

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

GUSTAVO ANTONIÁCOMI DE CARVALHO

PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS COM POROSIDADE GRADUADA
UTILIZANDO AS TÉCNICAS DE *FREEZE CASTING* E COLAGEM DE BARBOTINA

PONTA GROSSA

2018

GUSTAVO ANTONIÁCOMI DE CARVALHO

PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS COM POROSIDADE GRADUADA
UTILIZANDO AS TÉCNICAS DE *FREEZE CASTING* E COLAGEM DE BARBOTINA

Dissertação apresentada para obtenção de título
de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais
na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Professora Dra. Adriana Scoton
Antonio Chinelatto

PONTA GROSSA

2018

C331 Carvalho, Gustavo Antoniácomi de
Processamento de cerâmicas com porosidade graduada utilizando as técnicas de *Freeze Casting* e Colagem de Barbotina/ Gustavo Antoniácomi de Carvalho. Ponta Grossa, 2018.
100 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais – Área de concentração – Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto

1. Gradiente funcional. 2. Colagem de Barbotina. 3. *Freeze Casting*. 4. Alumina. Porosidade graduada. I. Chinelatto, Adriana Scoton Antonio. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa - Mestrado em Engenharia de Materiais. IV. T.

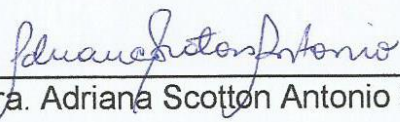
CDD : 620.14

GUSTAVO ANTONIÁCOMI DE CARVALHO

PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS COM POROSIDADE GRADUADA
UTILIZANDO AS TÉCNICAS DE *FREEZE CASTING* E COLAGEM DE
BARBOTINA

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e
Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, área de
concentração: Processamento e caracterização de materiais

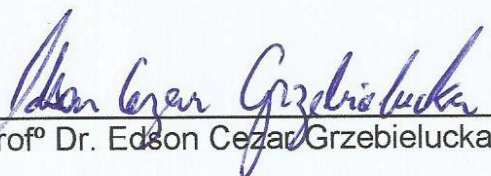
Ponta Grossa, 30 de Janeiro de 2018.



Profª Dra. Adriana Scotton Antonio Chinelatto

Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais

Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG



Profº Dr. Edson Cezar Grzebielucka

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG



Profº Dr. José Alberto Cerri

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Agradecimentos

À minha família, principalmente meu pai e minha mãe, pelo apoio incondicional durante toda a pesquisa, que passaram pelos meus momentos bons e ruins durante todos estes anos.

Aos meus amigos, que também me apoiaram e foram grandes conselheiros nos momentos fáceis e difíceis dessa caminhada.

À Prof. Adriana pela orientação no trabalho, confiança, companheirismo e ajuda nos momentos em que precisei durante o desenvolvimento do trabalho.

À CAPES, por permitir financeiramente que a pesquisa se concluísse.

Aos técnicos e companheiros de laboratório que foram muito importantes nos dias de trabalho, que ajudaram das mais diversas maneiras, com companheirismo, com ideias e com soluções.

Resumo

Cerâmicas porosas vêm ganhando visibilidade devido a algumas aplicações tecnológicas interessantes, tais como a utilização em eletrólitos sólidos, ânodos de células a combustível, filtros cerâmicos e reposição óssea e dental. Dentre elas, há especial atenção ao estudo de materiais porosos com porosidade graduada, nos quais a quantidade de poros e a morfologia dos mesmos se alteram pelo volume do material. Nesse trabalho foi realizado o processamento e caracterização de materiais cerâmicos de alumina com porosidade graduada a partir das técnicas de *freeze casting* e colagem de barbotina, utilizando hidróxido de alumínio e amido de arroz como fases de sacrifício. Após a conformação das amostras por esses métodos, a porosidade foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura, pelas medidas de porosidade aparente feita pelo Princípio de Arquimedes e pela distribuição de tamanho de poros feita pela técnica de porosimetria de mercúrio. Foi avaliada também a resistência mecânica das amostras a partir de ensaio de compressão. Foi confirmada a relação entre as amostras processados isoladamente e suas respectivas camadas nas amostras graduadas. Foi observada também uma boa interação interfacial entre cada uma das camadas das amostras graduadas. A porosidade das amostras com porosidade graduada se manteve próxima do esperado, o valor esperado foi determinado a partir da média das amostras processadas isoladamente em relação às camadas do material com porosidade graduada. O ensaio mecânico demonstrou que não houve influência das interfaces dos materiais graduados na sua resistência à compressão.

Palavras chave: Gradiente Funcional, Porosidade Graduada, Colagem de Barbotina, *Freeze Casting*, Alumina, Amido de Arroz, Hidróxido de Alumínio.

Abstract

Porous ceramics have been gaining visibility due to some interesting technological applications, such as its use as solid electrolytes, fuel cell anodes, ceramic filters and bone and dental reposition. Among them, there is special care in studying graded porosity materials, where the quantity of pores and pore morphology changes through the material volume. In this work the processing and characterization of alumina ceramic materials with functionally graded porosity by *freeze casting* and slip casting techniques using aluminum hydroxide and rice starch as sacrificial template was performed. After conformation, the porosity was characterized through electron scanning microscopy, apparent porosity through Archimedes method and median pore size through mercury porosimetry. The mechanical resistance was also obtained by compression testing. The analysis allowed to confirm the relation between each of the isolated samples' microstructure and its respective layer in each of the graded materials, also, the graded materials shown good interfacial interaction between each of the layers. The porosity in graded materials kept close to the expected value, which was determined by the medium value of the porosities of the isolated samples respective to the graded material. Mechanical testing shown that there was no influence of the graded material interfaces in its compressive strength.

Keywords: Functionally Graded Materials, Graded Porosity, Slip Casting, *Freeze Casting*, Alumina, Rice Starch, Aluminum Hydroxide.

Lista de Figuras

FIGURA 1	—	Material macroporoso obtido.....	18
FIGURA 2	—	Demonstração esquemática das técnicas de obtenção de cerâmicas porosas. a. Técnica de Réplica; b. Técnica de Espumação; c. Técnica de Fase de Sacrifício.....	20
FIGURA 3	—	Produtos cerâmicos produzidos a partir de alumina.....	21
FIGURA 4	—	Sequência de transformação do hidróxido de alumínio demonstrando as aluminas de transição e as estruturas estáveis.	22
FIGURA 5	—	Etapas <i>do freeze casting</i> em um diagrama unário para um solvente genérico.	25
FIGURA 6	—	Representação esquemática de um sistema utilizado para processamento <i>freeze casting</i>	27
FIGURA 7	—	Célula de óxido sólido com a base porosa fabricada por <i>freeze tape casting</i>	29
FIGURA 8	—	Micrografias em MEV de materiais graduados, com camadas com a camada 1 representando um material com 100% de Zircônia e a 7 um material 85% Alumina e 15% Zircônia.	31
FIGURA 9	—	Amostras com a) 0,0 vol.% b) 22,5 vol.% c) 45,0 vol.% e d) 67,5 vol.% de hidróxido de alumínio.	32
FIGURA 10	—	Representação esquemática de a) morfologia comum de poros b) estrutura de poro comum a materiais contendo partículas de hidróxido de alumínio c) estrutura comum de poros d) estrutura comum de poros para materiais puramente compostos de alumina.....	33
FIGURA 11	—	MEV da superfície de fratura de materiais porosos preparados com: a) alumina sinterizada a 1100°C (41,14% poroso) e b) 60% de hidróxido de alumínio e 40% sinterizado a 1200°C (43,07% poroso).....	33
FIGURA 12	—	Sistema para processamento de amostras por <i>freezecasting</i>	39

FIGURA 13	—	Ciclo de sinterização para as amostras processadas por <i>freezecastig</i>	41
FIGURA 14	—	Moldes para processamento de amostras por colagem de barbotina.	41
FIGURA 15	—	Fluxograma de processo para o processo de <i>freezecastig</i>	45
FIGURA 16	—	Fluxograma de processo para o processo de colagem de barbotina	45
FIGURA 17	—	Distribuição de tamanho de partículas da Alumina.	47
FIGURA 18	—	Micrografias do amido de arroz a) com menor magnificação e b) com maior magnificação.	47
FIGURA 19	—	ATD/TG para o hidróxido de alumínio.	48
FIGURA 20	—	ATD/TG para o amido de arroz.	49
FIGURA 21	—	Curvas de defloculação para as suspensões com 30% de fase sólida de Alumina.	50
FIGURA 22	—	Curvas de defloculação para as suspensões com amido de arroz.	50
FIGURA 23	—	Distribuição de tamanho de poro das amostras AL100 de alumina sem fase de sacrifício conformadas por colagem de barbotina.	56
FIGURA 24	—	Distribuição de tamanho de poro das amostras fabricadas por <i>freeze-casting</i> AL20 (A), AL25 (B), AL30 (C), AL35 (D) e AL40 (E).	58
FIGURA 25	—	Distribuição de tamanho de poro das amostras com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício AH2575 (A), AH5050 (B), AH7525 (C) e GRADAH (D).	59
FIGURA 26	—	Distribuição de tamanho de poro das amostras com amido de arroz como fase de sacrifício AA8020 (A), AA8515 (B), AA9010 (C), AA9505 (D) e GRADAA (E).	60
FIGURA 27	—	Imagens de MEV da amostra AL100 com diferentes magnificações.	62
FIGURA 28	—	Imagens de MEV da amostra AH2575 com diferentes magnificações.	63

FIGURA 29	—	Imagens de MEV da amostra AH5050 com diferentes magnificações.	63
FIGURA 30	—	Imagens de MEV da amostra AH7525 com diferentes magnificações.	64
FIGURA 31	—	Imagens de MEV da amostra (A) AH2575 (B) AH5050 (C) AH7525, onde as setas azuis representam os grãos pequenos e as alaranjadas os grãos grandes.	65
FIGURA 32	—	Imagens de MEV da amostra AA9505 com diferentes magnificações.	66
FIGURA 33	—	Imagens de MEV da amostra AA9010 com diferentes magnificações.	66
FIGURA 34	—	Imagens de MEV da amostra AA8515 com diferentes magnificações.	67
FIGURA 35	—	Imagens de MEV da amostra AA8020 com diferentes magnificações.	67
FIGURA 36	—	Imagens de MEV das amostras (A) AA9505 (B) AA9010 (C) AA8515 (D) AA8020.	69
FIGURA 37	—	Imagens de MEV da amostra AL20 com diferentes magnificações.	70
FIGURA 38	—	Imagens de MEV da amostra AL25 com diferentes magnificações.	70
FIGURA 39	—	Imagens de MEV da amostra AL30 com diferentes magnificações.	71
FIGURA 40	—	Imagens de MEV da amostra AL35 com diferentes magnificações.	71
FIGURA 41	—	Imagens de MEV da amostra AL40 com diferentes magnificações.	72
FIGURA 42	—	Imagens de MEV das amostras (A) AL20 (B) AL25 (C) AL30 (D) AL35 (E) AL40.	72
FIGURA 43	—	Imagens de MEV da amostra de alumina graduada utilizando hidróxido de alumínio como fase de sacrifício, com diferentes magnificações, onde as camadas 1, 2, 3 e 4 correspondem às amostras AL100, AH7525,	

		AH5050 e AH2575, respectivamente, com as linhas amarelas demonstrando as interfaces entre as camadas.....	73
FIGURA 44	—	Imagens de MEV das camadas isoladas de (A) AH2575 (B) AH5050 (C) AH7525 (D) AL100	74
FIGURA 45	—	Transição entre as camadas AL100 e AH7525 com diferentes magnificações com as linhas amarelas demonstrando as interfaces entre as camadas.....	75
FIGURA 46	—	Transição entre as camadas AL7525 e AH5050 com diferentes magnificações com as linhas amarelas demonstrando as interfaces entre as camadas.....	75
FIGURA 47	—	Transição entre as camadas AL5050 e AH2575 com diferentes magnificações com as linhas amarelas demonstrando as interfaces entre as camadas.....	75
FIGURA 48	—	Imagens de MEV da amostra de alumina graduada utilizando amido de arroz como fase de sacrifício, com as setas azuis indicando os poros grandes presentes na camada 2, o retângulo vermelho indicando o lascamento da amostra e as linhas amarelas as interfaces entre as camadas.	76
FIGURA 49	—	Imagens de MEV da camada AL100 com diferentes magnificações.	77
FIGURA 50	—	Imagens de MEV da camada AA9505 com diferentes magnificações.	77
FIGURA 51	—	Imagens de MEV da camada AA9010 com diferentes magnificações.	78
FIGURA 52	—	Imagem de MEV da camada AA8515.	78
FIGURA 53	—	Imagens de MEV da camada AA 8020 com diferentes magnificações.	78
FIGURA 54	—	Interface entre as camadas AL100 e AA9505 com diferentes magnificações com as linhas amarelas demonstrando as interfaces entre as camadas.....	80

FIGURA 55	—	Interface entre as camadas AA9505 e AA9010 com diferentes magnificações com as linhas amarelas demonstrando as interfaces entre as camadas.....	80
FIGURA 56	—	Interface entre as camadas AA9010 e AA8515 com a linha amarelas demonstrando as interfaces entre as camadas.....	80
FIGURA 57	—	Interface entre as camadas AA8515 e AA8020 com a linhas amarela demonstrando as interfaces entre as camadas.....	81
FIGURA 58	—	Imagens de MEV da camada AL20 com diferentes magnificações.	82
FIGURA 59	—	Imagens de MEV da camada AL25 com diferentes magnificações.	82
FIGURA 60	—	Imagens de MEV da camada AL30 com diferentes magnificações.	83
FIGURA 61	—	Imagens de MEV da camada AL35 com diferentes magnificações.	83
FIGURA 62	—	Imagens de MEV da camada AL40 com diferentes magnificações.	84
FIGURA 63	—	Imagens de MEV das interfaces (A) AL25 e AL30 (B) AL30 e AL35 (C) AL35 e AL40 com as linhas amarelas demonstrando as interfaces entre as camadas.....	85
FIGURA 64	—	Gráficos de tensão versus deformação das amostras AL100 de alumina sem fase de sacrifício conformadas por colagem de barbotina.....	87
FIGURA 65	—	Gráficos de tensão versus deformação das amostras fabricadas por <i>freezecasting</i> AL20 (A), AL25 (B), AL30 (C), AL35 (D), AL40 (E) e GRADAL (F).....	88
FIGURA 66.	—	Gráficos de tensão versus deformação das amostras com amido de arroz como fase de sacrifício AA8020 (A), AA8515 (B), AA9010 (C), AA9505 (D) e GRADAA (E).	89

FIGURA 67.	—	Gráficos de tensão versus deformação das amostras com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício AH2575 (A), AH5050 (B), AH7525 (C) e GRADAH (D).....	90
FIGURA 68	—	Superfícies de fratura das amostras com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício.	92
FIGURA 69	—	Superfícies de fratura das amostras com amido de arroz como fase de sacrifício.....	92
FIGURA 70	—	Superfície de fratura das amostras conformadas por <i>freeze-casting</i>	92

Lista de Tabelas

TABELA 1	—	Suspensões utilizadas para o processamento das amostras por <i>freeze casting</i>36
TABELA 2	—	Suspensões utilizadas para processamento das amostras por colagem de barbotina com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício.37
TABELA 3	—	Suspensões utilizadas para processamento das amostras por colagem de barbotina utilizando amido de arroz como fase de sacrifício.....38
TABELA 4	—	Porosidade aparente das amostras de alumina fabricadas por <i>freeze casting</i> e da amostra de alumina produzida por colagem de barbotina.51
TABELA 5	—	Porosidade aparente das amostras utilizando hidróxido de alumínio como fase de sacrifício.51
TABELA 6	—	Porosidade aparente das amostras utilizando amido de arroz como fase de sacrifício.....52
TABELA 7	—	Tamanho médio de poro das amostras fabricadas por <i>freeze casting</i> e da amostra isolada de alumina fabricada por colagem e barbotina.55
TABELA 8	—	Tamanho médio de poro das amostras de alumina utilizando hidróxido de alumínio como fase de sacrifício.....55
TABELA 9	—	Tamanho médio de poro das amostras de alumina utilizando amido de arroz como fase de sacrifício.....55
TABELA 10	—	Resistência mecânica das amostras produzidas por <i>freeze casting</i> e da amostra isolada de alumina fabricada por colagem e barbotina.86
TABELA 11	—	Resistência mecânica das amostras de alumina com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício.86
TABELA 12	—	Resistência mecânica das amostras de alumina com amido de arroz como fase de sacrifício.87

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	OBJETIVOS	16
3.	REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1.	CERAMICAS POROSAS	17
3.2.	ALUMINA	20
3.3.	TRIHIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO	21
3.4.	SUSPENSÕES CERÂMICAS	23
3.5.	PROCESSO <i>FREEZE CASTING</i>	24
3.5.1.	Etapas de processo	24
3.6.	MATERIAIS COM GRADIENTE FUNCIONAL	28
3.7.	COLAGEM DE BARBOTINA	29
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
4.1.	MATÉRIAS PRIMAS	34
4.2.	PREPARAÇÃO DE SUSPENSÕES CERÂMICAS	34
4.2.1.	Suspensões de Alumina para <i>Freeze Casting</i>	35
4.2.2.	Suspensões com Hidróxido de Alumínio para Colagem de Barbotina	36
4.2.3.	Suspensões com Amido de Arroz para Colagem de Barbotina	37
4.3.	PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS	39
4.3.1.	Processamento das amostras por <i>freeze casting</i>	39
4.3.2.	Processamento das Amostras por Colagem de Barbotina	41
4.4.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	42
4.4.1.	Porosidade Aparente	43
4.4.2.	Porosimetria por intrusão de mercúrio	43
4.4.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
4.4.4.	Ensaio de compressão	44
4.4.5.	Fluxogramas de processo	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS E SUSPENSÕES	46
5.1.1.	Tamanho e distribuição de tamanho de partícula	46
5.1.2.	ATD/TG	47
5.1.3.	Curvas de defloculação	49
5.2.	POROSIDADE APARENTE	50
5.3.	TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS	54
5.4.	MORFOLOGIA DE POROS E INTERFACES	60
5.4.1.	MEV das camadas isoladas	61
5.4.2.	Amostras com gradiente de porosidade	73
5.5.	RESISTÊNCIA MECÂNICA	86
6.	CONCLUSÕES	94
7.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	95

1. INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos porosos possuem grande quantidade de estudos devido às características refratárias, isolantes térmicas, permeabilidade a gases e fluidos, relação entre porosidade versus resistência mecânica apreciável e aplicabilidade em meios agressivos quimicamente.

Dentre os materiais cerâmicos porosos, há a utilização e estudo de materiais porosos com porosidade graduada, nos quais a quantidade de poros e morfologia dos mesmos se altera pelo volume do material. Tais materiais possuem aplicações diversas, como a utilização em células combustíveis, catalizadores cerâmicos e filtros para processo de fundição de metais.

Uma das principais dificuldades encontradas em sua aplicação remete aos métodos de processamento de materiais porosos convencionais, os quais não permitem, muitas vezes, o processamento de materiais com porosidades muito elevadas. Além disso, utilizam de métodos pouco práticos, como, por exemplo, dificuldade de controle de geometria do material ou necessidade de controle rígido da reologia da suspensão e tamanho de partícula do pó.

Dentre eles, um dos métodos aplicáveis industrialmente em larga escala para a obtenção de cerâmicas porosas é o processo de colagem de barbotina. A rota de processamento utiliza precursores voláteis para a formação dos poros, chamado de fase de sacrifício, os quais são adicionados à suspensão juntamente com o material e então volatilizados durante a sinterização, restando os poros no material cerâmico.

Uma das fases de sacrifício comumente utilizada é o amido, o qual corresponde a uma alternativa rentável e de toxicidade nula para a formação de poros em materiais cerâmicos. O amido mais utilizado no processo é o de milho, devido à fácil obtenção e disponibilidade, porém, apresenta tamanho de partícula relativamente grande. Uma alternativa ao amido de milho é o amido de arroz, que possui características de volatilização semelhantes quando utilizado como fase de sacrifício, porém dispõe de um tamanho de partícula significativamente menor.

Um dos métodos inovadores que vem ganhando espaço e apresenta grande interesse para o processamento de cerâmicas com elevada porosidade é o processo *freeze casting*. É possível obter materiais cerâmicos com porosidade elevadíssima, entre 80 e 90% de porosidade, a partir de solventes não tóxicos e com pequena

perda de material. Além disso, permite o processamento de materiais porosos graduados, e possui uma rota de processamento relativamente simples.

Dentro da área das cerâmicas porosas, um dos materiais estudados é a alumina (Al_2O_3). A utilização para fabricação de materiais porosos está ligada principalmente à elevada resistência mecânica, propiciando resistências aplicáveis em materiais com elevada porosidade.

Além da alumina apresentar características interessantes ao processamento de materiais porosos, pode ser utilizado o hidróxido de alumínio ($\text{Al}[\text{OH}]_3$) como fase de sacrifício, visto que o hidróxido de alumínio é um precursor da alumina, a qual é obtida por decomposição durante o processo Bayer. Porém, a aplicação como fase de sacrifício ainda não apresenta grande quantidade de estudos em processos de fabricação de cerâmicas porosas graduadas.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo o processamento e a caracterização de materiais cerâmicos de alumina com porosidade graduada, conformados pelas técnicas de colagem de barbotina utilizando hidróxido de alumínio e amido como fase de sacrifício e pela técnica de *freeze casting*.

De maneira específica, o trabalho teve como objetivos específicos:

- Preparar amostras de alumina com diferentes porosidades utilizando o método de *freeze casting*.
- Preparar amostras de alumina com gradiente de porosidade utilizando o método de *freeze casting*.
- Preparar amostras de alumina com diferentes porosidades por colagem de barbotina, utilizando o hidróxido de alumínio como fase de sacrifício.
- Preparar amostras de alumina com gradiente de porosidade por colagem de barbotina, utilizando o hidróxido de alumínio como fase de sacrifício.
- Preparar amostras de alumina com diferentes porosidades por colagem de barbotina, utilizando o amido de arroz como fase de sacrifício.
- Preparar amostras de alumina com gradiente de porosidade por colagem de barbotina, utilizando o amido de arroz como fase de sacrifício.
- Caracterizar a morfologia de poros das amostras porosas produzidas pelos diferentes métodos.
- Analisar a possibilidade técnica de produção de materiais com porosidade graduada a partir das técnicas utilizadas.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. CERAMICAS POROSAS

Cerâmicas porosas vêm obtendo visibilidade devido a algumas aplicações tecnológicas interessantes, tais como a utilização em eletrólitos sólidos, ânodos de células a combustível, filtros cerâmicos e reposição óssea e dental [1-4].

Os materiais cerâmicos explorados para o processamento desses materiais porosos nas aplicações citadas têm características de resistência mecânica elevada, estabilidade química e condução eletrônica e/ou protônica. A elevada resistência mecânica dos precursores permite que materiais com porosidades de até 90% sejam aplicáveis, sem que ocorra a fratura do material [1-4].

A estabilidade química permite a aplicação do material na estrutura óssea e dental do ser humano, além da aplicação em ambientes corrosivos, como nas células a combustível [1-4].

A condução eletrônica e/ou protônica, aliada a uma estrutura de poros controlada, com maior permeação de gases e/ou fluidos, permite a obtenção de condutores mais eficientes[1-4].

A alumina apresenta as características citadas e, portanto, se mostra um excelente material para utilização na produção de materiais porosos para tais finalidades. Um dos focos principais dos estudos para aplicação nas áreas citadas anteriormente é o de melhoria no controle da estrutura de poros formadas durante o processamento do material,, visando estruturas porosas que permitem a obtenção de maior resistência mecânica orientada, maior penetração de gases no interior do material, e melhor interação física, química e biológica entre o material e as células do corpo humano, possibilitando maior compatibilidade dos materiais aplicados para reposição [1-4].

Além da alumina, outros materiais cerâmicos também possibilitam a obtenção de materiais porosos. Alguns exemplos são as cerâmicas de carbetto de silício, zircônia e diatomita, que também possuem uma resistência mecânica relativamente elevada, permitindo sua aplicação em filtros, membranas e ânodos de células a combustível [4-7].

Os processos de obtenção de cerâmicas porosas são variados e divididos principalmente em 3 categorias: a de réplica, de espumação e de fase de sacrifício.

Na técnica de réplica são inseridos precursores, normalmente poliméricos, que formam estruturas celulares no interior de suspensões cerâmicas. A suspensão envolve o material e, conseqüentemente, a estrutura e, após a volatilização do componente e sinterização restam o material cerâmico com a estrutura porosa relativa ao material utilizado no interior [8].

Um dos exemplos da técnica, que é considerada a mais antiga para obtenção de cerâmicas porosas com porosidade controlada, foi demonstrado por Schwartzwalder e Somers [9], que utilizaram esponjas poliméricas como pré-forma para a preparação de cerâmicas com estruturas celulares de tamanho de poro, quantidade de poro e composições variadas [9].

Um exemplo da técnica de réplica foi estudado por Salomão e Brandi [10], que utilizou a técnica de precipitação de gel para a formação de uma estrutura celular no interior de suspensões de alumina/hidróxido de alumínio. A partir disso, as partículas cerâmicas envolveram a estrutura celular, formando pequenas fibras, ou tubos. Após sinterização foi obtido um material macroporoso, demonstrado na Figura 1. Amostras estudadas com essa técnica de processamento atingiram até aproximadamente 90% de porosidade, confirmando a habilidade de formação de uma estrutura celular porosa pela técnica [10].

Figura 1. Material macroporoso obtido.



Fonte: R. Salomão, J. Brandi, 2013 [10].

Para o método da espumação, os poros são formados a partir da incorporação de ar dentro das suspensões cerâmicas e, então, as bolhas de ar são mantidas na suspensão durante o processamento dos materiais. Quanto maior a quantidade de ar inserida na suspensão, maior será a quantidade de porosidade final obtida [8].

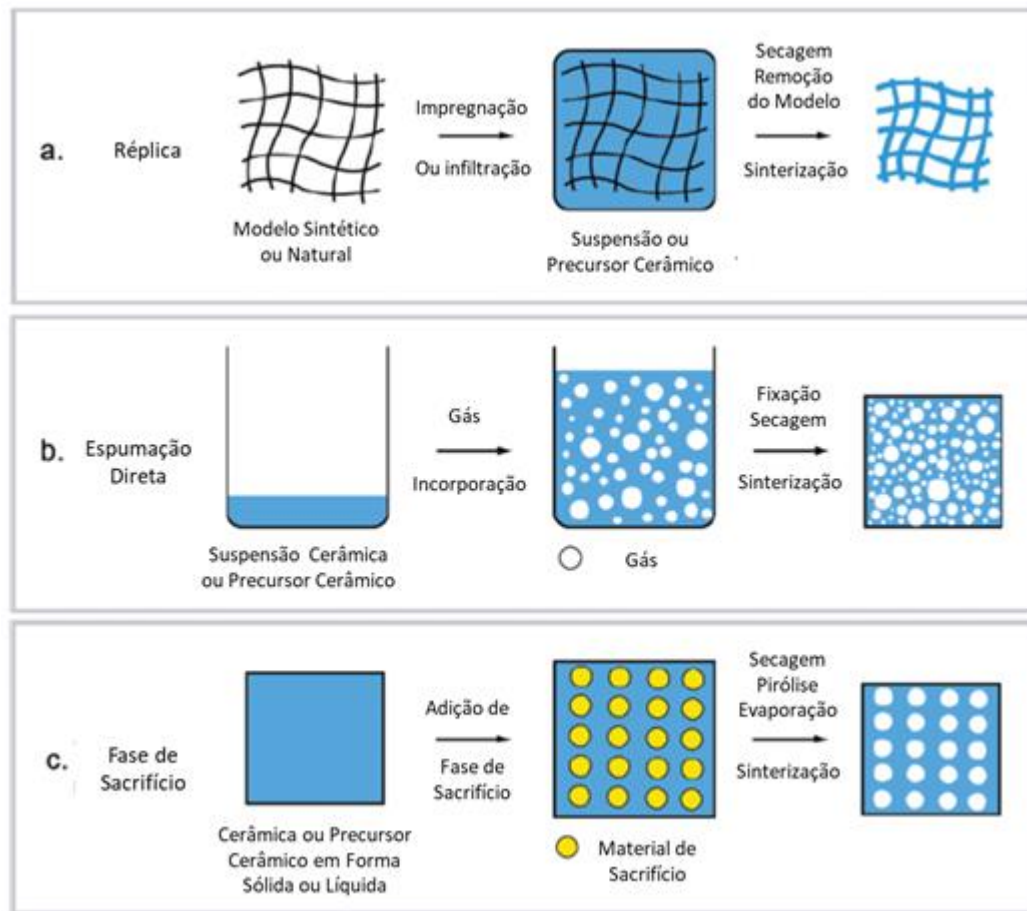
Espumas de carbetos de zircônio foram preparadas a partir da espumação de um sol de zircônia, utilizando resina fenólica como emulsificante, pentano como agente de sopro e ácido crítrico como agente de cura. O processo utilizado consistiu na mistura e agitação vigorosa do sol de zircônia com o emulsificante, e os agentes de sopro e cura para a formação de uma mistura viscosa, a partir disso, foi colocada a suspensão em um forno a 75°C até que o processo de espumação fosse completado e a amostra extraída. Após a obtenção da espuma o material foi calcinado e sinterizado a 1400°C e 1600°C, respectivamente. Com a técnica, foi possível obter espumas cerâmicas com porosidades variando entre 86% e 90% [11].

O terceiro exemplo é a técnica de fase de sacrifício. Nessa técnica se utiliza a formação de um sólido bifásico com uma fase cerâmica precursora e uma segunda fase de sacrifício. Após a conformação do material, a fase de sacrifício é retirada do material, restando somente poros [8].

Um exemplo da técnica de fase de sacrifício é a consolidação de amido. Gregorová e Pabst [12] utilizaram a técnica para a produção de alumina porosa. O processo consistiu na produção de uma suspensão de alumina e amido de milho, a qual foi vertida em um molde metálico, e colocada em um forno a 80°C por duas horas para a secagem e formação do compósito cerâmico sólido. Após a secagem foi realizada a sinterização do material, para a volatilização do amido e formação do material poroso. Com isso, foi possível obter alumina com porosidade variando entre 22% a 53%. Além disso, apresentou a relação de proporcionalidade entre o aumento da quantidade de fase de sacrifício nas suspensões e a porosidade do material cerâmico após queima [12].

As três técnicas estão exemplificadas esquematicamente na Figura 2, demonstrando as formas de poros obtidas e o modo como isso ocorre.

Figura 2. Demonstração esquemática das técnicas de obtenção de cerâmicas porosas. a. Técnica de Réplica; b. Técnica de Espumação; c. Técnica de Fase de Sacrifício.

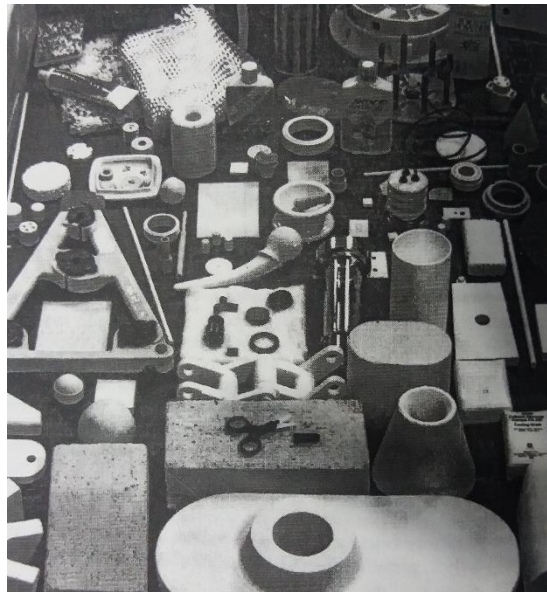


Fonte: A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. J. Gauckler, 2006 [8].

3.2. ALUMINA

A alumina é um material extensamente utilizado na indústria cerâmica. Alguns dos maiores mercados no qual esse material é utilizado são a indústria de refratários, abrasivos, porcelanas e cerâmicas de engenharia. Alguns exemplos dos vários tipos de produtos de alumina podem ser observados na Figura 3 [13].

Figura 3. Produtos cerâmicos produzidos a partir de alumina.



Fonte: W. E. Lee, 1994[1]

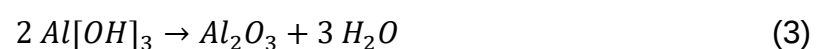
A alumina é encontrada na natureza como um dos elementos componentes da bauxita, que combina minerais como a gibsitita ($\text{Al}[\text{OH}]_3$), boehmita e diásporo, os 2 últimos sendo polimorfismos de $\text{AlO}(\text{OH})_3$. A partir desse mineral, com a utilização do processo Bayer, é possível se obter pós de alumina com pureza de até 99,5% [13].

3.3. TRIHIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO

O trihidróxido de alumínio, também conhecido como gibsitita, é um precursor direto da alumina. O material é obtido durante o processo Bayer, nos primeiros estágios dos tratamentos térmicos realizados para a obtenção de alumínio, onde então é transformado em alumina, e finalmente em alumínio.

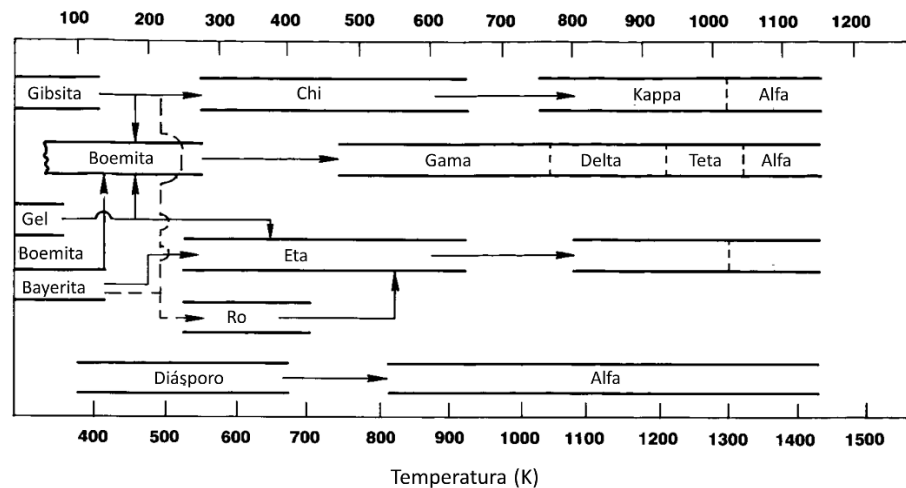
O processo de decomposição e transformação do $\text{Al}[\text{OH}]_3$ foi descrita por vários autores [14-19].

Wefers e Misra [15] apresentaram uma revisão das etapas de transformação desde o hidróxido de alumínio até a alumina, que segue a equação geral demonstrada na equação 3.



Durante o aquecimento do hidróxido de alumínio há transformações intermediárias que formam diversas fases de alumina. Algumas das fases presentes estão identificadas no diagrama da Figura 4

Figura 4. Sequência de transformação do hidróxido de alumínio demonstrando as aluminas de transição e as estruturas estáveis.



. Fonte: K. Wefers, C. Misra, 1987 [15].

Foi constatada por Damerell et. Al. [16] uma perda de massa de 20% entre as temperaturas de 720°C a 920°C e em temperaturas entre 920°C e 1100°C, 10 a 12% de perda de massa, até que em temperaturas de aproximadamente 1650°C observa-se a interrupção da perda de massa dos cristais de gibsita, identificando o fim da decomposição da gibsita em α -Alumina. A perda de massa representa a perda dos íons hidroxila do hidróxido de alumínio e a consequente transição de fases de gibsita, para χ -alumina, κ -alumina e finalmente α -alumina, como demonstrado na rota de transformação superior da Figura 4 [16].

Um segundo estudo proposto por Mercury [17] identifica com mais detalhes a primeira transformação do hidróxido de alumínio, em χ -Alumina. No trabalho, foi utilizada a técnica de termodifratometria de nêutrons para determinar a evolução dos parâmetros de rede do material e a presença de fases em temperaturas entre 27 e 700°C. Foi possível a observação de 2 picos diferentes em temperaturas de 215°C e 305°C. Esses picos correspondem à formação da bohemita (AlO.OH), que foi comprovada por difração de raios X no estudo. Um terceiro pico e, consequente transição de fase, ocorre em uma temperatura de 501°C, onde se dá a

transformação em χ -alumina. A 700°C há apenas a presença de χ -Alumina no material.

O estudo realizado por Gan [18] demonstrou também a transição das fases intermediárias em α -alumina em temperaturas maiores que 700°C. Foi observado que a presença das fases de transição como a χ -alumina, κ -alumina ou bohemita persistiram até temperaturas de 973°C, para temperaturas maiores há a predominância de fases cristalinas como a θ -alumina e α -alumina na microestrutura do material.

3.4. SUSPENSÕES CERÂMICAS

O estudo de suspensões na área da indústria e processamento de materiais cerâmicos é de suma importância, visto que grande parte dos processos se utilizadas mesmas para conformação dos materiais.

Alguns estudos [20-23] podem ser utilizados como base para a análise de suspensões de alumina e a relação com as características microestruturais e de propriedades de materiais cerâmicos processados a partir de suspensões, como por exemplo, colagem de barbotina.

No estudo proposto por Tsetsekou [20], foi comprovada a influência de três dispersantes diferentes, porém todos com estabilização eletroestérica da suspensão. No estudo foram feitas curvas de defloculação para diversas suspensões, com variadas quantidades de sólido em suspensão e com os três tipos de dispersantes. Observou-se uma pequena diferença quanto à viscosidade aparente das suspensões nos pontos ótimos de dispersão. Porém, foi possível observar uma influência significativa dessa pequena variação de viscosidade durante a utilização da suspensão em um processo de colagem de barbotina. Com velocidades de colagem, ou seja, espessuras de parede maiores em um dado tempo de colagem, para suspensões com maiores quantidades de sólido em suspensão e, para o caso de suspensões com a mesma quantidade de sólidos, uma maior espessura de parede para suspensões com menor viscosidade aparente.

3.5.PROCESSO *FREEZE CASTING*

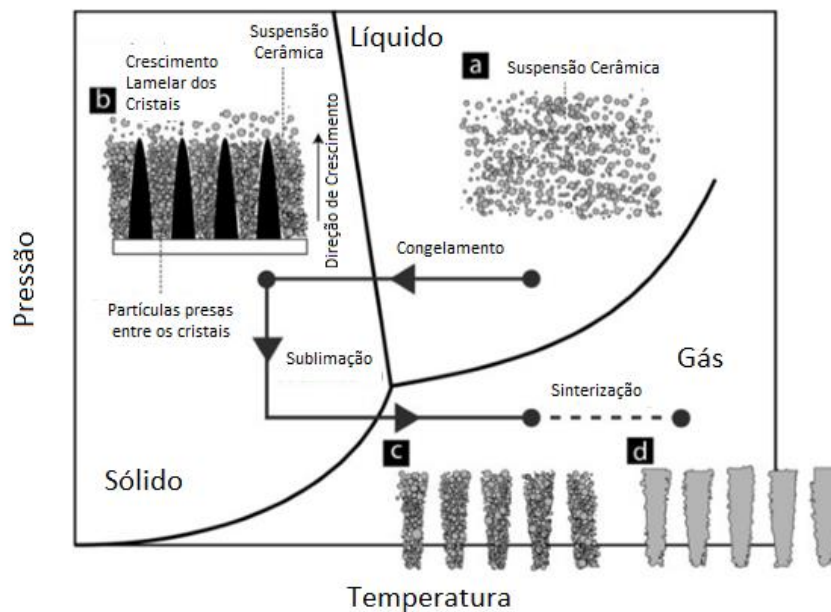
O processo de *freeze casting* é uma aplicação da técnica de réplica explicada anteriormente. O processo utiliza uma estrutura celular formada a partir do congelamento da água da suspensão, que aprisiona as partículas cerâmicas e depois é retirada para a formação de uma estrutura de poros para sinterização [24].

O processamento por *freeze casting* se mostrou uma forma inovadora e promissora para a produção de cerâmicas porosas. Dentre as principais vantagens encontradas no processo estão: a grande possibilidade de controle da morfologia de poros [25-29], que permite uma maior gama de aplicações, maior controle das propriedades; a possibilidade de processamento de cerâmicas de elevadíssima porosidade [30], que não é possível em uma série de processos convencionais de processamento e, a ausência de um agente formador de poros, que se torna interessante do ponto de vista de simplificação do ciclo de queima do material, além de ser, em alguns casos, mais amigável ao meio ambiente.

3.5.1. Etapas de processo

O processo constitui essencialmente de 4 etapas, representadas no fluxograma da Figura 5. Inicialmente, em (a), tem-se a suspensão cerâmica a temperatura ambiente e a pressão atmosférica, após isso, é realizado o congelamento da mesma a partir da redução de temperatura até chegar em (b), durante esse processo ocorre o crescimento dos cristais de solvente e encarceramento das partículas cerâmicas entre eles. A partir disso é realizado o processo de liofilização, que consiste na formação de vácuo numa câmara onde está o material congelado. No gráfico, o processo é identificado pela redução da pressão a temperatura constante, e após isso, o aumento da temperatura a baixas pressões, permitindo a sublimação de todo o gelo presente no material. O ciclo é concluído em (c), onde a temperatura é novamente elevada, representando o processo de sinterização, que tem o fim no ponto (d) [24].

Figura 5. Etapas do *freeze casting* em um diagrama unário para um solvente genérico.



Fonte: S. Deville, 2008 [24].

- Suspensão Cerâmica

Um dos mais importantes fatores no processo *freeze casting* são os componentes da suspensão cerâmica, os quais irão definir a morfologia dos poros resultantes a partir da formação de cristais do solvente utilizado durante a solidificação, mantendo as partículas encarceradas entre os mesmos [24].

A formação dos cristais pode ser de diversas formas, dependendo do solvente. Por exemplo, utilizando-se água, tem-se cristais formados com morfologia planar, colunar ou lamelar, dependendo da velocidade de super resfriamento imposta durante o congelamento da suspensão [25].

Deville [31] demonstrou o crescimento dos cristais durante o resfriamento da suspensão e solidificação da água. No estudo, foi possível observar os diferentes padrões da frente de solidificação, a qual se apresentou planar, lamelar ou colunar dependendo da distância do “*cold finger*”, que é a base resfriada do molde, a qual permite a suspensão a solidificar. Nas regiões mais próximas da base, a frente de solidificação é planar, com o aumento da distância há a transição da frente de solidificação para colunar e então lamelar.

Além da água, muitos outros estudos demonstram a alteração da morfologia de poros de suspensões utilizando água, álcool terc-butílico, canfeno e com aditivos [26, 27, 31-33].

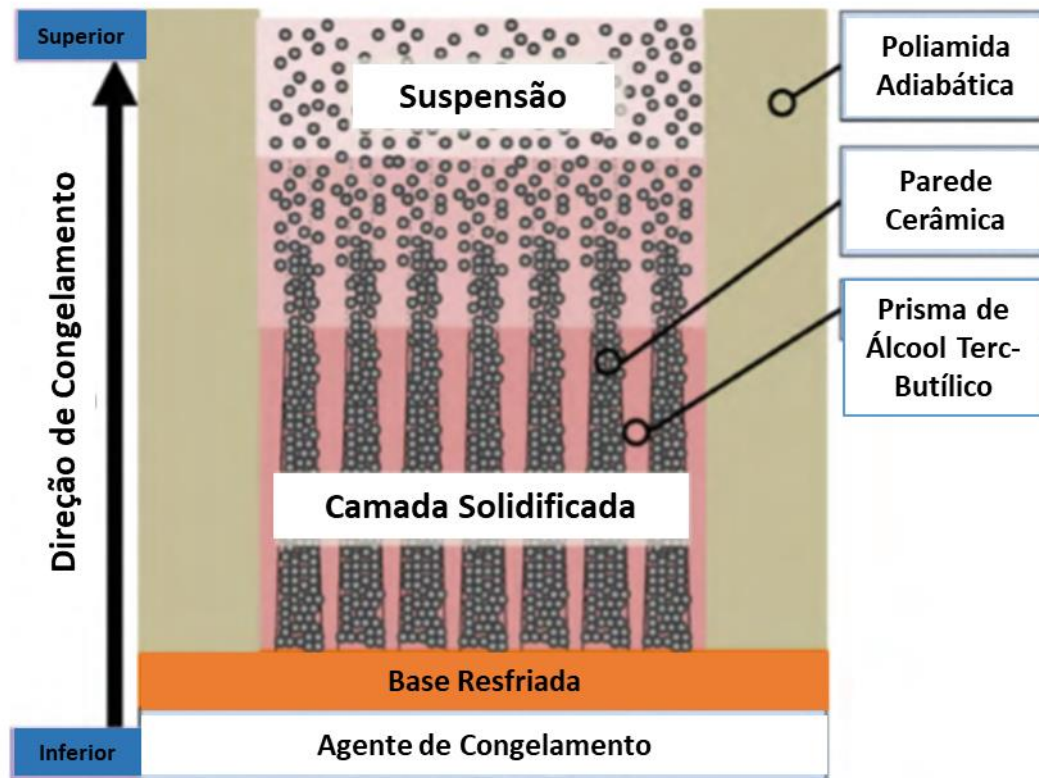
Além do solvente, um segundo fator de grande importância no processo é a quantidade de sólidos presentes na suspensão. Visto que o processo tem como principal objetivo a obtenção de materiais porosos a partir do congelamento da suspensão e sublimação do solvente, a quantidade de sólidos presente na suspensão terá ligação direta com a porosidade final do material obtido. Em vários casos, representando valores proporcionais de quantidade de sólido na suspensão e quantidade de sólido no material sinterizado [24].

Li [30] apresentou uma relação linear entre a quantidade de sólido presente na suspensão e a porosidade do material, porém, houve um desvio com relação à quantidade de sólidos da suspensão e a quantidade de material sólido na cerâmica sinterizada. Outra conclusão possível de se obter pelo mesmo estudo foi que a porosidade obtida quando processando materiais por *freeze casting* é aberta, restando valores muito baixos de porosidade fechada no material. Isso tem relação direta com o mecanismo de formação dos poros, que acontece a partir do crescimento dos cristais do solvente solidificado, não restando regiões não interconectadas.

- Congelamento da suspensão

A maioria dos trabalhos encontrados [24-34] utiliza-se de sistemas muito semelhantes para o congelamento da suspensão, normalmente realizado a partir de um molde de material polimérico colocado diretamente acima de uma base metálica, a qual está imersa em um meio que mantém o *cold finger* em uma temperatura abaixo da de solidificação do solvente, visando a menor troca de calor possível no sentido transversal da amostra e a maior no sentido longitudinal. Um dos sistemas utilizados está representado esquematicamente na Figura 6.

Figura 6. Representação esquemática de um sistema utilizado para processamento *freeze casting*



. Fonte: L. Hu, C. Wang, Y. Huang, C. Sun, S. Lu, Z. Hu, 2010 [25].

Para os métodos mais convencionais, pode ser observada uma morfologia de poros alinhada no sentido longitudinal da amostra, devido ao crescimento dos cristais do solvente no sentido da frente de congelamento da amostra. Além disso, há alteração dessa morfologia em diferentes temperaturas de super resfriamento, ou seja, com a alteração da velocidade de congelamento da suspensão, há a alteração do fator de nucleação versus crescimento dos cristais, levando a diferentes morfologias de poro, como comentado anteriormente [24, 25].

Alguns outros sistemas para congelamento vêm sendo estudados, normalmente aliando alguma outra técnica de processamento com a técnica de *freeze casting*, tais como o *freeze gel casting* [33], *freeze tape casting* [5,34,35] e *freeze casting* com deposição por vapor [36]. Com isso, é possível obter algumas características diferentes e interessantes tecnologicamente no material processado, como: alinhamento dos poros no sentido transversal de filmes porosos, crescimento puramente lamelar dos cristais e morfologias diferenciadas das obtidas pelos solventes convencionais do *freeze casting*, geradas por gelação.

3.6. MATERIAIS COM GRADIENTE FUNCIONAL

Materiais com gradiente funcional são materiais que apresentam propriedade ou composição que variam no volume do material. Propriedades variadas podem representar, por exemplo, um gradiente de dureza, de densidade, de condutividade térmica, ou de módulo de elasticidade [37-40].

Esses materiais começaram a ser estudados há mais de 40 anos, a fim de solucionar problemas de aplicação de engenharia [38,39].

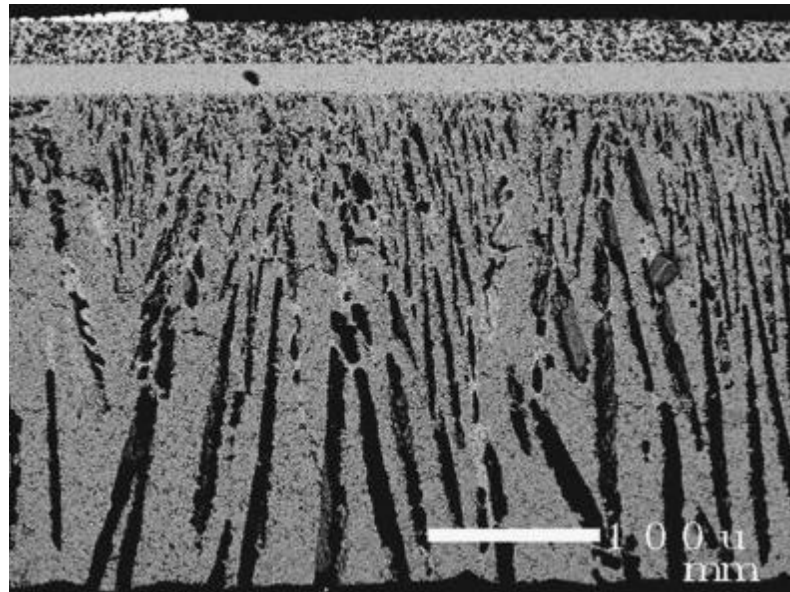
Os materiais com gradiente funcional evitam, principalmente, a presença de tensões interfaciais que seriam empregadas caso fossem aplicados mais de um material para manter a graduação de propriedades. Assim, os materiais graduados auxiliam na aplicação mais fácil de materiais em variadas áreas, tais como de próteses, painéis solares, aviação e sensores [38].

Os materiais cerâmicos funcionalmente graduados são divididos em três tipos: graduado, graduado em camadas e em camadas. Dentro desses tipos de materiais, uma série de rotas de processamento podem ser empregadas, como, por exemplo, as técnicas de prensagem a seco, co-extrusão, infiltração química, deposição por eletroforese ou por centrifugação, *tape casting* ou colagem e barbotina [37].

Além dos processos citados, também podem ser obtidos materiais com porosidade graduada a partir da técnica de *freeze casting* [34,35].

A partir da técnica de *freeze tape casting*, Sofie [34] obteve filmes de porosidade funcional graduada de zircônia com a finalidade de serem utilizados como eletrodos de células a combustível. Os materiais apresentaram porosidades relativas variadas de acordo com a quantidade de sólidos utilizada no processamento e o mesmo comportamento linear comentado anteriormente. Porém, coma técnica mista de *tape casting* e *freeze casting*, foi possível a obtenção de filmes com porosidade alinhada transversalmente e com morfologia ajustada de acordo com a temperatura de super resfriamento imposta à suspensão, em fluxo pela cama resfriada. Na Figura 7 pode ser observada uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma célula à combustível de óxido sólido demonstrada no trabalho, exemplificando claramente a variação da porosidade na camada inferior da imagem, a qual foi fabricada pela técnica de *freeze tape casting*.

Figura 7. Célula de óxido sólido com a base porosa fabricada por *freeze tape casting*.



Fonte: S. W. Sofie, 2007 [34].

Outro trabalho publicado por Gannon et. al. [35] apresenta uma aplicação muito semelhante da técnica de *freeze tape casting*, utilizada para produção de anodos para suporte de óxido de níquel e zircônia e posterior deposição de zircônia na superfície do anodo fabricado

3.7. COLAGEM DE BARBOTINA

A colagem de barbotina é um método já consolidado industrialmente para a produção de cerâmicas, sendo utilizado e estudado para produção dos mais diversos produtos.

O processo consiste de etapas relativamente simples, porém, requer um elevado controle da relação entre reologia da suspensão, quantidade de sólidos na suspensão, de distribuição tamanhos e morfologia das partículas dos pós utilizados para a obtenção de microestruturas densas, sem trincas, e com uma velocidade satisfatória de colagem [20-23, 41, 42].

Alguns autores [20-23] demonstraram que há uma ligação direta entre a viscosidade da suspensão e a densificação do corpo a verde e após sinterização. Pode ser observado que as suspensões estudadas pelos autores atingiram a maior densidade quando se atingiram os menores valores de viscosidade. A maior densificação nesse caso se deve principalmente à maior facilidade de empacotamento das partículas no material durante a colagem.

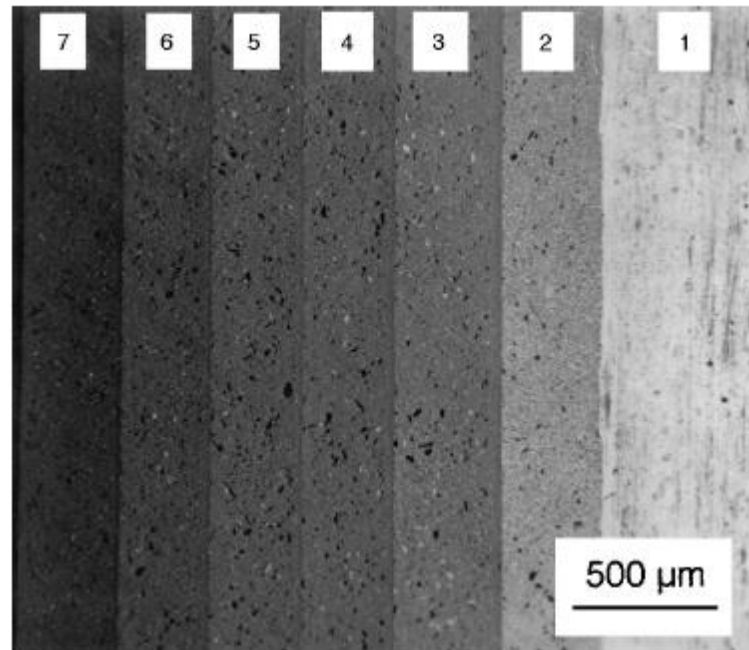
Uma segunda questão importante no processo é o tamanho de partícula e a distribuição de tamanhos de partícula dos pós usados na suspensão. Eles também têm relação direta com a densificação das amostras após sinterização. O tamanho de partícula influencia diretamente a temperatura final de sinterização do material após colagem. Como estudado por Tallon [43], para uma temperatura de sinterização fixa, variando o tamanho de partícula, partículas pequenas de alumina (entre 11 e 44 nm) tendem a não densificar completamente a amostra devido às características energéticas das partículas. Com tamanhos de partículas muito grandes (em torno de 600 nm) tem-se também uma densificação deficiente a uma mesma dada temperatura, porém, nesse caso, devido à condição energética das partículas grandes não serem favoráveis à sinterização. Com um tamanho de partícula médio (em torno de 190 nm) é obtida uma microestrutura densificada.

Foi observada a possibilidade de obtenção de materiais com propriedades graduadas utilizando-se também processo de colagem de barbotina, podendo assim, obter interfaces com transição homogênea, sem trincamento, a partir de colagens sequenciais em um mesmo molde, apresentando um gradiente de propriedade [41,44-47]. Pode ser observado a utilização de diferentes tipos de molde na colagem de um compósito graduado de zircônia e aço inoxidável, apresentando a influência do número de colagens realizadas e da quantidade de sólidos na espessura do colado para moldes de alumina e gibsita. Observou-se apenas uma pequena variação em ambos os fatores, permitindo assim, a criação de uma estrutura graduada homogênea para cada uma das colagens sequenciais [45].

O estudo realizado por Sánchez-Herencia [47] demonstrou a capacidade do processo de colagem de barbotina em produzir materiais com propriedades graduadas a partir de colagens sequenciais. No estudo, foram produzidos materiais formados a partir de alumina e zircônia em proporções variadas, indo de uma camada composta apenas por alumina até uma última composta apenas por zircônia. As amostras foram caracterizadas microestruturalmente e eletricamente. Foi possível observar pequenas alterações do tamanho entre as camadas inicial e final das colagens, demonstrando homogeneidade do processo. Uma representação das camadas formadas está demonstrada na Figura 8. A partir disso, também foi possível analisar a presença e efeito da adição de um material ao outro gradualmente nas camadas, com alteração nos valores de condutividade elétrica

para cada camada isolada, que se aproximava mais da característica para cada material conforme havia maior presença do mesmo na camada.

Figura 8. Micrografias em MEV de materiais graduados, com camadas com a camada 1 representando um material com 100% de Zircônia e a 7 um material 85% Alumina e 15% Zircônia.



Fonte: A. J. Sanchez-Herencia, R. Moreno, J. R. Jurado, 2000 [47].

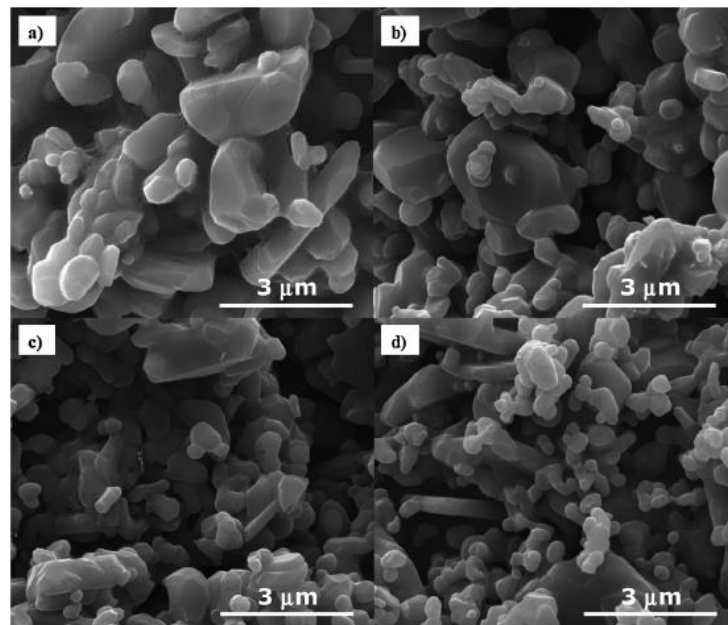
A colagem de barbotina também pode ser utilizada para a obtenção de materiais porosos. O processo se utiliza de um componente volátil e solúvel misturado à suspensão, chamado de fase de sacrifício, o qual tem as partículas depositadas conjuntamente com o material cerâmico durante o processo, a fim de, durante a sinterização, ocorrer sua volatilização e restarem espaços vazios no interior do material, ou seja, porosidade, assim como na preparação de cerâmicas porosas por prensagem [8].

Um agente formador de poros que pode ser utilizado no processo é o trihidróxido de alumínio ($\text{Al}[\text{OH}_3]$). Uma das principais vantagens é possuir a capacidade de ser utilizado também como precursor do óxido de alumínio, ou alumina, como citado anteriormente.

Um exemplo de aplicação do trihidróxido de alumínio como agente formador de poros foi proposto em um estudo realizado por Souza [48]. No estudo, pode ser observada a formação de aluminas de morfologias diversas, tais como a χ -alumina e a κ -alumina em alguns tratamentos térmicos em temperaturas menores que 1100°C .

e então o aparecimento apenas de α -alumina, que é a fase mais estável, acima de 1300°C. Além disso, a decomposição do trihidróxido de alumínio, que foi descrita anteriormente, gerou ao redor dos grãos de alumina regiões macroporosas. Algumas micrografias com adição variada de hidróxido de alumínio e temperatura de sinterização de 1500°C estão demonstradas na Figura 9 [48].

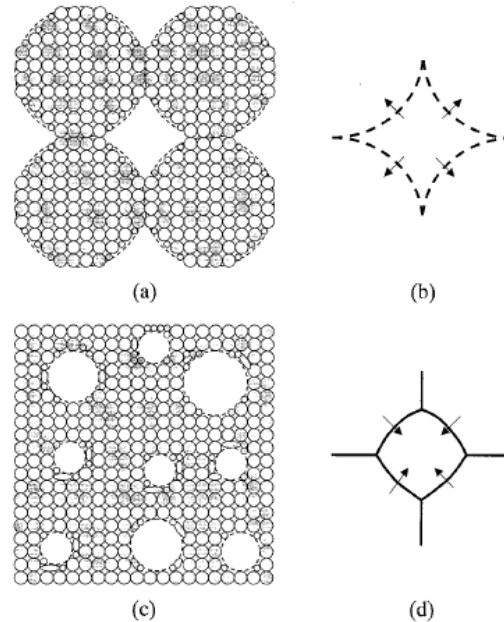
Figura 9. Amostras com a) 0,0 vol.% b) 22,5 vol.% c) 45,0 vol.% e d) 67,5 vol.% de hidróxido de alumínio.



Fonte: A. D. V. Souza, C. C. Arruda, L. Fernandes, M. L. P. Antunes, P. K. Kiyohara, R. Salomão, 2015 [48].

A interação entre partículas de hidróxido de alumínio e alumina gera uma morfologia bimodal de poros. Uma representação esquemática da formação porosa a partir dessa interação foi proposta por Deng et. Al. [49] num estudo da influência da porosidade nas propriedades mecânicas de materiais fabricados a partir da decomposição do hidróxido de alumínio. Uma vez que há diferença entre o tamanho de partículas de alumina e do hidróxido de alumínio, há também uma diferença entre a porosidade de uma cerâmica puramente composta de alumina e uma segunda, composta por alumina e partículas de alumina geradas por decomposição das partículas de hidróxido de alumínio. Uma imagem esquemática da interação está demonstrada na figura 10, na qual as partículas pequenas representam as partículas de alumina, e as maiores, as partículas de hidróxido de alumínio.

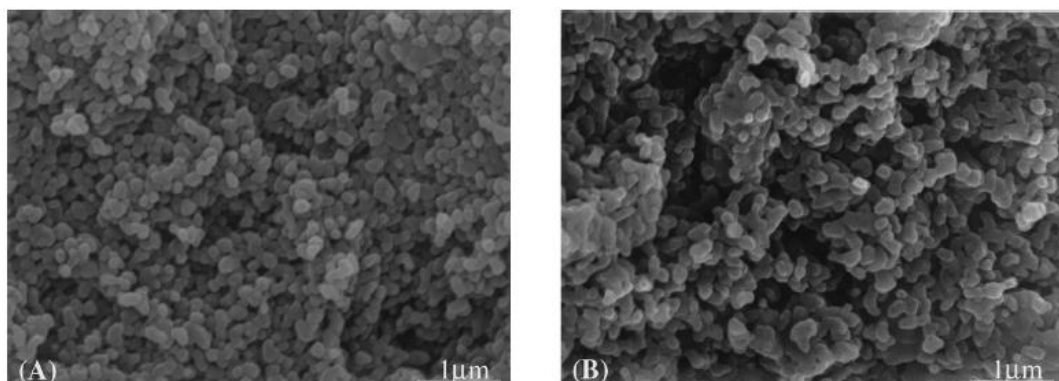
Figura 10. Representação esquemática de a) morfologia comum de poros b) estrutura de poro comum a materiais contendo partículas de hidróxido de alumínio c) estrutura comum de poros d) estrutura comum de poros para materiais puramente compostos de alumina.



Fonte: Zhen-Yan Deng, T. Fukasawa, M. Ando, 2001 [49].

Isso pode ser observado pelas micrografias da figura 11 do mesmo trabalho, para um material com valores de porosidade semelhante, mas diferentes morfologias porosas, demonstrando o crescimento de poros no material com adição de hidróxido de alumínio e poros menores para o material puramente composto de alumina [49, 50].

Figura 11. MEV da superfície de fratura de materiais porosos preparados com: a) alumina sinterizada a 1100°C (41,14% poroso) e b) 60% de hidróxido de alumínio e 40% sinterizado a 1200°C (43,07% poroso).



Fonte: Zhen-Yan Deng, T. Fukasawa, M. Ando, 2001 [49].

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. MATÉRIAS PRIMAS

Nesse trabalho foi utilizada a Alumina CT 3000 SG, da fornecedora Almatís, a qual apresenta, segundo dados do fornecedor AlmatísCo. GmbH, Alemanha, pureza de 99,8 % e conteúdo de Na_2O de 0,08% e área superficial específica de $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$. A alumina foi também caracterizada quanto ao seu tamanho e distribuição de tamanho de partículas, por difração a laser, utilizando um equipamento CILAS 920.

Foi utilizado o hidróxido de alumínio Hidral 710 Almatís Co. GmbH, Alemanha como fase de sacrifício. O hidróxido de alumínio foi caracterizado fisicamente pela medida da densidade real, feita por picnometria de Hélio, em um picnômetro Quantachrome Ultrapycnometer 1000 e pelas medidas de tamanho e distribuição de tamanho de partículas, utilizando um equipamento CILAS 920.

Foi realizada também uma análise térmica diferencial e termogravimétrica, ATD/TG, para verificação da decomposição do hidróxido de alumínio. A análise foi feita até a temperatura de 1200°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em um equipamento Nestzch STA 409EP.

Como outra fase de sacrifício foi utilizado amido de arroz. O amido foi produzido junto ao departamento de Engenharia de Alimentos da UEPG a partir de farinha de arroz e então moído em moinho mecânico. A caracterização do amido foi feita por medidas de densidade real, feita por picnometria de Hélio, em um picnômetro Quantachrome Ultrapycnometer 1000; por medidas de tamanho e distribuição de tamanho de partículas, feita em um equipamento CILAS 920 e por microscopia eletrônica de varredura, em um microscópio Shimadzu SSZ550. Assim como com o hidróxido de alumínio, também foi realizada uma análise térmica, ATD/TG, para verificação de sua decomposição com o aumento da temperatura. A análise foi feita até a temperatura de 1200°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em um equipamento Nestzch STA409EP.

4.2. PREPARAÇÃO DE SUSPENSÕES CERÂMICAS

Foram preparados três tipos distintos de suspensões cerâmicas para o processamento com diferentes das técnicas e para cada uma das fases de sacrifício.

Para a conformação a partir da técnica de *freeze casting* foram preparadas suspensões de alumina com quantidade variada de sólidos em suspensão.

Para conformação a partir da técnica de colagem de barbotina foram preparados dois tipos diferentes de suspensão, sendo uma suspensão de alumina com diferentes quantidades de hidróxido de alumínio, utilizado como fase de sacrifício e outra suspensão de alumina com diferentes quantidades de amido de arroz, utilizado como fase de sacrifício. Essas suspensões foram todas produzidas com 35% em volume de sólidos.

4.2.1. Suspensões de Alumina para *Freeze Casting*

Foram preparadas cinco suspensões distintas para a técnica de *freeze casting*, utilizando água como solvente e quantidades variadas de sólidos em volume (20 a 40 vol%),

Para determinação da quantidade de dispersante necessária para a preparação das suspensões foi realizada uma curva de defloculação em duas suspensões de 30% de sólidos em volume. Após a preparação foi realizada uma medida inicial da viscosidade da suspensão sem adição de dispersante em um viscosímetro Brookfield RVDV-II. Após a primeira medição foi realizada a adição de 0,1% em peso de dispersante à respectiva suspensão e então realizada a medida novamente. O processo foi repetido até que a viscosidade da suspensão apresentasse estabilização com a adição do dispersante. Foi realizada apenas uma curva de defloculação devido à análise de alguns trabalhos [9-12] que demonstram uma variação muito pequena na quantidade de dispersante com a variação da quantidade de sólidos em suspensão. Também a partir de trabalhos anteriores [25-31] foi determinada: uma quantidade de 5% em peso de sólidos como a necessária para manter os corpos a verde estáveis após liofilização e para sinterização; a necessidade de estabilização do pH da suspensão em aproximadamente 9 para melhoria da estabilidade da suspensão, a qual foi realizada a partir de papel indicador de pH e, por fim, a utilização de um antiespumante após mistura.

Foram utilizados o Poliacrilato de Amônio 821^a Darvan como dispersante, a emulsão B1022 DURAMAX como ligante, o hidróxido de amônio para correção do pH, com adição até estabilização em pH 9 indicado por papel indicador de pH e o álcool isopropílico como agente antiespumante.

Na Tabela 1 estão representados os valores de quantidade de sólidos em volume, de dispersante e de ligante de cada uma das suspensões.

Tabela 1. Suspensões utilizadas para o processamento das amostras por *freeze casting*

Denominação	% em Volume de Alumina	% de dispersante em peso	% de ligante em peso
AL20	20	0,8	5
AL25	25	0,8	5
AL30	30	0,8	5
AL35	35	0,8	5
AL40	40	0,8	5

As suspensões foram preparadas com a mistura da quantidade de alumina, determinada para a suspensão, em água destilada com agitação constante em um misturador mecânico até que ocorresse a homogeneização da suspensão. A suspensão foi então levada para um equipamento de ultrassom Sonics Vibrashock VC505 por 3 minutos, com pulsos de 30 segundos e paradas de 10 segundos entre cada um dos pulsos. Após a ultrasonificação, a suspensão retornou ao misturador mecânico e sob agitação constante foram adicionados 0,8% em massa de dispersante, hidróxido de amônio para estabilização do pH e o ligante. Ao final da preparação, antes do vertimento da suspensão no molde, foi adicionado uma pequena quantidade de álcool isopropílico na suspensão para eliminar as bolhas presentes devido ao processo de mistura e evitar problemas de processamento.

4.2.2. Suspensões com Hidróxido de Alumínio para Colagem de Barbotina

Foram preparadas três suspensões para utilização de hidróxido de alumínio como fase de sacrifício, utilizando água como solvente e uma suspensão apenas de alumina, para utilização como base do material graduado. Todas as suspensões foram preparadas com uma quantidade fixa de 35% em volume de sólidos, valor determinado a partir de análise de literatura, demonstrando uma quantidade de sólidos apreciável para uma barbotina, variando-se a quantidade de hidróxido de alumínio adicionado, de 25 a 75% em massa.

Foram utilizados o mesmo dispersante, ligante, agente corretor de pH e agente antiespumante da suspensão anterior.

A determinação da quantidade de dispersante necessária foi feita utilizando a curva de defloculação realizada para a suspensão de alumina. Essa determinação foi possível a partir de trabalhos anteriores [49,51] que determinaram um comportamento semelhante entre o hidróxido de alumínio e a alumina com dispersantes eletro-estéricos, como o poliacrilato de amônio, permitindo assim, a utilização da curva de defloculação das suspensões puramente compostas de alumina para o processamento das amostras com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício. Foi determinada uma quantidade de 2% de ligante a partir de análise de trabalhos que utilizaram o hidróxido de alumínio como fase de sacrifício [49-51], estabilização do pH em 9 para estabilização da suspensão com medição por papel indicador e utilização de antiespumante após mistura.

Na Tabela 2 está apresentada a quantidade de sólidos em volume, quantidade de dispersante e quantidade de ligante de cada uma das suspensões estudadas.

Tabela 2. Suspensões utilizadas para processamento das amostras por colagem de barbotina com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício.

Denominação	% em Volume de Sólidos	% em Volume de Alumina	% em Volume de Hidróxido de Alumínio	% de dispersante em peso	% de ligante em peso
AL100	35	100	0	0,8	2
AH7525	35	75	25	0,8	2
AH5050	35	50	50	0,8	2
AH2575	35	25	75	0,8	2

As suspensões foram preparadas da mesma maneira descrita no item 2.2.1.

4.2.3. Suspensões com Amido de Arroz para Colagem de Barbotina

Foram preparadas quatro suspensões para utilização de amido de arroz como fase de sacrifício, utilizando água como solvente. Todas as composições foram preparadas com 35% em volume de sólidos em suspensão, variando a relação entre alumina e de amido de arroz na suspensão. A quantidade de amido utilizada foi de 5 a 20% em massa.

Foram feitas as curvas de defloculação para cada uma das suspensões e relações alumina/amido de arroz utilizadas. Para determinação das curvas foram preparadas suspensões para cada uma das graduações de amido de arroz em suspensão. Após a preparação, foi realizada uma medida inicial da viscosidade da suspensão sem adição de dispersante em viscosímetro Brookfield RVDV-II. Após a primeira medição foi realizada a adição de 0,1% em peso de dispersante à respectiva suspensão e então realizada a medida novamente. O processo foi repetido até que a viscosidade da suspensão apresentasse estabilização da viscosidade com a adição do dispersante.

Foram utilizados o mesmo dispersante, ligante, agente corretor de pH e agente antiespumante da suspensão anterior. A quantidade de ligante utilizada foi de 2% em massa, de acordo com trabalho anterior que utilizou amido de arroz como fase de sacrifício [24].

Na Tabela 3 estão apresentadas as quantidades de sólidos em volume, quantidade de dispersante e quantidade de ligante de cada uma das suspensões feitas com amido de arroz.

Tabela 3. Suspensões utilizadas para processamento das amostras por colagem de barbotina utilizando amido de arroz como fase de sacrifício.

Denominação	% em Volume de Sólidos	% em Volume de Alumina	% em Volume de Amido de Arroz	% de dispersante em peso	% de ligante em peso
AL100	35	100	0	0,5	2
AA9505	35	95	5	0,5	2
AA9010	35	90	10	0,5	2
AA8515	35	85	15	0,5	2
AA8020	35	80	20	0,5	2

As suspensões foram preparadas com a mistura da quantidade de alumina e amido de arroz de acordo com procedimento já descrito no item 2.2.2..

4.3.PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS

As amostras foram conformadas a partir de dois processos distintos: o processo de *freeze casting* e o processo de colagem de barbotina.

4.3.1. Processamento das amostras por *freeze casting*

Para o processamento das amostras de alumina por *freeze casting* foi montado um sistema para o congelamento das suspensões, para permitir a utilização de nitrogênio líquido para resfriamento do molde e, conseqüentemente, da suspensão. O sistema foi montado visando a troca de calor no sentido longitudinal da amostra e do molde, evitando a troca de calor no sentido transversal. Isso foi feito para garantir a formação da estrutura de réplica no sentido longitudinal e permitir um maior controle da porosidade obtida, obtendo maior porosidade aberta.

A montagem consistiu em um suporte metálico de alumínio furado, para permitir a retirada do vapor de nitrogênio do interior do molde. O molde foi colocado em um recipiente de isopor, para auxiliar na redução da perda de calor do nitrogênio líquido para o meio. Na parte superior do suporte metálico foram colocados moldes de PVC de 1,5 centímetros de diâmetro e aproximadamente 2 cm de altura, fixados ao suporte com massinha de modelar e lubrificadas e vedadas na parte interior e inferior dos moldes com vaselina sólida. A montagem está representada na Figura 12.

Figura 12. Sistema para processamento de amostras por *freezecasting*.



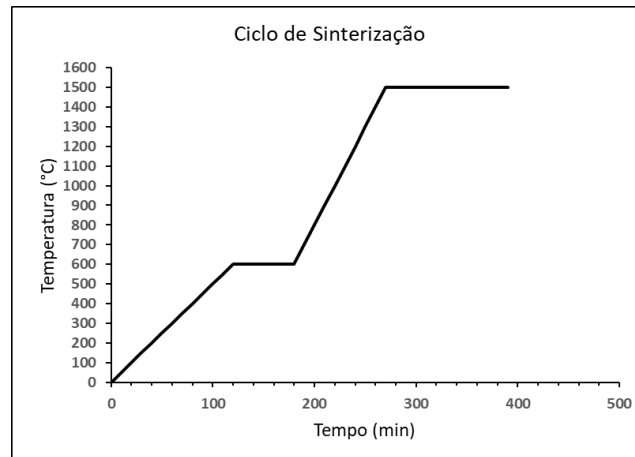
As amostras foram processadas utilizando as suspensões AL20, AL25, AL30, AL35, AL40. O processo para a conformação das amostras de cada uma das suspensões consistiu em verter a respectiva suspensão no molde de PVC à temperatura ambiente, com o sistema montado fora do recipiente de isopor. A seguir, foi vertido o nitrogênio líquido no recipiente de isopor e então mergulhado o suporte metálico nesse nitrogênio líquido. O sistema foi mantido no nitrogênio líquido até que os cristais de gelo ficassem aparentes na superfície superior da amostra. Após isso os moldes foram retirados do suporte metálico e as amostras desmoldadas.

Para a produção das amostras graduadas, o processo foi semelhante, porém repetido várias vezes em uma mesma amostra. Nas amostras graduadas foi realizado o mesmo processo de vertimento inicial fora do recipiente com nitrogênio líquido, porém, após o final da primeira fase de processo, quando ocorre o congelamento da amostra por completo, foi vertida uma nova suspensão no molde, utilizando a própria amostra abaixo como agente de congelamento e assim repetidamente até formar todas as 5 camadas de material para então ser realizada a desmoldagem.

As amostras desmoldadas foram levadas para o liofilizador, no qual foi sublimada a estrutura congelada formada no interior da amostra, restando um material poroso.

O material liofilizado foi então sinterizado. A curva de queima utilizada está representada na Figura 13. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5°C/min até 600°C por uma hora para retirada de ligante, então, o material foi novamente aquecido a uma taxa de 10°C/min até 1500°C por duas horas para sinterização.

Figura 13. Ciclo de sinterização para as amostras processadas por *freezecasting*.

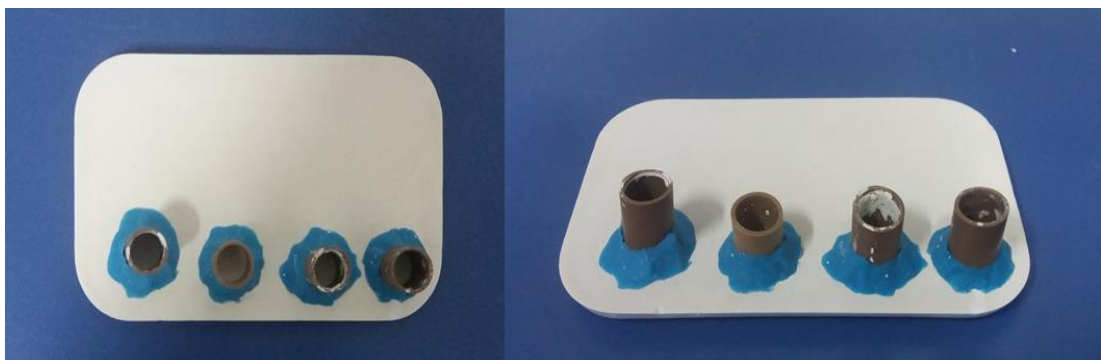


4.3.2. Processamento das Amostras por Colagem de Barbotina

A colagem de barbotina foi feita para as suspensões que utilizaram como fase de sacrifício o hidróxido de alumínio (AL100, AH7525, AH5050, AH2575) e o amido de arroz (AA9505, AA9010, AA8515 e AA8020).

Foram utilizados moldes de gesso confeccionados com proporções de 1 de água para 1,1 de gesso em peso para o processamento das amostras, sobre os quais foram colocados os moldes de PVC lubrificados e vedados com vaselina sólida e fixados aos moldes com massinha de modelar. Os moldes montados estão representados na Figura 14.

Figura 14. Moldes para processamento de amostras por colagem de barbotina.



Para o processamento das amostras não graduadas as suspensões foram vertidas nos moldes fixados e mantidas para colagem por 25 minutos. Em seguida

foi retirado o excesso das suspensões e as amostras foram secadas dentro dos moldes por 24 horas e só depois retiradas do molde.

Foi utilizado um processo semelhante para a produção das amostras graduadas, com dois processos separados, um para o hidróxido de alumínio e outro para o amido de arroz como fases de sacrifício.

Para as amostras graduadas foram realizadas colagens sequenciais, nas quais inicialmente foi vertida uma das suspensões e mantida em colagem por um tempo fixo. O excesso de suspensão foi então retirado e logo a seguir foi vertida a próxima suspensão. Esse processo foi repetido até a última das suspensões graduadas. No processamento das amostras de hidróxido de alumínio como fase de sacrifício, as amostras foram mantidas em colagem por 6 minutos para cada camada, para obter um tamanho de parede semelhante às amostras processadas isoladamente, com tempos de colagem de 25 minutos. Foram utilizadas sequencialmente as suspensões AL100, AH7525, AH5050 e AH2575, criando inicialmente uma camada mais densa, livre de fase de sacrifício e então aumentando a quantidade da mesma a cada colagem.

No processamento das amostras de amido de arroz como fase de sacrifício, as amostras foram mantidas em colagem por 5 minutos para cada camada e utilizadas sequencialmente as suspensões AL100, AA9515, AA9010, AA8515 e AA8020, também objetivando a criação de uma camada mais densa, com o aumento da quantidade de fase de sacrifício a cada colagem realizada.

As amostras foram desmoldadas após 24 horas de secagem, então as amostras foram levadas para sinterização. A curva de sinterização foi determinada a partir das análises de ATD/TG. Com as análises pode-se determinar uma temperatura de 600°C para a decomposição das fases de sacrifício, visto que a essa temperatura tanto o amido de arroz quanto o ALOH já realizaram sua transformação.

O ciclo de sinterização utilizado é o mesmo das amostras anteriores, demonstrado na Figura 13.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização das amostras foi realizada pelas medidas de porosidade aparente, feita pelo princípio de Arquimedes; tamanho e distribuição de tamanho de poros, utilizando a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio; análise

morfológica dos poros, utilizando microscopia eletrônica de varredura e, medidas de resistência mecânica por ensaio de compressão.

4.4.1. Porosidade Aparente

A porosidade aparente foi medida utilizando o princípio de Arquimedes. Este permite a análise da quantidade de porosidade aberta presente no material e é realizado a partir da pesagem da amostra em três situações, com a amostra seca, com a amostra imersa em um líquido e com ela úmida, após retirada do meio líquido. Para garantia das situações demonstradas, as amostras foram inicialmente mantidas em estufa a 120°C por 24 horas e então realizada a pesagem da amostra seca. Após a pesagem, as amostras foram imersas em água destilada e mantidas por 24 horas. A seguir, foram feitas as medidas do peso imerso e do peso úmido das amostras.

A porosidade aparente foi então calculada a partir da Equação 6.

$$PA = \frac{(P_u - P_s)}{(P_u - P_i)} * 100 \quad (6)$$

Na qual:

PA = Porosidade aparente (%)

P_s = Peso seco da amostra após retirada da estufa

P_u = Peso úmido da amostra após retirada do meio líquido

P_i = Peso imerso em meio líquido após manutenção da amostra no meio líquido por 24 horas

4.4.2. Porosimetria por intrusão de mercúrio

A técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizada em um equipamento Micromeritics Autopore IV para determinação da distribuição de tamanho e tamanho de poros do material.

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a técnica de MEV foi avaliada a morfologia dos poros no material. A partir dessa técnica foi possível analisar características como formato dos poros, interconexão entre eles e qualitativamente determinar a distribuição da porosidade pelo material. Isso permite, principalmente, determinar a forma como as fases de sacrifício formam a porosidade no material, a influência ou não da forma e

distribuição dos poros em outras propriedades do material, a criação ou não de interfaces e a conexão entre a criação das interfaces.

A análise da morfologia dos poros foi realizada na seção transversal da amostra, possibilitando uma melhor análise das interfaces entre as camadas das amostras graduadas e da morfologia porosa do *freeze casting* que se desenvolve no sentido longitudinal da amostra. As amostras foram preparadas para análise com a quebra das amostras a verde previamente à sinterização, evitando o preparo das amostras posteriormente à sinterização.

Elas foram analisadas no sentido transversal devido ao fato de que as amostras graduadas apresentam as camadas sequencialmente nesse sentido, permitindo assim, a análise das interfaces e do desenvolvimento da estrutura porosa pela amostra. Além disso, as amostras processadas pela técnica de *freeze casting* apresentam o desenvolvimento dos cristais e da porosidade no sentido transversal, assim, também é possível analisar melhor a morfologia da porosidade formada nas amostras processadas pela técnica.

A análise das amostras isoladas de hidróxido de alumínio foi realizada em um microscópio SHIMADZU SSX500 e para as outras amostras a análise foi realizada em um microscópio TESCAN VEGA3.

4.4.4. Ensaio de compressão

A resistência mecânica foi caracterizada a partir de ensaio de compressão realizado em equipamento SHIMADZU AGI 10KN com taxa de carregamento de 0,5 mm/min para as amostras de colagem de barbotina e de 1 mm/min para as amostras de *freeze casting*. Os ensaios foram realizados de maneiras distintas devido à pequena espessura das amostras processadas por colagem de barbotina. Após o ensaio, foram analisadas visualmente as superfícies de fratura das amostras.

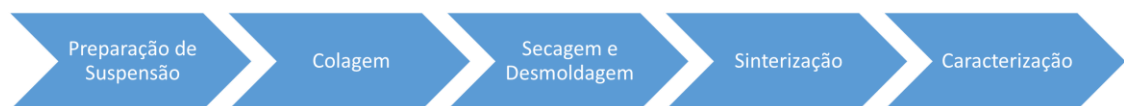
4.4.5. Fluxogramas de processo

Estão demonstradas nas Figuras 15 e 16 os fluxogramas de processo para os processos de *freeze casting* e colagem de barbotina, respectivamente.

Figura 15. Fluxograma de processo para o processo de *freezecasting*



Figura 16. Fluxograma de processo para o processo de colagem de barbotina



5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir das análises realizadas foi possível determinar as morfologias e o volume dos poros obtidos nos materiais. As análises das amostras processadas isoladamente permitiram compreender os modos de formação dos poros em cada uma das camadas, além de permitir a estimativa de morfologia e de porosidade nas amostras graduadas, isolando as amostras com quantidades diferentes de fase de sacrifício para as amostras processadas a partir de colagem de barbotina e quantidade de sólidos em suspensão para as amostras processadas a partir de freeze casting.

Também foi possível determinar a formação das interfaces no material no material graduado e a variação de cada uma das camadas com as amostras das camadas isoladas. Relacionando as análises de resistência mecânica com a de morfologia de interfaces e de fratura pode ser demonstrada a influência das interfaces na resistência mecânica do material.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS E SUSPENSÕES

A partir da caracterização das matérias-primas foi possível determinar as características físicas das mesmas, assim, permitindo a determinação de valores de temperatura de sinterização e relação entre a distribuição de tamanho de poros formados e a distribuição de tamanho de partícula das fases de sacrifício.

5.1.1. Tamanho e distribuição de tamanho de partícula

Na Figura 17 estão representadas as distribuições de tamanho de partícula da alumina, do hidróxido de alumínio e do amido de arroz utilizados no trabalho. Segundo a análise, o tamanho médio de partícula da alumina é de $0,56 \mu\text{m}$; do hidróxido de alumínio é de $1,46 \mu\text{m}$ e do amido de arroz é de $6,24 \mu\text{m}$. Percebe-se também uma distribuição mais fina de tamanho de partícula na alumina, seguido pelo hidróxido de alumínio com uma distribuição mais dispersa e então o amido de arroz com uma maior dispersão da distribuição do tamanho de partículas.

Pela micrografia do amido de arroz, apresentada na Figura 18, pode ser notado um formato irregular das partículas e a aglomeração das partículas menores, o que é decorrente provavelmente da técnica de obtenção utilizada e do processo de moagem ao qual o amido foi submetido.

Figura 17. Distribuição de tamanho de partículas da Alumina.

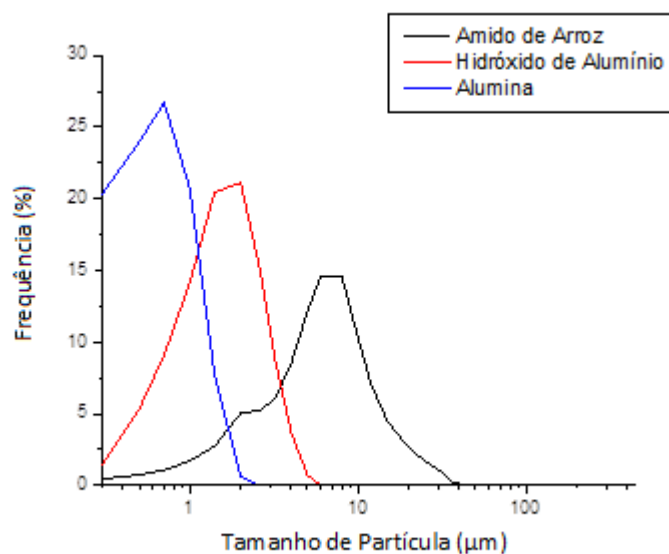
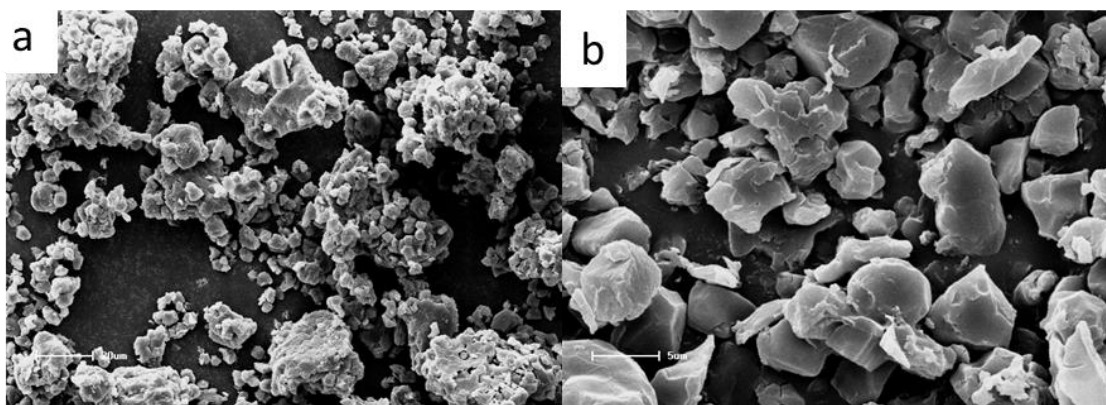


Figura 18. Micrografias do amido de arroz a) com menor magnificação e b) com maior magnificação.



Fonte: O Autor.

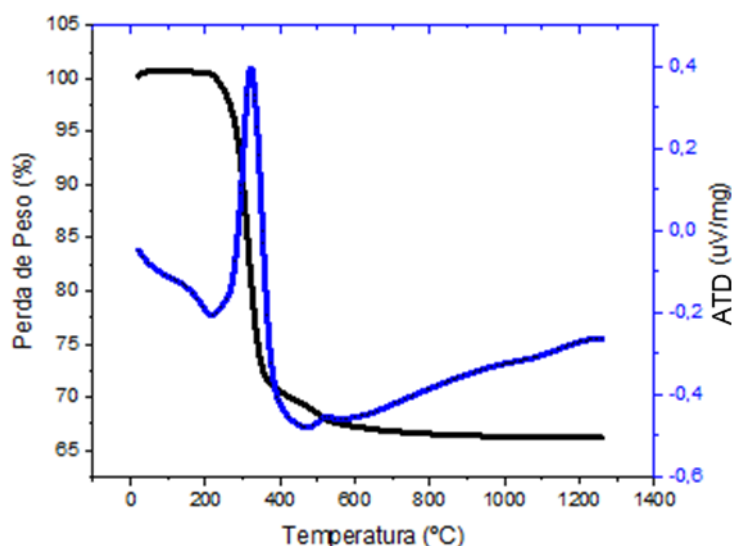
5.1.2. ATD/TG

As análises de ATD/TG demonstraram as transformações de ambos os materiais utilizados como fase de sacrifício com o aumento da temperatura. Na Figura 19 está apresentado o ATD/TG do hidróxido de alumínio e na Figura 20, o ATD/TG do amido de arroz.

Como pode ser observado a partir da análise da Figura 19, houve uma perda de massa significativa entre as temperaturas de 200 e 500 °C, a qual pode ser atribuída à decomposição das hidroxilas, conforme representada na equação (3).

Um forte pico exotérmico na temperatura de 321 °C acompanha essa perda de massa, confirmando a decomposição do $\text{Al}(\text{OH})_3$ [49-51]. A perda de massa total, até aproximadamente 1100°C, foi de 32%. [3,4].

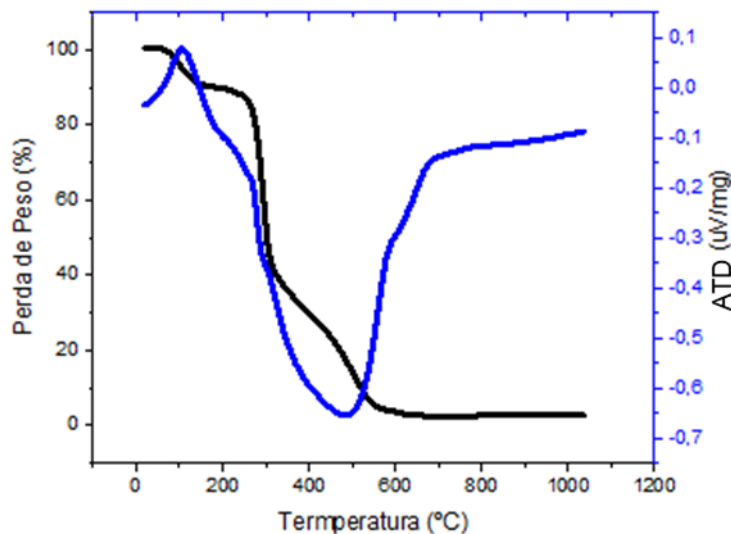
Figura 19. ATD/TG para o hidróxido de alumínio.



Para o amido de arroz pode ser observado que há inicialmente, entre 100 e 150 °C uma perda de massa referente a umidade presente na amostra. De 300°C a 550°C, há outra perda de massa mais intensa, referente à decomposição do amido. Após a temperatura de 550°C a perda de massa foi total, indicando que toda a amostra se decompôs, não deixando nenhum resíduo.

Pela análise do ATD, observa-se a presença de um pico endotérmico acompanhando a decomposição do amido e durante a decomposição do amido, observa-se um pico endotérmico na temperatura de 480 °C. Essa análise confirma a aplicabilidade do amido de arroz como fase de sacrifício. [20].

Figura 20. ATD/TG para o amido de arroz.



5.1.3. Curvas de defloculação

A curva de defloculação para alumina está representada na Figura 21. A partir da análise foi possível determinar a quantidade de dispersante necessária para o processamento de suspensões estáveis e dispersas. A quantidade de dispersante, no qual ambas as curvas se estabilizam é de 0,8% em peso de dispersante em relação aos sólidos em suspensão.

Nas amostras com hidróxido de alumínio, a quantidade de defloculante utilizado também foi de 0,8% em peso, pois o comportamento reológico das partículas é semelhante, com aproximação de tamanho médio de partícula e distribuição relativamente semelhante [11,49,51].

As curvas de defloculação para cada uma das suspensões de amido de arroz estão apresentadas na Figura 22. Para todas as 4 concentrações de amido de arroz utilizadas, as suspensões obtiveram menor viscosidade com a adição de 0,5% em peso de dispersante em relação ao peso de sólidos em suspensão.

Figura 21. Curvas de defloculação para as suspensões com 30% de fase sólida de Alumina.

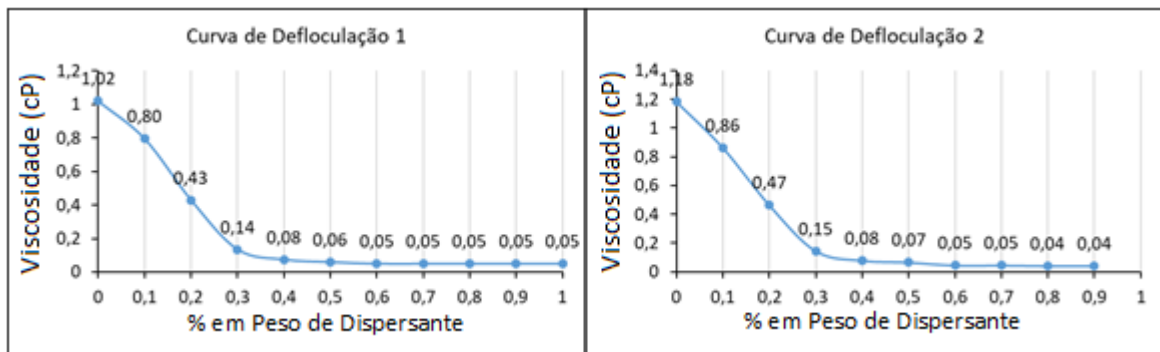
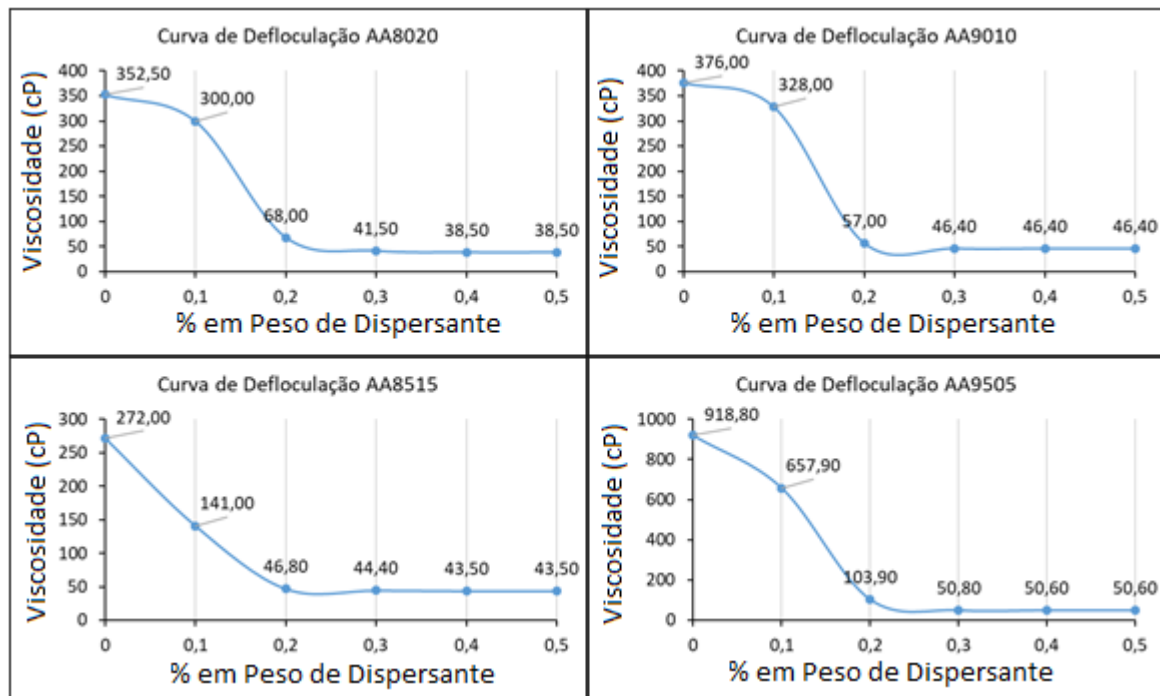


Figura 22. Curvas de defloculação para as suspensões com amido de arroz.



5.2. POROSIDADE APARENTE

A porosidade aparente das amostras monolíticas e graduadas sinterizadas: de alumina com diferentes quantidades de porcentagem de sólidos; de alumina com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício e de alumina com amido de arroz como fase de sacrifício estão apresentadas nas Tabelas de 4, 5 e 6, respectivamente.

Tabela 4. Porosidade aparente das amostras de alumina fabricadas por *freezecasting* e da amostra de alumina produzida por colagem de barbotina.

Amostra	Porosidade aparente (%)	
AL100	5,2	$\pm 1,1$
AL20	69,7	$\pm 3,8$
AL25	62,6	$\pm 1,0$
AL30	59,8	$\pm 2,5$
AL35	54,6	$\pm 1,8$
AL40	47,3	$\pm 1,3$
Graduada	57,5	$\pm 1,8$

As porosidades obtidas se mantiveram conforme esperado, com maior porosidade quando há redução da quantidade de sólidos em suspensão. Além disso, o volume poroso no material acompanhou a quantidade de solvente relativa à quantidade de sólidos em suspensão, assim, por exemplo, na amostra AL20, o volume de solvente era de 80% e foi obtida uma porosidade de 69,7%, considerando a retração durante sinterização, pode ser comprovada a relação entre os dois valores.

Tabela 5. Porosidade aparente das amostras utilizando hidróxido de alumínio como fase de sacrifício.

Amostra	Porosidade aparente (%)	
AH7525	17,3	$\pm 0,9$
AH5050	23,7	$\pm 1,8$
AH2575	39,6	$\pm 0,5$
Graduada	16,0	$\pm 0,5$

As amostras com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício apresentaram uma maior alteração de porosidade nas amostras com maior quantidade de hidróxido de alumínio em suspensão. A diferença de porosidade entre as amostras AH7525 e AH5050 é de 6,4%, quando a diferença entre as amostras AH5050 e AH2575 é de 15,9%. Essa diferença pode ter ocorrido devido à formação de poros

com geometrias diferentes, gerando características termodinâmicas diferentes, como demonstrado na Figura 10, gerando uma maior porosidade.

Tabela 6. Porosidade aparente das amostras utilizando amido de arroz como fase de sacrifício.

Amostra	Porosidade aparente (%)	
AA9505	6,8	$\pm 1,0$
AA9010	7,1	$\pm 0,6$
AA8515	10,0	$\pm 1,5$
AA8020	13,9	$\pm 1,2$
Graduada	9,3	$\pm 0,4$

As porosidades aparentes obtidas comprovaram a capacidade das fases de sacrifício e dos processos de colagem de barbotina e *freeze casting* de produzir cerâmicas porosas e cerâmicas com porosidade graduadas por processos sequenciais.

Pode ser observado o aumento da porosidade das amostras das camadas isoladas com o aumento da quantidade de fase de sacrifício presente no material nos processos de colagem de barbotina, assim como com a redução da quantidade de sólidos em suspensão para as amostras de *freeze casting*.

Observa-se também que as maiores porosidades aparentes foram alcançadas pelo processo de *freeze casting* (de aproximadamente 47% a 69%). Quando se compara as duas fases de sacrifício estudadas, hidróxido de alumínio e amido, observa-se que a porosidade gerada pelo amido foi menor que a gerada pelo hidróxido de alumínio.

Quanto às amostras graduadas, que correspondem às amostras processadas por colagens sequenciais, a porosidade não se encontra na média da porosidade das camadas isoladas devido à presença de uma camada densa de alumina AL100. Considerando que cada uma das camadas das amostras foi mantida o mesmo tempo em colagem durante o processamento, a velocidade de colagem tende a diminuir com a sequência de colagens devido à maior dificuldade de absorção de água do molde. Assim, a primeira camada tende a apresentar espessura maior, portanto, tem maior influência na porosidade final do material graduado. A partir da

porosidade obtida para as camadas isoladas esperavam-se, a partir de uma média simples, valores de porosidade de 21,46% para as amostras com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício e 8,61% para as amostras com amido como fase de sacrifício, conforme indicado nas equações 8 e 9.

$$PEAH = \frac{PAH2575 + PAH5050 + PAH7525 + PAL100}{4} \quad (8)$$

Em que:

PEAH= Porosidade Estimada das amostras graduadas utilizando hidróxido de alumínio como fase de sacrifício

PAH2575=Porosidade aparente média das amostras AH2575

PAH5050= Porosidade aparente média das amostras AH5050

PAH7525= Porosidade aparente média das amostras AH7525

PAL100= Porosidade aparente média das amostras AL100

$$PEAA = \frac{PAA8020 + PAA8515 + PAA9010 + PAA9505 + PAL100}{5} \quad (9)$$

Em que:

PEAH= Porosidade Estimada das amostras graduadas utilizando amido de arroz como fase de sacrifício

PAA8020 = Porosidade aparente média das amostras AA8020

PAA8515 = Porosidade aparente média das amostras AA8515

PAA9010 = Porosidade aparente média das amostras AA9010

PAA9505 = Porosidade aparente média das amostras AA9505

PAL100= Porosidade aparente média das amostras AL100

Assim, foi observada uma variação de 25,08% para as amostras com hidróxido de alumínio e de 8,25% para as amostras com amido de arroz dos valores estimados, demonstrando que efetivamente as colagens sequenciais tendem a alterar a quantidade final de porosidade aparente do material. O efeito mais pronunciado do processo utilizando hidróxido de alumínio como fase de sacrifício se deve principalmente à maior diferença de valores entre as camadas isoladas, assim, a diferença na espessura de cada uma das camadas do material tende a afetar mais

o valor final de porosidade, inclusive, como a camada mais porosa foi a última na sequência de colagens, ela possui menor espessura e, portanto, menor efeito na porosidade do material.

Para as amostras processadas a partir da técnica de *freeze casting* não há a diferença de espessura entre camadas, visto que ela não é definida a partir do tempo e velocidade de processo, mas sim da quantidade de material inserida no molde para congelamento. Utilizando do mesmo método utilizado para as amostras processadas por colagem de barbotina, demonstrado na equação 10, para determinação da variação do processo para os valores de porosidade estimados, foi obtido um valor estimado de 58,81% de porosidade das amostras graduadas processadas pela técnica de *freeze casting*.

$$PEAL = \frac{PAL20+PAL25+PAL30+PAL35+PAL40}{5} \quad (10)$$

Onde:

PEAL= Porosidade Estimada das amostras graduadas conformadas por *freeze casting*

PAL20 = Porosidade aparente média das amostras AL20

PAL25 = Porosidade aparente média das amostras AL25

PAL30 = Porosidade aparente média das amostras AL30

PAL35 = Porosidade aparente média das amostras AL35

PAL40 = Porosidade aparente média das amostras AL40

Foi observada uma variação de 2,18%, menor que as variações do processo de colagem de barbotina, como já comentado, devido à maior semelhança entre espessura de camadas.

5.3. TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS

O tamanho e a distribuição do tamanho de poros, determinada por porosimetria de mercúrio, permitiu compreender como a estrutura de poros se desenvolve no material com o aumento da quantidade de fase de sacrifício ou da redução da quantidade de sólidos da suspensão do processo de *freeze casting*.

Os tamanhos médios de poro encontrados na análise das amostras de alumina com diferentes quantidades de porcentagem de sólidos, das amostras de alumina com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício e das amostras de alumina com amido de arroz como fase de sacrifício estão apresentadas nas Tabelas 7, 8 e 9, respectivamente.

Tabela 7. Tamanho médio de poro das amostras fabricadas por *freeze casting* e da amostra isolada de alumina fabricada por colagem e barbotina.

Amostra	Tamanho médio de poro (μm)
AL100	0,07
AL20	17,98
AL25	10,36
AL30	27,81
AL35	11,16
AL40	52,35

Tabela 8. Tamanho médio de poro das amostras de alumina utilizando hidróxido de alumínio como fase de sacrifício.

Amostra	Tamanho médio de poro (μm)
AH7525	0,36
AH5050	0,24
AH2575	0,36
GRADAH	0,36

Tabela 9. Tamanho médio de poro das amostras de alumina utilizando amido de arroz como fase de sacrifício.

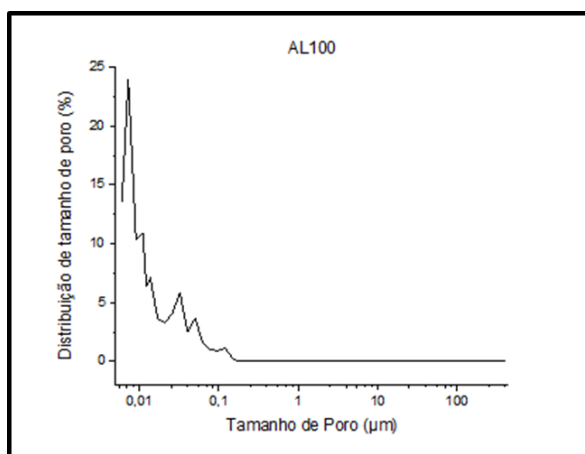
Amostra	Tamanho médio de poro (μm)
AA9505	1,01
AA9010	4,16
AA8515	4,33
AA8020	0,18
GRADAA	1,06

Pelos tamanhos médios de poros apresentados nas tabelas 7, 8 e 9 observa-se que o processo de *freeze casting* foi o que produziu os maiores poros, na faixa de 10 a 52 μm . Entre as fases de sacrifício utilizadas, o amido de arroz produziu poros maiores que o hidróxido de alumínio devido ao seu maior tamanho de partícula e o modo de formação de poros. Para o amido de arroz há a volatilização completa da fase de sacrifício, para o hidróxido de alumínio há a diminuição de tamanho e transformação de fase das partículas de hidróxido de alumínio. Isso pode ser observado nas análises de DTA/TG das Figuras 19 e 20, onde há a perda de 100% do peso do amido de arroz e apenas perda de parte do hidróxido de alumínio a altas temperaturas.

Os resultados das análises de distribuição de tamanho de poros das amostras de alumina sem fase de sacrifício, das amostras de alumina com diferentes quantidades de sólidos em suspensão conformadas por *freeze casting*, das amostras de alumina com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício e das amostras de alumina com amido de arroz como fase de sacrifício estão apresentadas nas Figuras 23, 24, 25 e 26, respectivamente.

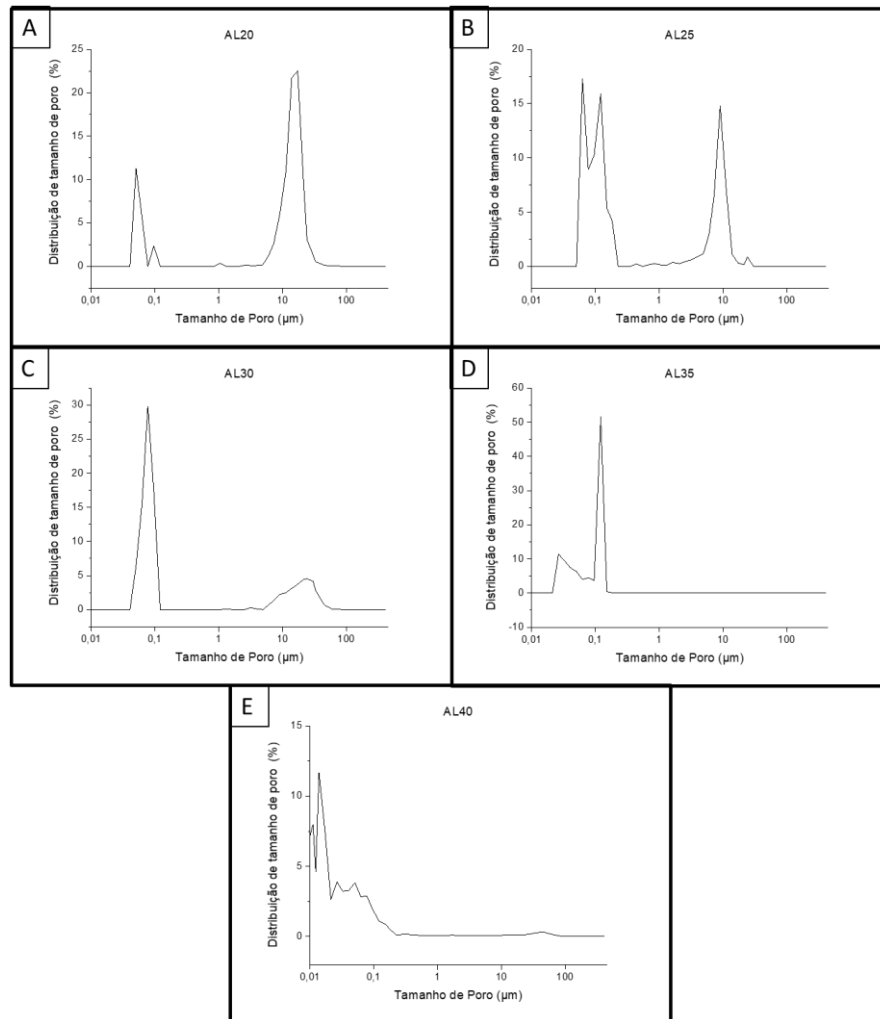
Pela Figura 25, pode-se observar que a alumina apresentou uma distribuição não homogênea de tamanho de poros, sendo esses poros pequenos (menores que 0,2 μm). Tal distribuição já era esperada, visto que nessa amostra não há a presença de fase de sacrifício. Além disso, a quantidade de porosidade aberta encontrada na amostra é baixa (5,24%), de acordo com o dado apresentado na Tabela 4.

Figura 23. Distribuição de tamanho de poro das amostras AL100 de alumina sem fase de sacrifício conformadas por colagem de barbotina.



Pode ser observada em todas as amostras apresentadas na Figura 26, uma quantidade de poros existente numa faixa de tamanho pequena, em torno de 0,1 μm , o que provavelmente representa as porosidades entre as lamelas formadas pelo congelamento da água e que poderá ser visto nas micrografias de MEV. Além disso, há também a presença de porosidades maiores na amostra AL20 (Figura 24 (A)), na faixa de aproximadamente 20 μm ; na amostra AL25 (Figura 24 (B)), na faixa de aproximadamente 10 μm e na amostra AL30 (Figura 24 (C)), as quais provavelmente representam as porosidades encontradas entre as estruturas dendríticas formadas. Para as amostras AL35 (Figura 24 (D)) e AL40 (Figura 24 (E)) há maior quantidade de sólidos e uma microestrutura porosa diferente, como poderá ser observado nas micrografias, com predominância de lamelas sem braços dendríticos, assim, as porosidades de maiores tamanhos não são observadas nessas amostras.

Figura 24. Distribuição de tamanho de poro das amostras fabricadas por *freeze-casting* AL20 (A), AL25 (B), AL30 (C), AL35 (D) e AL40 (E).

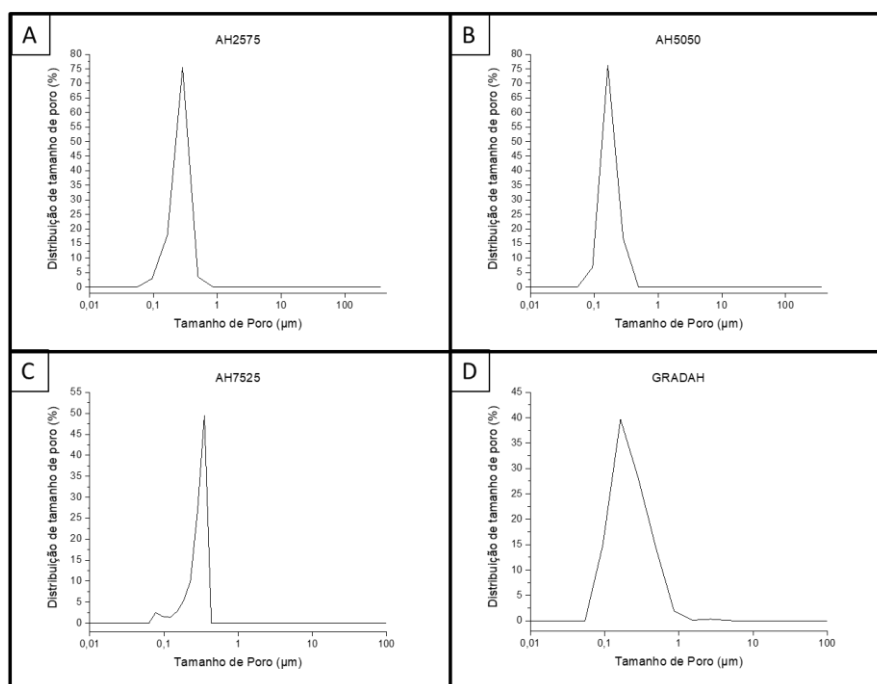


Essa diferença pode estar relacionada com a quantidade de sólidos em suspensão. Com o aumento da quantidade de sólidos, há uma maior propensão da nucleação e menor do crescimento dos cristais de gelo formados no início do congelamento, propiciando a diferença entre as duas morfologias de poros encontradas e, como demonstrado nas curvas de distribuição de tamanho de poros, há uma diminuição da quantidade de poros maiores e um aumento da quantidade de poros menores conforme há o aumento da quantidade de sólidos em suspensão [27,30].

Nas amostras de alumina que utilizaram hidróxido de alumínio como fase de sacrifício houve uma pequena diferença entre as distribuições de tamanho de poros. Como pode ser observado na Figura 25, para todas as amostras há uma distribuição estreita de tamanho de poros, na faixa de 0,1 a 1 μm. Isso pode se dar devido à

distribuição de tamanho de partículas do hidróxido de alumínio ser relativamente estreita quando comparada, por exemplo, ao amido de arroz, como demonstrado na Figura 17, gerando poros de tamanhos mais uniformes.

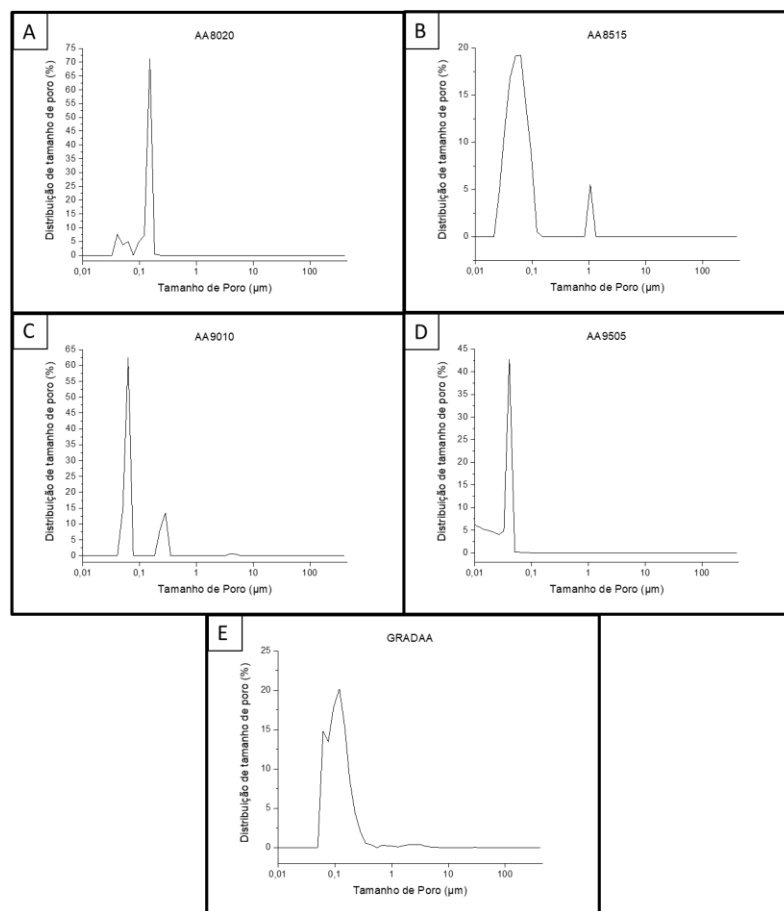
Figura 25. Distribuição de tamanho de poro das amostras com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício AH2575 (A), AH5050 (B), AH7525 (C) e GRADAH (D).



A amostra de alumina graduada utilizando hidróxido de alumínio exibiu o comportamento semelhante ao das outras amostras isoladas, com uma distribuição um pouco mais larga, principalmente devido à presença de uma primeira camada de AL100, sem fase de sacrifício e a uma pequena heterogeneidade da distribuição e tamanho de poros da amostra AH7525, com a presença de poros ligeiramente menores que o das outras amostras, na faixa de 0,1 μm.

As amostras de alumina com amido de arroz como fase de sacrifício apresentaram distribuição de tamanho de poros bastante heterogêneas. Como pode ser observado na Figura 26, há a presença de poros de variados tamanhos, por exemplo, entre 0,02 e 0,2 μm na Figura 26 (A), tamanhos próximos de 0,1 μm e 1 μm na Figura 26 (B), tamanhos em 0,08 μm e 0,2 μm na Figura 26 (C) e apenas porosidade pequena na faixa de 0,6 μm na Figura 26 (D).

Figura 26. Distribuição de tamanho de poro das amostras com amido de arroz como fase de sacrifício AA8020 (A), AA8515 (B), AA9010 (C), AA9505 (D) e GRADAA (E).



Para a amostra graduada há uma distribuição mais larga do tamanho de poros devido à presença de todos os tipos de amostra, a distribuição varia de aproximadamente 0,08 μm até aproximadamente 1 μm em maior quantidade e em menor quantidade até 4 μm, abrangendo todas as porosidades obtidas para as amostras de amido isoladas e, também, mais larga devido à presença de uma primeira camada de AL100 sem fase de sacrifício.

5.4. MORFOLOGIA DE POROS E INTERFACES

A morfologia de poros e interfaces das amostras foi analisada a partir de MEV, permitindo a análise das morfologias das amostras isoladas e posterior comparação com as respectivas camadas nas amostras graduadas. Além disso, permitiu uma análise da interação entre camadas.

5.4.1. MEV das camadas isoladas

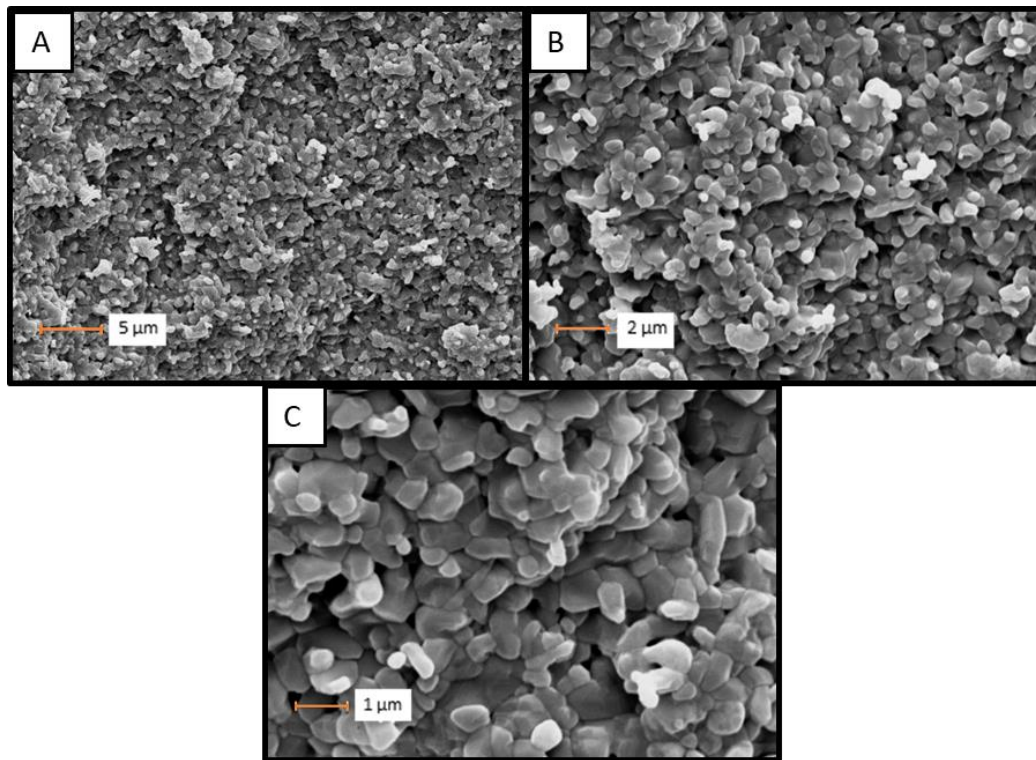
A partir das micrografias das camadas isoladas foi possível observar qualitativamente como se desenvolve a morfologia de poros no material, permitindo analisar a forma dos poros, distribuição de tamanho e homogeneidade.

- Amostras de alumina sem fase de sacrifício

As micrografias da amostra A100, com diferentes magnificações, são apresentadas na Figura 27 e mostram a morfologia de poros alcançada após sinterização.

Pode ser observado, principalmente na imagem de maior magnificação (Figura 27 (C)), a presença de poros entre os grãos de alumina. As imagens podem ser apoiadas pelos ensaios de porosimetria de mercúrio e porosidade aparente, os quais demonstraram que as amostras de AL100 obtiveram porosidades em torno de 5%. Alguns autores que obtiveram maiores densidades adotaram temperaturas maiores ou maiores tempos de sinterização, como, por exemplo, de 1650°C por 1 hora [14], 1400°C por 5 horas [27] ou a 1600°C por 4 horas [28], assim, o ciclo de sinterização pode ter sido insuficiente para uma densificação total das amostras de alumina.

Figura 27. Imagens de MEV da amostra AL100 com diferentes magnificações.



- Amostras de alumina utilizando hidróxido de alumínio como fase de sacrifício

As amostras de alumina utilizando hidróxido de alumínio como fase de sacrifício apresentaram porosidade homogeneamente distribuída pelo material, como pode ser observado pela curva de distribuição de tamanho de poros apresentada na figura 31. Porém, não foi possível determinar claramente, a partir da observação das imagens de MEV, a diferença de porosidade entre as amostras. As imagens de MEV da amostra AH2575, AH5050 e AH7525 estão apresentadas nas figuras 28, 29 e 30, respectivamente.

Figura 28. Imagens de MEV da amostra AH2575 com diferentes magnificações.

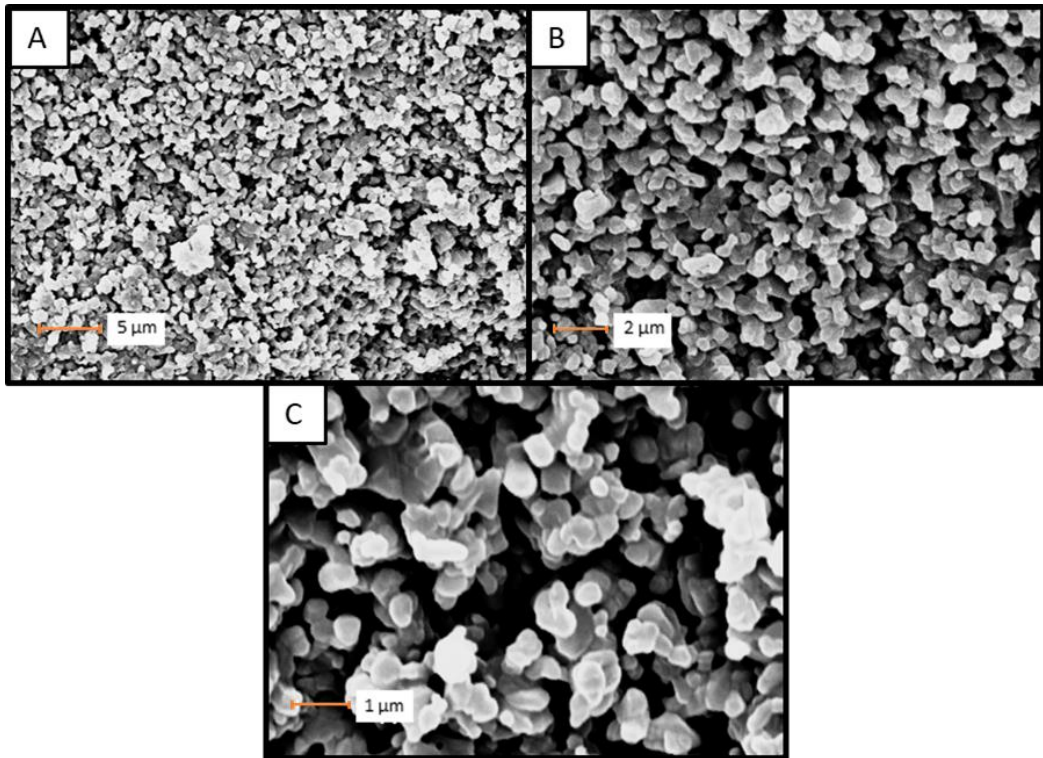


Figura 29. Imagens de MEV da amostra AH5050 com diferentes magnificações.

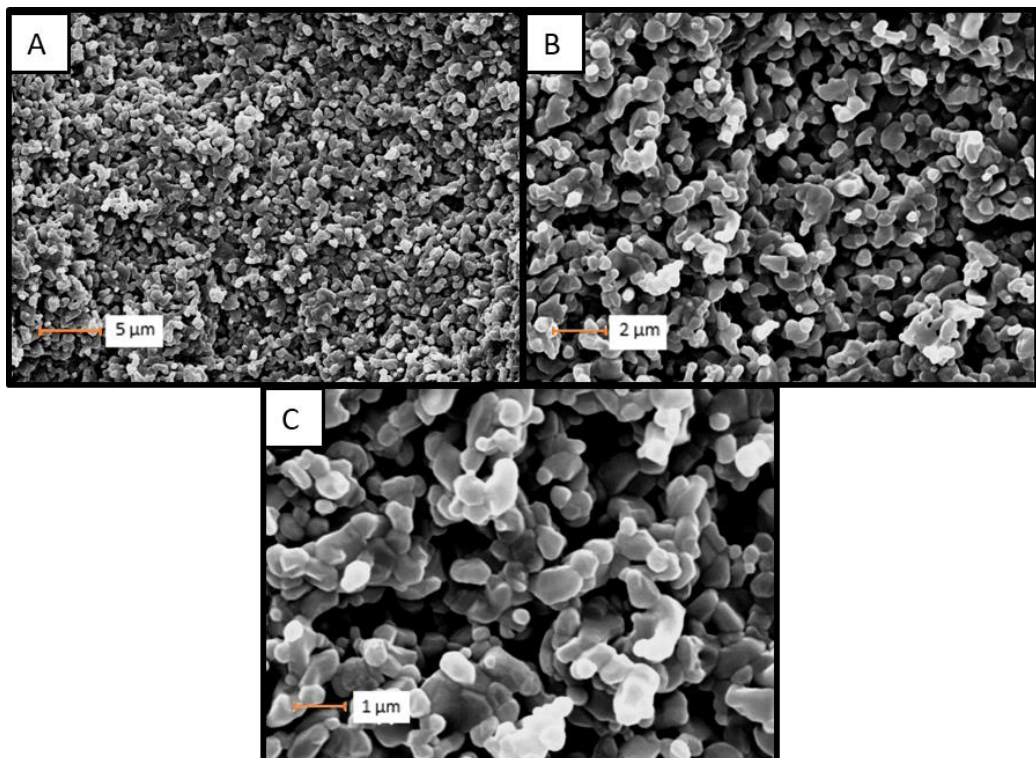
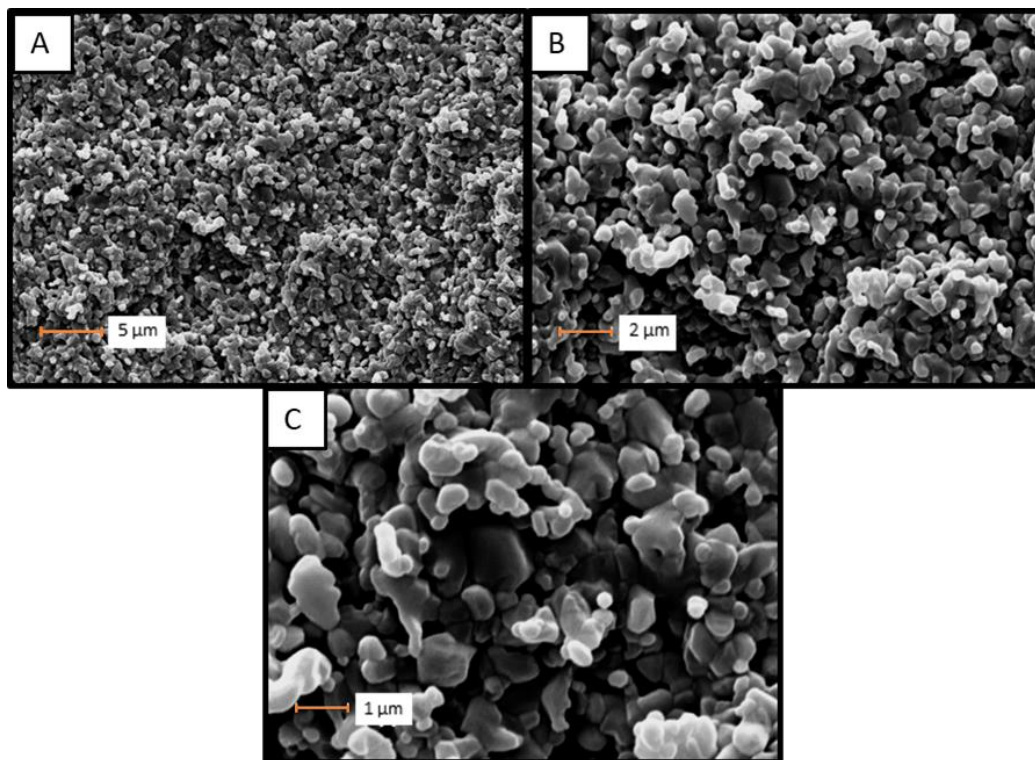


Figura 30. Imagens de MEV da amostra AH7525 com diferentes magnificações.

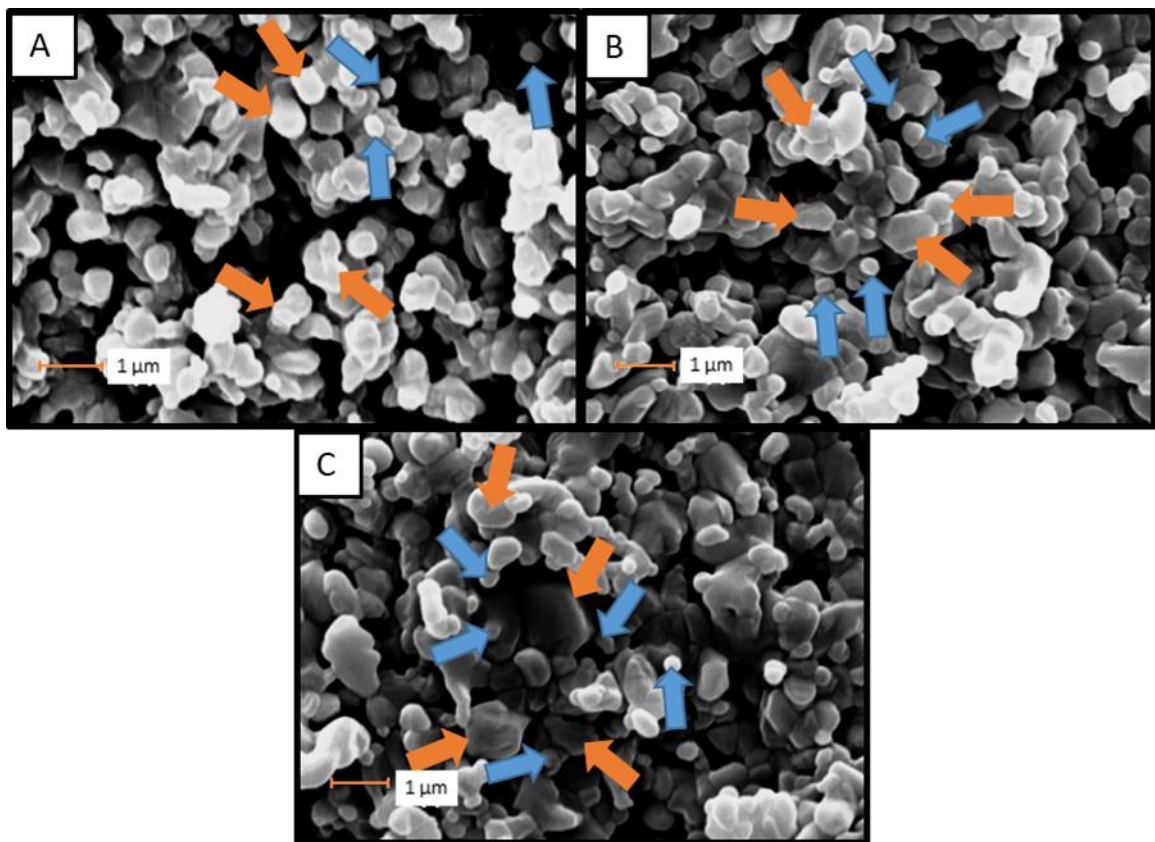


O método de formação de poros do hidróxido de alumínio se dá pela transformação de fase das partículas de hidróxido de alumínio. As transformações de fase do hidróxido de alumínio estão demonstradas na Figura 4. Durante o processo de colagem há o empilhamento das partículas de alumina, que são menores, e de hidróxido de alumínio, que são maiores. As partículas de hidróxido de alumínio sofrem transformação durante a sinterização, reduzindo o volume em aproximadamente 35% e formando partículas de alumina pelo material ao redor dos poros formados pela redução de volume [5,6,7,50]. Uma representação esquemática dessa formação está demonstrada na Figura 10.

Como o tamanho médio das partículas de alumina e hidróxido de alumínio utilizados foi de 0,56 µm e 1,43 µm, respectivamente, apesar do hidróxido apresentar uma distribuição de tamanho de partícula levemente mais larga, após as transformações, as partículas de alumina formadas por decomposição ainda devem apresentar, em média, tamanho aproximadamente 60% maior que as partículas iniciais de alumina, assim, deve haver maior concentração de partículas maiores ao redor dos poros quanto maior for a quantidade de hidróxido de alumínio utilizada no processamento.

Pode ser observado nas micrografias que, com o aumento da quantidade de hidróxido de alumínio no processamento das amostras, há também um aumento da quantidade de grãos de maior tamanho ao redor dos poros em relação aos grãos pequenos. Uma demonstração desta alteração está mostrada na Figura 31, indicando alguns exemplos dos grãos menores e grãos maiores presentes no material.

Figura 31. Imagens de MEV da amostra (A) AH2575 (B) AH5050 (C) AH7525, onde as setas azuis representam os grãos pequenos e as alaranjadas os grãos grandes.



- Amostras de alumina utilizando amido de arroz como fase de sacrifício

As amostras de alumina processadas com amido de arroz como fase de sacrifício apresentaram menor porosidade para as amostras AA9505 e AA9010, como comentado anteriormente, ficando próximos da amostra AL100, que representam um material sem fase de sacrifício. As imagens de MEV das amostras AA8020, AA8515, AA9010 e AA9505 estão apresentadas nas figuras 32, 33, 34 e 35, respectivamente.

Figura 32. Imagens de MEV da amostra AA9505 com diferentes magnificações.

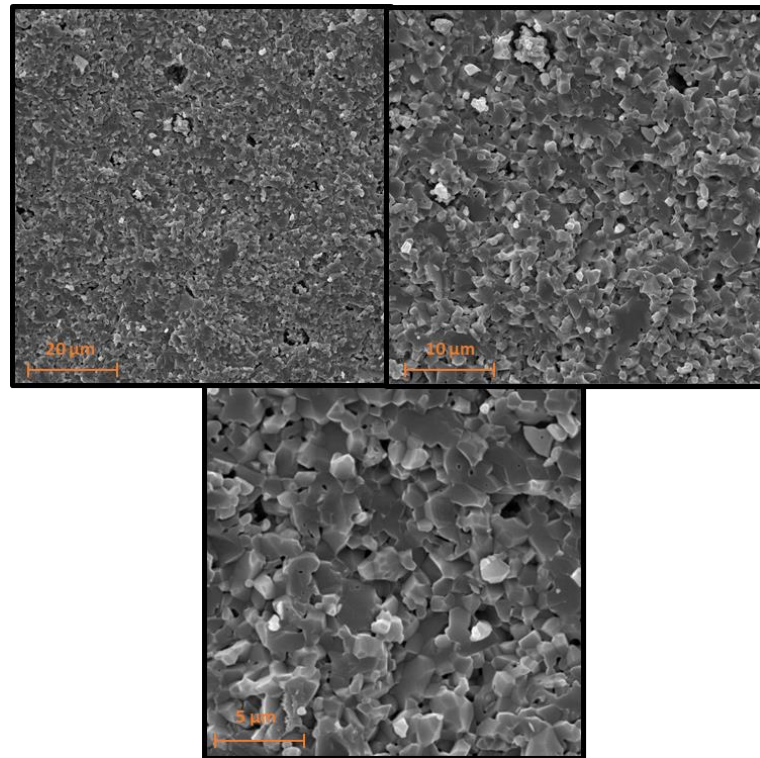


Figura 33. Imagens de MEV da amostra AA9010 com diferentes magnificações.

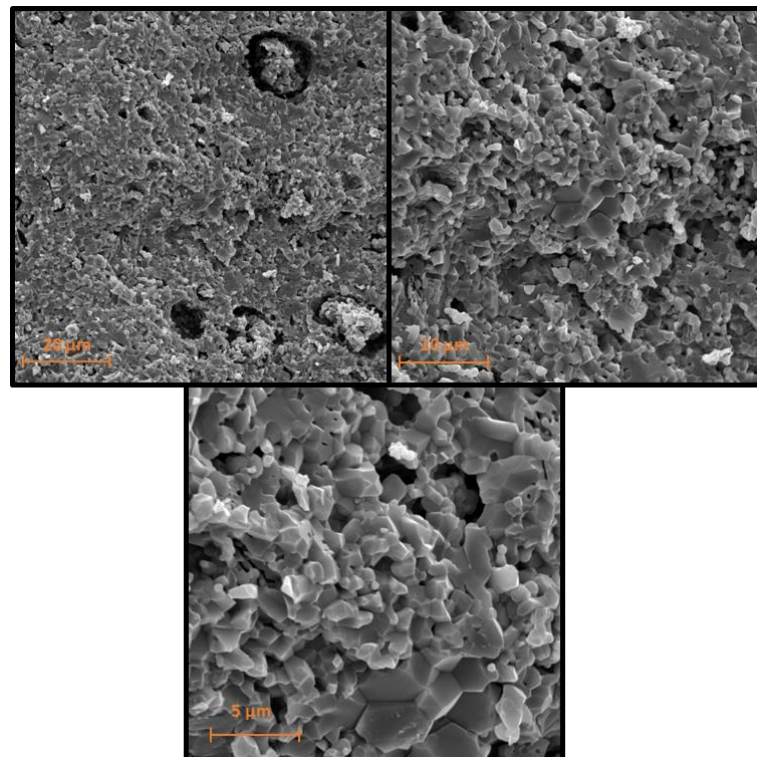


Figura 34. Imagens de MEV da amostra AA8515 com diferentes magnificações.

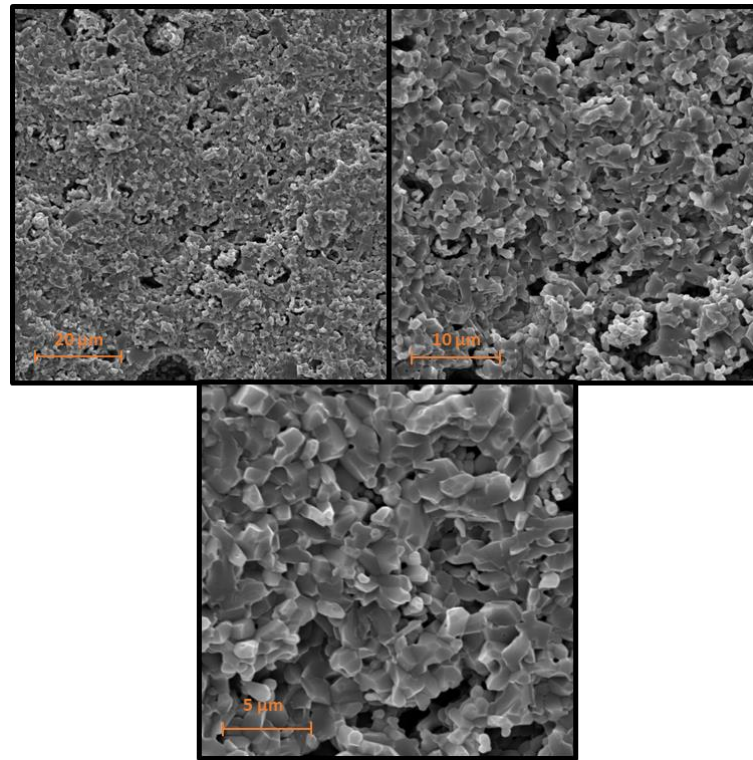
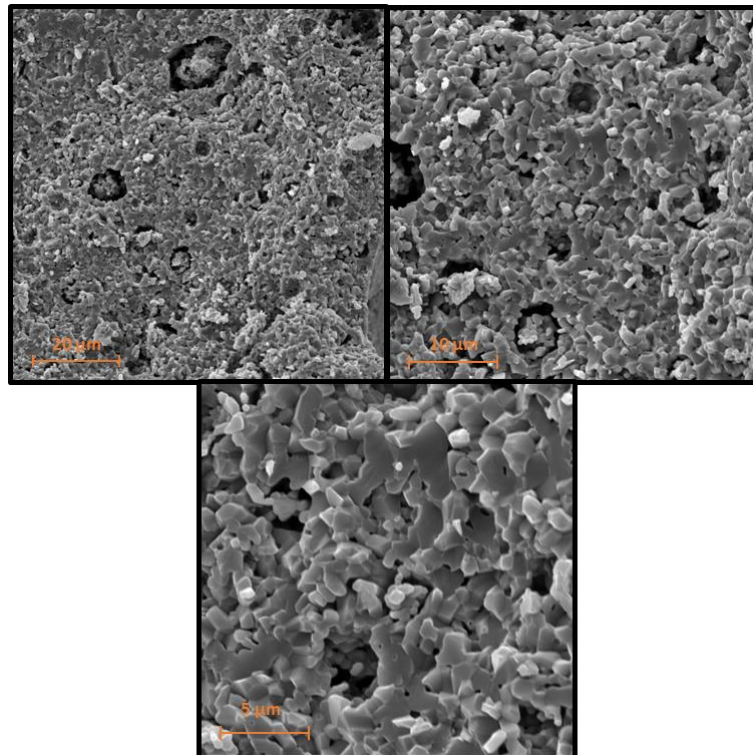


Figura 35. Imagens de MEV da amostra AA8020 com diferentes magnificações.



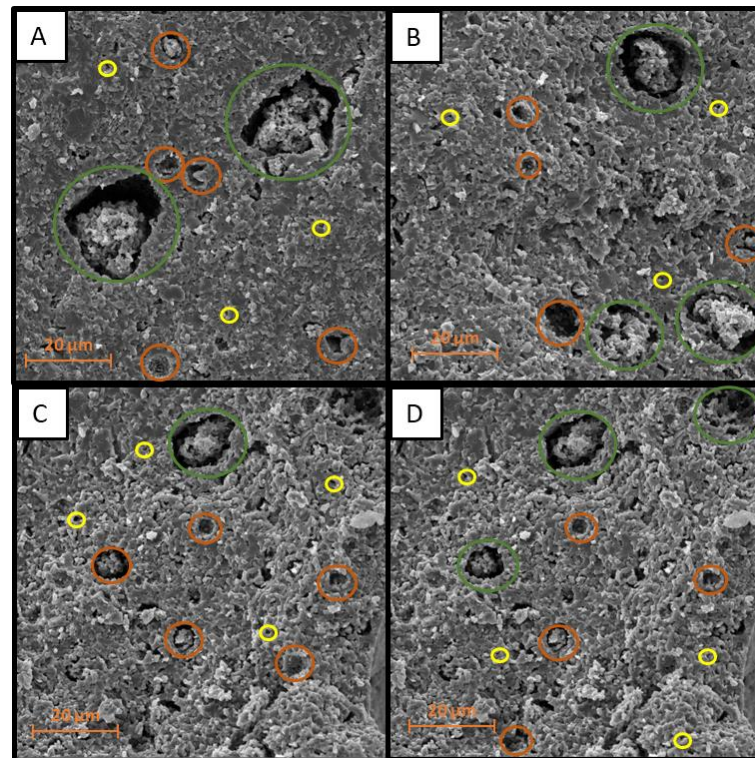
Quando analisadas as imagens de MEV das Figuras 32 a 35 pode-se observar que mesmo as amostras com menor quantidade de amido, apresentaram uma distribuição de poros heterogênea, o que pode ser reforçado pelas análises de distribuição de tamanho de poros dessas amostras apresentadas na Figura 17.

A distribuição heterogênea de poros pode ser atribuída a dois tipos de poros. Os poros pequenos que seriam remanescentes do processo de sinterização, os quais podem ser observados nas imagens de maior magnificação, e os poros maiores gerados pelas partículas de amido.

Pode-se perceber poros grandes, de variados tamanhos, nas imagens A das Figuras 32 a 35, que possuem menores magnificações, com diâmetros variando de aproximadamente 1 μm até aproximadamente 30 μm , isso se deve principalmente pela distribuição larga de tamanho de partículas do amido, demonstrada na Figura 17. Pode ser observado também que, dentro dos poros maiores, há a presença de grão de alumina, como se as partículas de amido tivessem envolvido as partículas de alumina, formando estruturas porosas disformes.

Nas imagens da Figura 36 estão representados os poros maiores (rodeados em verde), com tamanhos maiores que 5 μm , intermediários (rodeados em alaranjado), com tamanhos entre 1 e 5 μm e menores (rodeados em amarelo), menores que 1 μm , formados provavelmente pela variação de tamanho de partículas do amido. Como comentado anteriormente, há a presença de grão de alumina no centro dos poros maiores representados por alaranjado e verde, assim, o tamanho real do poro deve ser menor que o identificado nestas imagens de MEV.

Figura 36. Imagens de MEV das amostras (A) AA9505 (B) AA9010 (C) AA8515 (D) AA8020.



- Amostras de alumina processadas por *freeze casting*

As amostras processadas por *freeze casting* apresentaram uma estrutura porosa singular com relação às outras apresentadas anteriormente. Isso já era esperado, pois a morfologia dos poros foi definida pelos cristais de água que se formaram durante o congelamento, como demonstrado esquematicamente nas Figuras 5 e 6.

As amostras apresentaram o crescimento das lamelas na direção longitudinal, porém, com algumas diferenças morfológicas entre elas. A análise de microscopia foi realizada nas superfícies de fratura das amostras, portanto, elas não irão representar a parte superior ou inferior da mesma, onde termina ou inicia o crescimento dos cristais. Dessa forma é possível a análise do modo de crescimento das lamelas, mas não a distância de separação entre elas.

Como pode ser observado nas Figuras 37 a 41, as amostras apresentaram uma estrutura de poros lamelar ou dendrítica, representando uma diferença na nucleação dos cristais de gelo e da quantidade de sólidos entre uma amostra e outra [27,30]. Na imagem A da Figura 38, referente à amostra AL25, há a predominância de um crescimento dendrítico, com as camadas crescendo de modo mais

desordenado, enquanto nas outras amostras, AL20, AL30, AL35 e AL40, o crescimento foi mais ordenado, demonstrando as camadas lamelares. As camadas lamelares podem ser melhor observadas na figura 41.

Figura 37. Imagens de MEV da amostra AL20 com diferentes magnificações.

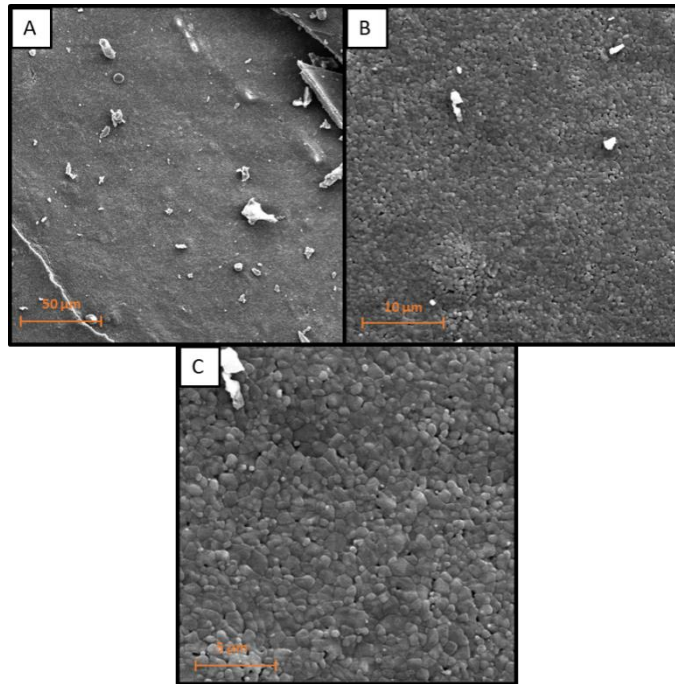


Figura 38. Imagens de MEV da amostra AL25 com diferentes magnificações.

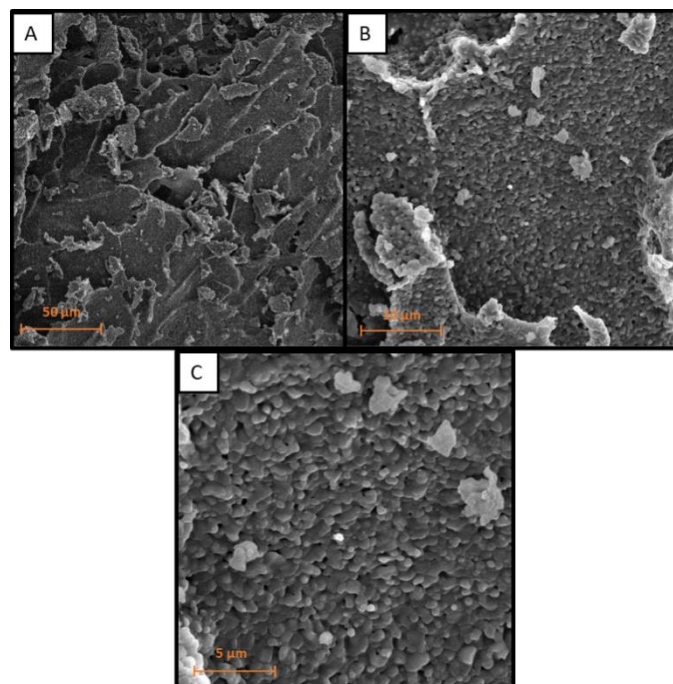


Figura 39. Imagens de MEV da amostra AL30 com diferentes magnificações.

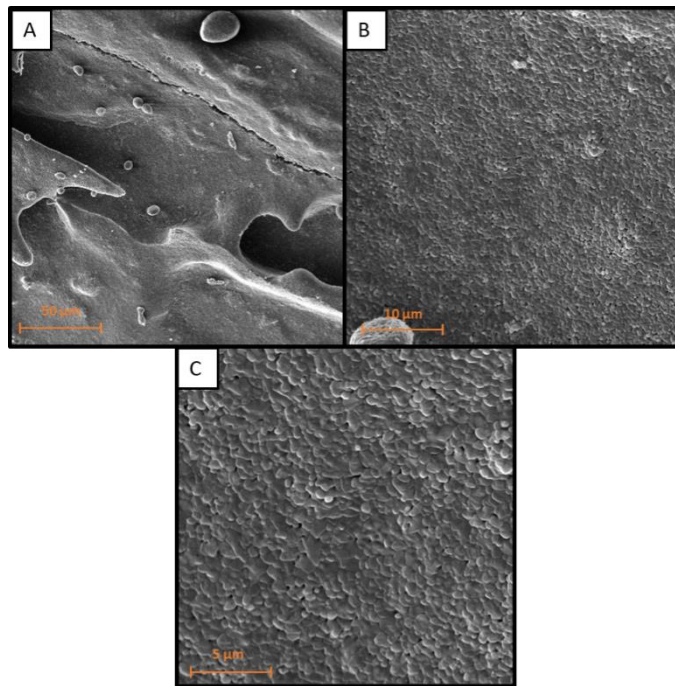


Figura 40. Imagens de MEV da amostra AL35 com diferentes magnificações.

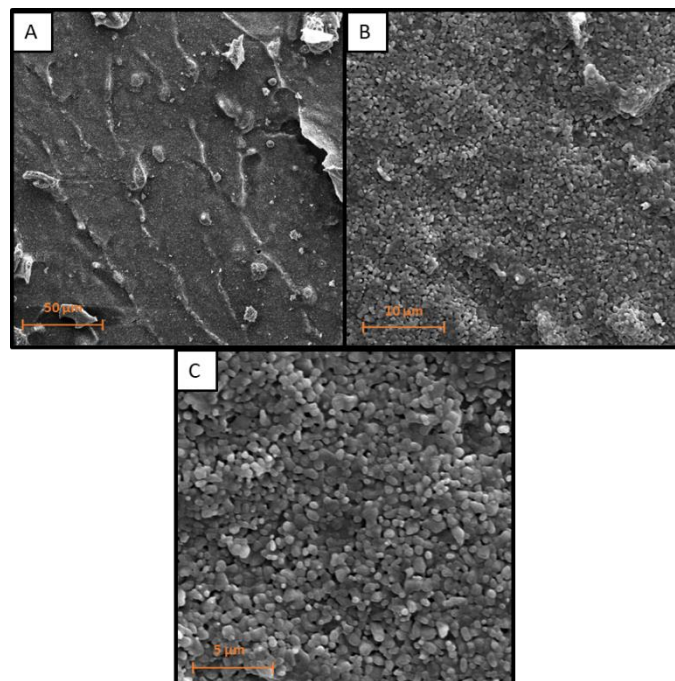
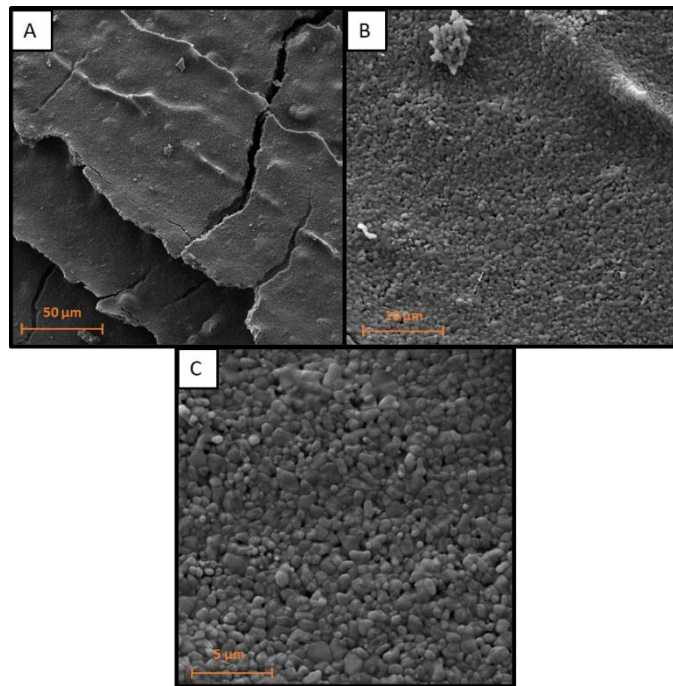
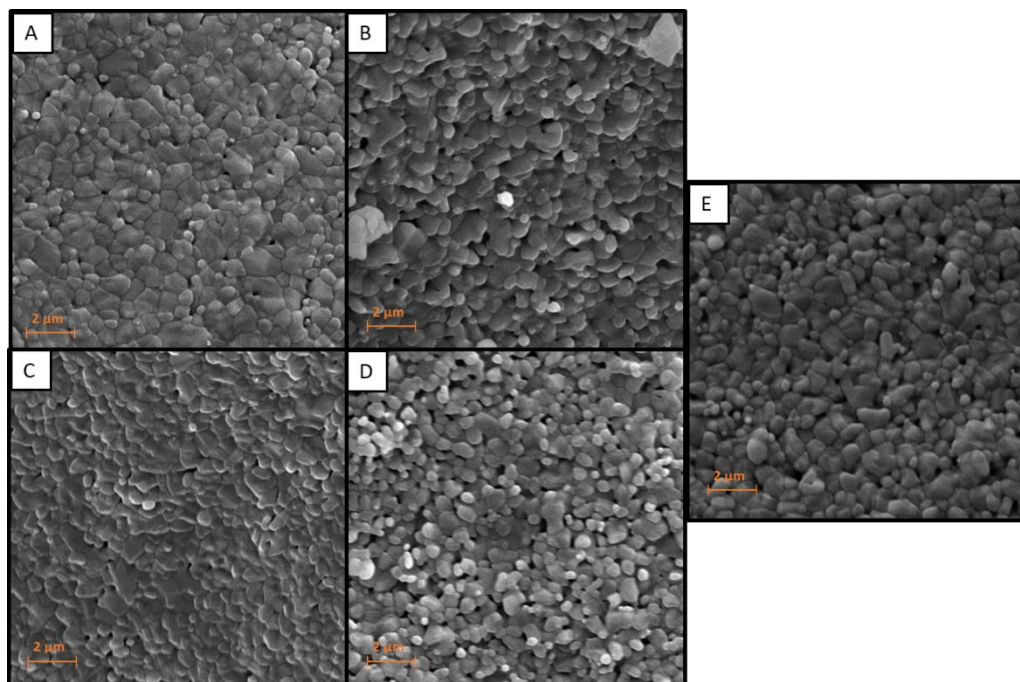


Figura 41. Imagens de MEV da amostra AL40 com diferentes magnificações.



Na Figura 42 está representada uma comparação de maior magnificação das amostras AL20, AL25, AL30, AL35 e AL40, demonstrando que não há uma mudança significativa na morfologia da microestrutura interna às camadas, havendo apenas poros de pequeno tamanho.

Figura 42. Imagens de MEV das amostras (A) AL20 (B) AL25 (C) AL30 (D) AL35 (E) AL40.



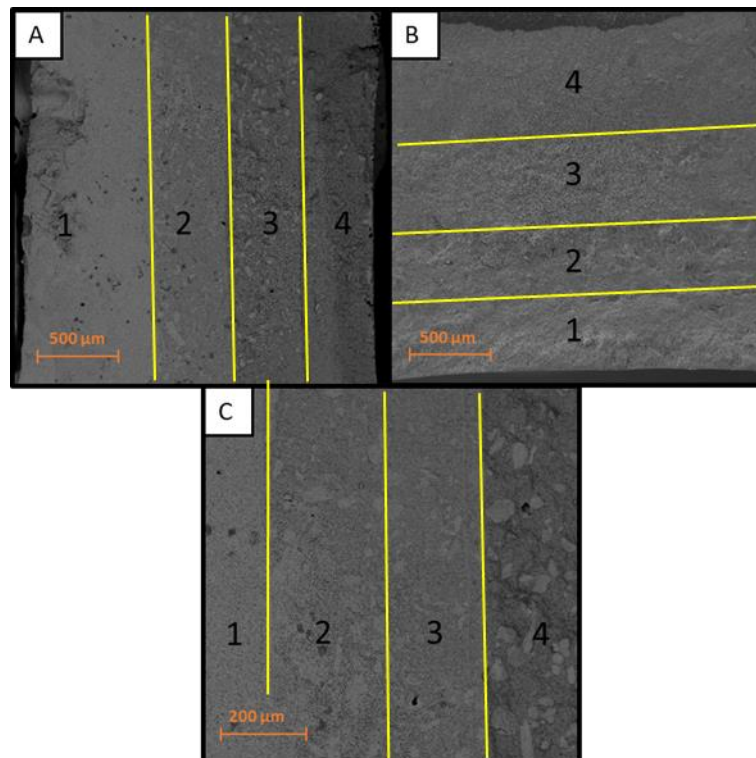
5.4.2. Amostras com gradiente de porosidade

Foram também analisadas as amostras com gradiente de porosidade, como comentado anteriormente, priorizando a análise das interfaces entre as camadas e a relação entre a morfologia de porosidade obtida nas camadas das amostras graduadas com suas respectivas amostras processadas isoladamente.

- Amostras de alumina graduadas utilizando hidróxido de alumínio como fase de sacrifício

Foi possível analisar as interfaces entre cada uma das camadas na amostra graduada, demonstrando como a morfologia evolui no material. A amostra graduada com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício apresentou uma transição homogênea entre as camadas, com interfaces bem definidas, e sem espaços entre elas. Isso pode ser observado nas micrografias da Figura 43.

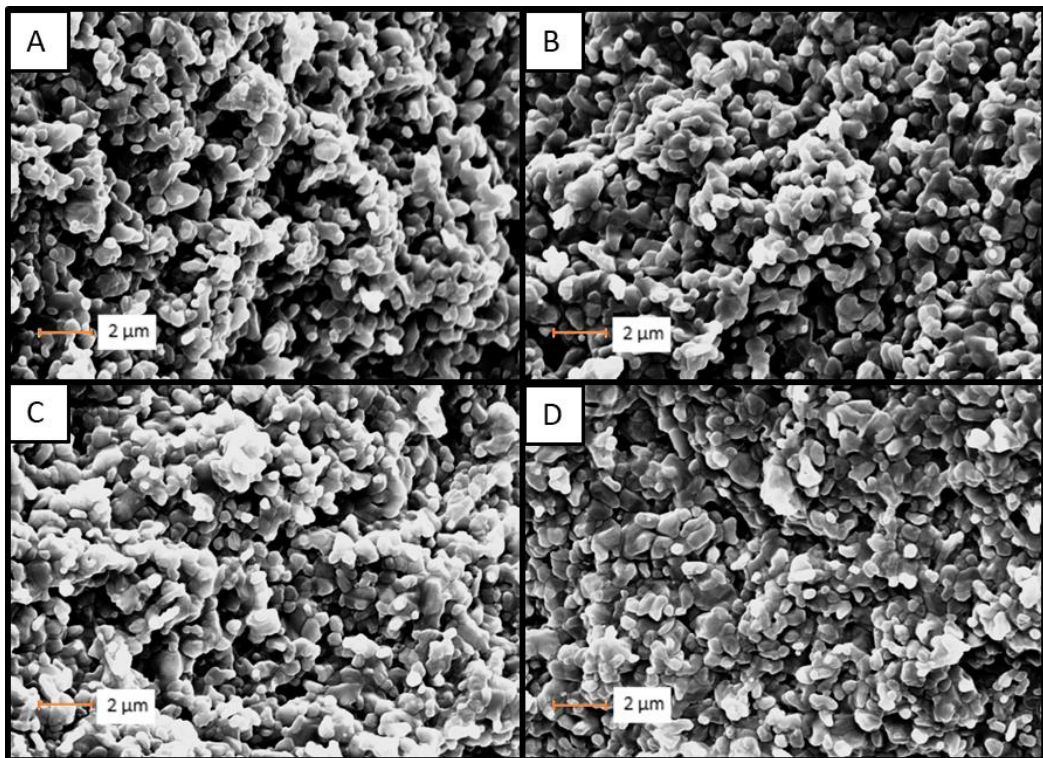
Figura 43. Imagens de MEV da amostra de alumina graduada utilizando hidróxido de alumínio como fase de sacrifício, com diferentes magnificações, onde as camadas 1, 2, 3 e 4 correspondem às amostras AL100, AH7525, AH5050 e AH2575, respectivamente, com as linhas amarelas demonstrando as interfaces entre as camadas.



O material não apresentou falhas significativas entre as camadas, além disso, apresentou microestruturas semelhantes para cada uma das camadas quando comparadas com as respectivas amostras das camadas isoladas.

Na Figura 44 pode ser observado que a microestrutura e morfologia de poros são semelhantes à das camadas isoladas, com a presença de diferentes quantidades e proporção de grãos pequenos e grandes, como comentado anteriormente

Figura 44. Imagens de MEV das camadas isoladas de (A) AH2575 (B) AH5050 (C) AH7525 (D) AL100



As micrografias das interfaces entre as camadas estão apresentadas nas figuras 45 a 47.

Figura 45. Transição entre as camadas AL100 e AH7525 com diferentes magnificações com as linhas amarelas demonstrando as interfaces entre as camadas.

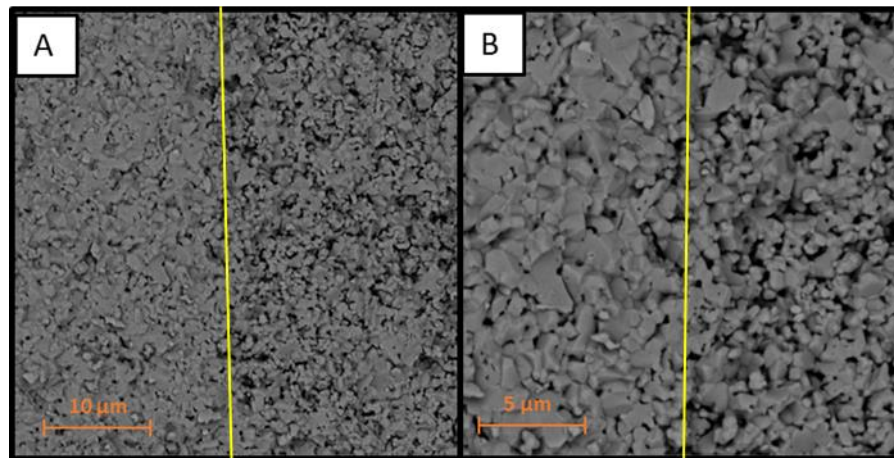


Figura 46. Transição entre as camadas AL7525 e AH5050 com diferentes magnificações com as linhas amarelas demonstrando as interfaces entre as camadas.

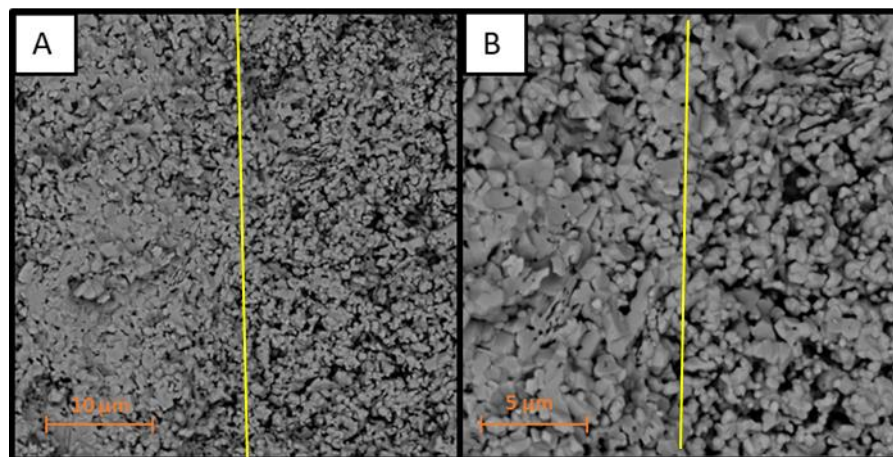
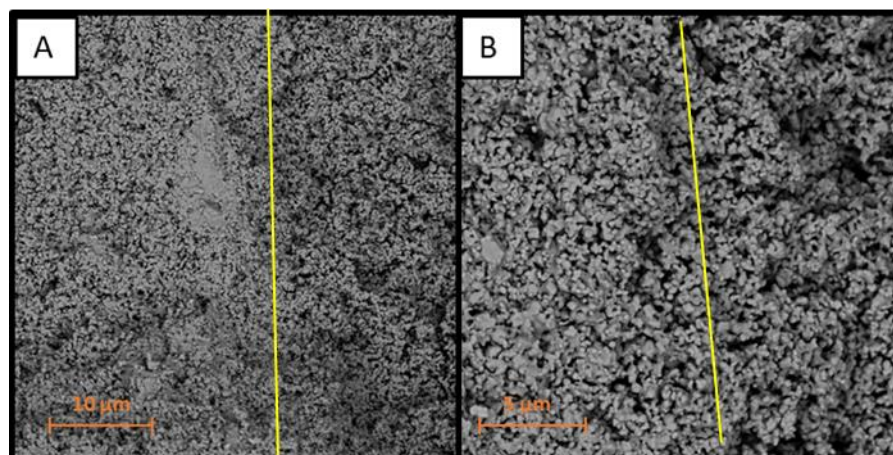


Figura 47. Transição entre as camadas AL5050 e AH2575 com diferentes magnificações com as linhas amarelas demonstrando as interfaces entre as camadas.

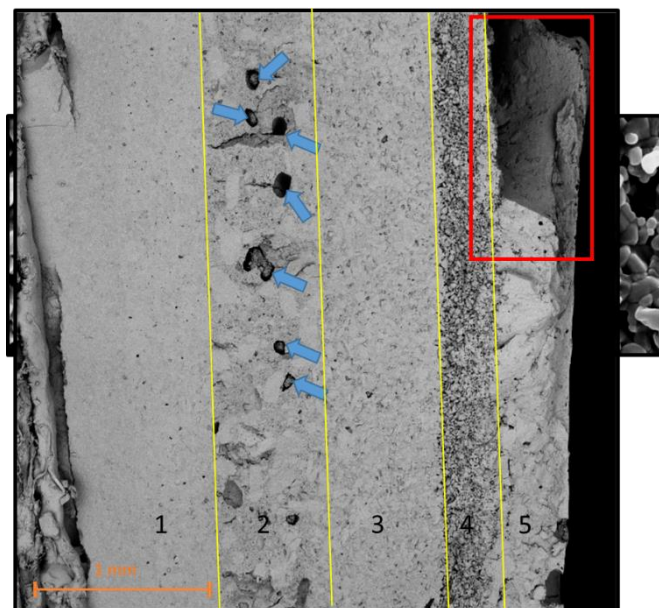


Pode-se perceber por essas micrografias uma alteração da morfologia de poros da esquerda para a direita das amostras com as magnificações mais elevadas, porém, ele é muito sutil, comparando as diferenças de porosidade entre as camadas isoladas. A partir das micrografias é possível também confirmar a boa interação entre as camadas e a continuação homogênea da morfologia porosa graduada pelo material. A partir das micrografias é possível confirmar a boa interação entre as camadas e a continuação homogênea da morfologia porosa graduada pelo material.

- Amostras de alumina graduadas utilizando amido de arroz como fase de sacrifício

Está apresentada na Figura 48, a imagem de MEV com baixa magnificação da amostra graduada com amido de arroz como fase de sacrifício. Pode-se observar na micrografia a presença de 3 defeitos. Na camada 2, há a presença de poros grandes e esféricos, demonstrados pelas setas azuis na imagem, que foram causados principalmente por defeitos de processo, provavelmente devido à baixa dispersão de partículas na suspensão ou à aglomeração de partículas de amido levando a regiões grandes de baixa densidade.

Figura 48. Imagens de MEV da amostra de alumina graduada utilizando amido de arroz como fase de sacrifício, com as setas azuis indicando os poros grandes presentes na camada 2, o retângulo vermelho indicando o lascamento da amostra e as linhas amarelas as interfaces entre as camadas.



Houve também o lascamento de uma porção da camada 5 durante a preparação da amostra. Para a análise de MEV, a amostra teve de ser fraturada em

sua seção transversal, assim, o lascamento que ocorreu durante a fratura se deve principalmente pela baixa interação entre a camada 4 e 5 causada pela grande diferença de morfologia de porosidade comentada anteriormente. A região do lascamento está demarcada pelo retângulo vermelho na figura 50.

Nas figuras 49 a 53 estão apresentadas as imagens de MEV para as camadas isoladas da amostra graduada com amido de arroz como fase de sacrifício.

Figura 49. Imagens de MEV da camada AL100 com diferentes magnificações.

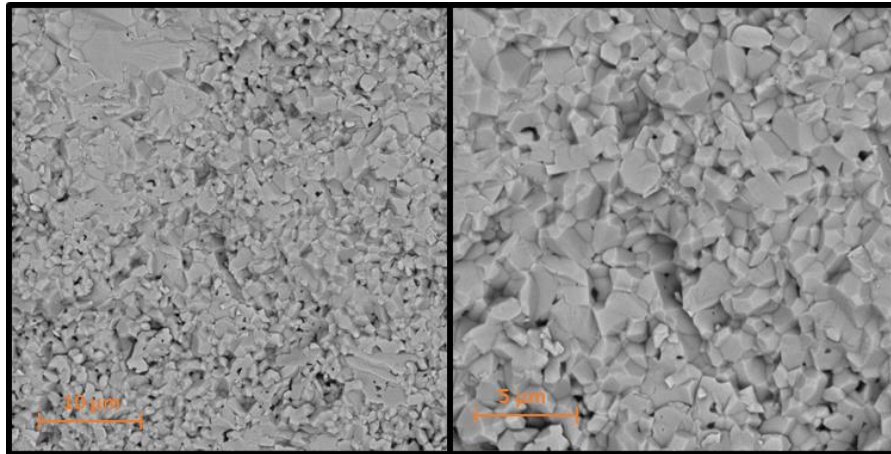


Figura 50. Imagens de MEV da camada AA9505 com diferentes magnificações.

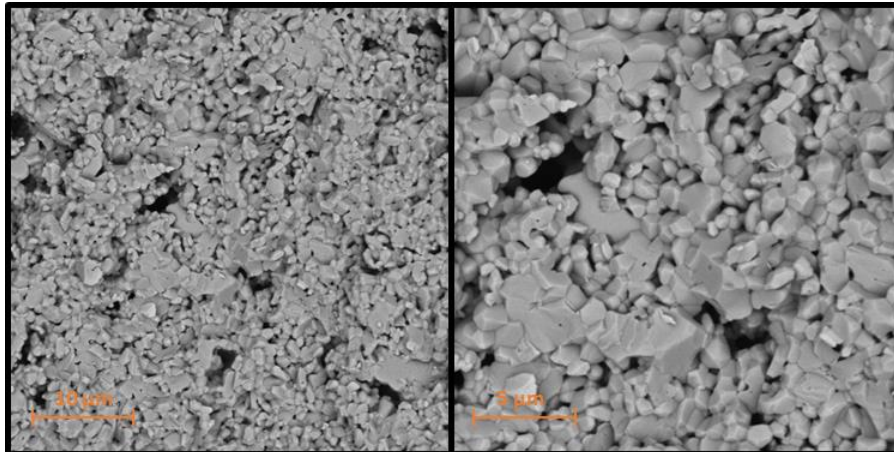


Figura 51. Imagens de MEV da camada AA9010 com diferentes magnificações.

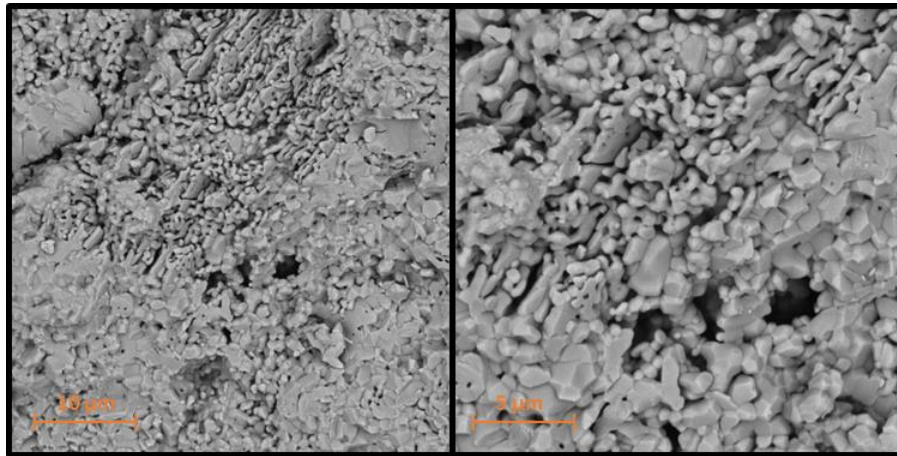


Figura 52. Imagem de MEV da camada AA8515.

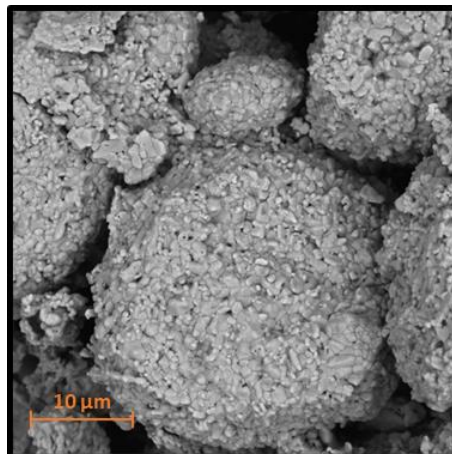
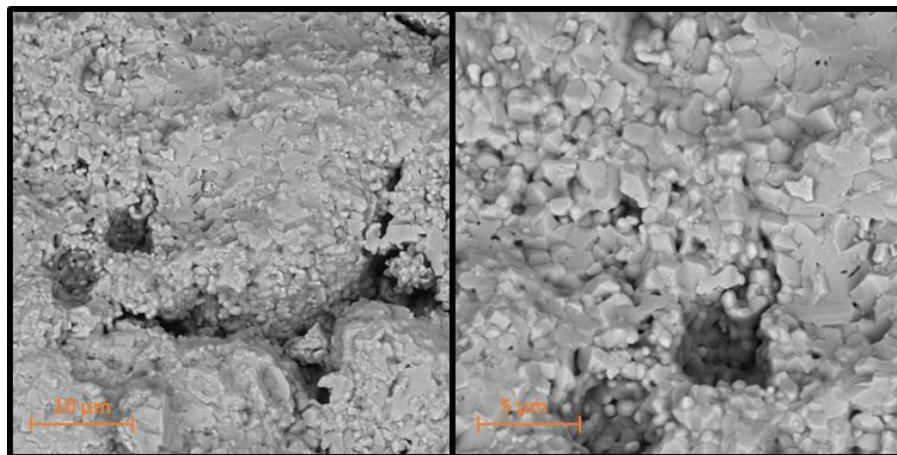


Figura 53. Imagens de MEV da camada AA 8020 com diferentes magnificações.



A morfologia de poros da maioria das camadas seguiu a mesma tendência das amostras isoladas, demonstrando uma microestrutura com porosidade heterogênea, como comentado anteriormente no item 5.3 e exemplificado na figura 26.

Nas imagens de maior magnificação não é possível a análise dos poros grandes da camada 2 que foram indicados na imagem da Figura 48, porém, excluindo as porosidades de grande tamanho formadas pela aglomeração de partículas, a microestrutura da camada segue o padrão da amostra AA9505 demonstrada na Figura 32, como o esperado.

A Figura 52 demonstra a microestrutura formada na camada 4, que resultou na formação de poros grandes, uma estrutura porosa formada por grandes esferas de grãos de alumina cercadas de volume poroso. Tal morfologia pode ter sido causada devido à má dispersão e mistura das partículas na suspensão durante a preparação para colagem. Além disso, como comentado anteriormente, a distribuição larga de tamanho de partículas do amido pode ter gerado porosidades de maior tamanho apenas na camada 4, levando a uma estrutura homogênea, porém de poros maiores. Uma segunda análise que pode ser realizada é uma ligação entre a microestrutura porosa encontrada nessa camada e a interação entre partículas menores e maiores, demonstrada esquematicamente na Figura 10, visto que as partículas de amido têm em média mais de 10 vezes o tamanho das partículas de alumina, 6,24 μm e 0,56 μm , respectivamente. Na presença de partículas grandes (partículas de amido) entre partículas pequenas (partículas de alumina), a energia de superfície dos poros tende a fazer com que eles não diminuam durante sinterização como na interação entre esferas menores, mas que aumentem, assim, dificultando a formação de uma estrutura menos porosa, como a das outras camadas [47].

As imagens das interfaces entre todas as camadas estão demonstradas nas Figuras 54 a 57.

Figura 54. Interface entre as camadas AL100 e AA9505 com diferentes magnificações com as linhas amarelas demonstrando as interfaces entre as camadas.

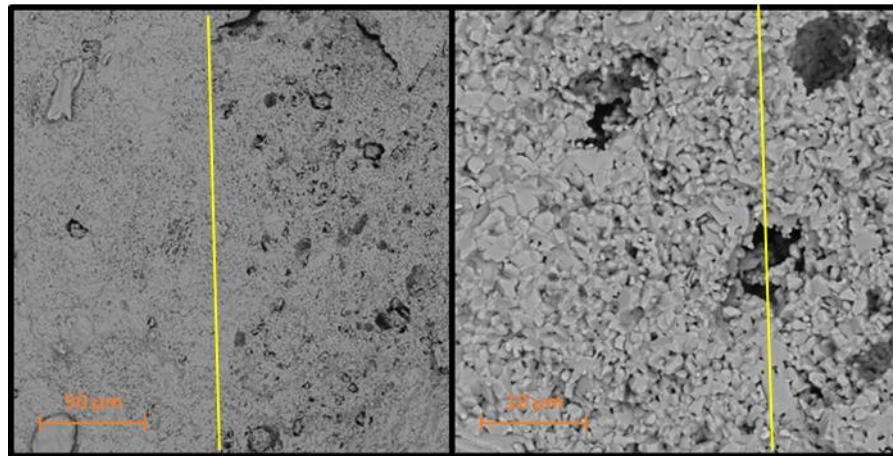


Figura 55. Interface entre as camadas AA9505 e AA9010 com diferentes magnificações com as linhas amarelas demonstrando as interfaces entre as camadas.

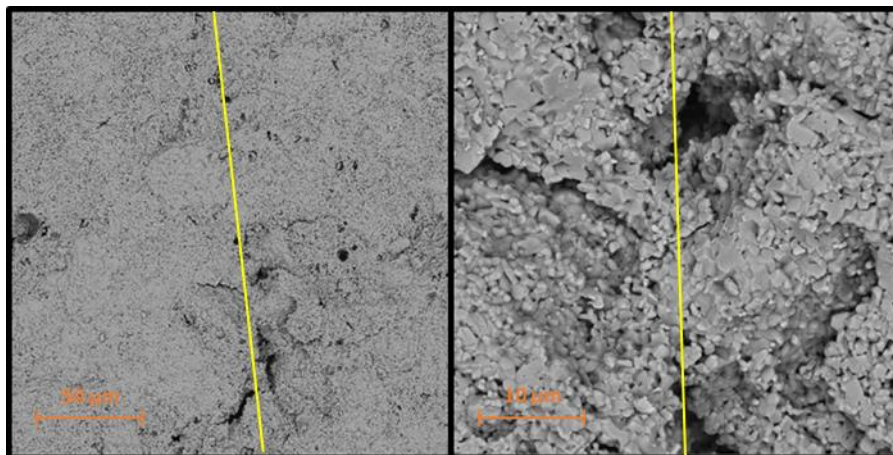


Figura 56. Interface entre as camadas AA9010 e AA8515 com a linha amarelas demonstrando as interfaces entre as camadas.

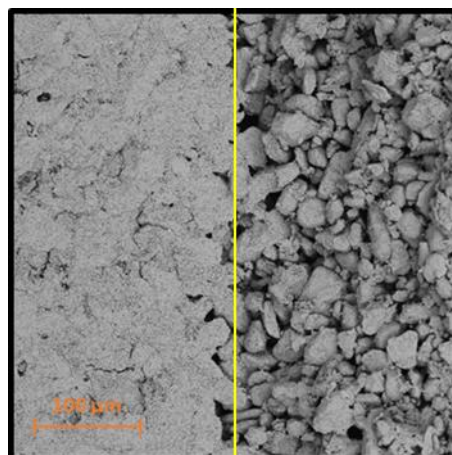
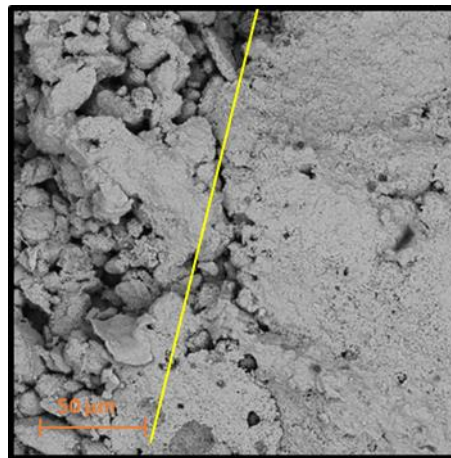


Figura 57. Interface entre as camadas AA8515 e AA8020 com a linhas amarela demonstrando as interfaces entre as camadas.



Em geral, as camadas apresentaram boa interação entre elas e interfaces com transição homogênea de morfologia porosa, porém, como comentado anteriormente, a interface das camadas 3 para a camada 4 e da camada 4 para a camada 5 não foram homogêneas, causando inclusive o lascamento da camada 5 durante a preparação a amostra, como comentado anteriormente e exemplificado na figura 48.

- Amostras de alumina graduadas processadas por congelamentos sequenciais de *freeze casting*.

As morfologias porosas das amostras graduadas são semelhantes às das camadas isoladas, apresentando algumas diferenças devido, principalmente, à relação entre nucleação e crescimento de núcleos de gelo. Isso ocorre devido à distância entre a região onde a frente está se propagando ou iniciando o congelamento e a base metálica do molde que está sendo resfriada pelo nitrogênio líquido. Assim, quanto mais perto do molde, maior será a nucleação de cristais, e as estruturas de gelo formadas ficam mais próximas, não permitindo desvios apresentados na estrutura dendrítica. Além da distância do molde, a quantidade de sólidos em suspensão também afeta o modo como a morfologia dos cristais de gelo se formam. Com uma maior quantidade, há uma tendência à formação de estruturas mais ordenadas, portanto, uma maior tendência a um crescimento lamelar, enquanto que, quanto menor a quantidade de sólidos, maior a tendência para um crescimento dendrítico [27,30].

Nas Figuras 58 a 62 estão apresentadas as imagens de MEV para as camadas isoladas das amostras graduadas processadas por *freeze casting*.

Figura 58. Imagens de MEV da camada AL20 com diferentes magnificações.

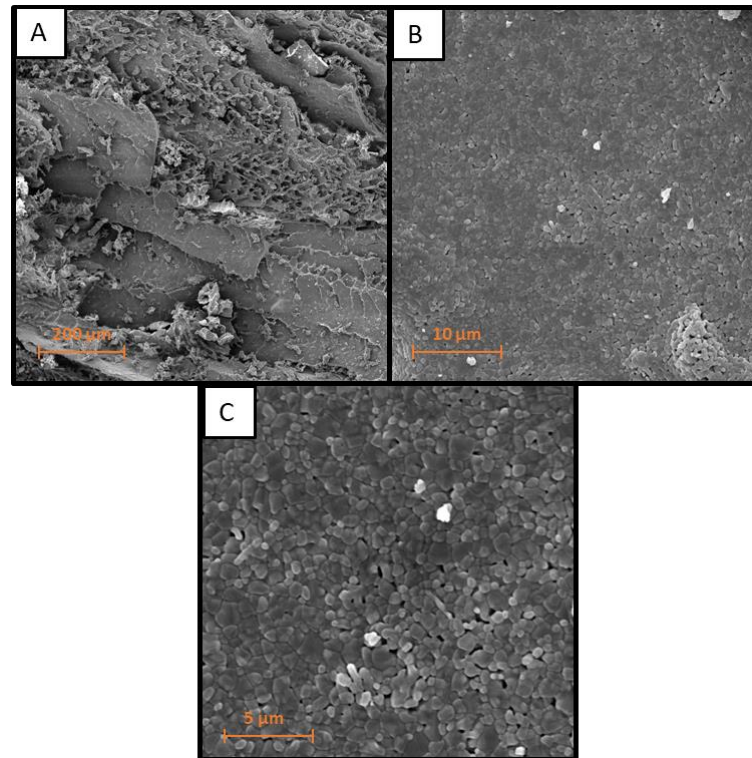


Figura 59. Imagens de MEV da camada AL25 com diferentes magnificações.

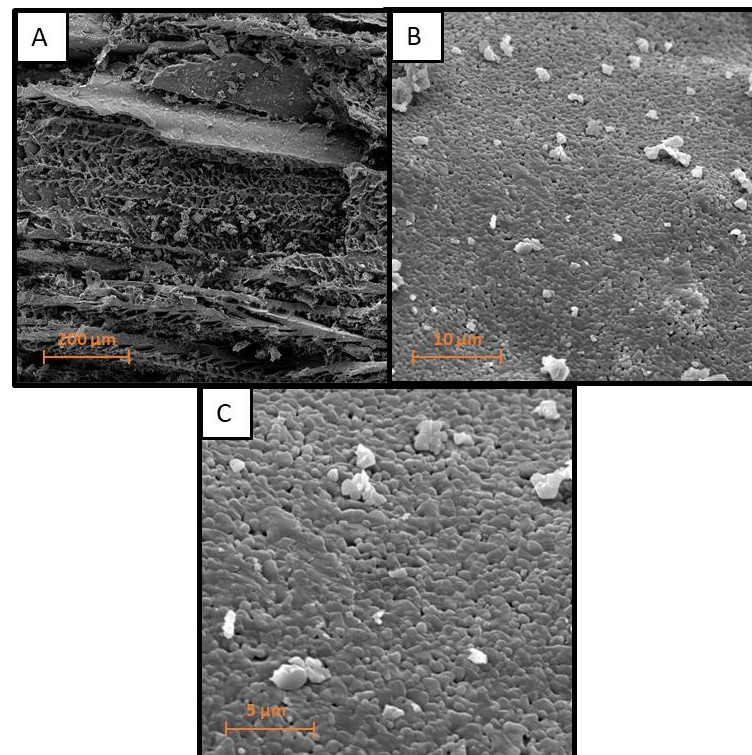


Figura 60. Imagens de MEV da camada AL30 com diferentes magnificações.

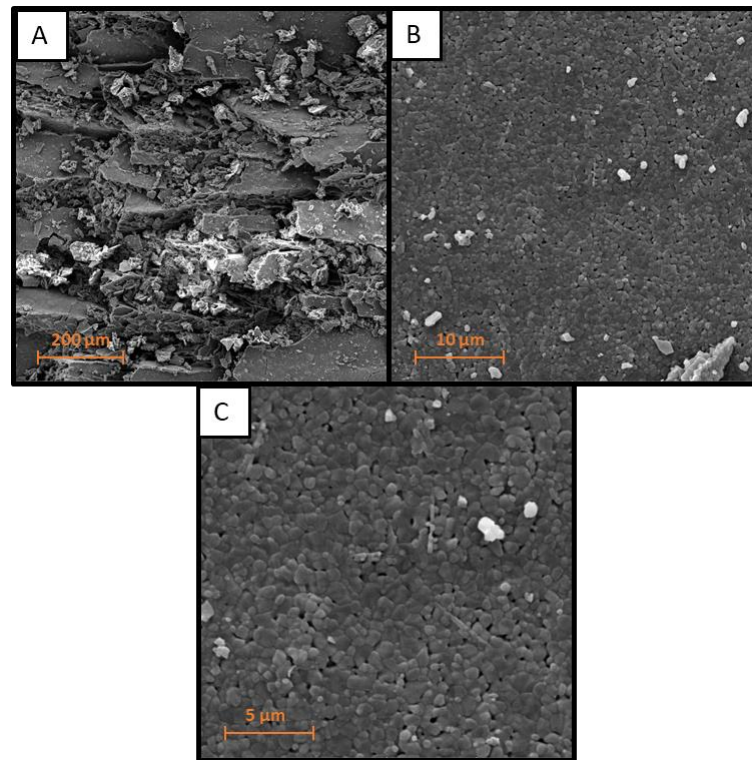


Figura 61. Imagens de MEV da camada AL35 com diferentes magnificações.

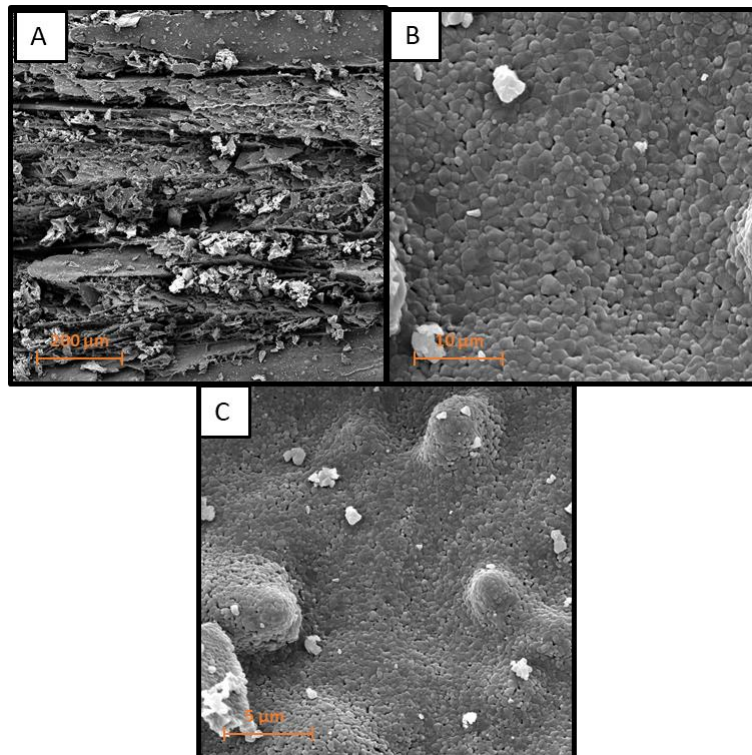
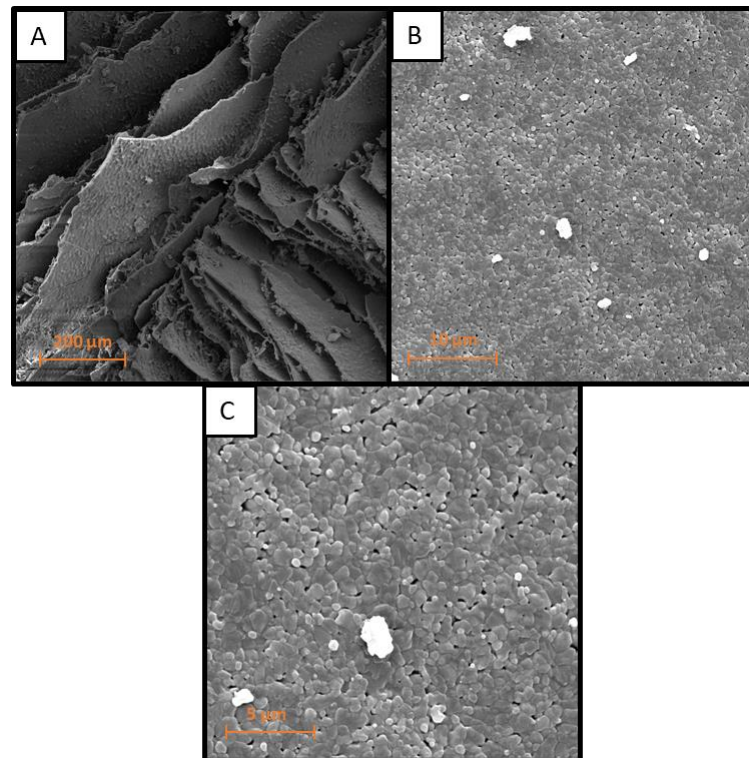


Figura 62. Imagens de MEV da camada AL40 com diferentes magnificações.



A alteração de microestrutura mais evidente é da camada AL35 para a camada AL40, onde se altera a morfologia de uma forma lamelar para uma forma dendrítica, provavelmente, devido à camada AL40 ser a primeira camada a ser formada e ao fato de ser a camada com maior quantidade de sólidos, portanto, formando uma estrutura mais ordenada devido à maior proximidade de núcleos formados.

Em relação às outras camadas, a morfologia se mantém mista, entre lamelar e dendrítica. A alteração da microestrutura, como comentado anteriormente, depende da nucleação de cristais relativa ao super resfriamento e da quantidade de sólidos em suspensão durante o processamento se alterar para cada uma das camadas, levando à predominância do crescimento em algumas regiões e de nucleação em outras [27,30].

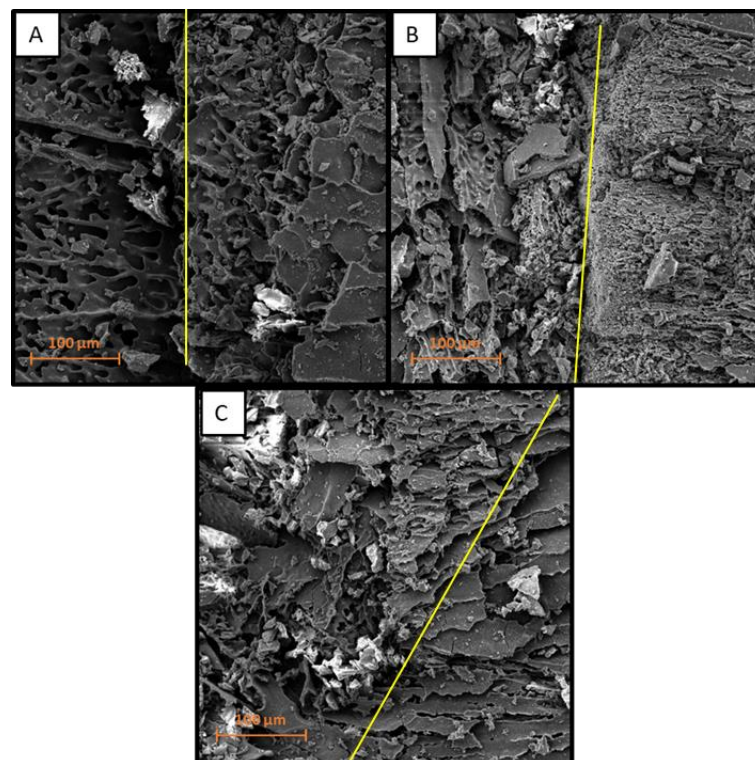
A comparação entre as amostras isoladas e as camadas do material graduado é relativamente inviável, devido ao fato de que a maior quantidade de porosidade formada é interlamelar e não intralamelar. Porém, pode-se observar que há pequena quantidade de porosidade interna às camadas, de modo semelhante às suas camadas isoladas, representando que o processo de sinterização foi suficiente para gerar paredes densas das camadas cerâmicas das amostras, tanto para uma

amostra de pequena espessura como para uma amostra mais espessa, com os congelamentos sequenciais permitindo que ocorra a formação de lamelas e dendritas densas com a estrutura porosa ao redor.

Não foi possível a análise de baixa magnificação das amostras de *freeze casting* devido ao maior tamanho da amostra em relação às amostras de colagem de barbotina, porém, foi possível analisar as interfaces do material.

As imagens das interfaces do material graduado estão apresentadas na Figura 63.

Figura 63. Imagens de MEV das interfaces (A) AL25 e AL30 (B) AL30 e AL35 (C) AL35 e AL40 com as linhas amarelas demonstrando as interfaces entre as camadas.



O material apresentou em geral interfaces bem definidas, com boa interação e evolução da morfologia de poros, de acordo com o esperado e com alteração da morfologia quando o material se afasta da base de congelamento.

É possível determinar a interface entre as camadas a partir da diferença de morfologia porosa entre elas, porém, a interface entre as camadas AL20 e AL25 não ficou evidente, não havendo uma região determinada onde há a alteração da microestrutura do material. Isso provavelmente ocorre devido à posição dessas camadas no material, como a camada AL20 foi a última a ser formada no material,

ela está mais distante do molde, portanto, foi formada mais lentamente, com menor velocidade de congelamento e pode ter ocorrido fusão do gelo superficial e união das camadas, visto que o processo consiste no congelamento da suspensão. Assim, o calor da suspensão AL20, à temperatura ambiente, pode ter realizado uma transição mais suave durante o processo.

5.5.RESISTÊNCIA MECÂNICA

Os valores médios de tensão de resistência a compressão das amostras de alumina com diferentes quantidades de sólidos, das amostras de alumina com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício e das amostras de alumina com amido de arroz como fase de sacrifício estão apresentadas nas tabelas 10, 11 e 12, respectivamente.

Tabela 10. Resistência mecânica das amostras produzidas por *freeze casting* e da amostra isolada de alumina fabricada por colagem e barbotina.

Amostra	Resistência Mecânica (MPa)
AL100	$5,43 \pm 1,10$
AL20	$13,40 \pm 0,70$
AL25	$2,87 \pm 0,40$
AL30	$18,63 \pm 0,00$
AL35	$21,84 \pm 16,20$
AL40	$14,90 \pm 0,70$
GRADAL	$17,07 \pm 1,40$

Tabela 11. Resistência mecânica das amostras de alumina com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício.

Amostra	Resistência Mecânica (MPa)
AH2575	$6,33 \pm 1,90$
AH5050	$5,52 \pm 3,00$
AH7525	$2,24 \pm 1,20$
GRADAH	$9,36 \pm 4,90$

Tabela 12. Resistência mecânica das amostras de alumina com amido de arroz como fase de sacrifício.

Amostra	Resistência Mecânica (MPa)
AA8020	$2,78 \pm 1,50$
AA8515	$2,91 \pm 1,50$
AA9010	$8,82 \pm 3,50$
AA9505	$4,29 \pm 1,90$
GRADAA	$13,56 \pm 5,70$

Os gráficos de tensão versus deformação das amostras de alumina sem fase de sacrifício conformadas por colagem de barbotina, das amostras com diferentes quantidades de sólidos conformadas por *freeze casting*, das amostras de alumina com amido de arroz como fase de sacrifício e das amostras de alumina com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício estão apresentadas nas figuras de 64 a 67, respectivamente.

Figura 64. Gráficos de tensão versus deformação das amostras AL100 de alumina sem fase de sacrifício conformadas por colagem de barbotina.

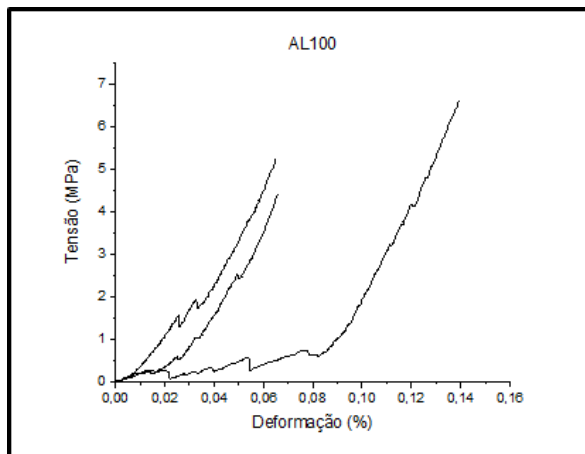


Figura 65. Gráficos de tensão versus deformação das amostras fabricadas por *freezecast*ing AL20 (A), AL25 (B), AL30 (C), AL35 (D), AL40 (E) e GRADAL (F).

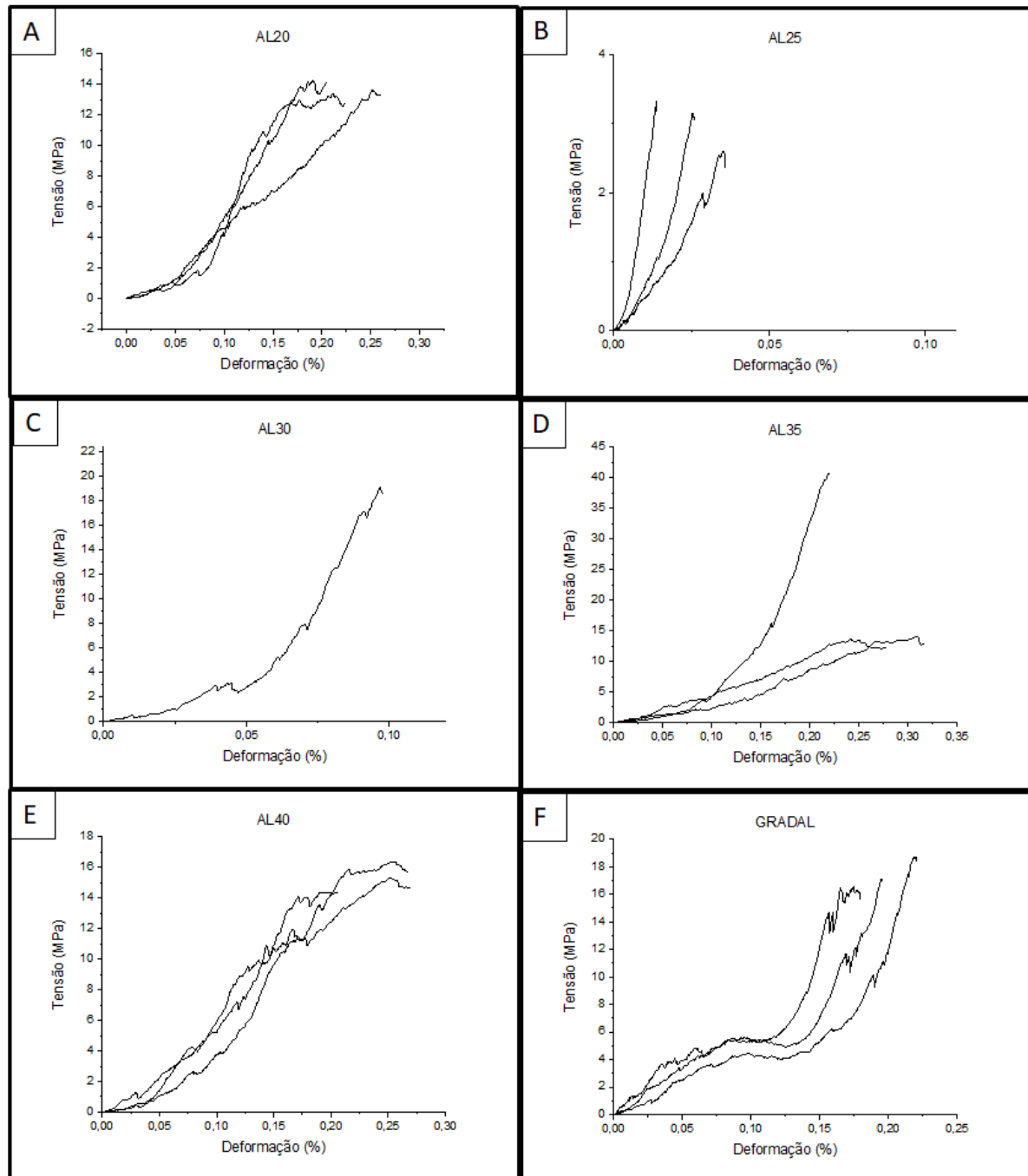


Figura 66. Gráficos de tensão versus deformação das amostras com amido de arroz como fase de sacrifício AA8020 (A), AA8515 (B), AA9010 (C), AA9505 (D) e GRADAA (E).

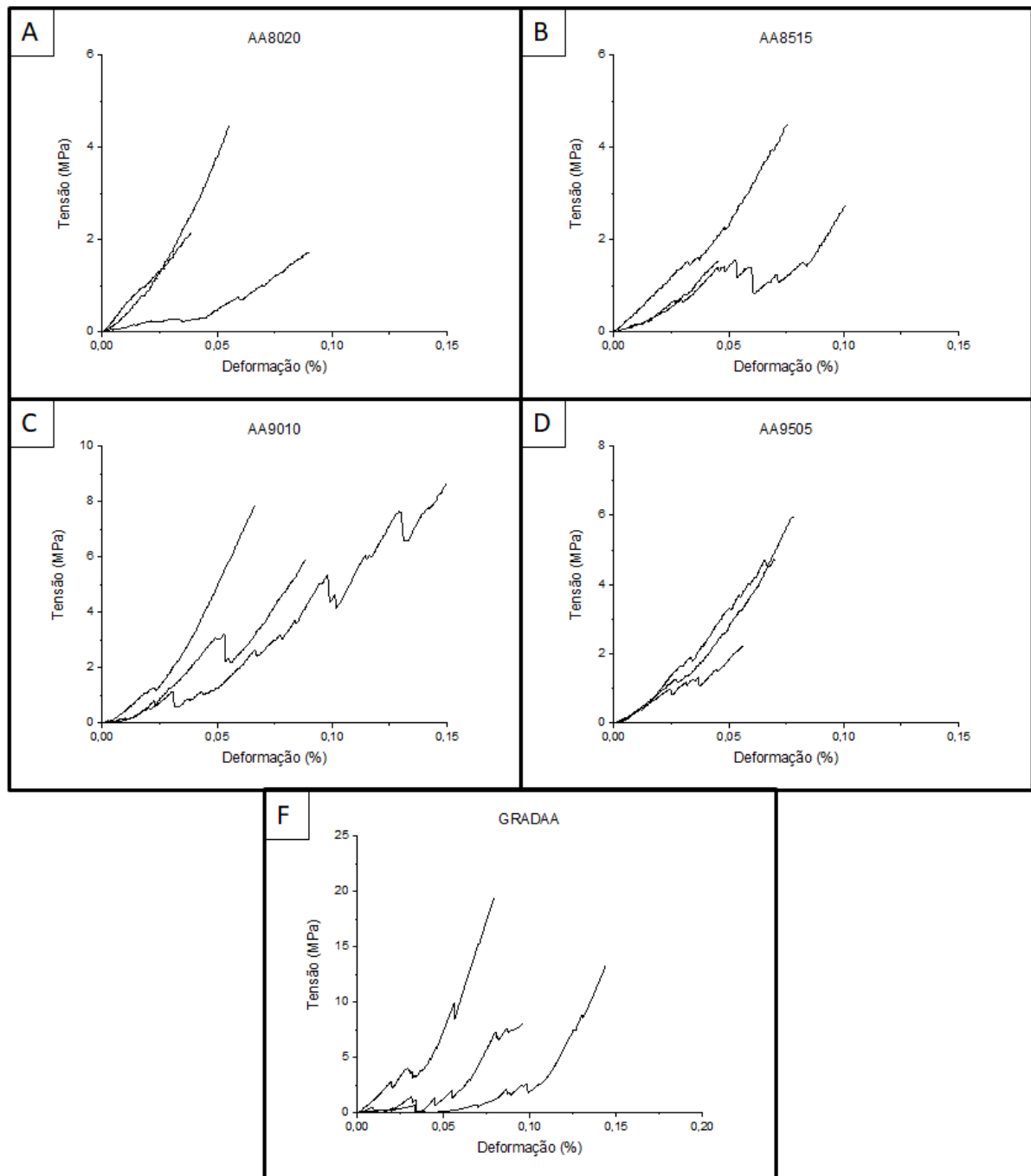
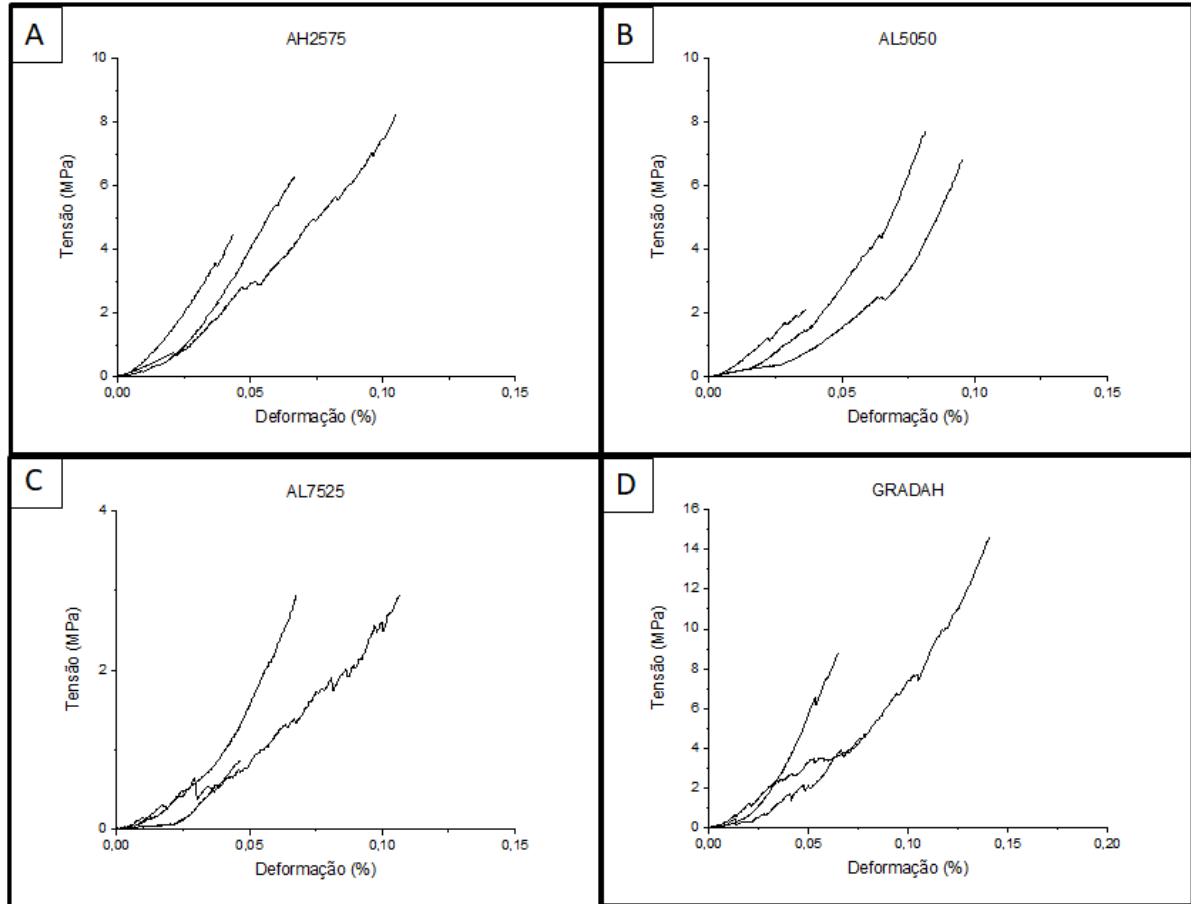


Figura 67. Gráficos de tensão versus deformação das amostras com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício AH2575 (A), AH5050 (B), AH7525 (C) e GRADAH (D).



Como pode ser observado pelos valores de resistência mecânica, apresentados nas Tabelas 10 a 12, a resistência mecânica das amostras conformadas por *freeze casting* foi significativamente maior do que o das amostras processadas por colagem de barbotina. Essas amostras foram as que apresentaram os poros de tamanhos maiores, poros esses que teoricamente deveriam ser mais danosos às propriedades de resistência mecânica do material. Porém, os maiores valores de resistência mecânica se devem ao modo de como a estrutura de poros foi formada pelo material durante o seu processamento. Como observado nas imagens de MEV do item 5.4.1, a porosidade formada pela técnica de *freeze casting* foi lamelar, no sentido longitudinal da amostra, enquanto que a porosidade formada pelo processamento de colagem de barbotina foi de formato mais próximo ao esférico e distribuído por toda a extensão do material de modo uniforme. Assim,

quando há a compressão a forma alongada da porosidade formada pelas lamelas tende a conferir uma maior resistência mecânica que os poros esféricos [51].

Outra constatação importante é de que todas as amostras graduadas atingiram maiores valores de resistência mecânica que as amostras de suas camadas isoladas, inclusive das camadas menos porosas em relação à da amostra graduada. Assim, pode-se confirmar que não houve influência das interfaces entre as camadas na resistência mecânica do material.

Apesar do pequeno número de amostras analisadas nos ensaios de compressão, os resultados do ensaio mecânico permitiram uma análise qualitativa de como os materiais se comportaram sob compressão. Por exemplo, a análise de como a estrutura formada pela conformação por *freeze casting* tem efeito nas propriedades mecânicas, aumentando sua resistência no sentido longitudinal da amostra e de como as interfaces não causaram variação dos valores de resistência mecânica. Porém, tem pouco valor quantitativo quanto dos valores de resistência mecânica dos materiais caracterizados para aplicação efetiva.

Nas Figuras 68 a 70 estão apresentadas as superfícies de fratura das amostras de alumina graduadas com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício, amido de arroz como fase de sacrifício e as amostras processadas por *freezecasting*, respectivamente.

Na imagem da Figura 69 pode ser observado o mesmo lascamento comentado na imagem da Figura 48, o que confirma a falta de aderência entre duas últimas camadas do material. As regiões onde ocorreu o lascamento estão representadas pelos retângulos vermelhos na figura.

Figura 68. Superfícies de fratura das amostras com hidróxido de alumínio como fase de sacrifício.



Figura 69. Superfícies de fratura das amostras com amido de arroz como fase de sacrifício.

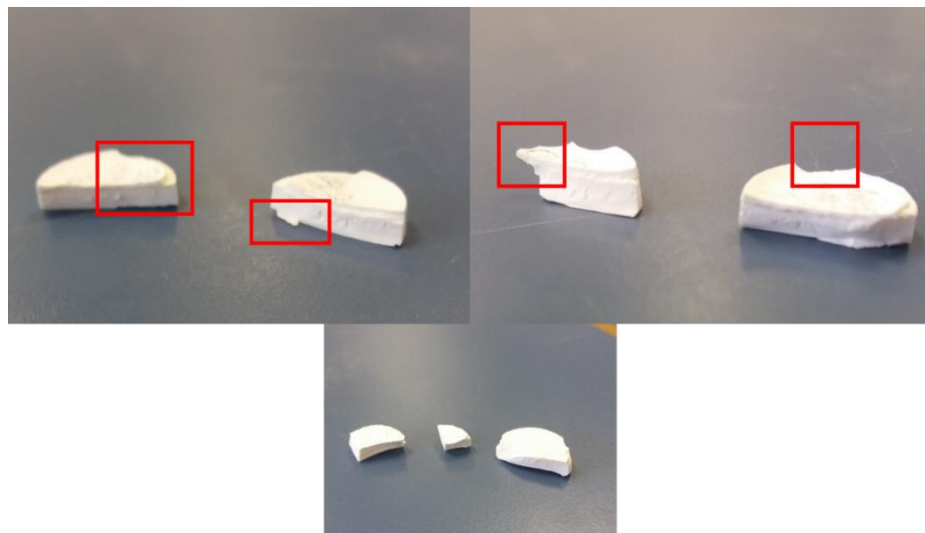
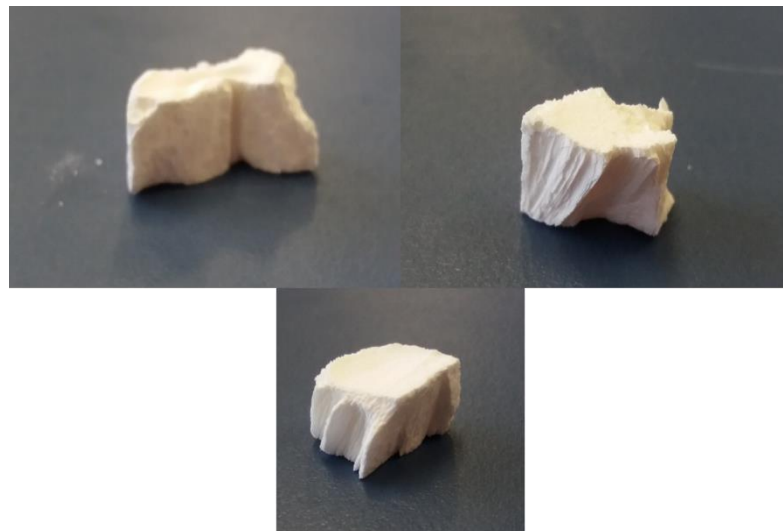


Figura 70. Superfície de fratura das amostras conformadas por *freeze-casting*.



Pode ser observado também nas imagens das Figuras 68 a 70 que a fratura das amostras ocorreu no sentido longitudinal das mesmas, assim, confirmando o fato de que as interfaces não tiveram efeito significativo na resistência mecânica dos materiais, visto que, caso houvesse efeito das interfaces as amostras deveriam apresentar fratura no sentido transversal da amostra, tal qual o sentido das interfaces.

Além disso, na Figura 70, a qual apresenta a fratura da amostra processada por *freeze casting*, observa-se que a fratura ocorreu entre as lamelas, conforme comentado anteriormente, o que faz com que o material obtenha uma resistência mecânica maior que as outras amostras conformadas por colagem de barbotina.

6. CONCLUSÕES

Os métodos utilizados para a produção de materiais porosos, *freeze casting* e colagem de barbotina utilizando uma fase de sacrifício, permitiram a obtenção de cerâmicas de alumina com gradiente de porosidade.

Outro fator importante foi a manutenção das microestruturas das camadas com o processamento. Foi observado que todas as camadas se mantiveram semelhantes às microestruturas das amostras processadas isoladamente. Além da manutenção das microestruturas, as porosidades médias das amostras graduadas obtiveram valores próximos do esperado, levando em consideração a variação de espessura de camadas pelos processamentos sequenciais de colagem de barbotina e variação de volume de suspensão para *freeze casting*.

As amostras processadas por *freeze casting* apresentaram a estrutura característica intrínseca ao método, de poros alinhados e morfologias lamelares ou dendríticas tanto para as amostras isoladas como para a amostra graduada.

As amostras processadas por colagem de barbotina também apresentaram características de porosidade do método de utilização de fase de sacrifício, com a formação de poros de formato próximo do esférico, característico de volatilização das fases durante a sinterização.

Quanto à resistência mecânica à compressão, foi possível determinar a diferença entre as amostras de *freeze casting* e as de colagem de barbotina de acordo com suas morfologias. Também foi possível determinar que as interfaces não tiveram influência na resistência mecânica do material, visto que, em média, elas apresentaram resistência maior que as amostras isoladas e que, com análise das superfícies de fratura, foi possível afirmar que as amostras trincaram no sentido longitudinal e não no sentido das interfaces.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalho futuro, seria interessante a análise por tomografia da interface entre as camadas dos materiais graduados, assim, permitindo um melhor entendimento do modo de aderência e da transição entre as camadas. Além disso, também seria interessante a análise à verde das amostras conformadas por colagem de barbotina, para análise do empacotamento das partículas das fases de sacrifício e correlação com a microestrutura formada posteriormente à sinterização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. A. F. Afzal, P. Kesarwani, K. M. Reddy, S. Kalmodia, 'Functionally Graded Hydroxyapatite-Alumina-Zirconia Biocomposite: Synergy of Toughness and Biocompatibility', *Materials Science and Engineering C*, 32.5 (2012), 1164–73
- [2] A. Mali, A. Petric, 'Fabrication of a Thin Walled α -Alumina Electrolyte Cells', *Journal of Power Sources*, 196.11 (2011), 5191–96
- [3] P. We, S. Sofie, Q. Zhang, A. Petric, 'Metal Supported Solid Oxide Fuel Cell by Freeze Tape Casting', *Proceedings of the 219th Electrochemical Society Meeting*, 35.1 (2011), 379–83
- [4] J. Garcia-Fayos, V. B. Vert, M. Balaguer, C. Solís, C. Gaudillere, 'Oxygen Transport Membranes in a Biomass/coal Combined Strategy for Reducing CO₂ Emissions: Permeation Study of Selected Membranes under Different CO₂-Rich Atmospheres', *Catalysis Today*, 257.P2 (2014), 221–28
- [5] E. Passalacqua, S. Freni, F. Barone, 'Alkali Resistance of Tape-cast SiC Porous Ceramic Membranes', *Materials Letters* 34(1998),257–262.
- [6] A. R. Hanifi, A. Shinbine, T. H. Etsell, 'Development of Monolithic YSZ Porous and Dense Layersthrough Multiple Slip Casting for Ceramic Fuel CellApplications', *International Journal of Applied Ceramic Technology*.,9 (2012), 1011–1021.
- [7] J. H. Ha, B. Bae, I. H. Song, 'Effect of Pore Characteristics on Permeability of Sintered Diatomite Filter for Microfiltration', *Advances in Applied Ceramics vol. 114*, 3 (2015), 156-163.
- [8] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. J. Gauckler, 'Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review', *Journal of the American Ceramic Society*,89 [6] (2006), 1771–1789.
- [9] K. Schwartzwalder, A. V. Somers, 'Method of Making Porous Ceramic', *US Pat. No. 3090094*, 1963.
- [10] R. Salomão, J. Brandi, 'Macrostructures with hierarchical porosity produced from alumina–aluminum hydroxide–chitosan wet-spun fibers', *Ceramics International* 39, (2013), 8227–8235
- [11] F. Li, Z. Kang, X. Huang, X. G. Wang, G. J. Zhang, 'Preparation of zirconium carbide foam by direct foaming method', *Carbon*, 43 [6] 1174–83 (2005).

- [12] E. Gregorová, W. Pabst, 'Process Control and Optimized Preparation of Porous Alumina Ceramics by Starch Consolidation Casting', *Journal of the European Ceramic Society*, 31.12 (2011), 2073–81
- [13] W. E. Lee, *Ceramic Microstructures: Property Control by Processing*. 1^a Edição. Londres: Chapman & Hall, 1994. 590 pgs.
- [14] T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, 'Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders', *Annual Report of the Advanced Ceramics Research Center Nagoya Institute of Technology*, 9 (2009), 23–31.
- [15] K. Wefers, C. Misra, 'Oxides and Hydroxides of Aluminum', *Alcoa Technical Paper*, 19 (1987), 1–100.
- [16] V. R. Damerell, F. Hovorka, W. E. J. White, 'The Surface Chemistry of Hydrates', *Journal of Physical Chemistry*, (1932) 1255–1267
- [17] J. M. R. Mercury, P. Pena, A. H. de Aza, 'On the Decomposition of Synthetic Gibbsite Studied by Neutron Thermogravimetry', *Journal of the American Ceramic Society*, 89.12 (2006), 3728–33
- [18] B. K. Gan, I. C. Madsen, James G. Hockridge, 'In Situ X-Ray Diffraction of the Transformation of Gibbsite to α -Alumina through Calcination: Effect of Particle Size and Heating Rate', *Journal of Applied Crystallography*, 42.4 (2009), 697–705
- [19] M. H. Stacey, 'Kinetics of Decomposition of Gibbsite and Boehmite and the Characterization of the Porous Products', *Journal of American Chemical Society*, 3.5 (1987), 681–86
- [20] A. Tsetsekou, C. Agrafiotis, A. Milias, 'Optimization of the Rheological Properties of Alumina Slurries for Ceramic Processing Applications Part II: Spray-Drying', *Journal of the European Ceramic Society*, 21.4 (2001), 493–506.
- [21] A. J. Sánchez-Herencia, N. Hernández, R. Moreno, 'Rheological Behavior and Slip Casting of Al_2O_3 -Ni Aqueous Suspensions', *Journal of the American Ceramic Society*, 89.6 (2006), 1890–96.
- [22] M. S. Belopol, 'Rheological and Casting Properties of Ceramic Slips', *Steklo i Keramika*, 3 (1991), 22–25.
- [23] H. L. C. Pulgarin, L. B. Garrido, M. P. Albano, 'Comparison of Different Zirconia Powders for Slip Casting of Alumina–zirconia Ceramics', *Advances in Applied Ceramics*, 112.1 (2013), 39–45

- [24] S. Deville, 'Freeze-Casting of porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues', *Advanced Engineering Materials* vol. 10,[3] (2008), 155-169.
- [25] L. Hu, C. Wang, Y. Huang, C. Sun, S. Lu, Z. Hu, 'Control of Pore Channel Size during Freeze Casting of Porous YSZ Ceramics with Unidirectionally Aligned Channels Using Different Freezing Temperatures', *Journal of the European Ceramic Society*, 30.16 (2010), 3389–96
- [26] Y. Koh, E. Lee, B. Yoon, J. Song, HJ. Kim, 'Effect of Polystyrene Addition on Freeze Casting of Ceramic/camphene Slurry for Ultra-High Porosity Ceramics with Aligned Pore Channels', *Journal of the American Ceramic Society*, 89.12 (2006), 3646–53
- [27] K. Araki, J. W. Halloran, 'Porous Ceramic Bodies with Interconnected Pore Channels by a Novel Freeze Casting Technique', *Journal of the American Ceramic Society*, 88.5 (2005), 1108–14
- [28] T. Fukasaw, M. Ando, 'Synthesis of Porous Ceramics with Complex Pore Structure by Freeze-Dry Processing', *Journal of the American Ceramic Society*, 84.1 (2001), 230–32
- [29] A. Preiss, B. Su, S. Collins, D. Simpson, 'Tailored Graded Pore Structure in Zirconia Toughened Alumina Ceramics Using Double-Side Cooling Freeze Casting', *Journal of the European Ceramic Society*, 32.8 (2012), 1575–83
- [30] D. Li, M. Li, 'Preparation of Porous Alumina Ceramic with Ultra-High Porosity and Long Straight Pores by Freeze Casting', *Journal of Porous Materials*, 19.3 (2012), 345–49
- [31] S. Deville, E. Saiz, A. P. Tomsia, 'Ice-Templated Porous Alumina Structures', *Acta Materialia*, 55.6 (2007), 1965–74
- [32] K. Araki, J. W. Halloran, 'Room-Temperature Freeze Casting for Ceramics with Nonaqueous Sublimable Vehicles in the Naphthalene–camphor Eutectic System', *Journal of the American Ceramic Society*, 87.11 (2004), 2014–19
- [33] R. Chen, C. Wang, Y. Huang, L. Ma, W. Lin, 'Ceramics with Special Porous Structures Fabricated by Freeze-Gelcasting: Using Tert-Butyl Alcohol as a Template', *Journal of the American Ceramic Society*, 90.11 (2007), 3478–84

- [34] S. W. Sofie, 'Fabrication of Functionally Graded and Aligned Porosity in Thin Ceramic Substrates with the Novel Freeze-Tape-Casting Process', *Journal of the American Ceramic Society*, 90.7 (2007), 2024–31
- [35] P. Gannon, S. Sofie, M. Deibert, R. Smith, V. Gorokhovsky, 'Thin film YSZ coatings on functionally graded freeze cast NiO/YSZ SOFC anode supports', *Journal of Applied Electrochemistry* [39] (2009), 497–502
- [36] G. Shi, Z. Wu, C. Jiang, S. Peng, J. Yan, Z. Wang, 'Porous Alumina Ceramics Produced by Physical Vapor Deposition Assisted Freeze-Casting Method', *Materials Letters*, 161 (2015), 580–82
- [37] A. V. Shevchenko, E. V. Dudnik, A. K. Ruban, Z. A. Zaitseva, and L. M. Lopato, 'Functional Graded Materials Based on ZrO_2 and Al_2O_3 . Production Methods', *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 42 (2003) 3-4.
- [38] A. Toudehdeghan, J. W. Lim, K. E. Foo, M. I. N. Ma'arof, J. Mathews, 'A brief review of functionally graded materials', *MATEC Web of Conferences* 131(2017) 03010.
- [39] M. Naebe, K. Shirvanimoghaddam, 'Functionally graded materials: A review of fabrication and properties'. *Applied Materials Today* v. 5, (2016) p.223-245.
- [40] M. Yan, X. Peng, T. Ma, 'Microstructures of Ni-ZrO₂ Functionally Graded Materials Fabricated via Slip Casting under Gradient Magnetic Fields', *Journal of Alloys and Compounds*, 479.1-2 (2009), 750–54
- [41] Y. Sun, W. Xiong, C. Li, L. Yuan, 'Effect of Dispersant Concentration on Preparation of an Ultrahigh Density ZnO-Al₂O₃ Target by Slip Casting', *Journal of the American Ceramic Society*, 92.9 (2009), 2168–71
- [42] H. L. C. Pulgarin, L. B. Garrido, M. P. Albano, 'Processing of Different Alumina-Zirconia Composites by Slip Casting', *Ceramics International*, 39.6 (2013), 6657–67
- [43] C. Tallon, M. Limacher, G. V. Franks, 'Effect of Particle Size on the Shaping of Ceramics by Slip Casting', *Journal of the European Ceramic Society*, 30.14 (2010), 2819–26
- [44] X. Peng, M. Yan, W. Shi, 'A New Approach for the Preparation of Functionally Graded Materials via Slip Casting in a Gradient Magnetic Field', *Scripta Materialia*, 56.10 (2007), 907–9

- [45] Yeon-Gil Jung and Sung-Churl Choi, 'Fabrication of 3Y-TZP/SUS304 Functionally Graded Materials by Slip Casting; Application of Porous Alumina Molds', *Materials Letters*, 37.6 (1998), 312–19
- [46] J. F. Bartolomé, J. S. Moya, J. Requena, 'Fatigue Crack Growth Behavior in Mullite/Alumina Functionally Graded Ceramics', *Journal of American Ceramic Society*, 81.6 (1998), 1502–8.
- [47] A. J. Sanchez-Herencia, R. Moreno, J. R. Jurado, 'Electrical transport properties in zirconia/alumina functionally graded materials', *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 1611-1620
- [48] A. D. V. Souza, C. C. Arruda, L. Fernandes, M. L. P. Antunes, P. K. Kiyohara, R. Salomão, 'Characterization of Aluminum Hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) for Use as a Porogenic Agent in Castable Ceramics', *Journal of the European Ceramic Society*, 35.2 (2015), 803–12
- [49] Zhen-Yan Deng, T. Fukasawa, M. Ando, 'Microstructure and Mechanical Properties of Porous Alumina Ceramics Fabricated by the Decomposition of Aluminum Hydroxide', *Journal of the American Ceramic Society* 84 [11] (2001) 2638-2644.
- [50] A. D. V. Souza, R. Salomão, 'Evaluation of the porogenic behavior of aluminum hydroxide particles of different size distributions in castable high-alumina structures', *Journal of the European Ceramic Society* 36 (2016) 885-897
- [51] W.D.Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics 2^a. Edição, Wiley-Interscience, 1976.