

## **AVALIAÇÃO DE LIGANTES PARA A PRODUÇÃO DE CERÂMICAS CELULARES POR EMULSIFICAÇÃO DE UM LÍQUIDO APOLAR EM SUSPENSÃO AQUOSA**

F.S.Ortega, S.G.Roedel

Centro Universitário da FEI

Av. Humberto de A. Castelo Branco, 3972, S. Bernardo do Campo – SP

CEP 09850-901 [ferortega@fei.edu.br](mailto:ferortega@fei.edu.br)

### **RESUMO**

*A produção de cerâmicas celulares através da adição de uma fase líquida de sacrifício para a formação de poros vem sendo estudada como forma alternativa às rotas de processamento convencionais, por permitir um melhor controle da fração volumétrica de poros, assim como tamanho e morfologia dos mesmos. O processo ocorre através da emulsificação de um líquido apolar em uma suspensão cerâmica aquosa, na presença de um tensoativo. O líquido apolar é então extraído da amostra por aquecimento, deixando os vazios desejados (poros). A remoção do agente de sacrifício consiste na etapa mais difícil, pois é comum a formação de trincas e canais no interior da peça, à medida que o líquido é evaporado. Para minimizar este defeito, este trabalho aborda o uso de diferentes ligantes – processo gelcasting, cimento de aluminato de cálcio e Alphabond – com o objetivo de proporcionar resistência mecânica suficiente para suportar as tensões de secagem. Os resultados apontam o alphabond como sendo o melhor ligante em sistemas cerâmicos à base de alumina. Com este sistema foram produzidos corpos com adição de fase orgânica entre 50% e 80% em volume, os quais foram secos, sinterizados e caracterizados quanto à porosidade e resistência à compressão.*

Palavras-chave: cerâmica celular, gelcasting, Alphabond.

## INTRODUÇÃO

As cerâmicas celulares são materiais que apresentam elevada porosidade (>60%), e que despertam grande interesse em aplicações de engenharia por apresentar características que, controladas por sua fração de poros, resultam em propriedades como: alta permeabilidade, baixa densidade, baixo calor específico, baixa condutividade térmica e elevada área superficial. Estas propriedades são essenciais para aplicações em isolamento térmico, refratários para fornos, filtros, trocadores de calor e até mesmo implantes ósseos. Apesar das excelentes propriedades, a produção destes materiais exige cautela, já que as cerâmicas apresentam natureza frágil [1].

Dentre os processos de produção de cerâmicas celulares, uma das técnicas mais utilizadas baseia-se na incorporação de uma fase orgânica de sacrifício em um compacto cerâmico [2]. No entanto, uma técnica alternativa vem sendo estudada, com o intuito de se obter um melhor controle da porosidade, dada pela adição de uma fase de sacrifício líquida. Esta consiste em um líquido apolar emulsificado em uma suspensão cerâmica aquosa, na presença de um tensoativo [3]. As vantagens deste processo encontram-se em: remoção da fase de sacrifício por evaporação a baixas temperaturas, o controle preciso da fração volumétrica de poros, e o controle do tamanho dos poros através da taxa de cisalhamento imposta durante a emulsificação. O desafio desta rota de produção encontra-se justamente na extração do líquido apolar, já que há introdução de defeitos como trincas e formação de canais no interior da peça, à medida que a fase de sacrifício é removida [4].

Para minimizar este efeito, foi realizado o estudo sobre diferentes ligantes, a fim de proporcionar à peça resistência mecânica suficiente para suportar as tensões originadas na etapa de secagem. Os ligantes estudados foram: monômeros do processo gelcasting, cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (Alphabond), sendo que cada um deles utiliza de um mecanismo de endurecimento particular.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é analisar o ligante capaz de proporcionar peças que, após a etapa de secagem, resultem na mínima presença de defeitos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As suspensões aquosas foram preparadas utilizando alumina (CT3000-SG), com fração volumétrica fixa de 0,45, ligante, dispersante (Dispex N40) e água. O ligante utilizado variou conforme o método estudado: monômeros (no processo gelcasting) – MAM (metacrilamida), HMAM (hidroximetilacrilamida) e PEGDMA (polietilenoglicol dimetacrilato), todos da marca Sigma-Aldrich –, cimento de aluminato de cálcio (CAC), e Alphabond, fornecidos pela Almatris. A concentração de CAC foi de 10% e de Alphabond 15%, ambas em relação à massa total de pó. No caso dos monômeros, trabalhou-se com 20% em peso em relação à massa total de líquido usado na suspensão. A mistura foi feita com o misturador de alto cisalhamento Silverson L5M.

Para o processo gelcasting, com o intuito de melhorar o empacotamento das partículas na conformação, e aumentar a resistência mecânica a verde, adicionou-se sílica coloidal (Bindzil 1440), pois sua granulometria nanométrica (20 nm) permite que estas se acomodem no espaço deixado pelas partículas de alumina. Assim, para este processo estudou-se diferentes combinações de monômeros, sendo as principais delas: HMAM com Bindzil, MAM-HMAM com Bindzil e PEGDMA, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Concentração dos ligantes utilizados na preparação das suspensões.

Ligante	Concentração (em peso)	Proporção em peso
<b>CAC</b>	10% *	-
<b>Alphabond</b>	15% *	-
<b>HMAM-BZ</b>	20% **	8 – 1
<b>MAM-HMAM-BZ</b>	20% **	3 – 1 – 1
<b>PEGDMA</b>	20% **	-

\* Concentração em relação à massa total de pó.

\*\* Conc. em relação à massa total de líquido.

Para a emulsão, variou-se a concentração de querosene (líquido apolar) em: 50, 60, 70 e 80% em vol. O surfactante utilizado para promover a emulsificação foi o Renex 95 e, para o processo gelcasting, utilizou-se o APS

como iniciador de polimerização, e tetrametiletilenodiamina (TMED) como catalisador da reação.

Após a moldagem da emulsão, os moldes foram isolados em sacos plásticos vedados, com o intuito de manter a umidade necessária para que ocorra a reação de cura. Desta forma, para garantir o endurecimento das amostras, o tempo de cura aplicado foi de: 24h no processo gelcasting, 120h para o Alphabond e 168h para o CAC.

As amostras passaram pela etapa de secagem através de uma estufa à vácuo, a 80°C por 24h. A sinterização foi feita a temperatura de 1600°C por 4h. Os ensaios de compressão foram realizados em uma máquina universal de ensaios Instron 5980, equipado com uma célula de carga de 30 kN e velocidade de deslocamento de 5 mm/min. Pequenos discos de borracha foram usados para aplicar a carga sobre as faces das amostras, visando diminuir o efeito da rugosidade da peça durante o ensaio. A tensão de ruptura foi calculada através da relação entre a carga de ruptura e a área da seção transversal dos cilindros [6]. A figura 4 mostra um exemplo de ruptura sofrida pelo cilindro nessas condições de ensaio, em que se evidencia o rompimento longitudinal.



Figura 4 - Exemplo de ruptura no ensaio de compressão uniaxial – amostra "cilindro" (Alphabond) com 60% querosene.

Os cálculos para se obter o valor da porosidade experimental foi realizado segundo a norma ASTM C 20-00, através da pesagem das amostras: seca, úmida e submersa em água.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As primeiras amostras foram feitas pelo processo gelcasting. Analisou-se 3 diferentes combinações de monômeros, sendo eles: HMAM+BZ; MAM-HMAM+BZ; e PEGDMA. Como mostrado na figura 1, o melhor sistema de monômero utilizado foi o HMAM+BZ por apresentar a geometria cilíndrica mais uniforme. Nos outros dois sistemas de monômeros, nota-se que as amostras apresentaram deformações durante a secagem, prejudicando principalmente o paralelismo das superfícies superior e inferior, impossibilitando qualquer ensaio mecânico. Esta deformação se deve à elevada contração sofrida pelo material durante a etapa de extração do querosene, onde nota-se também o surgimento de trincas superficiais.

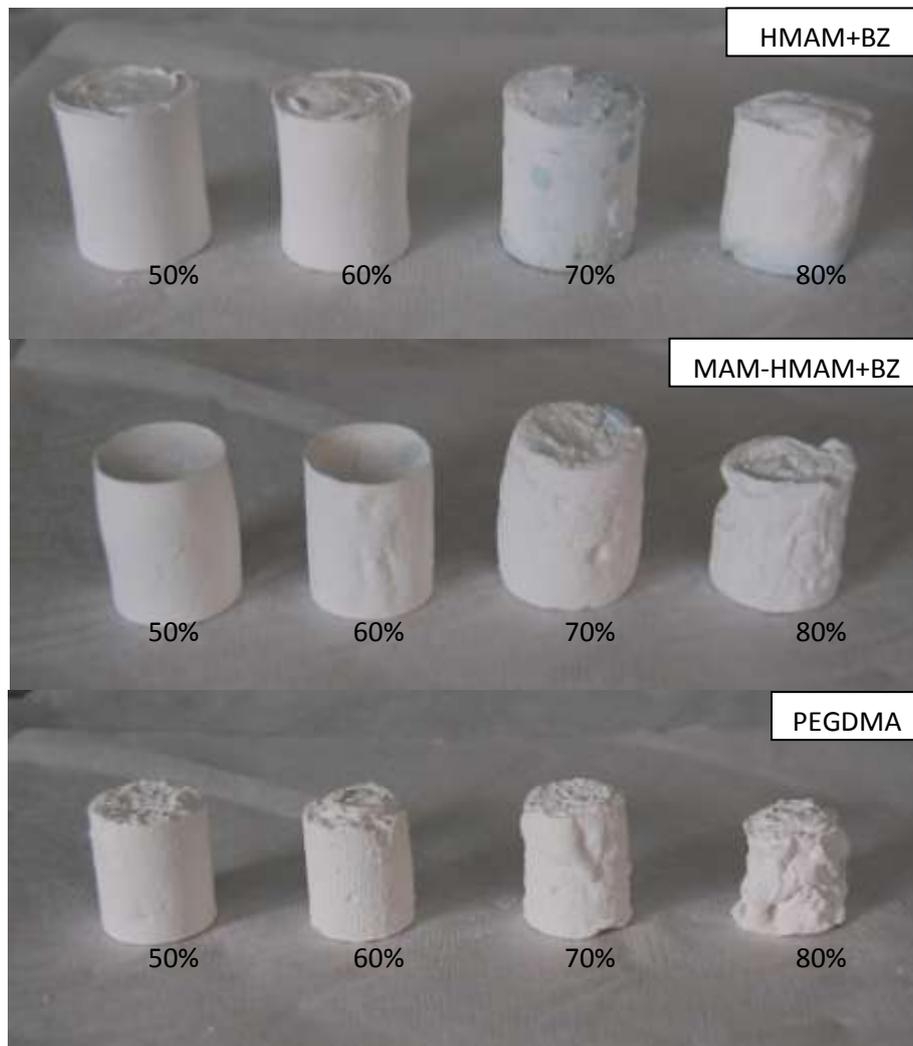


Figura 1 – Amostras dos três sistemas de monômeros usados no processo gelcasting, variando a porcentagem de porosidade de 50 a 80%.

Mesmo o sistema HMAM+BZ apresentando o melhor resultado, as superfícies das amostras não apresentaram o paralelismo necessário para conduzir o ensaio de compressão de maneira confiável. Assim, este mecanismo de endurecimento (gelcasting) não foi usado na continuidade do estudo, visando avaliar a resistência mecânica das peças sinterizadas.

Os cálculos da porosidade obtida experimentalmente foram feitos para os sistemas HMAM+BZ e MAM-HMAM+BZ, e seus valores médios estão expostos na tabela 2. Nota-se que as porosidades calculadas de todas as amostras estão abaixo do valor esperado, ou seja, a porcentagem de querosene. Por outro lado, a densidade relativa, correspondente a quantidade de material presente na amostra, mostra-se mais próxima dos valores esperados. Esta diferença indica a possível presença de poros fechados, formados através da contração do material após a extração do querosene.

Tabela 2 – Valores médios de porosidade aparente para as amostras produzidas com os sistemas (1) e (2) de monômeros do processo Gelcasting.

% Quer.	HMAM+BZ (1)			MAM-HMAM+BZ (2)		
	Poros. Aparente (%)	Dens. Relativa	Poros. Total (%)	Poros. Aparente (%)	Dens. Relativa	Poros. Total (%)
<b>50</b>	40,25	0,546	45,44	38,39	0,442	55,79
<b>60</b>	46,29	0,499	50,07	40,50	0,484	51,63
<b>70</b>	52,39	0,446	55,37	60,70	0,298	70,16
<b>80</b>	57,07	0,410	58,96	62,89	0,289	71,08

O segundo processo estudado foi a adição de cimento de aluminato de cálcio. Apesar das peças apresentarem tempo de secagem curto, a cura não se completou adequadamente. Houve formação de bolhas na superfície do material, deixando a geometria da peça inconstante, além do surgimento de muitas trincas superficiais, que impediram a completa desmoldagem, ficando parte do material dentro do molde. Não foi investigada a cura do CAC em outras condições de temperatura, que poderiam levar a melhores resultados.

O terceiro e último mecanismo de endurecimento foi dado pela adição de Alphabond, o qual proporcionou amostras com melhor geometria. A tabela 3

apresenta os valores de densidade aparente das amostras, assim como a porosidade real após sinterização.

Tabela 3 – Densidade aparente das amostras produzidas com Alphabond.

<b>% Querosene</b>	<b>50%</b>	<b>60%</b>	<b>70%</b>	<b>80%</b>
<b>Densidade Aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,720	1,401	1,069	0,832
<b>% da densidade teórica</b>	43,23	35,20	26,85	20,90
<b>% Porosidade Aparente</b>	47,28	47,58	56,24	62,32
<b>% Porosidade Total</b>	56,77	64,80	73,15	79,10

Os valores relativos à densidade levam em consideração a densidade de 3,98 g/cm<sup>3</sup> da alumina densa. Por outro lado, a porosidade aparente calculada apresenta valores abaixo do esperado, efeito observado principalmente na amostra produzida com 80% (vol.) querosene, na qual a porosidade foi de aproximadamente 62%. Logo, a porcentagem de querosene utilizada para a produção das amostras, não necessariamente indica a mesma porcentagem de poros presente na peça, pois há outros fatores envolvidos que modificam este resultado, como a retração da matriz durante a secagem, por exemplo.

Entretanto, a mesma discussão com relação à porcentagem de poros fechados do gelcasting ocorre para o Alphabond. Na tabela 3, nota-se que a soma das porcentagens de densidade com porosidade não totaliza 100%, indicando a existência de poros fechados também para este processo. Na comparação com o processo gelcasting, observa-se que para menores quantidades de querosene, maior a porcentagem de poros fechados presentes nas amostras, enquanto que com adição de Alphabond, a maior porcentagem de poros fechados encontra-se nos sistemas com maior porcentagem de querosene. Esta diferença ocorre pois, na etapa de secagem, a matriz da peça com os monômeros não tem resistência suficiente, deformando-se de tal maneira que os poros se abrem para a saída do querosene. No caso das peças com alphabond, a matriz suporta mais as tensões de secagem, sofrendo leve retração, fechando os poros deixados pelo querosene.

Na figura 2, tem-se a relação da porosidade total de cada mecanismo de endurecimento, pela quantidade de querosene adicionada.

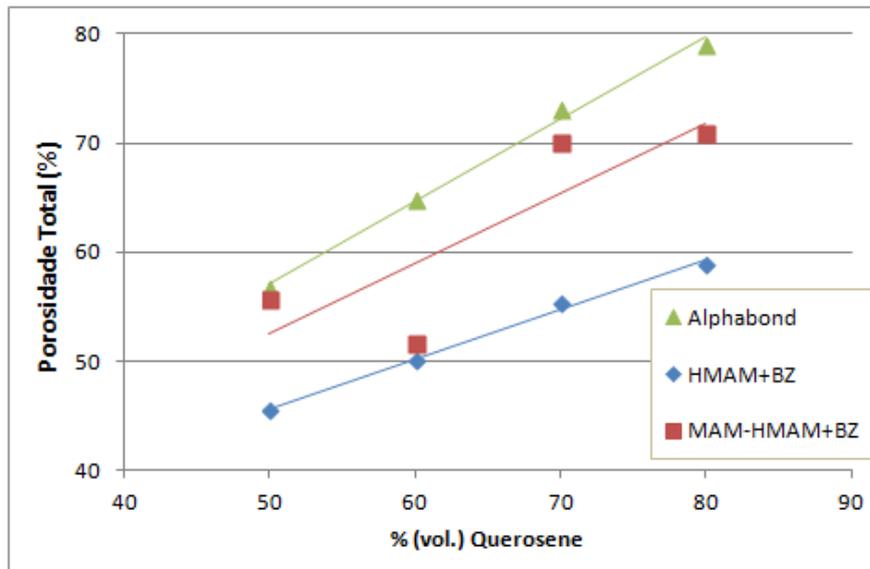


Figura 2 – Relação da porosidade total com a % de querosene adicionado à amostra.

É possível verificar que o sistema com Alhabond teve o comportamento mais previsível, apresentando uma relação praticamente linear entre a porosidade e a fração volumétrica de querosene adicionado à suspensão. Já os materiais obtidos por gelcasting apresentaram porosidade menor do que a prevista, devido à contração excessiva da peça durante a extração do querosene. Isso se deve, provavelmente, à baixa rigidez proporcionada por estes sistemas às paredes das células, que não suportaram as tensões desenvolvidas durante a secagem, deformando-se e resultando em menor volume dos poros.

A resistência à compressão foi avaliada apenas para as amostras produzidas com Alhabond, pois foram as únicas que mantiveram a integridade da estrutura celular e o formato cilíndrico. As amostras cilíndricas foram moldadas diretamente em um molde cilíndrico, ou na forma de placas, das quais foram extraídos corpos-de-prova cilíndricos por meio de uma máquina de corte por jato de água. Esta foi uma forma de estudar a influência da moldagem na resistência da peça, já que uma parede mais densa pode ser formada na superfície em contato com o molde característica esta eliminada das amostras extraídas da placa, já que foram cortadas a partir de seu interior.

A figura 3 apresenta os gráficos obtidos pelo ensaio de compressão uniaxial, para as amostras com 50, 60 e 80% (vol.) querosene. As cerâmicas porosas normalmente apresentam curva tensão-deformação elástico-frágil,

caracterizadas por três regimes principais: um regime linear elástico, correspondente a flexão das arestas e, neste caso, também do acomodamento da espuma utilizada no contato da superfície com a máquina; um platô de tensão, correspondendo ao colapso progressivo das células; e finalmente uma “densificação” correspondendo ao colapso das células através de todo o material e subsequente aumento da carga (GIBSON, 2005, p. 380).

As curvas apresentaram comportamentos diferentes nas amostras moldadas e nas extraídas das placas, principalmente com relação à quantidade de picos produzidos durante o ensaio. Os picos representam pequenas fraturas que o material sofre conforme a tensão é aplicada. A tensão de ruptura foi considerada aquela que correspondeu a uma queda de pelo menos 10% no valor de tensão aplicada, o que ocorreu sempre no primeiro ou no segundo pico sofrido pela amostra.

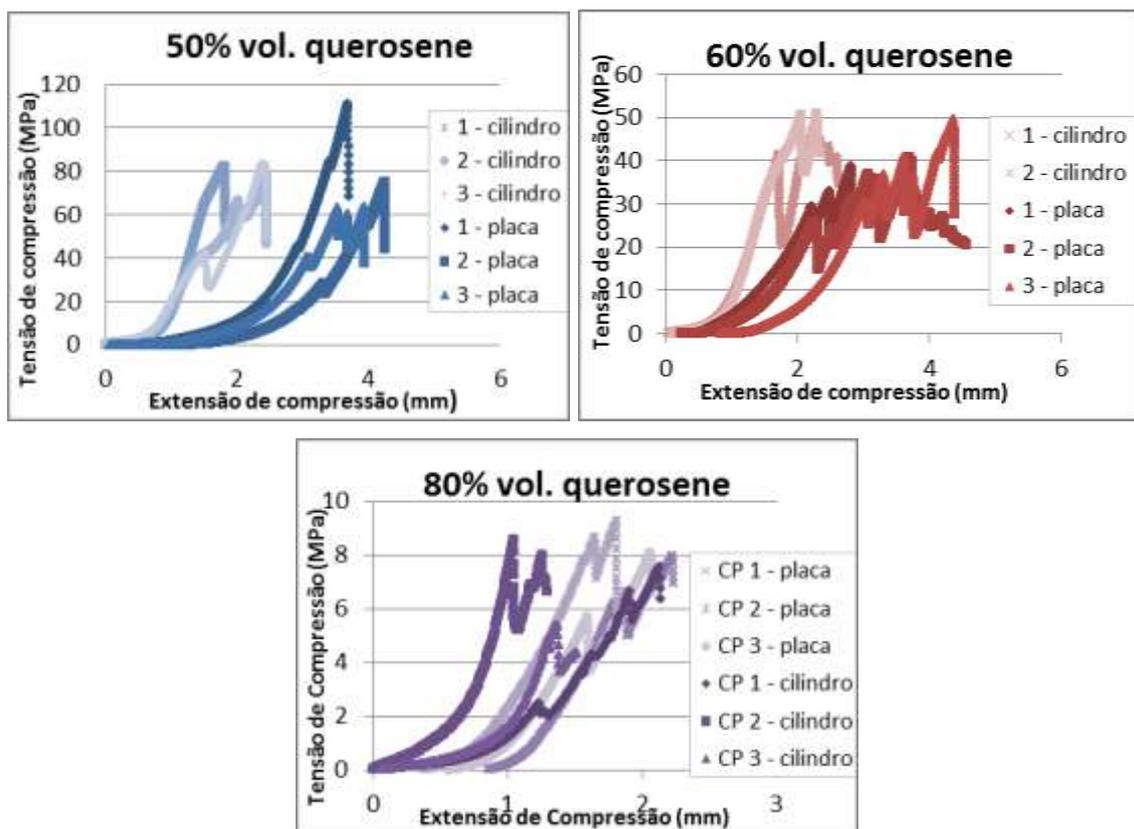


Figura 3 - Curva da tensão de compressão produzida no ensaio uniaxial para as amostras com 50, 60 e 80% querosene. As amostras ensaiadas foram obtidas pelo molde cilíndrico e pelo corte de placas.

Em geral, as amostras produzidas no molde cilíndrico apresentaram menos picos, representando menor quebra do material antes de sua ruptura final. Este comportamento implica que a estrutura da superfície das amostras “cilindro” de fato se diferem das amostras “placa”. A presença de uma parede mais densa sugere que o material suporte tensões mais elevadas antes de sua ruptura. As amostras “placas” apresentaram comportamento contrário, com maior frequência de picos formados, evidenciando as pequenas fraturas sofridas antes de sua ruptura final.

É importante ressaltar que a tensão de compressão máxima média diminui conforme aumento do teor de querosene adicionado, que implica em diminuição da densidade do material. Apesar das diferenças estruturais da superfície, os valores de tensão de ruptura das amostras “cilindro” e “placa” foram, em média, muito próximos entre si, como mostra a figura 25. Os valores de ambas as amostras seguem uma tendência de crescimento exponencial conforme diminui a porcentagem de querosene.

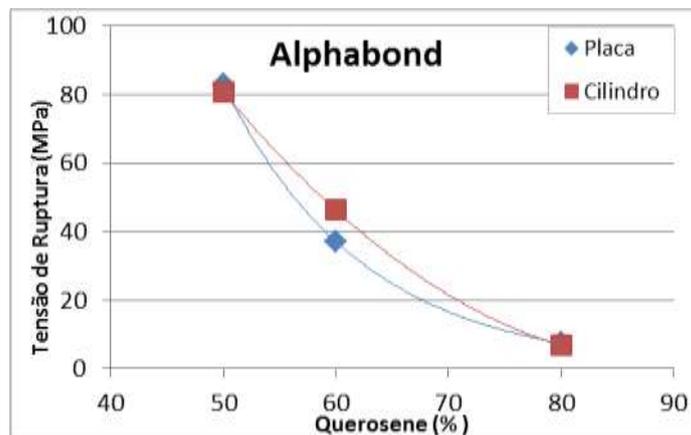


Figura 4 - Valores médios de tensão de ruptura (MPa) para as amostras "Placa" e "Cilindro", feitas com Alhabond.

## CONCLUSÕES

A conformação de cerâmicas celulares obtidas pelo processo gelcasting e pela adição de cimento de aluminato de cálcio (CAC) não se mostraram viáveis, já que a geometria irregular das peças conformadas inviabilizou sua caracterização mecânica. No caso da adição de CAC, nenhuma peça foi extraída inteiramente do molde por causa da intensa formação de bolhas em sua superfície. Adicionalmente, a cura do material não ocorreu dentro do

período de observação. Estudos adicionais devem ser conduzidos para melhor entendimento do mecanismo que retardou a cura deste material, e como contorna-lo.

O processo gelcasting possibilitou a produção de peças com porosidade máxima de 58,96% e densidade relativa de 0,41, utilizando o sistema de monômeros MAM-HMAM com Bindzil. No processo com adição de Alphabond, a porosidade máxima obtida foi de 79,1% e densidade relativa de 0,21. Através da relação entre porosidade total com o teor de querosene adicionado, o estudo mostrou que o Alphabond é mais eficaz na produção de poros em comparação com os sistemas de monômeros do gelcasting, pois este gerou menor porosidade com a mesma quantidade de querosene. Para esse sistema, verificou-se grande reprodutibilidade nos valores de porosidade obtidos em relação à quantidade de querosene adicionado à suspensão.

Os ensaios de compressão permitiram os cálculos da tensão de ruptura dos corpos ensaiados, que variou entre 80 MPa para as peças produzidas com 50% querosene e 6,85 MPa para 80% querosene – valores que seguem a tendência esperada, já que quanto maior a porosidade, maior a quantidade de defeitos introduzidos na amostra, diminuindo sua resistência mecânica.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Almatís pelo fornecimento das matérias-primas cerâmicas e à FAPESP pelo apoio à participação no evento.

## REFERÊNCIAS

1. COLOMBO, P.; SCHEFFLER, M. – ***Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties And Applications***. Wiley-Vch, 2006.
2. STUART, A. R et al. ***J.Am. Ceram.Soc.***, 89 [6], 1771-1789, 2006.
3. BERG, S. et al. ***New Cellular Ceramics From High Alkane Phase Emulsified Suspensions***. J. Eur. Ceram. Soc., 29 (2009) 2439-46.
4. MORAES, E.G. – **Processamento e caracterização de cerâmicas celulares obtidas por emulsificação de alcanos em suspensões de alumina**. UFSC, 2010.

5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. C20-00: ***Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water.*** Vol. 15.01.

6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. C773-88: ***Standard Test Method for Compressive Strength of Fired Whiteware Materials.*** Vol. 15.01.

EVALUATION OF BINDERS FOR THE PRODUCTION OF CELLULAR  
CERAMICS BY EMULSIFICATION OF AN APOLAR LIQUID IN AQUEOUS  
SUSPENSION

ABSTRACT

The production of cellular ceramics by adding a liquid phase as a sacrificial template has been studied as an alternative to conventional processing routes, allowing for a better control of volume fraction of pores, as well as their size and morphology. The process occurs through the emulsification of a liquid in a nonpolar ceramic aqueous suspension in the presence of a surfactant. The nonpolar liquid is then extracted from the sample by heating, leaving the desired voids (pores). The removal of the sacrificial agent is the most difficult step because it is common to formation of cracks or channels within the part, as the liquid is evaporated. To minimize this defect, this paper discusses the use of different ligands - gelcasting process, calcium aluminate cement and Alphasbond - in order to provide sufficient mechanical strength to withstand the stresses of drying.