

COMPORTAMENTO REOLÓGICO TÉRMICO E MECÂNICO DE SUSPENSÃO CERÂMICA COMERCIAL GELEIFICADA COM AMIDO À TEMPERATURA AMBIENTE

L.Y WENG¹, D. C. ALVES¹, J. A. CERRI² e M.S. de ARAUJO¹

¹ Departamento Acadêmico de Mecânica / UTFPR, Avenida Sete de Setembro,
3165, CEP 80.230-901 - Curitiba - PR - Brasil Curitiba, Brasil
e-mail: araujo@utfpr.edu.br

² Departamento de Construção Civil / UTFPR, Curitiba, Brasil

RESUMO

O efeito da geleificação de amido, à temperatura ambiente, com NaOH, sobre os comportamentos reológicos, térmicos e mecânicos foi estudado para duas massas cerâmicas comerciais (A e B). Nas suspensões com 65% de sólidos foi utilizado silicato de sódio como defloculante na concentração de 1% em A e 0,6% em B. A partir das análises reológicas, que indicaram um efeito geleificante, foram escolhidas para estudo do comportamento mecânico sob flexão, as seguintes relações amido/NaOH : 0,75%/0,75% e 0,50%/0,50%, para as massas A e B respectivamente. A retração linear dos corpos de prova com amido foi ligeiramente maior. Não houve significativa diferença nos resultados de força máxima dos corpos de prova a verde com e sem amido porém, a resistência mecânica à flexão das peças sinterizadas com amido foram menores. A maior adesão dos corpos de prova das suspensões modificadas ao molde de gesso podem ter influenciado os resultados mecânicos.

Palavras-chaves: reologia, análise térmica, massa cerâmica, amido, propriedade mecânica

INTRODUÇÃO

Com o intuito de acelerar a conformação, a desmoldagem e a secagem do corpo a verde, várias técnicas de consolidação estão sendo pesquisadas atualmente. O objetivo da consolidação é obter uma elevada resistência mecânica à verde, de modo que a peça conformada possa ser manipulada com maior facilidade. Além de permitir a fabricação de peças com dimensões mais próximas do especificado em projeto, tendo em vista que para cerâmicas técnicas existem dificuldades e alto custo para a usinagem de peças já sinterizadas⁽¹⁾.

A consolidação por amido produz peças com geometrias complexas em diferentes tipos de moldes. Entretanto, é necessário aquecer a suspensão para que

haja a formação de gel e depois resfriar o molde ^(2, 3, 4). Essas etapas adicionais demandam tempo, o que reduz a produtividade e aumentam o custo de produção. A técnica conhecida por *gelcasting* ⁽⁵⁾ trabalha com aditivos a uma temperatura um pouco menor em relação à consolidação por amido porém, também é necessário resfriar o molde para conformar a peça. O molde metálico é o mais indicado para propiciar uma efetiva troca de calor, diminuindo o tempo de moldagem.

O presente artigo é a continuação do trabalho apresentado por WENG *et al.* ⁽⁶⁾, no qual foi utilizado amido como agente geleificante e o hidróxido de sódio para provocar a geleificação a temperatura ambiente, pois sem ele o processo de moldagem precisaria ocorrer a alta temperatura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram os mesmos apresentados por WENG *et al.* ⁽⁶⁾ e se encontram na Tabela 1, juntamente com suas respectivas características. A caracterização das matérias-primas já foi apresentada pelos autores no mencionado trabalho.

Tabela 1 - Materiais utilizados

	Composição	Fornecedor
Massa Cerâmica	A	Cermassa
	B	
Defloculante	30,9 - 33,2% SiO ₂ , 14,7 - 15,1% Na ₂ O e 77% em peso de água	Manchester
Agente Geleificante	AMIDEX 2001	Corn Products Brasil

As curvas de viscosidade foram obtidas com o auxílio do equipamento BROOKFIELD LV DV-III, de cilindros concêntricos utilizando o sensor (*Spindle*) SC4-21 e o aplicativo RHEOCALC 32 para a aquisição dos dados. As composições de barbotina foram avaliadas à 25°C, imediatamente após serem preparadas e, após permanecerem na câmara de amostra do equipamento por 10 e 120 minutos. A temperatura foi controlada com a ajuda de um banho termostatizado (TECNAL, modelo Te-84).

Foram realizadas análises termogravimétrica, térmica diferencial e dilatometria (BP Engenharia, modelo RB-3000), nas quais os corpos de prova foram aquecidos em uma rampa de 10°C por minuto até a temperatura de 1150°C sob atmosfera ambiente.

Os ensaios de resistência à flexão de três pontas foram realizadas utilizando uma máquina universal de ensaio EMIC com célula de carga de 1000 N em uma taxa de deslocamento de cabeçote de 0,01 mm/s. Os corpos de prova à verde foram secos à 100°C até obter massa constante, enquanto os corpos de prova sinterizados foram sinterizados até 1100°C por 4 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Reológica

Os modelos matemáticos encontrados para descrever o comportamento da tensão de escoamento das Massas A e B, depois de um repouso de 120 minutos, foram considerados representativos dos pontos experimentais, pois os coeficientes de determinação (R^2) foram iguais a 0,7481 (Erro! Fonte de referência não encontrada.) e 0,9257 (Erro! Fonte de referência não encontrada.).

$$\text{TENSÃO DE ESCOAMENTO (Pa)} = 0,1986 + 0,3932 x + 2,1367 y - 0,2706 x^2 + 0,6062 xy + 2,5939 y^2$$

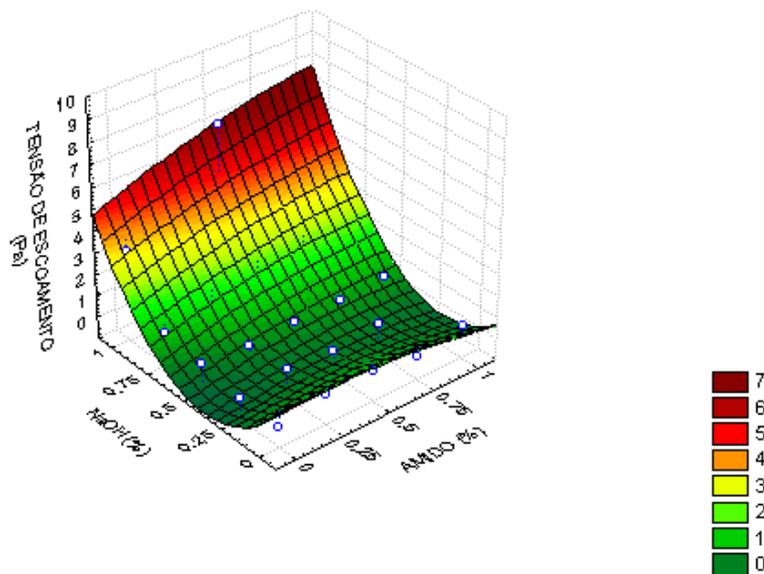


Figura 1 - Superfície de resposta da tensão de escoamento da Massa A depois de 120 min. de repouso

Os formatos das superfícies de resposta são muito semelhantes.

$$\text{TENSÃO DE ESCOAMENTO (Pa)} = 0,1864 + 0,4601 x + 2,5344 y - 0,0635 x^2 + 0,5245 xy + 1,3075 y^2$$

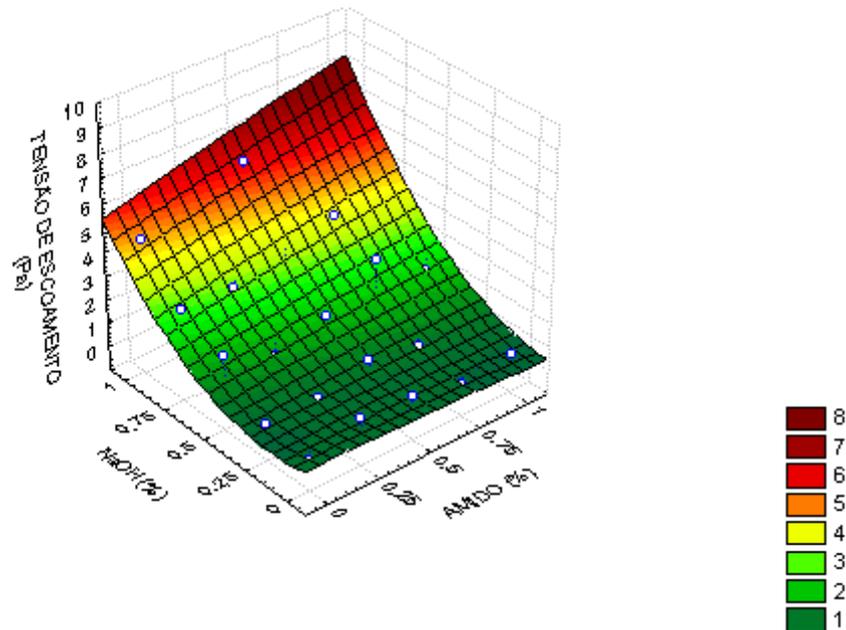


Figura 2 - Superfície de resposta da tensão de escoamento da Massa B depois de 120 min. de repouso

Todos apresentaram um aumento significativo da tensão de escoamento com o aumento da quantidade de NaOH e apenas um ligeiro aumento com a concentração de amido, principalmente para concentrações de NaOH acima de 0,5%.

No caso da Massa B, o aumento da tensão de escoamento não foi acompanhado de um aumento de viscosidade, significando que este gel é destruído logo que a tensão de escoamento é atingida, não alterando o escoamento relativo das partículas. No caso da Massa A apenas acima das concentrações de 0,75% de amido e 0,75% de NaOH é que foi observado aumento da viscosidade, o que pode indicar modificação na interação entre as partículas e/ou formação de géis irreversíveis, tal como a dextrina.

Comportamento Térmico das Massas Modificadas

Nos gráficos de análise termodiferencial, **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e 4, os picos para baixo representam reações endotérmicas, enquanto os picos para cima são exotérmicas. As pequenas oscilações endotérmicas à 110 °C indicam

perda de água. A reação endotérmica próxima a 400 °C indica perda de água por desidroxilação, característica da caulinita.

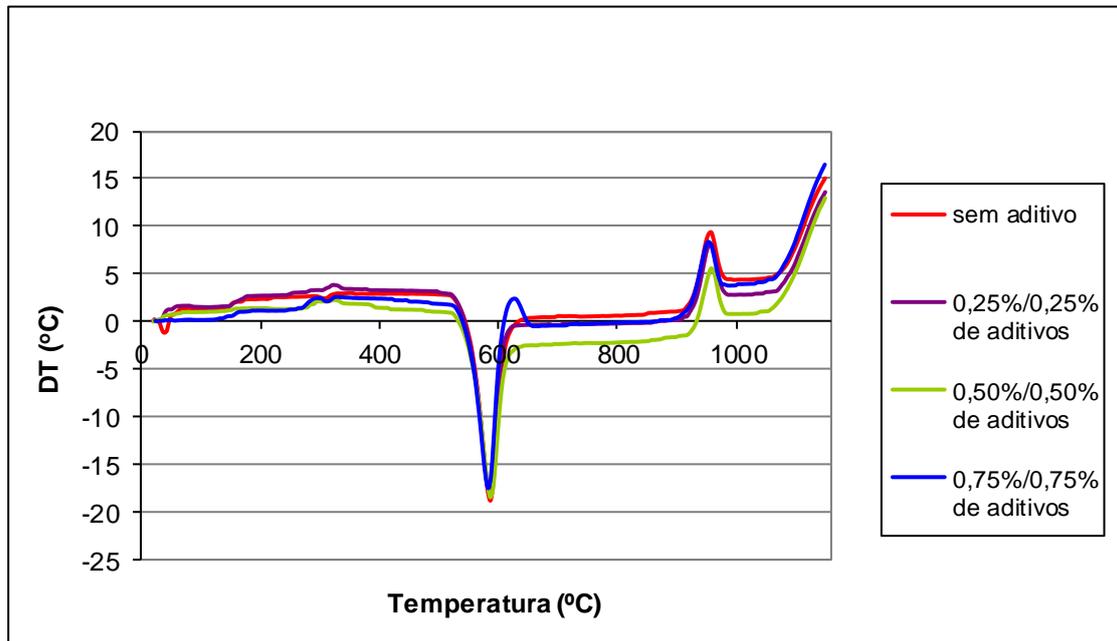


Figura 3 - Análise térmica diferencial da Massa A sem e com aditivos

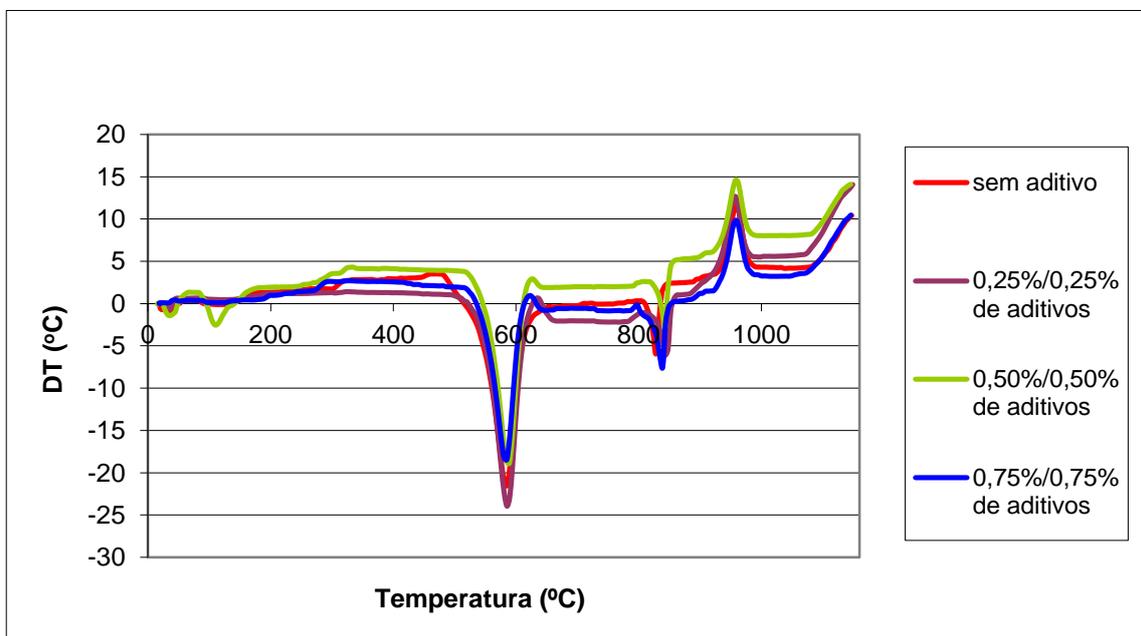


Figura 4 - Análise térmica diferencial da Massa B sem e com aditivos

É possível notar um pico endotérmico próximo a 820 °C na Massa B característico da decomposição do carbonato da dolomita ^(7,8), pico este ausente na Massa A, corroborando com as análises obtidas na Difração de Raios-X. A

formação do espinélio alumino-silicato e a nucleação da mulita ocorrem a 960 °C, Equação A, caracterizados por uma reação exotérmica.



Nas argilas que apresentam Fe_2O_3 há ocorrência de um pico exotérmico na faixa de 1120 °C. Este pico está relacionado com a oxidação da hematita (Fe_2O_3) em magnetita (Fe_3O_4), tal como também é observado no termograma para as duas massas.

Comparando a Massa A sem aditivo apenas defloculada com 1% de silicato de sódio e suas composições com amido/NaOH, é possível visualizar o aparecimento, somente no composto contendo 75% de amido/0,75% de NaOH, de um pico exotérmico a 600 °C, depois do pico endotérmico de queima de matéria orgânica, Figura 3. Este mesmo pico apareceu em todas as análises termodiferenciais dos compostos da Massa B que foram modificados com amido e NaOH, Figura 4.

As curvas de dilatação/retração das massas (Figuras 5 e 6) indicam que, apesar dos perfis de retração das Massas com a temperatura serem bem diferentes, os valores de máxima retração não foram tão dispares (Massas A de 22,3% e B de 23,2%).

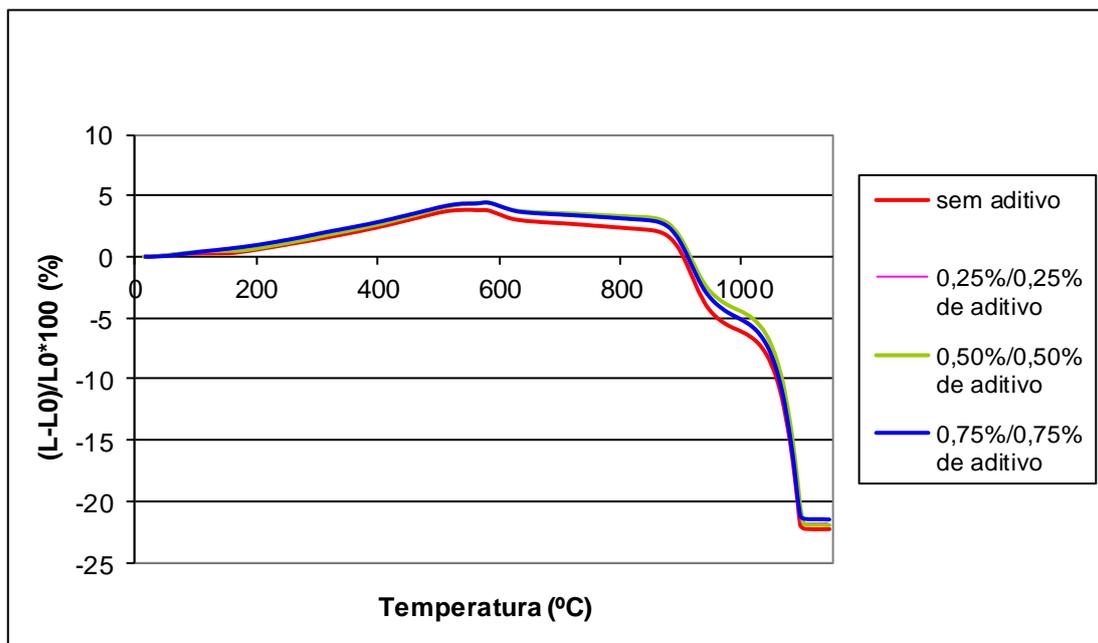


Figura 5 - Análise dilatométrica da Massa A sem e com aditivo

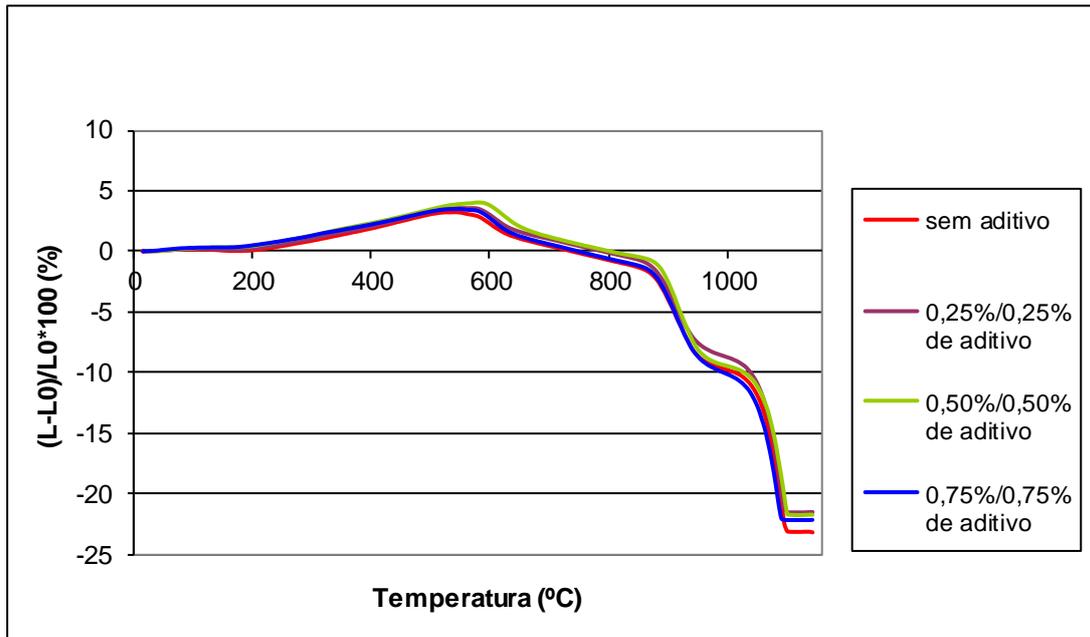


Figura 6 - Análise dilatométrica da Massa B sem e com aditivos

Embora as massas dilatam em torno de 4% até 500 °C, a Massa B tem uma retração um pouco mais acentuada que a Massa A a partir de 600 °C, devido à perda de matéria orgânica e a descarbonatação. A partir de 800°C a retração é devida à destruição da estrutura cristalina e início da formação de mulita. A Massa A tem a retração retardada devido à maior quantidade de sílica, iniciando a densificação a partir de 900 °C. Para ambas as massas a retração se estabiliza a 1100 °C.

Para a Massa A conforme **Erro! Fonte de referência não encontrada.**5, não se verificou uma significativa alteração na retração final da peça: 22,3% sem aditivo; 21,92% para 0,25%/0,25% de aditivos; 21,97% para 0,50%/0,50% de aditivos, e; 21,51% para 75%/0,75% de aditivos.

Entretanto, para a Massa B (Figura), é possível observar que a retração das peças com aditivos foi ligeiramente menor, indicando que os aditivos colaboraram na formação da parede no momento da colagem e conseqüentemente na densificação da peça. As medidas finais de retração da peça foram para a Massa B foram: 23,22% sem aditivo; 22,54% para 0,25%/0,25% de aditivos; 21,76% para 0,50%/0,50% de aditivos, e; 22,19% para 75%/0,75% de aditivos. Esta menor retração pode estar relacionada à maior compactação das partículas e melhor formação da parede proporcionada pela formação do gel e expulsão da água.

Nas Erro! Fonte de referência não encontrada.7 e 8, as perdas de massa iniciais a partir de 100 °C devem-se a desidratação da massa, seguida por desidroxilação ou perda de água estrutural a partir de 400 até 500°C.

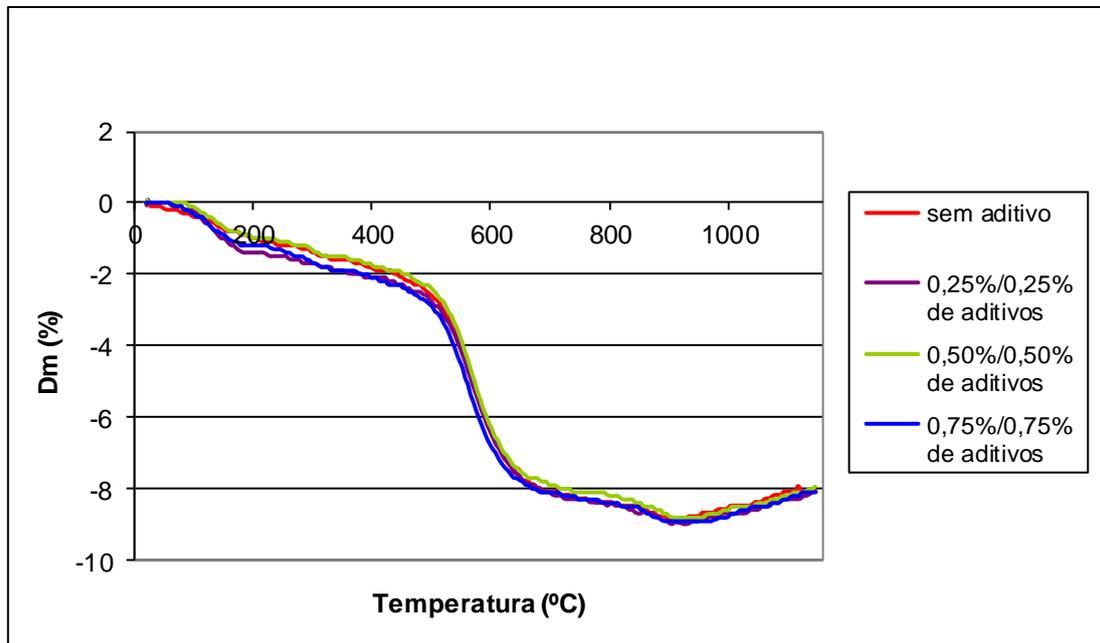


Figura 7 - Análise termogravimétrica da Massa A sem e com aditivos

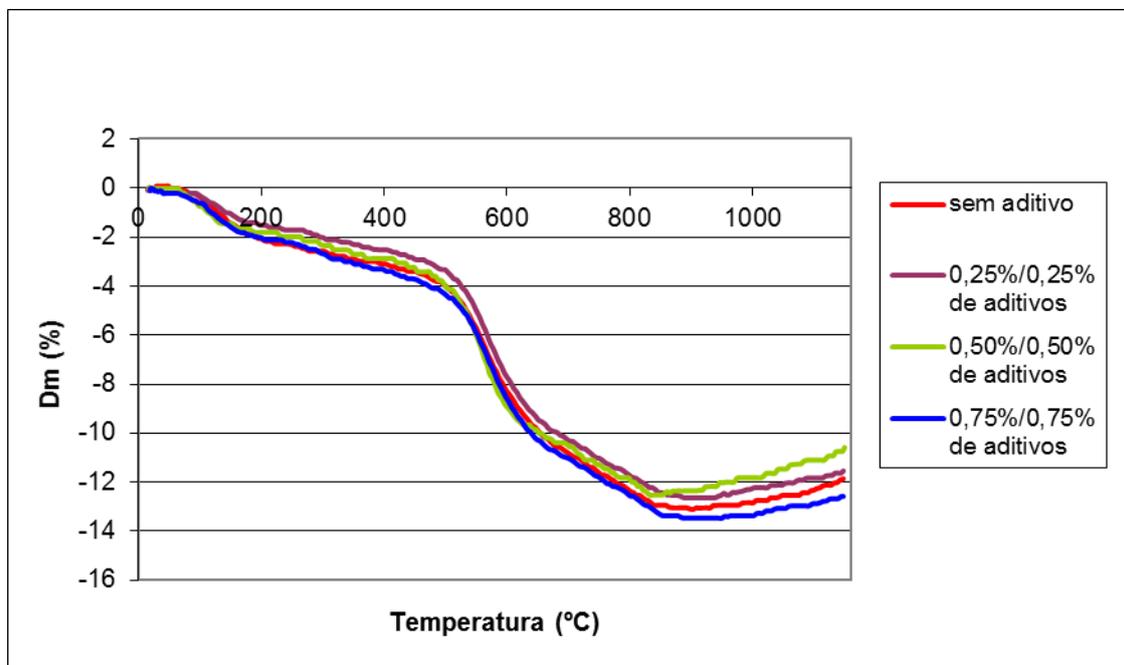


Figura 8 - Análise termogravimétrica da Massa B sem e com aditivos

É possível observar uma perda significativa de massa a partir de 500 a 600°C. Na Massa A, esta perda de massa se refere ao início da combustão de material orgânico que corresponde ao pico endotérmico à 600°C na análise termodiferencial. Em seguida, não há mais perda de massa, notando-se apenas um pequeno ganho de massa a partir de 1120 °C relacionado à oxidação da hematita.

Para a Massa A as quantidades crescentes de aditivos não alteraram significativamente os resultados das análises termogravimétrica, Figura 7, nem mesmo a partir de 800 °C, devido à presença de ilita e talco que podem ter sequestrado o ferro. Para a Massa B, Figura 8, houve mudanças nos aspectos das curvas das análises termogravimétricas, principalmente, acima de 800 °C, provavelmente devido à oxidação do ferro com o incremento da presença do amido.

Ensaio Mecânico

As medidas de resistência à flexão são apresentadas na Tabela 2, podendo-se observar que tanto na massa A quanto na massa B o agente geleificante não contribuiu para um aumento da resistência do corpo de prova à verde. Nem tampouco serviu para aumentar a resistência dos corpos sinterizados, muito pelo contrário houve uma diminuição da mesma. Isto foi atribuído ao modo de fabricação por colagem de barbotina que dificultou a retirada do corpo de prova com agente geleificante do molde de gesso, devido ao aumento de aderência.

Tabela 2 - Força máxima das Massas A e B dos corpos de prova à verde, sinterizados com e sem agente geleificante.

	Força Máxima (N)			
	Corpos de prova sem agente geleificante		Corpos de prova com agente geleificante	
	À verde	Sinterizado	À verde	Sinterizado
Massa A	38 ± 4	520 ± 65	36 ± 3	425 ± 6
Massa B	38 ± 5	292 ± 34	27 ± 3	207 ± 52

CONCLUSÕES

A adição de amido e hidróxido de sódio junto à massa cerâmica na formulação da barbotina alcançou o objetivo esperado, pois houve um grande aumento na tensão de cisalhamento para as amostras contendo aditivos. Os resultados obtidos indicam a formação de gel com o repouso da suspensão e aumento principalmente da concentração de soda.

Houve uma maior interação da Massa B com os aditivos de amido e de hidróxido de sódio, provavelmente devido à fácil hidratação da dolomita, o que causou uma variação nas análises térmicas e gravimétricas. Que indicaram aparecimento de um pico exotérmico após o pico endotérmico de descarbonatação, e também, principalmente na oxidação do ferro acima de 800 °C. Na dilatométrica foi verificada uma redução da retração para as composições com aditivos para ambas as Massas.

A moldagem por colagem sob pressão não é adequada para este agente geleificante devido a adesão ao molde de gesso, que prejudicou a integridade dos corpos de prova. As diferenças entre as resistências dos corpos de prova à verde com e sem geleificante não foram significativas, porém para os corpos sinterizados a diferença é significativa, sendo pior a com agente geleificante.

AGRADECIMENTOS

SETI-PR, Fundação Araucária, FINEP, SEBRAE, CNPq, Prefeitura de Campo Largo e as empresas CERMASSA e Corn Products do Brasil.

REFERÊNCIAS

(1) GILISSEN, R.; ERAUW, J.P.; SMOLDERS, A.; VANSWIJGENHOVEN, E. and LUYTEN, J. Gelcasting, a near net shape technique Material Technology. Belgium Materials and Design. v.21, p.251-257, 2000.

(2) CAMPOS, E., HEIN, L.R.O. Análise comparativa de cerâmicas produzidas por conformação com amidos comerciais, prensagem e colagem. In: 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 2001. Anais ... São Paulo, ABC, 2001.

- (3) CAMPOS, E., HEIN, L.R.O., Obtenção de cerâmicas porosas com amidos comerciais. In: 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 2001. Anais ... São Paulo, ABC, 2001.
- (4) ROMANO, P.; VELASCO, F.J. and TORRALBA, J.M. - Starch consolidation as a new process for manufacturing powder metallurgy high-speed steels. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, v.38, p.159-168, 2007.
- (5) JANNEY, M.A.; OMATETE, O.O.; WALLS, C.A.; NUMM, S.D.; OGLE, R.J. and WESTMORELAND, G. - Development of low-toxicity gelcasting systems, Journal of the American Ceramic Society, v.8, n.3, p.581-591, 1998.
- (6) WENG, L.Y.; ARAÚJO, M.S. e CERRI, J.A. Comportamento reológico de massa fluida comercial modificada com amido para uso em colagem sob pressão. In: 55o. Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas, PE. Anais ... São Paulo, ABC 2011.
- (7) MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O. A expansão térmica dos revestimentos cerâmicos parte IV: Efeitos da adição de dolomita, Cerâmica Industrial, v.5, n.1, p. 43-47, 2000.
- (8) COCCHI, M. C. Análise da incorporação de lama de manufatura do mármore em cerâmica estrutural. In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, 2006.

RHEOLOGICAL THERMAL AND MECHANICAL BEHAVIOUR OF COMMERCIAL SLIP CERAMIC GELLIFIED WITH STARCH AT ROOM TEMPERATURE

ABSTRACT

The effects of starch gelification at room temperature with NaOH on the rheological, mechanical and thermal behavior were studied for two commercial ceramic pastes (A and B). In the suspension with 65% solid sodium silicate was used as dispersant concentration at 1% in the A one and at 0.6% in the B one. From the rheological analysis, which indicated a gelling effect, were selected to study the mechanical behavior in flexure, the following relations starch / NaOH: 0.75% / 0.75% and 0.50% / 0.50% for the masses A and B respectively. The linear shrinkage of the specimens was slightly higher with starch. There was no significant difference in the results of the bending maximum force of the green bodies with and without starch, but the flexural strength of the sintering specimens with starch were lower. The adhesion of the modified slip to the plaster mold may have influenced the mechanical results

Key-words: rheology, thermal analysis, slip ceramic, starch, mechanical property