

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

LUIZA MARIA DE CASTRO MEIRA

ESTUDO DO PROCESSAMENTO DA ALUMINA COM GRADIENTE FUNCIONAL  
DE POROSIDADE PELO MÉTODO DE CONSOLIDAÇÃO POR AMIDO

PONTA GROSSA

2021

LUIZA MARIA DE CASTRO MEIRA

ESTUDO DO PROCESSAMENTO DA ALUMINA COM GRADIENTE FUNCIONAL  
DE POROSIDADE PELO MÉTODO DE CONSOLIDAÇÃO POR AMIDO

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Processamento de Materiais.

Orientadora: Professora Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto.

PONTA GROSSA  
2021

M514 Meira, Luiza Maria de Castro  
Estudo do processamento da alumina com gradiente funcional de porosidade pelo método de consolidação por amido / Luiza Maria de Castro Meira. Ponta Grossa, 2021.  
105 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto.

1. Alumina. 2. Porosidade. 3. Materiais funcionalmente graduados. 4. Amido - Moldagem por consolidação. I. Chinelatto, Adriana Scoton Antonio. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

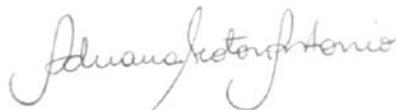
CDD: 620.11

LUIZA MARIA DE CASTRO MEIRA

ESTUDO DO PROCESSAMENTO DA ALUMINA COM GRADIENTE FUNCIONAL  
DE POROSIDADE PELO MÉTODO DE CONSOLIDAÇÃO POR AMIDO

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Processamento de Materiais.

Ponta Grossa, 26 de março de 2021.



Adriana Scoton Antonio Chinelatto  
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Estadual de Ponta  
Grossa



Alfredo José Zara  
Doutor em Química - Universidade Estadual de Ponta Grossa



Daniel Thomazini  
Doutor em Engenharia Elétrica - Universidade Federal de Itajubá

Dedico aos meus pais, Maria Regina e Luis Dzulinski.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço imensamente à professora Adriana Scoton Antonio Chinelatto pela paciência, sabedoria e pelos ensinamentos durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais, Milton e Douglas e à técnica Vanessa, do LABMU, pelo auxílio nos testes e resultados presentes neste trabalho.

Ao aluno de Iniciação Científica e coorientado Iricson, pelo companheirismo e pela adição de resultados.

Aos meus companheiros de caminhada por todo o compartilhamento durante o curso de mestrado.

À minha família, minha pessoa amada e meus amigos por estarem sempre ao meu lado me dando força.

À CAPES e à UEPG pelo auxílio financeiro e material durante todo o desenvolvimento do projeto.

A Deus pela possibilidade destes anos de muito trabalho, esforço e conhecimento.

## RESUMO

Este trabalho objetivou o estudo da técnica de consolidação por amido na produção de cerâmicas de alumina porosa monolíticas e em camadas. As suspensões foram produzidas utilizando alumina, amido de milho, água destilada e deionizada e o dispersante poliacrilato de amônio. O volume de sólidos foi fixado em 40%, com quantidade de amido variando de 5 a 15% em volume. As amostras foram consolidadas em 70 e 80°C e sinterizadas a 1500°C. A caracterização foi feita por medidas de retração, porosidade aparente, porosimetria de mercúrio, análise microestrutural e comportamento mecânico sob compressão. Também foram produzidas amostras monolíticas por prensagem uniaxial, utilizando o amido como fase de sacrifício, para comparação. A gelatinização do amido foi observada por microscopia ótica, evidenciando o inchaço dos grânulos com a absorção da água. A retração se mostrou maior para as amostras consolidadas em temperatura maior (80°C), com densidades consequentemente maiores para as mesmas. A porosidade teve comportamento contrário, com valores maiores para as amostras monolíticas consolidadas em 70°C. O aumento de porosidade gerou diminuição na resistência mecânica, mas no geral, os valores obtidos no ensaio de compressão se mostraram muito significativos, se aproximando de 210 MPa para as amostras monolíticas consolidadas a 80°C e de 60 MPa para as amostras em camadas produzidas pelo método de consolidação por amido. Foi observado um efeito de tenacificação no ensaio de fratura das amostras. Nas amostras em camadas, foi possível observar a diferenciação na quantidade de poros entre as camadas e as interfaces se apresentaram sem trincas e imperfeições.

**Palavras-chave:** Alumina. Porosidade. Materiais funcionalmente graduados. Moldagem por consolidação de amido.

## ABSTRACT

This work aimed to study the starch consolidation casting technique in the production of monolithic and layered porous alumina ceramics. Suspensions were produced using alumina, corn starch, distilled and deionized water and ammonium polyacrylate dispersant. Solids' volume were fixed at 40%, with an amount of starch varying from 5 to 15% in volume. The samples were consolidated at 70 and 80°C and sintered at 1500°C. Characterization was made by shrinkage measures, apparent porosity, mercury porosimetry, microstructure analysis and mechanical behavior under compression. Monolithic samples were also produced by uniaxial pressing, using starch as a sacrifice phase, for comparison. Starch gelling was observed by optical microscopy, showing the swelling of the granules with the water absorption. The shrinkage was higher for the samples consolidated at higher temperature (80°C), with consequently higher densities for them. Porosity had the opposite behavior, with higher values for monolithic samples consolidated at 70°C. The increase in porosity generated a decrease in mechanical strength, but in general, the values obtained in the compression test were very significant, approaching 210 MPa for monolithic samples consolidated at 80°C and 60 MPa for layered samples produced by Starch Consolidation Casting. A toughening effect was observed in the sample fracture test. In layered samples, it was possible to observe the differentiation in the amount of porous between layers and interfaces were presented without cracks and imperfections.

**Keywords:** Alumina. Porosity. Functionally Graded Materials. Starch Consolidation Casting.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da célula de alumina.....	21
Figura 2 - MFG com frações volumétricas das fases constituintes graduadas na direção vertical .....	26
Figura 3 - Representação esquemática do método de agente formador de poros para fabricação de cerâmicas .....	30
Figura 4 - Método da Réplica .....	31
Figura 5 - Técnica de espumação direta .....	31
Figura 6 - Estrutura molecular do amido .....	34
Figura 7 - Gelatinização do amido.....	35
Figura 8 - Retração linear das amostras de alumina porosa sinterizadas em diferentes temperaturas .....	38
Figura 9 - Micrografias em MEV de amostras de alumina porosa sinterizadas a 1700°C .....	39
Figura 10 - Imagens de MEV de superfícies fraturadas de alumina sinterizada a 1600°C. ....	40
Figura 11 - Micrografia de alumina porosa preparada por SCC com 10% de amido de milho.....	41
Figura 12 - Variação da resistência compressiva com diferentes quantidades de amido.....	44
Figura 13 - Molde de borracha de silicone .....	47
Figura 14 - Curva de queima das amostras .....	51
Figura 15 - Distribuição de tamanho de partículas encontrada para o pó de alumina.....	56
Figura 16 - Micrografia da alumina.....	57
Figura 17 - Distribuição do tamanho de partículas do amido de milho.....	58
Figura 18 - Micrografia das partículas de amido de milho .....	59
Figura 19 - ATD/TG do amido .....	59
Figura 20 - Morfologia da gelatinização do amido obtidas em microscópio ótico em modo transmitância obtidas em (A) Temperatura ambiente; (B) 30 minutos a 80°C; (c) 60 minutos a 80°C; (d) 90 minutos a 80°C e (e) 120 minutos a 80°C. ....	61

Figura 21 - Morfologia da gelatinização do amido obtidas em microscópio ótico em modo reflexão em (A) 30 minutos a 80°C; (B) 60 minutos a 80°C; (C) 90 minutos a 80°C e (D) 120 minutos a 80°C.....	62
Figura 22 - Retração linear das amostras monolíticas sinterizadas, consolidadas nas temperaturas de 80 e 70°C e obtidas por prensagem uniaxial utilizando o amido como fase de sacrifício.....	64
Figura 23 - Porosidade aparente para as amostras monolíticas sinterizadas, consolidadas nas temperaturas de 80 e 70°C e obtidas por prensagem uniaxial utilizando o amido como fase de sacrifício.....	66
Figura 24 - Porosidade fechada para as amostras monolíticas sinterizadas, consolidadas nas temperaturas de 80 e 70°C e obtidas por prensagem uniaxial utilizando o amido como fase de sacrifício.....	66
Figura 25 - Porosidade total para as amostras monolíticas sinterizadas, consolidadas nas temperaturas de 80 e 70°C e obtidas por prensagem uniaxial utilizando o amido como fase de sacrifício.....	67
Figura 26 - Densidade aparente para as amostras monolíticas sinterizadas, consolidadas nas temperaturas de 80 e 70°C e obtidas por prensagem uniaxial utilizando o amido como fase de sacrifício.....	68
Figura 27 - Densidade relativa à alumina para as amostras monolíticas sinterizadas, consolidadas nas temperaturas de 80 e 70°C e obtidas por prensagem uniaxial utilizando o amido como fase de sacrifício.....	68
Figura 28 - Micrografia das amostras sinterizadas consolidadas a 80°C: A) Al35Am5 B) Al33Am7 C) Al30Am10 D) Al28Am12 E) Al25Am15.....	70
Figura 29 - Micrografia das amostras sinterizadas consolidadas a 70°C: A) Al35Am5 B) Al33Am7 C) Al30Am10 D) Al28Am12 E) Al25Am15.....	71
Figura 30 - Micrografia da amostra Al35Am5 consolidada a 70°C.....	72
Figura 31 - Micrografia da amostra Al25Am15 consolidada a 70°C.....	73
Figura 32 - Tamanho médio de poros das amostras sinterizadas consolidadas nas temperaturas de 70°C e 80°C.....	73
Figura 33 - Micrografia das amostras sinterizadas obtidas por prensagem uniaxial: A) Al35Am5 B) Al33Am7 C) Al30Am10 D) Al28Am12 E) Al25Am15.....	75
Figura 34 - Diâmetros obtidos por porosimetria de mercúrio das amostras com 35% de alumina e 5% de amido (Al35Am5).....	76

Figura 35 - Diâmetros obtidos por porosimetria de mercúrio das amostras com 33% de alumina e 7% de amido (Al33Am7).	77
Figura 36 - Diâmetros obtidos por porosimetria de mercúrio das amostras com 30% de alumina e 10% de amido (Al30Am10).	77
Figura 37 - Diâmetros obtidos por porosimetria de mercúrio das amostras com 28% de alumina e 12% de amido (Al28Am12).	78
Figura 38 - Diâmetros obtidos por porosimetria de mercúrio das amostras com 25% de alumina e 15% de amido (Al25Am15).	78
Figura 39 - Porosidade das amostras monolíticas obtidos através da Porosimetria de Mercúrio	79
Figura 40 - Resistência à compressão das amostras consolidadas a 80°C	80
Figura 41 - Resistência à compressão das amostras consolidadas a 70°C	81
Figura 42 - Superfície de fratura das amostras consolidadas a 80°C	83
Figura 43 - Superfície de fratura das amostras consolidadas a 70°C	84
Figura 44 - Retração linear das amostras de 2 e 3 camadas sinterizadas	85
Figura 45 - Densidade Aparente das amostras de 2 e 3 camadas sinterizadas	86
Figura 46 - Densidade Relativa das amostras de 2 e 3 camadas sinterizadas	87
Figura 47 - Porosidade Aparente das amostras de 2 e 3 camadas sinterizadas	88
Figura 48 - Porosidade Fechada das amostras de 2 e 3 camadas sinterizadas	88
Figura 49 - Porosidade Total das amostras de 2 e 3 camadas sinterizadas	88
Figura 50 - Micrografia da superfície de fratura da amostra de 2 camadas consolidada a A)70°C e B)80°C	89
Figura 51 - Micrografia da superfície de fratura da amostra de 3 camadas consolidada a A)70°C e B)80°C	90
Figura 52 - Diâmetros de interconexões entre poros das amostras de 2 camadas obtidos por porosimetria de mercúrio	91
Figura 53 - Diâmetros de interconexões entre poros das amostras de 3 camadas obtidos por porosimetria de mercúrio	91
Figura 54 - Porosidade das amostras de 2 e 3 camadas obtidas por porosimetria de mercúrio	92
Figura 55 - Valores de tensãoxdeformação para as amostras sinterizadas de 2 camadas	92
Figura 56 - Valores de tensãoxdeformação para as amostras sinterizadas de 3 camadas	93

Figura 57 - Superfície de Fratura das amostras sinterizadas de 2 camadas: A) Consolidada a 70°C B) Consolidada a 80°C .....	94
Figura 58 - Superfície de Fratura das amostras sinterizadas de 3 camadas: A) Consolidada a 70°C B) Consolidada a 80°C .....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo entre as diferentes técnicas usadas por Pagano (51) para indução de porosidade na alumina.....	43
Tabela 2 - Suspensões produzidas para a produção das amostras porosas via SCC .....	47
Tabela 3 - Suspensões produzidas para a produção das amostras porosas via prensagem uniaxial .....	49
Tabela 4 - Resistência à compressão média das amostras monolíticas .....	82
Tabela 5 - Resistência à compressão média das amostras em camadas.....	93
Tabela 6 - Compilado de resultados das amostras monolíticas consolidadas a 80°C .....	95
Tabela 7 - Compilado de resultados das amostras monolíticas consolidadas a 70°C .....	96
Tabela 8 - Compilado de resultados das amostras monolíticas prensadas uniaxialmente .....	97
Tabela 9 - Compilado de resultados das amostras em camadas.....	98

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

MET	Microscópio eletrônico de transmissão
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
ATD/TG	Análise térmica diferencial e termogravimétrica
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MFG	Materiais funcionalmente graduados
pH	Potencial hidrogeniônico
SCC	<i>“Starch consolidation casting”</i>
%vol	Porcentagem em volume
Al35Am5	Amostras contendo 35% de alumina e 5% de amido
Al33Am7	Amostras contendo 33% de alumina e 7% de amido
Al30Am10	Amostras contendo 30% de alumina e 10% de amido
Al28Am12	Amostras contendo 28% de alumina e 12% de amido
Al25Am15	Amostras contendo 25% de alumina e 15% de amido

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Alumina (óxido de alumínio)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Óxido de ferro
$\text{SiO}_2$	Sílica (óxido de silício)
$\text{TiO}_2$	Óxido de titânio
$\text{Na}_2\text{O}$	Óxido de sódio
$\mu\text{m}$	Micrômetro
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alfa alumina
$\text{Al}^{3+}$	Íons de alumínio com carga +3
$A\alpha B\beta A\gamma B\alpha A\beta B\gamma$	Empilhamento da célula romboédrica
$P_1$ e $P_2$	Octaedros não ocupados da estrutura da célula de alumina
Grupo S	Ânions oxigênio da estrutura da célula da alumina
nm	Nanômetro
$M_s$	Massa seca
$M_i$	Massa da amostra imersa em água
$M_u$	Massa úmida
$P_A$	Porosidade aparente
$\rho$	Densidade aparente
$\rho_{\text{água}}$	Densidade da água
Pt	Porosidade total
$\rho_0$	Densidade teórica do material sólido livre de poros
Pf	Porosidade fechada
Rl	Retração linear
Rv	Retração volumétrica
mm	Milímetro
MPa	Megapascal
$\text{g/cm}^3$	Grama por centímetro cúbico
$\sigma$	Resistência à fratura
$\sigma_0$	Resistência à fratura com 0% de porosidade
P	Volume percentual de porosidade
b	Parâmetro representativo da suscetibilidade da resistência à porosidade

°C/min	Graus celsius por minuto
kN	Quilonewton
mm/min	Milímetro por minuto

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	19
2.1	OBJETIVO GERAL .....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
3.1	MATERIAIS CERÂMICOS .....	20
3.1.1	Alumina .....	20
3.1.2	Poros .....	22
3.1.3	Materiais Cerâmicos Porosos .....	23
3.2	MATERIAIS FUNCIONALMENTE GRADUADOS (MFG) .....	24
3.3	TÉCNICAS PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS .....	28
3.3.1	Material de Sacrifício .....	29
3.3.1.1	Técnicas de consolidação direta .....	32
3.3.1.1.1	<i>Starch Consolidation Casting</i> .....	33
3.3.1.1.1.1	<b>Cerâmicas de Alumina por SCC</b> .....	37
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	45
4.1	MATERIAIS .....	45
4.2	MÉTODOS .....	45
4.2.1	Preparação das Amostras Processadas via SCC .....	46
4.2.1.1	Gelatinização do amido .....	46
4.2.1.2	Preparação das suspensões .....	46
4.2.1.3	Conformação das amostras monolíticas .....	47
4.2.1.4	Produção das amostras graduadas .....	48
4.2.2	Preparação das Amostras Processadas via Prensagem Uniaxial Utilizando o Amido como Fase de Sacrifício .....	48
4.2.2.1	Preparação do pó cerâmico contendo amido .....	48
4.2.2.2	Produção das amostras prensadas .....	50
4.2.3	Sinterização .....	50
4.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DAS AMOSTRAS .....	51
4.3.1	Retração Linear .....	51
4.3.2	Porosidade Aparente e Densidade .....	51
4.3.3	Porosimetria de Mercúrio .....	53
4.3.4	Análise de Imagem .....	53
4.3.5	Resistência Mecânica .....	54
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	56
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	56
5.1.1	Alumina .....	56
5.1.2	Amido .....	57
5.2	GELATINIZAÇÃO DO AMIDO .....	60
5.3	AMOSTRAS MONOLÍTICAS .....	64
5.3.1	Retração Linear .....	64
5.3.2	Porosidade e Densidade .....	65
5.3.3	Análise Microestrutural .....	69

5.3.4	Porosimetria de Mercúrio .....	76
5.3.5	Resistência à Compressão.....	79
5.4	AMOSTRAS EM CAMADAS .....	84
5.4.1	Retração Linear .....	84
5.4.2	Densidade e Porosidade .....	86
5.4.3	Análise Microestrutural.....	89
5.4.4	Porosimetria de Mercúrio .....	90
5.4.5	Resistência à Compressão.....	92
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>99</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>101</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos são compostos não metálicos e inorgânicos, com funções e propriedades dependentes de sua composição química e microestrutura (1-3).

Dentre as cerâmicas, a alumina é um dos compostos mais utilizados, devido às suas excelentes propriedades, como elevada resistência mecânica, alta dureza, elevada inércia química, alta resistência à corrosão ácida, boa biocompatibilidade e pode ser aplicada nas mais diversas funcionalidades (4-5).

Normalmente, o processamento de cerâmicas é focado na tentativa de remover poros durante a sinterização, que prejudicam a performance do produto final. Porém, sabe-se que as cerâmicas porosas oferecem diversas vantagens e aplicações em diversos campos em que outros materiais e suas microestruturas são inadequados (2-3,6-9).

Este fato justifica o esforço no estudo de novos processamentos que otimizem essas características, considerando que para o correto desempenho do material é necessário controlar morfologia, fração volumétrica e distribuição e tamanho de poros. Assim, processar estes materiais inclui o cuidado com cada uma das etapas, desde a preparação dos pós, das suspensões, uso de solventes e dispersantes, moagem, até a correta sinterização (2,9).

Sabendo que o uso da porosidade auxilia de diversas formas, surgiram então os materiais funcionalmente graduados, com distribuição não linear de composição e propriedades, variando-as gradualmente para obter requisitos específicos, que, planejando corretamente o gradiente funcional das fases, resulta em propriedades melhoradas em macroescala (7,10).

Apesar destes materiais graduados oferecerem vantagens na distribuição de tensão, há desafios em relação ao estudo de seu comportamento mecânico, principalmente em relação à fratura. Por isso, diversos métodos vêm sendo desenvolvidos e combinados para este propósito (11-12).

Para a fabricação de uma estrutura de poros graduada, controlando parâmetros como formato, distribuição e conectividade, há estudo de diversas técnicas que incluem substâncias que são retiradas durante a sinterização para a geração dos poros, sendo conhecidas como técnicas de materiais de sacrifício. Alguns

dos processamentos comuns são a espumação direta, “*freeze casting*”, sinterização parcial, réplica e “*starch consolidation casting*”, além de suas combinações (13).

Dentre estes, as técnicas de consolidação direta vêm chamando muita atenção, principalmente a que utiliza o amido, pois é um material com alta pureza química, qualidade controlada, não toxicidade e fácil queima. Além disso, o amido possui a habilidade de inchar e gelatinizar em temperaturas controladas, funcionando como agente de formação de poros e estrutura simultaneamente (4,11,13).

Assim, este trabalho teve como objetivo o estudo da técnica de consolidação por amido na produção de cerâmicas de alumina porosa, avaliando amostras porosas monolíticas e amostras em camadas com gradiente de porosidade, representando uma inovação pela pouca existência de trabalhos que apresentam produção de cerâmicas de alumina porosa em camadas pelo método de consolidação por amido. Para comparação da morfologia e quantidade de poros, foram produzidas também amostras monolíticas por prensagem uniaxial, utilizando o amido como fase de sacrifício.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho consistiu em produzir e analisar amostras cerâmicas de alumina funcionalmente graduada pelo método de moldagem por consolidação de amido de milho.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos para a completa realização do trabalho foram:

- Análise do comportamento de gelatinização do amido;
- Obtenção e caracterização das amostras de alumina com diferentes porosidades por moldagem por consolidação de amido;
- Obtenção e caracterização de amostras de alumina com diferentes porosidades usando o amido como fase de sacrifício;
- Comparação dos resultados de porosidade das amostras monolíticas feitas por moldagem por consolidação de amido e utilizando o amido como fase de sacrifício;
- Produção e caracterização de amostras em camadas com gradiente de porosidade por moldagem por consolidação de amido;
- Avaliação do modo de fratura das amostras e do comportamento mecânico sob compressão das amostras de alumina porosa produzidas por moldagem por consolidação de amido.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos são majoritariamente compostos inorgânicos e não metálicos. Alguns exemplos são silicatos, como caulinita e mulita, óxidos simples como alumina e zircônia e outros óxidos complexos, utilizados com classificações e/ou propriedades de porcelanas, refratários, esmaltes cerâmicos, cimentos, vidros, materiais magnéticos não metálicos, ferroelétricos, vitrocerâmicos e uma variedade de outros produtos (1-2).

Estes materiais estruturalmente são cristalinos ou não cristalinos (vítreos). As funções dos produtos cerâmicos são dependentes de sua composição química e microestrutura, as quais determinam suas propriedades (3).

É comum que os materiais cerâmicos sejam classificados em duas categorias de acordo com suas propriedades e aplicações. As cerâmicas tradicionais normalmente são baseadas em argila e sílica e incluem itens produzidos em grande volume, como tijolos, telhas, louças brancas. Enquanto isso, cerâmicas avançadas comumente exibem propriedades superiores, sendo materiais produzidos mais recentemente e em menores quantidades e maiores preços, incluindo cerâmicas piezoelétricas, materiais para produção de laser, varistores, entre outros (3).

##### 3.1.1 Alumina

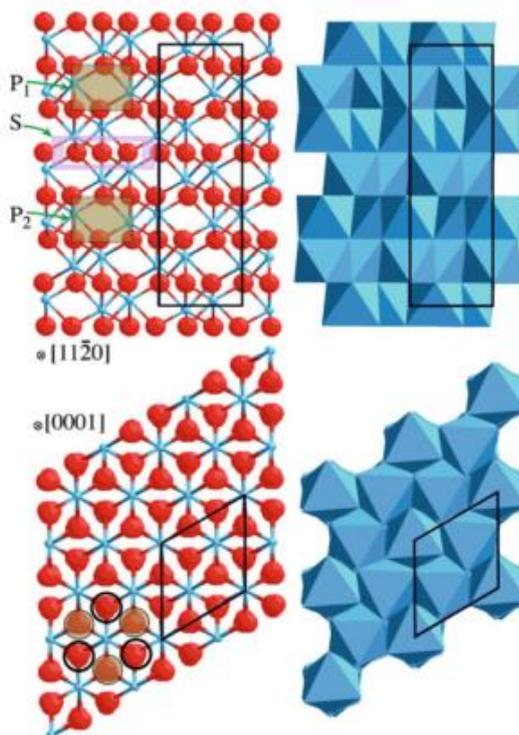
O óxido de alumínio é um composto químico inorgânico produzido a partir do mineral bauxita utilizando o processo Bayer. Bauxita é a mistura do óxido de alumínio hidratado com óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), sendo resultado de intemperismo de pedras aluminosas em condições tropicais (3).

O processo Bayer resulta como produto 99,5% de alumina nominal. Ela pode ser preparada em uma série de categorias para determinadas aplicações. Essas categorias se diferem em tamanho e formato dos cristais e quantidade de impurezas. A impureza predominante, normalmente acima de 0,5% é o óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). O tamanho de cristal pode ser ajustado medindo entre 0,1 e 25  $\mu\text{m}$  (3).

A alumina (cerâmica) ou corundum (mineral) se refere a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A estrutura do cristal é trigonal e tem uma subrede pseudo hexagonal de oxigênio (o que explica

o uso da notação da célula hexagonal e dos quatro índices de Miller-Bravais), mas a simetria é tripla, não de seis vezes. Na célula da alumina, os íons de oxigênio são empilhados na forma hexagonal compacta, com os íons  $\text{Al}^{3+}$  ocupando dois terços dos interstícios octaedrais para balanceamento das cargas. Pode-se observar a estrutura em duas direções conforme a figura 1 (3).

Figura 1 - Estrutura da célula de alumina



Fonte: (3).

São necessários seis planos paralelos de íons oxigênio (0001) para construir a célula romboédrica devido ao empilhamento  $\text{A}\alpha\text{B}\beta\text{A}\gamma\text{B}\alpha\text{A}\beta\text{B}\gamma$ ; os íons  $\text{Al}^{3+}$  ocupam as posições C (considerando o empilhamento cúbico de face centrada ABC), o que justifica a visualização dos íons  $\text{Al}^{3+}$  olhando para baixo na direção do eixo C (3).

Considerando os detalhes desta estrutura, pode-se vê-la como um empilhamento octaédrico ocupado. Cada octaedro compartilha uma face com um acima e um abaixo, mas não são octaedros regulares. As regras de Pauling indicam que não é favorável compartilhar faces de um poliedro. Para compensar, os cátions  $\text{Al}^{3+}$  se movem para longe um do outro e em direção aos octaedros não ocupados ( $\text{P}_1$  e  $\text{P}_2$ ). Os ânions se movem juntos (grupo S) para envolver as cargas positivas vizinhas. Isto resulta no plano (0001) de cátions  $\text{Al}^{3+}$  em dois planos (0001) distintos.

Também significa que há duas distâncias diferentes de íons oxigênio-oxigênio no octaedro (3).

Como monocristal, o óxido de alumínio é usado em rolamento de relógios e janelas resistentes a pressão. Pós prensados em alta temperatura são empregados em isolantes elétricos, janelas transparentes de micro-ondas, envelopes de lâmpadas, ferramentas de corte e dispositivos elétricos (3).

As cerâmicas de alumina são consideradas muito úteis devido às suas propriedades como alta resistência mecânica, alta dureza, inércia química, alta resistência à corrosão ácida, alta biocompatibilidade, estabilidade térmica, baixa condutividade elétrica e baixo coeficiente de fricção (4-5).

A alumina é um material muito popular, devido à grande quantidade de aplicações, incluindo materiais de separação, membranas e biocerâmicas implantáveis. Além disso, são base de tijolos refratários, cadinhos e isoladores de vela de ignição (2,14).

### 3.1.2 Poros

O processamento de pós cerâmicos inerentemente cria poros, o que evidencia sua importância. As propriedades dos poros estão relacionadas às superfícies que os definem e a maioria deles contém uma pequena quantidade de gás. Os mesmos podem se localizar na matriz como poros isolados, nas superfícies ou em contornos de grão e outras junções (3,15).

Para medir a porosidade do material, há interesse em três quantidades: o tamanho dos poros, a distribuição da porosidade e a quantidade total de porosidade na amostra. Os poros podem ser visualizados utilizando microscópio eletrônico de transmissão (MET), microscópio eletrônico de varredura (MEV) e microscópio de força atômica. Se os poros forem grandes o suficiente, é possível observá-los em microscópio ótico. Mas nenhuma destas observações dá uma medida estatística da quantidade de porosidade (3).

A quantidade total de porosidade pode ser estimada se as fases presentes na amostra são conhecidas. Estimando a densidade teórica, se deduz a densidade real e então se estima a porosidade. Já o tamanho dos poros e a distribuição da porosidade são mais difíceis de determinar. É possível infiltrar um líquido, podendo ser o mercúrio, como na porosimetria por intrusão de mercúrio, cujo princípio de

pressão de capilaridade depende do raio do poro. Variando a pressão do líquido, ele preenche os poros em tamanhos diferentes. A desvantagem deste método é que a medida é apenas em relação aos poros conectados ao exterior (3,16).

Uma técnica semelhante utiliza ressonância magnética nuclear para medir o tempo que o líquido leva para preencher os poros. Ela mede os tempos de relaxação do líquido preenchendo os poros e relaciona este tempo de relaxação à espessura do líquido, além de determinar a relação superfície/volume para os poros. Também é possível obter informações sobre a porosidade utilizando ressonância paramagnética eletrônica, mas nenhum destes é amplamente utilizado para este propósito (3).

### 3.1.3 Materiais Cerâmicos Porosos

Normalmente, processar cerâmicas envolve a remoção de poros e vazios durante a sinterização por causa do enfraquecimento que eles causam ao material final. Embora normalmente os poros ainda façam isso, a partir da década de 70 houve grande interesse em cerâmicas altamente porosas pelo aumento da área superficial, o que pode ser crítico em aplicações como catalisadores, suportes catalisadores e filtros (3).

Nas últimas décadas, as cerâmicas porosas têm sido fabricadas utilizando diferentes tecnologias de processamento e assim, largamente comercializadas. Com a sinergia entre as propriedades excepcionais das cerâmicas e a evolução da rede de poros, os materiais cerâmicos porosos têm encontrado diversas aplicações em que tensões químicas, térmicas ou mecânicas tornam metais e polímeros inadequados, podendo destacar filtros para remoção de inclusões em metais líquidos, isolantes térmicos (fração volumétrica de poros é a característica principal), matrizes para fabricação de compósitos, suportes catalíticos, implantes ósseos, eletrodos em células de combustível e biomateriais (3,8-9,13,17).

Devido à crescente preocupação em relação à preservação do meio ambiente, o uso de cerâmicas porosas em processos de separação gasosa e tratamento de águas residuais também é avaliado (8).

Em relação ao campo biomédico, as cerâmicas porosas, representadas principalmente pela hidroxiapatita, são utilizadas em substituição de ossos e sistemas de entrega de medicamentos, necessitando uma excelente biocompatibilidade,

permitindo a produção de arquiteturas similares às de ossos reais, reparando defeitos através da completa penetração de tecidos ósseos (16,18).

O desempenho do material é função da estrutura de poros e das propriedades intrínsecas, além da fração volumétrica de sólidos. Para que as propriedades das estruturas porosas sejam adequadas para determinada aplicação, é necessário um rígido controle de morfologia, fração volumétrica, distribuição e tamanho de poros. Assim, pesquisas recentes têm revelado que o controle incorreto da rede de poros na matriz cerâmica é prejudicial à integridade estrutural e às propriedades mecânicas das cerâmicas porosas desenvolvidas (3,9).

Os requisitos para a matriz cerâmica e a estrutura dos poros podem variar dependendo do tipo de aplicação. Por exemplo, para isolantes térmicos é favorável que haja porosidade fechada enquanto filtros e membranas requerem porosidade aberta. No campo das biocerâmicas é desejável utilizar implantes cerâmicos com certa porosidade para promover integração com tecidos biológicos (18).

Cerâmicas porosas são classificadas de acordo com o tamanho de poros (da ordem de nanômetros a alguns milímetros) e estrutura básica dos poros (estrutura de células abertas, fechadas, membranas, cerâmicas de fibras emaranhadas, distribuição funcionalmente graduada, etc). Segundo a definição da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), materiais microporosos contêm microporos (diâmetro <2 nm), materiais mesoporosos contêm mesoporos (diâmetro 2-50 nm) e macroporosos contêm macroporos (>50 nm). Os processos tradicionais para produção destes materiais são a sinterização parcial, o método da réplica, espumação direta e métodos de material de sacrifício (2,19).

### 3.2 MATERIAIS FUNCIONALMENTE GRADUADOS (MFG)

Contribuições pioneiras sobre as potencialidades dos materiais graduados são datadas em 1972, feitas por Bever, Duwez e Shen (20-21) abrangendo compósitos e polímeros com composições graduadas. No entanto, a primeira formulação explícita do conceito de MFG foi feita no final dos anos 80, quando foi introduzida no Japão para descrever novos revestimentos de barreira térmica, com desenvolvimento de materiais com alta resistência ao choque térmico, capazes de operar em condições de tensões térmicas produzidas por diferenças de temperatura de aproximadamente 1000°C. Esta necessidade surgiu na tentativa de encontrar

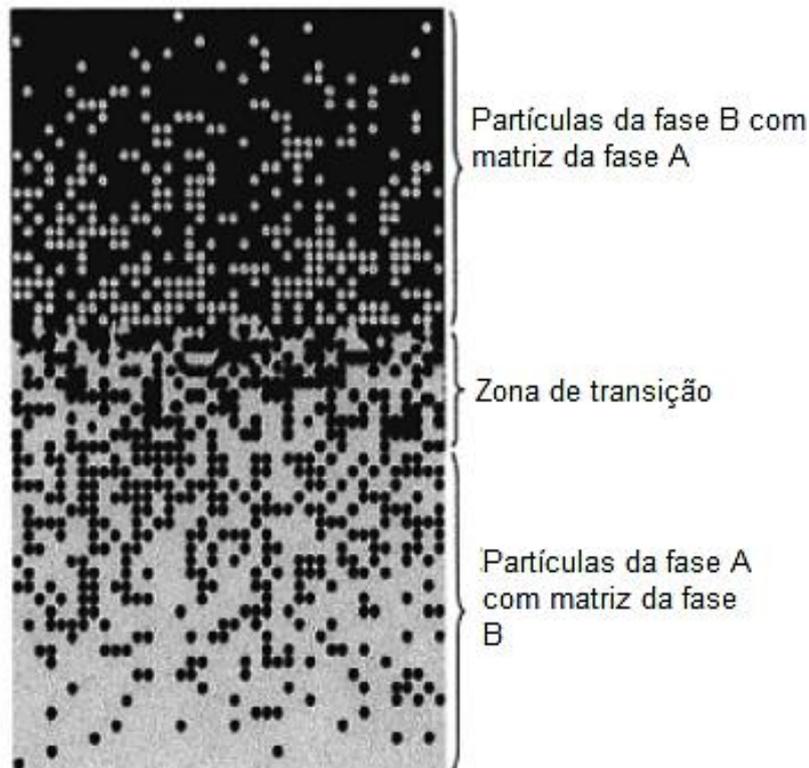
materiais que pudessem ser aplicados para requisitos de veículos aeroespaciais que eram expostos a ciclos termais entre temperaturas elevadas e criogênicas (7,20-23).

Estes materiais são aplicados principalmente em indústrias de manufatura, incluindo campos como energia nuclear, de defesa e aeronáutica. Abrange aplicações em implantes médicos, proteção termal de veículos espaciais, conversor termoelétrico para conservação de energia, materiais nano e termoelétricos, adsorventes de gás, suportes catalíticos, sensores químicos, além de aplicações estruturais em sistemas civis e mecânicos (23-24).

Um material funcionalmente graduado é um material especial, normalmente um compósito, com distribuição tridimensional não linear de composição e propriedades, portanto, a composição e/ou microestrutura varia suavemente no espaço de acordo com determinado objetivo. Devido a essa mudança gradual, as propriedades (físicas, mecânicas, bioquímicas, etc) também variam no espaço para alcançar os requisitos específicos para a aplicação desejada. A ausência de uma interface abrupta contribui favoravelmente para a confiabilidade do sistema (7,10).

Nos MFG mais simples, dois materiais mudam de um para outro ao longo de uma direção espacial, como mostrado na figura 2, no entanto, algumas aplicações também requerem gradientes funcionais ao longo de duas ou três direções diferentes (9,25).

Figura 2 - MFG com frações volumétricas das fases constituintes graduadas na direção vertical



Fonte: adaptada de (26).

Os MFG são materiais heterofásicos com alta concentração material nas interfaces. Assim, quando utilizados em altas temperaturas, os problemas característicos de reações de interfaces aparecem, o que em larga escala pode determinar a confiabilidade e o tempo de vida destes materiais (7).

Ainda que a ideia mais comum de MFG implique que duas fases constituintes diferentes mudem gradualmente de uma para a outra (por exemplo, de cerâmica para metal), eles incluem todos os materiais funcionais cujas propriedades mudem localmente de acordo com um projeto específico, arbitrariamente introduzido para se encaixar em uma aplicação pretendida ou para melhorar uma grande variedade de propriedades, principalmente as mecânicas. Se planejado corretamente, a presença de um gradiente funcional na microescala pode resultar em propriedades melhoradas na macroescala. A resistência ao dano, a falhas e ao impacto pode ser alterada substancialmente para contatos normal ou deslizante por meio de um gradiente controlado das propriedades elásticas na superfície de contato (9).

As propriedades não homogêneas dos MFG oferecem vantagens na distribuição de tensão mais suave, redução de concentração de tensão, redução de tensões térmicas e, normalmente, aumentam muito a resistência ao cisalhamento e a

tenacidade à fratura. Apesar de todas estas vantagens, há muitos desafios no estudo do comportamento mecânico dos MFG. Dentre eles, os problemas de fratura são os que mais vem chamando atenção. Isto ocorre devido ao fato de que as propriedades efetivas são as primeiras a serem estudadas para conhecer o comportamento, porém as distribuições destas propriedades podem ser muito complexas (11-12,26).

Por exemplo, para os MFG em camadas, as altas tensões térmicas residuais, que são responsáveis pela melhoria de propriedades, também podem levar à fratura por delaminação ou desenvolvimento de trincas, especialmente quando as ligações de interface são deficientes. Assim, a mecânica da fratura é uma ferramenta importante e útil de se utilizar tanto durante o processamento do material quanto como uma referência e ferramenta de manutenção para garantia da vida útil em serviço. Para isso, é imprescindível o estudo das cargas aplicadas, geometria do componente e condições ambientais da fratura (11-12,26-27).

Há três tipos de MFG de acordo com as condições: graduados, graduados em camadas e em camadas. O tipo a ser produzido depende do nível de propriedades que deve ser atingido para o uso (7).

Os processamentos dos MFG são classificados em duas categorias amplas baseado no processamento construtivo e de transporte de massa. Na primeira categoria, a construção é feita camada por camada iniciando com uma distribuição oposta em que os gradientes são literalmente construídos no espaço. A vantagem desta técnica é a fabricação irrestrita do número de gradientes. Na segunda categoria, os gradientes são dependentes do fenômeno de transporte natural como fluxo do fluido, difusão de espécies atômicas ou condução de calor (28).

Utilizando os princípios acima, eles também podem ser divididos em processos que constroem a estrutura espacialmente heterogênea (gradação) e os que transformam a estrutura em material sólido (consolidação). Os processos de gradação podem ser classificados em constitutivo, homogeneizador e segregador. Os constitutivos são baseados em uma construção de uma estrutura graduada por etapas através de materiais ou pós precursores. Nos processos de homogeneização, uma interface abrupta entre dois materiais é transformada em um gradiente por transporte de material e os segregadores iniciam com um material macroscopicamente homogêneo que é convertido em um material graduado por transporte de material causado por campo externo (gravitacional ou elétrico). Os processos de consolidação são os que vêm depois destes processos, como secagem e sinterização, que

precisam ser adaptados para os MFG, para não destruir e nem alterar a gradação (29).

### 3.3 TÉCNICAS PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS

As simulações computacionais são essenciais para o entendimento da relação existente entre o gradiente de composição e a performance dos MFG. Além disso, o modelamento matemático e o projeto são críticos para selecionar os materiais constituintes e os perfis de distribuição que melhor satisfazem as demandas desejadas. Os gradientes nas composições e as propriedades relacionadas devem ser sempre ajustados à geometria específica e às aplicações almeçadas. Assim, os estudos de otimização são o ponto inicial para a criação de dispositivos funcionalmente graduados (9).

Os estudos de otimização são de extrema importância, porém grande parte se restringe à teoria, propondo os melhores materiais e combinação de materiais e geometria para dada aplicação. Assim, isso não é suficiente, necessitando tecnologias apropriadas para transformar um design hipotético em um dispositivo real. Neste sentido, as pesquisas são intensas no âmbito de novos processos de deposição para revestimentos graduados e também de novas tecnologias para a produção de materiais tridimensionais com gradientes (9).

Como já mencionado, parâmetros relacionados à estrutura dos poros, como tamanho, formato, distribuição e conectividade têm importância na funcionalidade resultante do material cerâmico poroso. Por exemplo, os poros podem oferecer propriedades isolantes em altas temperaturas, captar impurezas em um filtro, facilitar o crescimento de tecidos ou fornecer a arquitetura para reforço em um compósito cerâmica-metal. Estes materiais podem ser designados para possuir as propriedades desejadas para uma aplicação particular através da modificação e otimização das técnicas de processamento e do controle da microestrutura (30).

Métodos diversos são utilizados na produção de estruturas porosas. Eles incluem a utilização de partículas grandes com pequena distribuição de tamanho de partículas para evitar empacotamento denso; queima de compacto a verde para deixar uma grande quantidade de poros finos; adição de partículas orgânicas à mistura de pós, que deixam porosidade após a queima; uso de sistema de ligantes contendo agente espumante e produzindo grande quantidade de bolhas gasosas na mistura;

impregnação de espuma com porosidade contínua seguida de queima; uso de composição vítrea que separa fases e lixivia uma delas para produzir vidro poroso, entre outras (3).

Considerando os lados positivos e negativos de cada técnica, muitas tentativas de unir os métodos têm sido realizadas para produzir cerâmicas com uma melhor combinação de propriedades mecânicas e estruturais. As diferentes propriedades requeridas para as cerâmicas porosas indicam que uma variedade de rotas de processamento é necessária para produzi-las, nenhuma é suficientemente flexível para produzir todas as estruturas possíveis, o que leva a uma variedade de rotas sendo desenvolvidas (14,31).

Para a fabricação de cerâmicas porosas, um grande número de técnicas têm sido desenvolvidas, incluindo o método de espumação direta, *“freeze casting”*, esponja polimérica, método de *“gel casting”*, sinterização parcial, técnica da réplica e *“starch consolidation”*. Um dos principais desafios é o controle da microestrutura para aplicações específicas, e este controle da microestrutura dos poros para a produção de cerâmicas com as propriedades desejadas foi um dos principais focos nas primeiras pesquisas referentes às cerâmicas porosas (7-8,14,27).

A rota de processamento mais direta para a preparação de cerâmicas porosas é a sinterização parcial de pós compactos porosos ou a sinterização de misturas de pós que sofrem reações no estado sólido que levam à formação de poros. Este método resulta em uma porosidade relativamente baixa, com poros homogeneamente distribuídos na estrutura (32).

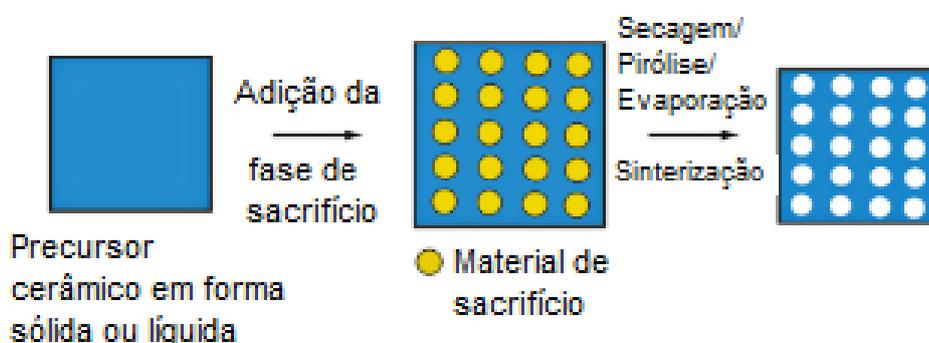
### 3.3.1 Material de Sacrifício

A produção de cerâmicas porosas que utiliza uma substância que desaparece durante o tratamento térmico de sinterização (por decomposição, evaporação, derretimento ou queima), gera uma rede de poros que modifica a distribuição do tamanho de poros do corpo que poderia ser obtida pela composição inicial. A adição de um componente sensível a temperatura com a finalidade de criar porosidade é aplicada na produção de materiais com base em cerâmicas avançadas (alumina, titânia, zircônia) e também as tradicionais (argilas). Os materiais geradores de poros são diversos, incluindo substâncias quimicamente puras (ureia), substâncias

processadas (amido de milho) e também produtos naturais (sementes de papoula, farelo de arroz), além de resíduos (cinzas, serragem) (12).

Em relação ao uso de métodos que utilizam aditivos formadores de poros, há vantagens como simplicidade de fabricação, praticidade e viabilidade econômica. Este método incorpora alguns tipos de formadores de poros ou materiais de sacrifício para agir como fixador de lugar dentro do pó ou suspensão cerâmica. Quando a amostra à verde é sinterizada, a fase de sacrifício é removida, deixando os poros. Este método de fabricação está representado na figura 3 (3,26,31-32).

Figura 3 - Representação esquemática do método de agente formador de poros para fabricação de cerâmicas



Fonte: Adaptado de (28).

Estes materiais de sacrifício incluem orgânicos naturais e sintéticos (amido, celulose, algodão, esferas poliméricas, fibras orgânicas), líquidos (água, gel, emulsões), sais, metais (níquel) e cerâmicas (partículas de vidro). Eles são frequentemente extraídos por meio de decomposição termal; no caso do “*freeze casting*”, por sublimação após o congelamento; e lixiviação usando água ou tratamento químico. É a técnica mais apropriada para controlar porosidade, distribuição de tamanho de poros, e morfologia de poros de corpos cerâmicos através de escolha apropriada do material de sacrifício, considerando que o tamanho, formato dos poros e a porosidade são controlados por tamanho, formato e quantidade do modelo (3,31).

A técnica da réplica emprega um modelo sintético ou natural que é infiltrado em uma suspensão cerâmica. Depois de seco, o modelo é removido, criando uma réplica da estrutura do padrão original, como é possível observar na figura 4 (30).

Figura 4 - Método da Réplica



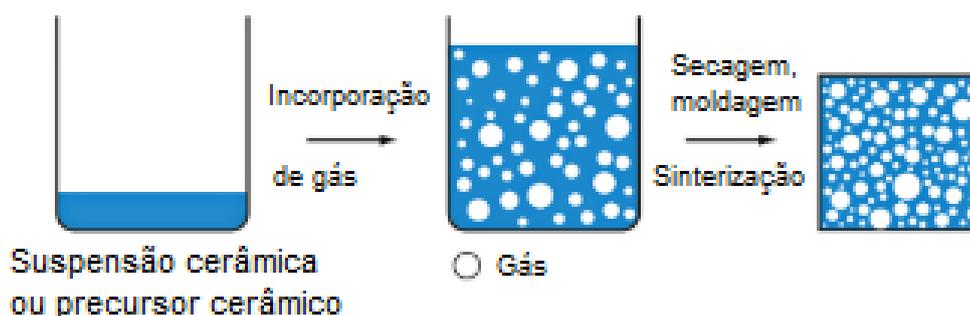
Fonte: adaptado de (28).

O tamanho de poros mínimo alcançável é de 200  $\mu\text{m}$ , e esta técnica resulta em uma grande quantidade de porosidade com tamanho de poros médio no intervalo de 0,2 mm a 3 mm (33).

Um exemplo dessa técnica utilizando uma espuma polimérica é feita imergindo uma espuma de poliuretano de tamanho de poros desejado em uma suspensão de pós cerâmicos, seguida de uma compressão para retirar o excesso de suspensão por rolamento, secagem, queima dos orgânicos e sinterização (34).

A espumação direta é um processo em que bolhas de gás são incorporadas em uma suspensão cerâmica e, quando ela está solidificada e seca, a cerâmica retém os poros esféricos resultantes. O método pode ser observado na figura 5 (30).

Figura 5 - Técnica de espumação direta



Fonte: adaptado de (28).

A estabilização das espumas molhadas determina os tamanhos de poros e é um passo crítico. A espuma estabilizada pelas partículas modificadas da superfície tem diminuído o tamanho de poro possível para 10  $\mu\text{m}$ . Esta técnica gera um alto nível de porosidade, com tamanhos de poros entre 0,01 mm e 1,2 mm (33).

### 3.3.1.1 Técnicas de consolidação direta

Estas técnicas se referem a métodos de conformação dos pós utilizando a consolidação, por exemplo, ativada através de reações de polimerização (“*gel casting*”), reações de policondensação, desestabilização (“*direct coagulation consolidation*”), congelamento (“*freeze, quick set*”), ou utilizando amido como consolidador/ligante (“*starch consolidation casting*” (SCC)) (35).

Nestes métodos, a estrutura de partícula das cerâmicas é consolidada sem compactação do pó ou remoção do líquido. Portanto, a transformação ocorre de um estado em suspensão para rígido e potencialmente sem afetar a homogeneidade (35).

Nas técnicas de consolidação direta, é necessário que a suspensão esteja bem dispersa, com alta quantidade de sólido e baixa viscosidade para facilitar o processo de preenchimento do molde (36).

No processo de moldagem por gel (“*gel casting*”), uma suspensão de pós cerâmicos contendo um monômero orgânico e um agente de reticulação é espumado, seguido de uma configuração de polimerização *in situ* de um monômero. Este método é flexível e produz espumas cerâmicas com resistência trabalhável, com uma combinação de microestrutura de poros fechada e aberta, tendo propriedades mecânicas superiores em grande intervalo de porosidades. No entanto, o processo tem limitações no controle do tamanho de poros (34,37).

O *freeze casting*, ou moldagem por congelamento, é um processo que vem despertado interesse nos últimos anos, devido à sua simplicidade, flexibilidade e utilização de matérias-primas ambientalmente amigáveis. Trata-se de uma técnica versátil que permite a obtenção de materiais com estrutura de poros controlada e propriedades anisotrópicas (8).

Suspensões utilizadas na conformação de materiais via *freeze-casting* apresentam concentração de sólidos variando entre 10 e 40% em volume e partículas com diâmetro médio entre 60 nm e 6,5µm. O aumento da fração volumétrica de sólidos e a redução do tamanho médio de partículas dificultam a dispersão e a estabilização de suspensões cerâmicas, o que pode resultar em materiais com limitada orientação dos poros. Aspectos relativos às propriedades físico-químicas do solvente, partícula e dispersante também devem ser considerados quando se deseja obter suspensões adequadas a esse processo (8).

Este processo consiste em congelar uma suspensão líquida (aquosa ou não) seguido por uma sublimação da fase solidificada por redução da pressão e subsequente sinterização. Para isso, a suspensão cerâmica é vertida em um molde posicionado sobre uma superfície metálica cuja temperatura pode ser reduzida de maneira controlada. Durante a solidificação da suspensão ocorrem segregação e redistribuição das partículas devido ao avanço da frente de resfriamento, o que resulta na formação de duas fases distintas. A primeira, rica em cristais de solvente, atua como *template* para a segunda região que é formada pelas partículas cerâmicas distribuídas entre esses cristais (9,36,38).

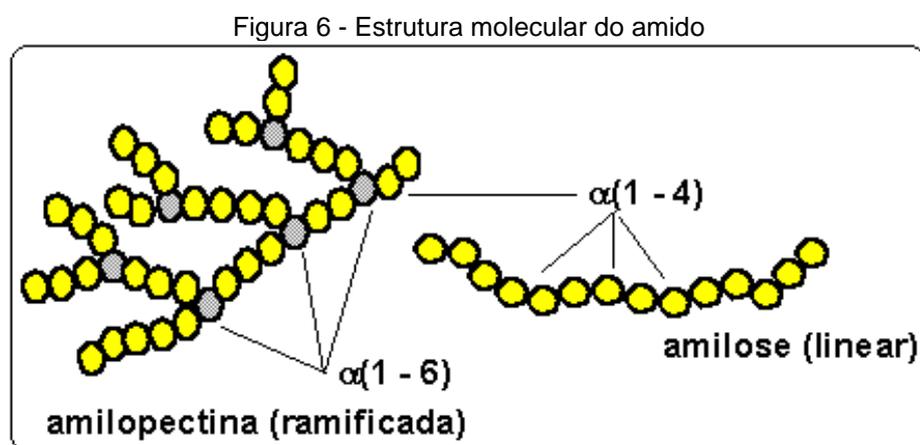
O “*Tape Casting*” é um método barato e simples para formar camadas finas e planas com uma área grande e espessura de 10 a 100  $\mu\text{m}$  depois de sinterizada. O processo de moldagem por fita envolve uma suspensão de pós cerâmicos contendo agentes formadores de poros como partículas de carbono ou gotas de polímeros feitas em camadas finas utilizando lâminas. A queima destes formadores de poros seguida pela sinterização produz cerâmicas porosas com porosidade acima de 70% (19,29).

#### 3.3.1.1.1 *Starch Consolidation Casting*

O “*Starch Consolidation Casting (SCC)*” (Método de Consolidação por amido), foi criado há aproximadamente dez anos e consiste na preparação de cerâmicas porosas utilizando amido como agente de formação de poros. O uso do amido tem atraído bastante atenção devido a sua pureza química (formado por carbono, hidrogênio e oxigênio, com apenas traços de outros elementos), qualidade facilmente controlada, não toxicidade, fácil queima sem qualquer resíduo, além de ser barato, disponível em grandes quantidades e ambientalmente amigável. Além disso, possui formato arredondado com razão de aspecto próxima de 1 e distribuição de tamanhos bem definida para cada tipo de amido (4,14,36,39-40).

Amidos são biopolímeros naturais de diferentes fontes botânicas. Os tipos comercialmente mais populares são os de arroz, milho, tapioca, trigo e batata, porém amidos de outros tipos de cereais (centeio, cevada), vegetais (lentilha, feijão) e frutas (banana) também estão disponíveis. O tamanho e formato dos grânulos de amido e suas propriedades são primariamente determinados pelo genótipo da planta, mas a influência do ambiente não pode ser negligenciada (41).

Os grânulos de amido normalmente são brancos, densos e insolúveis em água em temperatura ambiente. O amido é um polímero carboidrato que consiste na mistura de dois tipos de polissacarídeos: um linear, a amilose, e um altamente ramificado, amilopectina, como mostra a figura 6. Amilose dá ao amido a propriedade de gelatinização em suspensões aquosas. As unidades de glucose que constroem as cadeias poliméricas no amido expõem uma grande quantidade de grupos hidroxila e, portanto, proporcionam um grande caráter hidrofílico aos grânulos. Os mesmos possuem características como bom espessamento, estabilização, formação de membranas e propriedades de gelatinização (40,42).



Fonte: (43).

Obviamente, os amidos modernos de tecnologias refinadas garantem padrões de qualidade relativamente altos e composição, características de tamanho e formato e propriedades aproximadamente constantes. Estas características de tamanho e composição são determinantes nas propriedades reológicas da suspensão que contém o amido e no comportamento viscoelástico (inchamento e gelatinização) em meio aquoso em temperaturas elevadas. Assim, o tipo de amido é essencial para a escolha da rota de processamento (35,44-45).

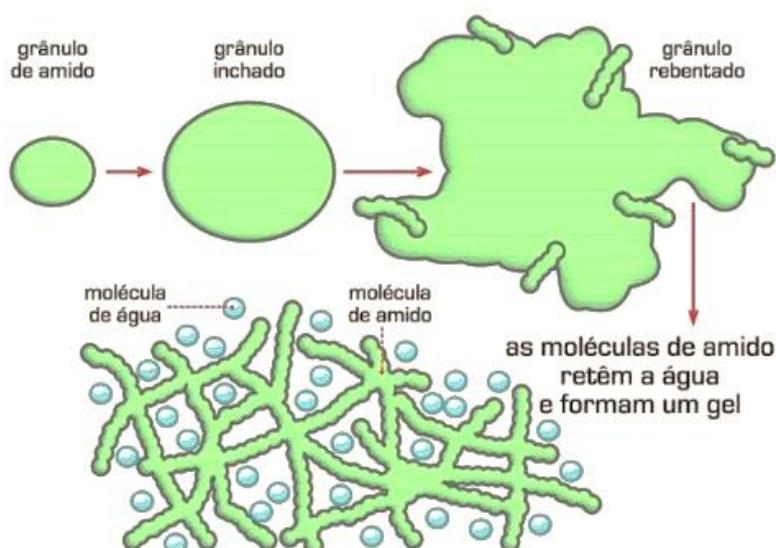
O amido pode ser utilizado como mero agente de formação de poros, como por exemplo, sendo um aditivo em um processo de colagem de barbotina tradicional, ou pode ser usado combinando as habilidades de formação de poros e de formação do corpo da amostra (agente de consolidação) na moldagem por consolidação do amido (*“starch consolidation casting”*). Estudos mostram que suspensões cerâmicas preparadas com 10% de volume de amido resultam em uma cerâmica porosa com aproximadamente 10% de porosidade fechada quando preparadas pela técnica

tradicional de colagem de barbotina, enquanto a mesma suspensão gera uma cerâmica com mais de 25% de porosidade (essencialmente aberta), quando os corpos são preparados por consolidação (36,39).

Possuindo a habilidade de inchar e gelificar em água em altas temperaturas, o amido funciona como agente de formação de poros e estrutura simultaneamente no processo de moldagem por consolidação, possibilitando a formação de corpos cerâmicos por processos como colagem de suspensões com amido em moldes não porosos. No entanto, os grânulos de amido geralmente mudam seu tamanho e forma devido ao seu inchaço em suspensão aquosa, e, portanto, se torna difícil determinar as características dos poros na peça cerâmica final. Apesar disso, há a vantagem do controle poder ser feito escolhendo o tipo de amido apropriado (4,14,39-40).

A insolubilidade em água abaixo de 50°C significa que eles podem ser manuseados e processados em temperatura ambiente sem impacto significativo na estrutura do grânulo. No entanto, quando a suspensão de amido é aquecida a uma temperatura entre 55 e 80°C (dependendo do tipo e composição), as ligações intermoleculares que unem os grânulos são enfraquecidas. Durante este processo, os mesmos sofrem um rápido e irreversível inchaço pela água que resulta em um aumento no tamanho do grânulo em muitas vezes o tamanho original, como ilustra a figura 7 (40).

Figura 7 - Gelatinização do amido



Fonte: (45).

A gelatinização é a formação de uma pasta viscoelástica túrbida ou, em concentrações maiores, um gel elástico opaco (45).

Assim, a técnica denominada *Starch Consolidation Casting (SCC)* utiliza a habilidade do amido em inchar e gelificar em água em temperaturas em torno de 55 a 80°C para conformar as amostras a partir de suspensões cerâmicas altamente concentradas em moldes impermeáveis. Nesta técnica, não apenas a composição da suspensão, mas também o formato do molde pode ter influência na densificação, devido ao fato que o princípio deste processo é uma consolidação *in situ*, onde os grânulos de amido incham e pressionam as partículas cerâmicas, normalmente com tamanho menor que os grânulos de amido, a se unirem no espaço intersticial para consolidação em um corpo sólido (36,38,40).

Como os grânulos incham, eles também agem como ligante, adicionando resistência ao corpo consolidado, o que permite a desmoldagem antes da queima. Parâmetros importantes são o raio de superfície-volume do molde e o raio de superfícies livres e restringidas. Em moldes com alta superfície livre, a densidade aparente é esperada que seja menor, porque o volume de inchamento dos grânulos de amido é irrestrito (32,40).

O amido deixa os poros durante a queima em cerca de 300-600°C. Este material é eficiente na geração de macro poros, com os tamanhos de poros variando de acordo com os tipos comerciais em um intervalo de 5 µm para o amido de arroz até aproximadamente 50 µm para o amido de batata (9,36).

O amido mais frequentemente usado é o amido de milho, devido ao seu tamanho intermediário (diâmetro médio de 14 µm), distribuição estreita de tamanho de partículas e formato isométrico. As características do amido de mandioca são similares. Para comparação, o amido de arroz é significativamente menor (os poros tendem a diminuir durante a queima) e mais isométrico, o de trigo tem uma distribuição de tamanhos bimodal e o de batata é maior e mais anisométrico (40,46-47).

Devido ao fato de que os grânulos do amido comercial são de tamanhos expressivos, maiores que o tamanho das partículas dos pós cerâmicos, isso resulta em porosidade excessiva. Além disso, a suspensão cerâmica tem uma homogeneidade baixa, o que faz com que seja útil muitas vezes utilizar o método de pré gelatinização. Quando os grânulos de amido absorvem água e incham em certo grau, as longas cadeias das moléculas se estendem gradualmente. Com mais

absorção de água, o espessamento e a adesão da massa de amido ajuda a adicionar as partículas cerâmicas fixadas *in situ*, além de realizar a formação de uma rede (4).

O uso de amido de mandioca como ligante e produtor de poros é recente e não tão bem conhecido como os demais. O uso ampliado pode ser de grande interesse especialmente no Brasil, devido ao baixo custo e grande disponibilidade, que justifica sua utilização (47).

#### 3.3.1.1.1.1 Cerâmicas de Alumina por SCC

As cerâmicas de alumina porosa exibem excelente estabilidade química, alta refratariedade, boa resistência ao choque térmico e baixa condutividade térmica (48).

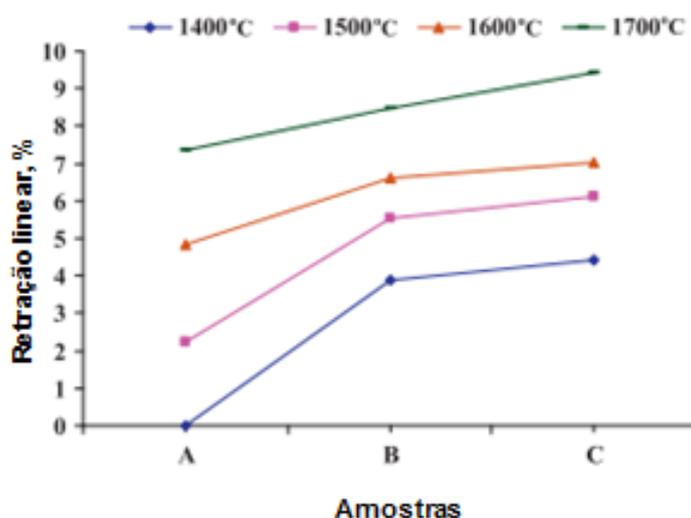
A alumina como material funcionalmente graduado é utilizada na medicina em implantes que combinam a alta resistência de cerâmicas inertes com a biocompatibilidade de cerâmicas bioativas e sua habilidade de participar nos processos metabólicos do organismo. Ela possui um importante fator que é a ausência de reação imune do organismo na presença deste material. Ela também é utilizada para as outras aplicações típicas de cerâmicas porosas, como suportes catalíticos, processos de filtração, membranas, etc (10).

Chen et al. (14) produziram cerâmicas porosas de alumina por SCC sinterizadas em temperaturas de 1700-1800°C, e verificaram que maiores temperaturas levaram a uma diminuição significativa da porosidade e crescimento de grãos exacerbado, prejudicando a estrutura do corpo sinterizado e reduzindo a resistência mecânica. Para solucionar este problema e melhorar a performance da peça final, adicionaram dopantes, como MgO e SiO<sub>2</sub>. O óxido de silício forma uma pequena fase líquida eutética nos contornos de grãos e acelera a difusão de íons, o que é benéfico para sinterizações em baixa temperatura, enquanto o óxido de magnésio pode agir como inibidor do crescimento do grão.

Zhengwei e Lin (49) utilizaram alumina para confeccionar corpos com diferentes porosidades através da combinação das técnicas de SCC e *gel-casting*. As amostras com concentração de amido variando de 0 a 50% em volume resultaram em porosidade total de 14,8 a 55,3%, com a porosidade aumentando com o aumento da quantidade de amido e a resistência à compressão das amostras ficou entre 5 e 24 MPa.

Khattab, Wahsh e Khalil (40) fabricaram cerâmicas de alumina porosa por SCC usando diferentes quantidades de alumina e amido de milho, sinterizando-as em diferentes temperaturas (1400, 1500, 1600 e 1700°C). Eles prepararam suspensões com 55 a 65% em massa de alumina, utilizando polietilenoglicol e variando a quantidade de amido de 3 a 13% em massa pelo método de SCC, obtendo as medidas de retração linear mostradas pela figura 8, em que a amostra A contém 65% de alumina e 3% de amido, a B 60% de alumina e 8% de amido e a C 55% de alumina e 13% de amido:

Figura 8 - Retração linear das amostras de alumina porosa sinterizadas em diferentes temperaturas



Fonte: (40).

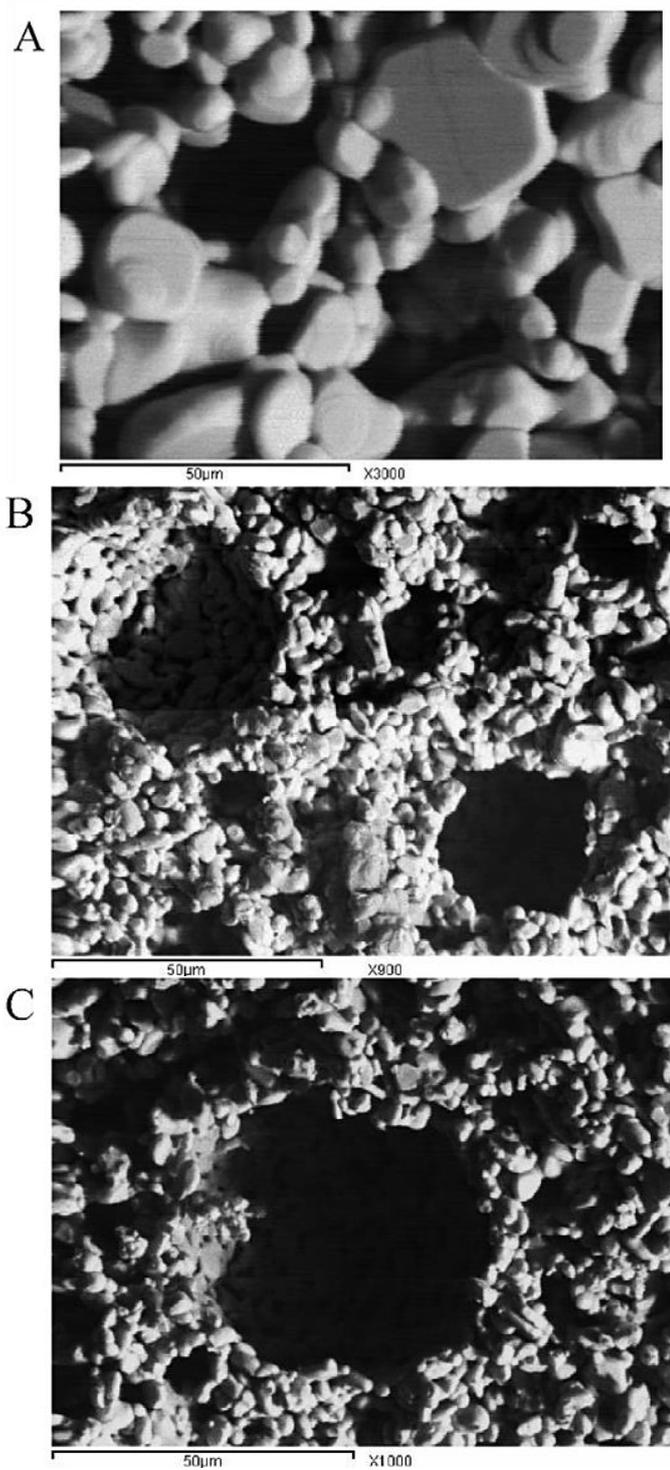
Pela figura 8, pode-se perceber que neste caso a retração se mostrou dependente da quantidade de amido e da temperatura de sinterização, acontecendo devido à perda do agente formador de poros e sinterização das amostras (40).

Khattab, Wahsh e Khalil (40) também afirmaram que a porosidade aparente aumenta com a quantidade do amido de milho, devido à evaporação do amido, obtendo valores aproximados de 49, 56 e 59% para 3, 8 e 13% de amido. Em relação à densidade aparente, ela aumenta com a diminuição da quantidade de amido e aumento da alumina presente, obtendo quantidades aproximadas de 1,85 g/cm<sup>3</sup>, 1,67 g/cm<sup>3</sup> e 1,5 g/cm<sup>3</sup> para as mesmas quantidades de amido expressas anteriormente.

Estes autores também relataram o aumento do tamanho dos poros com o aumento da quantidade de amido, conforme pode ser visto na figura 9 e atribuíram

este fato ao aumento da conexão entre as partículas de amido. Normalmente, os caminhos abertos e canais entre poros também aumentam (40).

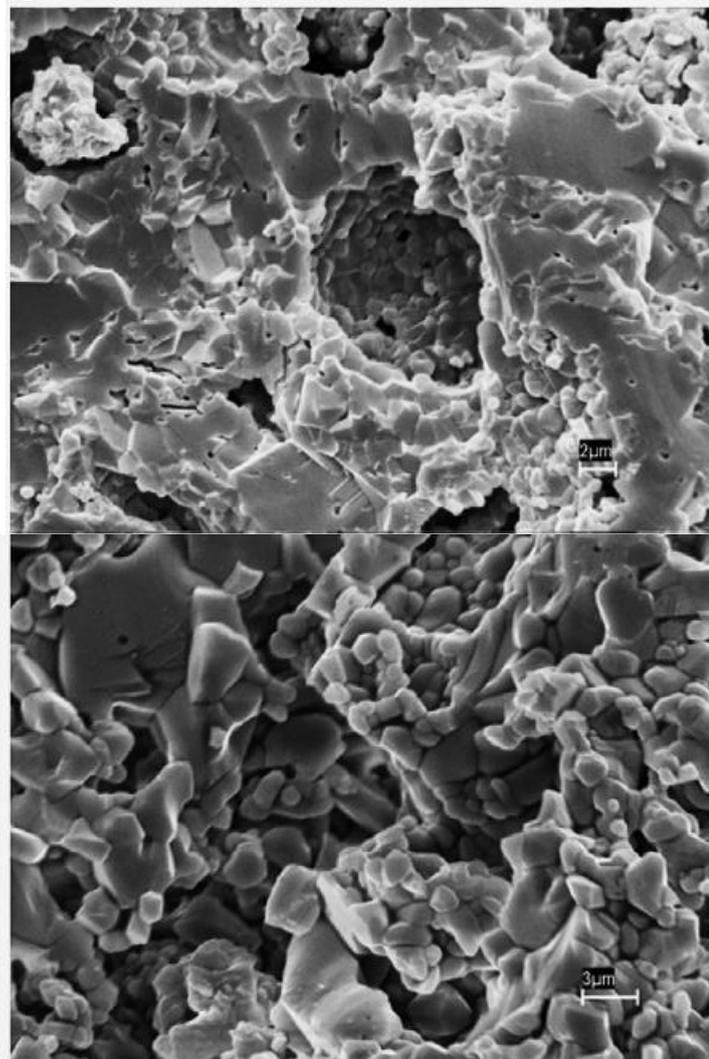
Figura 9 - Micrografias em MEV de amostras de alumina porosa sinterizadas a 1700°C



Fonte: (40).

Os mesmos efeitos podem ser vistos na figura 10, mostrando os poros de amostras com 10% de volume de amido e 30% de alumina e 20% de amido e 30% de alumina, respectivamente (47).

Figura 10 - Imagens de MEV de superfícies fraturadas de alumina sinterizada a 1600°C.



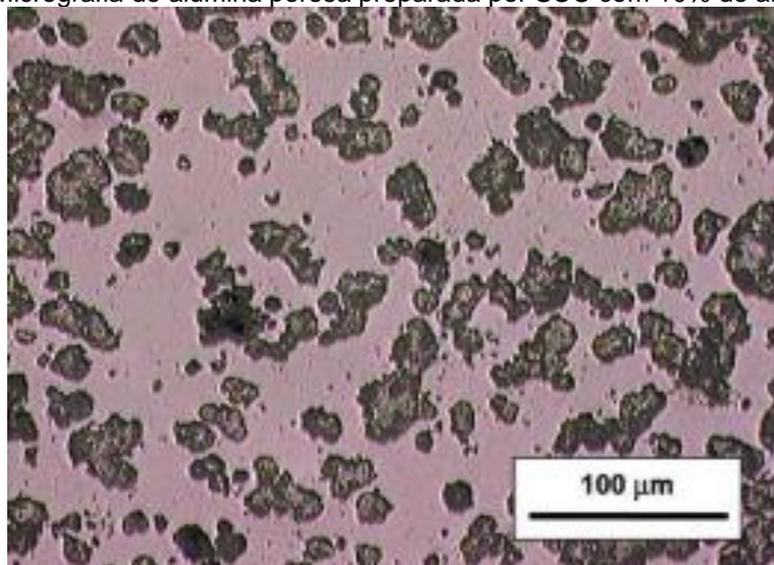
Fonte: (47).

Para Gregorová, Zivcová e Pabst (13), que estudaram as medidas de retração linear das amostras, obtiveram valores de 14,4 e 13,9% para 10 e 20% de amido em volume, respectivamente, para suspensões com 50% em volume de alumina. A retração nos dois casos se mostrou independente da quantidade de amido, o que é consequência do fato que a retração de poros grandes em matrizes com grãos finos é ditada inteiramente pela retração da matriz. Os autores afirmaram que peças cerâmicas produzidas pelo método de consolidação por amido resultam em uma porosidade maior que as produzidas pelo processo convencional de colagem de

barbotina. As medidas encontradas para densidade aparente, porosidade aberta e porosidade total para 10% em volume de amido foram de  $2,9 \text{ g/cm}^3$ ,  $24,8 \pm 0,8\%$  e  $27,7 \pm 0,8\%$ , enquanto para 20% em volume de amido foram  $2,74 \text{ g/cm}^3$ ,  $28,5 \pm 0,5\%$  e  $31,4 \pm 0,3\%$  (13).

Se o amido não gelatinizasse durante o processo de formação, a porosidade total deveria ser exatamente igual o valor da concentração nominal de amido, porém, ela é significativamente maior que este valor, o que é uma indicação clara da gelatinização e consequente aumento no tamanho médio dos poros, como mostra a figura 11. Este fato impõe um limite natural ao controle de porosidade pelo método, sendo difícil conseguir uma porosidade menor que 20-25% (13).

Figura 11 - Micrografia de alumina porosa preparada por SCC com 10% de amido de milho



Fonte: (13).

A porosidade fechada normalmente é pequena e relativamente independente da concentração nominal de amido, indicando poros altamente conectados tridimensionalmente (corpos com poros grandes conectados por passagens de pequenos poros) (13).

Gregorová e Pabst (48), em um outro estudo, chegaram a resultados demonstrando que uma quantidade nominal de 10% em volume de amido resulta em uma porosidade com mais que o dobro desse valor ( $25 \pm 1,3\%$ ). Com quantidades de amido menores que 10%, é difícil alcançar uma completa absorção de água pela gelatinização. Aumentando a quantidade, a porosidade se torna mais próxima da concentração de amido presente ( $52,8 \pm 2,6\%$  para 50%vol).

Para porosidades acima de 60%, apesar de ser possível atingi-las, as mesmas resultam em maior retração (além do problema de aglomeração do amido), porque a viscosidade da suspensão aumenta consideravelmente com o aumento da concentração de amido, sendo necessário reduzir a concentração de sólidos para garantir uma fluidez suficiente para a moldagem e para evitar defeitos no preenchimento do molde (50).

Normalmente, a densidade aumenta com a diminuição da quantidade de amido e da concentração de sólidos total, mas um desvio pode ser visto quando há grande quantidade de amido, devido a propriedades mais instáveis que podem levar a um nível maior de quebra dos grânulos durante o processamento, resultando também em uma retração irregular da matriz de alumina (18).

Quando as densidades encontradas tem valores menores que o previsto, pode ser resultado da densificação incompleta da matriz de alumina durante a sinterização (18).

Pagano (51), usado como referência neste trabalho pelo uso de mesmas porcentagens de alumina e amido na suspensão, além de serem os mesmos fabricantes dos componentes, alcançou os seguintes resultados médios para suas amostras feitas pelos métodos de *Freeze Casting* e Fase de Sacrifício:

Tabela 1 - Comparativo entre as diferentes técnicas usadas por Pagano (51) para indução de porosidade na alumina.

	<i>Freeze casting simples</i>	<i>Freeze casting graduado</i>	<i>Freeze casting SC</i>	<i>Freeze casting GC</i>	Fase de sacrifício com amido
Porosidade estimada	60%	67,5%	43,24%	49,05%	25%
Porosidade aparente em água	49,62%	60,72%	50,67%	56,42%	17,23%
Porosidade em mercúrio	53,26%	66,40%	55,56%	58,75%	19,34%
Distribuição de Tamanho	90% entre 10 e 40 $\mu\text{m}$	85% menor que 50 $\mu\text{m}$	90% menor que 60 $\mu\text{m}$	90% entre 4 e 38 $\mu\text{m}$	90% entre 8 e 18 $\mu\text{m}$
Tamanho médio de poro	18,19 $\mu\text{m}$	23,254 $\mu\text{m}$	19,64 $\mu\text{m}$	11,1 $\mu\text{m}$	12,23 $\mu\text{m}$
Densidade aparente	1,5835 g/cm <sup>3</sup>	1,2998 g/cm <sup>3</sup>	1,67 g/cm <sup>3</sup>	1,56 g/cm <sup>3</sup>	2,9798 g/cm <sup>3</sup>
Densidade relativa à alumina	39,68%	32,57%	41,85%	39,09%	74,68%
Morfologia de poros	Canais unidirecionais	Canais unidirecionais	Canais unidirecionais	Canais unidirecionais	Vazios esféricos
Resistência a compressão média	24,80 MPa	12,17 MPa	8,43 MPa	6,55 MPa	83,79 MPa
Grau de interconexão de poros	Alto	Alto	Alto	Alto	Nulo
Modo de fratura	Lascas paralelas a carga	Falha nas interfaces (camadas)	Lascas paralelas a carga	Falha nas interfaces (camadas e núcleo)	Falha catastrófica

Fonte: (51).

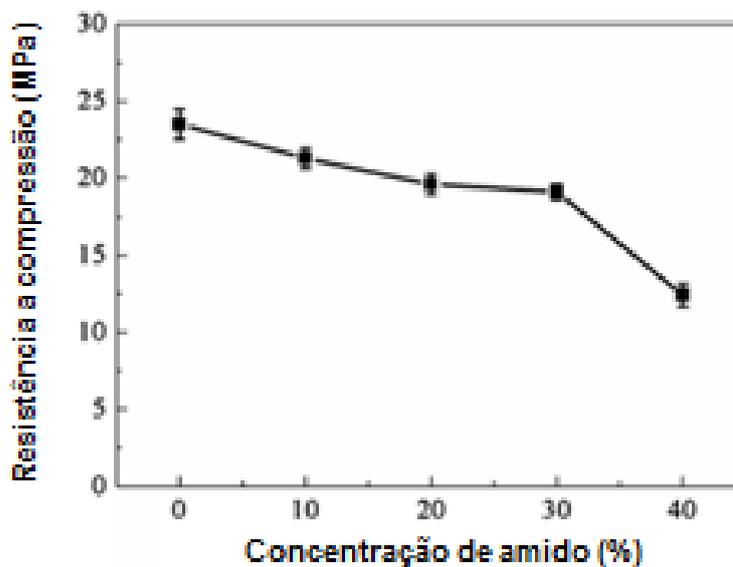
O fato conhecido é que a resistência das cerâmicas porosas diminui com o aumento da porosidade. Essas propriedades inversamente relacionadas são demonstradas na equação 1, chamada Equação de Rice, onde  $\sigma_0$  é a resistência à fratura com 0% de porosidade,  $P$  é o volume percentual de porosidade,  $b$  é o parâmetro representativo da suscetibilidade da resistência à porosidade (52):

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bP) \quad (1)$$

Prabhakaram et al (34), por exemplo, verificaram que a resistência à compressão de corpos de alumina porosa diminuiu de 5,9 para 2,0 MPa quando a porosidade aumentou de 67 para 76,7%.

Li et al. (53) encontraram resultados demonstrando que há uma diminuição mais significativa na resistência a compressão em amostras com mais de 30% em volume de amido em relação à quantidade de sólidos, se comparado à quantidades menores do que esta, o que é explicado pela formação de uma interconexão similar dos grãos e área crítica de apoio de carga quando a quantidade de amido não excede este valor. Os valores estão demonstrados na figura 12, em que as suspensões possuem no total 15% de sólido.

Figura 12 - Variação da resistência compressiva com diferentes quantidades de amido



Fonte: adaptado de (53).

Ahmad et al. (38) encontraram valores de 57,7 MPa em corpos produzidos com suspensões com 40% de alumina e 60% de amido em relação ao volume total de sólidos e 84,4 MPa para volumes de 50% cada. Há aumento significativo na resistência a compressão com aumento da temperatura de sinterização.

As propriedades mecânicas das cerâmicas porosas dependem da estrutura dos poros, sua regularidade, da presença de outras fases e também umidade. Em geral, a concentração da tensão pode ser diminuída e até evitada com a formação de microporos esféricos ou melhorando a esfericidade dos materiais porosos, resultando em uma maior resistência mecânica (5,49,54).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Este trabalho foi realizado utilizando como matéria-prima a alumina CT 3000 SG da Almatris, que, de acordo com o seu fornecedor possui: 99,8% de  $Al_2O_3$ , tamanho médio de partículas de 0,5  $\mu m$  e área superficial específica de 7,8  $m^2/g$ . A caracterização da distribuição de tamanho de partículas da alumina foi realizada no equipamento CILAS 920, com configuração de dispersão líquida em água e auxílio de ultrassom.

O amido para a produção da porosidade foi o amido de milho produzido pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA, que de acordo com a sua ficha técnica possui uma densidade de 1,5  $g/cm^3$ , pH 6-7,5 em 20 g/l a 25°C, solubilidade em água de 50 g/l a 90°C, e grau de pureza PA. O amido foi caracterizado quanto ao seu tamanho e morfologia das partículas. Para as medidas de tamanho e distribuição de tamanho de partículas foi utilizado um equipamento CILAS 920 e a morfologia das partículas foi observada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX550.

Foi feita também a análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) do amido em atmosfera de ar. A ATD/TG foi feita até a temperatura de 1200°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, utilizando um equipamento Nestzch, modelo STA409 EP.

### 4.2 MÉTODOS

As amostras foram preparadas de duas formas distintas. Primeiramente, amostras monolíticas e graduadas foram produzidas por moldagem por consolidação de amido (SCC), e, para comparação, foram feitas amostras monolíticas por prensagem uniaxial, utilizando o amido como fase de sacrifício.

## 4.2.1 Preparação das Amostras Processadas via SCC

### 4.2.1.1 Gelatinização do amido

Para o entendimento do processo de gelatinização do amido, foram produzidas suspensões por meio da mistura manual de amido de milho com água, na proporção de 40% de volume de sólidos. Essa suspensão foi então colocada entre placas de vidro.

Utilizando um microscópio ótico Olympus BX-51 nos modos de transmitância e reflexão, avaliou-se a influência do tempo de gelatinização pelo aquecimento em estufa a 80°C, sendo feitas imagens nos tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos.

### 4.2.1.2 Preparação das suspensões

As suspensões foram produzidas utilizando alumina, amido de milho, água destilada e deionizada e o dispersante poliacrilato de amônio (Darvan 821-A), seguindo as quantidades mostradas na tabela 2. O volume de sólidos foi fixado em 40% para todas as suspensões, por ser um volume muito utilizado na produção de corpos cerâmicos porosos através de diversos métodos (51), e a quantidade de amido adicionado foi de 5 a 15% em volume.

A quantidade de 0,6% de dispersante foi relatada por Almeida et al. (47) como adequada para a suspensão, por não demonstrar variações significativas da viscosidade. Baseando-se nisso, testes experimentais foram realizados, verificando a adequação da quantidade.

Tabela 2 - Suspensões produzidas para a produção das amostras porosas via SCC

Relação de sólidos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%vol)	Amido (%vol)	Dispersante (%vol)	Água (%vol)
Al35Am5	35	5	0,6	59,4
Al33Am7	33	7	0,6	59,4
Al30Am10	30	10	0,6	59,4
Al28Am12	28	12	0,6	59,4
Al25Am15	25	15	0,6	59,4

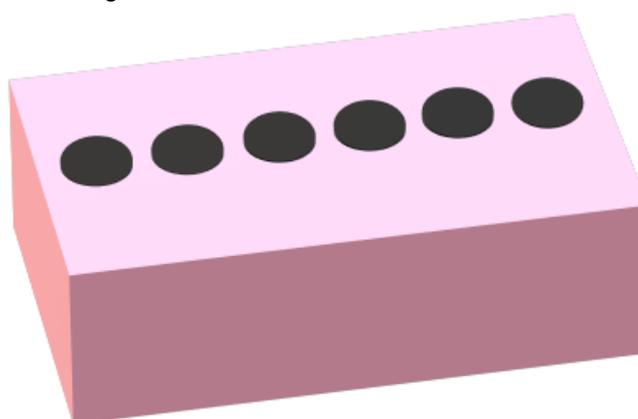
Fonte: a autora.

Após a realização da mistura dos componentes, ela foi levada a um moinho de bolas por 2 horas, em seguida, dispersa com um ultrassom de ponta Sonics Vibrashock VC505, em banho de gelo, por 2 minutos, em ciclos de 30 segundos com intervalo de 10 segundos entre eles, para a desaglomeração de partículas e eliminação de bolhas.

#### 4.2.1.3 Conformação das amostras monolíticas

Para a moldagem das amostras, foi confeccionado um molde de borracha de silicone impermeável, com espaço para 6 amostras cilíndricas de medidas: 30 milímetros de comprimento e 10 milímetros de diâmetro, como mostrado na figura 13.

Figura 13 - Molde de borracha de silicone



Fonte: a autora.

O molde foi preenchido com a suspensão e levado à estufa para aquecimento por 2 horas. O aquecimento foi realizado tanto a 70°C quanto a 80°C para todas as composições. O molde foi revestido com plástico filme de polietileno para que não houvesse a liberação de água e, conseqüentemente, toda a água fosse utilizada para a gelatinização do amido. Depois disso, foi deixado em temperatura ambiente até esfriar e então as amostras foram desmoldadas. Elas ficaram em dessecador até serem levadas ao forno para sinterização. Esta etapa foi feita para as cinco suspensões estudadas, com produção de 6 amostras de cada composição.

#### 4.2.1.4 Produção das amostras graduadas

Utilizando o mesmo molde de borracha de silicone, foram produzidas amostras graduadas com duas e três camadas.

As amostras com duas camadas foram formadas por uma camada com 35% de alumina e 5% de amido e outra com 25% de alumina e 15% de amido. As amostras com três camadas contêm estas duas com uma camada intermediária contendo 30% de alumina e 10% de amido. A montagem das camadas foi feita utilizando quantidades e alturas iguais de cada camada no molde.

Para que as camadas fossem consolidadas e não se misturassem, foi preenchido o molde com a proporção correta da suspensão, colocado na estufa por 10 minutos a 65°C coberto com plástico filme, para então ser colocada a camada seguinte. Após o preenchimento completo, o molde foi levado à estufa a 80°C por 2 horas. Este procedimento também foi repetido levando o molde preenchido à estufa a 70°C para avaliação da influência da temperatura. Foram produzidas 6 amostras para cada composição.

#### 4.2.2 Preparação das Amostras Processadas via Prensagem Uniaxial Utilizando o Amido como Fase de Sacrifício

##### 4.2.2.1 Preparação do pó cerâmico contendo amido

As suspensões para preparação do pó cerâmico foram feitas utilizando  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dispersante Darvan 821, ligante DURAMAX B1022 e hidróxido de amônio PA para

estabilização da suspensão. A adição do amido foi realizada respeitando a carga de sólidos fixada em 40% em volume, como mostra a tabela 3:

Tabela 3 - Suspensões produzidas para a produção das amostras porosas via prensagem uniaxial

Relação de sólidos	% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% de amido	% de dispersante em peso	% de ligante em peso
Al35Am5	35	5	2	5
Al33Am7	33	7	2	5
Al30Am10	30	10	2	5
Al28Am12	28	12	2	5
Al25Am15	25	15	2	5

Fonte: a autora.

No processo de preparo das suspensões, foi efetuada primeiramente a mistura mecânica de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e água destilada em um agitador mecânico por 3 minutos, desta forma atingindo-se a homogeneização da suspensão, utilizando até 0,8% em peso do dispersante Darvan 821. As suspensões então foram levadas a um equipamento de ultrassom Sonics Vibrashock VC505, em banho de gelo, durante 2 minutos, com ciclos de 30 segundos e tempo de relaxamento entre estes ciclos de 10 segundos, evitando o superaquecimento das suspensões e consequente alteração na reologia da suspensão cerâmica.

Após o tempo em ultrassom, as suspensões foram levadas novamente ao agitador mecânico, quando foi adicionado o amido. Permaneceram sob agitação por mais cinco minutos para se manter a dispersão das partículas cerâmicas. Durante essa etapa de agitação, foram adicionadas 3 gotas de hidróxido de amônio PA, 5% em peso do ligante DURAMAX B1022 e o restante de 1,2% em peso de dispersante, atingindo a porcentagem máxima de 2%, para minimizar as situações reológicas mais críticas após o ultrassom. A adição de 5% em peso de ligante eleva consideravelmente a viscosidade da suspensão, assim, para se manter a suspensão estável, densa e pouco viscosa, o restante do dispersante e o hidróxido de amônio foram adicionados nesta etapa.

#### 4.2.2.2 Produção das amostras prensadas

As amostras prensadas foram elaboradas a partir das suspensões preparadas anteriormente. As mesmas foram congeladas e então levadas para um processo de liofilização (Liofilizador Terroni LD1500), onde as suspensões foram sublimadas, restando apenas o pó e os orgânicos utilizados na preparação da suspensão (ligante e dispersante).

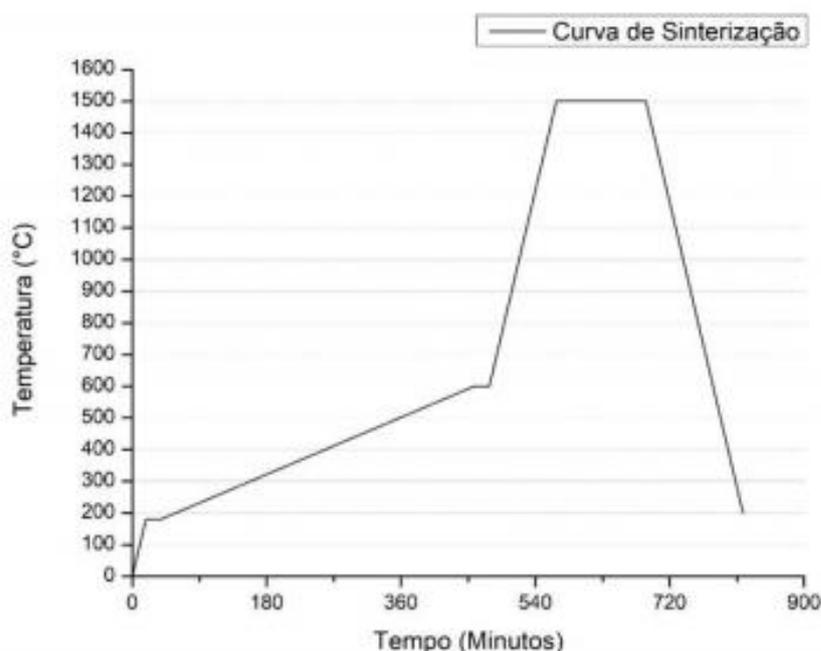
Com o pó já obtido, foi realizada a prensagem uniaxial com uma pressão de aproximadamente 125 MPa. Utilizou-se um molde cilíndrico de 10 mm de diâmetro. Foram produzidas 6 amostras de cada composição.

#### 4.2.3 Sinterização

A sinterização para ambas as preparações foi feita de forma controlada com faixas de temperatura determinadas pela análise ATD/TG do amido.

Primeiramente as amostras foram aquecidas ao ar a 180°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e mantidas nesse patamar por 20 minutos. Entrando em uma faixa de temperatura crítica para a remoção de compostos orgânicos, o aquecimento de 180°C para 600°C foi feito a uma taxa de aquecimento de 1°C/min, mantendo em 600°C por 20 minutos. O aquecimento ao ar de 600°C para 1500°C foi feito a uma taxa de 10°C/min, permanecendo em 1500°C por 2 horas, para que a sinterização da alumina ocorresse. Chegando ao fim do aquecimento, o resfriamento foi efetuado até 200°C a uma taxa de 10°C/min, encerrando-se o ciclo demonstrado na figura 14.

Figura 14 - Curva de queima das amostras



Fonte: (49).

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DAS AMOSTRAS

#### 4.3.1 Retração Linear

As amostras monolíticas e graduadas foram caracterizadas primeiramente por medidas de retração linear, comparando-se as medidas das amostras a verde e depois de sinterizadas.

#### 4.3.2 Porosidade Aparente e Densidade

A porosidade foi avaliada pelas medidas de porosidade aparente, feita pelo método de imersão em líquido baseado no Princípio de Arquimedes, seguindo a norma ASTM C373-88.

O Princípio de Arquimedes, também conhecido como imersão ou impregnação de água, usa o princípio de Arquimedes: à medida que os poros são preenchidos de água, a amostra ganha peso e este ganho é proporcional ao volume de porosidade aberta (22).

A medida consiste na aferição da massa da amostra em três etapas: massa da amostra seca ( $M_s$ ), massa da amostra úmida após ter permanecido imersa em

água por 24 horas ( $M_u$ ), e massa da amostra imersa em água ( $M_i$ ). Assim, a porosidade aparente ( $P_A$ ) é determinada pelas três massas, como mostra a equação 2 (20):

$$P_A = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (2)$$

A partir do mesmo método, também é possível obter a densidade aparente da amostra ( $\rho$ ), sendo  $\rho_{\text{água}}$  a densidade da água na temperatura da mesma no momento da medição, que foi de 19°C para as amostras monolíticas e 20°C para as amostras em camadas, da seguinte forma (23):

$$\rho = \frac{M_s \cdot \rho_{\text{água}}}{M_u - M_i} \quad (3)$$

O método permite obter outras informações a respeito das amostras. A porosidade total ( $P_t$ ) é calculada a partir da densidade aparente ( $\rho$ ) pela equação 4, em que  $\rho_0$  é a densidade teórica do material sólido livre de poros (13):

$$P_t = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \quad (4)$$

A porosidade fechada ( $P_f$ ) é a diferença entre a porosidade total ( $P_t$ ) e a aberta ( $P_A$ ), como mostra a equação 5 (13):

$$P_f = P_t - P_A \quad (5)$$

O princípio de Arquimedes e suas variações baseadas no deslocamento de líquido são muito utilizados devido à simplicidade, custo baixo e facilidade de determinação de porosidade de materiais sólidos com formatos irregulares. Porém, a precisão depende da leitura delicada de mudanças de peso e volume, além da confiabilidade da escala e do equipamento (16).

Os resultados da densidade aparente também foram apresentados em relação à porcentagem da densidade teórica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que é de 3,99 g/cm<sup>3</sup> (18).

#### 4.3.3 Porosimetria de Mercúrio

Para avaliar a porosidade das amostras foi utilizada também a técnica de porosimetria de mercúrio, considerando que a porosidade aberta também pode ser caracterizada considerando os poros como capilares e determinando seu diâmetro equivalente pela taxa de fluxo de fluido através deles ou a extensão pela qual o mercúrio pode ser forçado em seu interior. No método de porosimetria de mercúrio, a amostra é posicionada em um recipiente e evacuada, para então o mercúrio ser colocado e uma pressão é aplicada. A pressão necessária para forçar o mercúrio em um capilar depende do ângulo de contato e da tensão de superfície (1).

O princípio é que a pressão de capilaridade depende do raio do poro. À medida que a pressão aumenta, poros de menores tamanhos são preenchidos. Sua quantidade é medida pela diminuição do volume aparente do mercúrio somado com a amostra. O resultado obtido é a distribuição de tamanhos de poros abertos característica do material (1,3).

Para a realização da porosimetria de mercúrio foi utilizado o porosímetro de mercúrio Autopore IV da marca Micromeritics.

#### 4.3.4 Análise de Imagem

Para finalizar a caracterização da porosidade, foi realizada a análise de imagens utilizando o aplicativo Image J (55).

O método de caracterização por análise de imagem é o mais frequentemente utilizado, envolvendo três principais etapas: preparação da seção ceramográfica, aquisição da imagem e análise da imagem (22).

A preparação precisa preservar ao máximo as superfícies originais do material sem a introdução de artefatos, como trincas, manchas, etc. Para materiais porosos, a preparação pode ser melhorada por impregnação a vácuo dos poros com epoxy, melhorando o contraste entre os poros preenchidos e o restante da microestrutura (22).

O microscópio óptico fornece uma imagem da amostra em luz visível, sendo o contraste entre fases baseado em sua refletividade óptica. As magnificações típicas são de 500x ou menos e a resolução de algumas centenas de nanômetros. Devido à

baixa profundidade de campo, a imagem é bastante sensível à rugosidade de superfície (22).

Em um microscópio eletrônico de varredura, as imagens são obtidas por escaneamento de um feixe de elétrons na área da amostra selecionada, enquanto os elétrons emitidos pela amostra em cada ponto são detectados. Os elétrons retroespalhados, elasticamente espalhados, tem uma alta quantidade de energia original, oferecendo uma imagem com contraste baseado principalmente no número atômico na vizinhança do impacto do feixe. Os elétrons secundários, espalhados inelasticamente, possuem energias muito baixas, formando uma imagem que revela a topografia da superfície, embora o contraste baseado na composição também esteja presente. Comparado ao microscópio de luz visível, o microscópio eletrônico de varredura possui maior resolução e maior profundidade de campo (~ 1 mm) (22).

Vários melhoramentos podem ser feitos na imagem, com ajuste de contraste e brilho, redução de ruído, iluminação não uniforme, delimitação de cantos, etc. Também é possível realizar a detecção e quantificação de fases. As fases são isoladas por limites. Se o aplicativo de análise fornecer um histograma da imagem, os limites devem ser posicionados nos vales entre os picos, para garantir a distinção de fases. O aplicativo então calcula o número de pixels em cada intervalo de limites e determina a fração de área da fase correspondente. Outra alternativa é o método de contagem de pontos manual, em que uma grade é colocada em cima da imagem e o número de interseções da linha que caem em cada fase sobre o número total de pontos determina sua fração de área (22).

A morfologia, a distribuição de tamanho dos poros e a separação entre as camadas foram observados por microscopia eletrônica de varredura. Essa análise foi feita na superfície de fratura das amostras, por elétrons secundários, utilizando o microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo Vega 3.

Foram geradas 6 imagens para cada amostra monolítica, com aumentos de 240x, 500x, 1000x, 2400x, 5000x e 10000x. Para as amostras em camadas, 5 aumentos foram feitos, com 13x, 60x, 80x, 100x e 200x.

#### 4.3.5 Resistência Mecânica

A resistência mecânica foi obtida por ensaios de compressão, de acordo com a norma ASTM C1424-15, feitos em uma máquina universal de ensaios mecânicos,

modelo SHIMADZU AGI 10 KN, com uma taxa de carregamento de 1 mm/min. As avaliações foram feitas de forma a abordar os valores de resistência mecânica alcançados e modos de fratura, além de avaliação de efeitos da microestrutura e quantidade de poros nas propriedades mecânicas. Foram ensaiadas 6 amostras de cada composição.

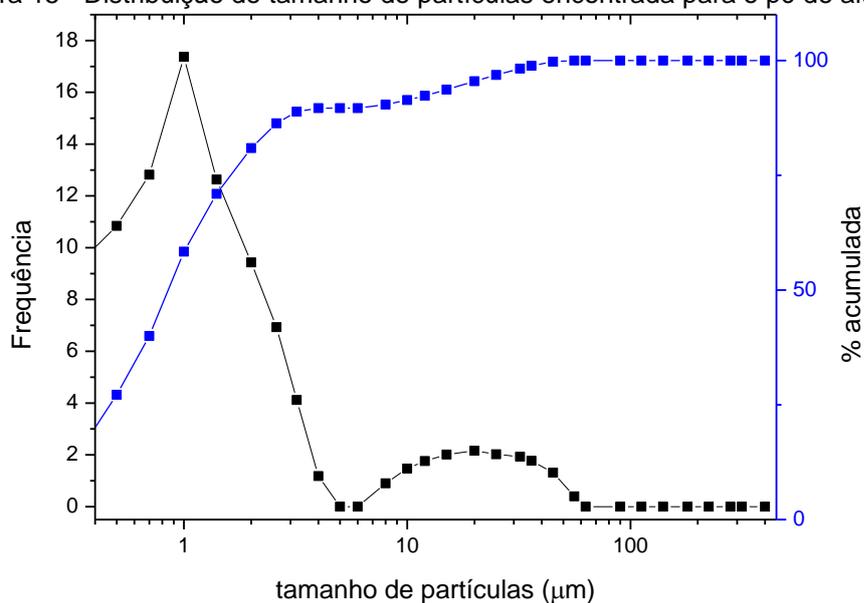
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

#### 5.1.1 Alumina

A figura 15 mostra os resultados da análise de distribuição granulométrica da alumina realizada no equipamento CILAS 920. A curva de distribuição e os valores característicos em função do volume passante podem ser observados.

Figura 15 - Distribuição de tamanho de partículas encontrada para o pó de alumina



Fonte: a autora.

Observando os valores, pode-se inferir que trata-se de um sistema bimodal, com partículas de diversos tamanhos, estando o tamanho de partícula associado com a frequência de ocorrência.

A curva acumulativa tem escala de 0 a 100%, correspondendo ao resultado acumulado abaixo de um dado diâmetro. A mesma mostra que aproximadamente 90% das partículas contém diâmetros abaixo de 4 μm.

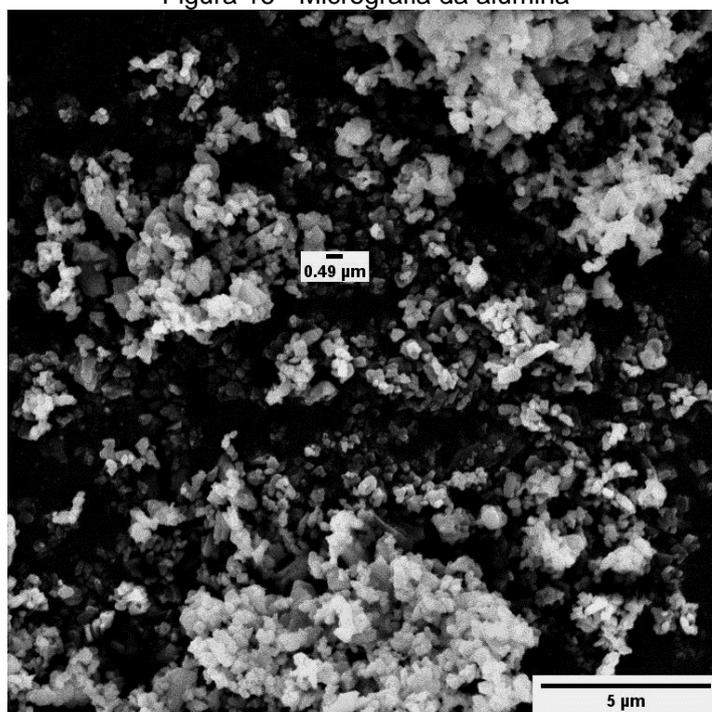
Assim, a distribuição está concentrada mais à esquerda do gráfico. Existe uma pequena distribuição à direita, representando diâmetros maiores, que pode ocorrer devido a aglomerações, já que foi utilizada a alumina sem presença de dispersantes.

O diâmetro médio indicado pelo equipamento foi de 3,02 μm e o diâmetro máximo encontrado foi de 56 μm.

De acordo com as especificações do fabricante, o tamanho médio de partículas é de  $0,5 \mu\text{m}$ , o que indica uma disparidade em relação ao valor de  $3,02 \mu\text{m}$  indicado pela análise granulométrica, provavelmente devido à presença de aglomerados. Outra possível fonte de erro é a presença de partículas não esféricas, que podem causar espalhamento de luz.

A partir da análise por microscopia eletrônica de varredura do pó de alumina apresentada na figura 16, observa-se que os fenômenos discutidos anteriormente realmente estão presentes, ou seja, as partículas apresentam tamanhos de aproximadamente  $0,5 \mu\text{m}$ , porém estão bastante aglomeradas, o que gera os valores indicados na distribuição granulométrica.

Figura 16 - Micrografia da alumina

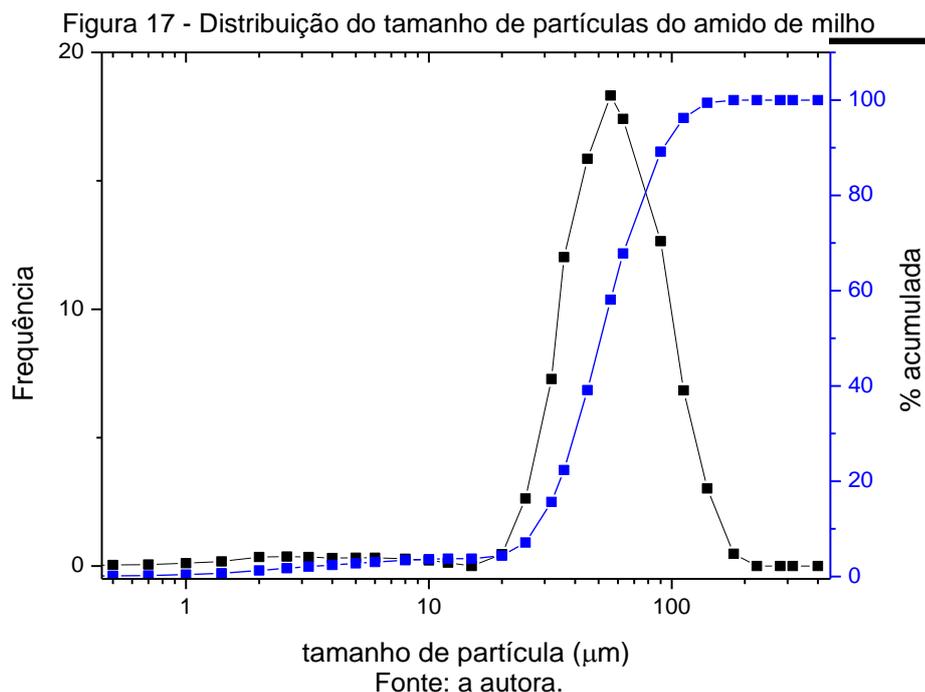


Fonte: a autora.

### 5.1.2 Amido

O tamanho de partículas da substância formadora de poros, o amido, é extremamente importante, pois é essa substância que, depois de queima durante a sinterização, dará origem à rede de poros (39).

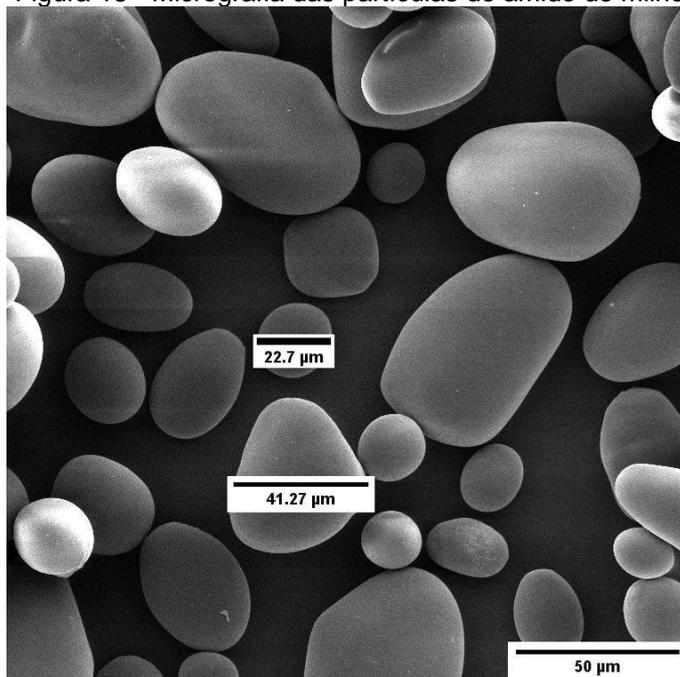
A distribuição granulométrica do amido de milho obtida pelo equipamento CILAS 920 pode ser observada na figura 17.



No caso do amido de milho, a curva acumulativa indica que 90% das partículas possuem diâmetro menor que 92,4  $\mu\text{m}$ , sendo o diâmetro médio de 52,15  $\mu\text{m}$ . Esta curva possui um comportamento unimodal, já que apresenta apenas um pico de distribuição, localizado mais à direita do gráfico.

Pela figura 18, que apresenta a micrografia das partículas de amido, nota-se que há conformidade do tamanho de partículas observado na imagem e o tamanho médio indicado pela análise granulométrica, porém há partículas de tamanhos diferentes, com presença de partículas menores.

Figura 18 - Micrografia das partículas de amido de milho

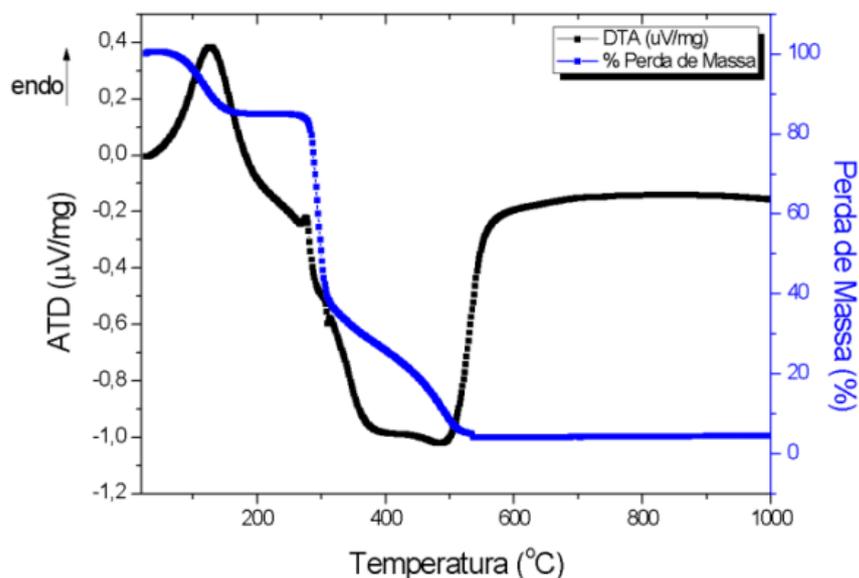


Fonte: a autora.

A morfologia das partículas de amido mostra que as menores possuem formato esférico ou oval, enquanto o aumento de tamanho faz com que as partículas se tornem mais alongadas. Isto é um fator importante, considerando que esse alongamento irá influenciar no formato dos poros.

A ATD/TG do amido é apresentada na figura 19, possibilitando determinar a faixa de temperatura de degradação do amido, entre outros eventos térmicos.

Figura 19 - ATD/TG do amido



Fonte: (51).

Pelo comportamento da curva, nota-se uma variação na massa devido à perda de umidade da amostra, em temperaturas próximas a 90°C. Entre 280°C e 350°C ocorre a principal desvolatilização, devido à uma primeira decomposição, referente à combustão do amido. Neste processo, a variação de massa é de aproximadamente 45%.

A segunda etapa da decomposição ocorre pela combustão das cinzas geradas na primeira combustão. Assim, de 300°C a 550°C, toda a decomposição da fração orgânica da amostra é finalizada, permanecendo apenas um resíduo, o que pode ser observado pela constância da curva de perda de massa após a temperatura de 550°C.

Segundo Horváth (56), devido à despolimerização do amido, é formado levoglucosan como maior produto da pirólise do amido, além de outros produtos intermediários formados pelas reações de desidratação e carbonização. Em ar atmosférico, os resíduos carbonáceos intermediários também podem reagir com oxigênio para produzirem mais gases como CO, CO<sub>2</sub> e vapores de água.

Na análise na curva ATD, pode-se perceber um pico endotérmico durante a desidratação do amido, seguido por dois grandes picos exotérmicos decorrentes das decomposições, entre 300 e 550°C.

Considerando todos estes fatores, o aquecimento das amostras na faixa de 300 a 550°C deve ser controlado durante a sinterização, devido à expulsão de gases provenientes da decomposição do amido.

## 5.2 GELATINIZAÇÃO DO AMIDO

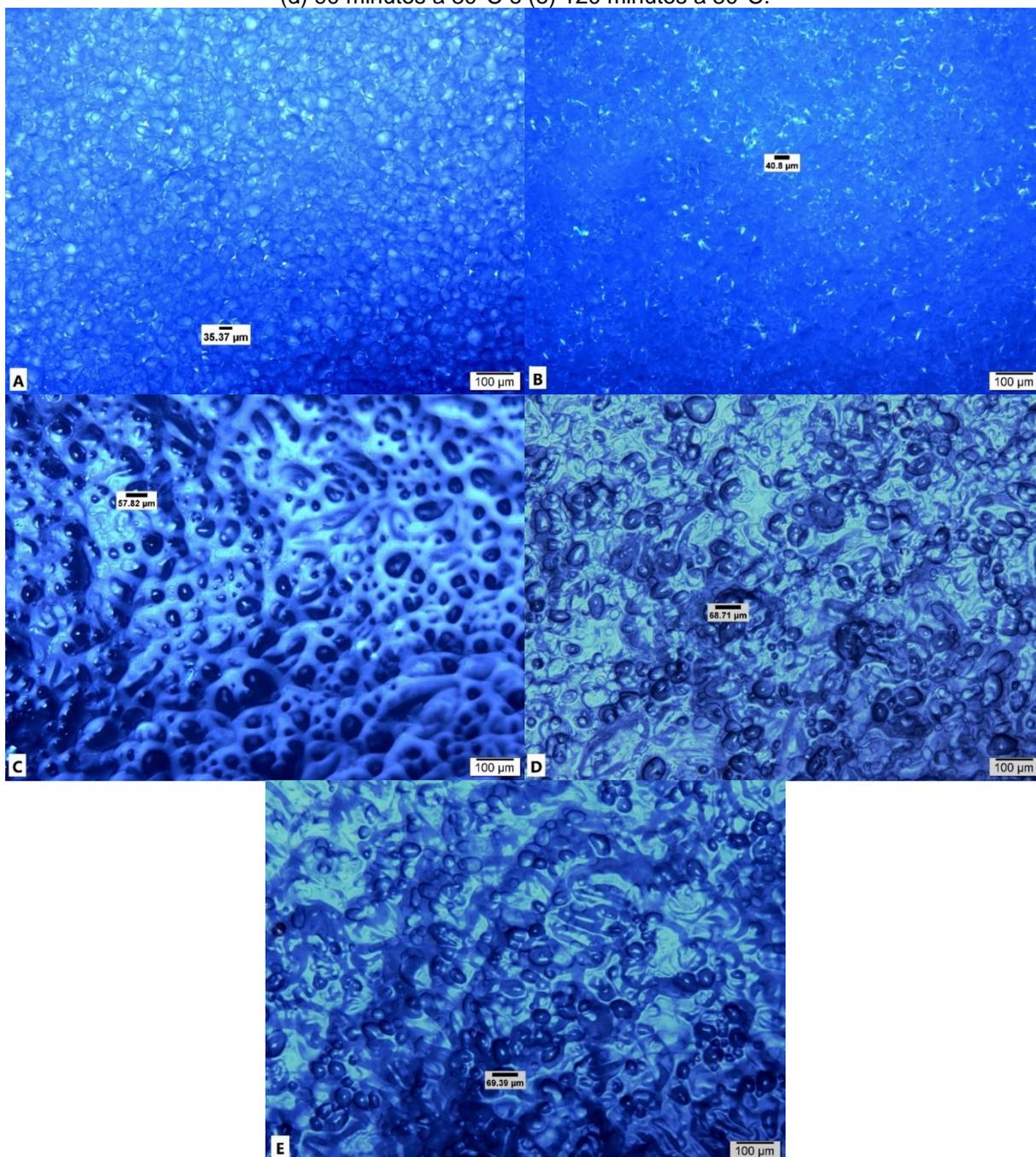
A preparação de materiais porosos com amido é uma técnica de consolidação direta, baseada nas propriedades de gelatinização em água aquecida, que permite seu uso como consolidador e formador de poros. Esta técnica permite bom controle de porosidade no produto final, pois os poros serão formados nas posições iniciais dos grânulos de amido, considerando sua expansão no meio aquoso (47).

A suspensão com 40% de volume de amido foi observada em microscópio ótico em temperatura ambiente e depois aquecida em estufa a 80°C, gerando imagens após 30, 60, 90 e 120 minutos, como pode ser visto na figura 20 (a) a (e) no modo de transmissão e na figura 21 (a) a (e) no modo reflexão.

A suspensão forma uma pasta branca, que fica cada vez mais inchada e volumosa com o aumento de tempo em temperaturas elevadas.

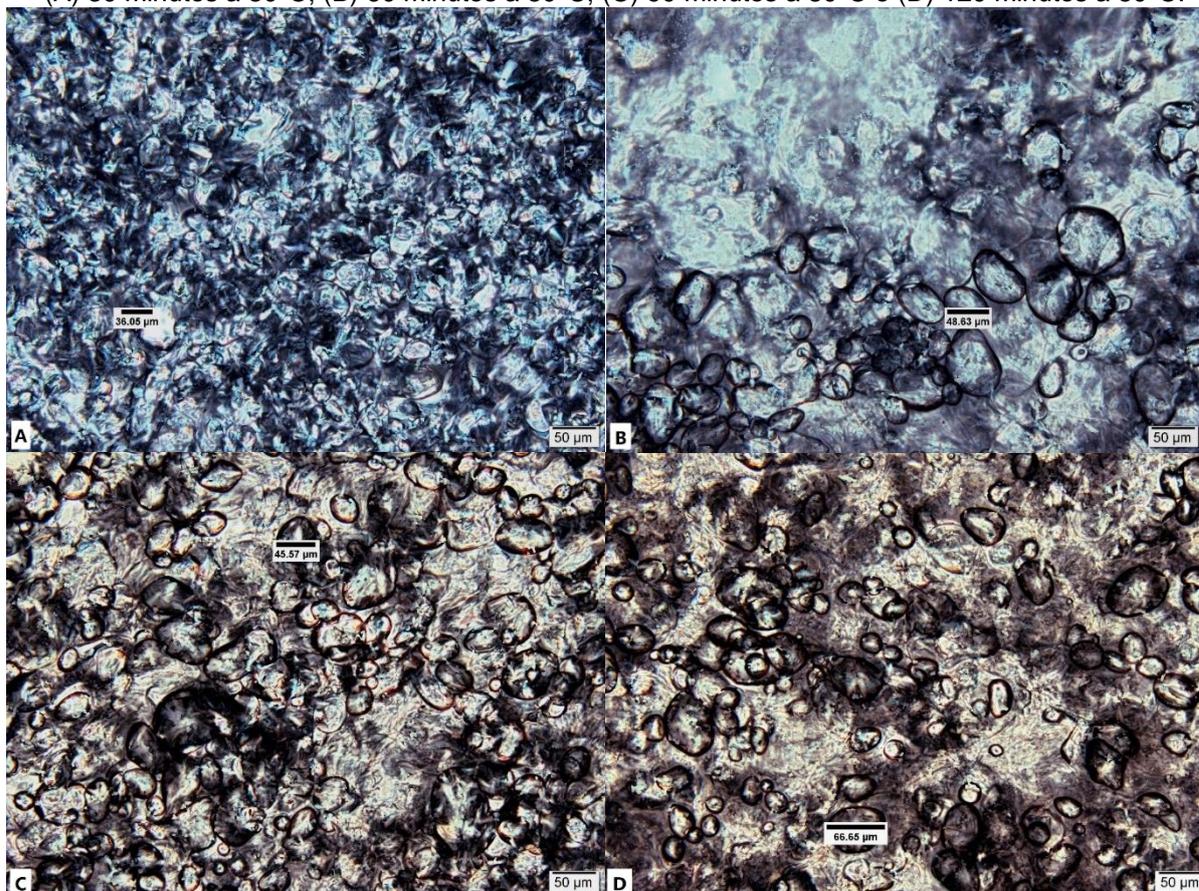
A formação de uma suspensão semitransparente indica a gelatinização incompleta, que ocorre devida à alta concentração de amilase no amido de milho, mantendo o estado túrbido. A gelatinização completa é observada com a formação de um líquido transparente (54).

Figura 20 - Morfologia da gelatinização do amido obtidas em microscópio óptico em modo transmitância obtidas em (A) Temperatura ambiente; (B) 30 minutos a 80°C; (c) 60 minutos a 80°C; (d) 90 minutos a 80°C e (e) 120 minutos a 80°C.



Fonte: a autora.

Figura 21 - Morfologia da gelatinização do amido obtidas em microscópio óptico em modo reflexão em (A) 30 minutos a 80°C; (B) 60 minutos a 80°C; (C) 90 minutos a 80°C e (D) 120 minutos a 80°C.



Fonte: a autora.

Pela figura 20 (A), nota-se que a suspensão em temperatura ambiente, com grânulos de amido insolúveis em água, os apresenta em estado natural, com formato aproximadamente esférico, os quais aumentam de tamanho e mudam de forma à medida que o tempo passa, como pode ser observado nas figuras 20 e 21, indicando que, com o aquecimento a 80°C, ocorre o inchaço com a absorção da água, e conseqüentemente, o processo de gelatinização.

Com o aumento do tempo de gelatinização, é possível observar um aumento no tamanho dos grânulos e na quantidade de grânulos inchados. Pelos valores de tamanho de grânulos mostrados pelas figuras 20 e 21, a média entre os tamanhos é de 35,37 µm em temperatura ambiente, passando para 38,43 µm em 30 minutos de aquecimento, 53,23 µm em 60 minutos de aquecimento, 57,14 µm em 90 minutos de aquecimento e 68,02 µm após 120 minutos de aquecimento a 80°C.

A maioria dos grânulos incham de forma significativa em relação ao seu volume inicial, chegando a perder sua estrutura interna, mas não fragmentando completamente. Apenas alguns destes grânulos possuem uma estrutura densa que

difícilmente pode ser inchada ou deformada. Isto pode ocorrer devido à maior área superficial e à estrutura da superfície porosa que é favorável ao contato com as moléculas de água e provê um canal conveniente que ajuda as moléculas de água a penetrar nos grânulos (4).

Assim, a distribuição de grânulos não é uniforme, e o tamanho e morfologia se diferem de grânulo para grânulo (40).

Os amidos consistem na mistura de dois tipos de polissacarídeos, a amilose (linear) e a amilopectina (ramificada). A amilose confere ao amido sua propriedade de gelatinização em suspensões aquosas. Entre 55 e 80°C (dependendo do tipo de amido), as ligações intermoleculares que mantêm os grânulos são enfraquecidas, fazendo com que passem por um inchaço rápido e irreversível, que resulta em um tamanho de muitas vezes o seu tamanho original (18).

De acordo com os resultados das figuras obtidas, quando aplica-se o mesmo conceito ao corpo cerâmico, infere-se que, quando os grânulos de amido incham, as partículas cerâmicas ao redor se tornam compactas pela drenagem de água da suspensão, forçando as partículas a se unirem e, como resultado, consolidando a suspensão em um corpo rígido (47).

Outro processo interessante de ser observado é o fato de que alguns grânulos gelatinizados por 120 minutos são menores do que aqueles gelatinizados em 90 minutos, como pode ser observado na figura 20 (d) e (e) e na figura 21 (c) e (d), apesar de apresentarem uma distribuição mais uniforme. Isso pode ser explicado pelo fato de que, apesar dos grânulos crescerem indefinidamente com o tempo, pode ocorrer uma quebra das moléculas gelificadas, devido ao aumento da interação entre partículas grandes. Esta quebra gera grânulos menores e uma maior uniformidade (17).

Portanto, o tempo do processo de gelatinização da suspensão deve ser otimizado para evitar quebra dos grânulos e, conseqüentemente, a falta de homogeneidade dos corpos verdes (47).

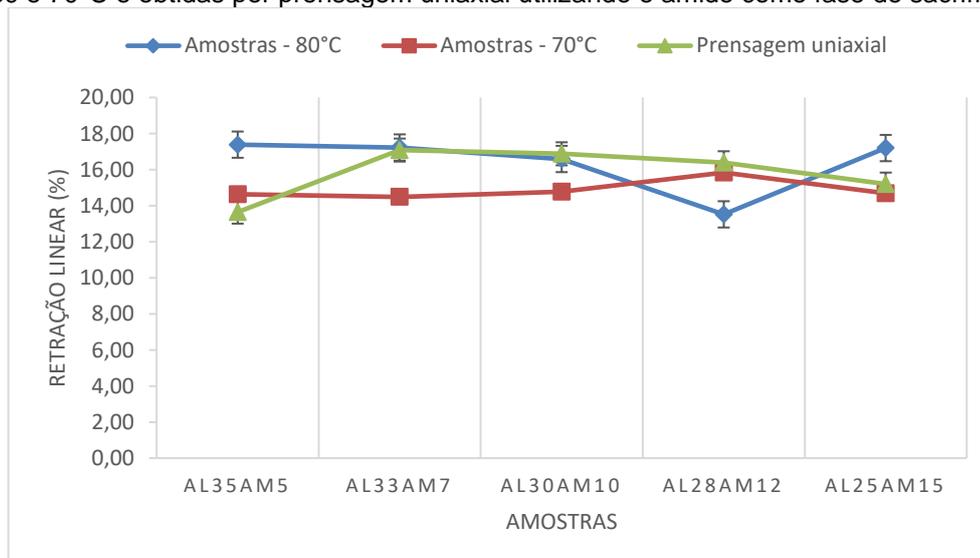
### 5.3 AMOSTRAS MONOLÍTICAS

#### 5.3.1 Retração Linear

Nas amostras formadas por SCC e por prensagem uniaxial utilizando o amido como fase de sacrifício, a retração ocorre devido à sinterização das amostras e também à perda do agente formador de poros (40).

As medidas de retração linear obtidas para as amostras monolíticas sinterizadas, consolidadas nas temperaturas de 80 e 70°C por 2 horas, assim como das amostras obtidas por prensagem uniaxial utilizando o amido como fase de sacrifício estão apresentadas na figura 22. A composição das amostras foi apresentada nas tabelas 2 e 3.

Figura 22 - Retração linear das amostras monolíticas sinterizadas, consolidadas nas temperaturas de 80 e 70°C e obtidas por prensagem uniaxial utilizando o amido como fase de sacrifício



Fonte: a autora.

Observa-se que, para as amostras consolidadas a 80°C, os valores médios variaram de 13,52 a 17,38%, enquanto para as amostras consolidadas a 70°C, os valores estiveram entre 14,49 e 15,84%. Nota-se uma relativa independência em relação a quantidade de amido e conclui-se que a retração se mostrou mais fortemente dependente da temperatura, considerando que temperaturas maiores aumentaram também os valores de retração para a maioria dos casos.

Para as amostras prensadas uniaxialmente, a retração deveria ser menor, devido aos poros menores gerados apenas pela queima do amido como fase de

sacrifício. Em alguns casos, a retração se apresentou maior do que as processadas por SCC, mostrando também uma independência em relação à quantidade de amido.

A retração linear deve aumentar proporcionalmente à concentração de amido e às temperaturas de sinterização. Porém, no caso do SCC, essa correlação pode ser menos exata, principalmente em grandes quantidades de amido. Isto ocorre devido à quebra dos grânulos de amido durante o processamento, resultando em uma retração irregular entre as amostras. O grau de quebra pode variar de amostra a amostra dependendo da quantidade de água disponível das composições, assim como as variações de processamento (36,48-49).

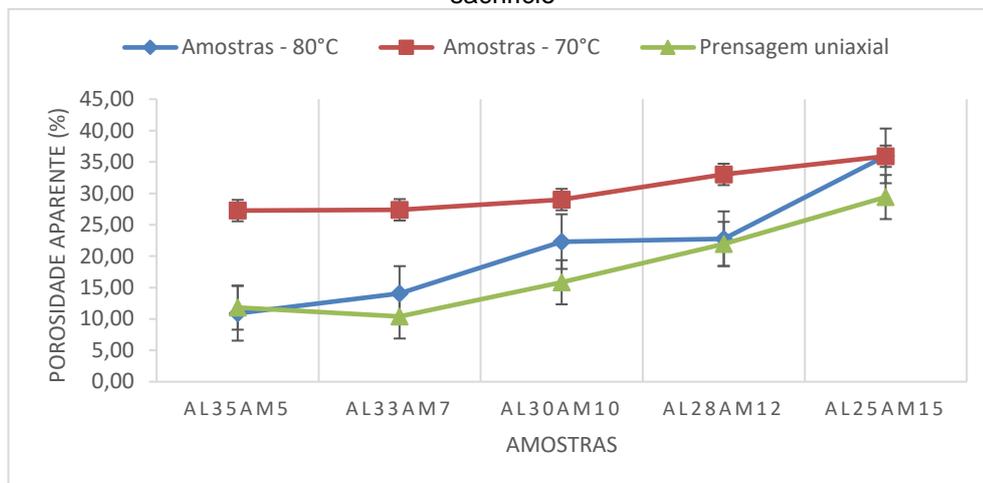
Gregorová, Zivcová e Pabst (13) obtiveram valores de retração de 14,4% para adição de 10% de amido em volume, e concluíram que a retração se mostrou independente da quantidade de amido, consequência do fato que a retração de poros grandes em matrizes com grãos finos é dada pela retração da matriz.

Outros trabalhos (17) também encontraram comportamentos similares, com a retração linear permanecendo em um nível similar de aproximadamente 19% com a adição de amido de 0 a 30% do volume, indicando que a retração é determinada somente pela porosidade intergranular da matriz e pelos poros grandes resultantes da queima do amido. Assim, para quantidades de amido abaixo de 30% do volume, ele suprime a força motriz de densificação sem afetar as conexões dos grãos vizinhos. Neste caso, a porosidade aumenta com o aumento do amido, mas a retração linear permanece em um nível similar (53).

### 5.3.2 Porosidade e Densidade

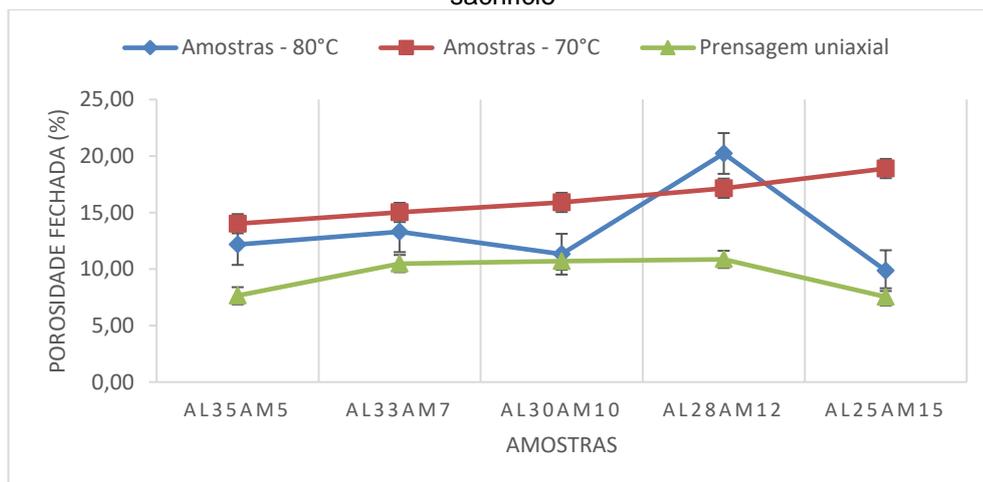
As médias dos valores de porosidade aberta, porosidade fechada e porosidade total obtidos para as amostras sinterizadas consolidadas a 80°C e a 70°C e para amostras prensadas utilizando o amido como fase de sacrifício estão mostradas nas figuras 23 a 25.

Figura 23 - Porosidade aparente para as amostras monolíticas sinterizadas, consolidadas nas temperaturas de 80 e 70°C e obtidas por prensagem uniaxial utilizando o amido como fase de sacrifício



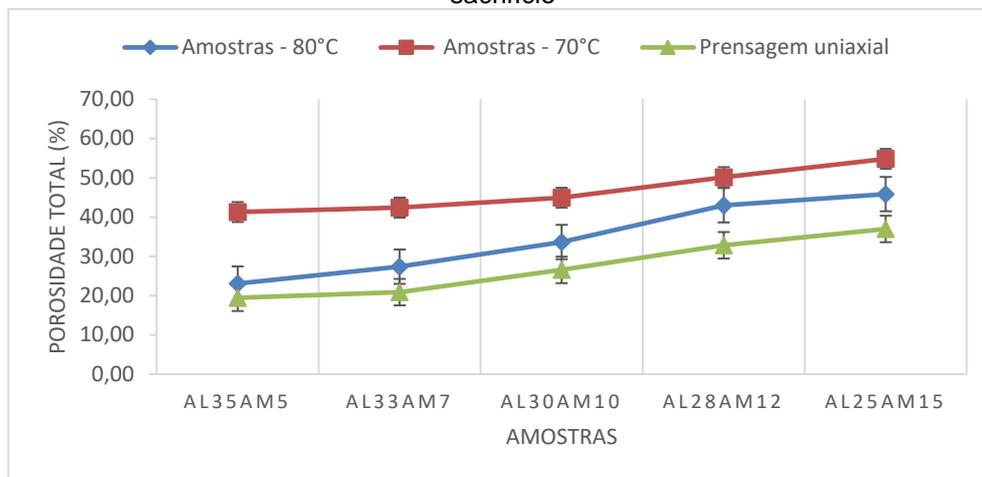
Fonte: a autora.

Figura 24 - Porosidade fechada para as amostras monolíticas sinterizadas, consolidadas nas temperaturas de 80 e 70°C e obtidas por prensagem uniaxial utilizando o amido como fase de sacrifício



Fonte: a autora.

Figura 25 - Porosidade total para as amostras monolíticas sinterizadas, consolidadas nas temperaturas de 80 e 70°C e obtidas por prensagem uniaxial utilizando o amido como fase de sacrifício



Fonte: a autora.

Como expresso anteriormente, sem a gelatinização, a porosidade total seria igual ao valor da concentração nominal de amido. Quando a gelatinização ocorre, a porosidade total resulta em valores significativamente maiores, aumentando o tamanho médio dos poros.

Assim, pode-se concluir que a porosidade das amostras via prensagem uniaxial foi maior do que o esperado, com valores para a porosidade total entre 19,44 e 36,96%, apesar de ser menor do que as amostras processadas via SCC em praticamente todos os casos. Essa maior porosidade pode estar associada à não densificação total da alumina durante a sinterização (18).

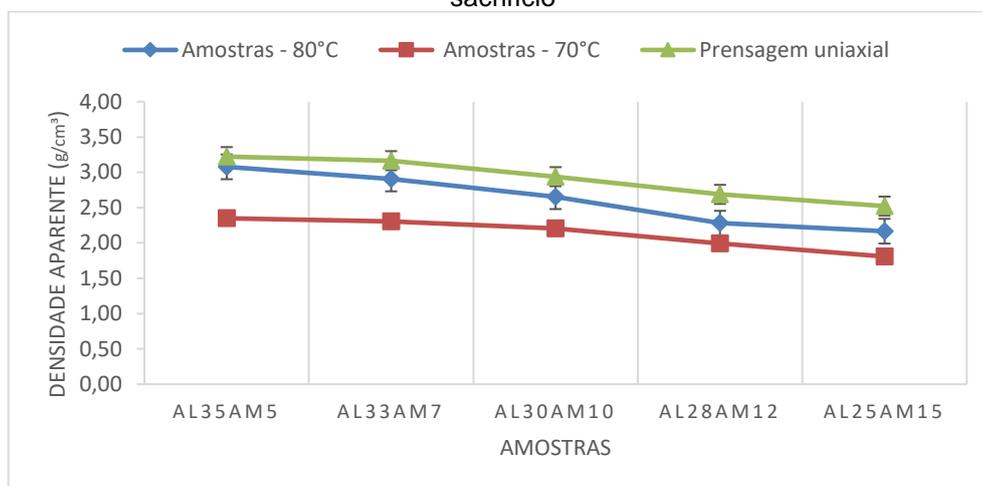
De acordo com o esperado, a porosidade aumenta com o aumento da quantidade de amido. Para as amostras consolidadas por SCC a 80°C, os valores de porosidade aparente variaram de 10,89% a 35,97%, porosidade fechada de 9,86% a 20,23% e porosidade total de 23,06% a 45,83%. As amostras consolidadas a 70°C apresentaram valores de 27,26% a 35,91% para porosidade aparente, 14,01% a 18,89% para porosidade fechada e 41,27% a 54,81% para porosidade total.

Com os valores obtidos, também se confirmou o fato de que a quantidade de porosidade fechada é menor que a porosidade aberta para a maioria das amostras, indicando poros conectados tridimensionalmente (poros grandes conectados por passagens de pequenos poros) (13).

A porosidade total resultou em valores maiores para as amostras consolidadas a 70°C em relação às de 80°C, provavelmente tendo ocorrido a gelatinização sem a quebra das moléculas do amido, resultando em poros maiores.

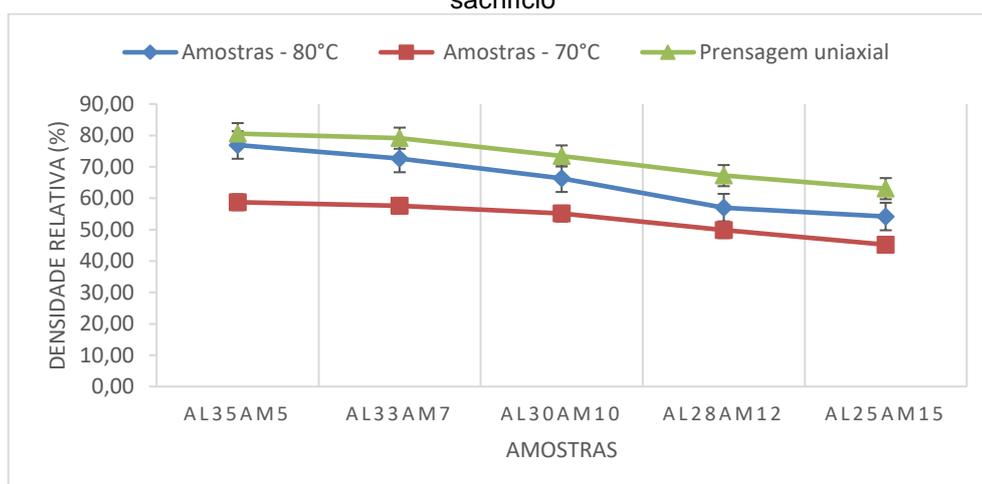
Em relação à densidade, ela também está em conformidade com a teoria de que há um aumento com a diminuição da quantidade de amido, como pode ser visto nas figuras 26 e 27, as quais apresentam os resultados de densidade aparente e de densidade relativa, respectivamente. Para as amostras monolíticas sinterizadas, consolidadas nas temperaturas de 80 e 70°C e obtidas por prensagem uniaxial utilizando o amido como fase de sacrifício.

Figura 26 - Densidade aparente para as amostras monolíticas sinterizadas, consolidadas nas temperaturas de 80 e 70°C e obtidas por prensagem uniaxial utilizando o amido como fase de sacrifício



Fonte: a autora.

Figura 27 - Densidade relativa à alumina para as amostras monolíticas sinterizadas, consolidadas nas temperaturas de 80 e 70°C e obtidas por prensagem uniaxial utilizando o amido como fase de sacrifício



Fonte: a autora.

Como esperado, as densidades aparente e relativa das amostras prensadas uniaxialmente foram maiores do que as amostras produzidas por SCC.

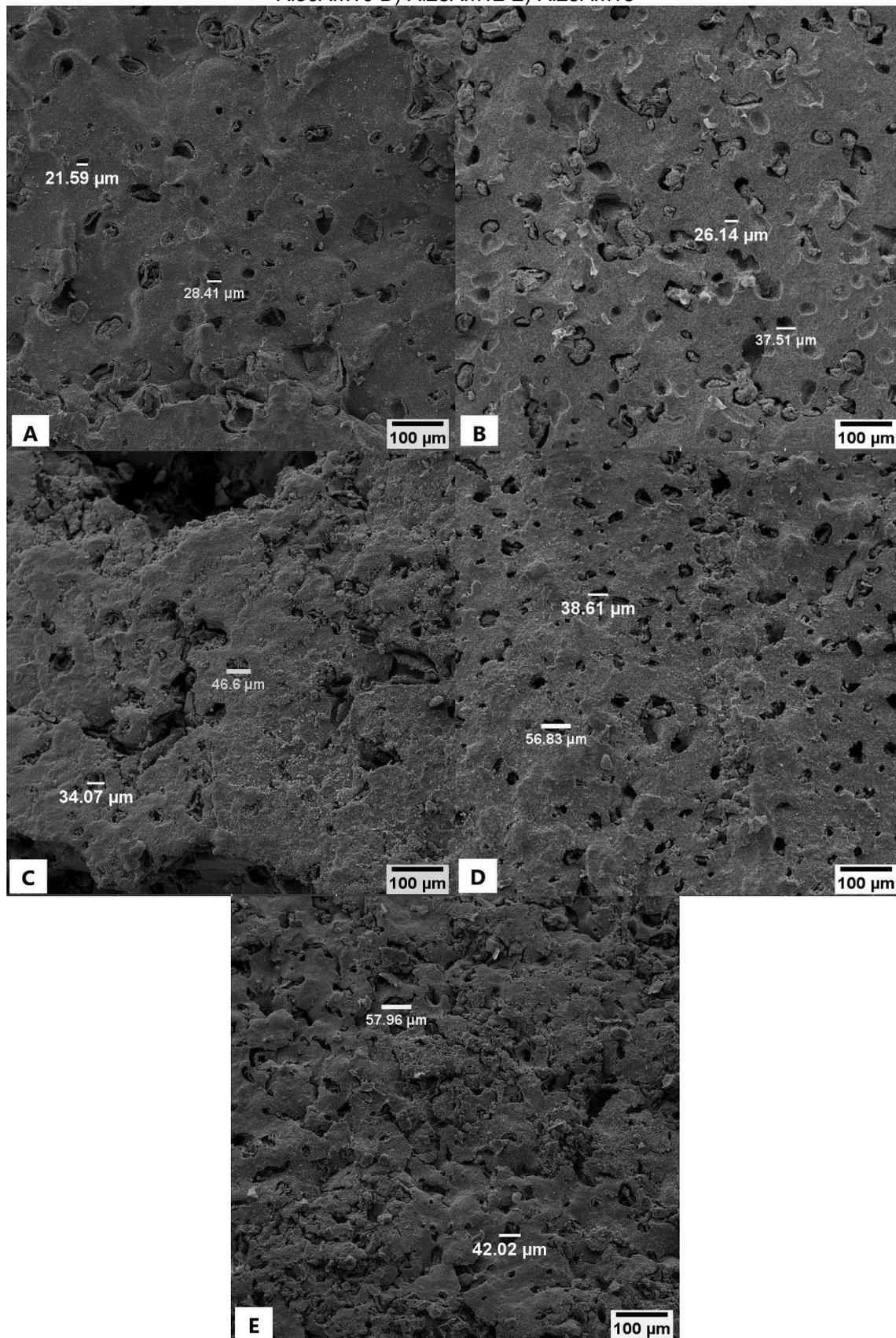
Os valores de densidade obtidos foram menores que os encontrados em relação às mesmas quantidades de material utilizados por Pagano (51), utilizando o amido como fase de sacrifício e maiores que as amostras obtidas por *freeze casting*. Como consequência, a porosidade se mostrou maior em relação aos valores obtidos por fase de sacrifício e menor em relação às amostras obtidas por *freeze casting*.

Para comparação, Gregorová, Zivcová e Pabst (13) relataram resultados de densidade aparente de 2,9 g/cm<sup>3</sup>, porosidade aberta de 24,8% e porosidade total de 27,7% para 10% em volume de amido e densidade aparente, porosidade aberta e porosidade total de 2,74 g/cm<sup>3</sup>, 28,5% e 31,4% respectivamente, para 20% de amido utilizando a técnica de moldagem por consolidação. Portanto, no presente trabalho, as porosidades se mostraram superiores e as densidades resultantes foram menores em relação a esses valores.

### 5.3.3 Análise Microestrutural

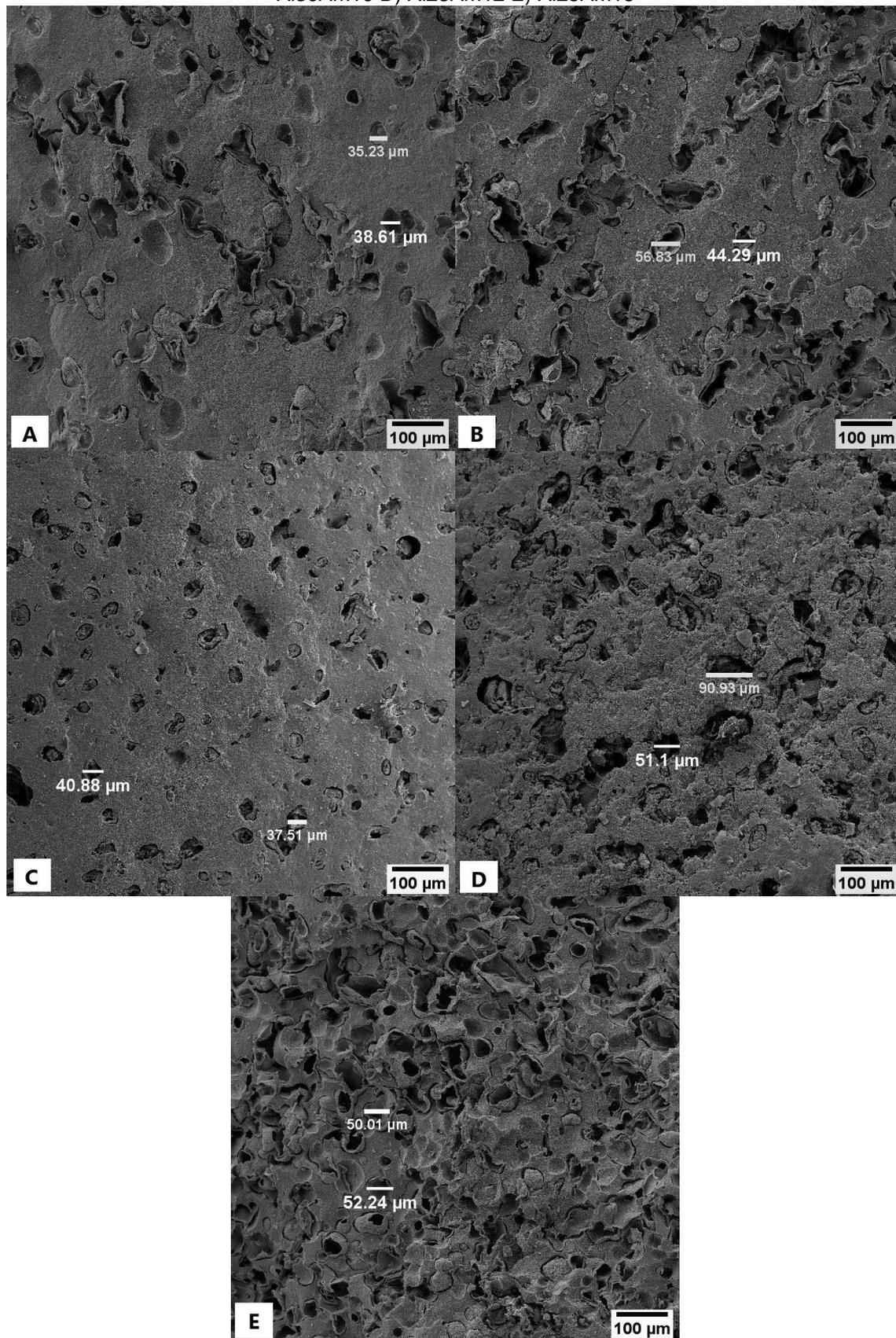
As imagens da microestrutura, obtidas por MEV, das amostras sinterizadas consolidadas por SCC a 80°C e a 70°C estão apresentadas nas figuras 28 e 29, respectivamente.

Figura 28 - Micrografia das amostras sinterizadas consolidadas a 80°C: A) Al35Am5 B) Al33Am7 C) Al30Am10 D) Al28Am12 E) Al25Am15



Fonte: a autora.

Figura 29 - Micrografia das amostras sinterizadas consolidadas a 70°C: A) Al35Am5 B) Al33Am7 C) Al30Am10 D) Al28Am12 E) Al25Am15

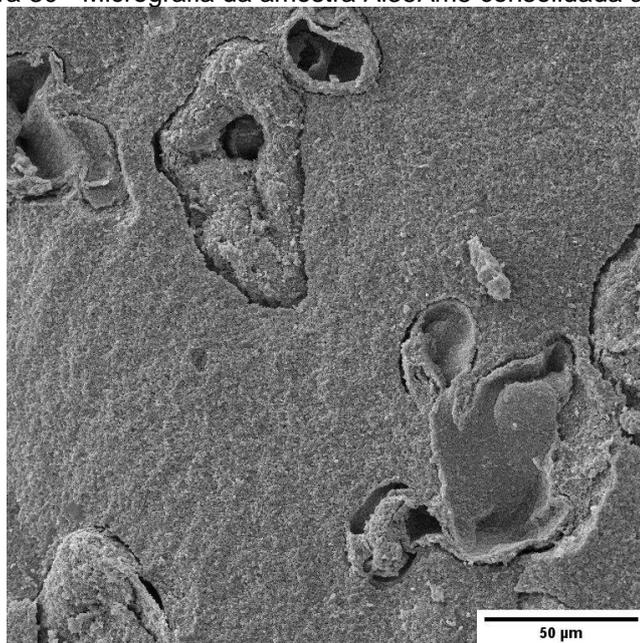


Fonte: a autora.

Os formatos esféricos e levemente alongados correspondem ao formato e tamanho das partículas de amido iniciais. Percebe-se que, com o aumento da quantidade de amido, a quantidade de poros também é aumentada.

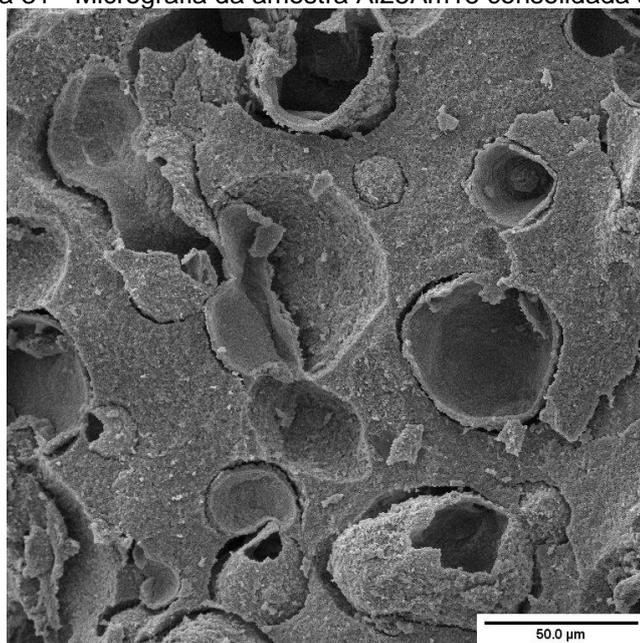
É possível observar que o aumento da quantidade de amido reflete no aumento do tamanho dos poros, devido ao aumento de conexão entre as partículas do amido, normalmente isso também leva a um aumento de caminhos abertos e canais entre poros abertos. Este aumento pode ser visto de forma mais detalhada comparando a amostra menos porosa, com 5% de amido consolidada a 70°C na figura 30, e a amostra mais porosa, contendo 15% de amido consolidada a 70°C na figura 31 (40).

Figura 30 - Micrografia da amostra Al35Am5 consolidada a 70°C



Fonte: a autora.

Figura 31 - Micrografia da amostra Al25Am15 consolidada a 70°C

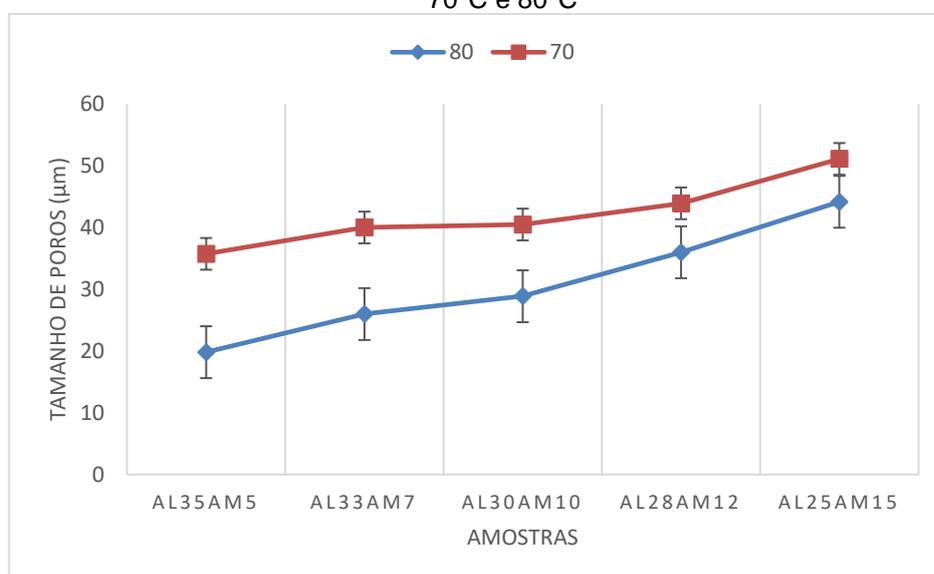


Fonte: a autora.

As micrografias das figuras 30 e 31 também mostram a formação de uma estrutura semelhante a uma casca nos poros, provavelmente resultante da combustão do amido.

Através do aplicativo Image J, os tamanhos de diâmetros de poros resultaram nos valores mostrados figura 32, comprovando o aumento do tamanho dos poros com o aumento da quantidade de amido e com a diminuição da temperatura de gelatinização de 80 para 70°C.

Figura 32 - Tamanho médio de poros das amostras sinterizadas consolidadas nas temperaturas de 70°C e 80°C

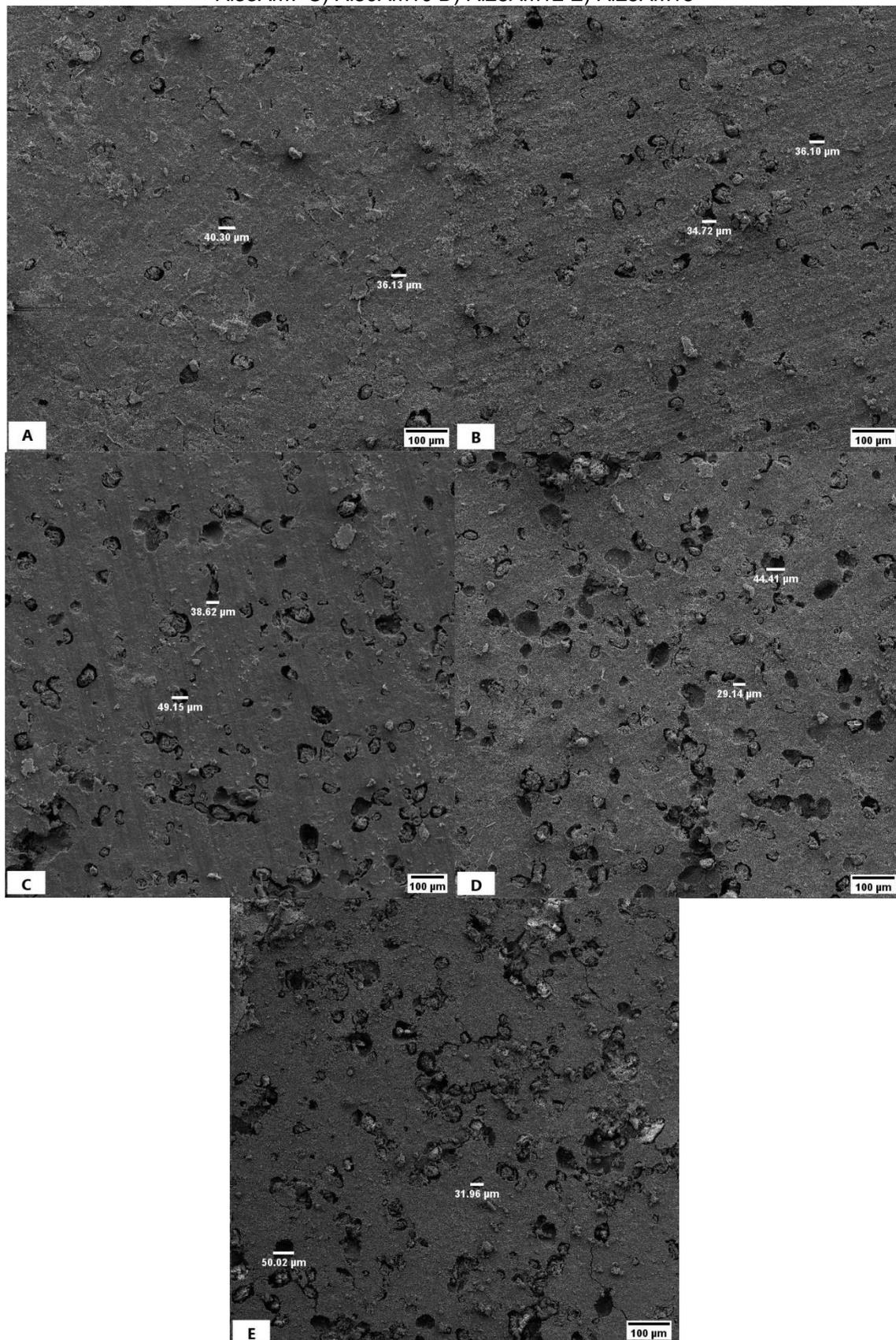


Fonte: a autora.

Também é possível confirmar os valores superiores de tamanho de poros e de porosidade nas amostras consolidadas a 70°C, comparando as imagens de micrografia. Elas também possuem poros mais irregulares.

As micrografias das amostras monolíticas obtidas por prensagem uniaxial podem ser observadas na figura 33. A partir dela, percebe-se a diferença de morfologia de poros das amostras obtidas por consolidação em relação às prensadas uniaxialmente utilizando o amido apenas como material de sacrifício. Nas amostras prensadas, os poros permanecem com o mesmo tamanho, aumentando apenas a quantidade de poros com o aumento da quantidade de amido. Aumentando a quantidade de amido presente, aumenta-se também a presença de aglomerados, o que gera alguns poros maiores.

Figura 33 - Micrografia das amostras sinterizadas obtidas por prensagem uniaxial: A) Al35Am5 B) Al33Am7 C) Al30Am10 D) Al28Am12 E) Al25Am15



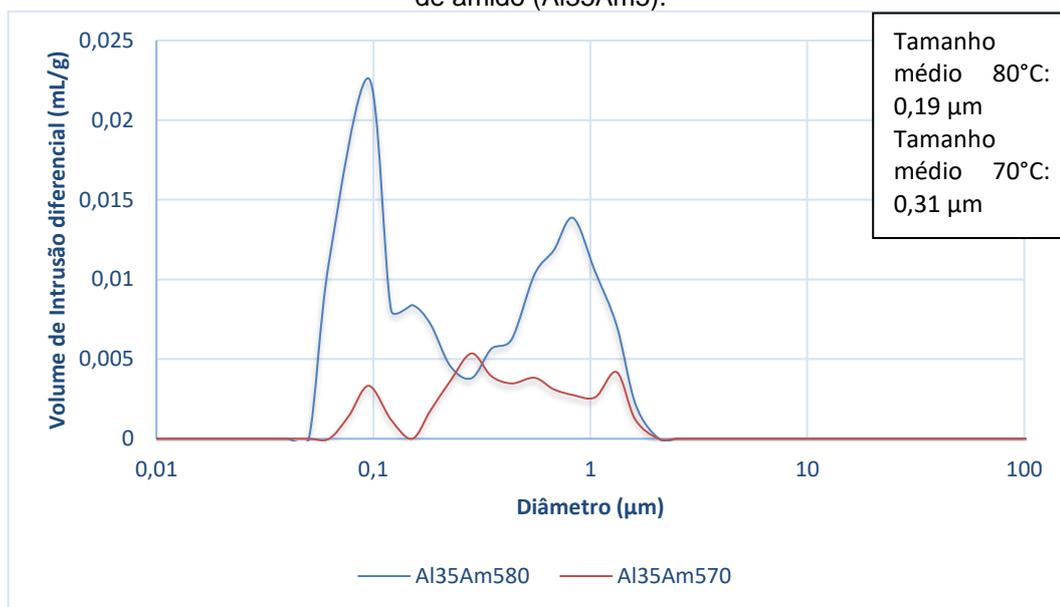
Fonte: a autora.

### 5.3.4 Porosimetria de Mercúrio

Diferente da análise geral obtida por MEV, a porosimetria de mercúrio é utilizada para medir os poros menores, que correspondem às áreas de contato conectadas entre os poros grandes. Portanto, as técnicas são complementares (47).

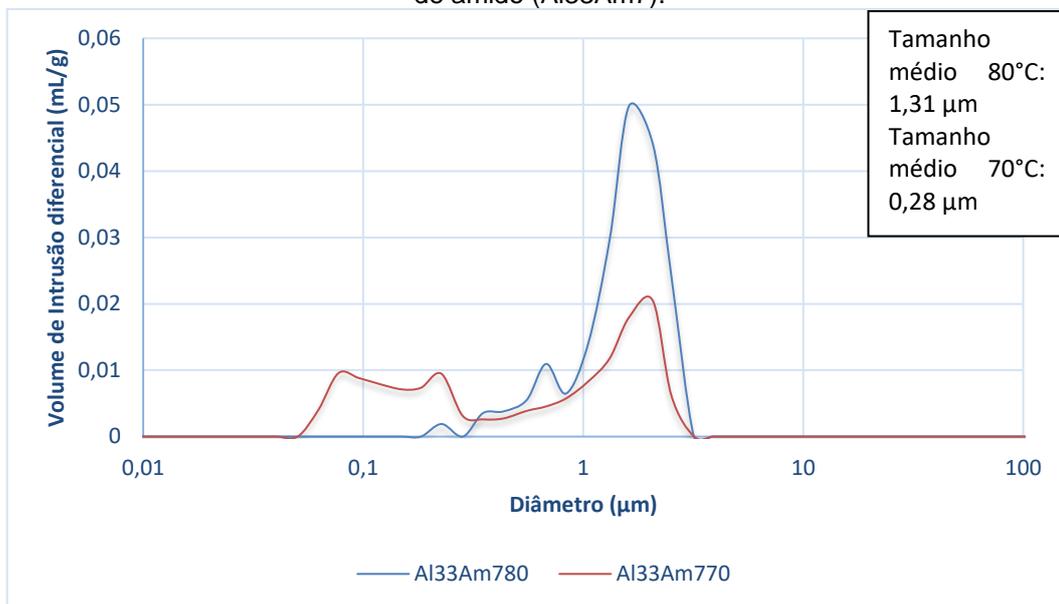
Aumentando a quantidade de amido, é esperado que haja também um aumento no número de poros e no número e grau de contatos entre as partículas de amido, resultando em um maior tamanho de poros médio e maior porosidade como pode ser observado na figura 34 à figura 39, para todas as composições obtidas por SCC.

Figura 34 - Diâmetros obtidos por porosimetria de mercúrio das amostras com 35% de alumina e 5% de amido (Al35Am5).



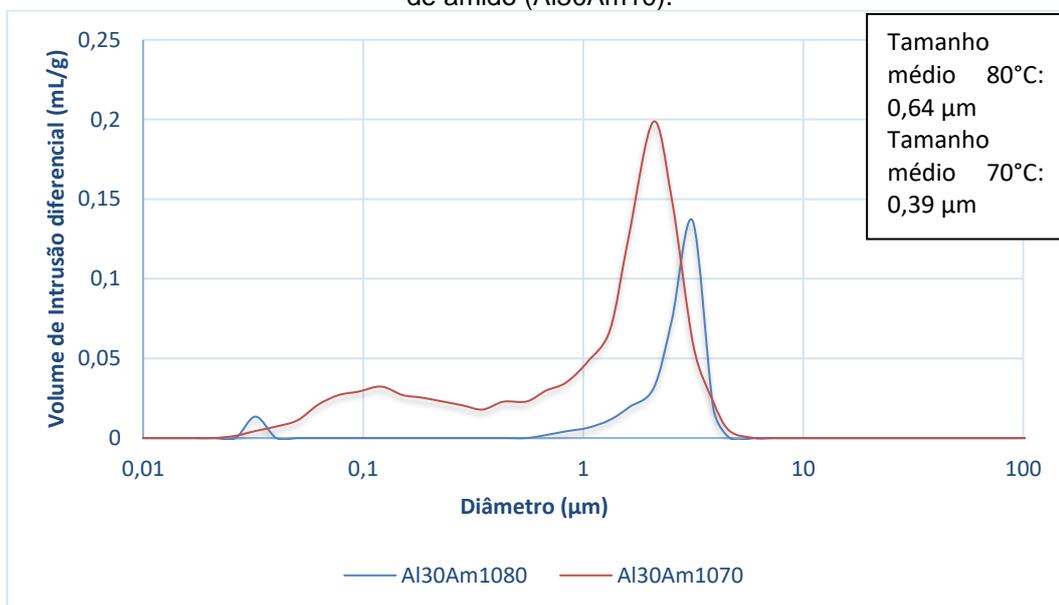
Fonte: a autora.

Figura 35 - Diâmetros obtidos por porosimetria de mercúrio das amostras com 33% de alumina e 7% de amido (Al33Am7).



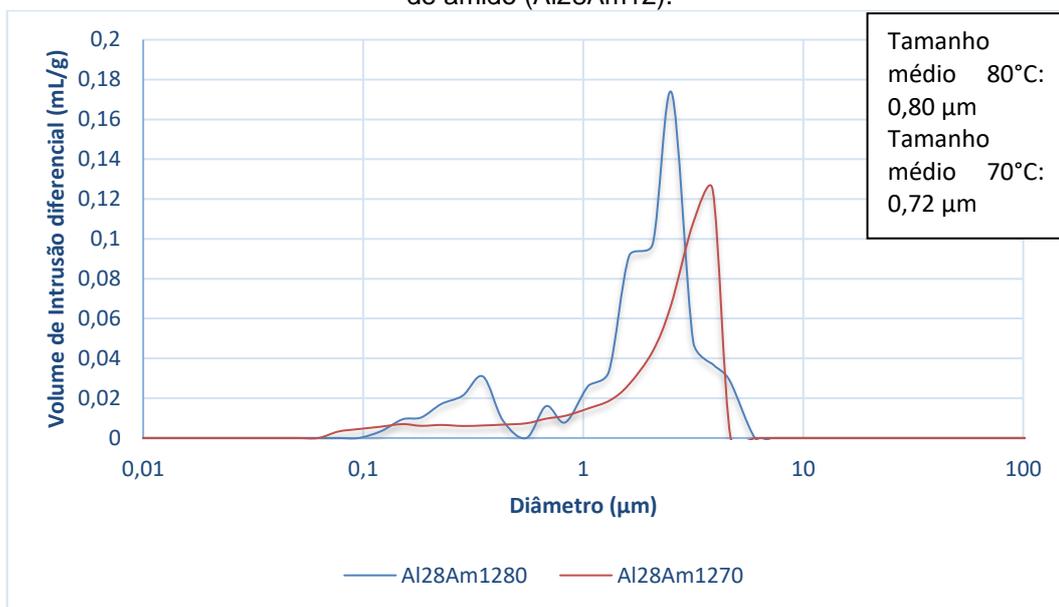
Fonte: a autora.

Figura 36 - Diâmetros obtidos por porosimetria de mercúrio das amostras com 30% de alumina e 10% de amido (Al30Am10).



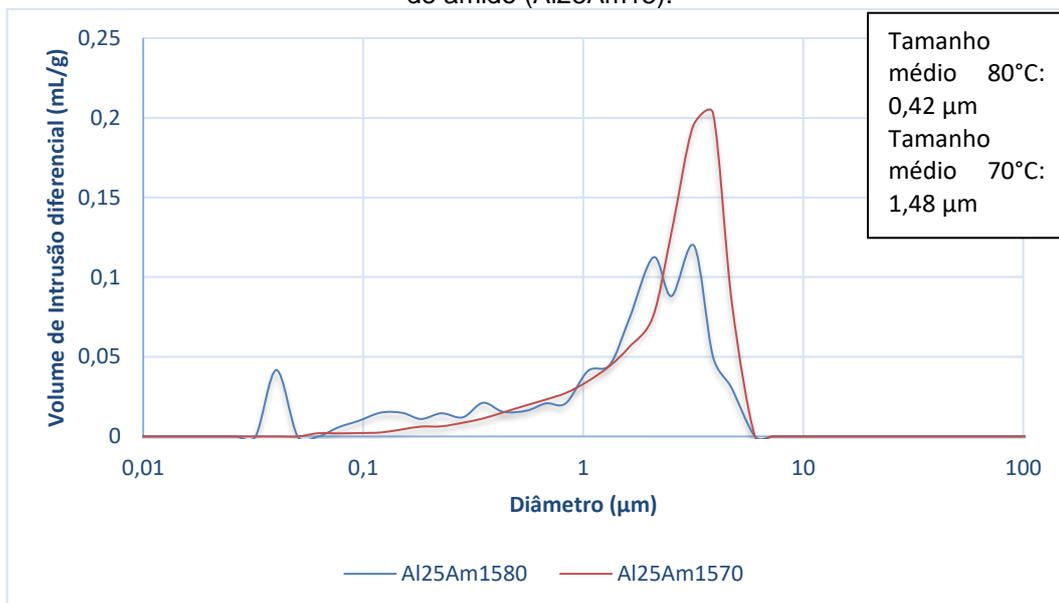
Fonte: a autora.

Figura 37 - Diâmetros obtidos por porosimetria de mercúrio das amostras com 28% de alumina e 12% de amido (Al28Am12).



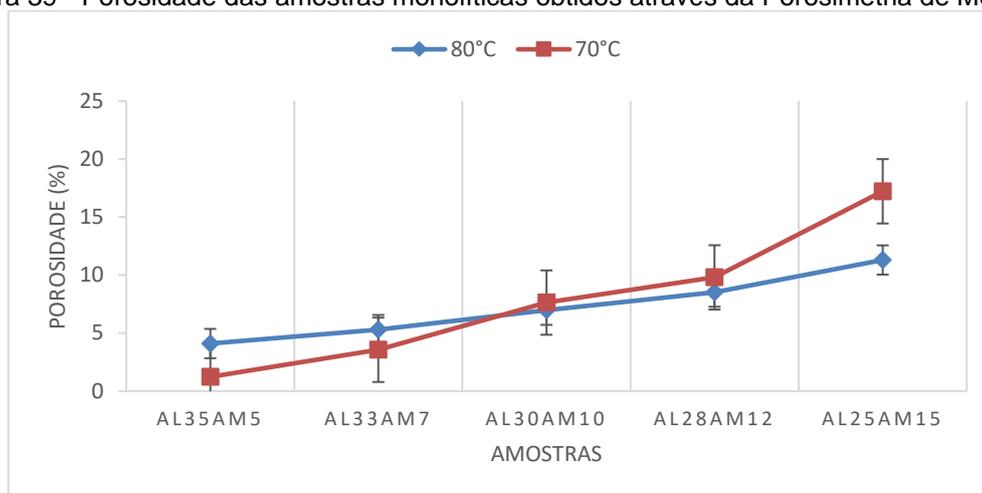
Fonte: a autora.

Figura 38 - Diâmetros obtidos por porosimetria de mercúrio das amostras com 25% de alumina e 15% de amido (Al25Am15).



Fonte: a autora.

Figura 39 - Porosidade das amostras monolíticas obtidos através da Porosimetria de Mercúrio



Fonte: a autora

Os valores de tamanho de poros obtidos pela porosimetria de mercúrio, variando de 0,19 a 1,48 micrômetros, são menores do que aqueles observados no MEV, o que confirma a teoria de que os tamanhos de poros obtidos pela porosimetria de mercúrio podem corresponder ao tamanho das conexões entre os poros (14).

Apesar dos tamanhos médios serem diferentes, os picos obtidos através da porosimetria de mercúrio se encontram aproximadamente na mesma posição, indicando a presença de interconexões de tamanhos similares, porém em quantidades diferentes, diferenciando as amostras consolidadas a 80 e 70°C.

Porém, a quantidade de porosidade obtida por porosimetria de mercúrio, de 1,23 a 17,22%, indicou grande disparidade em relação aos valores resultantes obtidos pelo método de imersão em líquido utilizando o Princípio de Arquimedes. Isto pode indicar que existe grande quantidade de poros fechados, sem expressiva interconexão. Outra possibilidade é a indicação através da porosimetria de mercúrio tanto dos poros abertos das amostras quanto das interconexões, causando disparidade de valores em relação ao método de imersão em líquidos, que resulta em valores mais focados nos poros abertos (14).

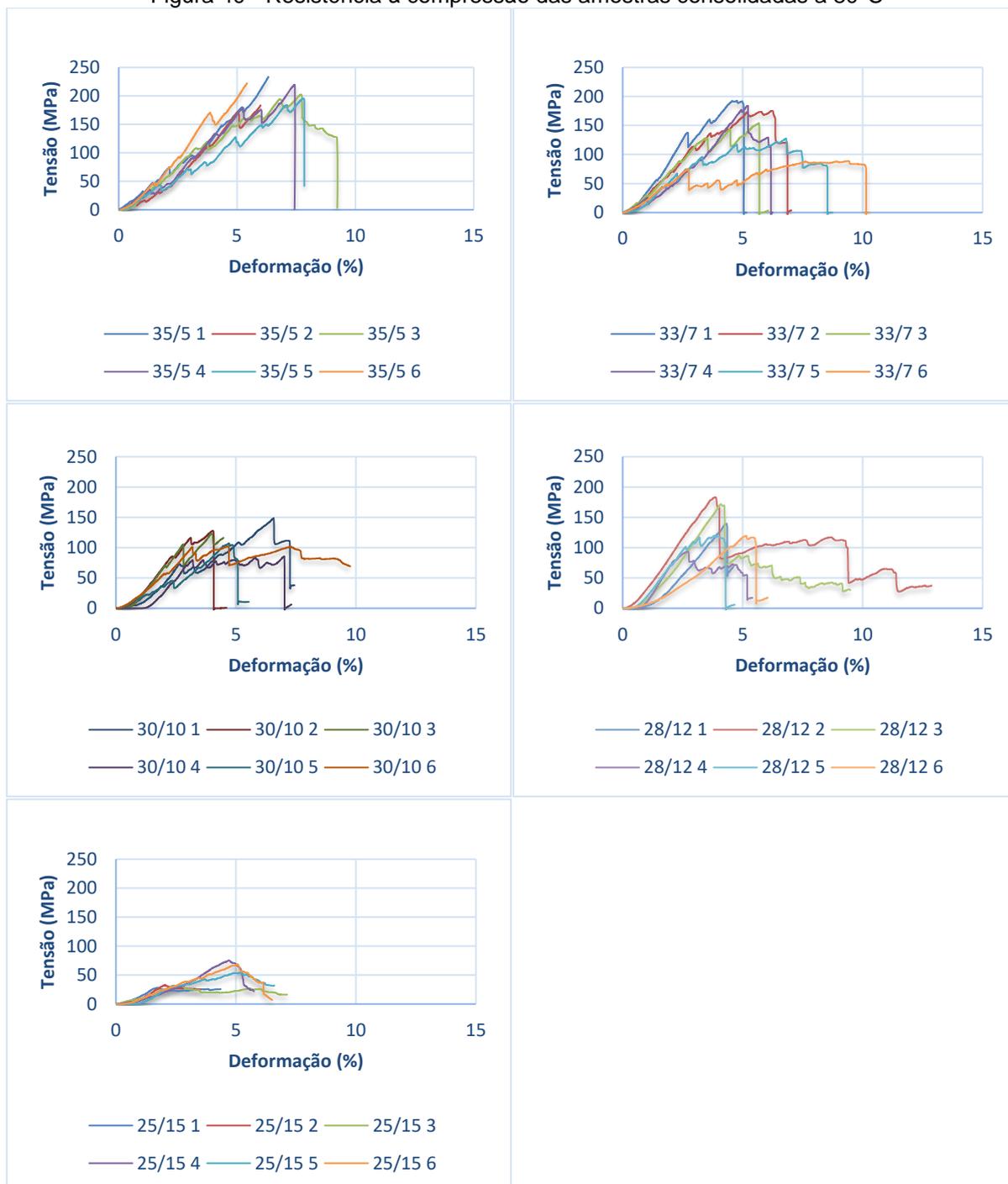
### 5.3.5 Resistência à Compressão

Um consenso básico nas pesquisas é de que a resistência mecânica das cerâmicas porosas diminui com o aumento da porosidade. Porém, há resultados demonstrando que não há diminuição significativa na resistência à compressão em amostras com até 40% em volume de amido. O acréscimo de amido até 30% de

volume funciona como agente formador de poros, suprimindo a força motriz da densificação sem afetar as conexões entre grãos vizinhos, enquanto a adição excessiva de amido levaria ao colapso da estrutura de poros (53).

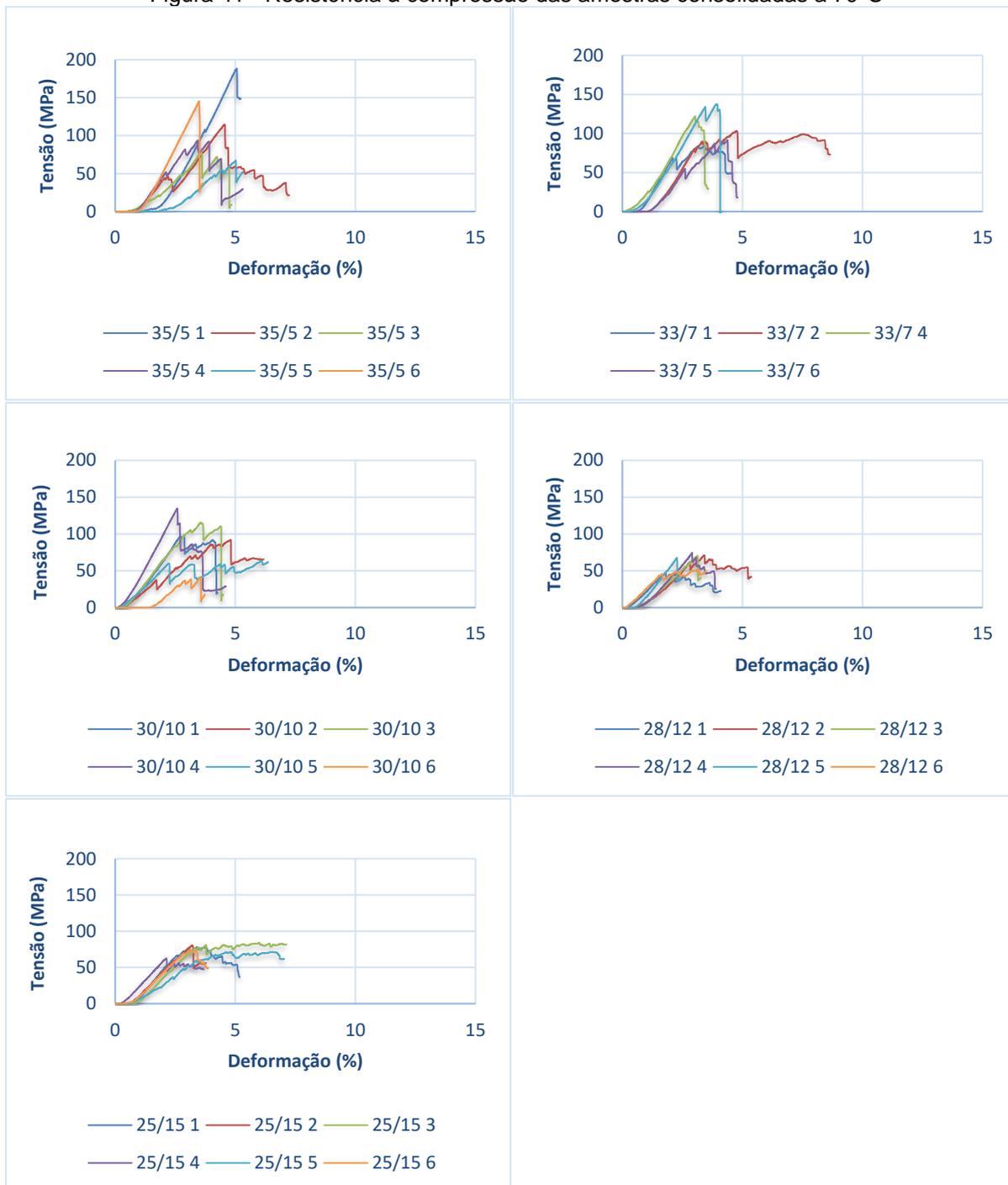
Os resultados de resistência mecânica obtidos estão demonstrados na figura 40 para as amostras consolidadas a 80°C e na figura 41 para as amostras consolidadas a 70°C.

Figura 40 - Resistência à compressão das amostras consolidadas a 80°C



Fonte: a autora.

Figura 41 - Resistência à compressão das amostras consolidadas a 70°C



Fonte: a autora.

É possível observar que houve redução da resistência com o aumento da porosidade, conforme mostra a tabela 4. Avaliando as amostras consolidadas na mesma temperatura, esta redução é vista analisando as amostras com maior quantidade de amido e consequente maior porosidade. Comparando as amostras com mesma quantidade de amido e consolidadas em temperaturas diferentes, pode-se ver

que o aumento de porosidade para as amostras consolidadas a 70°C também resultou em redução da resistência à compressão.

Tabela 4 - Resistência à compressão média das amostras monolíticas

Temperatura de consolidação	Amostras monolíticas	Resistência à compressão média (MPa)
80°C	Al35Am5	209,41±18,77
	Al33Am7	166,56±26,26
	Al30Am10	121,76±18,27
	Al28Am12	128,64±28,94
	Al25Am15	52,32±20,02
70°C	Al35Am5	123,64±44,43
	Al33Am7	107,57±21,88
	Al30Am10	100,83±26,42
	Al28Am12	63,62±11,26
	Al25Am15	74,92±7,62

Fonte: a autora.

Os valores se mostraram muito significativos, sendo próximos que 200 MPa nas amostras com 35% de volume de alumina e 5% de volume de amido. Os valores obtidos por Pagano (51), como já mencionado anteriormente, foram na média de 24,8 MPa para as amostras confeccionadas por *freeze casting* simples e de 83,79 MPa para aquelas que utilizaram amido como fase de sacrifício.

Outros valores de resistência à compressão de corpos de alumina porosa obtidos são de 5,9 MPa e 2 MPa para 67 e 76,7% de porosidade, por Prabhakaram *et al.* (34). Para Ahmad *et al.* (38), os valores obtidos foram de 57,7 MPa para suspensões com 60% de amido em relação ao volume total de sólidos e 84,4 MPa para 50% de amido.

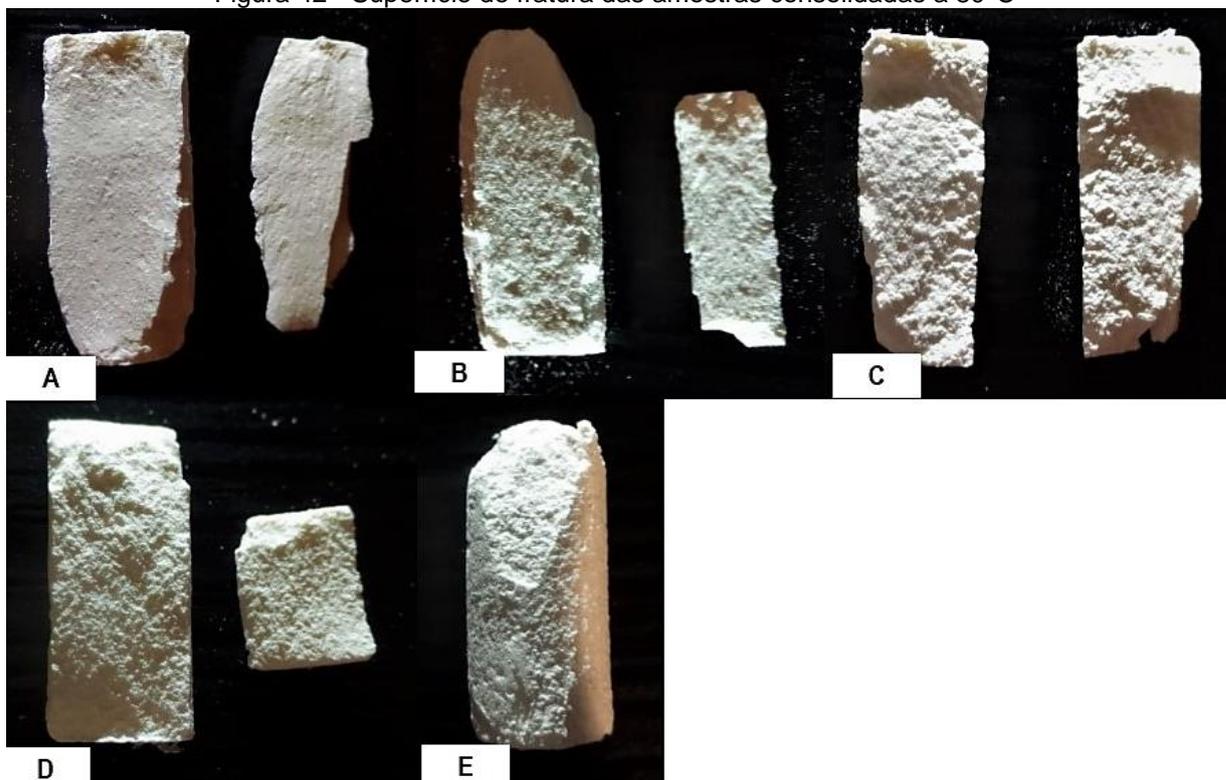
Assim, conclui-se que, utilizando a mesma composição e quantidade de amido, o processamento via SCC origina amostras de maior resistência mecânica.

O modo de fratura se apresentou com a origem de lascas paralelas à aplicação da carga, como se pode observar na figura 42 e na figura 43. Um fato interessante é que ocorre um “amassamento” ou tenacificação das amostras no início da aplicação da carga, até que as lascas comecem a ser geradas. Nas amostras com

28% de alumina e 12% de amido consolidadas a 80°C a fratura catastrófica nem chegou a ocorrer.

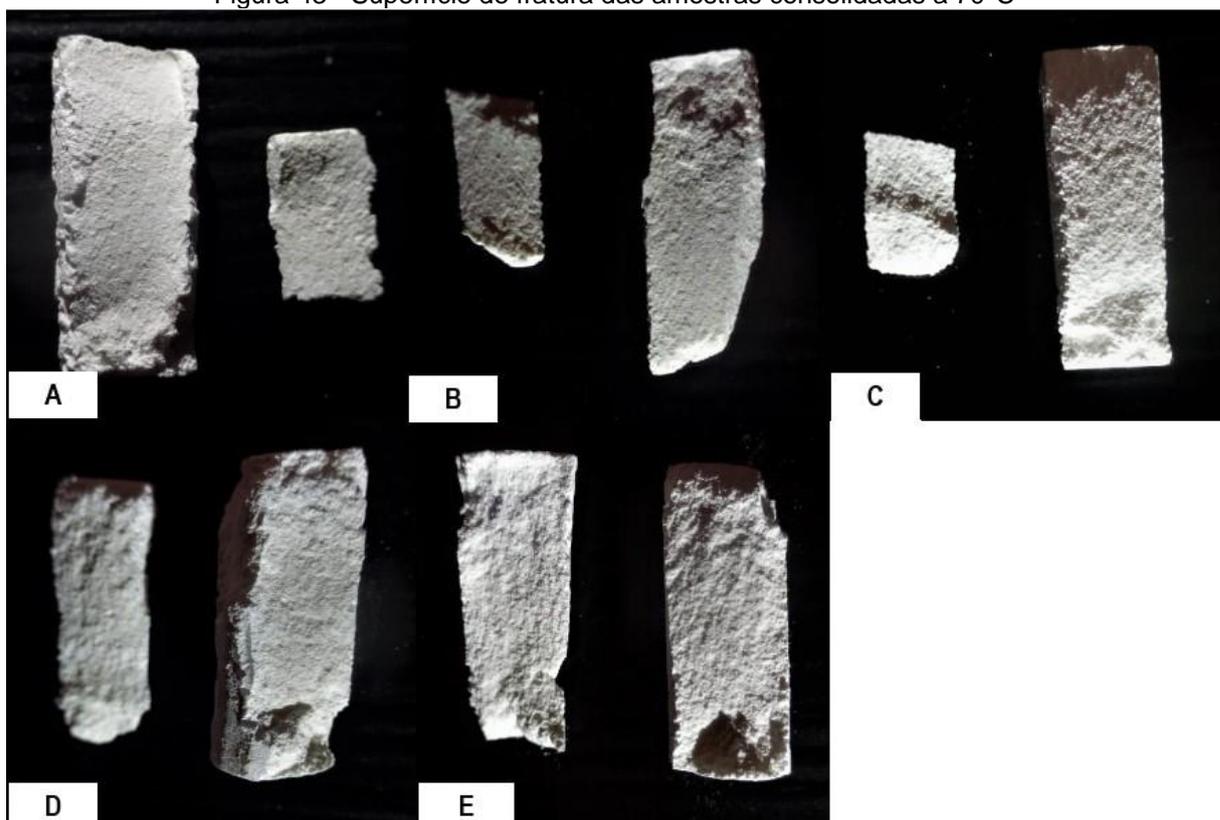
Estes fenômenos puderam ser observados no gráfico de tensão x deformação nos decaimentos das curvas, diminuindo a resistência de forma sucessiva e com maior tempo para que a fratura ocorresse. As áreas resultantes no gráfico também mostram que há aumento na tenacidade do material, necessitando maior energia até a ocorrência da fratura.

Figura 42 - Superfície de fratura das amostras consolidadas a 80°C



Fonte: a autora.

Figura 43 - Superfície de fratura das amostras consolidadas a 70°C



Fonte: a autora.

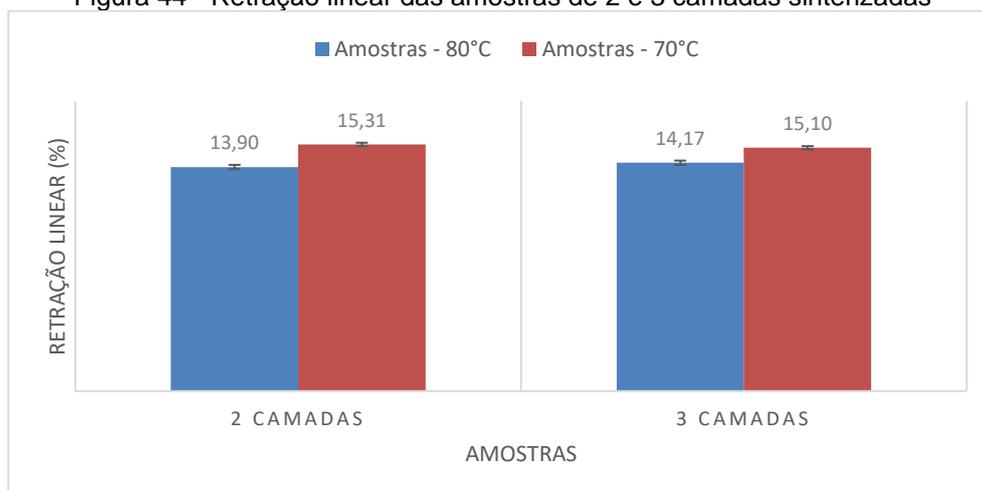
Sob compressão, a propagação da trinca no corpo cerâmico acontece de forma lenta, e a fratura é relacionada ao tamanho médio de trinca. Assim, corpos cerâmicos de maior densidade e menores tamanhos de poros possuem maior resistência a compressão (57).

## 5.4 AMOSTRAS EM CAMADAS

### 5.4.1 Retração Linear

Os valores de porcentagem de retração linear após sinterização para as amostras de 2 e 3 camadas consolidadas a 70 e a 80°C podem ser visualizados na figura 44.

Figura 44 - Retração linear das amostras de 2 e 3 camadas sinterizadas



Fonte: a autora.

Pode-se perceber um padrão contrário aos resultados obtidos para as amostras monolíticas, pois a retração das amostras consolidadas a 70°C foi maior que das amostras consolidadas a 80°C, após a sinterização. Porém, também é possível notar valores bem próximos entre as amostras de 2 e 3 camadas consolidadas na mesma temperatura.

Considerando as amostras monolíticas consolidadas a 80°C, as amostras Al35Am5 e Al25Am15 que formam as amostras de duas camadas obtiveram resultados de 17,38% e 17,20%, portanto o resultado de 13,9% de retração é menor que o esperado. As amostras monolíticas de mesma composição consolidadas a 70°C resultaram em 14,64% e 14,69% de retração, valores um pouco mais próximos do 15,31% obtido para as amostras de duas camadas.

Em relação às amostras de 3 camadas, formadas pelas composições Al35Am5 e Al25Am15, com acréscimo de uma camada intermediária de composição Al30Am10, que obteve como resultados nas amostras monolíticas 16,59% de retração linear com consolidação em 80°C e 14,77% para consolidação a 70°C, a expectativa seria de que aumentasse a retração linear a 70°C e diminuísse o valor da retração das consolidadas a 80°C, o contrário do que ocorreu.

Porém, como apenas uma camada estava exposta ao exterior e maior ação do efeito da temperatura, isso pode ter causado um efeito diferente nos valores de retração.

Para as amostras graduadas, a retração normalmente é heterogênea, porém como as camadas são de mesma composição, não houve diferença de retração entre as camadas (29).

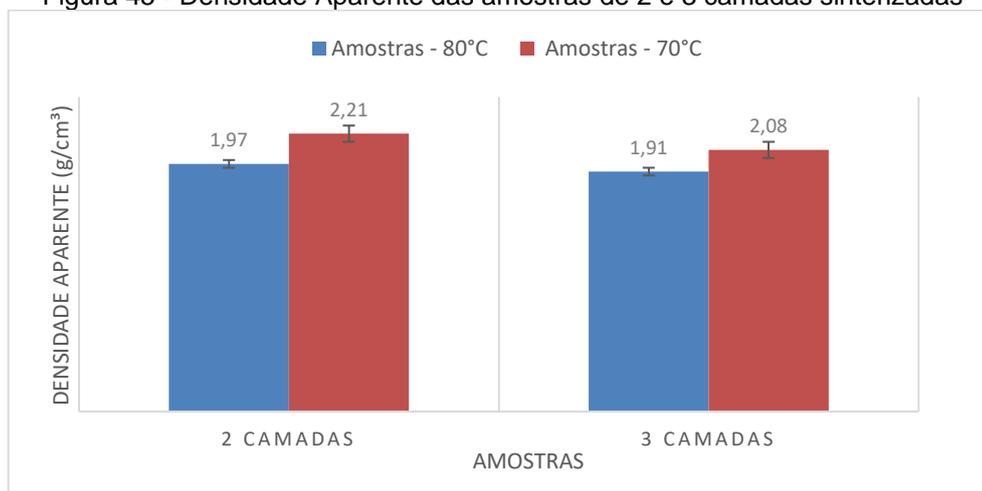
#### 5.4.2 Densidade e Porosidade

Acompanhando os valores obtidos para retração, as densidades aparente e relativa também foram maiores para as amostras consolidadas a 70°C, com muita similaridade de valores entre as amostras de 2 e 3 camadas consolidadas em mesma temperatura, como mostram as figuras 45 e 46.

Para as amostras monolíticas, a média dos valores de densidade aparente obtidos para as que formam as amostras de 2 camadas foi de 2,63 g/cm<sup>3</sup> para as consolidadas a 80°C e de 2,08 g/cm<sup>3</sup> para as consolidadas a 70°C. Portanto, o valor de 1,97 g/cm<sup>3</sup> obtido para as amostras de 2 camadas consolidadas a 80°C é menor do que previsto, e o de 2,21 g/cm<sup>3</sup> também é um pouco menor, porém mais próximo da média.

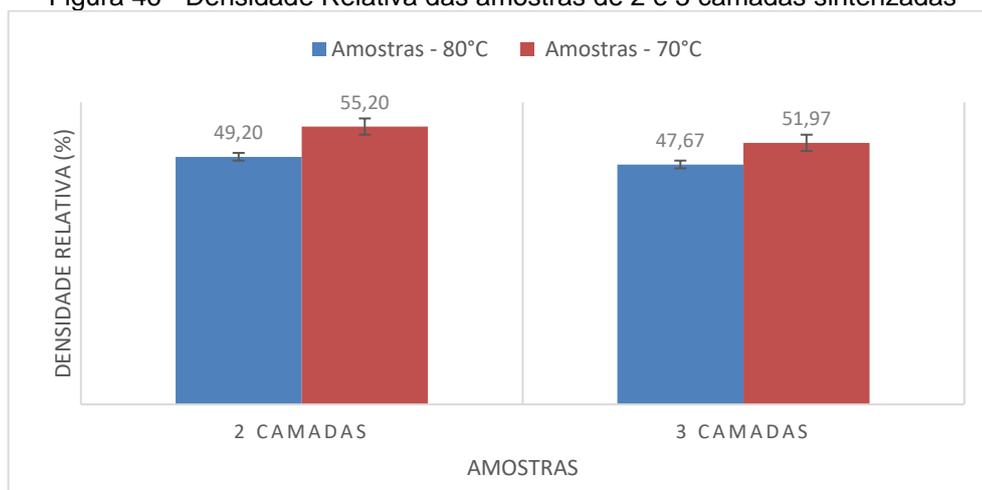
Já para as amostras de 3 camadas, a média partindo das monolíticas seria de 2,63 g/cm<sup>3</sup> para as consolidadas a 80°C e de 2,12 g/cm<sup>3</sup> para as consolidadas a 70°C, o que faz novamente o valor de 2,08 g/cm<sup>3</sup> obtido para as amostras de 3 camadas consolidadas a 70°C ser menor, porém mais próximo do que o obtido para as consolidadas a 80°C, de 1,91 g/cm<sup>3</sup>, o qual foi bem menor do que previsto.

Figura 45 - Densidade Aparente das amostras de 2 e 3 camadas sinterizadas



Fonte: a autora.

Figura 46 - Densidade Relativa das amostras de 2 e 3 camadas sinterizadas



Fonte: a autora.

A densidade relativa apresentou valores de 49,2 e 47,67% para as amostras de 2 e 3 camadas consolidadas a 80°C e de 55,2 e 51,97% para as consolidadas a 70°C.

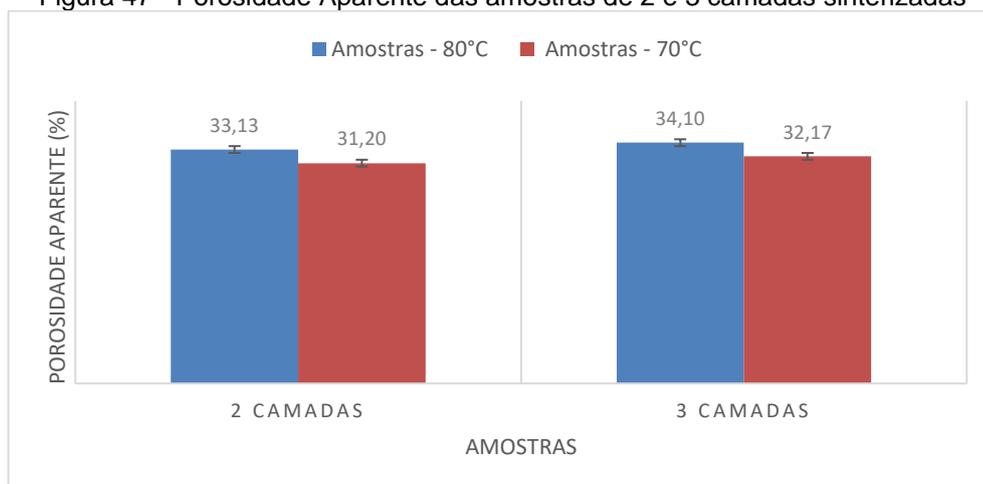
Já os valores de porosidade, como esperado, se mostraram inversamente proporcionais às medidas de densidade, como pode ser observado na figura 47 à figura 49.

Os valores em relação aos obtidos pelas amostras monolíticas resultariam pela média 23,43%, 11,02% e 34,45% para as porosidades aberta, fechada e total das amostras de 2 camadas consolidadas a 80°C e 31,59%, 16,45% e 48,04% para as consolidadas a 70°C.

Para as amostras em 3 camadas, a partir das amostras monolíticas, as médias seriam de 23,06%, 11,11% e 34,18% para as porosidades aberta, fechada e total das amostras de 2 camadas consolidadas a 80°C e 30,73%, 16,27% e 46,99% para as consolidadas a 70°C.

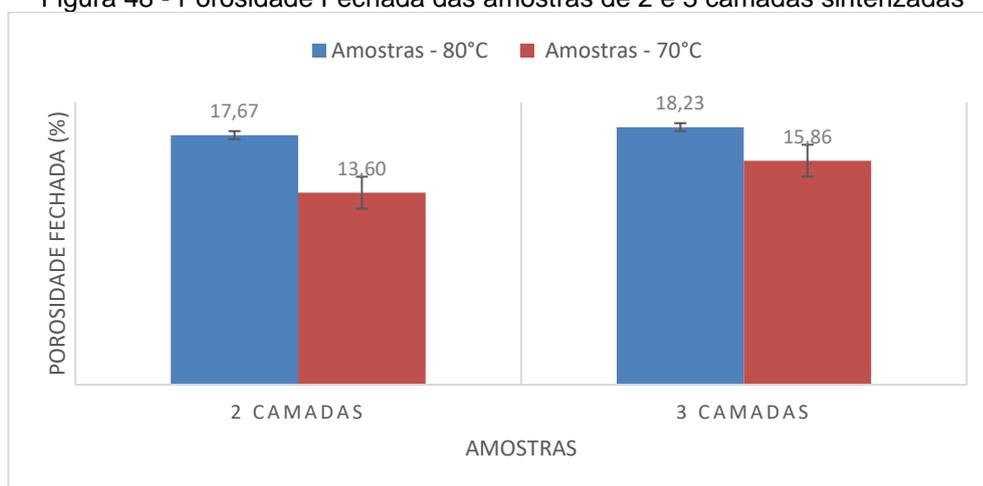
Assim, pode-se concluir que os valores obtidos foram maiores em todos os casos para as amostras produzidas em camadas em relação às amostras monolíticas que as formaram, provavelmente devido à etapa de secagem em estufa mais controlada.

Figura 47 - Porosidade Aparente das amostras de 2 e 3 camadas sinterizadas



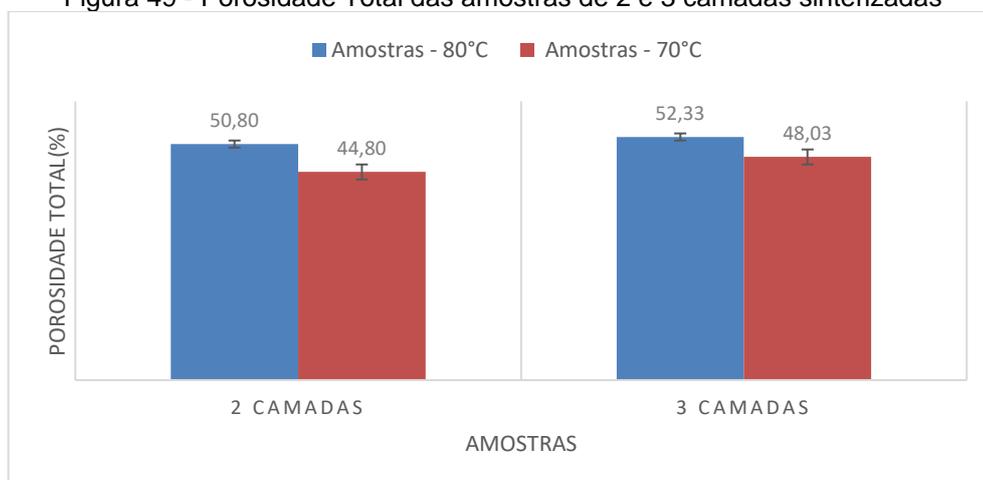
Fonte: a autora.

Figura 48 - Porosidade Fechada das amostras de 2 e 3 camadas sinterizadas



Fonte: a autora.

Figura 49 - Porosidade Total das amostras de 2 e 3 camadas sinterizadas



Fonte: a autora.

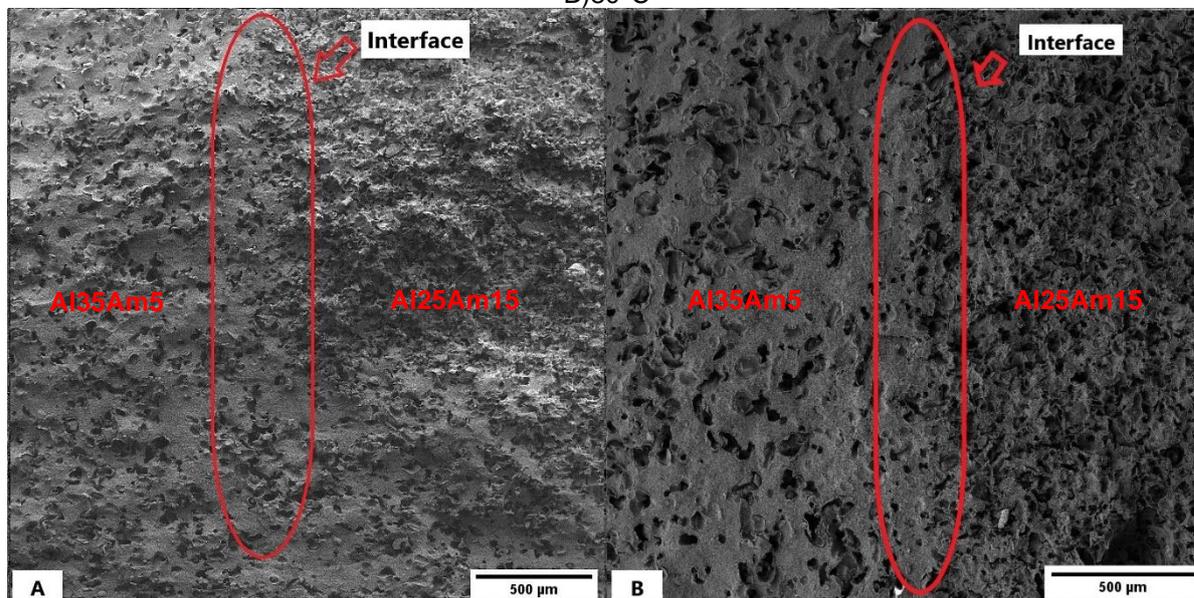
As porosidades aparente, fechada e total das amostras consolidadas a 80°C resultaram em valores maiores que aquelas consolidadas a 70°C, ao contrário das amostras monolíticas.

Os valores foram superiores para as amostras de 3 camadas, sendo de 34,10, 18,23 e 52,33% para as porosidades aparente, fechada e total das amostras consolidadas a 80°C, respectivamente. As amostras de 2 camadas resultaram em 33,13, 17,67 e 50,80% para as porosidades aparente, fechada e total das amostras consolidadas a 80°C, respectivamente. Esses valores são esperados, considerando que uma camada com maior quantidade de amido foi inserida nas amostras contendo 3 camadas em relação às de 2.

#### 5.4.3 Análise Microestrutural

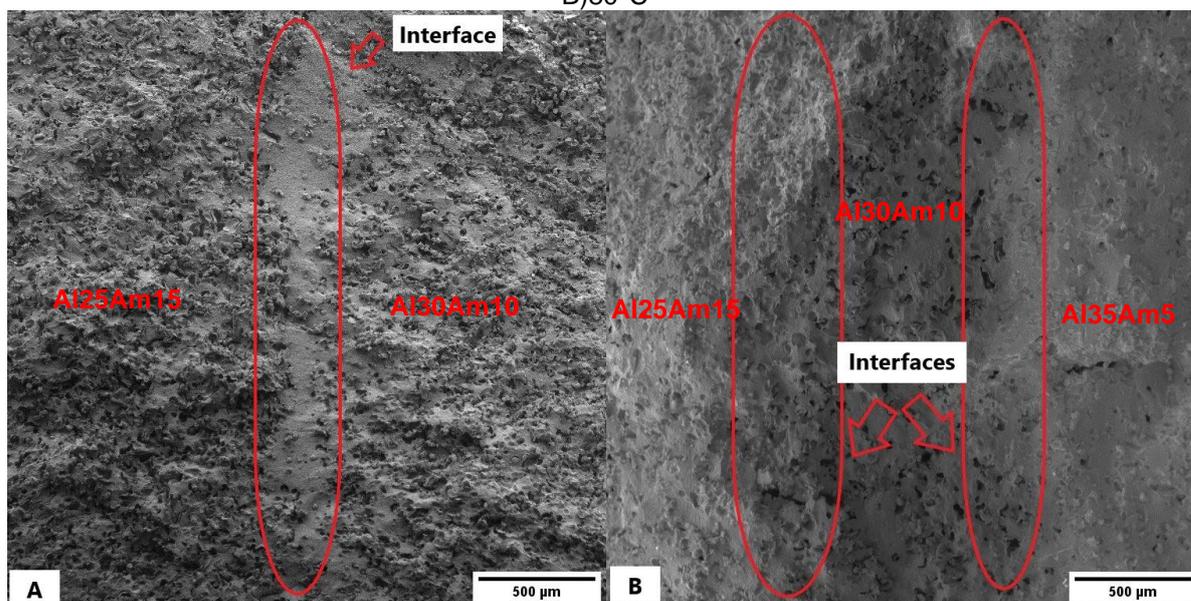
As figuras 50 e 51 apresentam as micrografias das superfícies de fratura das amostras de 2 e 3 camadas consolidadas a 70 e 80°C.

Figura 50 - Micrografia da superfície de fratura da amostra de 2 camadas consolidada a A)70°C e B)80°C



Fonte: a autora.

Figura 51 - Micrografia da superfície de fratura da amostra de 3 camadas consolidada a A)70°C e B)80°C



Fonte: a autora.

Nas figuras, é possível observar as interfaces entre camadas, com diferença de quantidade de poros. É possível observar também que as ligações entre camadas se mostraram satisfatórias, pois não há evidências de trincas ou divisões macroscópicas entre elas. Também percebe-se que não existe uma interface abrupta separando as camadas, o que aumenta a confiabilidade do sistema, como foi visto anteriormente.

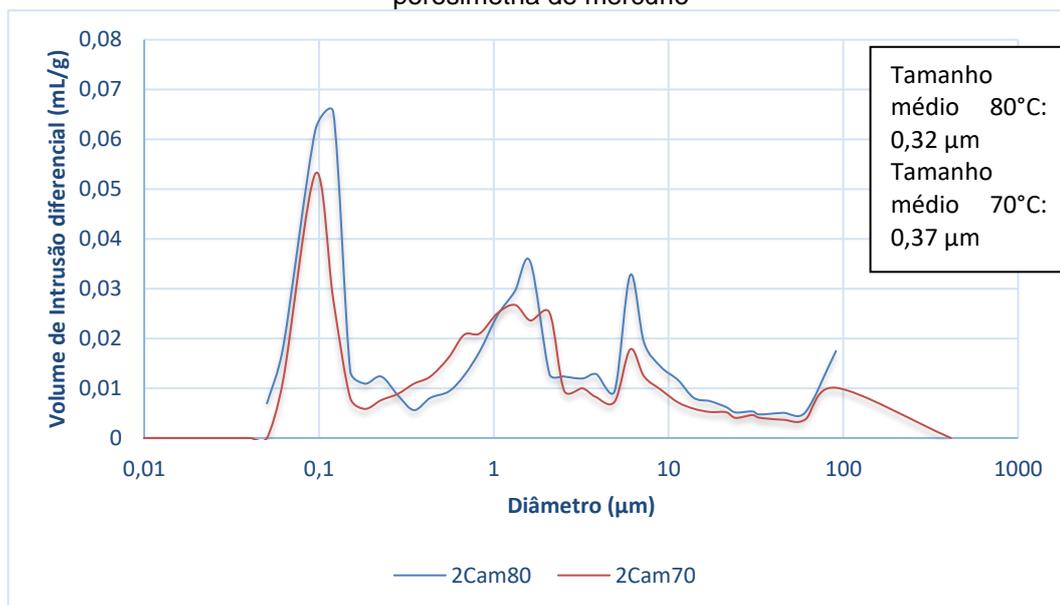
Os poros apresentam aspectos individuais semelhantes aos que foram observados para as amostras monolíticas, com formato esférico ligeiramente alongados, diferenciando entre as camadas pela quantidade e tamanho dos mesmos, gerados pelas diferentes concentrações de amido.

#### 5.4.4 Porosimetria de Mercúrio

Assim como nas amostras monolíticas, houve grande disparidade entre os tamanhos de poros observados em MEV e aqueles obtidos pela porosimetria de mercúrio, como mostra a figura 52 e a figura 53, para as amostras de 2 e 3 camadas, respectivamente.

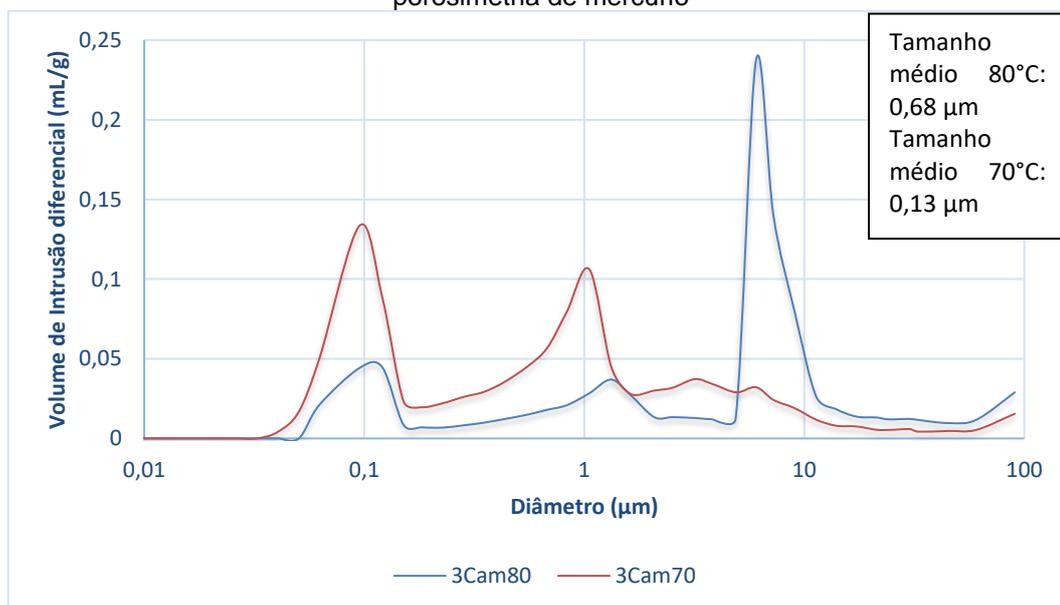
Os valores de tamanhos obtidos foram similares àqueles vistos para as amostras monolíticas.

Figura 52 - Diâmetros de interconexões entre poros das amostras de 2 camadas obtidos por porosimetria de mercúrio



Fonte: a autora.

Figura 53 - Diâmetros de interconexões entre poros das amostras de 3 camadas obtidos por porosimetria de mercúrio



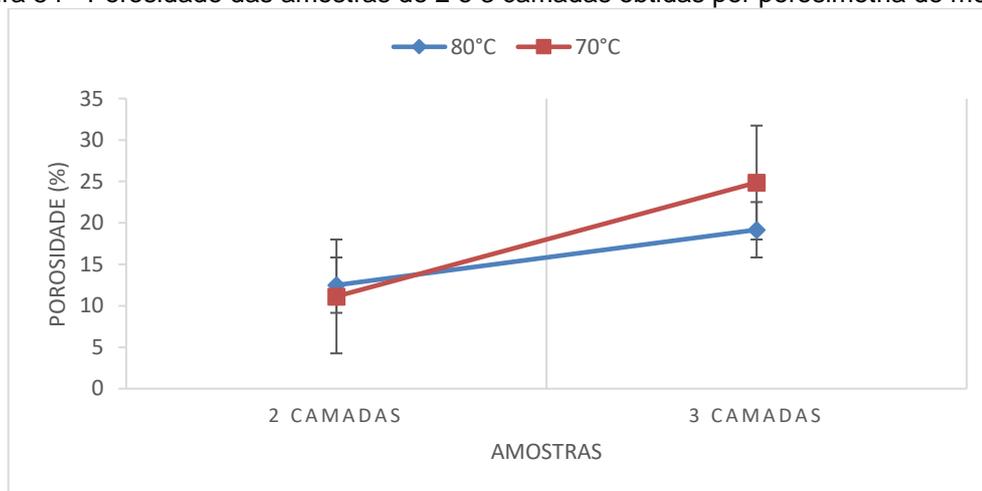
Fonte: a autora.

Os picos de tamanhos se encontram em posições aproximadas, assim como nas amostras monolíticas, porém para as amostras com camadas, há maior número de picos, indicando maior número de interconexões de diferentes tamanhos, como é de se esperar para camadas com diferentes quantidades e tamanhos de poros.

A figura 54 indica as porosidades encontradas nas amostras em camadas, sendo 12,49 e 11,13% para as amostras de 2 camadas graduadas a 80 e 70°C,

respectivamente e 19,17 e 24,87% para as amostras de 3 camadas graduadas a 80 e 70°C, respectivamente. Esses valores também se diferem daqueles resultantes do método de imersão em líquido, que correspondem a 33,13 e 31,2% para as amostras de 2 camadas graduadas a 80 e 70°C, respectivamente e 34,1 e 32,17% para as amostras de 3 camadas graduadas a 80 e 70°C. Apesar de ainda apresentarem diferenças significativas, estas são menores que aquelas encontradas nas amostras monolíticas, consequência da maior densificação das amostras.

Figura 54 - Porosidade das amostras de 2 e 3 camadas obtidas por porosimetria de mercúrio

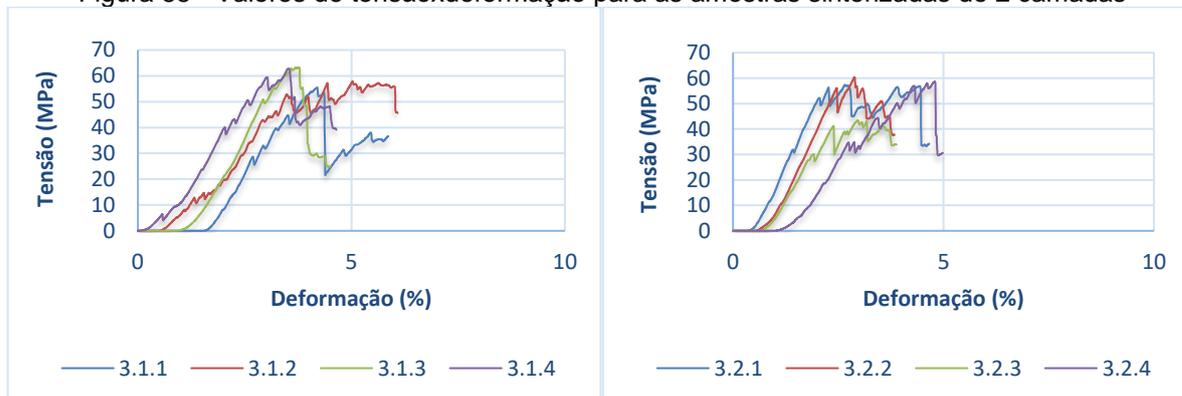


Fonte: a autora

#### 5.4.5 Resistência à Compressão

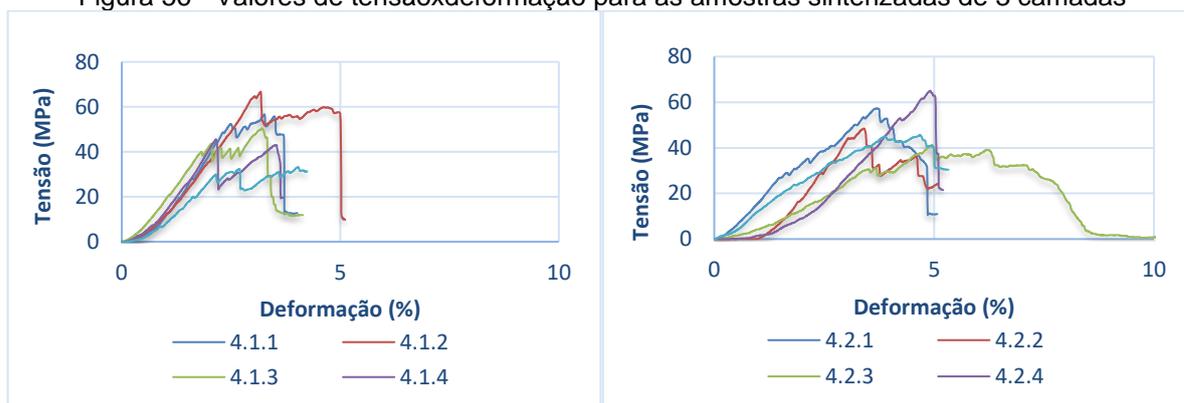
Os valores de tensão em relação à deformação obtidos pelo ensaio de compressão para as amostras de 2 e 3 camadas, consolidadas a 70 e 80°C, estão apresentados na figura 55 e na figura 56, respectivamente.

Figura 55 - Valores de tensão x deformação para as amostras sinterizadas de 2 camadas



Fonte: a autora.

Figura 56 - Valores de tensão x deformação para as amostras sinterizadas de 3 camadas



Fonte: a autora.

A tabela 5 mostra que, para as amostras de 2 camadas consolidadas a 70°C, a tensão média obtida foi de 59,9 MPa e a tensão máxima suportada foi de 63,38 MPa. As consolidadas a 80°C atingiram 54,88 MPa de tensão média e 60,3 MPa de tensão máxima, resultados compreensíveis, considerando que a porosidade das amostras consolidadas a 80°C é maior em relação às consolidadas a 70°C.

Tabela 5 - Resistência à compressão média das amostras em camadas

Temperatura de consolidação	Amostras em camadas	Resistência à compressão média (MPa)
Consolidação a 80°C	2 camadas	54,88±7,77
	3 camadas	53,39±9,07
Consolidação a 70°C	2 camadas	59,9±3,84
	3 camadas	50,5±12,52

Fonte: a autora.

Porém, para as amostras de 3 camadas, a tensão média foi superior para as consolidadas a 80°C, sendo de 53,39 MPa, enquanto a consolidada a 70°C atingiu 50,5 MPa. Porém, a tensão máxima ainda foi superior para as amostras consolidadas a 70°C, de 66,75 MPa, enquanto as de 80°C obtiveram o valor de 65 MPa.

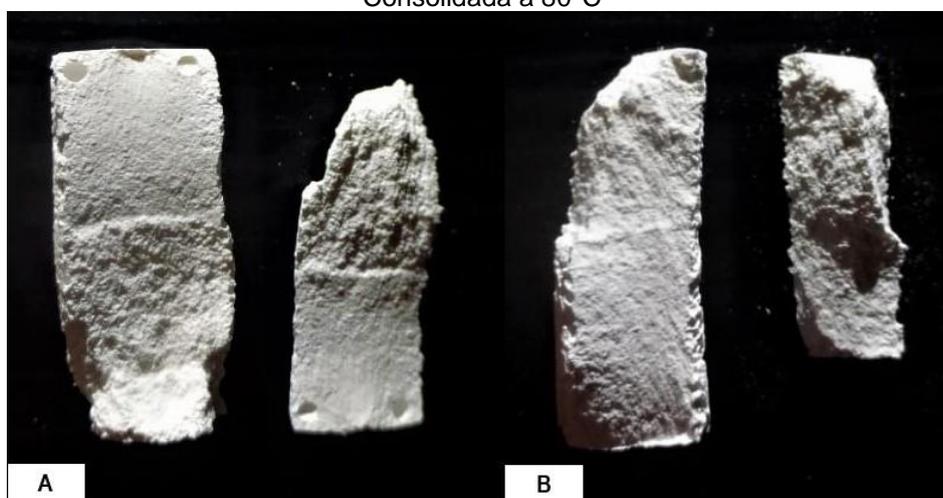
Outro fator relevante e importante de mencionar foi o tempo para a ocorrência da fratura, que se mostrou superior para as amostras em camadas em relação às monolíticas. Este é um fator importante quando se deseja postergar a fratura, ocorrendo um expressivo amassamento antes que a mesma ocorra.

Este amassamento também pode ser observado na figura 57 e na figura 58, apresentando o desgaste nas bordas das amostras.

Assim, como nas amostras monolíticas, a fratura ocorreu de forma paralela à aplicação da carga, o que também é positivo, considerando que é muito comum que as amostras em camadas exibam fratura e formação de trincas nas interfaces entre as camadas.

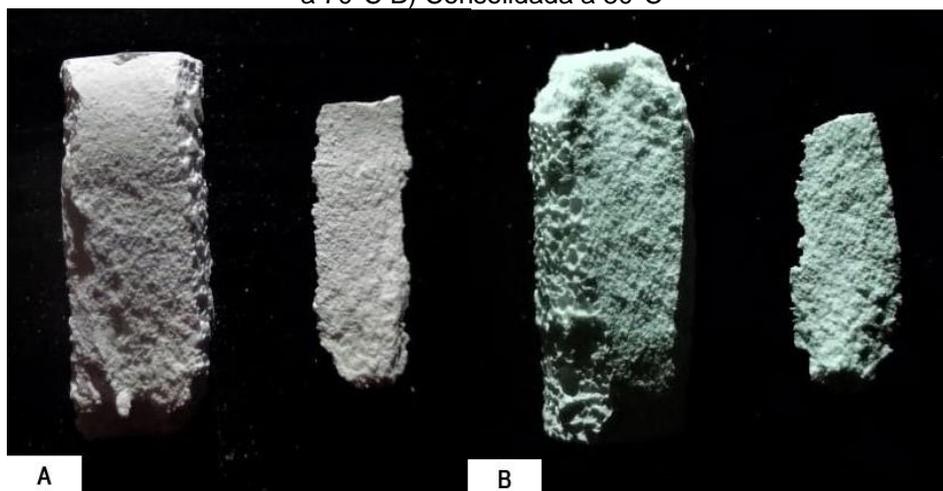
As amostras em 2 camadas exibiram divisão clara de camadas, podendo ser visualizada de forma macroscópica, enquanto as de 3 camadas resultaram em uma maior mistura e mais difícil diferenciação.

Figura 57 - Superfície de Fratura das amostras sinterizadas de 2 camadas: A) Consolidada a 70°C B) Consolidada a 80°C



Fonte: a autora.

Figura 58 - Superfície de Fratura das amostras sinterizadas de 3 camadas: A) Consolidada a 70°C B) Consolidada a 80°C



Fonte: a autora.

Para tornar os resultados mais visuais e para melhor comparação, eles foram resumidos nas tabelas 6, 7, 8 e 9.

Tabela 6 - Compilado de resultados das amostras monolíticas consolidadas a 80°C

**Amostras monolíticas - Consolidação em 80°C**

<b>Resultados</b>	<b>AI35Am5</b>	<b>AI33Am7</b>	<b>AI30Am10</b>	<b>AI28Am12</b>	<b>AI25Am15</b>
<b>Retração Linear (%)</b>	17,38	17,23	16,59	13,52	17,2
<b>Densidade Aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3,08	2,91	2,65	2,28	2,17
<b>Densidade relativa à alumina (%DT)</b>	76,94	72,64	66,36	57	54,17
<b>Porosidade aparente (%) (Arquimedes)</b>	10,89	14,06	22,32	22,78	35,97
<b>Porosidade fechada (%) (Arquimedes)</b>	12,17	13,3	11,31	20,23	9,86
<b>Porosidade Total (%) (Arquimedes)</b>	23,06	27,36	33,64	43	45,83
<b>Porosidade (%) (Porosimetria de Mercúrio)</b>	4,1	5,3	6,97	8,53	11,3
<b>Formato dos poros</b>	Esferas alongadas				
<b>Tamanho de poros (µm)</b>	19,81±5,47	25,98±7,7	28,87±7,83	35,99±4,67	44,16±7,1
<b>Resistência à compressão média (MPa)</b>	209,41±18,77	166,56±26,26	121,76±18,27	128,64±28,94	52,32±20,02
<b>Modo de Fratura</b>	Lascas paralelas				

Fonte: a autora.

Tabela 7 - Compilado de resultados das amostras monolíticas consolidadas a 70°C

<b>Amostras monolíticas- Consolidação em 70°C</b>					
<b>Resultados</b>	<b>Al35Am5</b>	<b>Al33Am7</b>	<b>Al30Am10</b>	<b>Al28Am12</b>	<b>Al25Am15</b>
<b>Retração Linear (%)</b>	14,64	14,49	14,77	15,84	14,69
<b>Densidade Aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,35	2,3	2,2	1,99	1,81
<b>Densidade relativa à alumina (%DT)</b>	58,73	57,61	55,09	49,83	45,19
<b>Porosidade aparente (%) (Arquimedes)</b>	27,26	27,38	29,01	33,02	35,91
<b>Porosidade fechada (%) (Arquimedes)</b>	14,01	15,01	15,9	20,23	18,89
<b>Porosidade Total (%) (Arquimedes)</b>	41,27	42,39	44,91	50,17	54,81
<b>Porosidade (%) (Porosimetria de Mercúrio)</b>	1,23	3,56	7,63	9,8	17,22
<b>Formato dos poros</b>	Esferas alongadas				
<b>Tamanho de poros (µm)</b>	35,73±8,63	40,00±8,56	40,48±8,27	43,91±8,09	51,10±8,96
<b>Resistência à compressão média (MPa)</b>	123,64±44,43	107,57±21,88	100,83±26,42	63,62±11,26	74,92±7,62
<b>Modo de Fratura</b>	Lascas paralelas				

Fonte: a autora.

Tabela 8 - Compilado de resultados das amostras monolíticas prensadas uniaxialmente

<b>Amostras monolíticas - Prensagem uniaxial</b>					
<b>Resultados</b>	<b>Al35Am5</b>	<b>Al33Am7</b>	<b>Al30Am10</b>	<b>Al28Am12</b>	<b>Al25Am15</b>
<b>Retração Linear (%)</b>	13,64	17,08	16,88	16,38	15,2
<b>Densidade Aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3,22	3,16	2,94	2,69	2,52
<b>Densidade relativa à alumina (%DT)</b>	80,56	79,12	73,46	67,19	63,04
<b>Porosidade aparente (%) (Arquimedes)</b>	11,81	10,39	15,84	21,95	29,42
<b>Porosidade fechada (%) (Arquimedes)</b>	7,64	10,49	10,70	10,86	7,54
<b>Porosidade Total (%) (Arquimedes)</b>	19,44	20,88	26,54	32,81	36,96
<b>Formato dos poros</b>	Esferas alongadas				

Fonte: a autora.

Tabela 9 - Compilado de resultados das amostras em camadas

Resultados	Consolidação em 80°C		Consolidação em 70°C	
	2 camadas	3 camadas	2 camadas	3 camadas
<b>Retração Linear (%)</b>	13,9	14,17	15,31	15,1
<b>Densidade Aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,97	1,91	2,21	2,08
<b>Densidade relativa à alumina (%DT)</b>	49,2	47,67	55,2	51,97
<b>Porosidade aparente (%) (Arquimedes)</b>	33,13	34,1	31,2	32,17
<b>Porosidade fechada (%) (Arquimedes)</b>	17,67	18,23	13,6	15,86
<b>Porosidade Total (%) (Arquimedes)</b>	50,8	52,33	44,8	48,03
<b>Porosidade (%) (Porosimetria de Mercúrio)</b>	12,49	19,17	11,13	24,87
<b>Formato dos poros</b>	Esferas alongadas	Esferas alongadas	Esferas alongadas	Esferas alongadas
<b>Resistência à compressão média (MPa)</b>	54,88±7,77	53,39±9,07	59,9±3,84	50,5±12,52
<b>Modo de Fratura</b>	Lascas paralelas	Lascas paralelas	Lascas paralelas	Lascas paralelas

Fonte: a autora.

## 6 CONCLUSÃO

A gelatinização do amido foi verificada através do aquecimento em suspensão aquosa, obtendo pela visualização das imagens geradas por microscopia óptica a comparação do inchaço das partículas com a absorção da água e formação do gel no decorrer do tempo. A maioria dos grânulos de amido incharam de forma significativa no decorrer do tempo na presença da água em 80°C, comprovando o que aconteceu nos corpos cerâmicos monolíticos de alumina produzidos pelo método de consolidação por amido, em que os grânulos de amido incharam, produzindo a consolidação e a formação da porosidade.

A confecção do molde impermeável de borracha de silicone possibilitou a obtenção de amostras com resistência a verde suficiente para o desmolde pela técnica de consolidação utilizando o amido.

A retração se mostrou maior para as amostras consolidadas à 80°C (13,52 a 17,38%) em relação às de 70°C (14,49 e 15,84%), o que também se relaciona com a maior densidade e empacotamento das mesmas. As amostras processadas por prensagem uniaxial utilizando o amido como fase de sacrifício apresentaram retração variada e maior que o esperado. A retração se mostrou relativamente independente da quantidade de amido, apesar da tendência ao aumento com a maior quantidade dele, devido à maior eliminação.

Em relação à porosidade, houve aumento da mesma quando diminuída a temperatura de 80 (porosidade total de 23,06% a 45,83%) para 70°C (porosidade total de 41,27% a 54,81%), evidenciando a gelatinização do amido e crescimento dos poros com menor quebra dos mesmos e possível interconectividade. As amostras por prensagem uniaxial apresentaram valores menores do que as consolidadas por amido, como esperado (19,44 a 36,96% de porosidade total), mas ainda assim esperavam-se valores menos significativos, aproximados com a quantidade de amido presente. A porosidade maior do que esperada pode ser consequência dos poros da matriz de alumina.

As imagens micrográficas das amostras monolíticas produzidas por SCC comprovaram o formato esférico levemente alongado dos poros e o aumento do tamanho dos poros com o aumento da quantidade de amido adicionado. As micrografias das amostras monolíticas obtidas por prensagem uniaxial utilizando o amido apenas como material de sacrifício comprovam que, nesse caso, os poros

permanecem do tamanho das partículas de amido, com tamanhos relativamente variados devido ao padrão irregular de algumas partículas.

A porosimetria de mercúrio gerou resultados diferentes daqueles obtidos pelo método de imersão em líquido, provavelmente se relacionando com os poros menores e canais entre poros maiores. Isto também foi observado para as amostras em camadas. A maior quantidade de amido gera aumento no número de poros e no número e grau entre partículas de amido, resultando em maior tamanhos de poros médio e maior porosidade.

A maior porosidade nas amostras consolidadas à 70°C diminuiu a resistência à compressão das mesmas. Em uma mesma temperatura, a resistência também aumentou para os menores valores de porosidade, chegando a valores próximos de 210 MPa nas amostras mais resistentes consolidadas a 80°C, o que é muito significativo, sendo maior inclusive que os resultados vistos na literatura.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram interfaces com diferenciação na quantidade de poros gerados pelas camadas, porém sem trincas e falhas. Isso gerou bons resultados de resistência à compressão para as amostras em camadas, chegando a valores próximos a 60 MPa com um maior tempo para ruptura.

## REFERÊNCIAS

- 1 KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K; UHLMANN, D. R. S. **Introduction to ceramics**. 2 ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1976.
- 2 RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2 ed. p. 1–48, Boca Raton: CRC Press, 2003.
- 3 CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials: science and engineering**. 2 ed. Nova York: Springer, 2013.
- 4 TIANLI, Z. H. U.; YOUFA, W. Alumina ceramics fabricated by in-situ consolidation of pre-gelling starch. **Journal of Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed.** China, v. 33, n. 3, p. 758–766, jun. 2018.
- 5 BAKKEN, A. et. al. Biaxial strength and slow crack growth in porous alumina with silica sintering aid. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 38, n. 2, p. 665–670, 2018.
- 6 ZIVCOVÁ, Z.; GREGOROVÁ, E.; PABST, W. Low- and high-temperature processes and mechanisms in the preparation of porous ceramics via starch consolidation casting. **Starch/Staerke**, v. 62, n. 1, p. 3–10, 2010.
- 7 SHEVCHENKO, A. V. et al. Functional graded materials based on ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Production methods. **Powder Metall. Met. Ceram.**, v. 42, n. 3–4, p. 145–153, 2003.
- 8 SOUZA, D. F. et al. Processing and structural evaluation of ceramic materials prepared by freeze-casting method. **Cerâmica**, v. 62, p. 351–357, 2016.
- 9 SOLA, A.; BELLUCCI, D.; CANNILLO, V. Functionally graded materials for orthopedic applications – an update on design and manufacturing. **Biotechnol. Adv.**, v. 34, n. 5, p. 504–531, 2016.
- 10 ERDOGAN, F. **Fracture mechanics of functionally graded materials**. v. 5, n. 7, p. 753–770, 1995.
- 11 GUO, L.; WANG, Z.; NODA, N. A fracture mechanics model for a crack problem of functionally graded materials with stochastic mechanical properties. **Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.**, v. 468, n. 2146, p. 2939–2961, 2012.
- 12 LORENTE-AYZA, M. M. et al. Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes. **J. Eur. Ceram. Soc.**, p. 2333-2342, 2015.
- 13 GREGOROVÁ, E.; ŽIVCOVÁ, Z.; PABST, W. Porosity and pore space characteristics of starch-processed porous ceramics. **J. Mater. Sci.**, v. 41, n. 18, p. 6119–6122, 2006.
- 14 CHEN, Z. et al. Preparation of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics by starch consolidation casting method. **Int. J. Appl. Ceram. Technol.** China, v. 15, n. 6, p. 1550–1558,

- 2018.
- 15 RICHERSON, D. W. **Modern ceramic engineering**. 2 ed. Nova York: Marcel Dekker, 1992.
  - 16 MORADI, A. et al. Archimedes revisited: Computer assisted micro-volumetric modification of the liquid displacement method for porosity measurement of highly porous light materials. **Anal. Methods**, v. 6, n. 12, p. 4396–4401, 2014.
  - 17 DELE-AFOLABI, T. T. Research trend in the development of macroporous ceramic components by pore forming additives from natural organic matters: A short review. **Ceram. Int.**, v. 43, n. 2, p. 1633–1649, 2017.
  - 18 LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J. M. F. Processing of porous ceramics by ‘starch consolidation. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 18, n. 2, p. 131–140, 1998.
  - 19 GALASSI, C. Processing of porous ceramics: Piezoelectric materials. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 26, n. 14, p. 2951–2958, 2006.
  - 20 BEVER, M.B.; DUWEZ, P.E. Gradients in composite materials. **Mater. Sci. Eng.**, v. 10, p. 1–8, 1972.
  - 21 SHEN, M.; BEVER, M.B. Gradients in polymeric materials. **J. Mater. Sci.**, v. 7, p. 741–746, 1972.
  - 22 MATĚJÍČEK, J. et al. Alternative methods for determination of composition and porosity in abradable materials. **Mater. Charact.**, v. 57, n. 1, p. 17–29, 2006.
  - 23 MOHANTA, K. et al. Low cost porous alumina with tailored microstructure and thermal conductivity prepared using rice husk and sucrose. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 97, n. 6, p. 1708–1719, 2014.
  - 24 HASSANIN, H.; JIANG, K. Net shape manufacturing of ceramic micro parts with tailored graded layers. **J. Micromechanics Microengineering**. v. 24, n. 1, 2014.
  - 25 ROUSSEAU, C. E. et al. Experimental fracture mechanics of functionally graded materials: an overview of optical investigations. **Exp. Mech.**, v. 50, n. 7, p. 845–865, 2010.
  - 26 EDWIN, A.; ANAND, V.; PRASANNA, K. Sustainable development through functionally graded materials : an overview. **Rasayan J. Chem.** v. 10, n. 1, p. 149–152, 2017.
  - 27 XU, C.; TODD, R. I. Functionally graded ceramics by a new in situ processing route: Residual stress and wear resistance. **J. Eur. Ceram. Soc.** v. 35, n. 9, p. 2693–2698, 2015.
  - 28 GUPTA, A.; TALHA, M. Recent development in modeling and analysis of functionally graded materials and structures. **Prog. Aerosp. Sci.**, v. 79, p. 1–14, 2015.

- 29 KIEBACK, B.; NEUBRAND, A.; RIEDEL, H. Processing techniques for functionally graded materials. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 362, n. 1–2, p. 81–105, 2003.
- 30 HAMMEL, E. C.; IGHODARO, O. L. R.; OKOLI, O. I. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. **Ceram. Int.**, v. 40, n. 10, p. 15351–15370, 2014.
- 31 JIN, Z. H.; BATRA, R. C. Some basic fracture mechanics concepts in functionally graded materials. **J. Mech. Phys. Solids**. v. 44, n. 8, p. 1221–1235, 1996.
- 32 STUART, A. R. et al. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, 2006.
- 33 HEDAYAT, N.; DU, Y.; ILKHANI, H. Review on fabrication techniques for porous electrodes of solid oxide fuel cells by sacrificial template methods. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v. 77, p. 1221–1239, 2017.
- 34 PRABHAKARAN, K. et al. Preparation of macroporous alumina ceramics using wheat particles as gelling and pore forming agent. **Ceram. Int.**, v. 33, n. 1, p. 77–81, 2007.
- 35 LYCKFELDT, O.; BRANDT, J.; LESCA, S. Protein forming - a novel shaping technique for ceramics. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, n. 14–15, p. 2551–2559, 2000.
- 36 BHATTACHARJEE, S.; BESRA, L.; SINGH, B. P. Effect of additives on the microstructure of porous alumina. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 27, n. 1, p. 47–52, 2007.
- 37 MARIANA, C. et al. Green production of cellular ceramics by emulsification of sun flower oil followed by gelcasting and starch consolidation. **Journal of Cleaner Production.**, v. 282, 2021.
- 38 AHMAD, R. et al. Porosity features and gas permeability analysis of bi-modal porous alumina and mullite for filtration applications. **Ceram. Int.**, v. 42, n. 16, p. 18711–18717, 2016.
- 39 LORENTE-AYZA, M. M. et al. On the underestimated effect of the starch ash on the characteristics of low cost ceramic membranes. **Ceram. Int.**, v. 42, n. 16, p. 18944–18954, 2016.
- 40 KHATTAB, R. M.; WAHSH, M. M. S.; KHALIL, N. M. Preparation and characterization of porous alumina ceramics through starch consolidation casting technique. **Ceram. Int.**, v. 38, n. 6, p. 4723–4728, 2012.
- 41 GREGOROVÁ, E.; PABST, W. Process control and optimized preparation of porous alumina ceramics by starch consolidation casting. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 31, n. 12, p. 2073–2081, 2011.

- 42 MASTALSKA-POPLAWSKA, J. Role of starch in the ceramic powder synthesis: a review. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 96, p. 511–520, 2020.
- 43 ZÓIA, D. F. **Panorama despretensioso sobre Amidos - linhas gerais**, 2012. Disponível em: <http://www.hidrocoloides.com.br/2012/04/panorama-despretensioso-sobre-amidos.html?m=1>. Acesso em: 15 dez. 2019.
- 44 UHLÍŘOVÁ, T. et al. Preparation of cellular alumina ceramics via biological foaming with yeast and its microstructural characterization via stereological relations. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 35, n. 1, p. 187–196, 2015.
- 45 LOBO, A. R.; SILVA, G. M. D. L. Resistant starch and its physicochemical properties. **Rev. Nutr.**, v. 16, n. 2, p. 219–226, 2003.
- 46 LIU, R.; XU, T.; WANG, C. A review of fabrication strategies and applications of porous ceramics prepared by freeze-casting method. **Ceram. Int.**, v. 42, n. 2, p. 2907–2925, 2016.
- 47 ALMEIDA, F. A. et al. Influence of cassava starch content and sintering temperature on the alumina consolidation technique. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 29, n. 9, p. 1587–1594, 2009.
- 48 LIU, J. et al. Enhanced mechanical properties and decreased thermal conductivity of porous alumina ceramics by optimizing pore structure. **Ceram. Int.**, v. 44, n. 11, p. 13240–13246, 2018.
- 49 NIE, Z., LIN, Y. Fabrication of porous alumina ceramics with corn starch in an easy and low-cost way. **Ceram. - Silikaty**, v. 50, n. 4, p. 348–352, 2015.
- 50 GREGOROVÁ, E.; PABST, W. Porosity and pore size control in starch consolidation casting of oxide ceramics-Achievements and problems. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 27, n. 2–3, p. 669–672, 2007.
- 51 PAGANO, E. **Obtenção de cerâmicas de alumina com gradiente funcional de porosidade a partir de diferentes técnicas**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2017.
- 52 DELE-AFOLABI, T. et al. Effect of agro-waste pore formers on the microstructure, hardness, and tensile properties of porous alumina ceramics. **Int. J. Appl. Ceram. Technol.**, v. 15, n. 4, p. 1060–1071, 2018.
- 53 LI, S.; WANG, C. A.; ZHOU, J. Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics. **Ceram. Int.**, v. 39, n. 8, p. 8833–8839, 2013.
- 54 JU, C. et al. Modified-starch consolidation of alumina ceramics. **J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.**, v. 23, n. 4, p. 558–561, 2008.

- 55 SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, n. 9, p. 671–675, 2012. Disponível em: <https://imagej.net/software/imagej/>. Acesso em: 25 jan. 2020.
- 56 HORVATH, E. Thermal analysis of starch for realizing embedded channel in low temperature co-fired ceramic. **J Therma Anal Calorim.**, v.114, p. 277–284, 2013.
- 57 ZHANG, M. et al. High-strength macro-porous alumina ceramics with regularly arranged pores produced by gel-casting and sacrificial template methods. **J. Mater. Sci.**, v. 54, n. 14, p. 10119–10129, 2019.