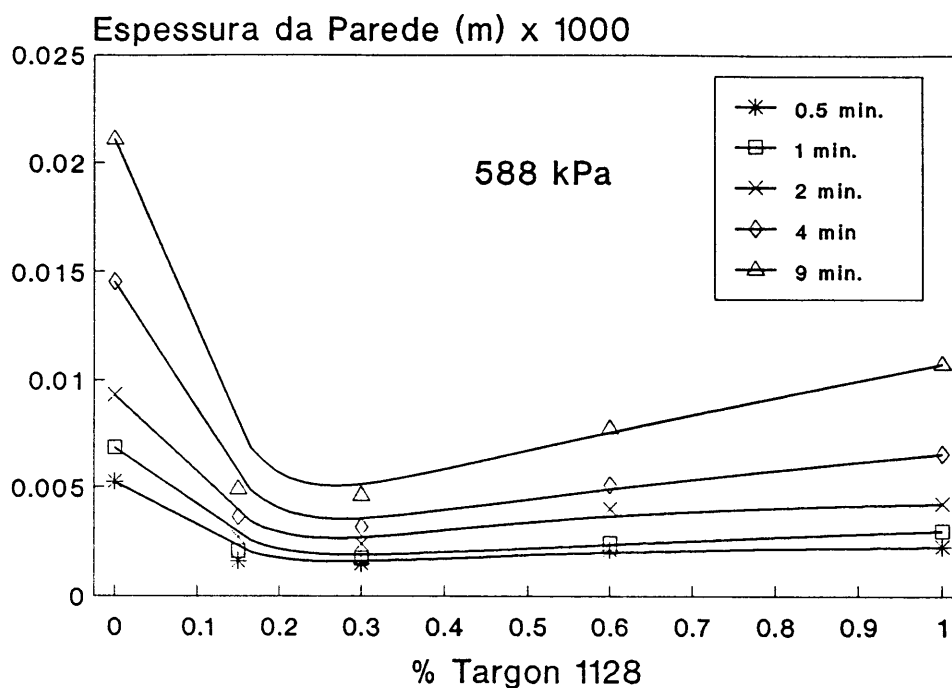


Figura 8-122. NF0/1200P = 45/55. Efeito do tempo de ench. e da % Targon 1128 na espessura da parede formada.

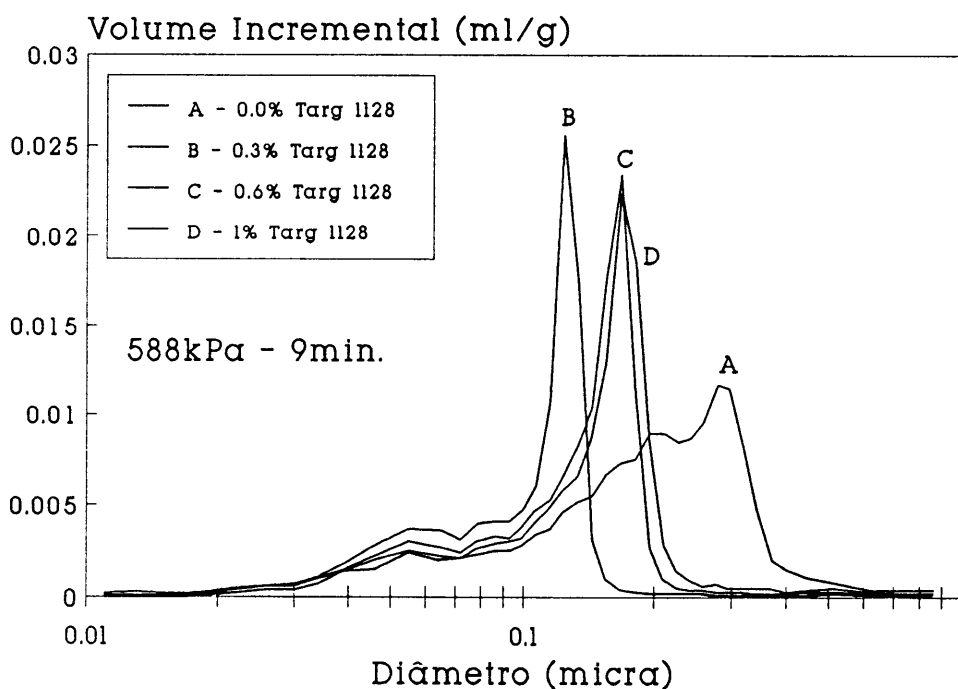


Figura 8-123. NF0/1200P = 45/55. Efeito da % Targon 1128 na distribuição de diâmetros de poro.

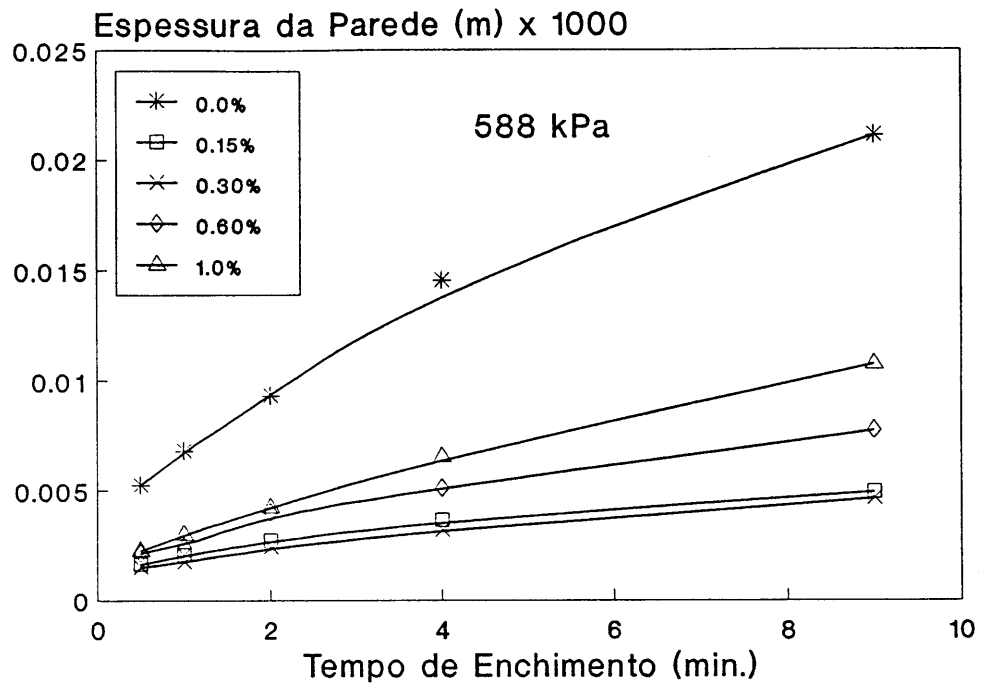


Figura 8-124. NF0/1200P = 45/55. Efeito do tempo de ench. e da % Targon 1128 na espessura da parede formada.

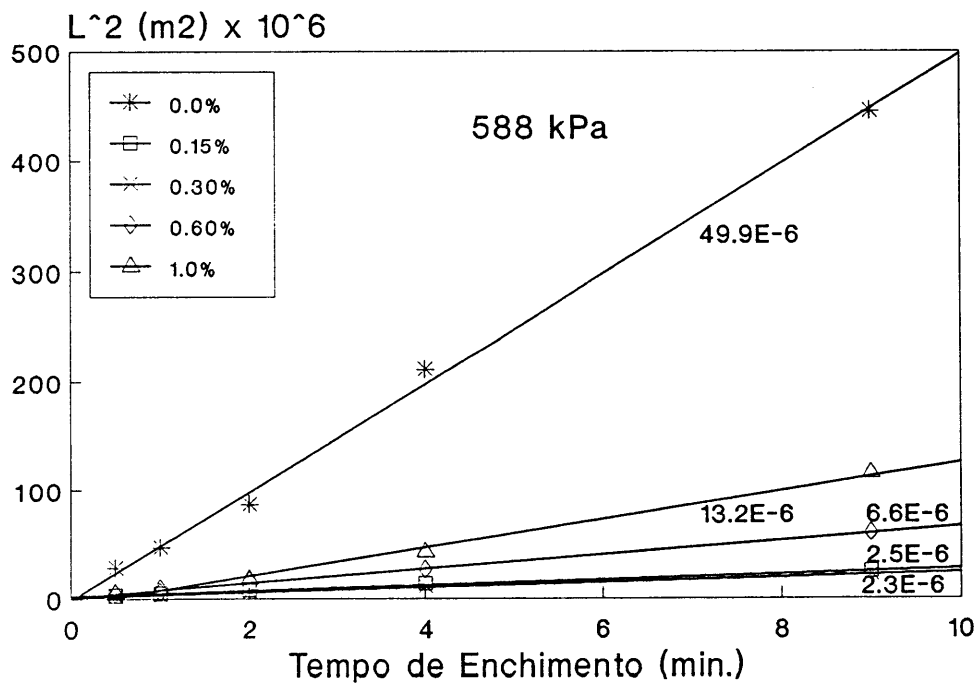


Figura 8-125. NF0/1200P = 45/55. Representação de L^2 vs. tempo de enchimento para as % Targon 1128 indicadas.

Tabela 8-18. Efeito do grau de desfloculação na permeabilidade

Targon 1128 (%)	0.0	0.15	0.3	0.6	1.0
Permeabilidade (m ²)x10 ¹⁵	18	2.5	2.3	2.8	5.6

Estes resultados confirmam as variações acima previstas, e estão de acordo as observações experimentais de numerosos investigadores referidos anteriormente (secção 5.1.3.).

O efeito da proporção de finos na mistura na densidade e na espessura da parede formada, ao fim de 2 minutos e na presença de 1% de Targon 1128, encontra-se representado na Figura 8-126. Esta Figura mostra que o efeito da distribuição granulométrica não é alterado pela aplicação de pressão exterior. O máximo de densidade relativa continua a verificar-se para o proporção NF0/1200P = 45/55. A influência da maior taxa de deposição e da sobre-desfloculação são visíveis no menor grau de empacotamento obtido. A estreita correlação entre os valores das duas características representadas merece ser, de novo realçada. O mesmo poderá afirmar-se quanto à relação entre as propriedades dos corpos em verde e a viscosidade aparente das suspensões, representada na Figura 8-127. A viscosidade e espessura mínimas correspondem ao grau de empacotamento máximo. Este efeito da distribuição granulométrica na viscosidade, discutido na secção 4.2., está de acordo com os resultados experimentais de autores ali referidos^{172,178-180,183,184,186,189}.

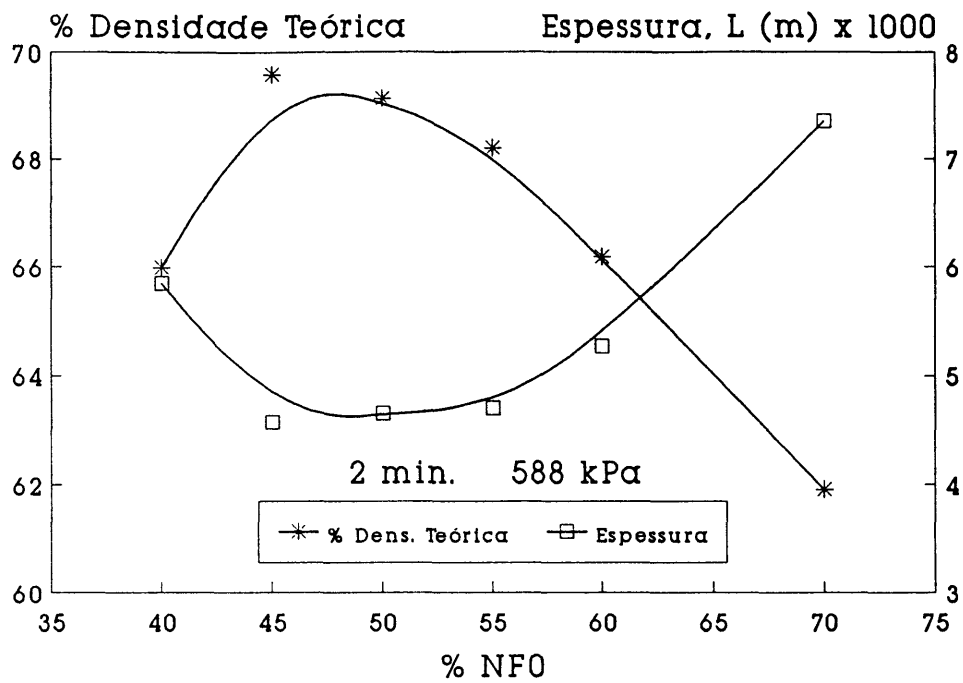


Figura 8-126. NFO/1200P. Efeito da fracção de NFO na % DT e na espessura da parede formada.

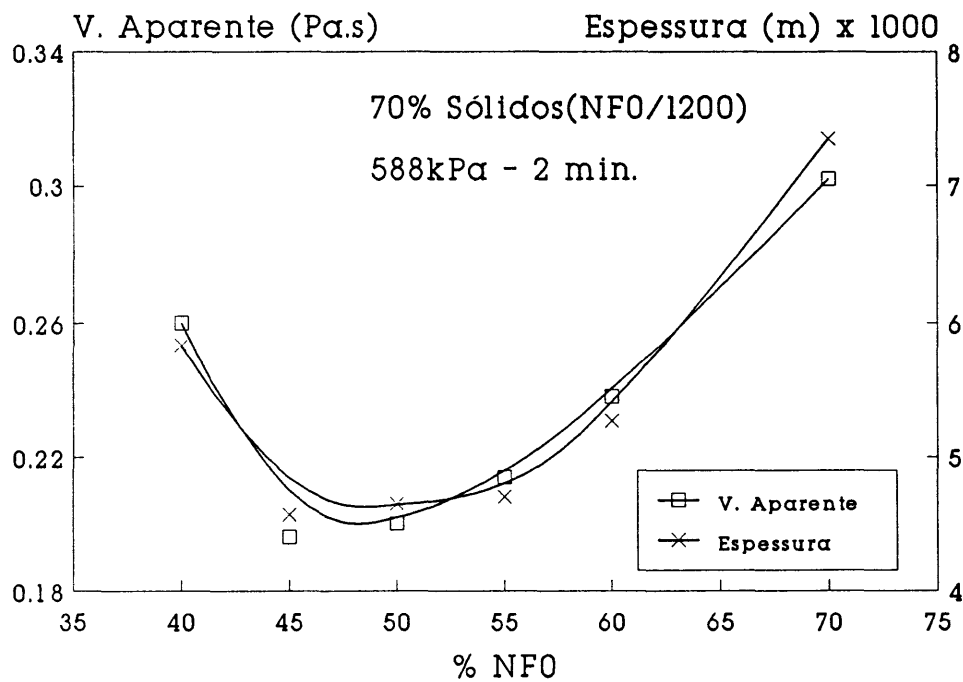


Figura 8-127. NFO/1200P. Efeito da fracção de NFO na η_{ap} e na espessura da parede formada.

8.3.3.2.2. Efeitos da pressão e do tempo de conformação

Com base nos resultados anteriores decidiu-se estudar mais pormenorizadamente o efeito da adição de Targon 1128 no intervalo de concentrações de 0.0% a 0.3%, bem como os efeitos do tempo de conformação e da pressão aplicada.

A Figura 8-128 mostra os resultados de percentagem de densidade teórica obtidos, ao fim de dois minutos, a partir de suspensões com diversos graus de desfloculação, em função da pressão aplicada. Verifica-se que o grau de empacotamento atingido depende, essencialmente, do grau de desfloculação das suspensões, e é praticamente independente do valor de pressão aplicada. Na ausência de pressão, o mesmo molde de gesso Roco 40, encapsulado em aço inoxidável, era mergulhado num copo contendo a suspensão. Algumas bolhas de ar sobrenadantes eram fixadas à superfície do molde, as quais, não podendo escapar-se, podem ter contribuído para os valores de densidade mais baixos obtidos nestas condições. Note-se que estes são sempre inferiores aos dos corpos preparados em moldes tradicionais a partir das mesmas suspensões. A independência da densidade dos sistemas binários, relativamente à pressão aplicada, parece ser ainda maior do que a verificada nos sistemas monomodais. Apenas a 0.0% e a 0.03% de desfloculante se notam ligeiros aumentos de densidade com a pressão devido à menor estabilidade das suas estruturas menos compactas em relação a uma força exterior³⁷⁸, e à sua maior compressibilidade²⁶⁴ relativamente aos sistemas mais estáveis. Verificou-se que, na ausência de desfloculante, o coeficiente de compressibilidade das misturas binárias era baixo, ($s = 0.12$) e o seu valor diminuía para 0.03 pela adição de 0.05% de Targon 1128. Assim, no tratamento dos resultados obtidos com as misturas binárias os bolos foram considerados como sendo incompressíveis.

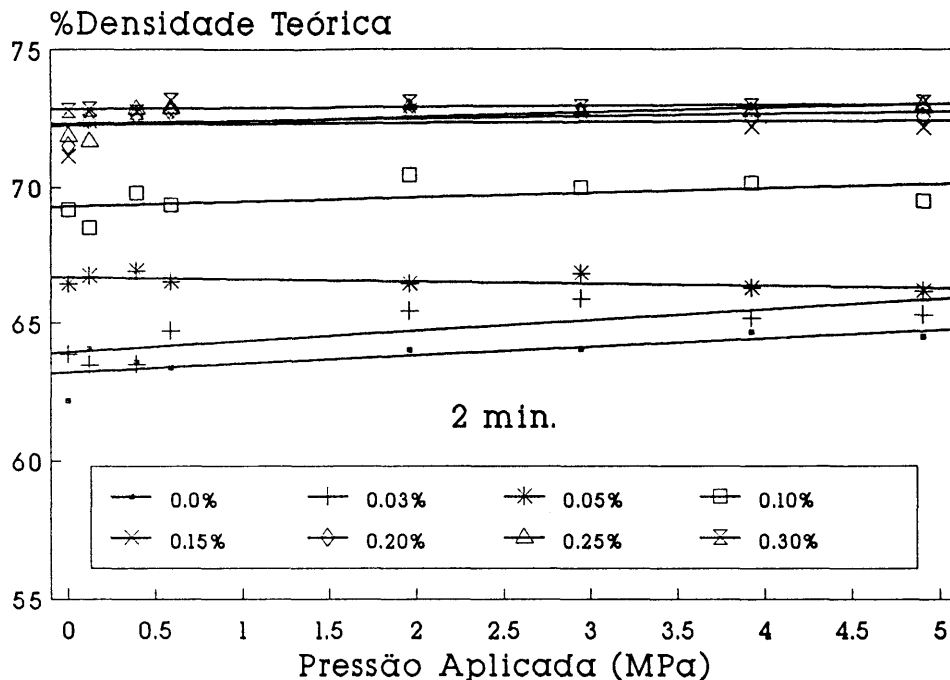


Figura 8-128. NF0/1200P = 45/55. Efeito da pressão aplicada e da % Targon 1128 na % DT.

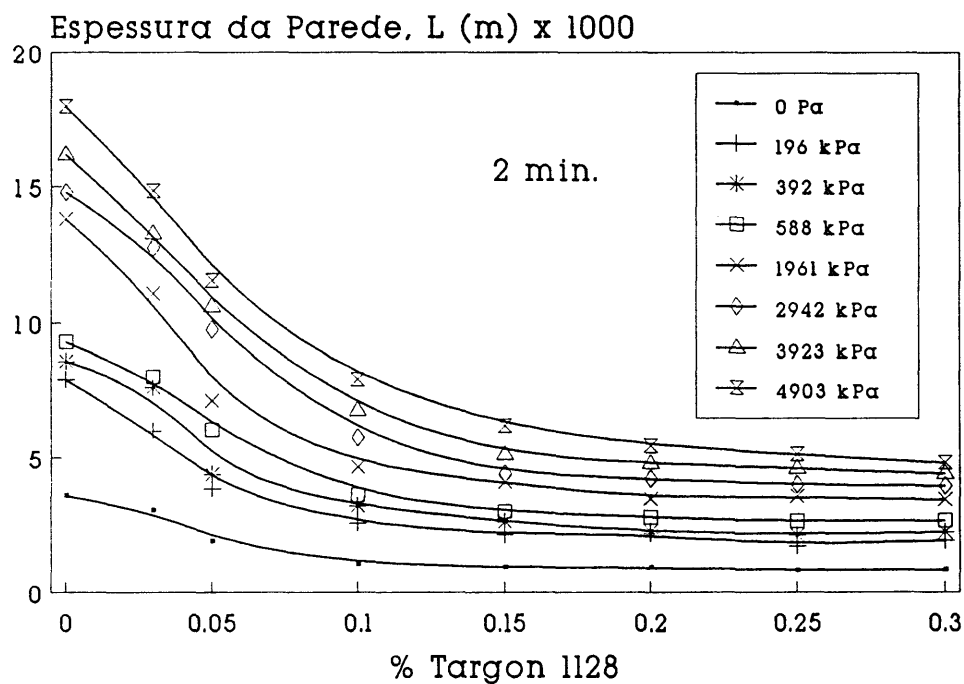


Figura 8-129. NF0/1200P = 45/55. Efeito da pressão aplicada e da % Targon 1128 na espessura da parede formada.

Os resultados obtidos estão de acordo com observações experimentais de estudos anteriores de filtração sob pressão^{260-261,264} e de compressibilidade dos bolos^{261,264}, referidos anteriormente, e salientam uma vez mais o papel determinante das forças interpartículas no grau de empacotamento.

Os dados de espessura da parede formada nas condições acima referidas encontram-se representados na Figura 8-129 e mostram a sua acentuada dependência de ambas as variáveis do processo: a pressão aplicada, e grau de estabilização. O tipo de evolução é idêntico ao observado nos sistemas monomodais, e a sua interpretação já foi feita na secção anterior. No entanto, os valores de espessura obtidos são sempre menores do que no caso anterior, como era de esperar em corpos mais compactos e menos permeáveis²⁹.

O efeito do tempo de consolidação nas propriedades dos corpos em verde obtidos de suspensões com 0.15% e 0.3% de Targon 1128, está representado nas Figuras 8-130 a 8-133.

As Figuras 8-130 e 8-131 mostram que, à semelhança do que foi observado nos sistemas monomodais, a densidade relativa aumenta à medida que o tempo decorre e que as maiores variações ocorrem para os tempos mais curtos, seguindo-se, depois, uma tendência para atingir valores constantes, mais acentuada do que no caso dos sistemas monomodais, a qual pode ser devida ao maior grau de empacotamento e à menor permeabilidade dos bolos obtidos a partir das misturas binárias. A evolução da espessura, representada nas Figuras 8-132 e 8-133, é típica de um processo controlado por difusão através de uma parede em constante crescimento. O efeito do tempo inicial é sugerido pelo andamento das curvas, as quais parecem não ter início na origem das coordenadas.

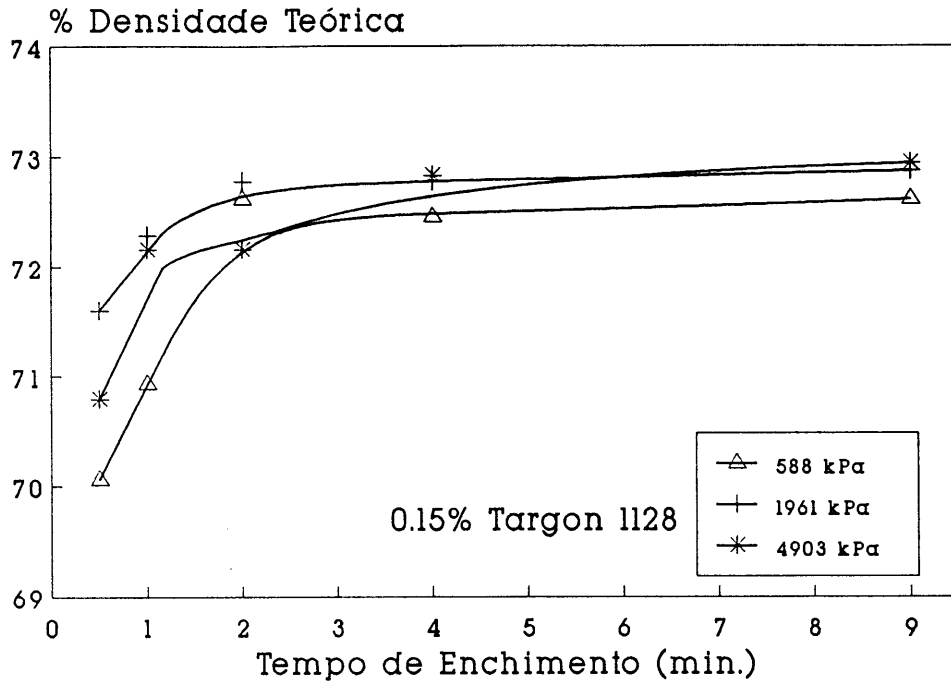


Figura 8-130. NF0/1200P = 45/55. Efeito do tempo de enchimento e da pressão aplicada na % DT.

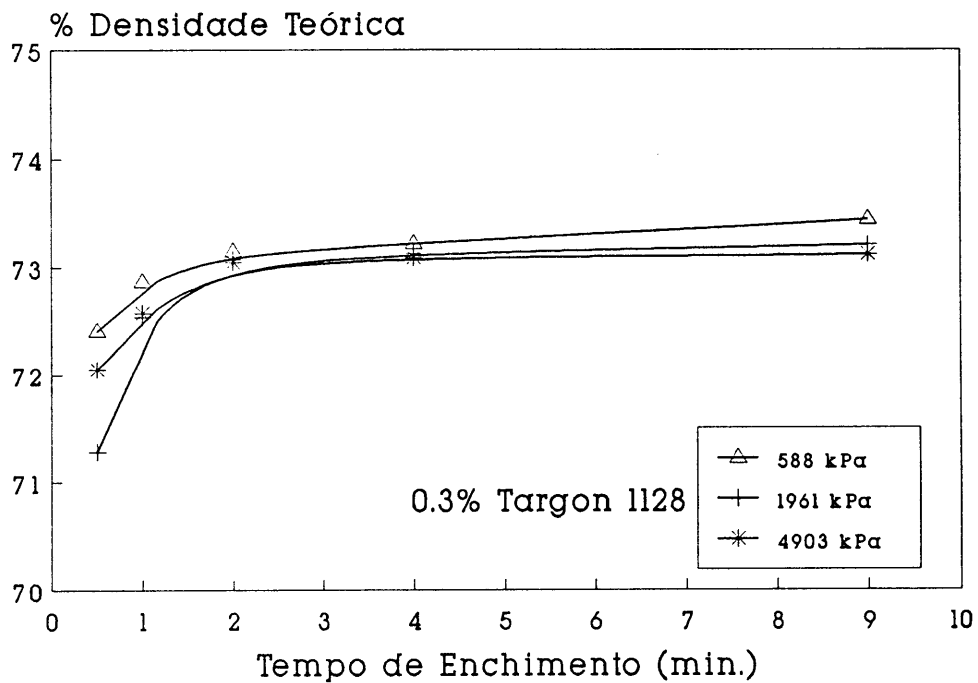


Figura 8-131. NF0/1200P = 45/55. Efeito do tempo de enchimento e da pressão aplicada na % DT.

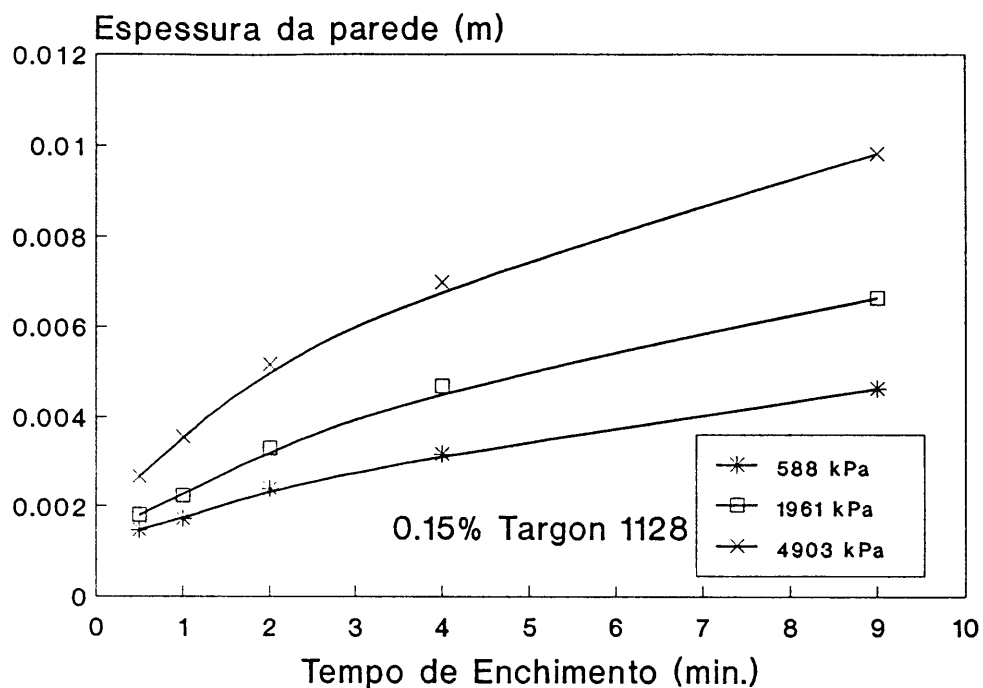


Figura 8-132. NF0/1200P = 45/55. Efeito do tempo de ench. e da pressão aplicada na espessura da parede formada.

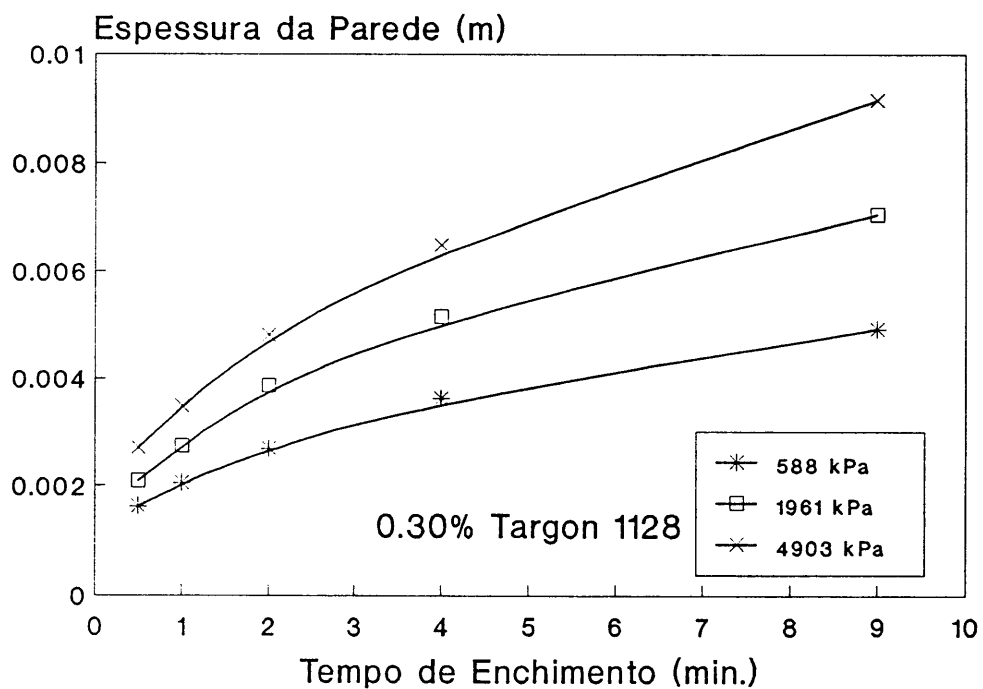


Figura 8-133. NF0/1200P = 45/55. Efeito do tempo de ench. e da pressão aplicada na espessura da parede formada.

A representação do quadrado da espessura em função do tempo de enchimento, nas Figuras 8-134 e 8-135, deu rectas de mínimos quadrados com elevado coeficiente de correlação. No entanto, a tendência para uma diminuição do declive com o decorrer do processo parece esboçar-se a partir dos pontos experimentais. De acordo com a discussão feita para o caso dos sistemas monomodais, essa tendência resulta da conjugação de dois efeitos:

1. do tempo inicial, durante o qual a depressão capilar dos moldes de gesso e o aumento contínuo da pressão aplicada até ao nível requerido para o ensaio promovem a deposição de algum material; e,

2. da variação da permeabilidade da parede com o tempo.

As consequências do decréscimo do declive das rectas devido aos efeitos referidos traduziram-se no aparecimento, e aumento com o tempo decorrido, da ordenada na origem. Conforme foi então discutido, estes efeitos deveriam se mais visíveis nas representações do quadrado da espessura em função da pressão total, uma vez que todos os pontos experimentais de uma mesma recta são obtidos ao fim de um dado tempo fixo. As Figuras 8-136 e 8-137 confirmam mais uma vez essas previsões. Verifica-se também que, para todos os tempos ensaiados, o valor da ordenada na origem tende a ser maior a 0.3% de Targon 1128, o que é consistente com o maior grau de compactação obtido nestas condições e com um maior decréscimo da permeabilidade com o tempo.

A Tabela 8-19 mostra os dados de permeabilidade calculados a partir dos declives das rectas das Figuras 8-136 e 8-137. Pode verificar-se que a 0.3% de Targon 1128 os valores são menores do que a 0.15%. Confirma-se, também, a tendência decrescente desta grandeza a ambas as concentrações de desfloculante. Para tempos curtos essa tendência é menos evidente, devido ao efeito do tempo inicial. De facto, para esses tempos, os valores de espessura resultam mais sobre-avaliados do que para tempos mais longos, nos quais o mesmo efeito se dilui.

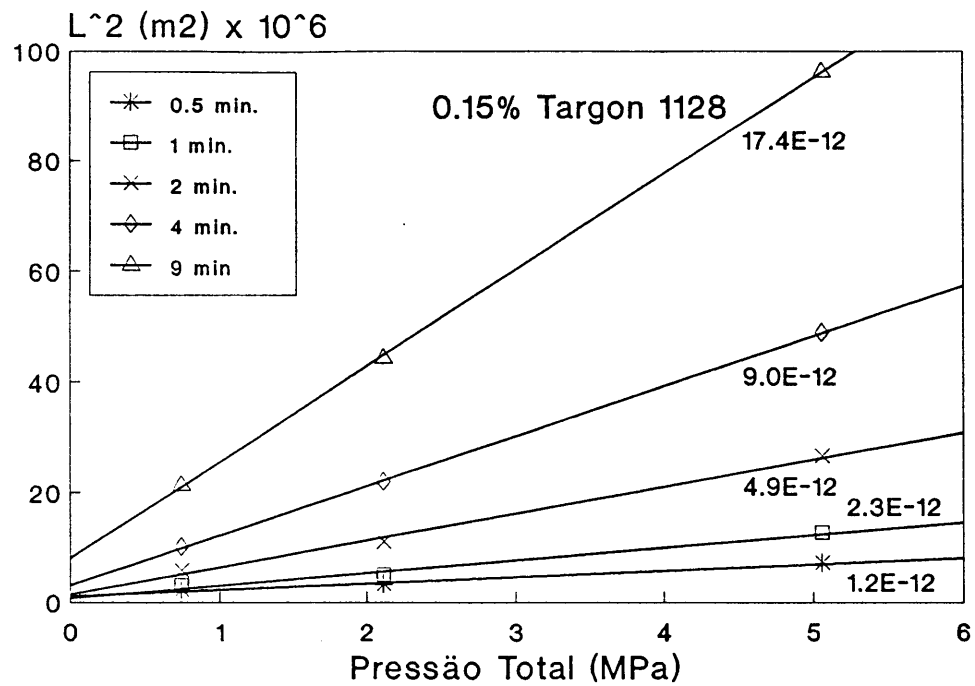


Figura 8-134. NF0/1200P = 45/55. Representação de L^2 vs. t para os níveis de pressão aplicada indicados.

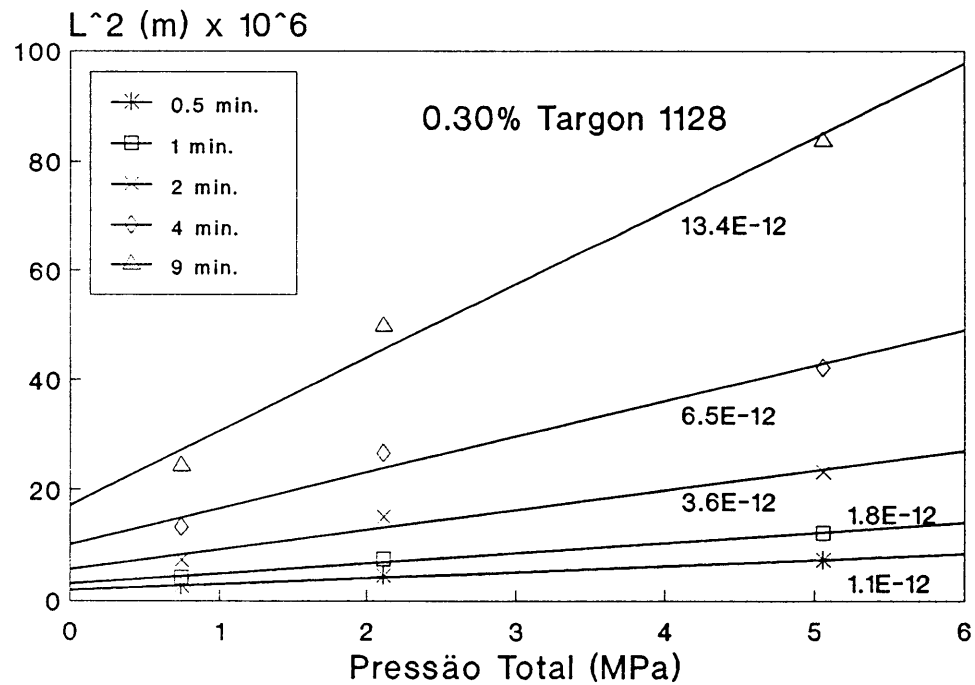


Figura 8-135. NF0/1200P = 45/55. Representação de L^2 vs. t para os níveis de pressão aplicada indicados.

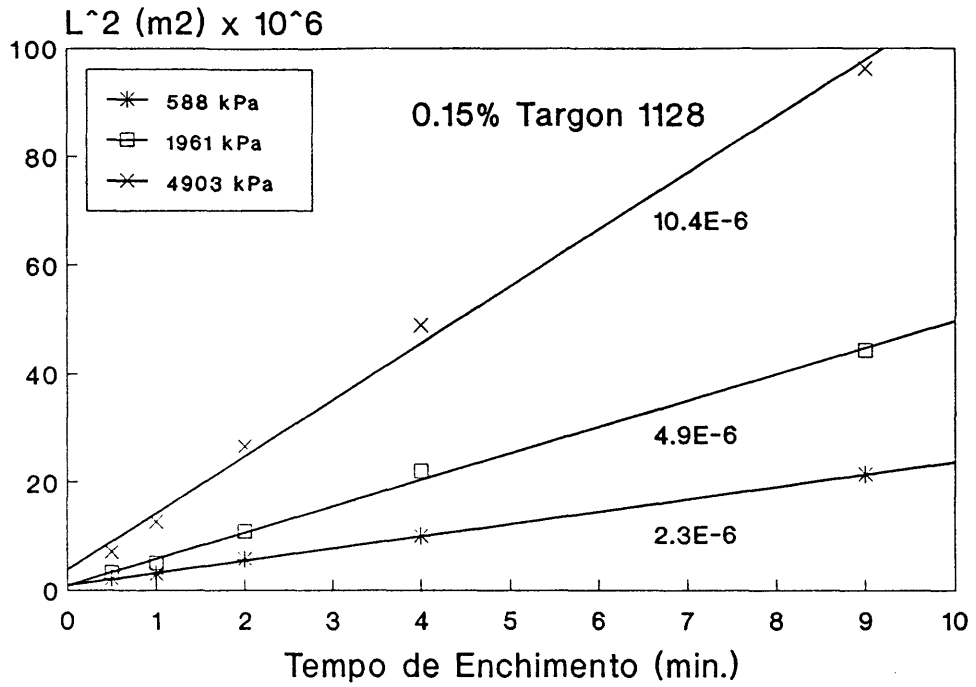


Figura 8-136. NF0/1200P = 45/55. Representação de L^2 vs. P_t para os tempos de enchimento indicados.

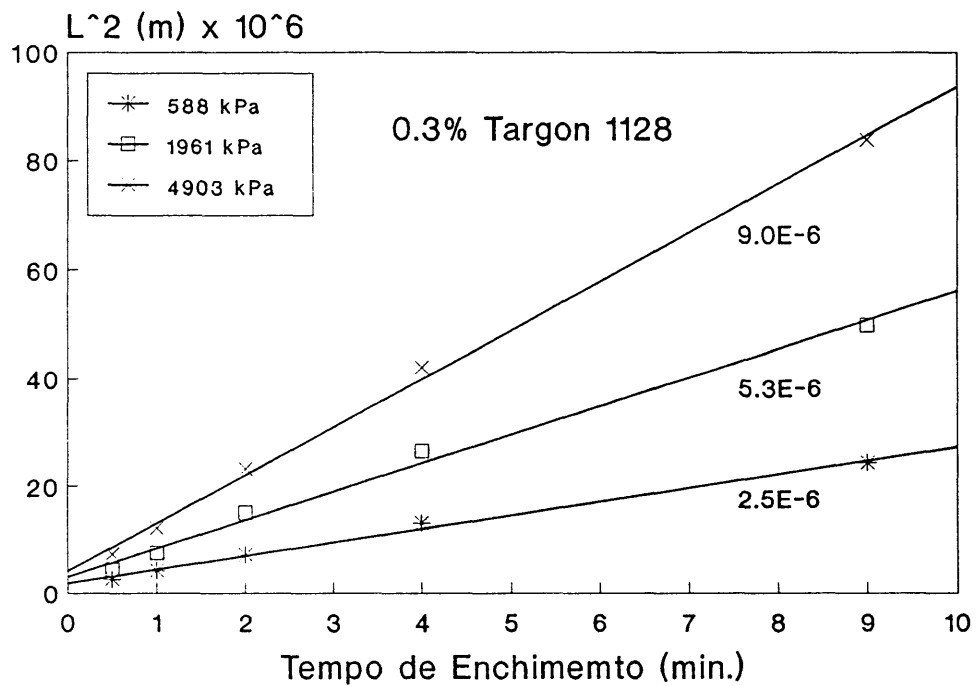


Figura 8-137. NF0/1200P = 45/55. Representação de L^2 vs. P_t para os tempos de enchimento indicados.

A importância relativa do tempo inicial no decréscimo do declive das rectas, sendo maior para os tempos de conformação mais reduzidos faz com que os valores de permeabilidade calculados com base nesses declives resultem sub-avaliados.

Tabela 8-19. Efeito do grau de desfloculação e do tempo de enchimento na permeabilidade

Targon 1128 (%)	Tempo Ench. (min.)	Permeabilidade (m ²) x 10 ¹⁶
0.15	0.5	8.4
	1	8.3
	2	9.0
	4	8.1
	9	7.1
0.30	0.5	7.5
	1	6.4
	2	6.5
	4	5.9
	9	5.4

8.3.3.2.3. Efeito do tempo de envelhecimento

O efeito do tempo de envelhecimento das suspensões nas características dos corpos em verde foi estudado na ausência, e na presença de desfloculante, em proporções que correspondiam a graus de estabilização intermédio e elevado. Os resultados foram representados nas Figuras 8-138 a 8-141. A sua análise permite concluir que:

1. a densidade relativa aumenta sempre com o tempo de envelhecimento e com o grau de desfloculação, enquanto a espessura da parede formada apresenta uma evolução inversa;
2. as maiores variações ocorrem nos primeiros dias de envelhecimento;
3. as diferenças entre os valores de densidade relativa obtidos a partir das diferentes suspensões vão-se esbatendo com o aumento do tempo de envelhecimento.

Estes resultados mostram que o envelhecimento tem um profundo efeito no aumento do grau de estabilização das suspensões, o que está de acordo com a evolução observada nas curvas de distribuição de tamanhos de floco representadas nas Figuras 8-35 a 8-39, e nos valores dos parâmetros reológicos representados nas Figuras 8-40 e 8-41. Estas observações reforçam os argumentos apresentados nas secções 8.2.2.1. e 8.2.3.1.1. para a interpretação daqueles resultados e mais uma vez mostram a sua concordância com outros referidos na literatura^{169,351-354}.

A variação da espessura da parede com o tempo de envelhecimento depende do teor de desfloculante usado. Os resultados foram representados na Figura 8-140. Na presença de desfloculante, observa-se um decréscimo mais acentuado nos primeiros dias seguido de um outro progressivamente mais lento, enquanto na sua ausência o decréscimo é contínuo e ao fim de 30 dias ainda não mostra tendências nítidas de abrandamento.

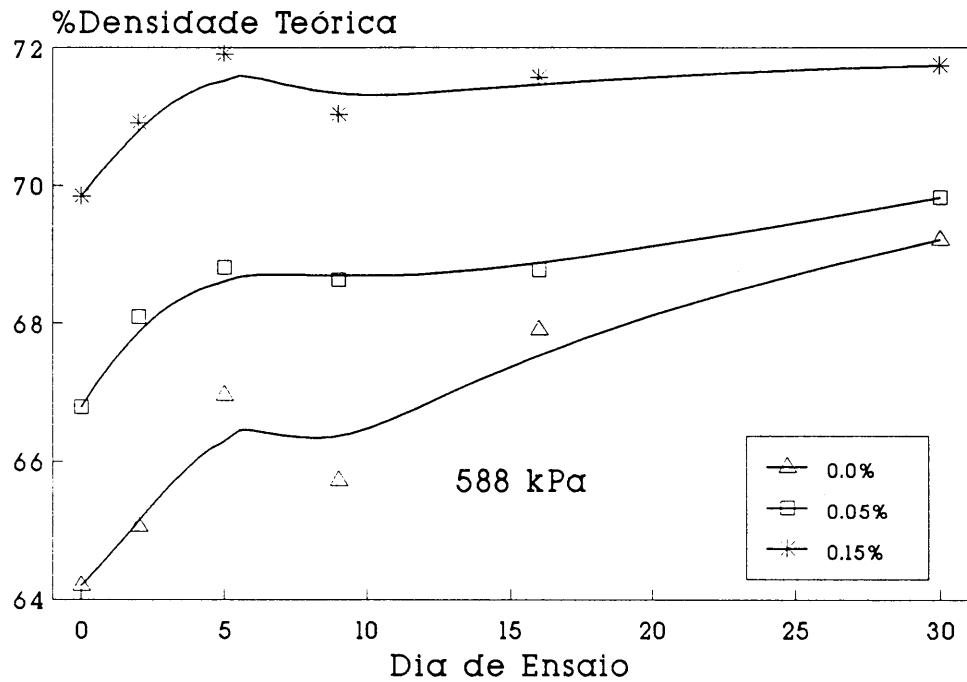


Figura 8-138. NF0/1200P = 45/55. Efeito do tempo de envelhecimento e da % Targon 1128 na % DT.

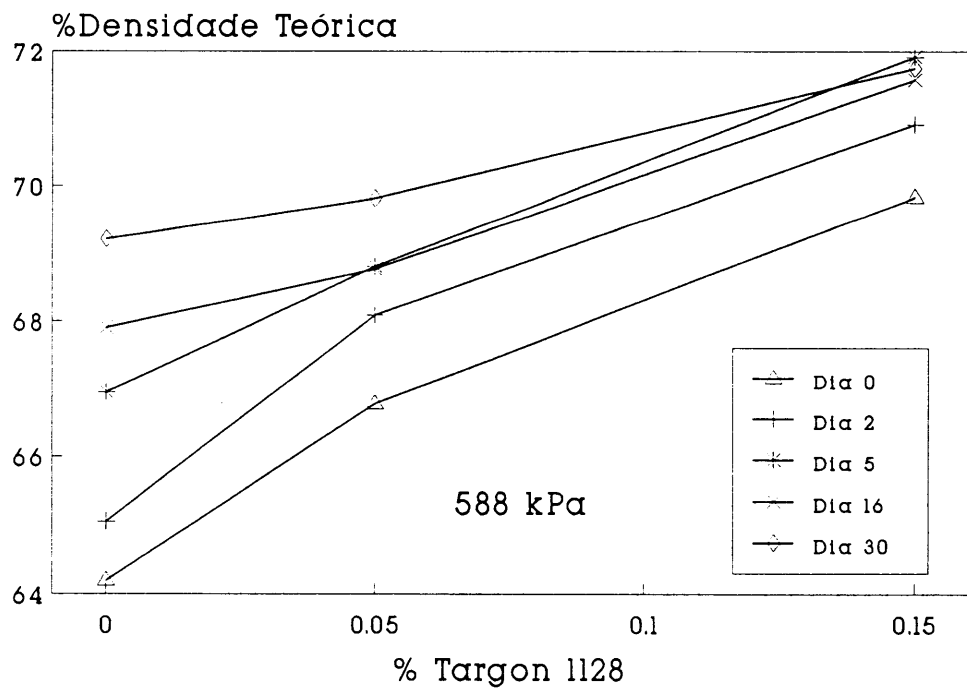


Figura 8-139. NF0/1200P = 45/55. Efeito do tempo de envelhecimento e da % Targon 1128 na % DT.

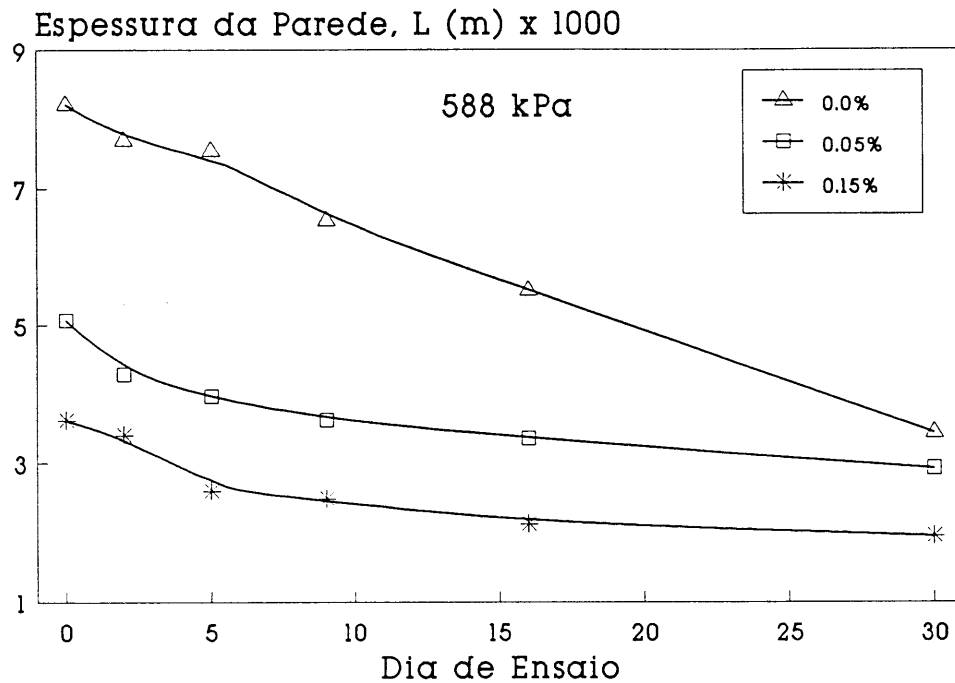


Figura 8-140. NF0/1200P = 45/55. Efeito do tempo de envelh. e da % Targon 1128 na espessura da parede formada.

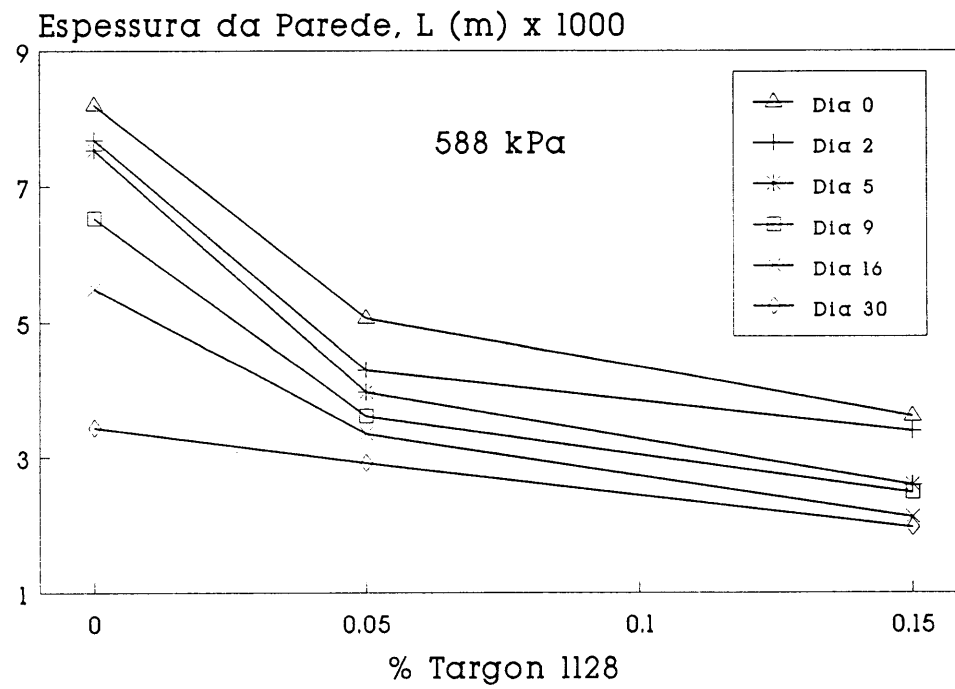


Figura 8-141. NF0/1200P = 45/55. Efeito do tempo de envelh. e da % Targon 1128 na espessura da parede formada.

A Figura 8-140 sugere que as diferentes suspensões poderiam dar origem a espessuras de parede idênticas se o tempo de envelhecimento fosse suficientemente longo, o que confirma a tendência anteriormente referida das superfícies de sílica, em contacto com a água, para evoluírem para uma situação de maior equilíbrio termodinâmico.

O aumento do grau de hidratação da superfície das partículas de carboneto de silício com o tempo de envelhecimento torna as suas suspensões cineticamente mais estáveis em relação à agregação. As partículas, cada vez mais individualizadas, podem formar empacotamentos mais densos que, por serem menos permeáveis, resultam em menores velocidades de formação de parede. As Figuras 8-140 e 8-141 mostram a mesma evolução qualitativa e realçam o paralelismo entre o efeito do envelhecimento e o da adição de um desfloculante no aumento do grau de estabilização das suspensões de carboneto de silício.

As Figuras 8-142 e 8-143 mostram as distribuições de tamanho de poros de corpos obtidos de suspensões, respectivamente sem, e com 0.15% de Targon 1128, no dia da sua preparação, e ao fim de 5 e 30 dias de envelhecimento. Como se previa, os poros são mais largos na ausência de desfloculante, mas o estreitamento que experimentam com o decorrer do tempo é muito mais acentuado do que no caso das suspensões desfloculadas, demonstrando a consistência dos resultados.

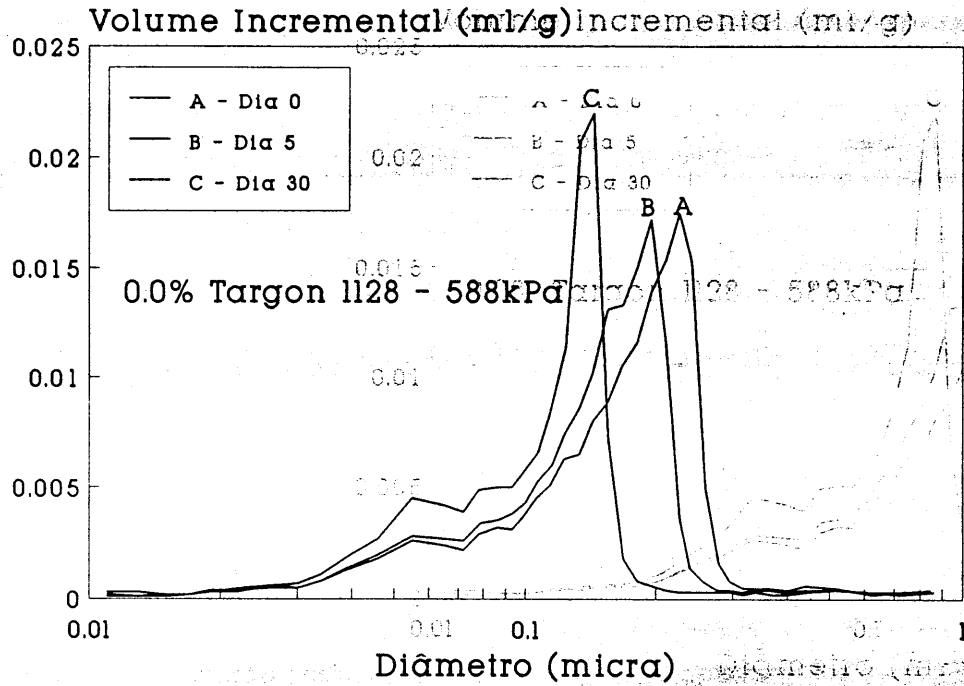


Figura 8-142. NF0/1200P = 45/55. Efeito do tempo de envelh. na distribuição de diâmetros de poro.

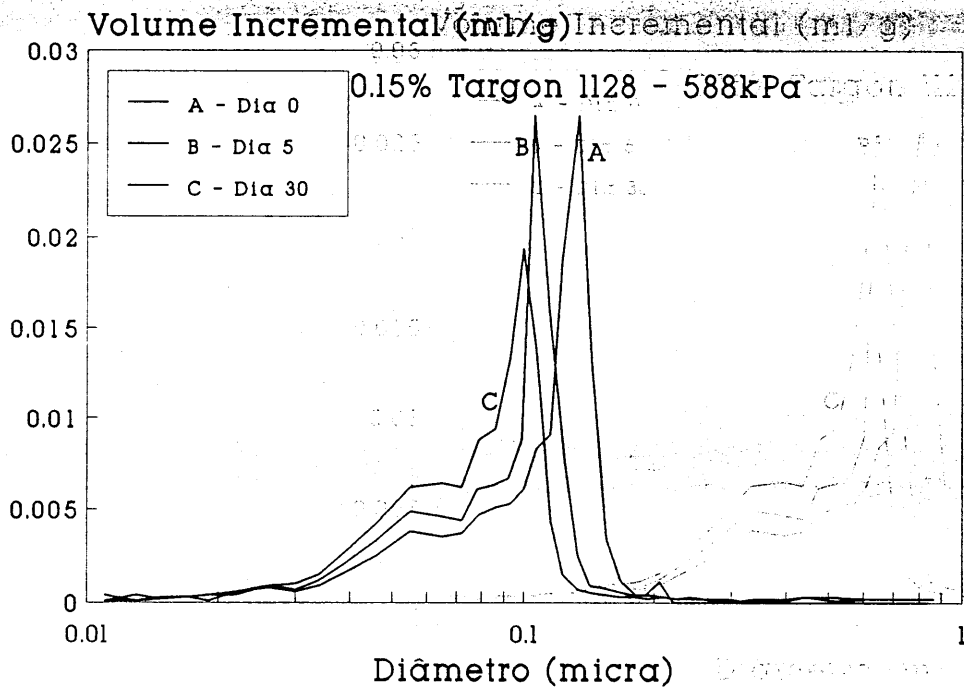


Figura 8-143. NF0/1200P = 45/55. Efeito do tempo de envelh. na distribuição de diâmetros de poro.

Os resultados de enchimento sob pressão permitem retirar as seguintes conclusões:

1. O efeito principal exercido pela pressão aplicada é a aceleração do processo de deposição.

2. O grau de empacotamento é pouco afectado pela aplicação de pressão exterior. O resultado pode ser um aumento ou um decréscimo, dependendo da estabilidade dimensional da estrutura formada em relação à pressão e, portanto, do balanço entre os graus de rearranjo forçado e espontâneo das partículas que podem ocorrer, respectivamente, na presença e na ausência de pressão aplicada.

3. À semelhança do que acontece no enchimento à pressão atmosférica, o grau de empacotamento depende, principalmente, do grau de estabilização das suspensões e da distribuição granulométrica das partículas.

4. O teor de desfloculante requerido para se obter o empacotamento máximo é mais elevado no enchimento sob pressão.

5. O grau de compactação aumenta com o tempo de enchimento e traz-se num decréscimo da permeabilidade da parede. A conjugação deste efeito com o devido ao tempo inicial é o factor responsável pelo aparecimento da ordenada na origem nas representações gráficas do quadrado da espessura em função do tempo e da pressão de consolidação.

6. O tempo de envelhecimento das suspensões provoca variações na cinética do processo e no grau de empacotamento dos corpos idênticas às que resultam de um aumento do grau de estabilização das mesmas suspensões. A extensão daquelas variações diminui com o aumento do grau de estabilização inicial.

8.4. Secagem

Nos experimentos de secagem procurou-se estudar a influência que alguns dos factores mais importantes no controle das propriedades reológicas das suspensões teriam no comportamento na secagem dos corpos conformados por enchimento por barbotina a partir dessas suspensões. Assim, os efeitos do estado de agregação das partículas e da sua modificação por variação do pH ou da adição de um desfloculante, e da granulometria, foram estudados com os pós de carboneto de silício mais finos, NF0 e NF1. O efeito da distribuição granulométrica foi estudado em misturas binárias NF0/1200P e NF1/1200P, em várias proporções, na presença de 0.25% de Targon 886. Noutra série de ensaios usaram-se suspensões desfloculadas de NF0, contendo 0.3% de Targon 886, e estudou-se o efeito da percentagem de adição e da massa molecular relativa dos ligantes usados para aumentar a resistência mecânica dos corpos em verde.

8.4.1. Efeito do grau de estabilização das suspensões e da granulometria dos pós

As curvas de *Bigot* de provetes do carboneto de silício NF0 obtidos de suspensões com diferentes valores de pH, indicados, estão representadas na Figura 8-144. Estas apresentam uma parte que pode considerar-se rectilínea, correspondente ao primeiro estágio da secagem, que termina no ponto crítico de humidade, *PCH*, na qual a percentagem de retracção, %R, experimentada pela amostra é proporcional à variação da percentagem de humidade, %H, seguida de um encurvamento resultante do facto de a retracção não

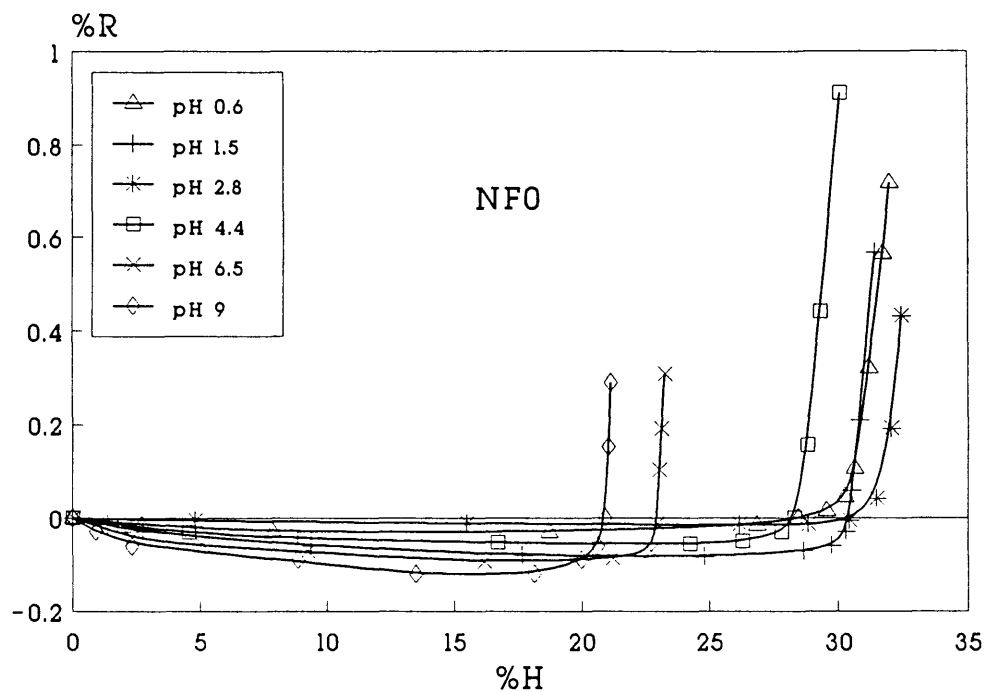


Figura 8-144. Curvas de Bigot do NFO. Efeito do pH no comportamento na secagem.

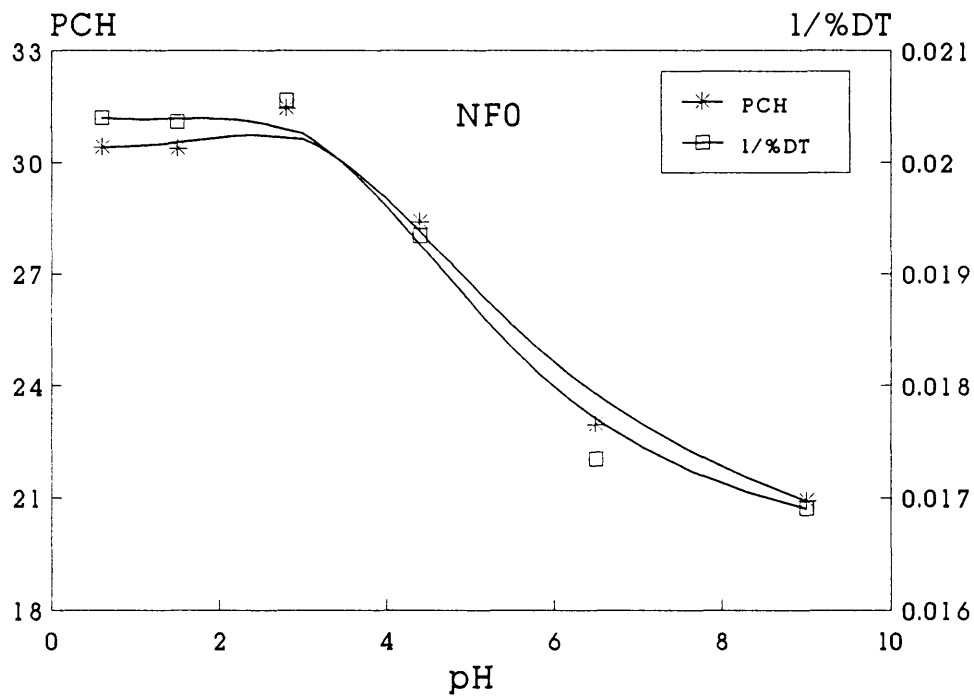


Figura 8-145. NFO. Efeito do pH no PCH e na % DT.

ser mais proporcional à perda de humidade e, por fim, de uma expansão, tanto mais acentuada quanto maior fôr o grau de estabilização da suspensão de partida. Este último fenómeno tem sido observado na secagem de cerâmicos argilosos^{275-276,296} e de geles²⁸⁰, e é devido a um certo relaxamento da estrutura²⁷⁵ que ocorre com o esvaziamento dos poros, e será discutido mais adiante.

Durante o primeiro estágio da secagem a variação de humidade pode ser descrita pela equação

$$\Delta H = PCH + \frac{dH}{dR} \times \Delta R \quad (8.32)$$

em que ΔH e ΔR são as diferenças, respectivamente, da percentagem de humidade e da percentagem de retracção entre dois pontos da parte rectilínea da curva de *Bigot*, e $\frac{dH}{dR}$ é o declive deste mesmo ramo da curva, relativamente ao eixo das retracções.

A Figura 8-144 mostra que o ponto crítico de humidade é máximo à volta do ponto isoeléctrico da superfície das partículas e que diminui à medida que o pH é variado por adição de ácido ou de base. O valor mínimo corresponde ao grau de estabilização máximo avaliado pela mobilidade electroforética das partículas, tamanho e distribuição de tamanhos de floco, e reologia das suspensões, e confirmado pelos resultados de enchimento por barbotina. O declive das rectas definidas pela equação (8.32) mostra uma dependência do pH qualitativamente idêntica à do ponto crítico de humidade. A evolução do ponto crítico de humidade e do declive, $\frac{dH}{dR}$, com o pH pode mais facilmente ser apreciada a partir das Figuras 8-145 e 8-146, respectivamente. Estas Figuras, conjuntamente com a Figura 8-147, mostram ainda a estreita correlação existente entre o valor destes parâmetros, com particular destaque para os do ponto crítico de humidade, e os da percentagem de wnsidade teórica das amostras.

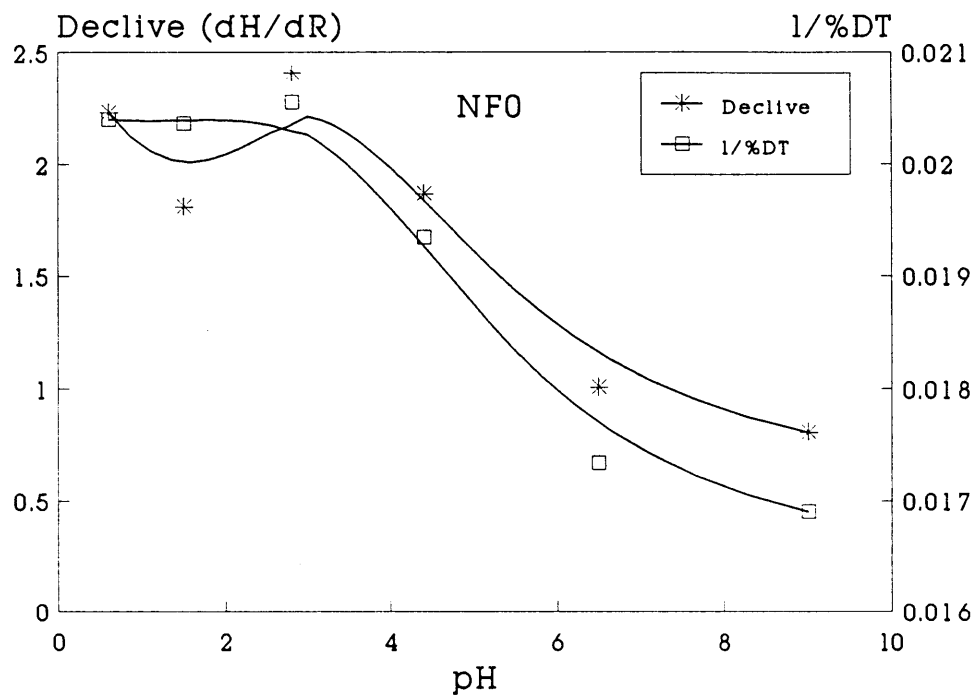


Figura 8-146. NFO. Efeito do pH no declive dH/dR e na % DT.

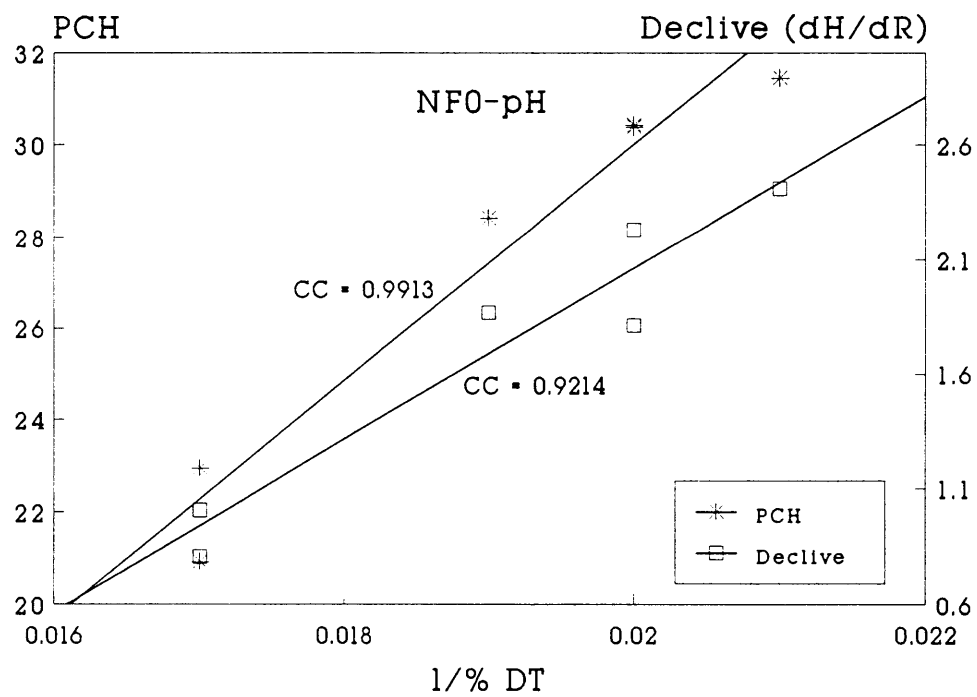


Figura 8-147. NFO. Correlações entre os valores de PCH, dH/dR e % DT.

As Figuras 8-148 e 8-149 mostram as curvas de *Bigot* de provetes de NF1 preparados a partir de suspensões com diferentes valores de pH, indicados. A evolução do ponto crítico de humidade e do declive, dH/dR , é idêntica à observada nos provetes do NF0. Contudo, o valor destes parâmetros é superior no caso do NF1, de maior granulometria, e está de acordo com os resultados de enchimento por barbotina apresentados na secção 8.3.2.1.1. O NF1 dava corpos menos compactos quando as suas suspensões eram estabilizadas electrostaticamente.

As Figuras 8-150 e 8-151 mostram uma vez mais a relação íntima entre os valores da densidade relativa e os do **PCH** e do declive da parte rectilínea do gráfico. A estreita correlação entre o grau de empacotamento e o teor de humidade dos corpos obtidos por enchimento por barbotina já foi várias vezes realçada ao longo da secção 8.3.. O grau de compactação depende da estrutura das partículas em suspensão¹⁹⁵⁻¹⁹⁷, a qual, na opinião de diversos autores^{174,211,229-230,363}, se transmite à parede formada.

Estruturas mais abertas, formadas a partir de flocos mais volumosos e menos densos, deverão resultar em valores de ponto crítico de humidade superiores. As estruturas mais porosas contêm um maior volume de água de preenchimento de poros, e justificam os valores mais elevados de ponto crítico de humidade, verificados nestas condições.

De igual modo, estas estruturas deverão apresentar maiores valores de dH/dR relativamente aos que se registariam com amostras mais compactas. A retracção de corpos durante a secagem é devida à aproximação das unidades cinéticas que os constituem permitida pela migração do líquido que as envolve para a superfície de evaporação, e pela conseqüente redução da espessura desses filmes de líquido que as separam. Para uma dada quantidade de material, o número de unidades cinéticas é muito menor nos sistemas floculados do que nos sistemas dispersos, em que as partículas se encontrem individualizadas. Por isso, à mesma variação de peso, deverá corresponder uma variação de comprimento menor no caso de provetes obtidos de suspensões floculadas, comparada com a dos corpos conformados a partir de suspensões dispersas, como de facto se verifica.

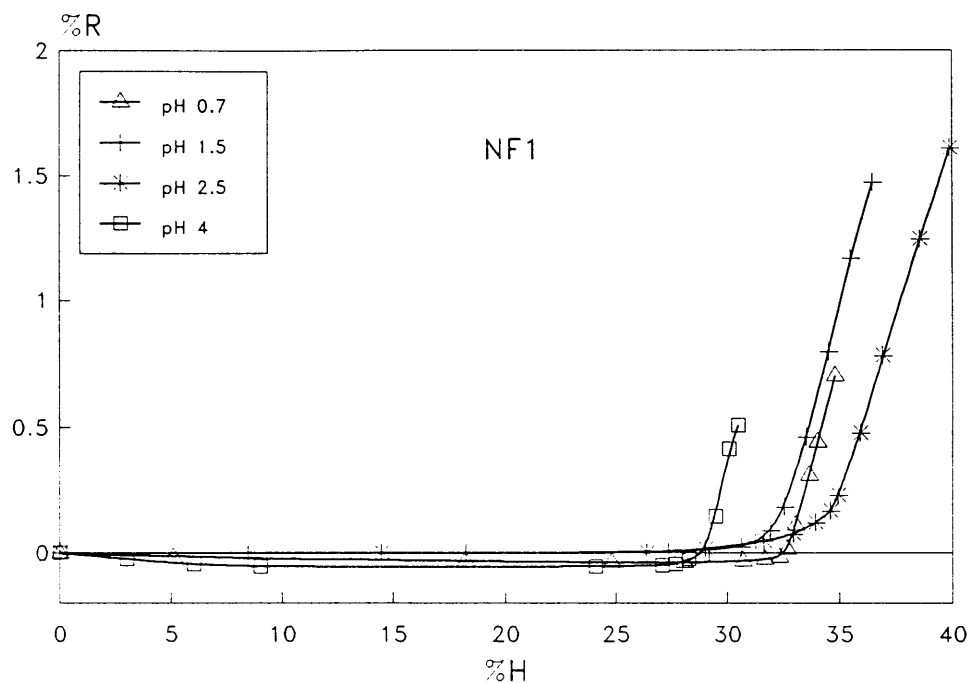


Figura 8-148. Curvas de Bigot do NF1. Efeito do pH no comportamento na secagem.

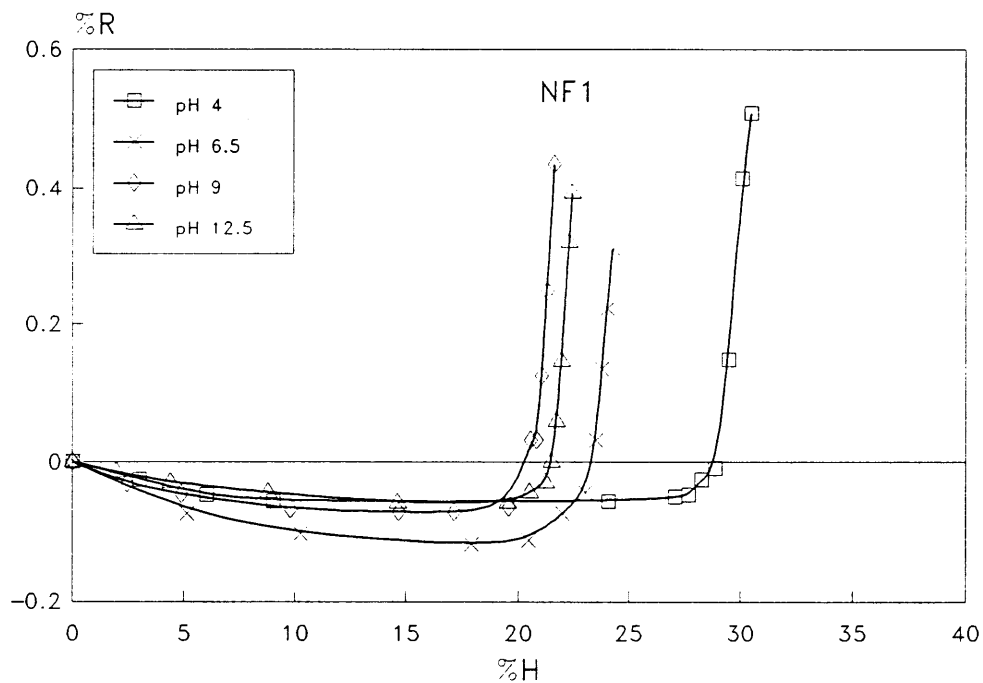


Figura 8-149. Curvas de Bigot do NF1. Efeito do pH no comportamento na secagem.

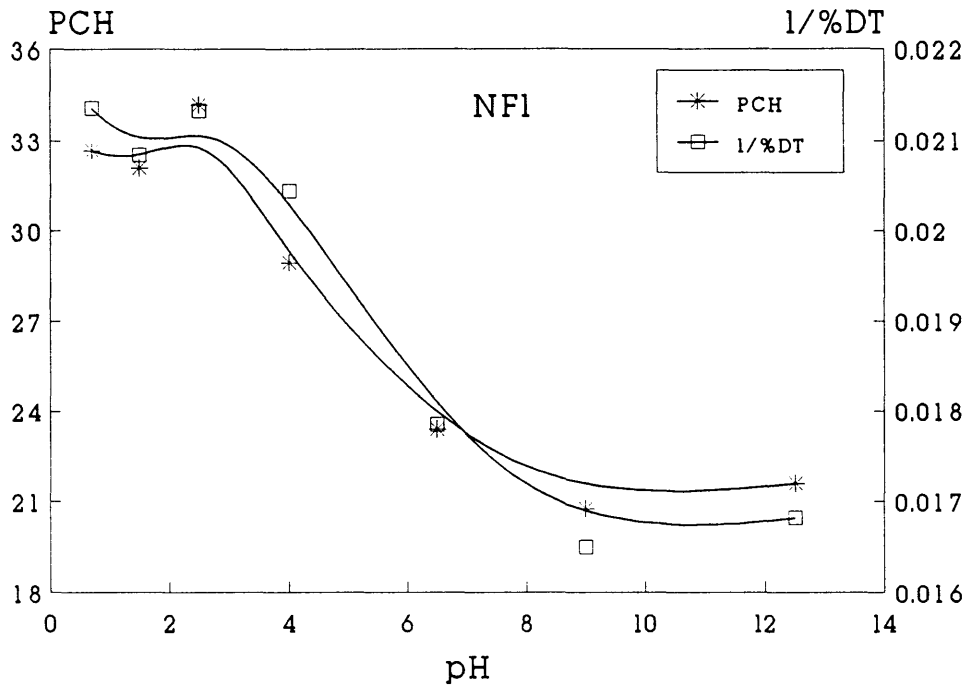


Figura 8-150. NF1. Efeito do pH no PCH e na % DT.

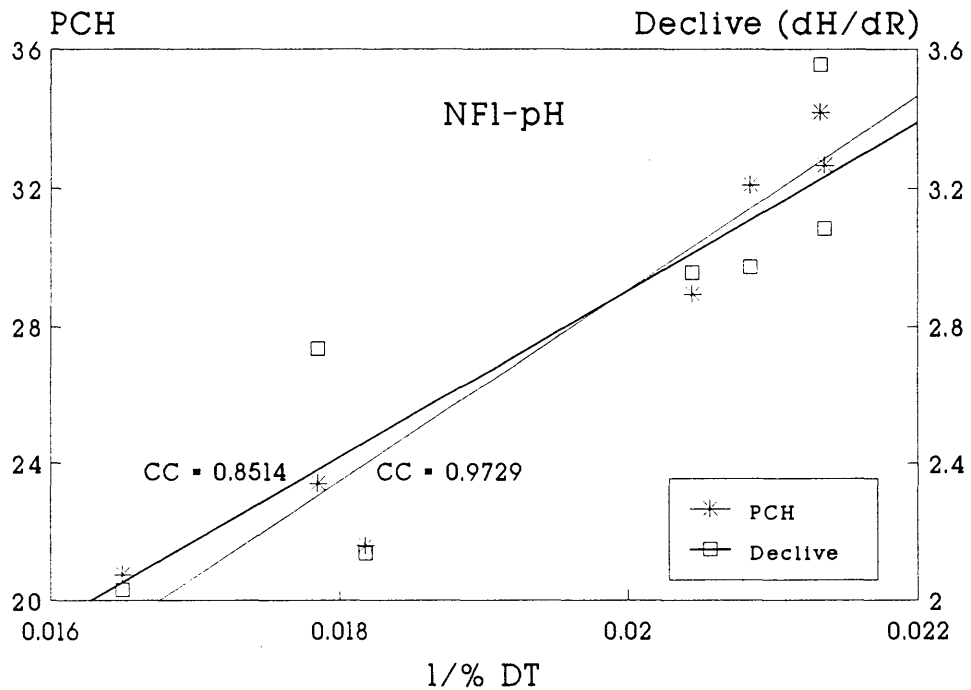


Figura 8-151. NF1. Correlações entre os valores de PCH, dH/dR e % DT.

Por outro lado, as partículas em cada floco tendem a manter as suas distâncias relativas, só as modificando se a depressão capilar fôr suficientemente elevada para promover o seu rearranjo (ver secção 8.3.3.). De acordo com a equação (6.2), a depressão capilar depende da tensão superficial, γ_{LV} , do ângulo de contacto, θ , entre o sólido e o líquido, e do raio, r , dos capilares. Admitindo um valor fixo para $\gamma_{LV} \cdot \cos\theta$ de $70 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-2}$ ^{229,385-386}, a depressão capilar fica apenas dependente do diâmetro dos poros, D_p , e atingiria os valores de 2.8MPa e 0.56MPa para diâmetros de poro iguais, respectivamente, a $0.1\mu\text{m}$ e $0.25\mu\text{m}$. Nos geles, em que o diâmetro dos poros é da ordem de alguns nanómetros, a depressão capilar pode atingir valores da ordem das dezenas^{229,272} ou centenas²⁷² de MPa. A predominância de poros largos nos sistemas floculados, Figuras 8-152 e 8-153 e Tabelas 8-20 e 8-21, e a influência, relativamente fraca, da pressão aplicada na densidade em verde, discutida na secção 8.3.3.1., deixam prever graus de rearranjo pouco sensíveis.

*Lange e Miller*²⁶⁴ usaram a filtração sob pressão e só detectaram retracções durante a secagem nos corpos consolidados a partir de suspensões floculadas e a valores de pressão inferiores a 1MPa. A densidade relativa dos corpos obtidos nestas condições, aumentava com a secagem e atingia o valor constante de 0.54 ± 0.001 , independente da pressão de consolidação. Densidades mais elevadas só eram obtidas com níveis de pressão superiores a 1MPa. Com base nestas observações, os autores sugeriram que a depressão capilar responsável pela retracção era equivalente a uma pressão aplicada de 1MPa.

Autores referidos por *Kingery e Francl*³⁸⁵ e por *Moore*³⁸⁷ mostraram que o volume de corpos húmidos podia ser reduzido ao volume normal em seco por aplicação de uma pressão externa entre pistões porosos. As pressões necessárias para o efeito, as quais eliminavam praticamente as retracções durante a secagem, eram aproximadamente de 1.38MPa para caulinos, e cerca de quatro vezes superiores para argilas mais plásticas.

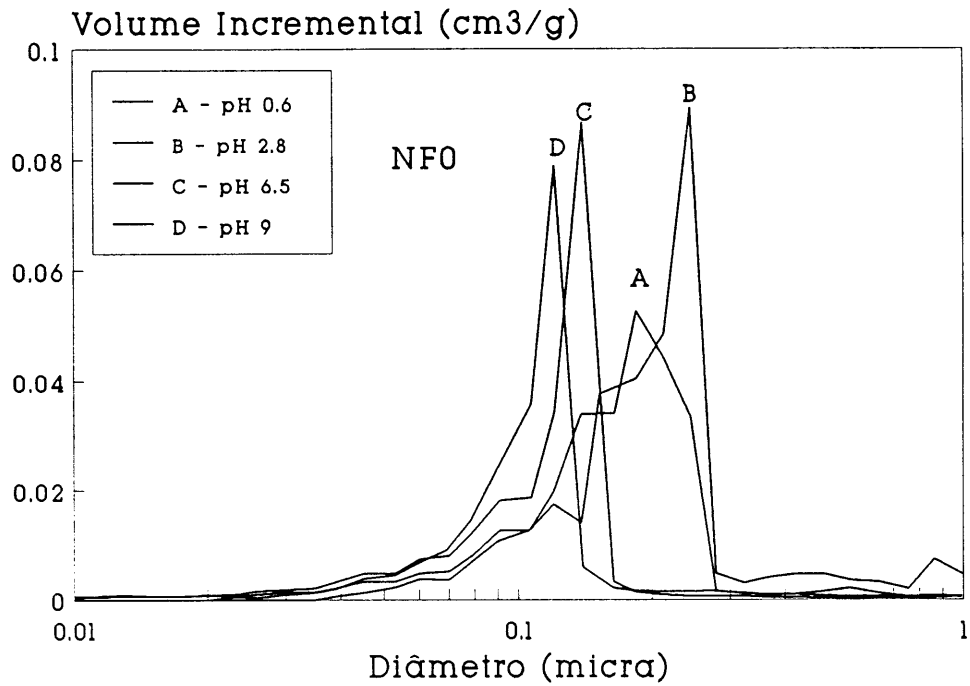


Figura 8-152. NFO. Efeito do pH na distribuição de diâmetros de poro.

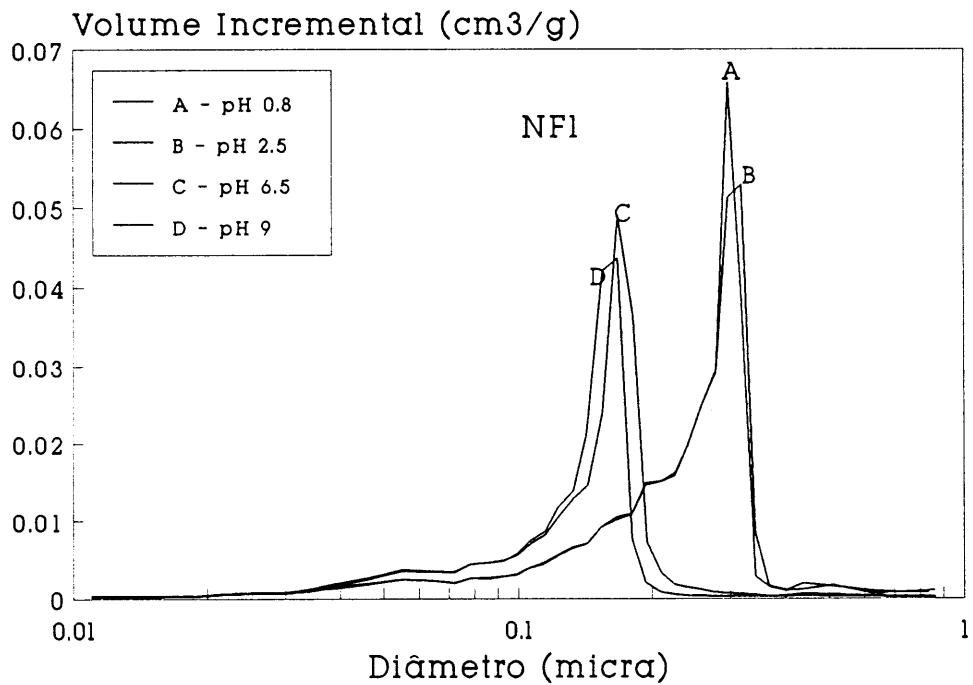


Figura 8-153. NF1. Efeito do pH na distribuição de diâmetros de poro.

Os resultados de secagem do NF0, na presença de diversas proporções de Targon 886, foram representados nas Figuras 8-154 a 8-157, enquanto os do NF1, obtidos nas mesmas condições, podem ser observados nas Figuras 8-158 a 8-161. Em ambos os casos se verifica que o ponto crítico de humidade e o declive, dH/dR , diminuem com o aumento do grau de desfloculação até atingirem um mínimo correspondente à percentagem de desfloculante que promove o maior grau de dispersão, e que aumentam com adições posteriores de Targon 886. No entanto, a comparação dos dois pós mostra que, no caso da estabilização electrostática das suspensões, os valores do ponto crítico de humidade dos provetes do NF0 são superiores aos do NF1 obtidos nas mesmas condições, contrariamente ao observado quando as suspensões foram estabilizadas electrostaticamente. Estes resultados estão perfeitamente de acordo com os do enchimento por barbotina, discutidos na secção 8.3.2.1.1..

A adsorção do Targon 886, um policarbonato de massa molecular relativa elevada, à superfície das partículas traduz-se num acréscimo do seu volume efectivo. Durante a consolidação, estas não podem aproximar-se até distâncias tão curtas como as que são possíveis no caso da estabilização electrostática. A importância deste efeito aumenta com a redução da granulometria. O grau de compactação do NF0 é, por isso, inferior na presença do Targon 886, traduzindo-se em valores de ponto crítico de humidade mais elevados.

Por outro lado, a comparação dos declives, dH/dR , da parte rectilínea das curvas de *Bigot* dos dois pós mostra que, contrariamente ao ponto crítico de humidade, os seus valores relativos não foram alterados pelo mecanismo de estabilização. Estes resultados sugerem que o tamanho das partículas é um factor determinante do valor do declive acima referido, o qual deverá aumentar com a granulometria do material. Este efeito pode ser melhor compreendido considerando suspensões dispersas em que as unidades cinéticas são as próprias partículas.

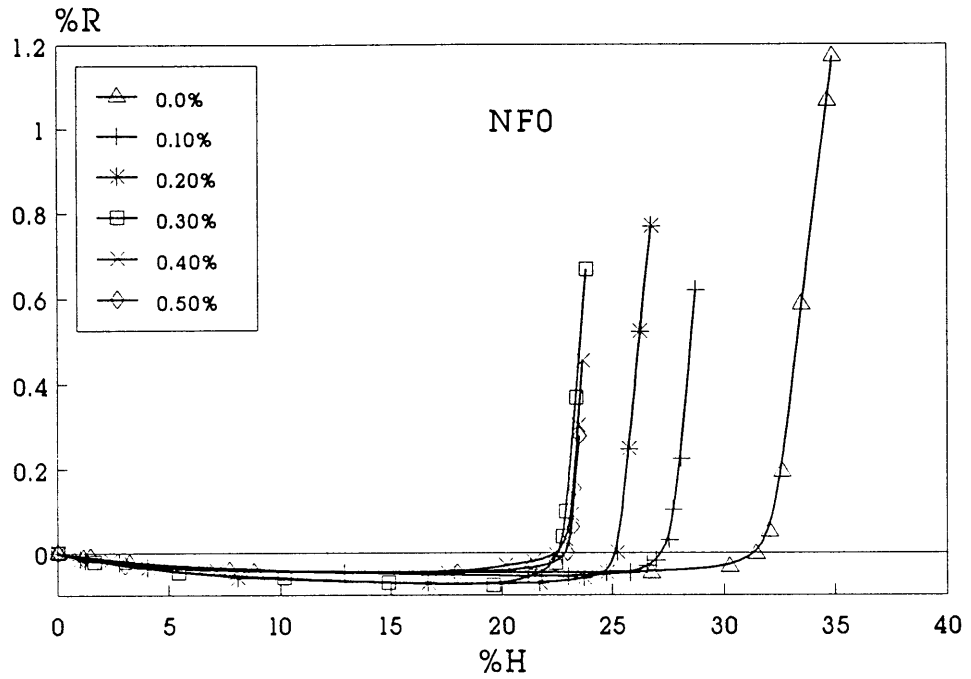


Figura 8-154. Curvas de Bigot do NFO. Efeito da % Targon 886 no comportamento na secagem.

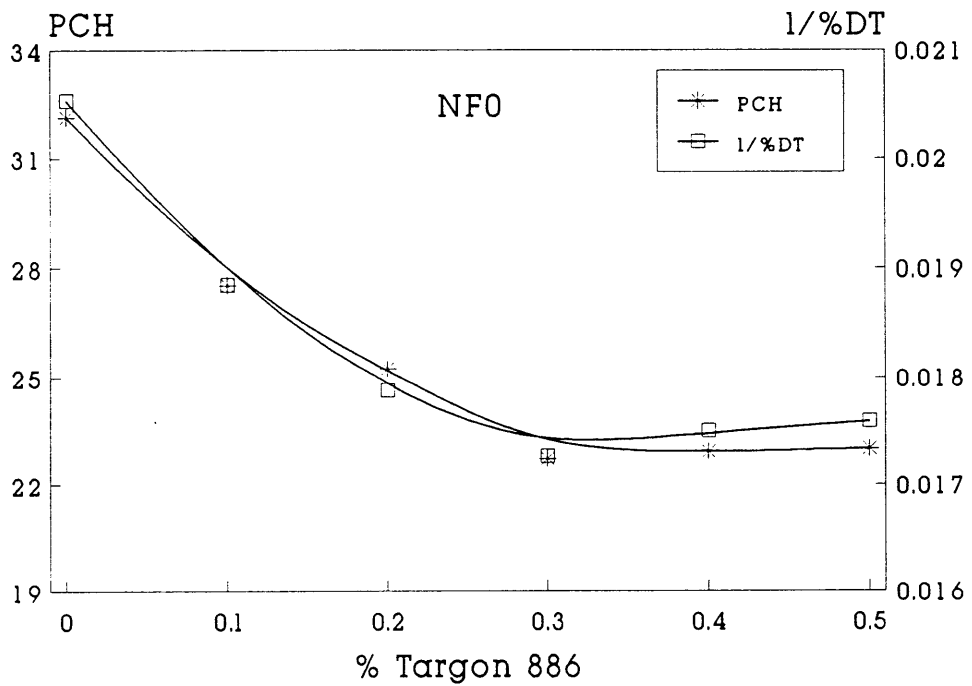


Figura 8-155. NFO. Efeito da % Targon 886 no PCH e no grau de empacotamento.

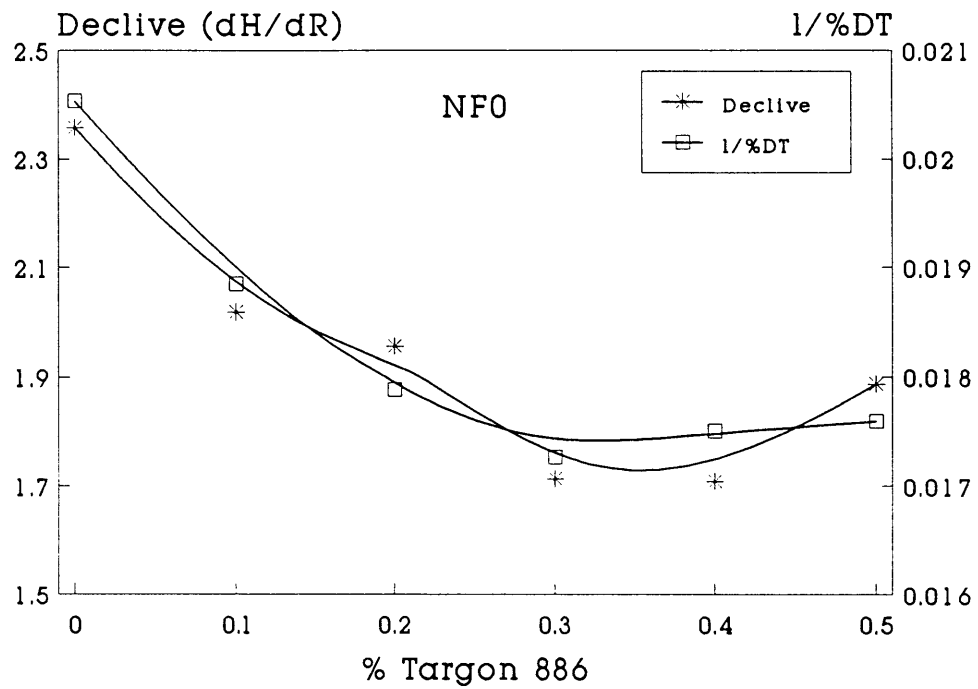


Figura 8-156. NFO. Efeito da % Targon 886 no declive dH/dR e na % DT.

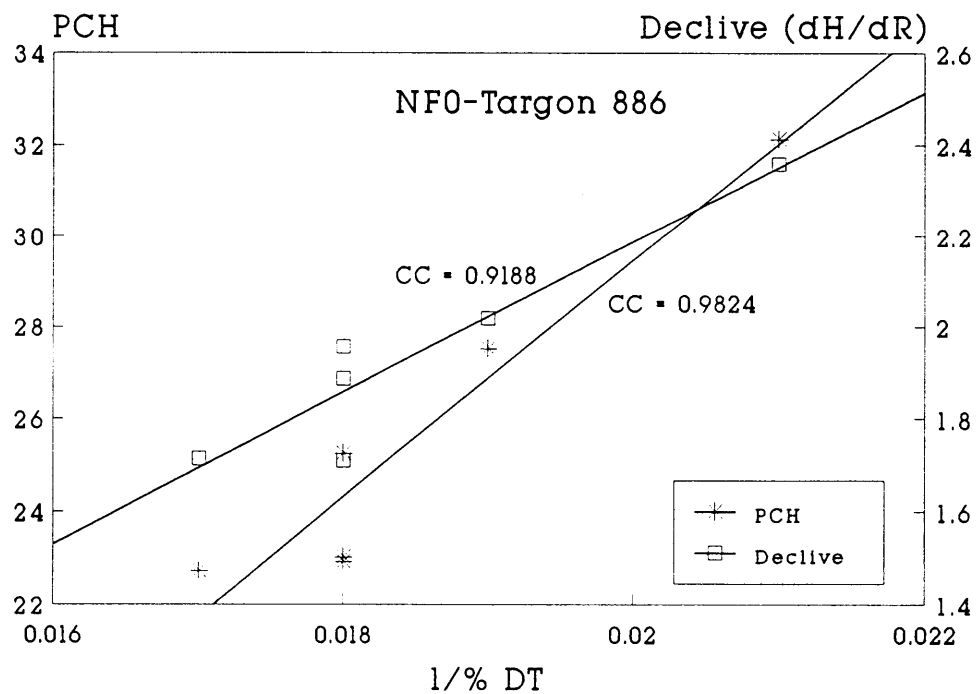


Figura 8-157. NFO. Correlações entre os valores de PCH, dH/dR e % DT.

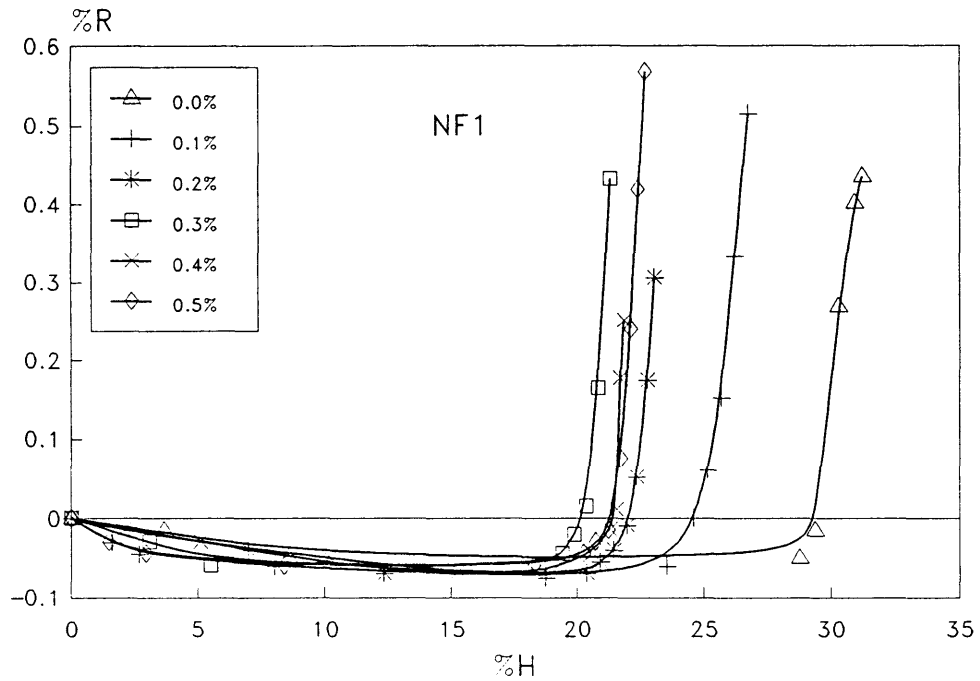


Figura 8-158. Curvas de Bigot do NF1. Efeito da % Targon 886 no comportamento na secagem.

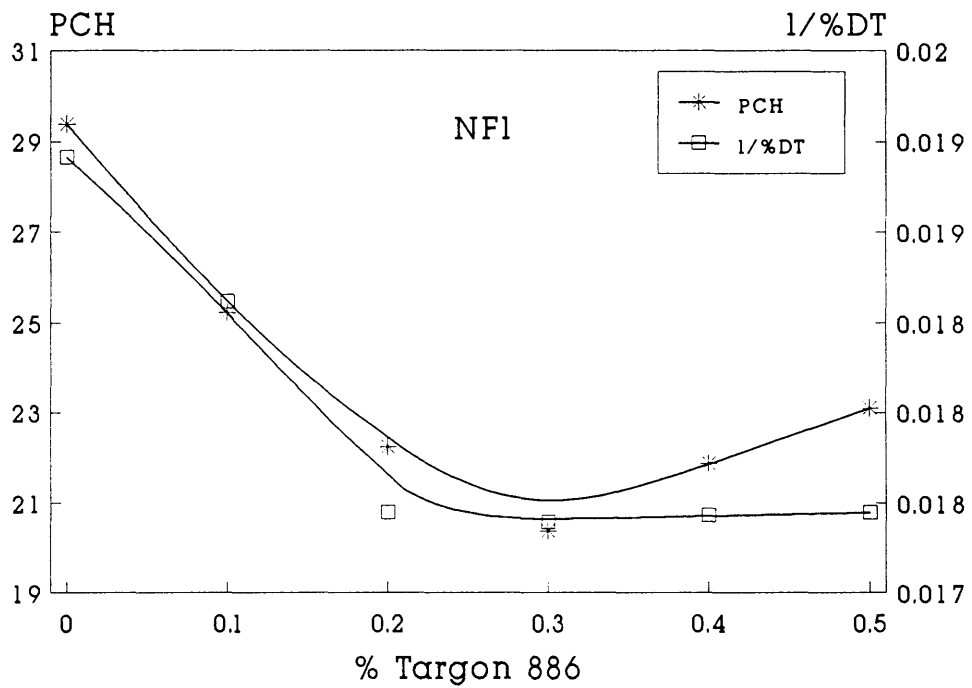


Figura 8-159. NF1. Efeito da % Targon 886 no PCH e na % DT.

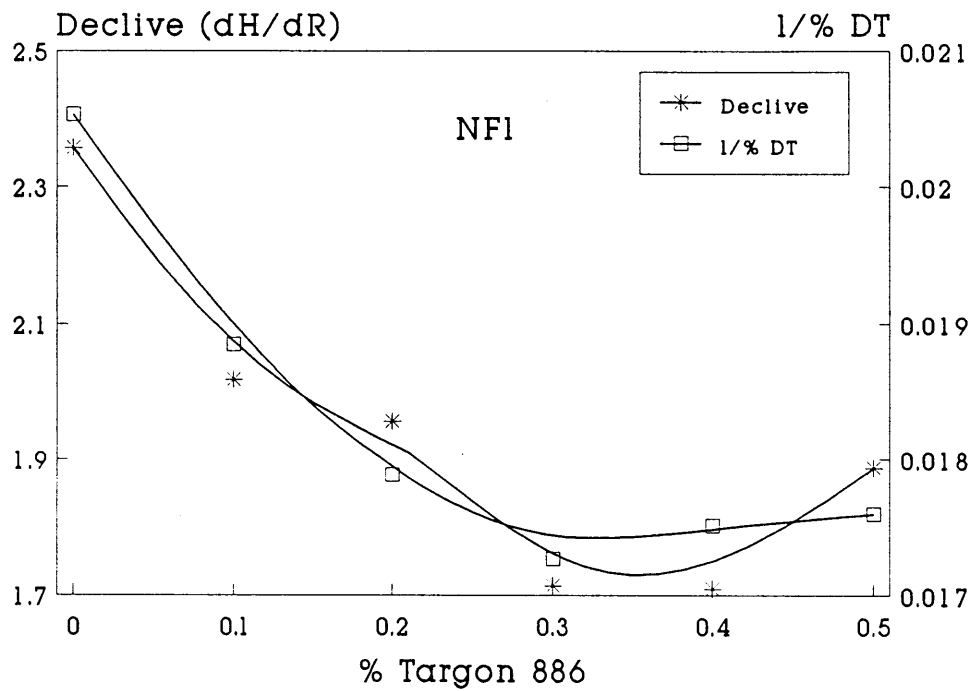


Figura 8-160. NF1. Efeito da % Targon 886 no declive dH/dR e na % DT.

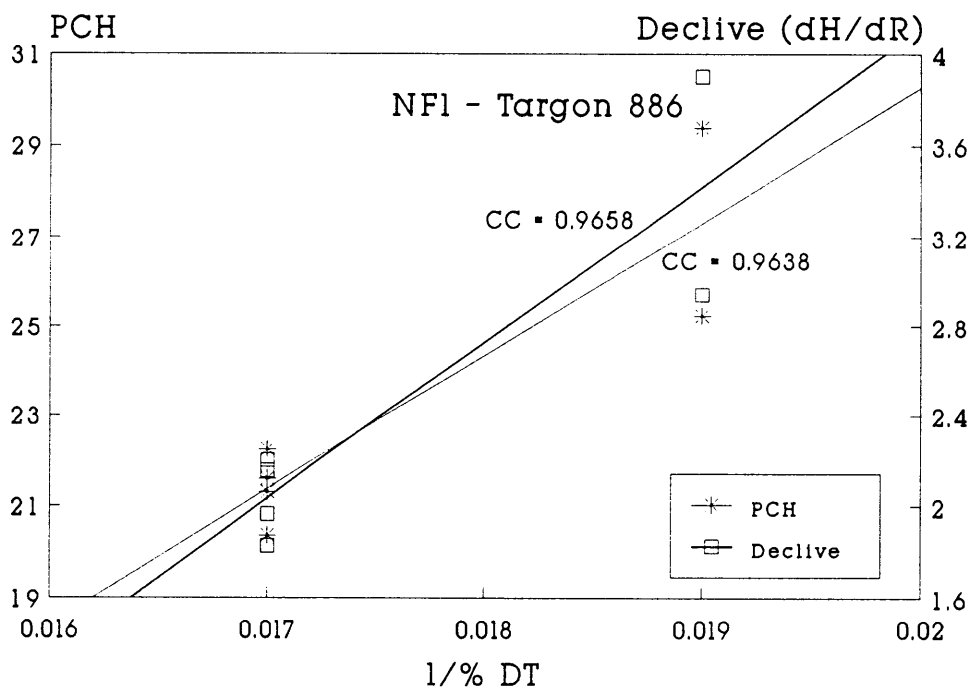


Figura 8-161. NF1. Correlações entre os valores de PCH, dH/dR e % DT.

De facto, quanto maior fôr o tamanho das partículas menor é o número de filmes de líquido, que as separam, por unidade de peso de material. A uma dada variação de humidade deverá corresponder, por isso, uma menor retracção. Por outras palavras, o declive parece depender mais da distribuição do tamanho de poros do que do volume de porosidade. Esta dependência pode ser mais facilmente apreciada a partir das Tabelas 8-20 e 8-21.

A comparação dos dois pós permite concluir que, quando estabilizados electrostaticamente, os volumes de porosidade são sistematicamente superiores no NF1, observando-se precisamente o contrário quando o mecanismo de estabilização é misto, ou electrostérico.

As diferenças observadas entre os dois pós de carboneto de silício eram de esperar a partir dos dados de enchimento por barbotina discutidos na secção 8.3.2.1.1.. Já em relação ao diâmetro médio de poro, D_p , verifica-se que ele é sempre menor nos provetes do NF0, mais fino, o que está implícito na equação (8.25) para o caso de esferas de tamanho uniforme.

Tabela 8-20. Efeito do pH na microestrutura

pH	NF0			NF1		
	$D_p (\mu\text{m})$	$V_{\text{Hg}} (\text{cm}^3/\text{g})$	dH/dR	$D_p (\mu\text{m})$	$V_{\text{Hg}} (\text{cm}^3/\text{g})$	dH/dR
0.6	0.1831	0.2951	2.232	-	-	-
0.7	-	-	-	0.2705	0.3253	3.084
2.5	-	-	-	0.2735	0.3455	3.556
2.8	0.2526	0.3428	2.407	-	-	-
6.5	0.1349	0.2222	1.006	0.1672	0.2260	2.735
9.0	0.1219	0.2201	0.806	0.1555	0.2063	2.030

Tabela 8-21. Efeito do grau de desfloculação na microestrutura

Targon 886 (%)	NFO			NF1		
	Dp (μm)	V _{Hg} (cm ³ /g)	dH/dR	Dp (μm)	V _{Hg} (cm ³ /g)	dH/dR
0.0	0.2029	0.3155	2.358	0.2241	0.3155	3.901
0.3	0.1404	0.2308	1.713	0.1652	0.2230	1.826
0.5	0.1413	0.2275	1.887	0.1665	0.2246	1.962

Os valores do declive, dH/dR , acompanham a evolução de D_p e, portanto, da granulometria do material, e parecem não depender, de forma sensível, do volume total de poros. Aquela dependência explica o aumento da sensibilidade à secagem com a redução da granulometria do material, referido por diversos autores^{266,273,286,290}.

As Figuras 8-147, 8-151, 8-157, e 8-161 mostram que os coeficientes de correlação das rectas PCH vs. $1/\%DT$, e dH/dR vs. $1/\%DT$, são geralmente superiores no caso do ponto crítico de humidade. Esta diferença pode estar relacionada com o facto de este parâmetro depender mais directamente do volume de poros, e a sua determinação ser menos sujeita a erros. O declive mostra-se mais dependente do diâmetro dos poros e a sua determinação pode apresentar algumas dificuldades práticas, especialmente quando a retração durante o primeiro estágio da secagem é muito reduzida.

De acordo com o referido no início desta secção, as curvas de Bigot até agora analisadas tendem a passar abaixo do eixo das humidades, apresentando valores de retracção negativos. Essa tendência aumenta com o grau de estabilização das suspensões, a

que correspondem densidades mais elevadas e diâmetros de poro mais reduzidos. No entanto, o sinal negativo de %R não significa, necessariamente, uma dilatação da amostra. Esta só ocorre, de facto, a partir do ponto, ou da zona, em que o declive, dH/dR , se torna infinito, isto é, quando a variação de dimensões cessa, altura em que o comprimento do provete atinge o seu valor mínimo. O sinal negativo dos valores de %R entre o ponto de intercepção da curva de *Bigot* com o eixo das humidades e o ponto onde o valor da derivada, dH/dR , se torna infinito, resulta da convenção adoptada para o seu cálculo:

$$\%R = \Delta L/L_0 * 100 \quad (8.33)$$

em que $\Delta L = L_i - L_0$, é a diferença entre os comprimentos do provete em qualquer altura do ensaio, L_i , e completamente seco, L_0 , respectivamente.

*Jouenne*²⁹⁶ considerou a expansão final uma anomalia, acusada, particularmente, por argilas e caulinos com partículas lamelares de grandes dimensões por, em sua opinião, serem as mais susceptíveis de se deformarem, e que a adição de um emagrecedor, ao modificar o arranjo das lamelas, atenuava a anomalia. Por outro lado, a acção do emagrecedor numa argila fina seria diferente, só modificando a forma da curva de *Bigot* dessa argila a partir de uma proporção tal que os seus grãos ficassem em contacto mútuo no ponto crítico de humidade e pudessem, assim, comprimir as partículas argilosas. O efeito seria tanto mais pronunciado quanto mais finas fossem as partículas do desengordurante, as quais confeririam um maior valor às forças capilares. A acção máxima era, geralmente, verificada para uma proporção de desengordurante que conferia aos corpos o grau de empacotamento mais elevado.

Alguns autores referidos por *Jouenne*²⁹⁶ encontraram, para as forças capilares, valores desde 2.1MPa para um caulino, até 10MPa para uma argila muito fina.

Admitindo que a anomalia acima referida é devida à deformação das partículas ter-se-ia de concluir que a susceptibilidade de as mesmas se deformarem é maior nas de maior tamanho por um factor superior a 5. Esta explicação teria algum cabimento se a espessura das lamelas se mantivesse fixa ou a razão de aspecto se modifica-se com a redução do tamanho das partículas de modo a torná-las mais isométricas, hipótese que parece contrária ao hábito lamelar dos materiais argilosos. Por isso, a contribuição deste efeito, se existir, para a dilatação do provete na última fase da secagem, deverá ser irrelevante. Os resultados aqui apresentados mostram que o fenómeno é mais geral, não se circunscreve aos materiais argilosos, verificando-se, também, no carboneto de silício, cujas partículas não serão lamelares (Figuras 8-5 e 8-6), nem tão pouco deformáveis. A sua explicação pode ser dada em termos dos valores relativos das forças capilares e da resistência mecânica do provete.

As forças responsáveis pela retracção, a depressão capilar e a pressão osmótica, aumentam com a diminuição do diâmetro dos poros. Nesta discussão considerar-se-à apenas a primeira, por ser a mais importante nos provetes conformados por técnicas tradicionais^{280,385}. No início da secagem, quando existe um filme contínuo de líquido à superfície, o raio dos meniscos é igual em todos os poros, o mesmo sucedendo com o valor da depressão capilar²⁷². Mas, à medida que a secagem progride, o filme superficial torna-se descontínuo. Os meniscos retrocedem para o interior dos capilares, começando pelos mais largos e continuando por outros sucessivamente mais estreitos (Figura 6-2)^{267,272}. O raio dos meniscos vai diminuindo e tem como limite o raio do próprios capilares, para um líquido que molhe completamente o sólido. Por consequência, a depressão capilar vai aumentando

durante a secagem e deverá atingir valores máximos, por poro individual, quando as dimensões do corpo e, portanto, os diâmetros dos poros forem mínimas. Por outro lado, à medida que os poros mais largos se vão esvaziando, aspirados pelos mais finos, a depressão deixa de se fazer sentir nessas zonas. Embora a contribuição de cada poro para a compressão total aumente até $dH/dR = \infty$, o número de poros activos, contendo líquido, é cada vez menor. Como consequência, a depressão máxima total, exercida sobre a amostra, deverá ocorrer mais cedo.

Com a aproximação das partículas algumas forças superficiais de carácter repulsivo, resultantes da presença de água, como as da dupla camada eléctrica e as forças de hidratação devidas à estruturação das moléculas junto das superfícies, podem ficar activas^{130,272,387}. A acção conjugada do decréscimo da componente compressiva e do aumento da componente repulsiva é o factor determinante do andamento das curvas de *Bigot* a partir do ponto crítico de humidade. A primeira domina até $dH/dR = \infty$ e é a responsável pela continuação da contracção. A expansão que ocorre a seguir deve-se, por um lado, ao predomínio da componente repulsiva, e por outro, às propriedades reológicas e mecânicas do provete^{276,385}. Esta transição, que corresponde a uma inversão do sinal das tensões no interior do corpo, constitui um dos períodos mais delicados da secagem, conforme concluíram *Simpkins et al*²⁸⁰ durante a secagem de corpos monolíticos preparados por sol-gel. A fractura catastrófica ocorria sempre depois de completado o primeiro estágio, quando a retracção havia praticamente terminado. A redução da tensão superficial do líquido por adição de um agente tensoactivo, e a consequente diminuição da compressão a que os corpos ficavam sujeitos até ao ponto $dH/dR = \infty$, foi bem sucedida na eliminação da fractura durante a secagem lenta em condições de humidade controladas.

Quando o valor do declive, dH/dR , se torna infinito, anula-se toda a compressão anteriormente exercida sobre o corpo. A

capacidade deste de manter as dimensões atingidas no ponto em que $dH/dR = \infty$, está relacionada com a sua resistência mecânica e, portanto, com o número de contactos entre as partículas, o qual aumenta com a redução da granulometria. Por outro lado, com a saída dos últimos traços de água as partículas passam a estar ligadas por forças de *van der Waals*, infinitamente mais fracas, e pela precipitação de sais da solução nas zonas de contacto³⁸⁸, os quais podem reagir com o material³⁷⁴ e estabelecer ligações químicas mais fortes entre as partículas. No caso do carboneto de silício, a possibilidade de ocorrência de reacções de condensação envolvendo grupos silanol superficiais^{77,82,85} pode contribuir para o reforço das ligações entre as partículas.

Assim, uma excessiva compressão que, com a saída da água, deixe de estar equilibrada tenderá a fazer dilatar o provete se a resistência mecânica deste não for suficiente para se opor àquelas variações. A expansão final, mais acentuada nos provetes obtidos de sistemas dispersos, sugere que o efeito do aumento da compressão devido ao estreitamento dos poros não é adequadamente balanceado pela maior resistência mecânica esperada em corpos mais densos.

A mesma explicação serve aos resultados analisados por outros autores^{276,290,296}.

*Vouillement et al*²⁷⁶ verificaram que os provetes de uma argila fina não expandiam, nos últimos estágios da secagem, no que diferiam de outros preparados com pastas e matérias primas de maior granulometria.

*Hennicke e Hennicke*²⁹⁰ concluíram que a humidade inicial e o ponto crítico de humidade de extrudidos de uma porcelana eléctrica eram diminuídos, e a densidade aumentada pela adição de bentonite, até 2%, e que esta tendência era invertida com posteriores adições. A bentonite aumentava a retracção, e eliminava a expansão, respectivamente, durante a primeira e as últimas fases da secagem.

As observações de *Jouenne*²⁹⁶ podem igualmente ser explicadas em termos de forças capilares e de resistência mecânica dos corpos. A expansão final, mais pronunciada nos caulinos do que nas mais argilas plásticas, pode estar relacionada com a resistência mecânica mais baixa dos corpos constituídos por caulino e com uma eventual predominância da interação do tipo face-face entre as partículas deste material de que poderia resultar um aumento das forças capilares. Em contrapartida, um corpo constituído por uma argila mais fina terá menor tendência para dilatar por via da sua maior resistência mecânica, ainda que se esperem forças capilares superiores. Estas, como se disse, dependem não apenas da granulometria mas, também, da distribuição granulométrica e do grau de compactação e, portanto, do tipo de interação entre as partículas, propriedades que eram, certamente, melhoradas com a introdução do desengordurante de granulometria fina e que se traduziam por um aumento da densidade em verde dos produtos.

8.4.2. Efeito da distribuição granulométrica

Os resultados de secagem das misturas binárias, nas mesmas proporções usadas nos ensaios de enchimento por barbotina, estão representados nas Figuras 8-162 a 8-165 (NF0/1200P), e nas Figuras 8-166 a 8-169 (NF1/1200P). Pode verificar-se que as diferenças de comportamento, relativamente ao dos componentes finos, quando usados individualmente, são consideráveis. O ponto crítico de humidade diminui de forma acentuada com as primeiras adições do componente grosso. Esta redução é devida ao maior grau de empacotamento das misturas binárias. Em ambos os casos, o valor mínimo do ponto crítico de humidade verifica-se para uma fracção de finos de 0.45. Esta proporção corresponde ao grau de empacotamento máximo obtido nestes sistemas, conforme mostram os resultados representados na Figura 8-68 (secção 8.3.2.1.2.).

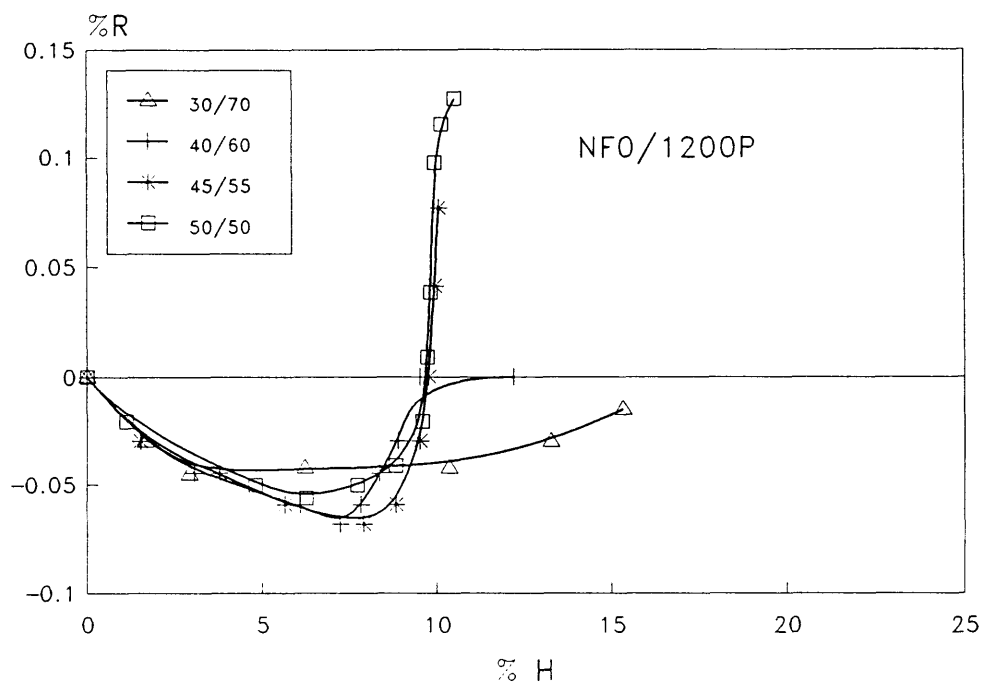


Figura 8-162. Curvas de Bigot. Efeito da proporção NF0/1200P no comportamento na secagem.

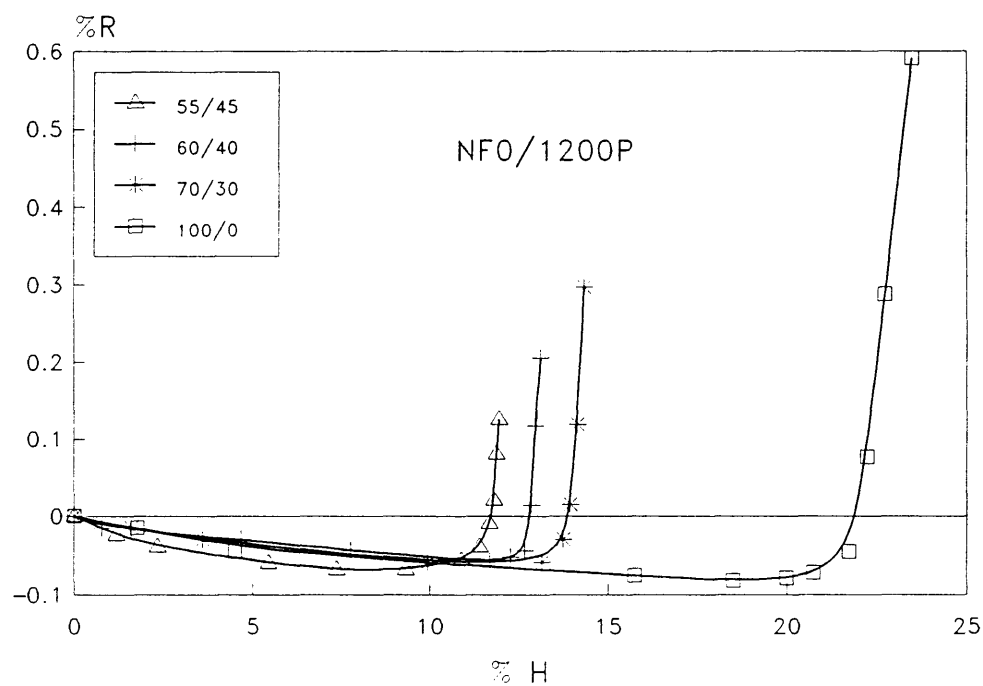


Figura 8-163. Curvas de Bigot. Efeito da proporção NF0/1200P no comportamento na secagem.

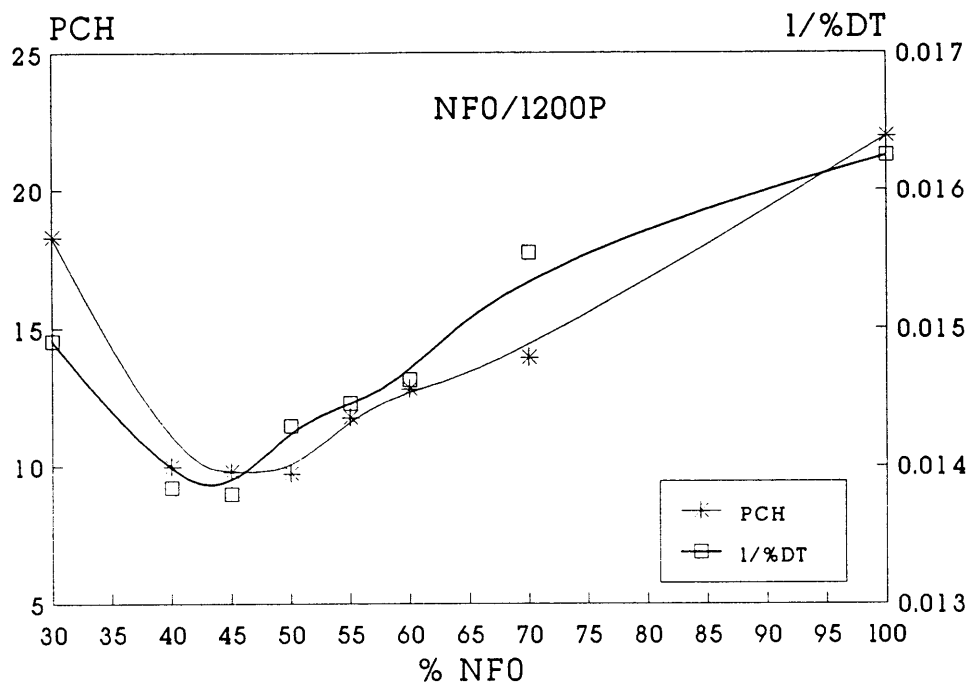


Figura 8-164. NFO/1200P. Efeito da fracção de finos no PCH e na % DT.

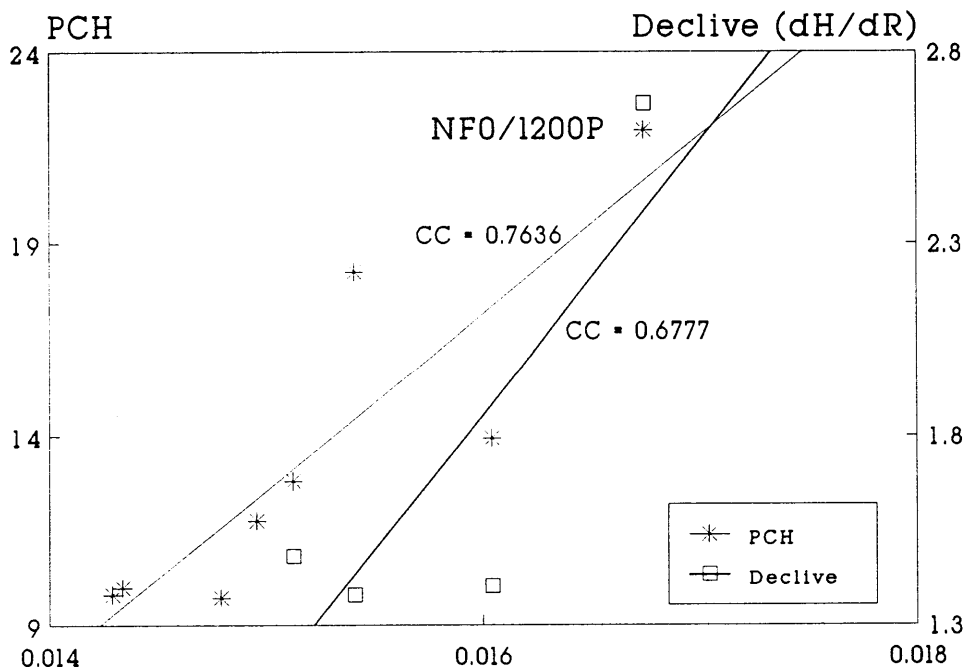


Figura 8-165. NFO/1200P. Correlações entre os valores de PCH, dH/dR e % DT.

As amostras mais compactas apresentavam elevada dureza. O seu corte, após a desmoldagem, só era possível com o uso de uma folha de serra de aço duro.

Corpos com densidades mais elevadas experimentam retracções cada vez mais reduzidas e significam dificuldades acrescidas na determinação dos parâmetros de secagem. Esta tendência acentua-se com o aumento da fracção de grossos até 0.55. Aumentos posteriores resultam num rápido decréscimo da densidade relativa e no conseqüente aumento do ponto crítico de humidade. No entanto, e apesar disso, a percentagem de retracção continua a diminuir. Quando a proporção entre finos e grossos é de 30/70 as curvas de *Bigot* já não interceptam o eixo das humidades. A retração é muito reduzida, ou mesmo nula, no caso do componente fino ser, respectivamente, o NF0 ou o NF1, seguido-se uma expansão com a saída dos últimos traços de água.

Estes resultados ilustram bem as dificuldades práticas que se colocam na determinação dos valores de ponto crítico de humidade e de $\frac{dH}{dR}$ nestas condições, especialmente com as misturas NF0/1200P. O maior grau de incerteza nos resultados experimentais traduziu-se em valores mais reduzidos dos coeficientes de correlação das rectas PCH vs. $1/\%DT$ e $\frac{dH}{dR}$ vs. $1/\%DT$, como se pode concluir da comparação das Figuras 8-165 e 8-169.

Alguns ensaios tiveram de ser repetidos com provetes propositadamente humedecidos, por o teor de humidade à saída do molde ser já inferior ao ponto crítico de humidade. Com este recurso conseguiu-se algum sucesso mas só para proporções NF0/1200P \geq 45/55 e NF1/1200P \geq 40/60.

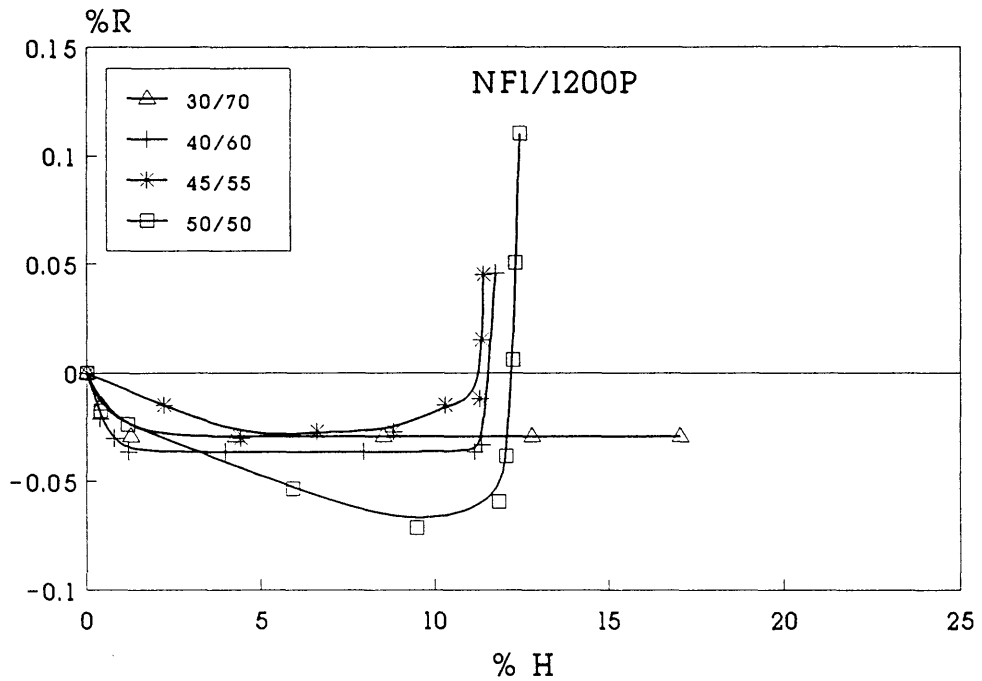


Figura 8-166. Curvas de Bigot. Efeito da proporção NF1/1200P no comportamento na secagem.

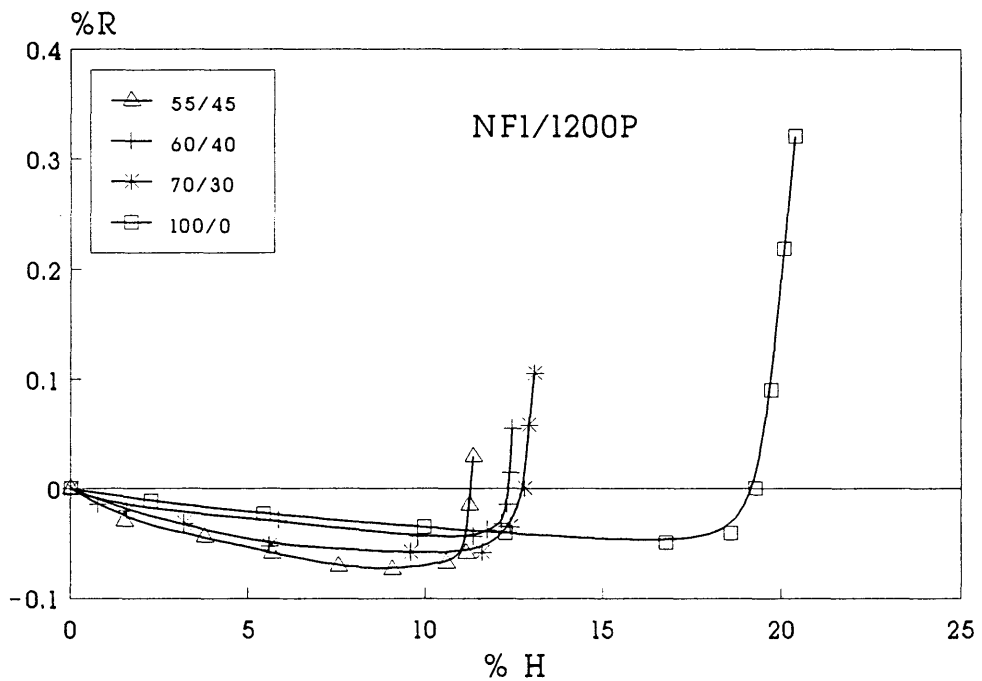


Figura 8-167. Curvas de Bigot. Efeito da proporção NF1/1200P no comportamento na secagem.

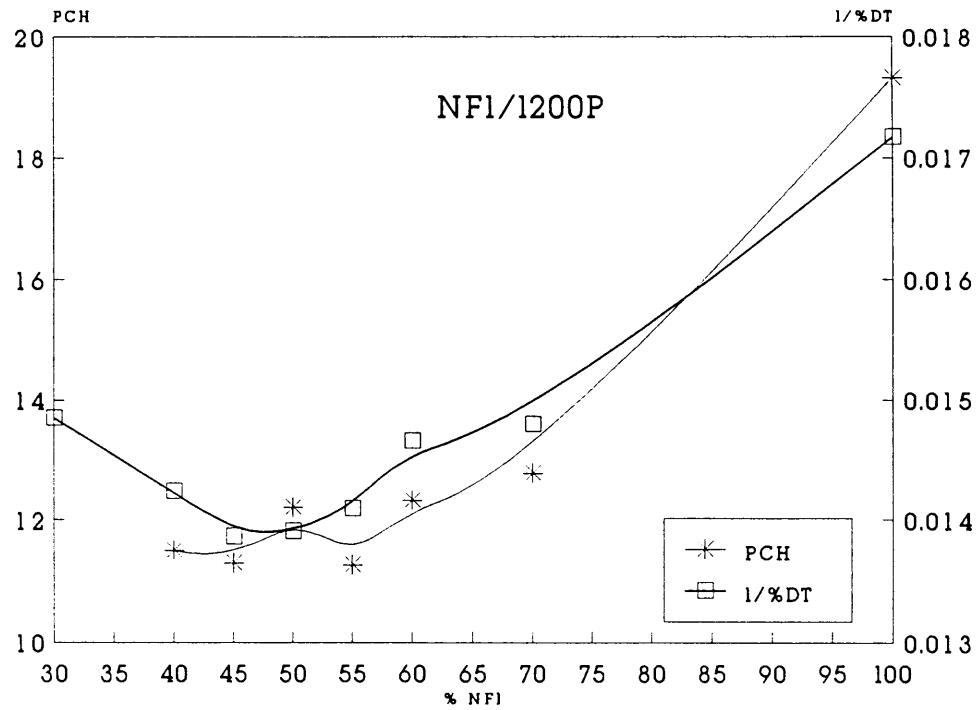


Figura 8-168. NF1/1200P. Efeito da fracção de finos no PCH e na % DT.

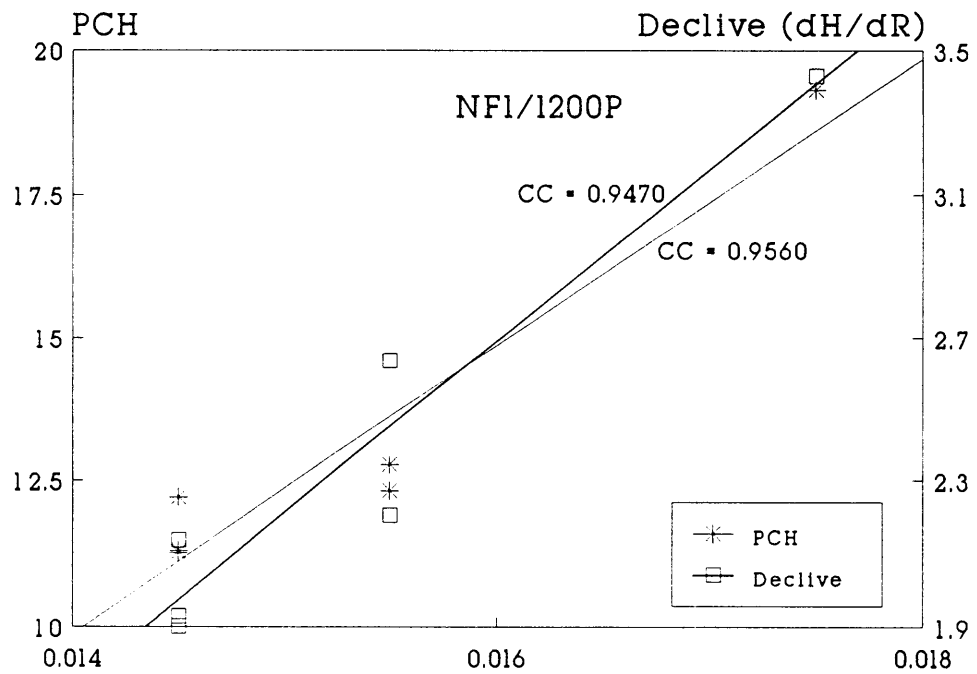


Figura 8-169. NF1/1200P. Correlações entre os valores de PCH, dH/dR e % DT.

As Figuras 8-170 e 8-171 mostram as distribuições de diâmetros de poro de algumas das proporções utilizadas. Os valores mais baixos de diâmetro de poro observam-se para as proporções 70/30. As misturas 45/55 apresentam menor volume de poros, o que é consistente com o seu grau de compactação mais elevado, mas o diâmetro de poro aumenta devido à segregação das partículas por efeito de obstrução. O efeito agrava-se com o aumento da fracção de grossos na mistura.

Embora, de um ponto de vista global, os valores do declive dH/dR nos sistemas binários não indiquem, de forma tão clara, a sua dependência do diâmetro médio de poro, a comparação dos resultados obtidos com as duas fracções mais elevadas de grossos e com os finos, individualmente, não deixam qualquer dúvida. Para melhor estabelecer essa comparação determinou-se o ponto crítico de humidade da curva de *Bigot* da mistura NF0/1200P = 30/70 usando um critério semelhante ao adoptado para as outras misturas. Assim fez-se a extrapolação dos primeiros três pontos da para o eixo das humidades. Os resultados obtidos foram $PCH = 18.27$, inferior, portanto, ao ponto crítico de humidade do NF0 (21.94%); e $dH/dR = 189$, cerca de setenta vezes superior ao da amostra constituída pelo componente fino (2.663).

O efeito da distribuição granulométrica nos valores de ponto crítico de humidade e de dH/dR pode ser melhor compreendido se se considerar como ponto de partida um corpo formado por partículas esféricas de tamanho uniforme e regularmente empacotadas. O volume de poros, após secagem completa, depende apenas do tipo de empacotamento¹⁸². Admitindo que os espaços entre as esferas assim dispostas podiam ser posteriormente preenchidos por partículas de menores dimensões, de acordo com o modelo de *Furnas*¹⁸¹, assistir-se-ia a um aumento do grau de empacotamento e, conseqüentemente, a uma redução da porosidade global e do ponto crítico de humidade.

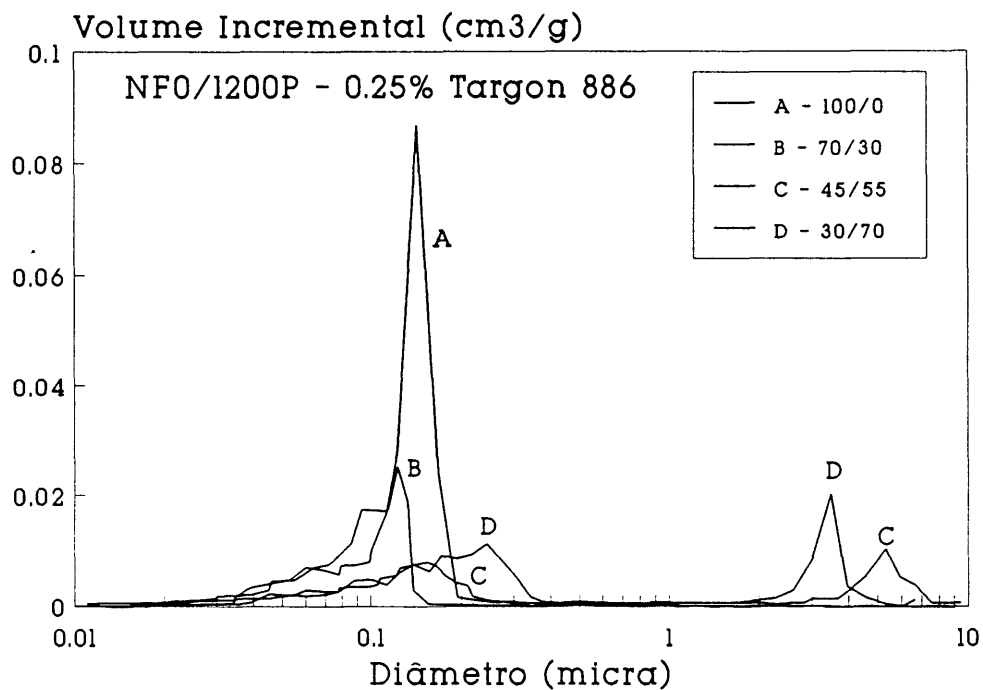


Figura 8-170. NF0/1200P. Efeito da % Targon 886 na distribuição de diâmetros de poro.

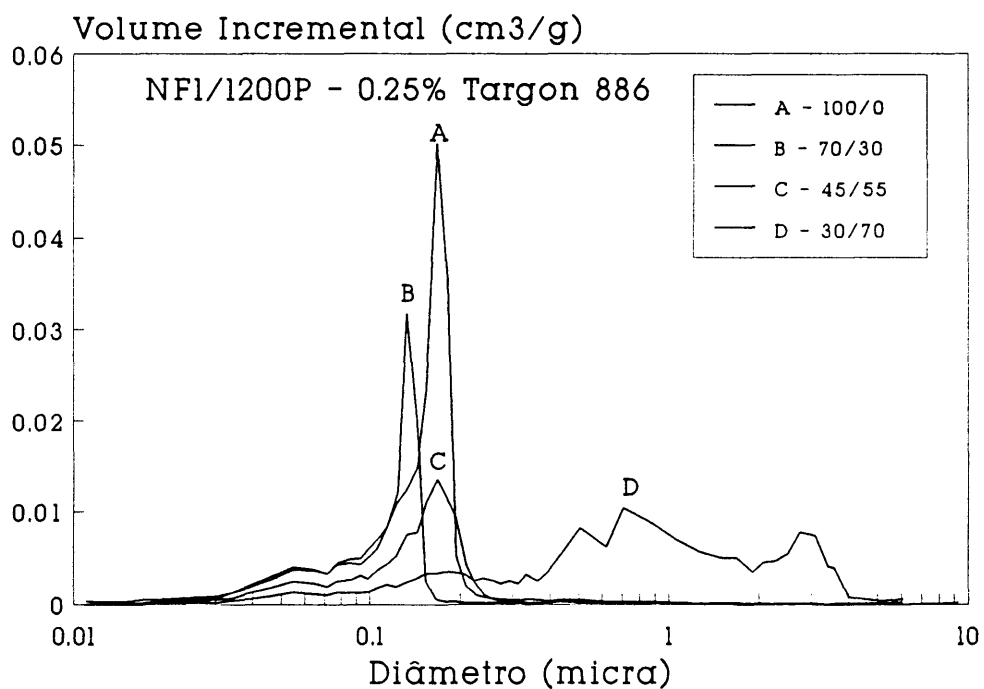


Figura 8-171. NF1/1200P. Efeito da % Targon 886 na distribuição de diâmetros de poro.

Outra consequência importante que resultaria do preenchimento dos interstícios entre as partículas grossas, por partículas finas é estreitamento dos capilares. Com efeito, na ausência de segregação, o decréscimo da porosidade de um corpo deve fazer-se à custa do estreitamento dos poros mais largos, modificando, deste modo, a sua estrutura porosa no sentido de um aumento do número dos capilares mais finos o que, por sua vez, deverá resultar em valores dH/dR mais reduzidos. Isto explica a correlação que se verifica entre o declive da parte rectilínea das curvas de *Bigot* e o grau de empacotamento das amostras.

As Figuras 8-170 e 8-171 mostram as distribuições de diâmetros de poro de algumas das proporções utilizadas. Os resultados mostram um estreitamento do diâmetro de poro com as primeiras adições de grossos aos componentes de menor granulometria, o que está de acordo com o modelo apresentado. As misturas 45/55 apresentam o menor volume de poros, o que é consistente com o seu maior grau de compactação. Contudo, os efeitos da segregação por efeito de obstrução são já bem visíveis no aumento do diâmetro médio dos poros mais finos, e no aparecimento de outros relativamente largos. O efeito agrava-se com o aumento da fracção de grossos na mistura.

Um ajuste da curva de distribuição granulométrica de modo a que o espaço entre as partículas maiores seja preenchido por outras de tamanho inferior, e o espaço entre estas últimas seja, por sua vez, preenchido por partículas mais finas, e assim sucessivamente, permite conceber e realizar empacotamentos densos¹⁸² em que o raio dos capilares tende a reduzir-se e a uniformizar-se. A frente de secagem será, por isso, mais homogénea evitando retrações diferenciais. Se os gradientes de humidade entre o interior e a superfície de evaporação, que originam gradientes de retracção, forem compatíveis com as propriedades reológicas da amostra^{276,385}, a condução da secagem,

durante o primeiro estágio, será fácil²⁶⁷. Mas, de acordo com o que foi dito anteriormente, uma tal estrutura fica sujeita a uma elevada compressão durante o primeiro estágio da secagem e tenderá a expandir com o esvaziamento dos capilares se a sua resistência mecânica for insuficiente para contrariar essa tendência.

A capacidade de os corpos se deformarem plasticamente vai-se perdendo à medida que perdem humidade. A sua fragilidade aumenta no mesmo sentido. Por isso, a etapa mais delicada da secagem de estruturas com poros finos e uniformes, pode ser a dilatação depois do ponto crítico de humidade²⁸⁰.

De acordo com as Figuras 8-170 e 8-171, os valores de diâmetro de poro dos componentes finos e das misturas em que a fracção destes é igual ou superior a 0.45 são muito próximos. A depressão capilar deverá, por isso, atingir níveis idênticos, e a evolução dimensional das amostras dependerá, essencialmente, das suas propriedades mecânicas. Estas dependem do número de contactos entre as partículas, por unidade de volume, o qual aumenta com o grau de compactação e com a fracção de finos. Estes dois efeitos não são fáceis de separar nas misturas binárias.

As Curvas de *Bigot* das Figuras 8-162 e 8-163, e 8-166 e 8-167, mostram que as diferenças de expansão das amostras sujeitas a níveis de compressão idênticos são pouco significativas e deverão reflectir situações de compromisso entre os dois efeitos acima referidos.

8.4.3. Efeito da adição ligantes

Com base nos resultados anteriores, decidiu-se estudar o efeito da adição de produtos, normalmente usados como ligantes e plastificantes, no comportamento na secagem e, mais especificamente, testar se a expansão final podia ser reduzida ou eliminada, de acordo com as previsões anteriores.

Os produtos utilizados eram constituídos por sais de sódio da carboximetilcelulose purificada, com comprimentos de cadeia diferentes, contendo 92% de substância activa e 7% de humidade. A sua designação e os valores respectivos de teor máximo de cloreto de sódio e de viscosidade das soluções com 2% a 20°C, encontram-se representados na Tabela 8-22.

Tabela 8-22. Características dos ligantes usados

Aditivo	Teor máximo de NaCl(%)	η (mPa.s)
Targon 1510	1	10
Tylose C30	1	30
Tylose C600	0.5	600
Tylose C6000	0.5	6000

De acordo com o fornecedor (Hoechst Portuguesa, SARL), todos estes produtos possuem alguma acção dispersante e elevada capacidade de retenção de água. Dependendo do teor de ligante utilizado, a viscosidade das suspensões pode diminuir ou aumentar em extensões que dependem do comprimento da cadeia (ou da massa molecular relativa). A sua adição, em várias proporções relativas ao peso de material seco, foi feita a suspensões de NF0 desfloculadas com 0.3% de Targon 886.

A Figura 8-172 representa as curvas de *Bigot* na presença do Targon 1510. A sua observação permite concluir que:

1. o ponto crítico de humidade aumenta de forma acentuada com o teor de ligante em solução;

2. a expansão no fim da secagem é diminuída com a primeira adição (0.2%), e anulada com percentagens de Targon 1510 de 0.5% e 1%,

3. o comportamento é mesmo invertido na presença de 1.5% de ligante. Esta evolução pode mais facilmente ser apreciada na Figura 8-173 que mostra uma ampliação do gráfico anterior naquela região.

Tal como nos estudos anteriores, o aumento do ponto crítico de humidade resulta de um decréscimo do grau de compactação. As Figuras 8-174 e 8-175 mostram que a correlação entre o ponto crítico de humidade e $1/\%DT$ é excelente. O mesmo não poderá afirmar-se quanto à relação dH/dR vs. $1/\%DT$, razão porque na Figura 8-175 se representaram apenas os pontos. Este parâmetro mostra um aumento inicial seguido de um decréscimo.

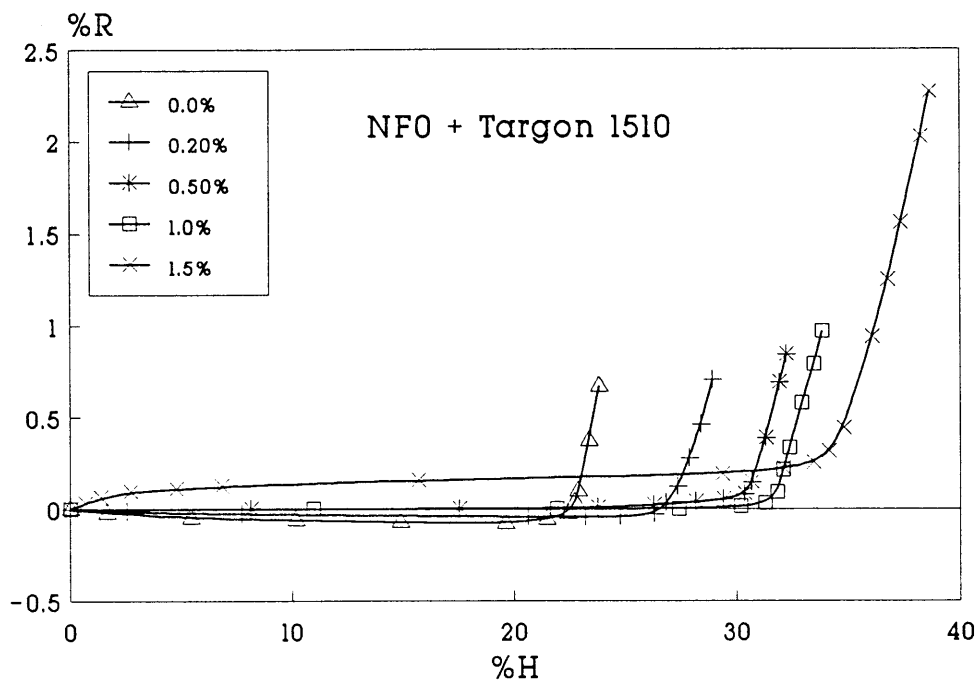


Figura 8-172. Curvas de *Bigot* do NFO. Efeito da % Targon 1510 no comportamento na secagem.

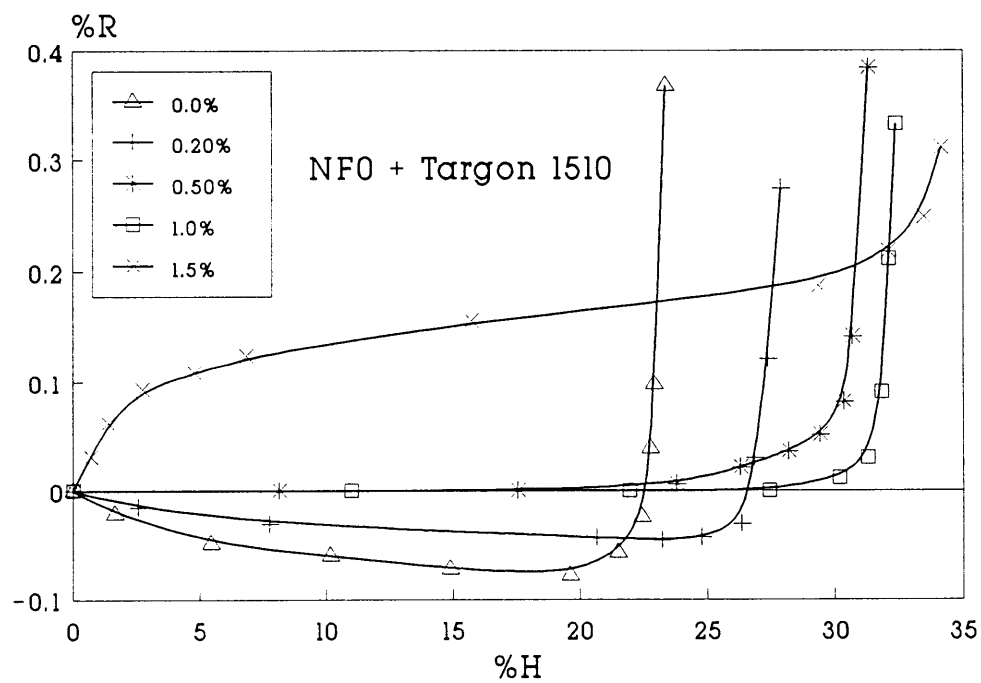


Figura 8-173. Pormenor da Figura anterior.

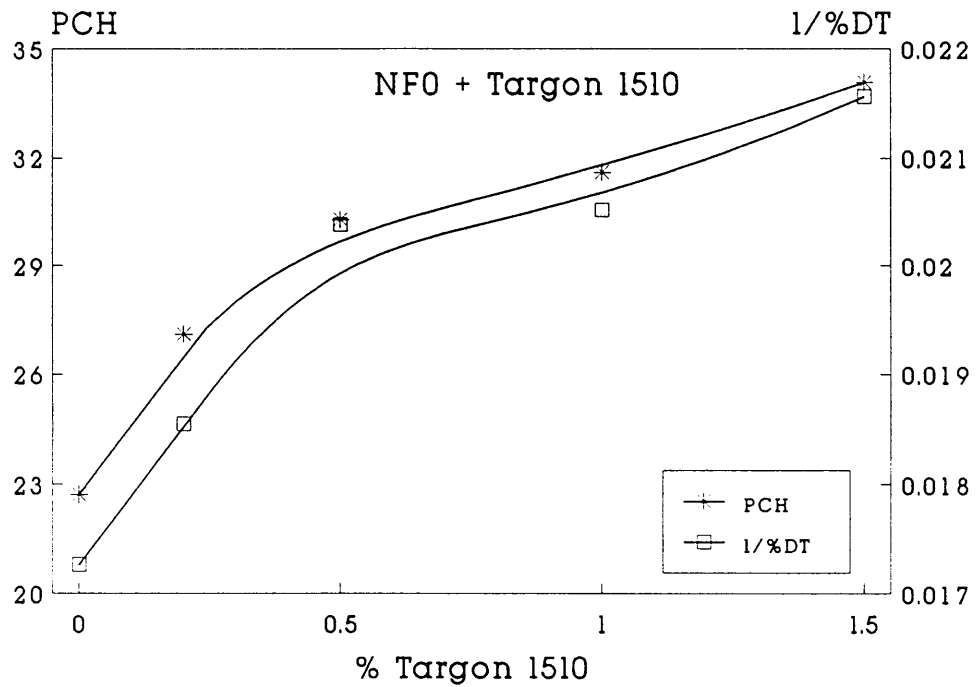


Figura 8-174. NFO. Efeito da % Targon 1510 no PCH e na % DT.

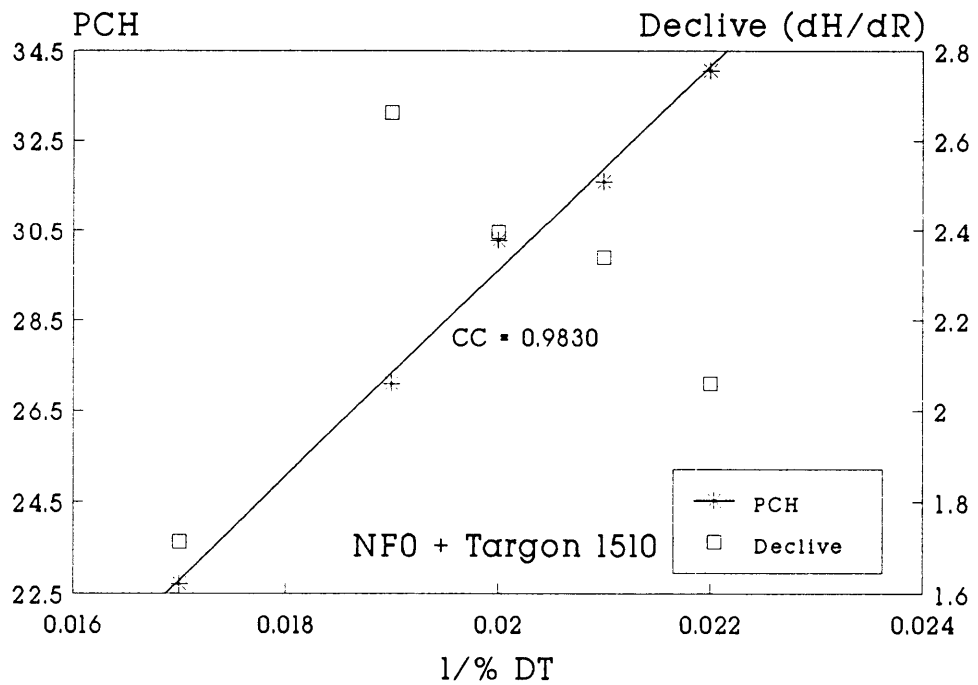


Figura 8-175. NFO. Correlações entre os valores de PCH, dH/dR e % DT.

As Figuras 8-176 e 8-177 mostram que a substituição do Targon 1510 pela Tylose C30, de maior massa molecular relativa, resultou num aumento dos efeitos acima referidos. O valor do ponto crítico de humidade é mais elevado e a inversão do comportamento nos últimos estágios da secagem ocorre logo com a primeira adição. O efeito é consideravelmente ampliado com as adições seguintes. As Figuras 8-178 e 8-179 mostram uma vez mais a relação estreita entre o ponto crítico de humidade e a densidade relativa, e a ausência de qualquer correlação entre esta última e o declive.

As Figuras 8-180 e 8-181 comparam o efeito do Targon 1510 e da Tylose C30 na distribuição de diâmetros de poro. Pode verificar-se que, em ambos os casos, o volume de porosidade e o diâmetro médio de poro aumentam com a percentagem de ligante adicionada.

As viscosidades cada vez mais elevadas das soluções de Tylose C600 e Tylose C6000 provocavam aumentos proporcionais na viscosidade das suspensões e limitaram as suas concentrações máximas, respectivamente a 1% e a 0.5%, as quais, tal como nos casos anteriores, foram divididas em quatro proporções diferentes.

As Figuras 8-182 e 8-183 mostram os resultados obtidos na presença de Tylose C600. Pode verificar-se que, apesar das menores concentrações usadas, em termos de ponto crítico de humidade, os valores obtidos são ainda ligeiramente superiores aos registados com a Tylose C30. O mesmo se observa quanto à capacidade para inverter o comportamento da amostras nas últimas fases da secagem na presença de 1% de ligante. Para concentrações mais baixas, este último efeito parece ser menor no caso da Tylose C600. As Figuras 8-184 e 8-185 mostram uma vez mais que o declive não tem qualquer relação com o grau de empacotamento, enquanto a correlação entre este e o ponto crítico de humidade, embora menor, é boa.

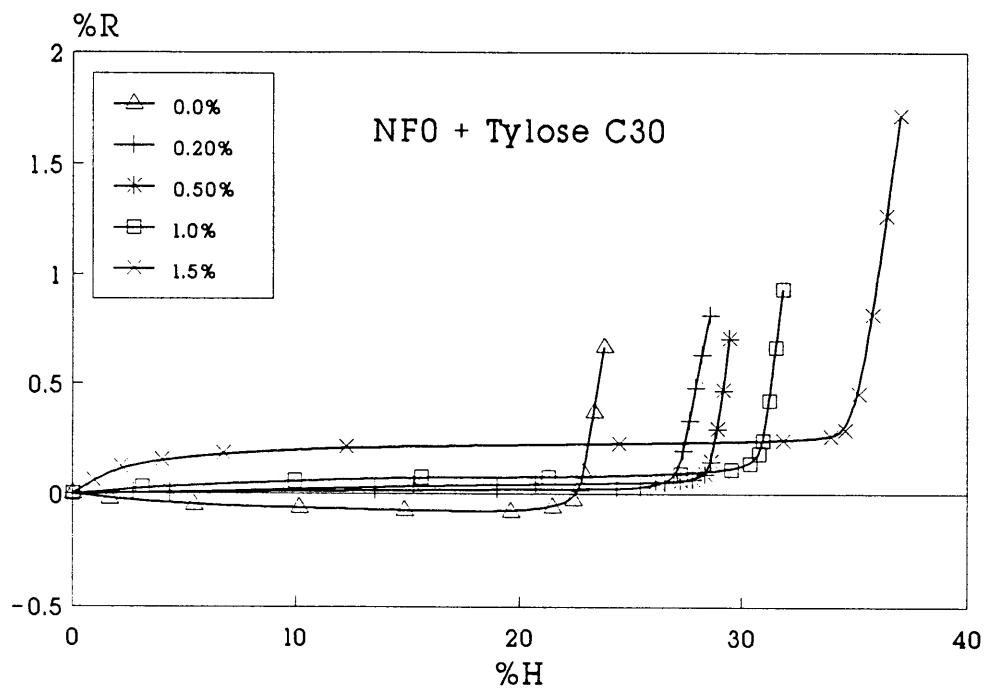


Figura 8-176. Curvas de Bigot do NFO. Efeito da % Tylose C30 no comportamento na secagem.

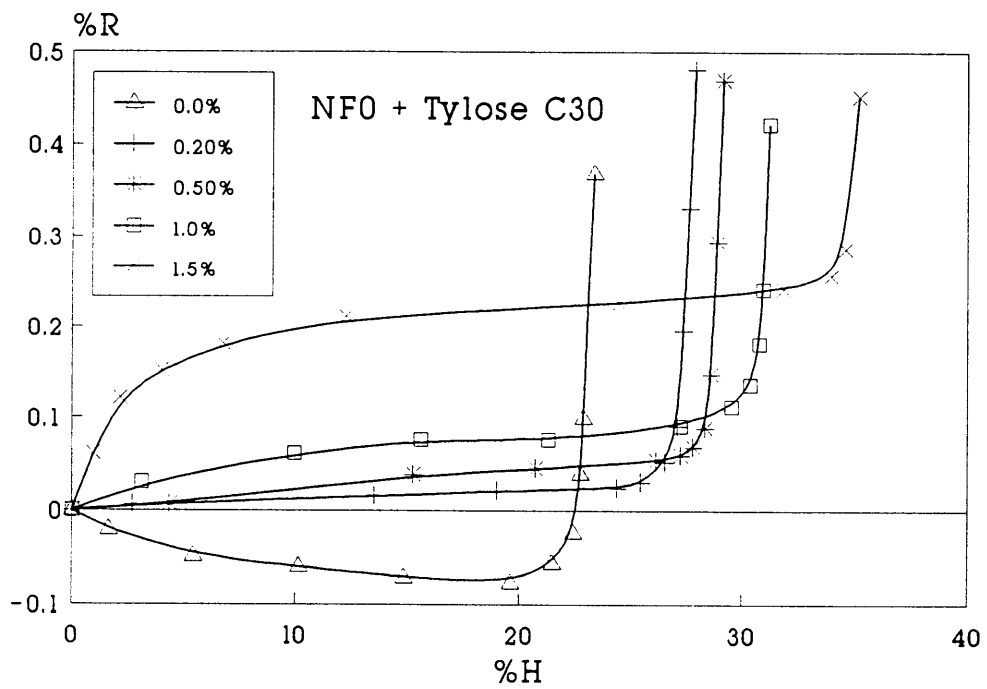


Figura 8-177. Pormenor da Figura anterior.

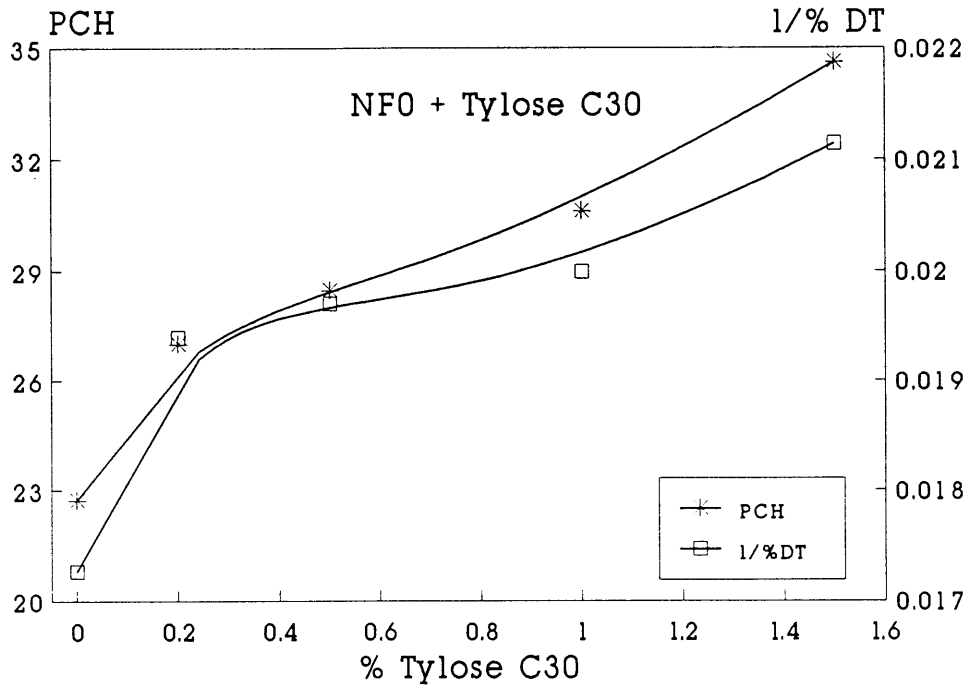


Figura 8-178. NF0. Efeito da % Tylose C30 no PCH e na % DT.

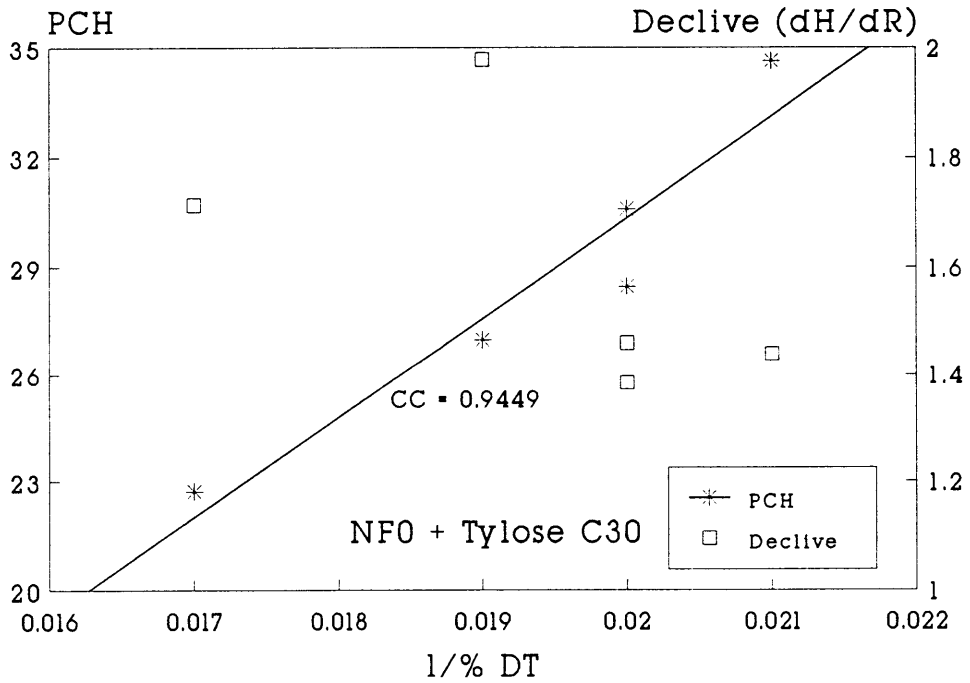


Figura 8-179. NF0. Correlações entre os valores de PCH, dH/dR e % DT.

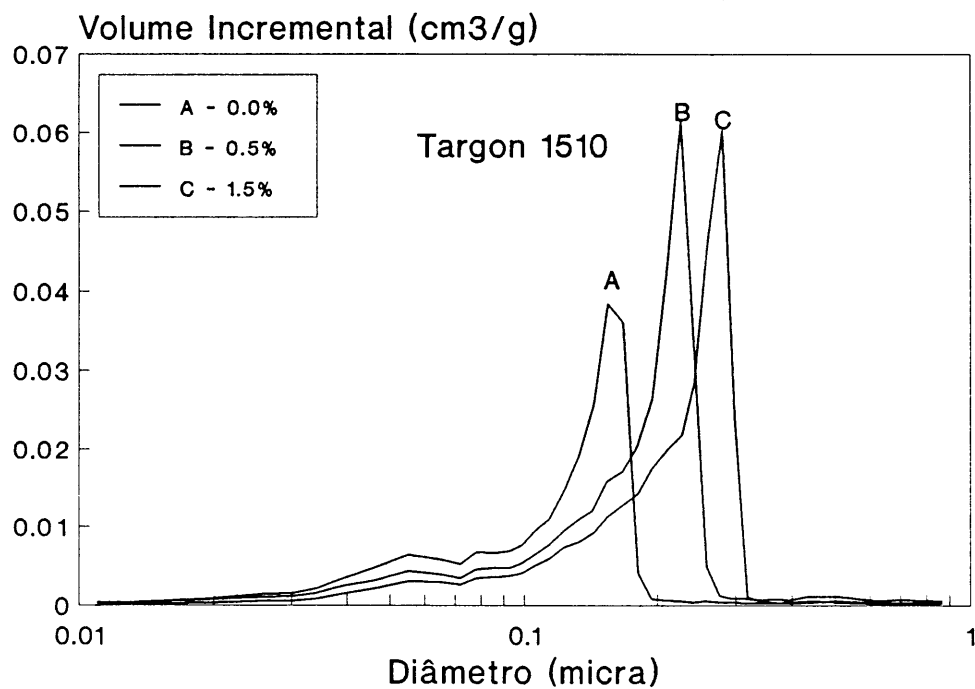


Figura 8-180. NF0. Efeito da % Targon 1510 na distribuição de diâmetros de poro.

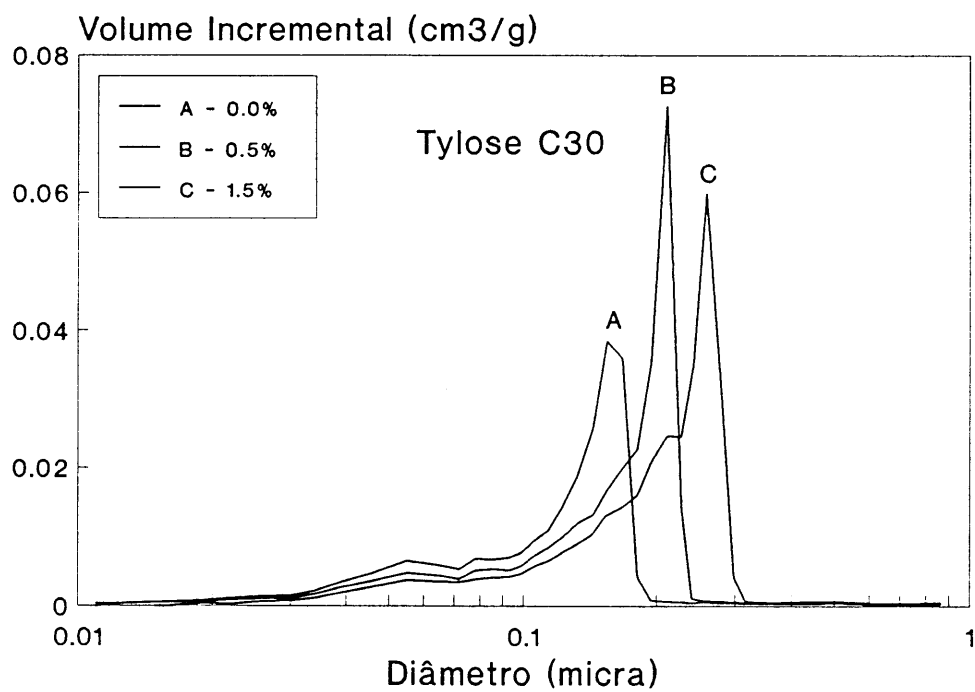


Figura 8-181. NF0. Efeito da % Tylose C30 na distribuição de diâmetros de poro.

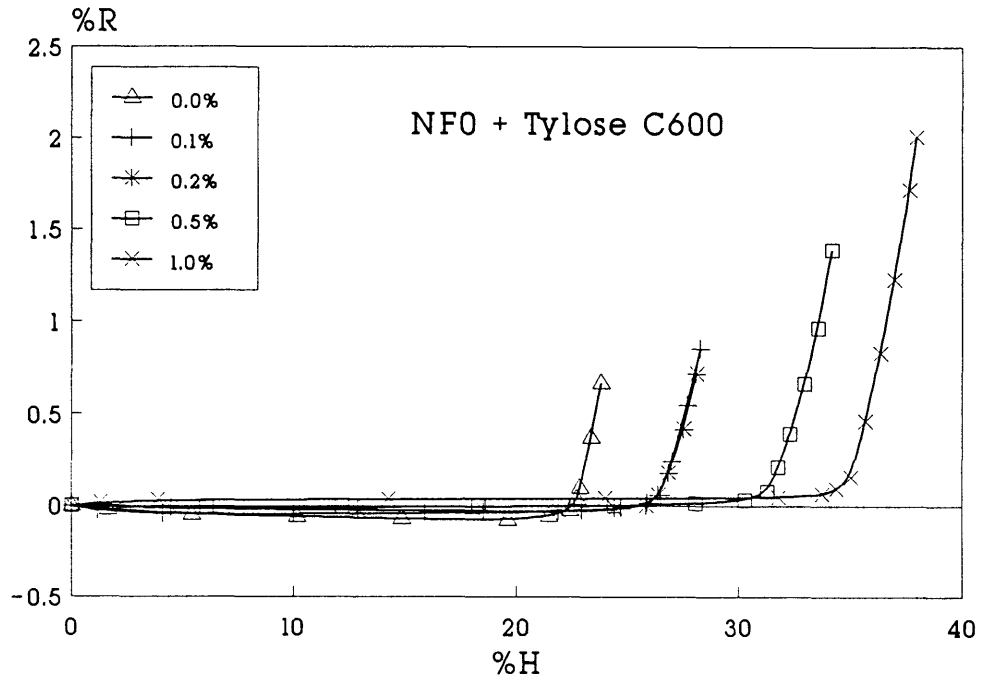


Figura 8-182. Curvas de *Bigot* do NFO. Efeito da % Tylose C600 no comportamento na secagem.

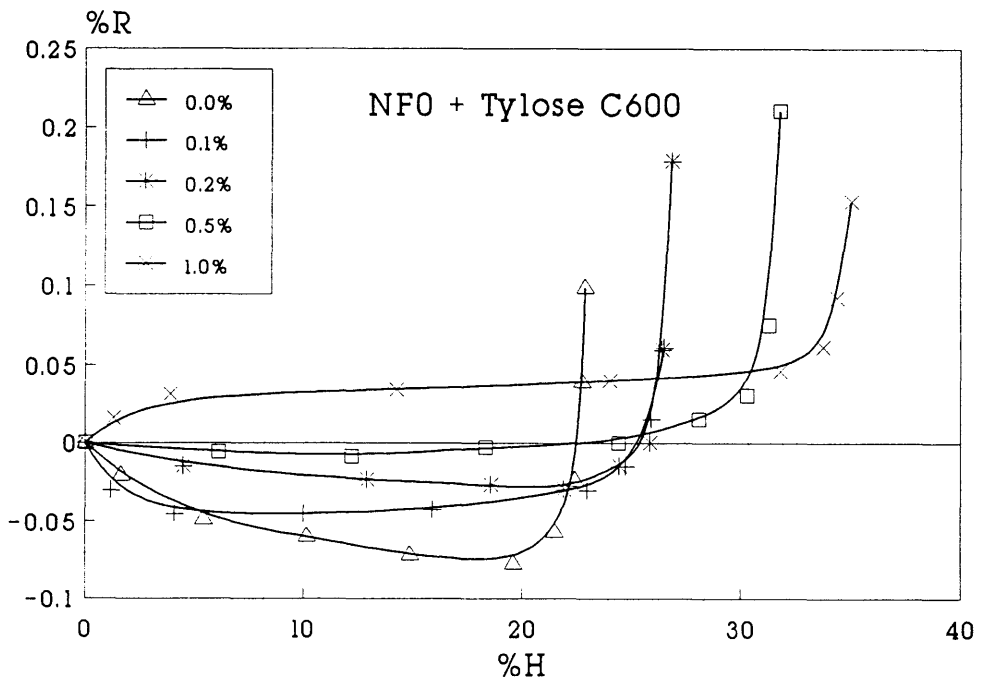


Figura 8-183. Pormenor da Figura anterior.

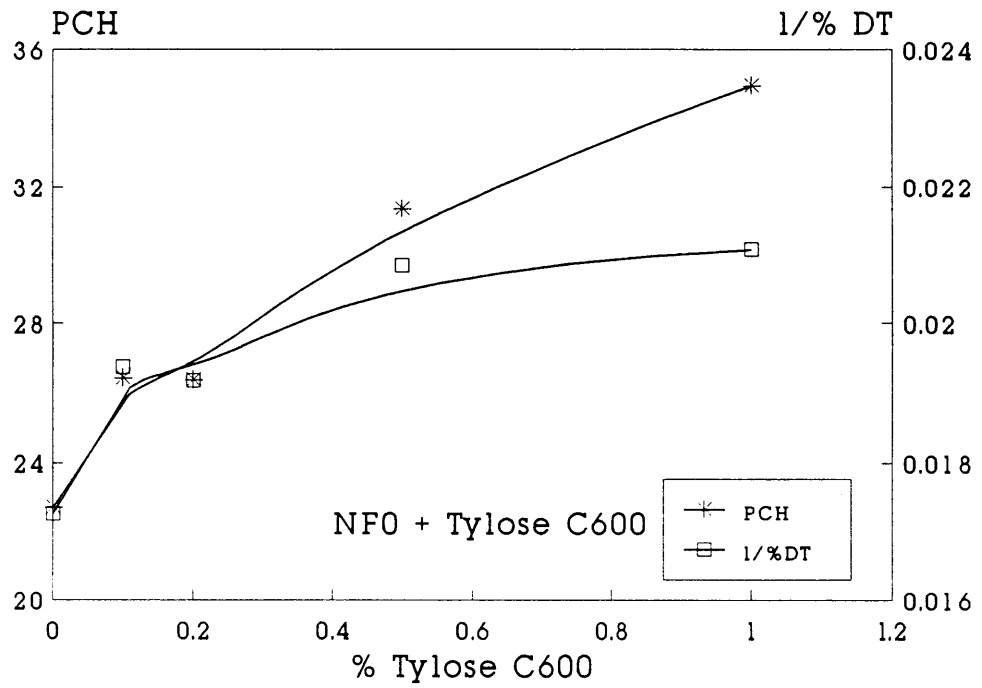


Figura 8-184. NFO. Efeito da % Tylose C600 no PCH e na % DT.

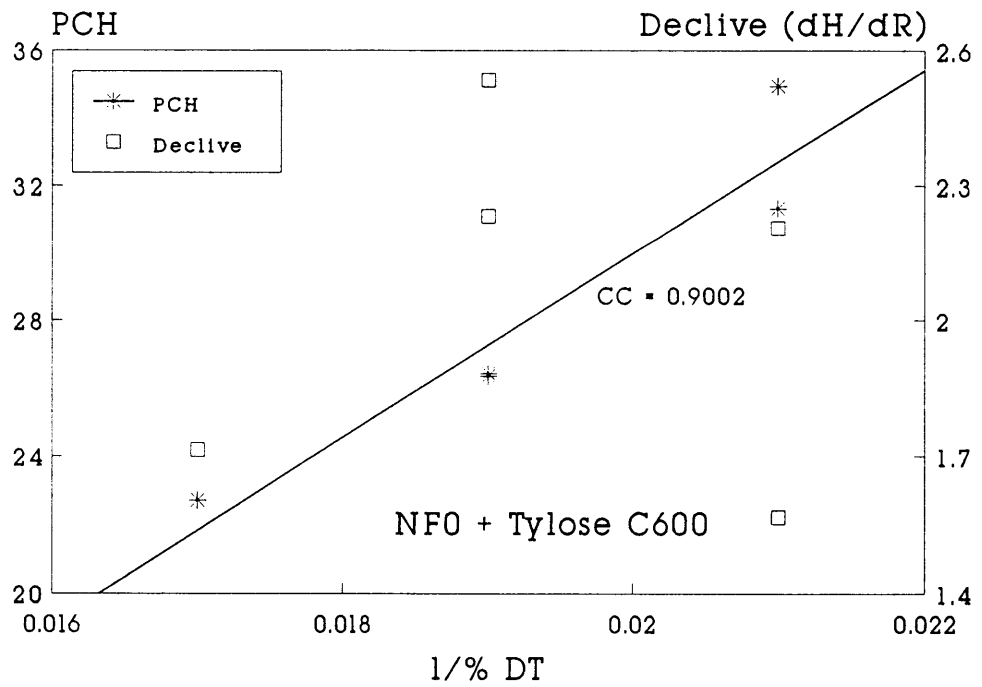


Figura 8-185. NFO. Correlações entre os valores de PCH, dH/dR e % DT.

As curvas de *Bigot* obtidos na presença da Tylose C6000 estão representadas nas Figuras 8-186 e 8-187. Pode verificar-se que para concentrações equivalentes, ou mesmo superiores, os valores do ponto crítico de humidade são menores do que nos casos anteriores. Contudo, continua a observar-se o mesmo tipo de relação entre este parâmetro e a densidade relativa, assim como a ausência de qualquer relação entre esta e o declive, $\frac{dH}{dR}$, como se pode constatar a partir das Figuras 8-188 e 8-199.

As distribuições de diâmetros de poro de amostras com Tylose C600 e C6000 estão representados nas Figuras 8-190 e 8-191. Embora os teores de ligante usadas sejam diferentes, o efeito da concentração no alargamento dos poros parece ser ligeiramente inferior no caso da Tylose C6000. Os resultados da Figura 8-191 podem ser mais directamente comparados com os representados nos gráficos 8-180 e 8-181, obtidos na presença de Targon 1510 e de Tylose C30 e permitem concluir que o aumento do comprimento da cadeia do ligante se traduz num decréscimo do diâmetro de poro.

A Tabela 8-23 resume os resultados obtidos na presença de ligantes. A sua análise permite retirar as seguintes conclusões:

1. o ponto crítico de humidade aumenta com a concentração de ligante;
2. o aumento da massa molecular relativa resulta, inicialmente, em valores de ponto crítico de humidade mais elevados, assistindo-se, por fim a um decréscimo na presença de Tylose C6000;
3. o diâmetro de poro aumenta com a percentagem de ligante adicionada e diminui com o aumento da massa molecular relativa;
4. a evolução do declive, $\frac{dH}{dR}$, com a concentração esboça alguma tendência para um aumento inicial, seguido de um decréscimo;
5. a expansão nos últimos estágios da secagem pode ser completamente eliminada pela adição destes produtos, numa percentagem que parece diminuir com o aumento da massa molecular relativa;

6. adições posteriores causam uma inversão do comportamento nesta fase da secagem, com o aparecimento de uma retração secundária depois do ponto crítico de humidade.

Tabela 8-23. Efeito dos ligantes na estrutura dos corpos

Ligante	(%)	PCH	dH/dR	%DT	V _{Hg} (cm ³)	D _p (μm)
-	0.0	22.7178	1.7132	57.93	0.2557	0.1396
Targon 1510	0.2	27.1029	2.6612	53.93	-	-
	0.5	30.2736	2.3966	49.08	0.3291	0.2070
	1.0	31.5988	2.3384	48.75	-	-
	1.5	34.0617	2.0559	46.39	0.3353	0.2442
Tylose C30	0.2	26.9886	1.9774	51.58	-	-
	0.5	28.4630	1.4596	50.77	0.2938	0.1886
	1.0	30.6028	1.3837	50.02	-	-
	1.5	34.6156	1.4394	47.30	0.3292	0.2282
Tylose C600	0.1	26.4292	2.2334	51.62	-	-
	0.2	26.3617	2.5344	52.16	0.2726	0.1593
	0.5	31.3344	2.2074	48.01	-	-
	1.0	34.9535	1.5667	47.48	0.3239	0.2139
Tylose C6000	0.05	23.9051	2.2529	55.89	-	-
	0.15	24.0532	1.6329	54.95	0.2439	0.1483
	0.3	25.0656	2.0255	54.23	-	-
	0.5	29.1538	1.9780	51.40	0.2794	0.1838

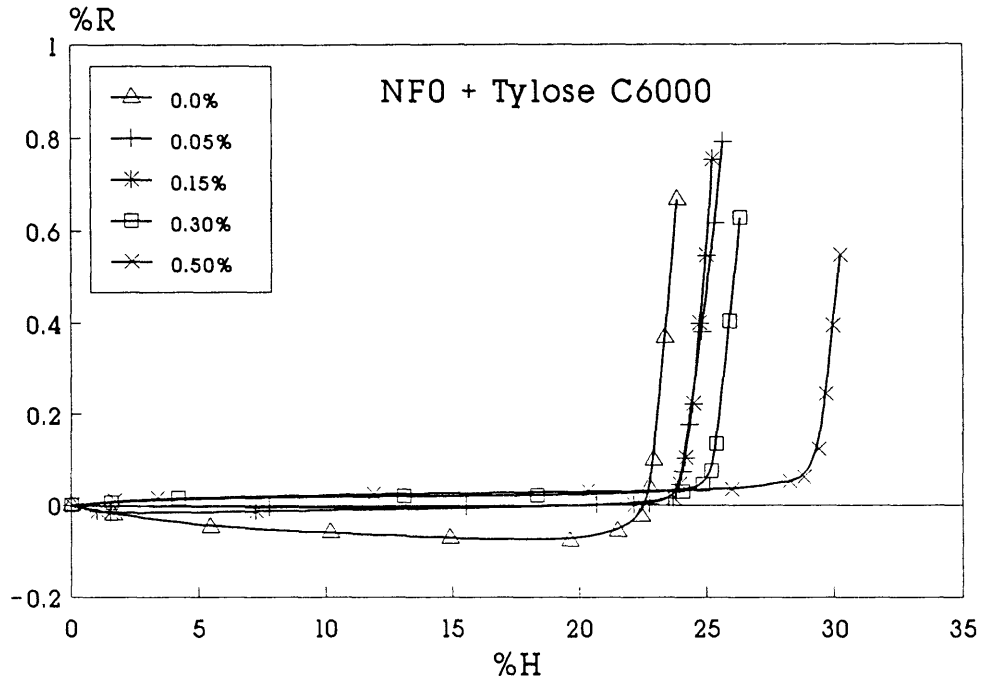


Figura 8-186. Curvas de Bigot do NFO. Efeito da % Tylose C6000 no comportamento na secagem.

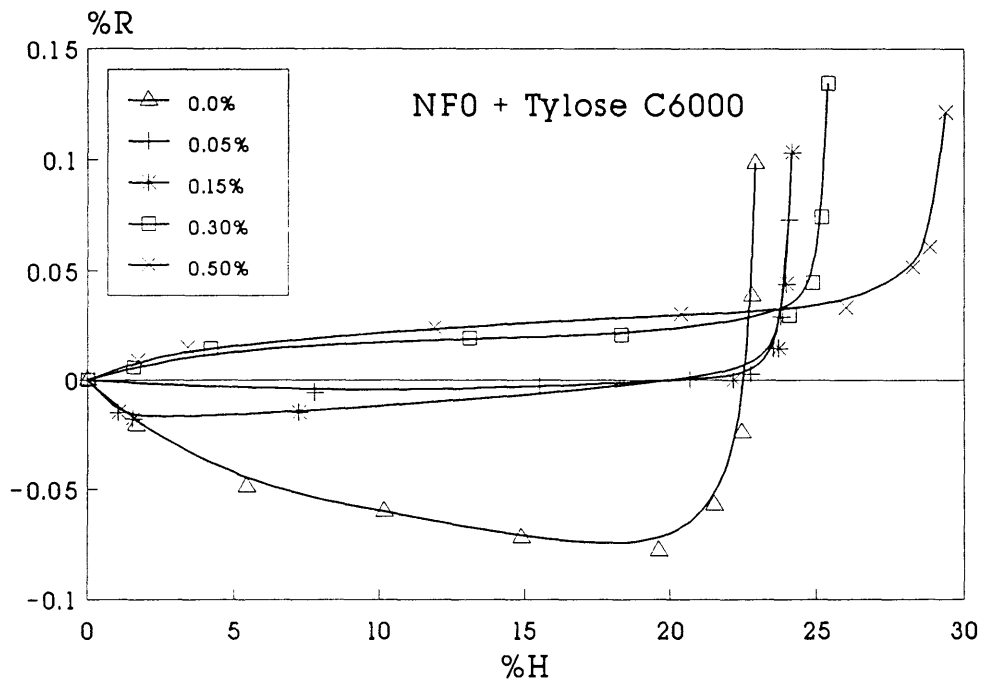


Figura 8-187. Pormenor da Figura anterior.

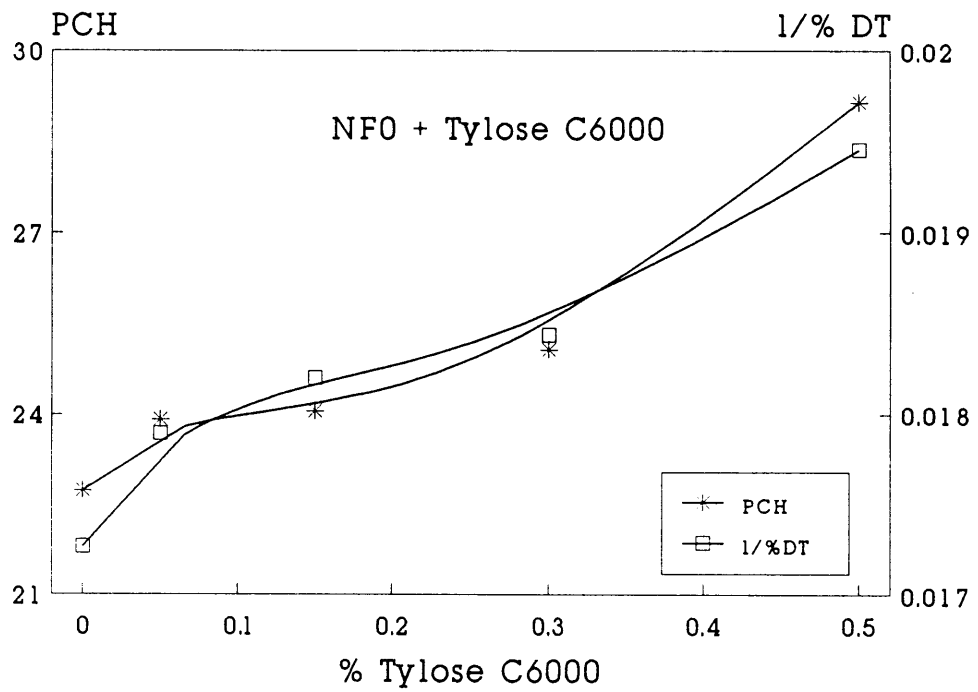


Figura 8-188. NF0. Efeito da % Tylose C6000 no PCH e na % DT.

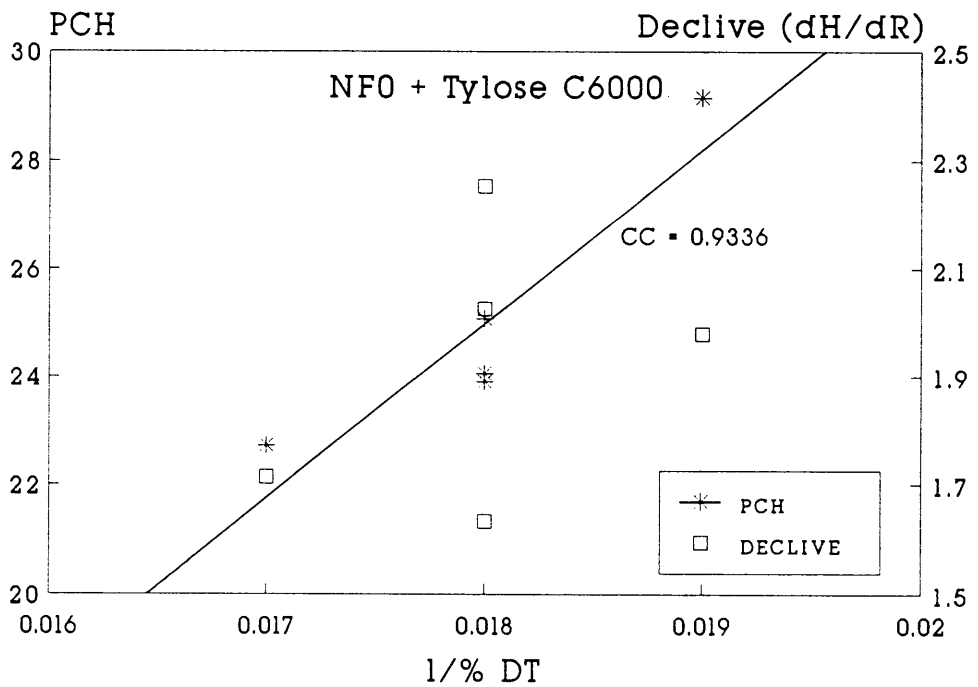


Figura 8-189. NF0. Correlações entre os valores de PCH, dH/dR e % DT.

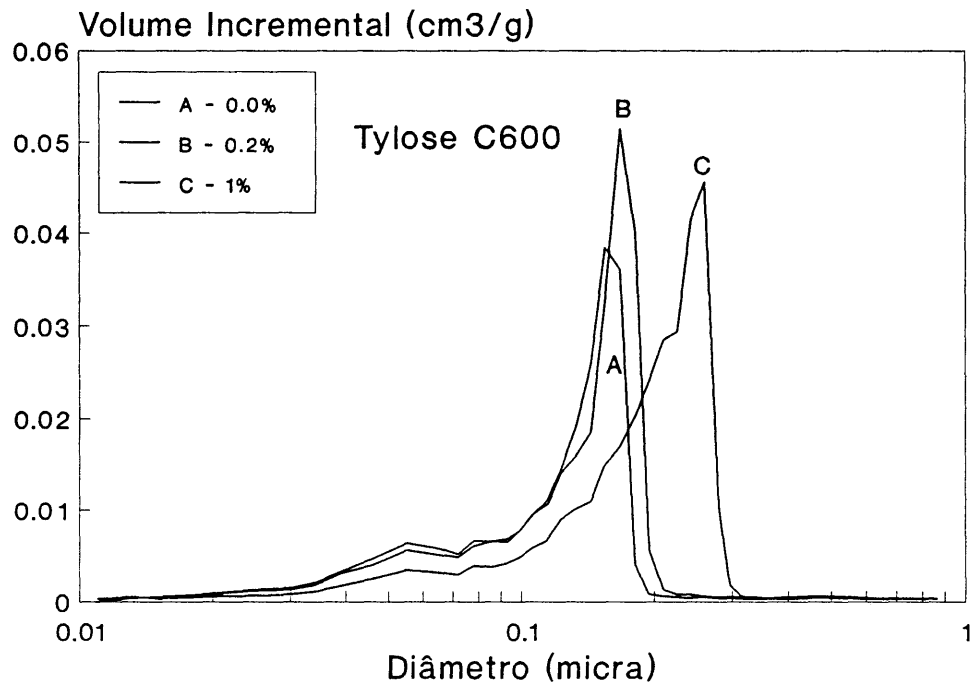


Figura 8-190. NF0. Efeito da % Tylose C600 na distribuição de diâmetros de poro.

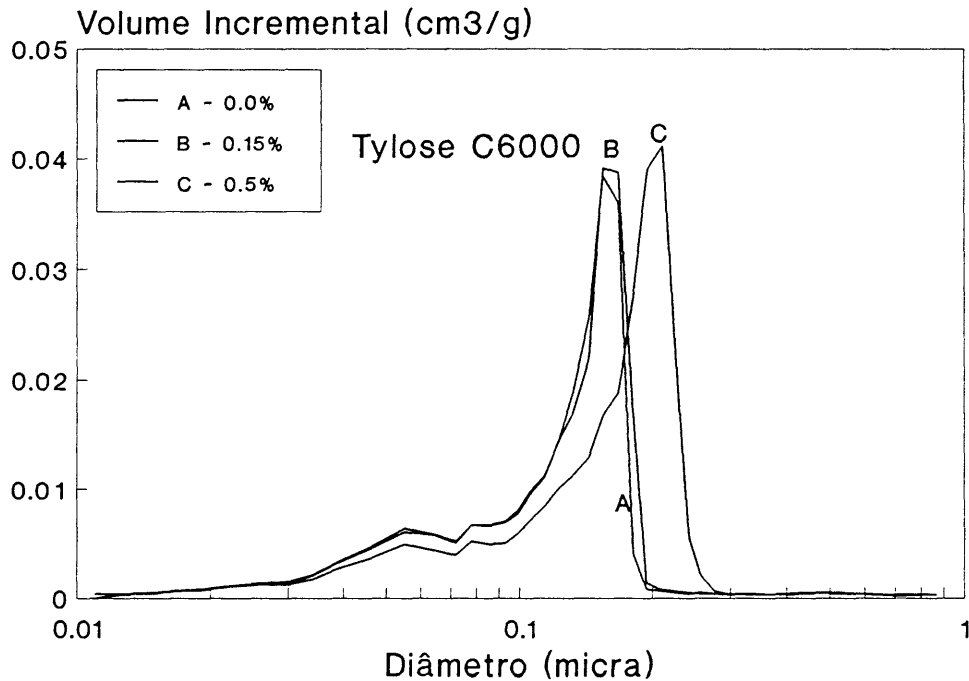


Figura 8-191. NF0. Efeito da % Tylose C6000 na distribuição de diâmetros de poro.

Os aumentos do ponto crítico de humidade e do diâmetro de poro com o aumento da concentração de ligante podem interpretados à luz da discussão feita nas secções 8.3.2.1.1 e 8.4.1. Estes aumentos deverão resultar de camadas adsorvidas mais espessas que impedem a aproximação das partículas até distâncias curtas e originam empacotamentos mais porosos. O aumento inicial de dH/dR pode, assim, ser devido aos maiores valores do diâmetro de poro. Contudo, o decréscimo posterior é contrário ao se esperaria de um alargamento progressivo dos poros.

A eliminação da expansão, nos últimos estádios da secagem, pela adição de produtos normalmente utilizados para aumentar a resistência mecânica dos corpos conformados parece querer confirmar a hipótese admitida anteriormente relativa ao efeito do valor da resistência mecânica nas variações dimensionais dos corpos depois de aliviada a compressão a que os mesmos ficam sujeitos durante a primeira fase da secagem, devida à depressão capilar. No entanto, o facto de a resistência mecânica não ter sido medida, e de se desconhecer a influência destes produtos no valor da tensão superficial do líquido, bem como o seu comportamento na adsorção à superfície do sólido, aconselha alguma prudência antes de se retirarem conclusões definitivas. Por outro lado, a retracção secundária que se observa para as concentrações mais elevadas de ligante não pode ser interpretada com base num aumento da resistência mecânica e requer outra explicação.

*Kingery e Francl*³⁸⁵ estudaram a influência da tensão superficial do líquido na reologia e na secagem de matérias primas argilosas, usando, individualmente, cerca de três dezenas de agentes tensoactivos para modificar o valor daquela grandeza, e chegaram às seguintes conclusões:

1. os valores de trabalhabilidade, tensão de cedência, retração verde seco a partir de um dado valor de humidade, e de densidade relativa eram directamente proporcionais ao valor da tensão superficial;

2. os valores de ponto crítico de humidade, velocidade de secagem, e de retração secundária, que se seguia ao ponto crítico de humidade, aumentavam linearmente com o decréscimo do valor da tensão superficial.

Estes resultados mostram que a redução da tensão superficial pode ter efeitos idênticos aos observados no presente estudo com a adição de ligantes. Alguns desses efeitos são esperados a partir da equação (6.2). A força de compressão durante a secagem, é diminuída pela adição de agentes que reduzam a tensão superficial. O grau de rearranjo das partículas, as distâncias a que conseguem aproximar-se e, portanto, o ponto crítico de humidade, e a retração durante o primeiro estágio são, por isso, menores.

Partindo da expressão (6.2), *Jouenne*²⁹⁶ procurou demonstrar como o valor da depressão capilar depende da tensão superficial do líquido usando um caulino e produtos superficialmente activos como, por exemplo, o teepol e uma solução de algas. A tendência das pastas para dilatar no fim da secagem foi reduzida ou mesmo anulada e o facto foi apresentado como prova daquela dependência. Contudo, o autor não refere se a estrutura de poros se manteve, sendo mesmo de esperar que, com as concentrações de tenso-activos utilizadas, respectivamente, 7% e 8%, a dita estrutura tenha sido completamente alterada, pelo que o efeito observado não pode ser atribuído apenas a variações da tensão superficial.

A espessura da camada adsorvida depende da concentração e da configuração das cadeias poliméricas^{134-136,139}, e do seu comprimento. A configuração espacial das cadeias é determinada por factores como a sua afinidade relativa para a superfície, a energia de adsorção¹³⁹ e o seu grau de dissociação¹⁴⁷⁻¹⁴⁹. Este último deverá ser maior no Targon 1510 e na Tylose C30, com um teor de cloreto de sódio mais elevado (Tabela 8-22). Como resultado dessa dissociação, as cadeias adquirem carga negativa, do mesmo sinal, portanto, da apresentada pelas partículas de carboneto de silício nestas condições experimentais.

De acordo com a informação constante da ficha técnica de cada ligante utilizado, todos eles têm elevada afinidade para com a água, embora a sua comparação relativa não seja feita pelo fornecedor. A adsorção à superfície far-se-à através de pequenos segmentos da molécula, formando a parte restante laços e caudas para a solução, cuja amplitude aumenta com a repulsão electrostática e com a massa molecular relativa. A conjugação destes dois efeitos pode ser a causa responsável pelos maiores valores de ponto crítico de humidade medidos na presença dos três primeiros ligantes. Contudo, se o comprimento das cadeias fôr tal que cada uma possa adsorver em mais de uma partícula, estabelecendo "pontes" entre elas, os laços e caudas ficarão mais tensionados. A conjugação deste efeito com eventuais diferenças de interacção específica entre o sólido e as cadeias pode afectar a configuração destas e concorrer para os menores valores de ponto crítico de humidade e de diâmetro de poro observados na presença da Tylose C6000.

*Lange e Miller*²⁶⁴ concluíram que cerca de 25 a 40% do polímero adicionado à solução ficava retido nos corpos consolidados por filtração sob pressão. Esta retenção resulta num grau de empacotamento menor e, conseqüentemente, em valores de ponto crítico de humidade e de diâmetro de poro mais elevados. Por outro lado, a presença física das cadeias poliméricas no corpo, adsorvidas ou em excesso, e a sua elevada afinidade pela água, podem ser as responsáveis pela eliminação da expansão final e pela retracção secundária que se observa depois do ponto crítico de humidade às concentrações mais elevadas, e ao mesmo tempo, pela maior retracção das amostras preparadas nestas condições.

A água retida pelo ligante está mais fortemente ligada do que a água dos poros e assume características de água adsorvida, requerendo maior quantidade de energia para se libertar³⁸⁹. A permeabilidade do corpo também diminui pela presença do aditivo²⁶⁴. Estes dois efeitos justificam os tempos de secagem mais longos requeridos para as amostras com concentrações de ligante mais elevadas. Assim, a primeira fase da secagem termina quando as partículas ainda se encontram afastadas, separadas pelas cadeias com água adsorvida, pelo que o ponto crítico de humidade ocorre mais cedo. À medida que esta água vai sendo eliminada e as partículas se vão, mais lentamente, aproximando, originam a retracção secundária verificada nos últimos estágios da secagem. A sensibilidade à secagem²⁷³ é, por isso, aumentada, e origina tensões mecânicas responsáveis pelo aparecimento de fissuras e pela fractura das amostras, e desencoraja o uso de teores de ligante superiores ao estritamente necessário para eliminar a expansão final.

O efeito da presença física das cadeias do ligante é, assim, muito semelhante ao originado pelos minerais de montmorilonite que compõem as argilas, ou quando são intencionalmente adicionados à pastas dos cerâmicos tradicionais para aumentar a sua plasticidade, observados durante a secagem^{267,290}. Formados por partículas muito finas e com excepcional capacidade de absorção de água, os minerais de montmorilonite, especialmente aqueles em que o sódio é o principal catião de troca, incham quando em suspensão aquosa, podendo o seu volume aumentar continuamente até 10 a 20 vezes^{390,391}. As camadas estruturais podem separar-se completamente e originar a formação de um gel. A libertação da água alojada entre as camadas destes minerais é mais difícil do que a da água de preenchimento de poros, requer maior quantidade de energia, e ocorre, predominantemente, nos últimos estágios da secagem. A aproximação das camadas estruturais permitida pela saída da água pode dar origem a uma retracção secundária cujo valor pode ser considerável, dependendo do teor deste mineral na composição do corpo²⁶⁷.

Os resultados de secagem permitem concluir que:

1. O comportamento dos corpos durante a secagem é determinado, principalmente, pela sua estrutura porosa, e pode ser modificado pela presença de produtos, adsorvidos ou em solução, que alterem os valores da resistência mecânica dos corpos ou da energia livre da interface líquido-vapor, ou interactuem fortemente com a água.

2. Para uma dada distribuição granulométrica e na ausência de ligantes, os valores do ponto crítico de humidade e do declive, dH/dR , da primeira parte da curva de *Bigot* são inversamente proporcionais ao grau de empacotamento dos corpos. A presença de ligantes pode alterar este tipo de dependência mas só para o caso do declive.

3. Na ausência de ligantes, o valor do declive aumenta com o aumento do diâmetro médio dos poros e é, por isso, muito sensível às variações dos factores que determinam esta grandeza como, por exemplo, o grau de desfloculação das suspensões e a distribuição granulométrica dos pós.

4. A eliminação da expansão nas últimas fases da secagem pela adição de ligantes pode resultar, por um lado, de uma diminuição da compressão a que os corpos ficam sujeitos durante a primeira fase da secagem devida ao alargamento dos poros e a uma eventual diminuição da tensão superficial do líquido e, por outro, a um aumento da resistência mecânica dos corpos.

5. O uso de concentrações de ligante superiores à estritamente necessária para eliminar a expansão final originam uma retracção secundária e aumentam a sensibilidade à secagem dos corpos conformados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Norton/TRW Ceramics, *L'industrie Céramique*, (821/11), 717 (1987).
2. Kawakubo, T., Hirayama, H. and Goto, A., *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, 38, 300, (1989).
3. Kraft, E.H. and Coppola, J.A., *Ceramics for High Performance Applications - II*, Burke, J.J., Lenoë, E.N. and Katz, R.N., Brook Hill Publishing Co., Chestnut Hill, MA, (1978).
4. Broussaud, D., Wicker, A. and Magnet, J.L., p. 19 in *Special Ceramics*, Vol. 7, Ed. Taylor, D. and Popper, P., Brit. Ceram Soc., (1981).
5. Storm, R.S., Ohnsorg, R.W. and Frechette, F.J., *J. Eng. Power*, 104, 601, (1982).
6. Carruthers, W.D. and Smyth, J.R., *Ceram Eng. Sci. Proc.*, 5, 350, (1984).
7. Hojo, J.; Miyachi, K.; Okabe, Y. and Kato, A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, C-114, (1983).
8. Stutz, D.H.; Prochazka, S. and Lorenz, J., *J. Am. Ceram. Soc.* 68, 479, (1985).
9. Tanara, H. and Inomata, Y., *J. Mat. Sci. Lett.*, 4, 315, (1985).
10. Williams, R.; et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 64, 1385, (1985).
11. Kato, A., *Am. Ceram. Soc. Bull.* 66, 647, (1987).
12. Wroblewska, G.H.; Nold, E. e Thümmel, F., *Ceramics International*, 16, 201, (1990).
13. Prochazka, S., "The role of boron and carbon in the sintering of silicon carbide", p. 171, in *Special Ceramics 6*, Ed. Popper, P., Brit. Ceram. Res. Assoc., Stoke-on-Trent, London (1975).
14. Prochazka, S. e Scanlan, R.M., *J. Am. Ceram. Soc.*, 58, 72, (1975).
15. Greskovich, C. e Rosolowski, J.H., *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 336, (1976).

16. Popper, P. "Engineering ceramics for use in high temperatures", p. 4.05, in Proc. Int. Symp. on Ceramics, 27th November, Bangalore, India, (1982).
17. Mulay, N.K., Reddy, N.K. e Jaleel, M.A., Trans. Ind. Ceram. Soc., 48, (4), 73, (1989).
18. Forrest, C.W., Kennedy, P. e Shennan, J.V., "The Fabrication and Properties of Self-Bonded Silicon Carbide Bodies", p. 99 in Special Ceramics, Vol. 5, Ed. Popper, P., Brit. Ceram. Res. Assoc., Stoke-on-Trent, London, (1970).
19. Ramanathan, S., Prasad, R. e Gupta, C.K., Ttans. Ind. Ceram. Soc., 48, (6), 107, (1989).
20. Carlström, E.; Tjernlund, A.K.; Hermansson, L. e Carlsson, R., Proc. Brit. Ceram. Soc., Derek Taylor, 89, (1983).
21. Blanchard-Ardid, C.R. and Page, R.A., Ceram. Trans., Vol. 1-B, 724, Ed. Messing, G.L., Fuller, Jr. E.R. and Hausner, H., (1988).
22. Schilling, C.H. and Aksay, I.A., Ceram. Trans., Vol. 1-B, 800, Ed. Messing, G.L., Fuller, Jr. E.R. and Hausner, H., (1988).
23. Rado, P. Worcester Royal Porcelain Co. Ltd., Worcester W RI 2NE, 291, (1979).
24. Reichman, R. Cer. Pat., 627, 980, March 26, (1936).
25. Degtyareva, E.V., Kainarskii, I.S. and Safronova, I.P. Ognewpory, 27, (1974).
26. Safronova, I.P., Degtyareva, E.V. and Kainarskii, I.S., Refractories, 16, 45, (1975).
27. Person, M. et. al., High Tech Ceramics, 623, Ed. Vincenzini, P., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1987).
28. Person, M., Hermansson, L. and Carlsson, Ceramic powders, 735, Ed. Vincenzini, P., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1983).
29. Rogers, M.G., Proc. Brit. Ceram. Res. Assoc., Special Ceramics 5, 87, Popper P., (1970).
30. Rizzo, C.; Angelis, B.A.De; Ferretti, E. and Howlett, S.P., Materials Science Monographs, 66B, Proceedings of the International Meeting on Modern Ceramics Technologies (7th CIMTEC-World Ceramics Congress) (P. Vincenzini et al., Eds)

- Elsevier, Amsterdam, p.1095, (1991).
31. Haggerty, J.S. et al, Ceram. Trans., Vol. 1-B, 1059, Ed. Messing, G.L., Fuller, Jr. E.R. and Hausner, H., (1988).
 32. Okuyama, M. et al, J. Am. Ceram. Soc., 72, 1918, (1989).
 33. Kiser, J.D., Herbel, T.P. e Freedman, M.R., Ceram. Eng. Sci. Proc., 6, p. 1135, (1985).
 34. Aksay. I.A., Ceram. Trans., Vol. 1-B, 663, Ed. Messing, G.L., Fuller, Jr. E.R. and Hausner, H., (1988).
 35. Hunter, R.J., "Zeta Potential in Colloid Science", Academic, London, (1981).
 36. William, H. e Morrison, Jr., J. Coll. Interf. Sci., 100, 121, (1984).
 37. Diz, H.M.M., O Estado de Agregação das Partículas de Caulinite e sua Influência nas Propriedades Reológicas, de Compressão e Enchimento de Suspensões Argilosas", Tese de Doutorado, (1984).
 38. Schwarz, J.A. et al, J. Coll. Interf. Sci., 97, 55, (1984).
 39. Whitman, P.K. e Feke, D., J. Am. Ceram. Soc., 71, 1086, (1988).
 40. Ahmed, S.M., em "Oxide and Oxide Films", Ed. Diggle, J.W., Vol. 1, Marcel Dekker, Nova Yorque, (1972).
 41. Lyklema, J., J. Coll. Interf. Sci., 99, 109, (1984).
 42. Esin, O.A. e Markov, B.F., Acta Physicochim. Urss, 10, 353, (1939).
 43. Penners, N.H.G., Koopal, L.K. e Lyklema, J., Coll. Surf., 21, 457, (1986).
 44. Sprycha, R., et al, J. Coll. Interf. Sci., 128, 88, (1989).
 45. Pyman, M.A.F., Austr. J. Soil Res., 17, 191, (1979).
 46. Davis, J.A. et al., J. Coll. Interf. Sci., 63, 480, (1978).
 47. Johnson, R.E.Jr., J. Coll. Interf. Sci., 100, 540, (1984).
 48. Breeuwsma, A. et al, Discuss. Faraday Soc., 52, 324, (1971).
 49. Perona, M.J. e Leckie, J.O., J. Coll. Interf. Sci., 106, 64, (1985).
 50. Janssen, M.J.G. e Stein, H.N., J. Coll. Interf. Sci., 109, 508, (1986).
 51. Logtenberg, E.H.P. e Stein, H.N., J. Coll. Interf. Sci., 109, 190, (1986).

52. Somasundaran, P., "Clean Surfaces, their Preparation and Characterization for Interfacial Studies", Marcek Dekker, Nova Yorque, (1972).
53. Husain, A., J. Coll. Interf. Sci., 102, 389, (1984).
54. Crosby, S.A. et al., Env. Tech. Lett., 2, 371, (1981).
55. Rubio, J. e Matijevic, E., J. Coll. Interf. Sci., 68, 408, (1979).
56. Ferreiro, E.A., Bussetti, S.G. De, e Helmy, A.K., Clays and Clay Minerals, 36, 61, (1988).
57. Chen, Y.R. et al, J. Coll. Interf. Sci., 43, 421, (1973).
58. Anderson, M.S. e Molotky, D.T., J. Coll. Interf. Sci., 72, 413, (1979).
59. Morrison, W.H.Jr., J. Coll. Interf. Sci., 100, 121. (1984).
60. Davis, J.A. e Leckie, J.O., J. Coll. Interf. Sci., 74, 32, (1980).
61. Davis, J.A. et al, J. Coll. Interf. Sci., 67, 90, (1978).
62. Rueda, E.H. e Grassi, R.L., J. Coll. Interf. Sci., 106. 243, (1985).
63. Eisenlauer, J. e Matijevic, E. J. Coll. Interf. Sci., 75, 199, (1980).
64. Parfitt, R.L. e Russel, J.D., J. Soil Sci., 28, 297, (1977).
65. Tentório, A. et al, J. Coll. Interf. Sci., 77. 418. (1980).
66. Hingston, F.J., Posner, A.M., e Quirk, J.P., J. Coll. Interf. Sci., 23, 117, (1972).
67. Regazzoni, A.E., Blesa, M.A. e Maroto, A.J.G., J. Coll. Interf. Sci, 122, 315, (1988).
68. Sprycha, R., J. Coll. Interf. Sci., 127, 12, (1989).
69. Bloc, L. e Bruyn, P.L., J. Coll. Interf. Sci., 32, 518, (1970).
70. James, R.O. e Parks, G.A., em "Surface and Colloid Science", Vol. 12, p.119. Ed. Matijevic, E., Plenum Press, Nova Yorque, (1982).
71. Trimpos, H.F.A. e Stein, H.N., J. Coll. Interf. Sci., 77. 368, (1980).
72. Baes, C.F. e Mesmer, R.E. em "The Hydrolysis of Cations", John Wiley, Toronto, (1976).

73. Onoda, G.Y. e Casey, J.A., J. Coll. Interf. Sci., 103, 590, (1985).
74. Overbeek, J.Th.G. em "Colloid Science" Vol. 1, Cap. 4, Ed. Kruyt, H.R., Elsevier, Amesterdão, (1952).
75. Nerst, W., Z. Physik Chemie, 4, 129, (1889).
76. Barby, D. em "Characterization of Powder Surfaces", Cap. 8, p. 353, Ed. Parfitt, G.D. e Sing, K.S.W., Academic Press, Londres, (1976).
77. Zirl, D.M. e Garofalini, S.H., J. Non-Cryst. Solids, 122, 111, (1990).
78. Iler, R.K., "the Chemistry of Silica", Wiley, Nova York, (1979).
79. Helden, A.K. van, Jansen, J.W. e Vrij, A., J. Coll. Interf. Sci., 81, 354, (1981).
80. Fleming, B.A., J. Coll. Interf. Sci., 110, 40, (1986).
81. Rabinovich, E.M., Phys. Chem. Glasses, 24, 54, (1983).
82. Takusagawa, N., J. Non-Cryst. Solids, 42, 35, (1980).
83. Plueddeman, E., "Silane Coupling Agents", Plenum Press, Nova Yorque, Londres, (1982).
84. Philipse, A.P. e Vrij, A., J. Coll. Interf. Sci., 128, 121, (1989).
85. Weres, O., Yee, A. e Tsao, L., J. Coll. Interf. Sci., 84, 379. (1981).
86. Truesdale, V.W. e Smith, C.J., Analyst, 100, 203. (1975).
87. Wirth, G.S. e Gieskes, J.M., J. Coll. Intref. Sci., 68, 492, (1979).
88. Bohlmann, E.G., Mesmer, R.E. e Berlinksi, P., Soc. Pet. Eng. J., 20, 239, (1980).
89. Imamura, Y., Ishibashi, K. e Shimodaira, H., Ceram. Eng. Sci. Proc., 7, 828, (1986).
90. Bergstrom, L. e Pugh, R.J., J. Am. Ceram. Soc., 72, 103, (1989).
91. Whitman, P.K. e Feke, D.L., Adv. Ceram Mater., 1, 366, (1986).
92. Greil, P., Mat. Sci.Eng., A109, 27, (1989).
93. Peuckert, M. e Freil, P., J. Mat. Sci., 22, 3717, (1987).

94. Crimp, M.J., Feke, D.L., e Halloran, "Exploration of Colloidal Processing Parameters Using SIMS and DRIFT Spectroscopic Techniques", Paper No.(192-B-87) presented at the 89th Annual Meeting of Am. Ceram. Soc., Pittsburgh, PA, (1987).
95. Stadelmann, H., Petzow, G. e Greil, P., J. Europ. Ceram. Soc., 5, 155, (1989).
96. Levine, S. e Smith, A.L., Discuss. Faraday Soc., 52, 290, (1971).
97. Kulig, M. e Greil, P., J. Mat. Sci., 26, 216, (1991).
98. Crimp, M.J. e Piller, R.C., em "Fabrication Technology", Brit. Ceram. Proc., Ed. Davidge, R.W. e Thompson, D.P., p. 199, (1990).
99. Medalia, A.I. e Rivin, D., em "Characterization of Powder Surfaces", p. 279, Ed. Parfitt, G.D. e Sing, K.S.W., Academic Press, Londres, Nova Yorque, São Francisco, (1976).
100. Boehm, H.P., Adv. Catalysis, 16, 198, (1966).
101. Puri, B. R., em "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 6, p. 191, Ed. Walker, P.L.Jr., Marcel Dekker, Nova Yorque, (1970).
102. Bruin, W.J. De, e Van der Plas, Th., Rev. Gen. Caout., 41, 452, (1964).
103. Mori, S., Hara, T. e Aso, K., Powder Technology, 40, 161, (1984).
104. Moraru, V.N., Ovcharenko, F.D., Yaremko, Z.M., e Moraru, L.E., Inst. Coll. Water Chemistry, Academy of Sciences of the Ukrainian SSr, Kiev. Transl. from Kolloidnyi, 42, 878, (1980).
105. Gouy, G., J. Phys., 4, 9, 457. (1910).
Ann. Phys., 9, 7, 129, (1917).
106. Chapman, D.L., Phil. Mag., 6, 25, 475, (1913).
107. Oliveira, D.R.V.T., "Sujamento por Partículas em Suspensão Aquosa - Interações Intersuperficiais", Tese de Doutorado, Universidade do Minho, (1990).
108. Stern, O., Z. Elektrochem., 30, 508, (1924).
109. Johnson, R.E.Jr., J. Coll. Interf. Sci., 100, 540, (1984).

110. Parks G.A. em "Surface and Colloid Science", 119, Plenum Press, (1982).
111. Hunter, R.J. "Zeta Potential in Colloid Science", Academic Press, (1988).
112. Kjellander, R. e Marcelja, S., J. Phys. Chem., 90, 1230, (1986).
113. Pashley, R.M., J. Coll. Interf. Sci., 83, 531, (1981).
114. Pashley, R.M., McGuiggan, P.M., Ninham, B.W., Brady, J. e Evans, D.F., J. Phys. Chem., 90, 1637, (1986).
115. Chan, D.Y.C., Pashley, R.M. e White, L.R., J. Coll. Interf. Sci., 77, 283, (1990).
116. Ohshima, H. e Kondo, T., J. Coll. Interf. Sci., 126, 383, (1988).
117. Horn, R.G., J. Am. Ceram. Soc., 73, 1117, (1990).
118. Hamaker, H.C., Rec. Trav. Chim., 55, 1015, (1936); 56, 3, (1937).
119. Casimir, H.B.G. e Polder, D., Phys. Rev., 73, 360, (1948).
120. Lifshitz, E.M., Sov. Phys. JETP, 2, 73, (1956).
121. Derjaguin, B.V., e Landau, L.D., Acta Physicochim., USSR, 14, 633, (1941).
122. Verwey, E.J.W. e Overbeek, J.Th.G., em "Theory of Stability of Lyophobic Colloids", Amesterdão, (1948).
123. Verwey, E.J.W. e Overbeek, J.Th.G., Trans. Faraday Soc., 42B, 117, (1946).
124. Overbeek, J.Th.G., em "Colloid Science", H.R. Kruyt, Ed., Elsevier, Publ. Co., Amesterdão, (1974).
125. Schulze, H., J. Prakt. Chem., 25, 431, (1882).
126. Hardy, W.B., Proc. Royal Soc., London, 66, 110, (1900).
127. Israelachvili, J.N. e Adams, G.E., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 74, 975, (1978).
128. Pashley, R.M. e Israelachvili, J.N., J. Coll. Interf. Sci., 97, 446, (1984).
129. Pashley, R.M. e Israelachvili, J.N., J. Coll. Interf. Sci., 2, 169, (1981).
130. Luckham, P.F., Powder Technology, 58, 75, (1989).
131. Pashley, R.M. e Israelachvili, J.N., J. Coll. Interf. Sci., 101, 511, (1984).

132. Keesom, W.H., Zelenka, R.L. e Radke, C.J., *J. Coll. Interf. Sci.*, 125, 575, (1988).
133. Pasheley, R.M. e Israelachvili, J.N., *Colloids Surf.*, 2, 169, (1981).
134. Koopal, L.K., Wilkinson, G.T. e Ralston, J., *J. Coll. Interf. Sci.* 126, 493, (1988).
135. Celik, M.S., *J. Coll. Interf. Sci.*, 129, 428, (1989).
136. Czarnecki, J. e Van der Ven, T.G.M., *J. Coll. Interf. Sci.*, 145, 298, (1991).
137. Marra, J., *J. Coll. Interf. Sci.*, 109, 11, (1986).
138. Patel, P.D. e Russel, W.R., *J. Coll. Interf. Sci.*, 131, 192, (1989).
139. Hesselink, F.Th., *J. Electroanal. Chem.*, 37, 317, (1972).
140. Napper, D.H., "polimeric Stabilization of Colloidal Dispersions", Academic Press, London, U.K., (1983).
141. Otsubo, Y. e Watanabe, K., *J. Coll. Interf. Sci.*, 122, 346, (1988).
142. Atesok, G., Somasundaran, P. e Morgan, L.J., *Powder Technology*, 54, 77, (1988).
143. Moudgil, B.M. Shah, B.D. e Soto, H.S., *J. Coll. Interf. Sci.*, 119, 466, (1987).
144. Dickinson, E., *J. Coll. Interf. Sci.*, 132, 274, (1989).
145. Maier, H., Baker, J.A. e Berg, J.C., *J. Coll. Interf. Sci.*, 119, 512, (1987).
146. Koksai, E., Ramachandran, R., Somasundaran, P. e Maltesh, C., *Powder Technology*, 62, 253, (1990).
147. Wang, T.K. e Audebert, R., *J. Coll. Interf. Sci.*, 119, 459, (1987).
148. Durand, R.D., Lafuma, F. e Audebert, R., *J. Coll. Interf. Sci.*, 139, 281, (1990).
149. Piana, G.D., Lafuma, F. e Audebert, R., *J. Coll. Interf. Sci.*, 119, 474, (1987).
150. Kikkawa, H., Takezaki, H., Otani, Y., Shoji, K., Ogawa, J. e Kanamori, S., *Powder Technology*, 55, 277, (1988).
151. Parazak, D.P., Burkhardt, C.W., McCarthy, K.J. e Stehlin, M.P., *J. Coll. Interf. Sci.*, 123, 59, (1988).

152. Ramachandran, R, e Somosundaran, P., J. Coll. Interf. Sci., 120, 184, (1987).
153. Yakoyama, A., Srinivasan, K.R. e Fogler, H.S., J. Coll. Interf. Sci., 126, 141, (1988).
154. Bingham, E.C., Nat. Bur. Standards Sci. Papers, 278, (1916).
155. Carlstrom, E., J. Amer. Ceram. Soc., 67, c-169, (1984).
156. Overbeek, J.T.G., The J. Mat. Education, 7, 395, (1985).
157. Onoda, G.Y., Liniger, E.G. e Jenney, M.A., em "Ceram. Trans., Vol. 1-B, 611, Ed. Messing, G.L., Fuller, E.R. e Hausner, Jr.H. (1988).
158. Moore, F., Trans. Brit. Ceram. Soc., 58, 470, (1959).
159. Freundlich, H. e Juliusburger, F., Trans. Faraday Soc., 31, 920, (1935).
160. Einstein, A. Ann. Physik., 19. 289, (1906); 34, 591, (1911); Kolloid Z., 27, 137, (1920).
161. Verba, L.I. e Degtyareva, E.V., Refractories, 19, 158, (1978).
162. Pivinskii, Yu. E., Refractories, 21, 314, (1980).
163. Elomrani, M., Brunello, J.M., Nomine, M. e Blazy, P., Powder Technology, 57, 223, (1989).
164. Ayrat, A. e Phalippou, J., J. Europ. Ceram. Soc., 6, 179, (1990).
165. Tangsathitkulchai, C. e Austin, L.G., Powder Technology, 56, 293, (1988).
166. Mooney, M., J. Colloid Sci., 6, 162, (1951).
167. Nagel, A., Petzow, G. e Greil, P., J. Europ. Ceram. Soc., 5, 371, (1989).
168. Hiemenz, P.C. "Principles of Colloid Chemistry", Ed. Maecel Decker, Inc. N.Y. (1977).
169. Pivinskii, Yu. E. e Bevz, A.V., Refractories, 20, 490, (1979).
170. Goodwin, J.W., "The Rheology of Dispersions", em Colloid Sciences, Vol. 2, Cap. 7, Ed. Everett, D.H.. The Chemical Society, Londres, U.K., (1975).
171. Krieger, I.M., "Rheology fo Monodisperse Lattices", Adv. Colloid Interface Sci., 3, 111, (1972).

172. Velamakanni, B.V. e Lange, F.F., *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 166, (1991).
173. Manfredini, T., Pellacani, G.C., Pozzi, P., Fuentes, B. e Medall, F.N., *Industrial Ceramics*, 9, 58, (1989).
174. Diz, H.M.M., e Ferreira, J.M.F., *Brit. Ceram Proc. of Special Ceramics* 8, 159, Howlett, S.P. e Taylor, D., (1986).
175. Nienburg, H. Stein, P., Harbach, F. e Boveri, B., em "Ceramic Trans.", Vol. 1-B, 741, Ed. Messing, G.L., Fuller, E.R. e Hausner, Jr.H. (1988).
176. Fuerstenau, D.W., Urbina, R.H. e Hanson, J.S., em "Ceramic Trans.", Vol. 1-A, 333, Ed. Messing, G.L., Fuller, E.R. e Hausner, Jr.H. (1988).
177. Higashitani, Ko, Kondo, M. e Hatade, S., *J. Coll. Interf. Sci.*, 142, 204, (1991).
178. Phelps, G.W. e MacLaren, M.G., "Particle-Size Distributio and Slip Properties", *Ceramic Processing before Firing*, Ed. Wiley e Sons, NY, (1978).
179. Cheng, D. C-H., Kruszewski, A.P., Senior, J.R. e Roberts, T.A., *J. Mat. Sci.*, 25, 353, (1990).
180. Eveson, G.F., em "Rheology of Dispersed Systems", Pergamon Press, NY, (1959).
181. Furnas, C.C., "The Relation between Specific Volume, Voids and Sizes", *Dept. of Commerce, Bureau of Mines, R.I. 2894*, October, (1928).
182. McGeary, R.K., *J. Am. Ceram. Soc.*, 44, 513, (1961).
183. Sweeney, K.H. e Geckler, R.D., *J. Appl. Phys.*, 25, 1135, (1954).
184. Aksay, I.A., em "Ceramic Trans.", Vol. 1-B, 663, Ed. Messing, G.L., Fuller, E.R. e Hausner, Jr.H. (1988).
185. Roscoe, R. , *J. Appl. Phys.*, 3, 267, (1952).
186. Farris, R.J., *Trans. Soc. Rheo.*, 12, 281, (1968).
187. Cheng, D. C-H., *Chemistry and Industry*, 17, 403, (1980).
188. Cheng, D. C-H., *Bull. Br. Soc. Rheol.*, 27, 1, (1984).
189. Toda, M., Kuriyama, M., Konno, H. e Honma, T., *Powder Technology*, 55, 241, (1988).

190. Moore, F., em "Rheology of Ceramic Systems", Institute of Ceramics Textbook Series, MacLaren and Sons, Ltd. Londres, (1965).
191. Velamakanni, B.V., Chang, J.C., Lange, F.F. e Pearson, D.S., Langmuir Letters, 6, 1323, (1990).
192. Israelachvili, J.C., Chemica Scripta, 25, 7, (1985).
193. Cross, M.M., J. Coll. Interf. Sci., 33, 30, (1970).
194. Gillespie, T., J. Coll. Sci., 15, 219, (1960).
195. Firth, B.A. e Hunter, R.J., J. Coll. Interf. Sci., 57, 248, (1976).
196. Firth, B.A., J. Coll. Interf. Sci., 57, 257, (1976).
197. Firth, B.A. e Hunter, R.J., J. Coll. Interf. Sci., 57, 266, (1976).
198. Hunter, R.J., Adv. Coll. Interf. Sci., 17, 197, (1982).
199. Diz, H.M.M., e Rand, B., Br, Ceram. Trans., 89, 77, (1990).
200. Chou, C-C. e Senna, M., Am Ceram. Soc. Bull., 66, 1129, (1987).
201. Faison, J. e Haber, R.A., Ceram. Eng. Sci. Proc., 12, 106, (1991).
202. Chou. K-S., e Lee, L-J., J. Am. Ceram. Soc., 72, 1622, (1989).
203. Rao, A.S., Ceramics International, 14, 17, (1988).
204. Rao, A.S., Ceramics International, 14, 141, (1988).
205. Rao, A.S., Ceramics International, 14, 233, (1988).
206. Cesarano III, J. e Aksay, I.A., J. Am. Ceram. Soc., 71, 1062, (1988).
207. Okamoto, H., Hashiba, M., Nurishi, Y. e Hiramatsu, K., J. Mat. Sci., 26, 383, (1991).
208. Aksay, I.A. e Schilling, C.H., "Colloidal Filtration Route to Uniform Microstructure", 483-91 em Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites. Ed. Hench, L.L. e Ulrich, D.R., Wiley, NY, (1984).
209. Cowan, R.E., em "Treatise on Materials Science and Technology", 9, Ed. Wang, F.F.Y., pp 153, (1976).
210. Vouillemet, M., L'Industrie Ceramique, 803, 172, (1986).
211. Diz, H.M.M., Rev. Soc. Port. Ceram. Vid., 3, 45, (1984).

212. Tiller, F.M. e Tsai, C.D., J. Am. Ceram. Soc., 69, 882, (1986).
213. Tiller, F.M. e Hsyung, N.B., J. Am. Ceram. Soc., 74, 210, (1991).
214. Kostic, B., Kicevic, D. e Gasic, M., Ceramics International, 16, 281, (1990).
215. Tiller, F.M. e Chow, R., Chem. Eng. Prog., 77, 61, (1981).
216. Hampton, J.H.D. e Savage, S.B. em "Ceramic Trans.", Vol. 1-B, 749, Ed. Messing, G.L., Fuller, E.R. e Hausner, Jr.H. (1988).
217. Hampton, J.H.D., Savage, S.B. e Drew, R.A.L., J. Am. Ceram. Soc. 71, 1040, (1988).
218. Sacks, M.D. e Scheiffele, G.W., Ceram. Eng. Sci. Proc., 6, 1109, (1985).
219. Moreno, R., Requena, J. e Moya, J.S., J. Am. Ceram. Soc., 71, 1036, (1988).
220. Makarenkova, R.G., Refractories, 17, 312, (1976).
221. Taguchi, H., Takahashi, Y. e Miyamoto, H., Am. Ceram. Soc. Bull., 64, 325, (1985).
222. Vol'fson, R.E., Dergaputskaya, L.A., Orlova, I.G., Prasko, V.S., Troshenkova, A.P., Antonova, I.G. e Sleptsova, N.G., Refractories, 17, 410, (1976).
223. Rutman, D.S., Permikina, N.M., Shchtnikova, I.L. e Kelareva, E.I., Refractories, 21, 168, (1980).
224. Bellosi, A., Galassi, C. e Guicciardi, S., J. Mat. Sci., 25, 4331, (1990).
225. Bernal, J.D. e Manson, J., Nature, 188, 910, (1960).
226. Oger, L., Troadec, J.P., Bideau, D., Dodds, J.A. e Powell, M.J., Powder Technology, 46, 121, (1986).
227. Frassek, L., Wotting, G., Nietfeld, H. e Pitzer, U., "Technological Aspects of Slip Casting silicon Nitride", apresentado na 2nd European Ceramic Society Conference, Ausburg, Setembro, (1991).
228. Callahan, J.J., Garforth, W.L., Polestak, W.J. e Sare, E.J., Ceram. Eng. Sci. Proc., 12, 80, (1991).
229. Ferreira, J.M.F. e Diz, H.M.M., J. Europ. Ceram Soc., 10, 59, (1992).

230. Ferreira, J.M.F. e Diz, H.M.M., *J. of Hard Materials*, 3, 17, (1992).
231. Steele, B.C.H. e Thompson, D.P., *Brit. Ceram. Proc.*, 43, Published by The Institute of Ceramics Shelton, Stoke-on-Trent, Staffs. U.K., (1988).
232. Dodds, J.A., *J. Coll. Interf. Sci.*, 77, 317, (1980).
233. Yu, A.B. e Standish, N., *Powder technology*, 52, 233, (1987).
234. Burk, R.C. e Apté, P.S., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 1389, (1987).
235. Powell, M.J., *Powder Technology*, 25, 45, (1980).
236. Konakawa, Y. e Ishizaki, K., *Powder Technology*, 63, 241, (1990).
237. Popplewell, L.M., Campanella, O.H., Normand, M.D. e Peleg, M., *Powder technology*, 54, 119, (1988).
238. Yu, A.B. e Standish, N., *Powder technology*, 62, 101, (1990).
239. Stovall, T., Larrard, F.De, e Buil, M., *Powder Technology*, 48, 1, (1986).
240. Yu, A.B. e Standish, N., *Powder technology*, 55, 171, (1988).
241. Smith, P.A. e Haber, R.A., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 10, 1, (1989).
242. Funk, J.E., Dinger, D.R. e Funk, Jr. J.E, "Coal Grinding and Particle Size Distribution Studies for Coal-Water Slurries at High Solids Loading", Alfred Research Foundation, Alfred, NY, (1980).
243. Vydrík, G.A. e Vishnevskaya, S.S., *Refractories*, 19, 181, (1978).
244. Inada, S., Kimura, T. e Yamaguchi, T., *Ceramics International*, 16, 369, (1990).
245. Tomaszewski, H., *J. Europ. Ceram. Soc.*, 7, 237, (1991).
246. Guzman, I.Y., Dovbysh, A.V., Denisova, N.M. e Solodukhina, E.V., *Refractories*, 17, 645, (1976).
247. Safronova, I.P., Degtyareva, E.V. e Kainarskii, I.S., *Refractories*, 16, 45, (1975).
248. Moreno, R., Moya, J.S. e Requena, J., *Ceramics International*, 16, 115, (1990).
249. Moreno, R., Moya, J.S. e Requena, J., *Ceramics International*, 17, 37, (1991).

250. Ruys, A.J. e Sorrell, C.C., *Ceramic Bull.*, 69, 828, (1990).
251. Blanchard, E., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 8, 1254, (1987).
252. Bentley, H., *Brit. Ceram Rev.*, 74, 26, (1988).
253. Falcone, J.Jr., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 10, 42, (1989).
254. Hogg, C.S., *Ceramics International*, 11, 32, (1985).
255. Hoffmann, M.J., Nagel, A., Greil, P. e Petzow, G., *J. Am. Ceram Soc.*, 72, 765, (1989).
256. Klein, D., *Ceramic Forum International*, 67, 260, (1990).
257. Pozzi, D., *L'industrie Céramique*, (852/9), 604 (1990).
258. Nurnberger, G., *Ceramic Forum International*, 64, 112, (1987).
259. Adcock, D.S. e McDowall, J.C., *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 355, (1957).
260. Fennelly, T. e Reed, J.S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 264, (1972).
261. Fennelly, T. e Reed, J.S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 381, (1972).
262. Blanchard, E.G., *Ceram. Bull.*, 67, 1680, (1988).
263. Blanchard, E.G., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 11, 1796, (1990).
264. Lange, F.F. e Miller, K.T., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 1498, (1987).
265. Frassek, L. e Henniche, H.W., *Ceramic Forum International*, 67, 443, (1990).
266. Herrmann, R., *Supplement to Intercceram*, 38, *Ceramic Monographs N° 1.5.3.*, p.1, (1989).
267. Roget, M. *L'industrie Céramique*, 691, Janvier, 17, (1976).
268. Chueca, E. em "El Secado" Ediciones Urno, S.A., Bilbao, (1966).
269. Morávek, I., *Intercceram*, 3, 302, (1979).
270. Estrada, D.A. et al. *Bol. Soc. Ceram. Vidr.*, 21, (6), (1982).
271. Bigot, A. "Retrait au Sechage des Kaolines et Argiles" *comptes rendus de l'Academie de Sciences*, (1921).
272. Munier, P. e Hirne, G. *Bull. Soc. Franc. Ceram.*, 25, 3. (1954).
273. Chiari, B.V., *Ceramic Forum International*, 63, 410, e 482, (1986).

274. Tellier, C., Risse, M. e Vouillement, M., Bull. Soc. Française de Céramique, N° 122, 35, (1979).
275. Blanc.J.J., Bull. Soc. Française de Céramique, N° 126, 33, (1980).
276. Vouillement, M., Tellier, C. e Juillard, M., Bull. Soc. Française de Céramique, N° 127, 31, (1980).
277. Scherer, G.W., J. Non-Crystalline Solids, 87, 199, (1986).
278. Scherer, G.W., J. Am. Ceram. Soc., 73, 3, (1990).
279. Horn, D.S. e Messing, G.L., J. Am. Ceram. Soc., 72, 1719, (1989).
280. Simpkins, P.G., Johnson, D.W.Jr., e Fleming, D.A., J. Am. Ceram. Soc., 72, 1816, (1989).
281. Krause. E. em "Le Sechage en Ceramique, Principes & Techeniques". Editions Septima, Paris, (1977).
282. Norton, F.H. em "Fine Ceramics". Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, (1970).
283. Murray, M.M.M.J. e Tauber, A. L' industrie Céramique, 681, Fevrier, 93, (1975).
284. McCauley, R.A. et al. Intercceram., 4, 476, (1980).
285. Gomarin, C., Bull. Soc. Française de Céramique, N° 113, 3, (1976).
286. Verduch, A.G., Ceramurgia, N° 2, 65, (1979).
287. Escardino, A. et al. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 26, 367, (1987).
288. Wagner, C., Ceramic Forum International, 65, 26, (1988).
289. Vassiliou, B. e White, J., Trans. Brit. Ceram. Soc., 47, 351, (1948).
290. Hennicke, J. e Hennicke, H.W., Ceramic Forum International, 65, 197, e 266, (1986).
291. Geirnaert, G., Bull. Soc. Française de Céramique, N° 106, 7, (1975).
292. Evans, R. e Tarazona, P., Phys. Rev. Letters, 52, 557, (1984).
293. Roget, M. L' industrie Céramique, 648, Fevrier, 83, (1972).
294. Worrall, W. Trans. Brit. Ceram. Soc., 210, 57, (1958).
295. Ford, R.W., "Ceramics Drying", Institute of Ceramics, Pergamon Press, Oxford, (1986).

296. Jouenne, C.A., "Traite de Céramique et Matériaux Minéraux", Edições Septima, Paris, (1975).
297. Olphen, H. Van, em "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" Interscience Publishers, John Wiley & Sons Inc., (1963).
298. Basnett, D., Ceram. Eng. Sci. Proc., [11-12], 1220, (1987).
299. Scherer, G.W., J. Non-Crystalline Solids, 92, 122, (1987).
300. Vogel, A.I., em "A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 3ª ed., Longmans, Green and Co.. Ltd. Londres, (1961).
301. Smith, A.L., em "Dispersions of Powders in Liquids", Ed. G.D. Parfit, Applied Science Publishers, Ltd., Londres, (1973).
302. Ashworth, D.R., J. Brit. Ceram. Soc., 6, 70, (1969).
303. Cooper, J.J., Ceram. Eng. Sci. Proc., 12, 133, (1991).
304. Webb, T.L., em "Differential Thermal Analysis", Vol. 1, p.238, Ed. Mackenzie, R.C., Academic Press, Londres, (1970).
305. Mackintosh, G.H., e Messer, P.F., em "Science of Ceramics", Vol. 8, p.403, Publicado por Brit. Ceram. Soc., Janeiro, (1976).
306. Scherrer, P., Gott., Nachr, 2, 98, (1918).
307. Klug, H.P. e Alexander, L.E. "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", John Wiley & Sons, Nova York, (1974).
308. Biscoe, J. e Warren, B.E., J. Appl. Phys. 13, 364, (1942).
309. Heckman, F.A. e Harling, D.F., Chem. Ing. Technol., 39, 1, (1966).
310. Donnet, J.B., Ehrburger, P. e Voet, A., Carbon, 10, 737, (1972).
311. Frisch, B, Münnich, B. e Thiele, W.R., Ceramic Forum International, 67, 150, (1990).
312. Costello, J.A. e Tressler, R.E., J. Am. Ceram. Soc. 69, 674, (1986).
313. Singhal, S.G. e Lange, F.F., J. Am. Cera. Soc., 58, 433, (1975).
314. Liu, H.Y., Weisskopf, K.-L., Hoffmann, M.J. e Petzow, G., J. Europ. Ceram. Soc., 5, 123, (1989).

315. Pugh, R.J., *J. Coll. Interf. Sci.*, 138, 16, (1990).
316. McKee, D.W. e Siemers, P.A., *Int. J. High Technology Ceramics*, 4, 11, (1988).
317. Frisch, B, Thiele, W.R., Drumm, R. e Münnich, B., *Ceramic Forum International*, 65, 277, (1988).
318. Maeda, M., Nakamura, K. e Ohkubo, T., *J. Mat. Sci.*, 23, 3933, (1988).
319. Friedel, R.A. e Queiser, J.A., *Anal. Chem.*, 28, 22, (1956).
320. Ramis, G., Quintard, P., Cauchetier, M., Busca, G. e Lorenzelli, V., *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1692, (1989).
321. O'Reilly, E.P., *J. Non-Cryst. Solids*, 97 & 98, 1095, (1987).
322. Williams, D.H. e Fleming, I., "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry", McGraw-Hill Book Company, U.K., (1989).
323. Morrow, B.A. e McFarlan, A.J., *J. Non-Cryst. Solids*, 120, 61, (1990).
324. Culler, S.R., Ishida, H. e Koenig, J.L., *J. Coll. Interf. Sci.*, 106, 334, (1985).
325. Peri, J.B., "Infrared Spectroscopy in Catalytic Research", p. 171-220 em "Catalysis Science and Technology", Vol. 5, Ed. Anderson, J.R. e Verlag, B.S., Nova York, (1984).
326. Almeida, J.C.M., Sacramento, J.M.G., Correia, R.N.; Fonseca, A.T. e Baptista, J.L., *Brit. Ceram. Proc.*, Ed. R.W. Davidge e D.P. Thompson, 179, (1990).
327. Furlong, D.N., Sing, K.S.W. e Parfitt, G.D., *J. Coll. Interf. Sci.*, 69, 409, (1979).
328. Chelidze, T.L. e Shilov, V.N., *Kolloid Z.*, 33, 56, (1972).
329. Chelidze, T.L., Shilov, V.N. e Baran, A.A., *Kolloid Z.*, 34, 791, (1972).
330. Wiegner, G., *Kolloid Z.*, 51, 49, (1930).
331. Pallman, H., *Kolloid Beih.*, 30, 334, (1930).
332. Chernoberezhskii, Yu. M., "The Suspension Effect", em "Surface and Colloid Sci.", 12", p.359, Ed. Matijevic, E., Plenum Press, Nava York, (1982).
333. Ceserano, J. III, e Aksay, I.A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 1062, (1988).
334. Ceserano, J. III, Aksay, I.A. e Bleier, A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 250, (1988).

335. Jones, I.S., J. Coll. Sci., 68, 451, (1979).
336. Parks, G.A., Chem. Rev., 65, 177, (1965).
337. Oshikiri, M., Yokono, T. e Sanada, Y., J. Mat. Sci. Lett., 8, 1269, (1989).
338. Salvado, I.M.M."Preparação pelo Processo Sol-Gel e Caracterização de Materiais dos Sistemas SiO₂-ZrO₂, SiO₂-TiO₂, SiO₂-Al₂O₃. Aplicação como Revestimentos Protectores", Tese de Doutorado, (1990).
339. Boonstra, A.H. e Baken, J.M.E., J. Non-Cryst. Solids, 122, 171, (1990).
340. Xu, Z. e Yoon, R-H., J. Coll. Interf. Sci., 132, 532, (1989).
341. François, R.J., J. Am. Water Work Assoc., 80, 92, (1988).
342. Zhou, Z. e Chu, B., J. Coll. Interf. Sci., 143, 356, (1991).
343. Bowen, M.S., Broide, M.L. e Cohen, R.J., J. Coll. Interf. Sci., 105, 605, (1985).
344. Bowen, M.S., Broide, M.L. e Cohen, R.J., J. Coll. Interf. Sci., 105, 617, (1985).
345. Agrawal, D.C., Trans. Ind. Ceram. Soc., 47, 97, (1988).
346. Agrawal, D.C., Raj, R. e Cohen C., J. Am. Ceram. Soc., 72, 2148, (1989).
347. Weaver, D.W. e Feke, D.L., J. Coll. Interf. Sci., 103, 267, (1985).
348. Aksay, I.A., J. Am. Ceram Soc., 66, C190, (1983).
349. Wijne, P.W.J.G., Beelen, T.P.M., Rummens, K.P.J., Saeijs, H.C.P.L., Haan, J.W. De, Ven, L.J.M.V. De, e Santen, R.A.V., J. Coll. Interf. Sci., 145, 17, (1991).
350. Garofalini, S.H., J. Non-Cryst. Solids, 120, 1, (1990).
351. Eisenlauer, J. e Killmann, E., J. Coll. Interf. Sci., 74, 108, (1980).
352. Pivinskii, Yu. E. e Bevz, A.V., Refractories, 21, 177, (1980).
353. Pivinskii, Yu. E. e Mityakin, P.L., Refractories, 22, 292, (1981).
354. Nordstrom, E.G. e Karlsson, K.H., Ceram. Bull. 69, 824, (1990).

355. Degtyareva, E.V., Boyarina, I.L. e Potnova, L.I., *Refractories*, 17, 107, (1976).
356. Kabakova, I.I., Skorodumova, E.B., Degtyareva, E.V. e Lisovaya, *Refractories*, 23, 384, (1982).
357. Anders, Jr., A.C., *Ceram Eng. Sci. Proc.*, 8, 1193, (1987).
358. Smith, P.A. e Haber, R.A., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12, 93, (1991).
359. Lacheney, P., *Bull. Soc. Franc. Céramique*, 76, 2, (1976).
360. Lambe, E.M. e Offutt, J.S., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 39, 272, (1954).
361. Lacheney, P., *L'Industrie Céramique*, 600, 803, (1967).
362. Norma Portuguesa 315: Gesso - Terminologia, Lisboa, (1963).
363. Li Jiaju, e Rand, B. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 83, 186, (1984).
364. Berger, I., Seidemann, I. e Baumgarten, A., *Ceram. Forum International*, , 67, 239, (1990).
365. Philipse, A.P., Bonekamp, B.C. e Veringa, H., *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 2720, (1990).
366. Buscall, R., Goodwin, J.W., Ottewill, R.H. e Tadros. T.F., *J. Coll. Interf. Sci.*, 85, 78, (1982).
367. Kimura, T., Kaneko, Y., e Yamaguchi, J. *Am. Ceram. Soc.*, 74, 625, (1991).
368. Mizuta, S., Parish, M. e Bowen, H.K., *Ceramics International*, 10, 83, (1980).
369. Sacks, M.D., Lee, H-W., e Rojas, O.E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 370, (1988).
370. Zick, A.A. e Homsy, G.M., *J. Fluid. Mech.*, 115, 13, (1982).
371. Philipse, A.P., *J. Nat. Sci. Letters*, 8, 1371, (1989).
372. Oguri, Y. e Hattori, E., *Ceram. Trans.*, Vol. 1-B, 701, Ed. Messing, G.L., Fuller, Jr. E.R. and Hausner, H., (1988).
373. Kaneko, N., *Ceram. Trans.*, Vol. 1-A, 410, Ed. Messing, G.L., Fuller, Jr. E.R. and Hausner, H., (1988).
374. Lange, F.F., *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 3, (1989).
375. Israelachvili, J.N., e Pashley, R.M., *J. Coll. Interf. Sci.*, 98, 500, (1984).

376. Bostedt, E., Persson, M. e Carlsson, R., Euro-Ceramics, Vol.1, Processing of Ceramics, p. 1.140, Ed. With, G.De, Terpstra, R.A. e Metselaar, R., Elsevier Sci. Publ., Ltd, Londres, (1989).
377. Deslandes, Y. e Sabir, F.N., J. Mat. Sci. Letters, 9, 200, (1990).
378. Kuhn, L.T., McMeeking, R., e Lange, F.F., "Modelling Powder Consolidation", Powders and Grains, Ed. Biarez e Gourves, p. 331-338, Roterdão, Balkema, (1989).
379. Grunewald, H, e Karsch, K.H., Bull. Soc. Française de Céramique, H 36 - C 33 d, p. 75, (1972).
380. Voullemet, M., Miny, J.C., Lécivain, L. e Baudran, A., Bull. Soc. Française de Céramique, H 36 - C 33 d, p. 81, (1972).
381. Kerkar, A.V., Henderson, R.J.M. e Feke, D.L., J. Am. Ceram. Soc., 73, 2886, (1990).
382. Novich, B.E., e Pyatt, D.H., J. Am. Ceram. Soc., 73, 207, (1990).
383. Kotte, J.F.A.K., Denissen, J.A.M., e Metselaar, R., J. Europ. Ceram. Soc., 7, 307, (1991).
384. Jordão, M.A.P., Goulart, E.P., Sousa, D.D.D., e Kiyohara, P.K., Cerâmica, 35, 135, (1989).
385. Kingery, W.D. e Francl, J., J. Am. Ceram. Soc., 37, 596, (1954).
386. Lange's Handbook of Chemistry, Ed. Dean, J.A. Twelfth Edition, McGraw-Hill Book Company, Nova Yorque, (1979).
387. Moore, F., "The Mechanism of Moisture Movement in Clays with Particular Reference to Drying: A Concise Review", Trans. Brit. Ceram. Soc., p.517, (1961).
388. Grutzeck, M.W., J. Mat. Sci. Letters, 4, 277, (1985).
389. Packard, R.Q., J. Am. Ceram. Soc., 50, 223, (1967).
390. Santos, P.S., "Tecnologia de Argilas", Vol. 2, Cap. 25, p. 583, Ed. Blucher, E. Lda., Universidade de São Paulo, (1975).
391. Gomes, C.S.F., "Minerais Industriais - Matérias Primas Cerâmicas", Cap. VIII, p. 127, Ed. Instituto Nacional de Investigação Científica, (1990).

APÊNDICE A

DUPLA CAMADA ELÉCTRICA - APROXIMAÇÃO DE DEBYE - HÜCKEL

A variação do potencial eléctrico com a distância a uma carregada é dada pela equação de Poisson

$$\nabla^2\Psi = -\rho/\epsilon \quad (\text{A.1})$$

que relaciona o potencial, Ψ , em qualquer ponto da dupla camada eléctrica, com a densidade espacial de carga ρ , e a permitividade eléctrica, ϵ , do meio suspensor.

A distribuição dos iões em solução é definida por uma relação de Boltzmann³⁷. Portanto, num ponto de potencial Ψ , o número de iões do tipo i e valência z_i por unidade de volume, N_i , está relacionado com a concentração de iões da mesma espécie, N_{i0} , no interior da solução pela expressão

$$N_i = N_{i0} \exp(-z_i e\Psi/kT) \quad (\text{A.2})$$

sendo e a carga do electrão, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

A densidade espacial de carga, em cada ponto, resulta da soma algébrica das cargas iônicas por unidade de volume

$$\rho = \sum_i z_i e N_i = \sum_i z_i e N_{i0} \exp(-z_i e \Psi / kT) \quad (\text{A.3})$$

A combinação das expressões (A.1) e (A.3) resulta na equação de Poisson - Boltzmann

$$\nabla^2 \Psi = - 1/\epsilon \sum_i z_i e N_{i0} \exp(-z_i e \Psi / kT) \quad (\text{A.4})$$

Admitindo que a intersuperfície é plana e infinitamente grande, o operador de Laplace da equação anterior pode ser simplificado para d^2/dx^2 , onde x é a distância do ponto com potencial Ψ à intersuperfície.

A associação das equações de Poisson e de Boltzmann não é congruente. A primeira estabelece uma relação de aditividade entre os potenciais associados às várias cargas, enquanto a segunda envolve uma relação exponencial entre cargas e potenciais. Por isso não há uma solução geral para a equação (A.4), a qual só pode ser resolvida sob certas limitações¹⁶⁸.

Quando $z_i e \Psi / kT < 1$, a equação (A.3) pode ser desenvolvida em série e, considerando apenas os termos de 1ª ordem em $z_i e \Psi / kT$, resulta:

$$\rho = z_i e N_{i0} (1 - z_i e \Psi / kT) \quad (\text{A.5})$$

Devido à electroneutralidade da solução, dois dos termos da equação (A.5) cancelam-se mutuamente e

$$\sum_i z_i e N_{i0} = 0 \quad (\text{A.6})$$

pelo que a equação (A.5) pode assumir a forma

$$\rho = - \sum_i z_i^2 e^2 N_{i0} \Psi / kT \quad (\text{A.7})$$

Neste caso os potenciais dos iões já são aditivos pelo que a equação (A.7) pode ser substituída na equação (A.4) resultando

$$d^2 \Psi / dx^2 = e^2 \Psi / \epsilon kT \sum_i z_i^2 N_{i0} \quad (\text{A.8})$$

É usual representar o grupo de "constantes" que figuram na equação (A.8) pelo símbolo κ^2

$$\kappa^2 = e^2 / \epsilon kT \sum_i z_i^2 N_{i0} \quad (\text{A.9})$$

Atendendo a que

$$N_{i0} = 1000N_A M_i \quad (\text{A.10})$$

em que N_A é o número de Avogadro e M_i é a molaridade de i , e sendo a força iônica de uma solução de um electrólito simétrico, I_c , dada por

$$I_c = 1/2 \sum_i z_i^2 M_i \quad (\text{A.11})$$

a equação (A.9) pode ser modificada para

$$\kappa^2 = 2000e^2 N_A I_c / \epsilon kT \quad (\text{A.12})$$

o que permite reescrever a equação (A.8) sob a forma

$$d^2\Psi/dx^2 = \kappa^2\Psi \quad (\text{A.13})$$

e cuja solução é dada pela expressão

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (\text{A.14})$$

que relaciona o potencial Ψ num ponto à distância x da intersuperfície com o potencial de superfície, Ψ_0 , e que satisfaz as condições fronteira: $\Psi \rightarrow \Psi_0$ quando $x \rightarrow 0$ e, $\Psi \rightarrow 0$ quando $x \rightarrow \infty$.

