

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE SECAGEM EM PROCESSO DE CONFORMAÇÃO COLOIDAL COM AMIDOS

P. C. R. de O. Caltabiano; L. R. de O. Hein.
Avenida Ariberto Pereira da Cunha 333, Guaratinguetá – SP,
CEP: 12516-410, Tel: (12)3123 2873, email: pietrocarelli@hotmail.com
Universidade Estadual Paulista – UNESP – Campus de Guaratinguetá

RESUMO

Na conformação com amido, uma suspensão cerâmica é feita e vertida num molde impermeável, e em seguida submetida a um tratamento térmico de secagem antes da pré-sinterização, para que ocorra a gelatinização do amido. Durante a etapa de gelatinização, as moléculas do amido absorvem boa parte da água presente na suspensão, aproximando as partículas do pó cerâmico até entrarem em contato. Durante o resfriamento as moléculas do amido tendem a se reestruturar formando uma rede tridimensional coesa, processo chamado de retrogradação, que auxilia na consolidação do cerâmico; contudo a água retida pelo processo tem grande influência sobre a secagem. Este trabalho avaliou as condições de secagem e a influência do amido na consolidação de suspensões cerâmicas de TiO_2 , analisando o processo de propagação de trincas em amostras sujeitas a diferentes temperaturas de secagem, por microscopia óptica, comparando-o com a evolução da perda de massa por análise termogravimétrica.

Palavras-chave: Secagem, Dióxido de Titânio, Microscopia, Suspensão Cerâmica.

INTRODUÇÃO

Atualmente a demanda por novos processos de fabricação de cerâmicos, que priorizem boas propriedades mecânicas, fácil processamento e baixo custo, têm aumentado e motivado o desenvolvimento de novas pesquisas inovando conceitos de processamento e conformação de suspensões cerâmicas ⁽¹⁾.

O processo de conformação com amido é uma das variantes da técnica de conformação direta, que possibilita a produção de cerâmicos porosos com geometria complexa. Fundamentada nas propriedades de geleificação do amido, que atua como ligante, e que durante a sinterização do cerâmico se decompõe, originando poros.^(2,3)

Na conformação com amido, uma suspensão cerâmica é feita e vertida num molde impermeável, e em seguida submetida a um tratamento térmico de secagem antes da pré-sinterização, para que ocorra a gelatinização do amido. Durante a etapa de gelatinização, as moléculas do amido absorvem a água presente na suspensão, aproximando as partículas do pó cerâmico até entrarem em contato. Durante o resfriamento as moléculas do amido tendem a se reestruturar formando uma rede tridimensional coesa, processo chamado de retrogradação. Ao fim do processo de gelatinização obtêm-se um corpo cerâmico sólido, sem a remoção do líquido.^(2,3)

Contudo experimentos realizados em laboratório mostram a consolidação de suspensões cerâmicas sem a adição de amido, por meio da secagem. Levantado questionamentos sobre a influência do amido no processo de consolidação da suspensão cerâmica. Por tanto este trabalho irá abordar as condições de secagem e a influência do amido no processo de secagem de suspensões cerâmicas de TiO₂.

MATERIAIS E MÉTODOS

Dois tipos de suspensões cerâmicas de dióxido de titânio foram preparados com 50% do volume em sólido, sendo um tipo com 15% de amido de milho e outra sem amido. Como dispersante foi utilizado o DISPERLAM LA. As suspensões foram homogeneizadas em um moinho de bolas, vertidas nos moldes, e secas a: temperatura ambiente, 70°C e 90°C, totalizando seis amostras.

O processo de secagem de cada suspensão, a temperatura de 70°C e 90°C, foi realizado em duas etapas: na primeira as suspensões foram secas por 2 horas para consolidar, em seguida as amostras foram armazenadas a temperatura ambiente por 24 horas e retiradas do molde; e na segunda etapa a amostra foi

seca novamente a 70°C por mais 2 horas para perda da umidade residual. Na secagem a temperatura ambiente as suspensões permaneceram a temperatura ambiente até consolidar, em seguida foram secas por 2 horas a 70°C para perda da umidade residual. Em seqüência a amostras foi pré-sinterizada a 1100°C e sinterizada a 1450°C por 1 hora cada.

Entre as etapas de secagem, pré-sinterização e sinterização as amostras foram pesadas numa balança semi-analítica. Análises Termogravimétricas foram realizadas, no equipamento SII Exstar 6000 – TG/DTA 6200, entre temperatura de 25°C e 500°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

As superfícies das amostras sinterizadas foram observadas em um microscópio de luz refletida, Nikon Epiphot 200, sem tratamento superficial, sob luz polarizada e contraste por interferência com prisma de Nomarski.

RESULTADOS

Perda de massa na secagem

Na primeira etapa de secagem a suspensão com amido apresentou menor perda de massa (Tabela 1), pois a absorção de água pelo amido contrapõe a taxa de evaporação da água para o ambiente. Nas suspensões secas a temperatura ambiente, a diferença entre as perdas de massa das suspensões com e sem amido foi menor, pois nessa temperatura o amido absorve pouca água. Nas suspensões secas a 90°C a diferença entre as perdas também foi menor visto que a temperatura do sistema foi alta suficiente para vencer as tensões superficiais envolvidas na absorção de água pelos grânulos de amido.

Tabela 1 – Perda de massa no processo de secagem

	1 secagem	2 secagem	Pré-sinterização	Sinterização	Perda total
Sem amido Tamb	10,6	11,4	2,6	0,4	23,3
Sem amido 70	12,9	10,2	2,0	0,4	23,4
Sem amido 90	15,4	7,0	2,4	0,2	23,4
Com amido Tamb	9,9	13,0	8,1	0,3	28,3
Com amido 70	9,5	12,6	8,8	0,2	28,1
Com amido 90	14,8	8,3	8,3	0,4	28,6

Na segunda etapa de secagem as suspensões com amido apresentaram maior perda de massa, pois nesta etapa, a água absorvida pelos grânulos de amido foi evaporada para o ambiente externo. Observa-se que as amostras que apresentaram maior perda de água na primeira etapa perderam menos massa na segunda.

Na pré-sinterização ocorre a queima da matéria orgânica, amido e impurezas. Com relação às amostras sem amido, pode-se dizer que mesmo ao final das etapas de secagem as amostras ainda apresentam de 2% a 3% de umidade ou impurezas, que só serão eliminadas com o aquecimento até a temperatura de pré-sinterização. Da pré-sinterização para a sinterização a perda de massa é mínima, menor que 1%.

Nas amostras com amido a perda de massa na pré-sinterização varia de 7,5% a 10%, representando a queima do amido e a presença de umidade ou impurezas. Da pré-sinterização para a sinterização a perda de massa também é menor que 1%.

Ao final do processo as amostras sem amido apresentam uma perda de massa média de 23,4%, e as com amido aproximadamente 28%.

Análise Termogravimétrica

Observa-se nas análises termogravimétricas (figuras 1 e 2) que em ambas as suspensões ocorre a evaporação de água livre, a partir do início da perda de massa até aproximadamente 70°C, marcado pelo ponto de inflexão da curva da derivada (figura 2).

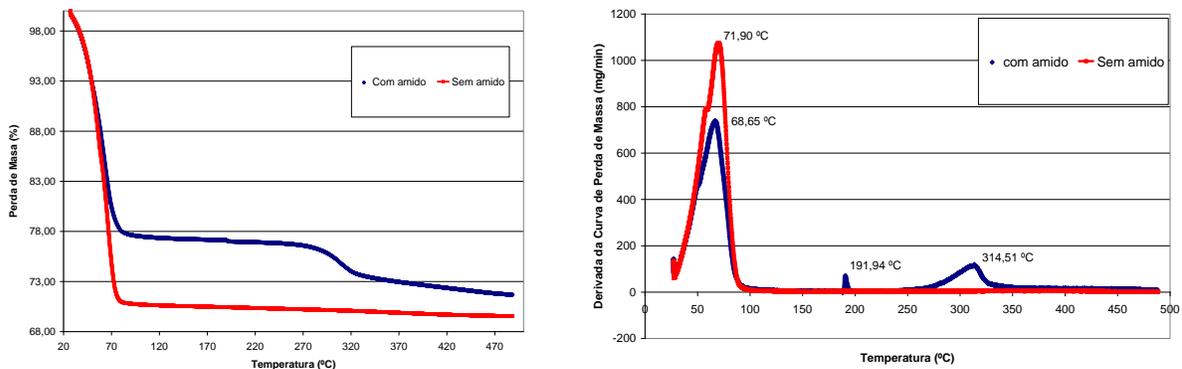


Figura 1 – Análise Termogravimétrica: a) Perda de massa por temperatura; b) Derivada da perda de massa pela temperatura.

Na amostra sem amido a perda de massa seqüente é muito baixa, representando a evaporação da água ligada à superfície das partículas de dióxido de titânio. Enquanto que na suspensão com amido a perda de massa, após a perda de água livre, inicia-se com a perda da água ligada às partículas do pó cerâmico e da água absorvida pelos grânulos de amido. Em torno de 190°C, ocorre a dextrinização do amido e inicia-se o processo mais intenso de degradação do amido, que se acentua a partir de aproximadamente 270°C, registrando uma perda de massa mais significativa.

Microscopia

Após a sinterização as amostras fabricadas sem amido apresentaram um aspecto mais denso (Figura 1: a, b, c), contudo a amostra seca a 90°C apresentou muitas trincas intergranulares e transgranulares.

As amostras que apresentavam amido na sua composição (Figura 1: d, e, f) apresentaram poros em sua superfície, formado pela queima do amido durante a pré-sinterização, exceto as amostras secas a temperatura ambiente que, devido ao longo tempo de consolidação, permitiu a decantação dos grânulos de amidos. Em todas as amostras fabricadas com amido observou-se a presença de trincas transgranulares, enquanto que nas amostras secas a 90°C as trincas foram maiores.

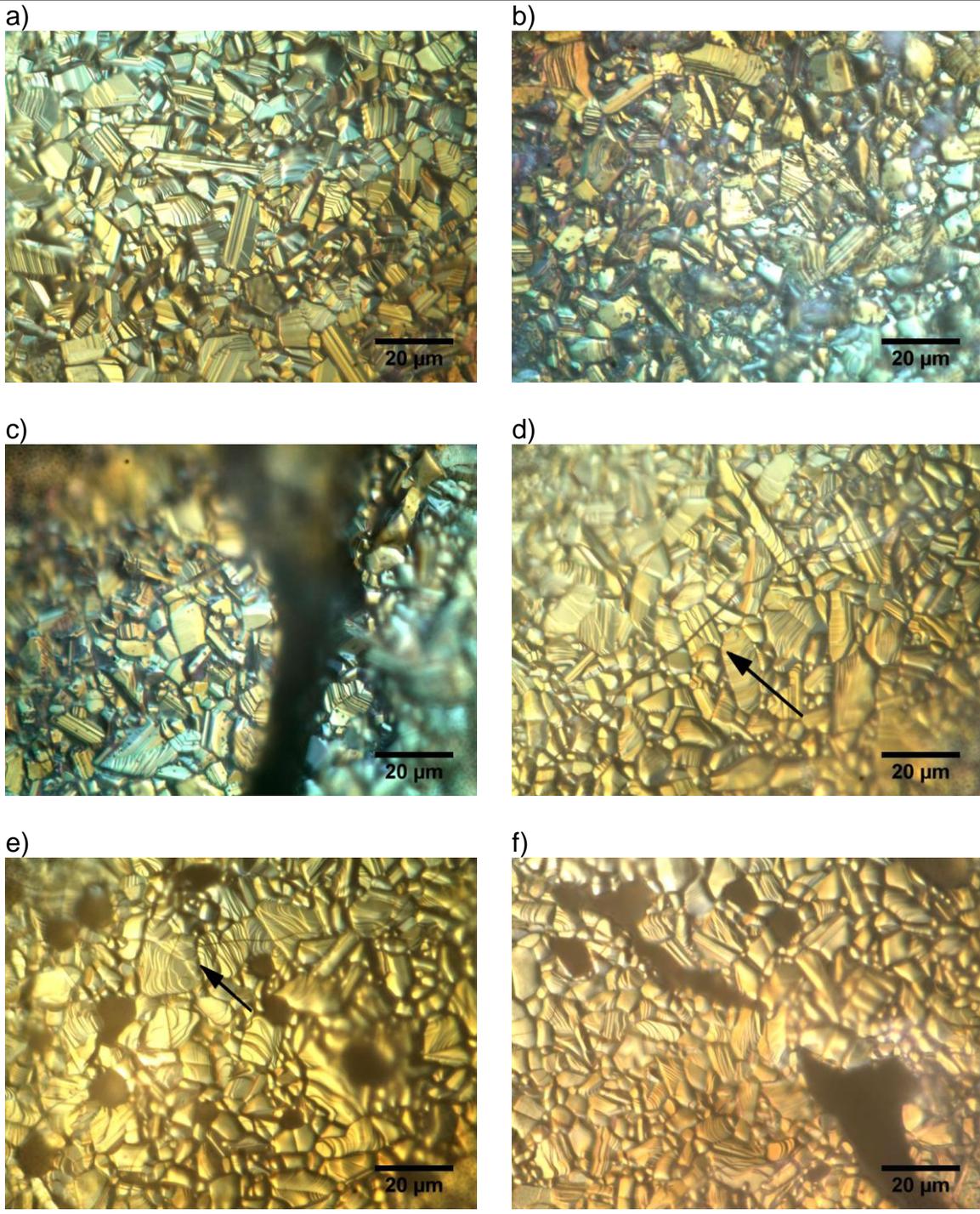


Figura 1 - Amostras fabricadas sem amido: a) seca a temperatura ambiente; b) seca a 70°C; c) seca a 90°C; Amostras fabricadas com amido: d) seca a temperatura ambiente; e) seca a 70°C; f) seca a 90°C.

A propagação de trincas nas amostras pode ser explicada pelos mecanismos de secagem e aos poros, pois estes geram tensões na região interna da peça, o que pode acarretar em falhas estruturais. Ao iniciar o processo de secagem as partículas se encontram dispersas na suspensão com o mínimo de contato físico entre si ⁽⁴⁾. No primeiro estágio de secagem (Secagem a taxas constantes - STC) o líquido evaporado na superfície expondo as fases sólidas, fazendo com que a interface sólida/líquida seja substituída pela interface sólido/vapor, que envolve variações mais intensas de energia livre. Esse fenômeno provoca o aparecimento de um gradiente de pressão no capilar, que é responsável pela drenagem do líquido do interior do corpo para a superfície de secagem para alcançar o equilíbrio do sistema; neste estágio o líquido é transportado na mesma taxa em que ocorre a evaporação⁽⁵⁾. Durante a secagem da suspensão as partículas cerâmicas são empacotas e poros são formados como meios de drenagem do líquido, mas devido ao gradiente de pressão capilar a porosidade varia, apresentando poros maiores na superfície de secagem e poros menores no interior da amostra, onde o potencial de sucção foi maior ⁽⁶⁾.

Durante a evaporação do líquido a taxa constante, a variação do volume corresponde ao volume do líquido evaporado, de modo que a interface líquido/vapor (menisco) permanece na superfície do corpo ⁽⁵⁾. A partir daí a contração passa a ser linear, obedecendo à relação entre a pressão exercida pelo líquido sobre os poros e o módulo de elasticidade da estrutura que resiste ao encolhimento. A contração só vai parar quando a resistência do módulo de elasticidade prevalecer sobre a força exercida pela pressão capilar. A partir do momento que a amostra para de contrair, a evaporação da água já não é mais contrabalançada pelo aumento do empacotamento⁽⁸⁾.

Com o aumento do empacotamento, ocorre a redução do tamanho dos capilares, iniciando o segundo estágio (Secagem a taxas decrescentes - STD), neste o líquido já não consegue atingir a superfície na mesma razão que ocorre a evaporação, essa queda da taxa é linear e a evaporação se dá através do menisco formado no capilar. A capilaridade induz sobre a rede de partículas um

rearranjo estrutural com um profundo efeito sobre a microestrutura final do cerâmico. No fim do primeiro período do estágio STD o aumento do empacotamento provoca o aprisionamento de frações do líquido no interior do corpo, e este é removido através do processo de difusão por fase gasosa ^(6,7).

Todos esses mecanismos de secagem induzem acúmulos de tensões na estrutura dos cerâmicos, que podem ser mais intensificados com o aumento da taxa de secagem. Quanto maior a taxa de secagem, maior é o gradiente de pressão capilar exercido sobre a estrutura, implicando num menor tempo de empacotamento das partículas cerâmicas e maior heterogeneidade na estrutura. Nos processos de pré-sinterização e sinterização dos cerâmicos, além das tensões geradas na secagem existe a atuação das tensões geradas pelos gradientes térmicos durante a contração e resfriamento das amostras. Quando o acúmulo de tensões atinge um valor crítico para este material, pode ocorrer a dissipação de energia através da propagação de trincas intergranulares e transgranulares, como ocorreu nas amostras analisadas.

Como observado nas amostras fabricadas com e sem amido e secas a 90°C a perda de massa foi maior, conseqüentemente o acúmulo de tensões geradas foi alto o suficiente para provocar fissuras nas superfícies (figura 1 c) após o processo de sinterização. Nas amostras com fabricadas com amido, a porosidade resultante da queima de amido atua como mais um concentrador de tensões, intensificando a probabilidade de trincas conforme observado.

CONCLUSÃO

A secagem de suspensões por longos períodos e em altas temperaturas interfere diretamente na resistência do cerâmico. Quanto maior a taxa de secagem em conseqüência de altas temperaturas, mais frágil se torna à amostra, pois no final da secagem os diâmetros dos capilares já foram bastante reduzidos, devido à evaporação do líquido, e o transporte do fluido ocorre preferencialmente por difusão; a alta temperatura nesta fase força o fluxo da umidade do interior do corpo para a superfície, conseqüentemente há um grande aumento nos gradientes

de pressões capilares. Desta forma é preciso encontrar uma taxa e uma rota de secagem na qual o gradiente de pressão capilar não gere altas concentrações de tensões e que permita um empacotamento eficiente das partículas cerâmicas.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem às agências de fomento pelos auxílios recebidos: FAPESP – Processos 2005/02608-0 (bolsa IC), 2006/04922-6 e 2007/02346-0 (auxílios regulares); CNPq - Processo 307271/2007-2 (bolsa de produtividade em pesquisa).

REFERÊNCIAS

[1] SIGMUND, W. M.; BELL, N. S.; BERGSTRÖM, L. Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society** 83 [7] 1557-74 (2000).

[2] LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J. M. F. Processing of Porous Ceramics by 'Starch Consolidation'. **Journal European Ceramic Society**. 18 (1998) 131–140.

[3] GREGOROVÁ, E.; PABST, W.; BOHACENKO, I.. Characterizaation of different starch types for their application in ceramic processing. **Journal European Ceramic Society** 26 (2006) 1301-1309.

[4] GHOSAL, S.; EMAMI-NAEINI, A.. A Physical Model for the Drying of Gelcast Ceramics. **Journal the American Ceramic Society** 82[3] 513-20 (1999).

[5] SCHERER, G. W.. Theory of Drying. **Journal the American Ceramic Society** 73 [1] 3-14 (1990).

[6] LEWIS, J. A. Colloidal Processing of Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society** 83 [10] 2341-59 (2000).

[7] WANG, J; EVANS, J. R. G. Drying behaviour of droplets of mixed powder suspensions. **Journal European Ceramic Society** 26 (2006) 3123–3131

[8] KIENNEMANN, J. et al. Drying Mechanisms and Stress Development in Aqueous Alumina Tape Casting. **Journal European Ceramic Society** 25 (2005) 15551–1564.

INFLUENCE OF DRYING CONDITION IN COLLOIDAL CONFORMATION PROCESS WITH STARCH ADDITION

ABSTRACT

In starch consolidation technique a ceramic suspension is submitted on drying thermo treatment to promote starch gelling before sintering. At gelling process, starch molecules absorb part of the water suspension and ceramic powder particles to come into contact. During suspension cooling, starch molecules tend to rearrange to form a cohesive three-dimensional network that helps in ceramic consolidation process, but the water retained in process have great influence on drying process. This work evaluated the influences of drying process and starch on consolidation of titanium dioxide ceramic suspension. Crack propagation process in ceramics dried by different temperature were evaluated by optical microscopy and related with mass losses.

Keywords: Drying, Titanium Dioxide, Microscopy, Ceramics Suspension.