

PRODUÇÃO DE CERÂMICAS CELULARES POR EMULSIFICAÇÃO

A. C. Sene¹, F. S. Ortega¹, E. Sousa¹

Universidade do Vale do Paraíba - UNIVAP

12244-000 São José dos Campos/SP

aline.sene@savcor.com

¹Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento - IP&D

RESUMO

Um novo método de processamento cerâmico, emulsificação de uma fase apolar em uma suspensão cerâmica aquosa, é apresentado como uma alternativa para a produção de estruturas celulares. A emulsificação da fase apolar na suspensão cerâmica ocorre sob agitação, com o auxílio de surfactantes, seguida de gelificação, secagem e sinterização. Esta última é conseguida através da adição de um ligante hidráulico inorgânico (Alphabond 500). Neste trabalho, diferentes frações de querosene (50 - 70% vol.) foram adicionadas a suspensão de alumina contendo 50% vol. de sólidos. A gelificação das amostras foi obtida com duas concentrações de ligante hidráulico, 9% e 12 % em relação à massa de sólidos. A resistência mecânica das amostras variou entre 13,1 MPa, para uma amostra com porosidade aparente de 71,7%, e 77,2 MPa, para uma amostra com porosidade aparente de 48,6%. A microestrutura obtida foi constituída de poros aproximadamente esféricos, com diâmetro na faixa de 5 a 20 μm , conectados por aberturas nas paredes dos poros.

Palavras-chave: Cerâmicas celulares, Emulsão, Alumina, Ligante hidráulico.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de um método capaz de proporcionar estruturas celulares mais homogêneas, densidade reprodutível e com menor tamanho de célula pode resultar em cerâmicas celulares com propriedades termomecânicas superiores, ampliando suas possibilidades de uso [1-3]. Atualmente possui utilidade em diversos segmentos tecnológicos, tais como filtro para gases e líquidos, isolantes térmicos, suporte para catalisadores e implantes ósseos, entre outros [4,5]. Uma alternativa para a geração de estruturas celulares se dá através da produção de uma emulsão cerâmica que é posteriormente gelificada através de um ligante hidráulico. O mecanismo de ação do ligante hidráulico ocorre através de um processo de hidratação das partículas de cimento em água, onde há dissolução de íons, nucleação e precipitação das fases hidratadas que formam fortes ligações com as partículas vizinhas e desta maneira promove o endurecimento da emulsão [6].

A emulsão é um tipo de sistema coloidal onde um líquido está disperso em outro e geralmente é estabilizado por um terceiro componente - emulsificante que se localiza na interface entre as fases líquidas. Há dois tipos de emulsão, conforme a proporção das fases: água em óleo, com gotículas de água dispersas na fase contínua óleo, e óleo em água, gotículas de óleo dispersas em água [7]. O termo óleo refere-se à fase orgânica e água à fase aquosa. Além da proporção das fases aquosa e orgânica, a natureza hidrofóbica/hidrofílica do emulsificante determina a formação de emulsão água/óleo ou óleo/água. Diferentes fenômenos ocorrem em emulsão, tais como: i) cremação, que resulta da flutuação das gotas dispersas para a superfície da emulsão; ii) coagulação das gotas, que causa a formação de agregados constituídos de gotas individuais, processo este que também aumenta o creme, iii) coalescência das gotas individuais, que formam gotas maiores até estender a fase finamente dispersa a ponto de quebrar a emulsão.

A emulsão deve apresentar, inicialmente, uma viscosidade suficientemente baixa para poder ser vertida em um molde com a geometria desejada e, em seguida, deve sofrer uma drástica mudança em suas propriedades viscoelásticas, resultando em um corpo rígido com resistência mecânica suficiente para ser desmoldado e submetido às operações de secagem e eliminação da fase apolar previamente incorporada. Esta etapa é crítica e o material que constitui as paredes das células (suspensão cerâmica gelificada) deve apresentar rigidez suficiente para não sofrer

grandes deformações à medida que a fase apolar é eliminada, o que pode causar o fechamento dos poros.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade da produção de cerâmicas celulares por emulsão seguida de gelificação pela adição de um ligante hidráulico. O comportamento reológico das emulsões cerâmicas foi avaliado e as cerâmicas celulares foram caracterizadas quanto suas propriedades físicas, mecânicas e morfológicas.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para a produção dos corpos-de-prova foi preparada uma suspensão aquosa contendo 50 vol.% de Al_2O_3 (CT-3000 SG, Almatiss, $D_{50} = 0,5 \mu\text{m}$) e 2% de poliacrilato de amônio (DISPERSAL 130, Lubrizol) em relação a massa de alumina. Para a gelificação utilizou-se as concentrações de 9 e 12% do ligante hidráulico Alphabond 500 (Almatiss) em relação à massa de alumina (0,50% vol.). A suspensão contendo pó cerâmico, dispersante e ligante hidráulico foi homogeneizada em moinho de bolas durante 10 min.

Para a obtenção das emulsões cerâmicas, diferentes frações de querosene - Vimack (50, 60, 70 e 80 vol.%) foram adicionadas à suspensão cerâmica a qual continha o surfactante (Unitol L100, Oxiteno), e submetidas a agitação por 2 minutos em agitador mecânico (Quimis). Após a homogeneização, a emulsão foi vertida em moldes cilíndricos de PVC com 30 mm de altura por 18 mm de diâmetro, onde ocorreu a gelificação. Os corpos-de-prova foram desmoldados após 24h em temperatura ambiente e secos em estufa a 100°C. Após a secagem, as amostras foram sinterizadas a 1600 °C/3h com taxas de aquecimento de 5 °C/min até 200 °C, 1 °C/min até 500 °C e 5 °C/min até a temperatura de sinterização. O resfriamento seguiu-se inercialmente até a temperatura ambiente.

O comportamento reológico das emulsões com diferentes frações de querosene foi avaliado em viscosímetro Brookfield, modelo LV DV-II+, a temperatura de 25°C, com rotação variando entre 1 e 100 rpm.

As medidas de densidade e porosidade aparente foram determinadas pelo método de Arquimedes, em água.

A microestrutura e morfologia das cerâmicas celulares foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (Zeiss, EVO MA10). As amostras foram dispostas sobre uma fita de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro.

A resistência mecânica foi medida por compressão diametral de amostras cilíndricas, com relação h/D entre 0,8 e 1,5 [ref.], utilizando-se uma máquina universal de ensaios MT- 810.25, com velocidade de carregamento de 0,5 mm/min. A tensão de ruptura foi calculada pela equação (A):

$$\sigma_f = \frac{2F}{hD} \quad (A)$$

Onde: **F** é a força aplicada no momento da ruptura, **h** é a espessura e **D** é o diâmetro da amostra cilíndrica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização reológica das emulsões cerâmicas

O comportamento reológico das emulsões cerâmicas contendo diferentes teores de ligante hidráulico (9 e 12%) e frações de querosene (50-70%-vol.) é mostrado na Figura 1.

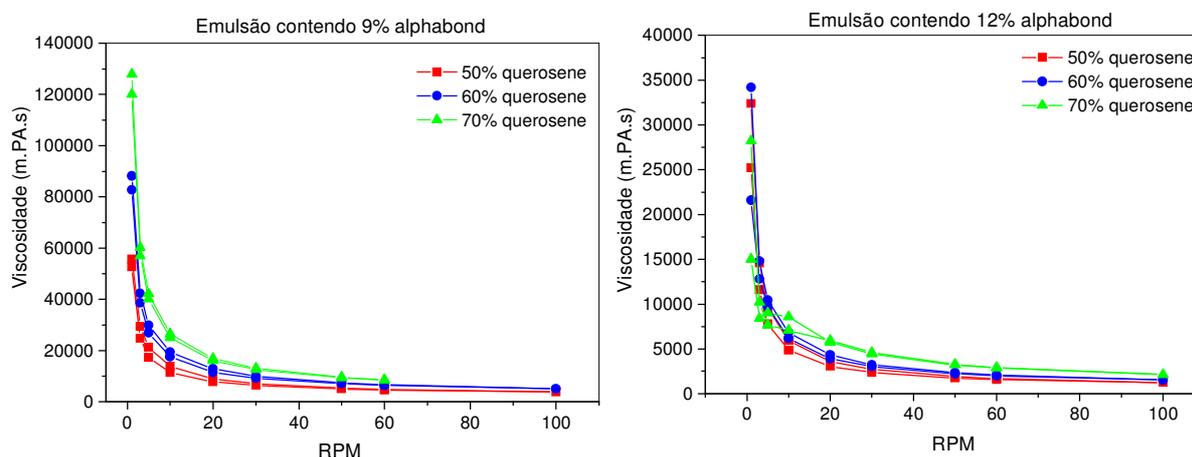


Figura 1: Viscosidade aparente em função da velocidade de rotação, para emulsões cerâmicas contendo diferentes frações de querosene (50-70% vol.).

As emulsões apresentaram comportamento pseudoplástico e a viscosidade aparente das emulsões aumenta com o aumento da fração de querosene. Este

comportamento ocorre porque as gotículas emulsificadas comportam-se como esferas deformáveis [8]. Assim, analogamente a partículas sólidas, quanto maior a fração volumétrica das gotículas, maior será a viscosidade aparente da suspensão. Porém, o comportamento pseudoplástico, normalmente observado para partículas rígidas, torna-se mais acentuado devido à deformabilidade das partículas submetidas ao cisalhamento.

Observa-se também que o aumento na quantidade de ligante hidráulico resulta em valores menores de viscosidade. Esta diferença está provavelmente associada a uma mudança na distribuição de tamanho de partícula do pó.

3.2. Caracterização das cerâmicas celulares

A porosidade aparente das cerâmicas celulares produzidas por emulsão em função da fração de querosene é mostrada na Figura 2. A faixa de porosidade variou entre 11-72%. Como esperado, a porosidade aparente aumentou com a fração de querosene. Observa-se também que para uma mesma fração de querosene a porosidade das cerâmicas celulares é afetada pela concentração de ligante hidráulico adicionado na suspensão. A suspensão com teor de 12% de ligante hidráulico resultou em cerâmicas celulares com maior porosidade.

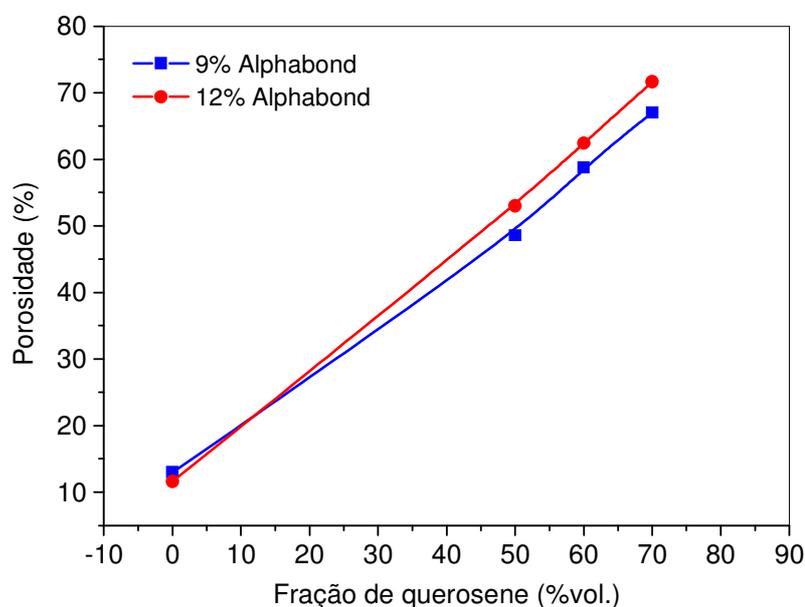


Figura 2: Porosidade aparente das cerâmicas celulares produzidas por emulsão em função da fração de querosene.

A Figura 3 apresenta a microestrutura das cerâmicas celulares obtidas a partir da suspensão contendo 50%-vol. de sólidos e com diferentes frações de querosene (50-80%-vol.). Em todas as amostras observa-se uma distribuição homogênea de poros, os quais apresentam uma geometria que tende à esférica. Os poros se comunicam por pequenas aberturas nas paredes das células (Figura 3-a), que tendem a aumentar em número e tamanho à medida que a fração volumétrica de querosene é elevada (Figura 3-b, c).

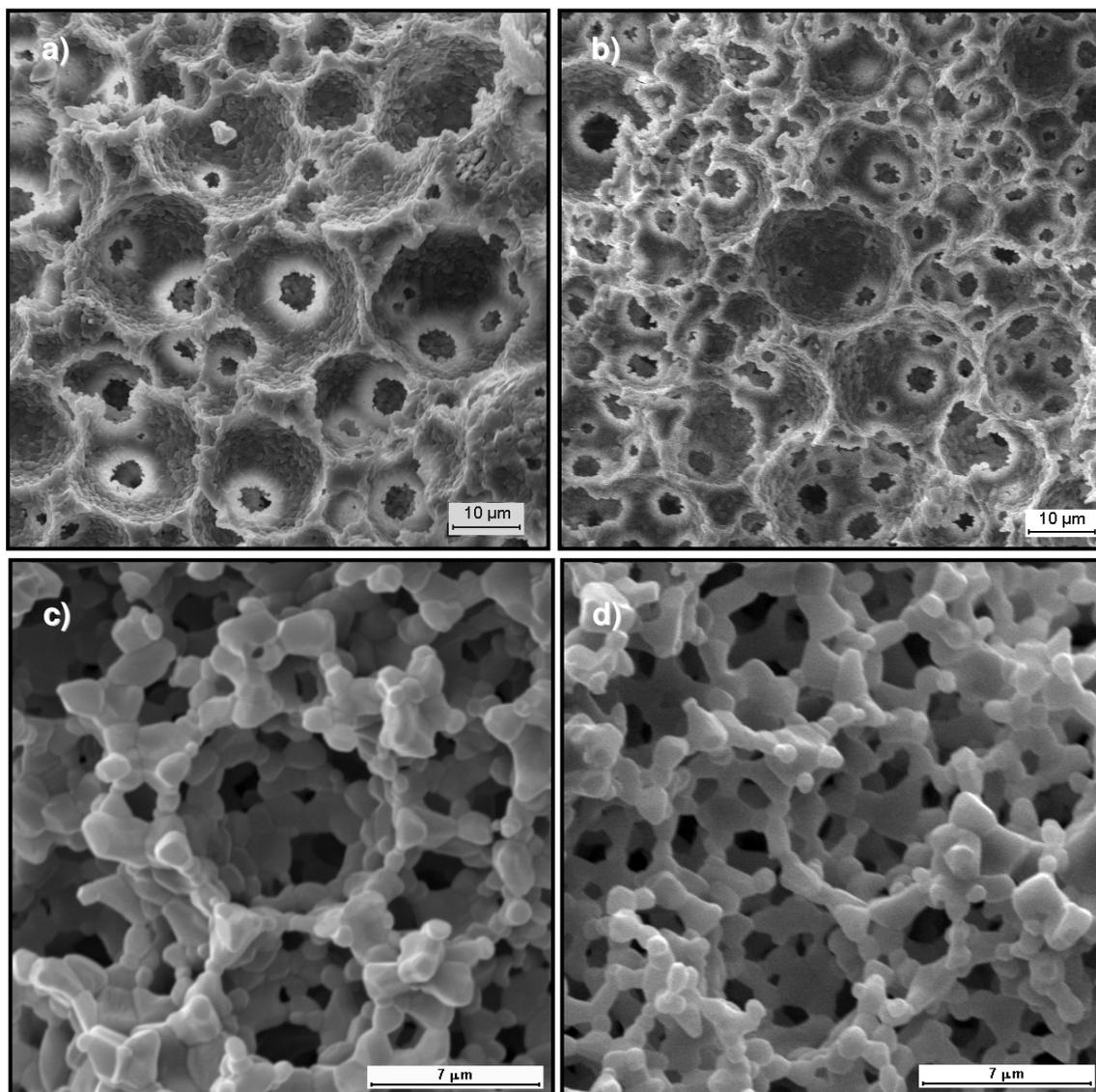


Figura 3: Micrografias das cerâmicas celulares de alumina obtidas com suspensão contendo 50 vol.% de sólidos e diferentes frações de querosene e alphabond: a) 50% vol.-12% alphabond; b) 60% vol.-12% alphabond; c) 70% vol.-9% alphabond; d) 80% vol.-9% alphabond.

A existência de aberturas nas paredes das células não reproduz aquela observada nas emulsões, na qual as gotículas são isoladas umas das outras, separadas por um filme elástico formado pela fase contínua, neste caso a suspensão aquosa de partículas cerâmicas. No entanto, admite-se que durante a formação da emulsão, a espessura deste filme torna-se menor do que o tamanho das partículas cerâmicas, de modo que estas são expulsas da região onde esses filmes se tornam muito finos. Após a remoção da água, as aberturas nas paredes das células formam-se nestas regiões, onde o filme que separava duas gotículas adjacentes era constituído apenas por uma solução aquosa.

Para a amostra produzida com 80% de querosene (Figura 3-d) nota-se uma estrutura em que praticamente não é possível distinguir a parede das células, apenas os filamentos. As amostras produzidas com esta concentração de querosene sofreram grande deformação durante a secagem e extração do querosene, praticamente inviabilizando as demais caracterizações conduzidas com as outras amostras. De fato, quando a fração volumétrica de querosene ultrapassa um determinado valor, o qual depende da distribuição de tamanho das gotículas (74% para o caso de monodispersões), estas sofrem deformação, deixando de ser esféricas e aproximando-se cada vez mais de formas geométricas com faces planas. A espessura do filme que separa as gotículas, especialmente quando deformadas, deve ser muito fina, acentuando o efeito discutido anteriormente e dando origem a células com paredes totalmente abertas.

A Figura 5 apresenta a tensão de ruptura obtida por compressão diametral das amostras produzidas com 9% e 12% de ligante hidráulico, em função da densidade relativa. Os resultados são comparados com valores obtidos por amostras produzidas pelo mesmo processo (emulsificação de uma fase apolar), porém usando o processo gelcasting, ao invés do alfabond, para gelificar a emulsão [9].

Nota-se que a concentração de alfabond usada para gelificar a suspensão não afetou a tensão de ruptura das amostras. Adicionalmente, verifica-se que a resistência mecânica foi em geral superior à obtida para amostras produzidas por emulsificação, porém usando o processo gelcasting para gelificar a emulsão, embora os dados tenham sido obtidos para diferentes faixas de densidade. Este comportamento sugere que a elevada diferença de polaridade entre a suspensão

aquosa e o querosene favorece a obtenção de emulsões com estrutura melhor definida. No processo gelcasting, dissolução de monômeros em meio aquoso reduz a polaridade da solução, resultando em uma menor diferença de polaridade entre as fases emulsificadas. Esta característica, além de dificultar a obtenção de emulsões com elevada fração volumétrica de fase dispersa, favorece uma estrutura mais irregular, prejudicando a resistência mecânica do material.

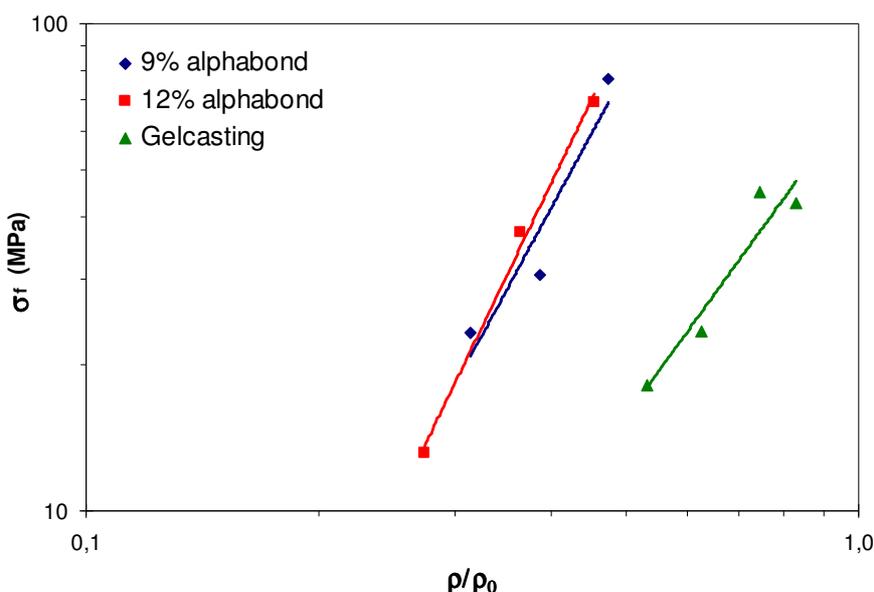


Figura 5: Tensão de ruptura (σ_f) em função da densidade relativa (ρ/ρ_0) de amostras produzidas com 9% e 12% de ligante hidráulico, além de amostras produzidas usando o processo gelcasting, no lugar de alfabond, para gelificar a emulsão.

4. CONCLUSÕES

Uma nova forma de processamento para a produção de cerâmicas celulares foi demonstrada: a emulsificação de uma fase apolar em uma suspensão aquosa de alumina, seguida pela gelificação através da hidratação de um ligante hidráulico. A viscosidade aparente das emulsões aumentou com a fração de querosene na emulsão, como consequência principalmente do surgimento de uma tensão de escoamento. A porosidade das amostras pode ser facilmente controlada com boa exatidão através da fração de querosene adicionada durante a produção da emulsão. Foram obtidas amostras com poros tendendo à esfericidade, conectados por aberturas e tamanho na faixa de 5 a 20 μm . A porosidade variou numa faixa de

48 a 72% e a resistência mecânica das amostras variou entre 13,1 a 77,2 MPa, respectivamente. Estes resultados foram superiores aos obtidos para amostras produzidas por rota similar, porém usando o processo gelcasting para gelificar a emulsão. No entanto, o uso de alfabond como ligante hidráulico gera uma limitação em relação à composição final do material, uma vez que ocorre a adição de alumina.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba -UNIVAP pela realização das micrografias.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Colombo, and E. Bernardo, "Macro-and Micro-Cellular Porous Ceramics from Pre-ceramic Polymers," **Composites Sci. Tech.**, 63, 2353-59 (2003).
- [2] P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, and S. Vaccaro, "Performances of a Catalytic Foam Trap for Soot Batement," **Catalysis Today**, 75, 471-78 (2002).
- [3] M.D.M. Innocentini, A.R.F. Pardo, B.A. Menegazzo, L.R.M. Bittencourt, R.P. Rettore, and V.C. Pandolfelli, "Permeability of High-alumina Refractory Castables Based on Various Hydraulic Binders." **J. Am. Ceram. Soc.**, 85, 1517-21 (2002).
- [4] P. Sepulveda, "Gelcasting Foams for Porous Ceramics", **J. Am. Ceram. Soc.**, 76, 61-65 (1997).
- [5] L. Montanaro, Y. Jorand, G. Fantozzi, A. Negro, "Ceramic Foams by Powder Processing", **J. Eur. Ceram. Soc.**, 18, 1339-50 (1998).
- [6] I. R. Oliveira, J. R. Garcia, V. C. Pandolfelli, Cinética de hidratação de ligantes à base de alumina hidratável ou aluminato de cálcio, **Cerâmica** 53, 20-28 (2007).
- [7] S.E. Friberg, S. Jones, in: J.I. Kroschwitz (Ed.), Kirk-Othmer, **Encyclopedia of Chemical Technology**, 4th Ed. vol. 9, Wiley, New York, 1994, p. 393-413.

[8] R. Pal, "Shear viscosity behavior of emulsions of two immiscible liquids". **J. Coll. and Interf. Sci.**, 225, 359 – 366, 2000.

[9] E. Sousa, M. Dellú Jr., V.C. Pandolfelli, F.S. Ortega, "Production of Cellular Ceramics by Gel Casting Ceramic Emulsions" **Mater. Sci. Forum**, 591-593 (2008) pp 498-503.

[10] F. Leal-Calderon, V. Schmitt, J. Bibette. *Emulsion Science - Basic Principles* 2nd Ed., Springer, New York, 2007.

PRODUCTION OF CELLULAR CERAMICS BY EMULSION

ABSTRACT

A new ceramic processing route, the emulsification of a nonpolar liquid into an aqueous ceramic suspension, is presented as an alternative route for the production of cellular structures. The emulsification of the nonpolar liquid in the suspension is obtained under shear, with the help of surfactants, followed by hardening, drying and sintering. The setting of the emulsion results from the hydration of an inorganic binder (Alphabond 500). In this research, different kerosene fractions (50-70 vol.%) were added to alumina suspensions containing 50 vol.% of solids. The hardening of the samples was carried out with two concentrations of hydraulic binder, 9% and 12% of powder weight. The strength of the samples varied between 13,1 MPa, for apparent porosity of 71,7% and 77,2 MPa, for apparent porosity of 48,6%. The microstructure consisted of nearly spherical pores, with diameter in the range of 5 to 20 mm, connected by holes in the pores' walls.

Key-words: Cellular ceramics, Emulsions, alumina, Hydraulic binder