

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

EDUARDO PAGANO

OBTENÇÃO DE CERÂMICAS DE ALUMINA COM GRADIENTE FUNCIONAL DE
POROSIDADE A PARTIR DE DIFERENTES TÉCNICAS

PONTA GROSSA
2017

EDUARDO PAGANO

OBTENÇÃO DE CERÂMICAS DE ALUMINA COM GRADIENTE FUNCIONAL DE
POROSIDADE A PARTIR DE DIFERENTES TÉCNICAS

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
2017

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Pagano, Eduardo
P131 Obtenção de cerâmicas de alumina com
 gradiente funcional de porosidade a partir
 de diferentes técnicas/ Eduardo Pagano.
 Ponta Grossa, 2017.
 108f.

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

 Orientadora: Prof^a Dr^a Adriana Scoton
 Antonio Chinelatto.

 1.Materiais funcionalmente graduados.
 2.Porosidade. 3.Freeze casting. 4.Método
 da fase de sacrifício. I.Chinelatto,
 Adriana Scoton Antonio. II. Universidade
 Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em
 Engenharia e Ciência de Materiais. III. T.

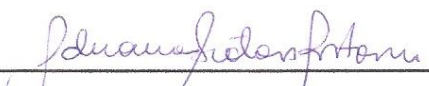
CDD: 620.5

EDUARDO PAGANO

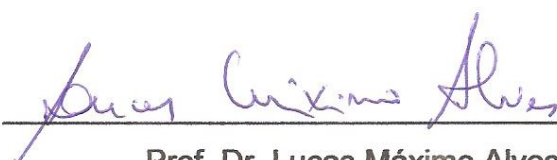
**OBTENÇÃO DE CERÂMICAS DE ALUMINA COM GRADIENTE FUNCIONAL
DE POROSIDADE A PARTIR DE DIFERENTES TÉCNICAS**

Dissertação, apresentada para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais na
Universidade Estadual de Ponta Grossa. Área de
concentração: Desenvolvimento e Caracterização de
Materiais / Processamento de Materiais

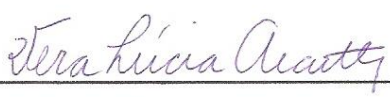
Ponta Grossa, 29 de agosto de 2017



Prof. Dr^a. Adriana Scotoni Antonio Chinelatto
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG



Prof. Dr. Lucas Máximo Alves
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG



Prof. Dr^a. Vera Lúcia Arantes
Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força e respaldo nos momentos mais difíceis desta trajetória.

À Prof^a Dr^a Adriana Scoton Antonio Chinelatto pela orientação, apoio, amizade e confiança para o desenvolvimento do trabalho de mestrado durante os anos do programa.

A minha família, principalmente meus pais, Paulo e Rosemary, e minha irmã, Camila, por sempre estarem presentes em todos os momentos desta jornada, com seu apoio e incondicional e incessante, nos momentos de alegria e de dificuldades sem eles, nada teria sido possível.

À minha namorada Beatriz pela incrível parceria e compreensão, sempre presente com uma palavra de incentivo ou apoio.

Aos meus amigos, alguns mais antigos e outros que apareceram durante esta etapa, muito obrigado. Muito do conquistado tem, sem dúvida, um pouco de cada um.

A CAPES pelo apoio financeiro à pesquisa.

A todos da UEPG que contribuíram, mesmo que da forma mais sutil, ao andamento e conclusão deste trabalho.

RESUMO

Neste estudo foi realizado a obtenção e caracterização de materiais cerâmicos de alumina com gradiente funcional de porosidade. Foram utilizados como os métodos de processamento a rota de *freeze casting* em água e a fase de sacrifício utilizando o amido. Os materiais utilizados para a produção das amostras foram a alumina e o amido de milho de pureza analítica. Foram investigadas as características de porosidade quanto a morfologia de poros, distribuição dos poros pela matriz e interferência do processamento na formação destes. Para o estudo da porosidade, os métodos de porosimetria via método de Arquimedes em água e penetração de mercúrio foram aplicados na análise desta porosidade obtida. As propriedades mecânicas, bem como o modo de fratura obtido, também foram investigadas em ensaio de compressão uniaxial em uma máquina de ensaios universal. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura auxiliaram a correlacionar os dados obtidos nos ensaios de porosimetrias com a resposta mecânica obtida do material. Os resultados obtidos entre os métodos, quanto à porosidade, revelam diferenças consideráveis na distribuição e quantidade de poros ao se comparar o *freeze casting* com a fase de sacrifício com amido. Porém quanto a tamanho, os valores se mantiveram bem próximos. A resistência mecânica em compressão é maior nas amostras com amido, porém estas amostras falham de forma catastrófica. As amostras de *freeze casting*, por sua vez, possuem menor resistência mecânica e tiveram suas fraturas influenciadas por vários fatores durante o processamento. A morfologia de poros e microestrutura apresentada pelos dois métodos aplicados são consequência direta da rota de processamento utilizada. Nas amostras por *freeze casting*, foram observados canais de poros. Já as amostras com amido como fase de sacrifício, os poros são arredondados e não conectados

Palavras-chave: Materiais funcionalmente graduados. Porosidade. *Freeze casting*. Método da fase de sacrifício.

ABSTRACT

In this study, preparation and characterization of alumina ceramic materials with functional porosity gradients were performed. Freeze casting of alumina slurries, using water as the chosen solvent, and sacrificial phase method using corn starch as sacrificial phase, were implemented. The materials used to produce the samples were alumina and analytical purity corn starch. Porosity characteristics were investigated concerning pore morphology, pore distribution in the ceramic matrix and processing route interference in pore formation. The evaluation of porosity was made utilizing porosity determination methods as mercury intrusion and Archimedes method with water as immersion liquid. The mechanical properties, as well as the fracture mode, were investigated during uniaxial compressive test in a universal testing machine. Using the images obtained by scanning electron microscopy (SEM), it was possible to correlate the data obtained in the porosimetry analysis with the mechanical response obtained from the material. In terms of porosity, the results between the processing routes reveal considerable differences in pore distribution and quantity of pores. However, the pore sizes obtained for both methods were pretty close to each other. The mechanical strength during compressive stress was higher in the samples produced via sacrificial phase method, but those samples failed catastrophically. Freeze casting samples, on the other hand, had lower mechanical resistance and their fractures were directly influenced by several factors during their assembly processing. The pore and microstructure morphology presented by both methods were direct consequence of the processing route used. In the samples produced by freeze casting, pore channels were observed. The samples produced via sacrificial phased method using corn starch presented unconnected rounded pores.

Keywords: Functionally graded material. Porosity. *Freeze casting*. Sacrificial phase method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- (a) e (b) Alumina porosa com rede de poros lamelar obtida via <i>freeze casting</i> ; (c) Nitreto de silício com porosidades entre fibras, obtida via <i>freeze casting</i> ; (d) hidroxiapatita com porosidade distribuída como espuma obtida via <i>freeze casting</i> ...	21
Figura 2	- Processos que podem ser empregados na produção de materiais MGF, tanto estrutural como superficial.....	23
Figura 3	- Aplicações gerais de materiais funcionalmente graduados (MGF).....	26
Figura 4	- Dependência da resistência mecânica em amostras de Si_3N_4 em relação a porosidade apresentada.....	28
Figura 5	- Representações de MSA em diferentes tipos de configurações de porosidade.....	30
Figura 6	- Curvas do modelo MSA relacionando fração volumétrica de poros com a propriedade de estudo, neste caso a resistência a compressão relativa.....	31
Figura 7	- Curvas do modelo MSA relacionando: A) Módulo de Young relativo ou tenacidade à fratura com a fração volumétrica de poros para pó de vidros sinterizados e espumas vítreas. As linhas tracejadas são aproximações dos valores encontrados nos ensaios. B) Condutividade térmica relativa com a fração volumétrica de porosidade da alumina com a orientação e morfologia de poro apresentado, nesse caso poros esféricos, cilíndricos perpendiculares e paralelos.....	32
Figura 8	- Curvas do modelo MSA relacionando: A) Resistência à flexão, tenacidade à fratura e modulo de Young com a fração volumétrica de porosidade do titanato zirconato de chumbo com tamanhos de poros esféricos de 25-40 μm (●), 60-75 μm (▲), 110-150 μm (x, □, ■). B) Resistência à flexão com a fração volumétrica de porosidade de alumina com maioria de poros esféricos de 28 μm (Δ), 48 μm (○) e 80 μm (□).....	32
Figura 9	- Método da réplica para produção de materiais cerâmicos porosos.....	34
Figura 10	- Método da fase de sacrifício para a produção de materiais cerâmicos porosos.....	36
Figura 11	- Método da inserção gasosa em suspensões para a produção de materiais cerâmicos porosos.....	37

Figura 12 -	Relação entre tamanho de poro e vol% de poros para cada técnica de obtenção de materiais porosos.....	38
Figura 13 -	Microestrutura apresentada por amostras de mulita produzidas por <i>starch consolidation casting</i> : à direita, amostra a verde; à esquerda, amostra sinterizada.....	39
Figura 14 -	Processo de <i>freeze casting</i> e formação de cristais de solvente com a expulsão de partículas sólidas.....	41
Figura 15 -	Formação, crescimento e estrutura dos cristais de gelo durante o processo de <i>freeze casting</i> unidirecional.....	43
Figura 16 -	Amostra de alumina produzida por <i>freeze casting</i> utilizando água como meio de suspensão. a) Estrutura lamelar de poros no sentido de congelamento. b) Estrutura da parede da estrutura lamelar.....	43
Figura 17 -	Amostra de alumina com 35% de sólido produzida por <i>freeze casting</i> com glicerol e PVA.....	44
Figura 18 -	Estrutura dendrítica do canfeno durante sua solidificação.....	45
Figura 19 -	Estrutura de uma amostra de alumina confeccionada a partir de uma suspensão de 15% de sólidos utilizando o TBA como meio de suspensão.....	45
Figura 20 -	Estrutura de uma amostra de alumina confeccionada a partir de uma suspensão de 48% de sólidos utilizando o sistema naftaleno-cânfora como meio de suspensão pelo método de <i>freeze casting</i>	46
Figura 21 -	Microestrutura alinhada de alumina dopada com nanopartículas Fe_3O_4 em função de um campo magnético aplicado (direção azul), produzida via <i>freeze casting</i>	47
Figura 22 -	Estrutura de uma amostra de alumina confeccionada a partir de uma suspensão de 20% utilizando duas frentes de congelamento.....	47
Figura 23 -	Variações do método de Arquimedes para a determinação de porosidade aparente: a) a medida é realizada em função do peso da amostra imerso; b) a medida é realizada em função da medida de volume do meio líquido; c) a medida é realizada em função do volume de líquido retirado com a imersão do corpo de prova.....	49
Figura 24 -	Aparato de porosimetria por penetração de mercúrio.....	50
Figura 25 -	Foto do sistema para o processo de <i>freeze casting</i>	55

Figura 26 -	Desenho esquemático do preenchimento do molde para amostras produzidas por: (a) <i>freeze casting</i> graduado; (b) <i>freeze casting</i> simples.....	56
Figura 27 -	Foto esquemática da vista superior do molde com o posicionamento do núcleo de alumina no sistema para o processo de <i>freeze casting</i> com núcleo.....	57
Figura 28 -	Desenho esquemático do preenchimento do molde para amostras produzidas: (a) GC; (b) SC.....	58
Figura 29 -	Desenho esquemático do preenchimento do molde para amostras produzidas por prensagem uniaxial utilizando amido como fase de sacrifício.....	60
Figura 30 -	Curva de queima das amostras produzidas por <i>freeze casting</i> e as amostras produzidas por prensagem uniaxial utilizando amido como fase de sacrifício.....	61
Figura 31 -	Curva ATD/TG para o amido utilizado no processo como fase de sacrifício.....	64
Figura 32 -	Distribuição de tamanho de partícula do amido de milho utilizado.....	66
Figura 33 -	Morfologia das partículas de amido utilizadas como fase de sacrifício.....	66
Figura 34 -	Distribuição de tamanho de poro em amostras produzidas por <i>freeze casting</i> simples.....	69
Figura 35 -	Distribuição cumulativa de tamanho de poro em amostras por <i>freeze casting</i> simples.....	70
Figura 36 -	Distribuição de tamanho de poro em amostras produzidas por <i>freeze casting</i> graduado.....	71
Figura 37 -	Distribuição cumulativa de tamanho de poro em amostras por <i>freeze casting</i> graduado.....	72
Figura 38 -	Distribuição de tamanho de poro em amostras SC.....	76
Figura 39 -	Distribuição cumulativa de tamanho de poro em amostras SC.....	76
Figura 40 -	Distribuição de tamanho de poro em amostras GC.....	78
Figura 41 -	Distribuição cumulativa de tamanho de poro em amostras GC....	78

Figura 42 - Resistência à compressão das amostras produzidas por <i>freeze casting</i> simples.....	79
Figura 43 - Superfície de fratura das amostras de <i>freeze casting</i> simples.....	80
Figura 44 - Microestrutura das amostras obtidas via <i>freeze casting</i> simples.....	81
Figura 45 - Resistência à compressão das amostras produzidas por <i>freeze casting</i> graduado.....	82
Figura 46 - Superfície de fratura da amostra de <i>freeze casting</i> graduado onde ocorreu falha da camada A25 durante ensaio de compressão.....	83
Figura 47 - Microestrutura das amostras obtidas via <i>freeze casting</i> graduado: a) Camada A40; b) Camada A35; c) Camada A30; d) Camada A25.....	84
Figura 48 - Microestrutura das interfaces das amostras obtidas via <i>freeze casting</i> graduado: a) Interface entre camada A40 e A35; b) Interface entre a camada A35 e A30; c) Interface entre a camada A30 e A25.....	85
Figura 49 - Resistência à compressão dos núcleos de alumina usados como reforços.....	86
Figura 50 - Resistência à compressão das amostras produzidas por <i>freeze casting</i> simples com núcleo SC.....	87
Figura 51 - Superfície de fratura das amostras de <i>freeze casting</i> simples com núcleo SC.....	88
Figura 52 - Microestrutura das amostras obtidas via <i>freeze casting</i> simples com núcleo SC: a) matriz A40; b) Interface entre matriz e reforço.....	88
Figura 53 - Resistência à compressão das amostras produzidas por <i>freeze casting</i> graduado com núcleo GC.....	89
Figura 54 - Superfície de fratura das amostras de <i>freeze casting</i> graduado com núcleo GC.....	90
Figura 55 - Microestrutura das amostras obtidas via <i>freeze casting</i> graduados com núcleo GC, à esquerda a interface A40/A35/N e à direita A35/A30/N.....	90
Figura 56 - Distribuição de tamanho de poro nas amostras do grupo 2 feitas por método da fase de sacrifício utilizando amido como fase a ser sacrificada durante a sinterização.....	93

Figura 57 - Distribuição cumulativa de tamanho de poro em amostras do grupo 2.....	94
Figura 58 - Resistência à compressão das amostras com amido.....	95
Figura 59 - Superfície de fratura das amostras com amido como fase de sacrifício.....	96
Figura 60 - Microestrutura das camadas das amostras de amido como fase de sacrifício: A) Camada AM35; B) Camada AM30; C) Camada AM25.....	96
Figura 61 - Microestrutura das interfaces das camadas das amostras de amido como fase de sacrifício: A) Interface entre camada AM30 E AM35; B) Interface entre camada AM30 e AM25.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Relações entre raio dos poros e pressão aplicada, em função do ângulo de molhamento para o mercúrio.....	51
Tabela 2 -	Relação de suspensões cerâmicas elaboradas para a preparação de amostras pelo processo de <i>freeze casting</i>	53
Tabela 3 -	Relação de suspensões cerâmicas elaboradas para a preparação, pelo processo de prensagem uniaxial, de amostras com amido como fase de sacrifício.....	59
Tabela 4 -	Comparativo entre as diferentes técnicas empregadas para indução de porosidade controlada em alumina.....	98

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 -	Relação da resistência mecânica x porosidade.....	28
Equação 2 -	Equação para uso do modelo MSA.....	31
Equação 3 -	Equação do modelo MSA para altas porosidades.....	31
Equação 4 -	Relação da pressão aplicada, ângulo de molhamento do mercúrio e raio do poro.....	50
Equação 5 -	Cálculo porosidade aparente via método de Arquimedes.....	62
Equação 6 -	Cálculo porosidade aparente nas amostras via <i>freeze casting</i> simples.....	67
Equação 7 -	Cálculo porosidade aparente nas amostras via <i>freeze casting</i> graduado.....	68
Equação 8 -	Cálculo porosidade aparente nas amostras via <i>freeze casting</i> simples com núcleo (SC).....	73
Equação 9 -	Cálculo porosidade aparente nas amostras via <i>freeze casting</i> graduado com núcleo (GC).....	73
Equação 10 -	Cálculo de porosidade corrigido nas amostras SC.....	74
Equação 11 -	Cálculo de porosidade corrigido nas amostras GC.....	74
Equação 12 -	Cálculo porosidade aparente nas amostras via fase de sacrifício utilizando amido.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al ₂ O ₃	Alumina
MGF	Materiais funcionalmente graduados
DQV	Deposição química via vapor
IQV	Infiltração química via vapor
SPS	<i>Spark plasma sintering</i>
MSA	<i>Minimum solid area</i>
Y-ZrO ₂	Zircônia estabilizada com ítria
Si ₃ N ₄	Nitreto de silício
Fe ₃ O ₄	Óxido férrico
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	Megapascal
PA	Pureza analítica
ATD/TG	Análise térmica diferencial e termogravimétrica
SC	<i>Freeze casting</i> simples com núcleo
GC	<i>Freeze casting</i> graduado com núcleo
A40	Suspensão cerâmica de Al ₂ O ₃ : 40% em peso
A35	Suspensão cerâmica de Al ₂ O ₃ : 35% em peso
A30	Suspensão cerâmica de Al ₂ O ₃ : 30% em peso
A25	Suspensão cerâmica de Al ₂ O ₃ : 25% em peso
AM35	Suspensão cerâmica de Al ₂ O ₃ : 35% em peso de alumina e 5% de amido
AM30	Suspensão cerâmica de Al ₂ O ₃ : 30% em peso de alumina e 10% de amido
AM25	Suspensão cerâmica de Al ₂ O ₃ : 25% em peso de alumina e 15% de amido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	MATERIAIS CERÂMICOS POROSOS	20
3.2	ALUMINA	21
3.3	MATERIAIS COM GRADIENTE FUNCIONAL	21
3.3.1	Processos via fase gasosa.....	23
3.3.2	Processos via fase líquida.....	24
3.3.3	Processos via fase sólida.....	25
3.3.4	Aplicações	26
3.4	POROSIDADE E ESTRUTURA DE POROS	27
3.4.1	Influência dos poros	27
3.4.1.1	Influência do tamanho de poro para propriedades mecânicas	29
3.4.2	Modelos baseados em área sólida mínima (MSA)	30
3.5	PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE POROSIDADE CONTROLADA	33
3.5.1	Método da réplica.....	34
3.5.1.1	Réplica de substrato natural.....	34
3.5.1.2	Réplica de substrato artificial.....	35
3.5.2	Fase de sacrifício	35
3.5.3	Inserção gasosa em suspensões	37
3.6	AMIDO EM APLICAÇÕES COM MATERIAIS CERÂMICOS	38
3.7	<i>FREEZE CASTING</i>	39
3.7.1	Suspensões cerâmicas	41
3.7.1.1	Solventes e influência na morfologia	42
3.7.2	Variantes do processo e influência na morfologia	46
3.7.3	Obtenção de corpos a verde	47
3.8	CARACTERIZAÇÃO DE POROS.....	48
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	52
4.1	MATÉRIAS-PRIMAS	52
4.2	PRODUÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS POROSOS.....	52
4.2.1	GRUPO 1 – Amostras processadas via <i>freeze casting</i>	52
4.2.1.1	Preparação de suspensões para <i>freeze casting</i>	53
4.2.1.2	Produção de núcleos prensados de Al_2O_3	54
4.2.1.3	<i>Freeze casting</i> das amostras simples e graduadas.....	54

4.2.1.4	<i>Freeze casting</i> das amostras simples e graduadas com núcleo	56
4.2.2	Grupo 2 – Amostras via prensagem uniaxial com amido como fase de sacrifício.....	58
4.2.2.1	Preparação do pó cerâmico com amido	58
4.2.2.2	Produção das amostras prensadas com amido como fase de sacrifício	59
4.3	SINTERIZAÇÃO.....	60
4.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	61
4.4.1.	Porosidade aparente	61
4.4.2.	Porosimetria de Mercúrio	62
4.4.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
4.4.1.	Resistência Mecânica.....	63
4.5.	CARACTERIZAÇÃO DOS NÚCLEOS	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO	64
5.2	GRUPO 1 – AMOSTRAS VIA <i>FREEZE CASTING</i>	66
5.2.1	<i>Freeze casting</i> das amostras simples e graduadas não nucleadas	67
5.2.1.1	Porosidade aparente determinada pelo princípio de Arquimedes para as amostras simples sem núcleo	68
5.2.1.2	Porosimetria de mercúrio para as amostras simples sem núcleo	69
5.2.1.3	Porosidade aparente determinada pelo princípio de Arquimedes para as amostras graduadas sem núcleo	70
5.2.1.4	Porosimetria de mercúrio para as amostras graduadas sem núcleo.....	70
5.2.2	<i>Freeze casting</i> das amostras simples e graduadas nucleadas (SC e GC)...72	
5.2.2.1	Porosidade nos núcleos de alumina.....	74
5.2.2.2	Porosidade aparente determinada pelo princípio de Arquimedes para as amostras SC.....	75
5.2.2.3	Porosimetria de mercúrio para as amostras SC.....	75
5.2.2.4	Porosidade aparente determinada pelo princípio de Arquimedes para as amostras GC	77
5.2.2.5	Porosimetria de mercúrio para as amostras GC	77
5.2.3	Comportamento mecânico e microestrutura das amostras via <i>Freeze casting</i>	79
5.2.3.1	<i>Freeze casting</i> simples.....	79
5.2.3.2	<i>Freeze casting</i> graduado.....	82
5.2.3.3	Reforços de núcleos de alumina	86
5.2.3.4	<i>Freeze casting</i> simples com núcleo (SC)	86
5.2.3.5	<i>Freeze casting</i> graduado com núcleo (GC).....	89
5.3	GRUPO 2 – AMOSTRAS VIA FASE DE SACRIFÍCIO COM AMIDO.....	91

5.3.1	Porosimetria pelo princípio de Arquimedes	93
5.3.2	Porosimetria de mercúrio	93
5.3.3	Comportamento mecânico e microestrutura das amostras com amido	94
5.4	<i>FREEZE CASTING X FASE DE SACRIFÍCIO COM AMIDO</i>	98
6	CONCLUSÃO	102
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

1 INTRODUÇÃO

Apesar de, por muito tempo, a porosidade em materiais cerâmicos ter sido evitada por prejudicar as propriedades mecânicas de forma acentuada, hoje existe a necessidade da presença de materiais com porosidade elevada e características intrínsecas dos materiais cerâmicos. Desta forma busca-se aliar certo grau de porosidade nestes materiais com suas propriedades para ter ganhos expressivos em certas aplicações como em biomateriais, filtros, catalisadores, sensores e eletrodos. [1, 2]

Entretanto, a porosidade induzida e mantida nestes novos materiais deve ser controlada em aspectos de tamanho de poro, distribuição do tamanho de poros e sua distribuição pela matriz, além de sua morfologia. Assim se faz necessário o desenvolvimento de métodos para obtenção desses materiais com porosidade controlada. [1]

Materiais com gradiente funcional são materiais que atuam em situações específicas, onde se faz necessário o uso de graduações de fases ou microestruturas pelo material. [3]

Torna-se interessante, desta forma, aliar o controle de poros com o conceito de materiais funcionalmente graduados, alterando o processamento e matéria prima para se chegar em um material de estrutura graduada pelo material, otimizando valores de porosidade, área superficial e isolamento térmico. [4]

Vários métodos para obtenção de porosidade de forma controlada foram com o passar do tempo elaboradas e aperfeiçoadas, como os métodos de réplica, fase de sacrifício e inserção de gases em suspensão. [1]

Um dos métodos que vem ganhando cada vez mais visibilidade, apesar de não ser relativamente novo é o processamento via *freeze casting*, especialmente estudado pela sua simplicidade e facilidade de controle dos parâmetros relevantes para a porosidade em materiais cerâmicos. [2]

Pelo potencial da técnica de *freeze casting*, esta chama atenção em várias áreas onde a porosidade é desejada no material, de forma controlada. Destas áreas, as principais aplicações estão no ramo de biomateriais e filtros, catalisadores, sensores e eletrodos. [2]

Além do método de *freeze casting*, o uso de amido como fase de sacrifício em materiais cerâmicos também produz poros de tamanho controlado, além de possuir uma grande capacidade de formar filmes, propriedades adesivas e de gelatinização, sendo esta última utilizada no processo de *starch consolidation casting*. [5]

No presente trabalho buscou-se produzir materiais funcionalmente graduados com porosidades obtidas pelos métodos de *freeze casting* e fase de sacrifício, utilizando o amido. Foram avaliadas características como porosidade, distribuição e tamanho de poro, resistência mecânica em compressão, modo de fratura, morfologia de poros e microestrutura do material.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo obter e caracterizar cerâmicas de alumina com gradiente funcional de porosidade pelas técnicas de *freeze casting* e método de fase de sacrifício utilizando amido.

Os objetivos específicos foram:

- a. Elaborar um sistema para preparo de amostras via *freeze casting*.
- b. Preparar amostras via *freeze casting* simples, graduado, simples com núcleo e graduado com núcleo.
- c. Preparar amostras graduadas com amido via prensagem uniaxial.
- d. Caracterizar a porosidade obtida nas amostras por diferentes técnicas.
- e. Avaliar comportamento mecânico em compressão e modo de fratura das amostras porosas.
- f. Avaliar morfologia de poros e microestrutura das amostras produzidas.
- g. Estabelecer um comparativo entre as técnicas aplicadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS CERÂMICOS POROSOS

Em materiais cerâmicos, tradicionalmente procura-se evitar a presença de porosidade, pois além do material cerâmico ser por natureza frágil, estes poros prejudicam ainda mais a já não tão confiável resistência a certos tipos de aplicação mecânica. [1]

Entretanto há um crescente aumento na necessidade de materiais com as características que os materiais cerâmicos possuem, como baixa condutividade térmica, alta resistência à corrosão e desgaste, altos pontos de fusão, juntamente com características que certo grau de porosidade adiciona a esse material. Este certo grau de porosidade diminui a densidade da peça, sua constante dielétrica, sua condutividade térmica e aumenta sua área superficial e permeabilidade de forma controlada. [1]

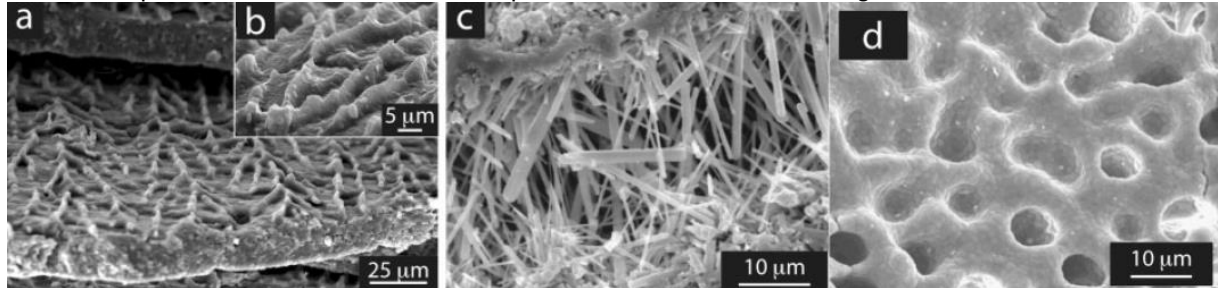
Busca-se então aliar-se uma estrutura cerâmica a um grau de porosidade controlado para se ter a melhor combinação de propriedades, principalmente onde se é necessária grande resistência ao desgaste, altas temperaturas e o uso em ambientes corrosivos. [1]

Para estas aplicações, estes materiais cerâmicos necessitam passar por processos que gerem microestruturas planejadas e controladas, onde distribuição, tamanho e morfologia dos poros podem influenciar de forma crítica as propriedades desejadas. Estas aplicações variam desde filtros, utilizados na indústria siderúrgica para metal fundido, isoladores térmicos utilizados a altas temperaturas, suporte para catalisadores, filtros de gases provenientes de atividades industriais e motores a combustão, até aplicações na área de biomateriais, como substrato para crescimento ósseo em próteses cerâmicas de hidroxiapatita. [1,6-8]

Materiais cerâmicos porosos podem ser classificados em sete categorias gerais de acordo com sua porosidade e geometria dos poros obtidos, sendo elas cerâmicas com poros interconectados, poros formando redes similares a espumas, poros entre partículas, poros entre fibras, poros entre camadas, estruturas de poros

grande-pequenos e por fim redes de poros grande-pequenos. Na figura 1 estão representados alguns tipos de porosidades que podem ser obtidas. [2,9]

Figura 1 – (a) e (b) Alumina porosa com rede de poros lamelar obtida via *freeze casting*; (c) Nitreto de silício com porosidades entre fibras, obtida via *freeze casting*; (d) hidroxiapatita com porosidade distribuída como espuma obtida via *freeze casting*.



Fonte: DEVILLE, 2008 [2]

3.2 ALUMINA

O óxido de alumínio (Al_2O_3) é um dos óxidos mais amplamente usados na indústria cerâmica pela sua relativa abundância e facilidade de produção. Sua aplicação se dá principalmente na indústria de refratários, abrasivos, isoladores elétricos e cerâmicas de engenharia. [10]

O processo mais comum de obtenção da alumina é o processo Bayer, onde entre todas as fases da alumina, pode-se produzir em até 100% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a fase de maior interesse e de aplicação. Outras fases que podem estar presentes e já não tão estáveis são as γ , ϵ , ι , χ , η , θ , δ , κ , onde dessas, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se torna a mais problemática por ser altamente higroscópica e se dissolver em ácidos fracos. Essa característica leva a formação de aglomerados durante a secagem. [10]

3.3 MATERIAIS COM GRADIENTE FUNCIONAL

Materiais funcionalmente graduados (MGF) são materiais de engenharia avançada, desenvolvidos para funções ou desempenhos específicos, onde uma graduação de composição ou de estruturas levam a construção de propriedades específicas. Desta forma estes materiais possuem geralmente diferentes composições, estruturas e propriedades em regiões distintas. [3]

Estes materiais são caracterizados por uma distribuição não linear tridimensional de composição e propriedades pelo volume, o que distingue os mesmos dos compósitos isotrópicos convencionais. [11]

Estes materiais MGF são estudados desde 1972, quando análises teóricas sobre as implicações de se graduar estruturas começaram, porém, por limitações de técnicas na época, os avanços na área ficaram restritos. Já os materiais MGF naturais, como o bambu, já são usados há milhares de anos com funções estruturais e decorativas e até imitados em materiais cerâmicos porosos reforçados por fibras. [3,12]

O interesse em materiais MGF cresceu de forma exponencial nos últimos 20 anos devido à habilidade de se produzir materiais com propriedades planejadas, sendo estes candidatos a aplicações modernas de alta tecnologia como aeroespacial, biomateriais e indústria nuclear. [3]

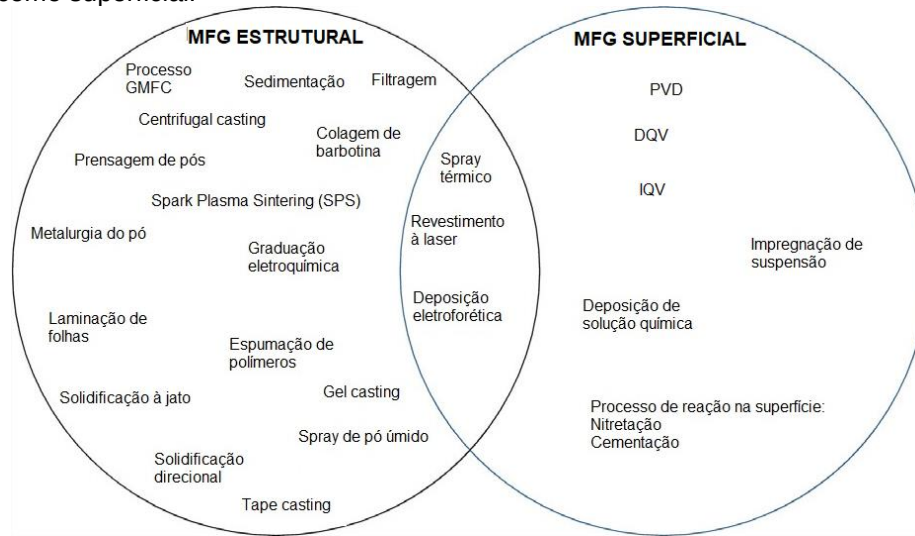
Os MGF geralmente são fabricados com distribuições específicas de fases ou variações de composições em materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos, sendo que ao se atingir a morfologia específica, pode-se obter, por exemplo, gradientes de propriedades mecânicas no material, sendo uma grande vantagem em comparativo com outros compósitos. [3]

Mudanças graduais no volume relativo dos materiais constituintes de uma estrutura não homogênea, características de materiais MGF, promovem o aparecimento de propriedades macroscópicas contínuas ou graduadas, como: dureza, resistência ao desgaste, resistência à corrosão, condução térmica, calor específico e densidade. [3]

Pode-se distinguir os MGF em 3 grupos, graduados, graduados em camadas e materiais em camadas, onde o tipo escolhido depende das propriedades desejadas na aplicação. [11]

Os processos de fabricação de materiais MGF podem ocorrer por processos gasosos, em líquidos ou em estado sólido. Vários destes processos são apresentados na figura 2.

Figura 2 – Processos que podem ser empregados na produção de materiais MGF, tanto estrutural como superficial.



Fonte: Adaptado de NAEBE, 2016 [3]

3.3.1 Processos via fase gasosa

Nos processos de produção de materiais MGF via fase gasosa, os processos que mais se destacam são a deposição ou infiltração química via vapor (DQV/IQV), spray térmico e reação na superfície. [3,11]

O processo de deposição química via vapor apareceu pela primeira vez em 1893 e é considerado um dos processos mais atrativos para a produção de semicondutores e amplamente usado em revestimento de circuitos eletrônicos. [3]

Utilizando de fontes de energia como calor, luz e plasma, e controlando temperatura, pressão e fluxo de gás, os materiais com as composições químicas obtidos das reações dos materiais precursores são depositados no substrato produzindo as camadas do MGF. Com o avanço desta técnica, ela foi gradualmente adotada também para cerâmicas avançadas, palhetas de turbinas, materiais compósitos e painéis solares. [3]

O processo de spray térmico também apareceu no final do século XIX, entre 1882 e 1889, sendo primeiramente aplicado para se aumentar a resistência a corrosão. Com o passar do tempo, o campo de aplicação se ampliou, podendo-se aplicar o processo também para revestimento de cerâmicas e polímeros. Atualmente, a técnica de spray térmico é utilizada para tratamento superficial de superligas a fim de se aumentar resistência a desgaste e erosão de ferramentas de corte, aplicações eletromagnéticas e barreiras térmicas, principalmente na indústria aeroespacial. [3]

De todas as aplicações, o revestimento de uma barreira térmica é uma das aplicações mais importantes dos MGF, sendo aplicado para aumentar a resistência a fadiga, fluência e melhorar o rendimento dos motores de turbina, sendo um grande desafio estabelecer uma sinergia entre as dilatações térmicas das camadas. [3]

Para os processos de reações na superfície, os métodos mais comuns são a nitretação e cementação de metais via plasma, via íons, via laser e via reações gasosas. [3]

3.3.2 Processos via fase líquida

Nos processos via fase líquida tem-se a maior variedade de processos, como *centrifugal casting*, método da combustão, *tape casting*, colagem de barbotina, *gel casting*, deposição eletroforética, deposição química, deposição a laser, solidificação direcional, sedimentação e graduação eletroquímica. [3,11]

A grande maioria dos métodos via fases líquidas podem ser aplicadas para metais, cerâmicas e polímeros. Entretanto, se destacam para materiais cerâmicos os processos de deposição superficial, sedimentação, colagem de barbotina, *gel casting*, *freeze casting* e *tape casting*. [3,4]

Os processos de deposição na superfície produzem camadas na superfície como filmes finos de fases estequiometricamente precisas dependendo da aplicação, utilizando materiais como hidroxiapatita, carbetos e óxidos. Produzindo assim camadas que aumentam resistência mecânica, biocompatibilidade ou até camadas com características de piezoelectricidade. [3]

Nos processos de *casting*, a produção de materiais MGF vem de suspensões cerâmicas com diferentes cargas de sólidos, composições e aditivos. Destaca-se nos processos de colagem de barbotina e *tape casting* o uso de alumina e zircônia para aplicações estruturais. [3,11]

No processo de *gel casting*, boa parte das pesquisas estão focadas na fabricação de compósitos cerâmica/polímero piezoelétricos e materiais MGF para uso em dispositivos ultrassom de alta frequência. [3]

O processo de sedimentação é bastante utilizado em compósitos reforçados por partículas, onde há diferença de densidade entre as partículas, principalmente em compósitos de matriz polimérica e matriz metálica. [3]

Pelo processo de *freeze casting* pode-se produzir MGF cerâmicos de alta porosidade, podendo-se graduar a quantidade de poros pelo material para se obter alta área superficial, baixa condutividade térmica e possível orientação da porosidade. [4]

3.3.3 Processos via fase sólida

Em processos via fase sólida, destacam-se os processos de metalurgia do pó, como *spark plasma sintering* (SPS) e compactação de pós. [13]

O processo de SPS tem sido aplicado para a fabricação de materiais com alta resistência ao desgaste, para usos em ferramentas de corte, roscas de extrusão, moldes de lentes e bocais de sprays de materiais abrasivos. Além destas aplicações, o processo também é popular para a fabricação de compósitos e materiais nanoestruturados difíceis de sinterizar por rotas convencionais. [3]

O processo de compactação de pós é um dos métodos mais eficientes para a produção em massa de componentes cerâmicos pelo seu processo ser simples, consistindo do preenchimento de molde, compactação e ejeção da peça a verde. Para materiais MGF, busca-se fazer estruturas laminadas com variações de composição horizontais na direção perpendicular à aplicação de pressão. Estruturas laminadas com variações de composição verticais também podem ser obtidas por este método, porém são incomuns. [13]

O método de compactação de pós pode ser aplicado para materiais dielétricos de estabilidade química e comportamento de sinterização similares a fim de se produzir materiais dielétricos com diferentes funções em sua geometria. [13]

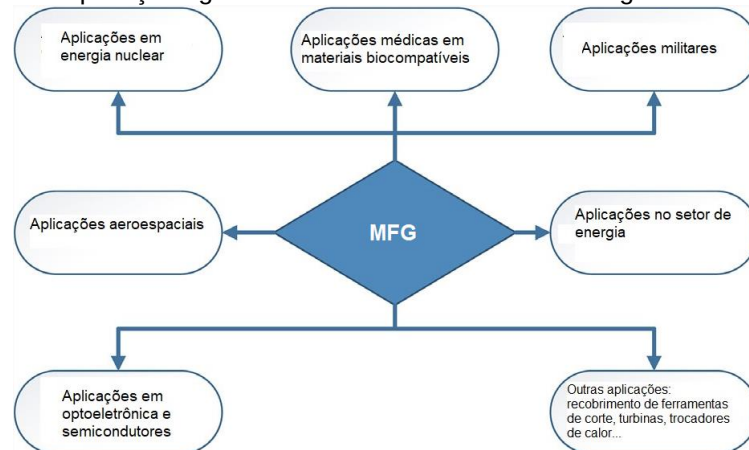
O processo de metalurgia do pó consiste na preparação de uma mistura de materiais particulados previamente definidos, compactação e sinterização. Para os materiais MGF, os parâmetros de temperatura, tempo e pressão são os mais significativos ao se usar o processo de metalurgia do pó. [3]

MGF produzidos por metalurgia do pó possuem bom controle químico durante e de microestrutura durante o processo e geralmente são utilizados em aplicações piezoelétricas, nanocompósitos e aplicações balísticas. [3]

3.3.4 Aplicações

Materiais funcionalmente graduados possuem uma grande variação de aplicações, pois como sua estrutura e propriedades são planejadas, pode-se assim focar uma propriedade específica de acordo com a utilização do mesmo, como apresentado na figura 3. [3]

Figura 3– Aplicações gerais de materiais funcionalmente graduados (MGF).



Fonte: Adaptado de NAEBE, 2016 [3]

Para propriedades mecânicas, o uso de MGF pode acarretar melhoras em resistência ao desgaste, resistência a fratura e habilitando, no caso de materiais cerâmicos, o uso em aplicações cíclicas de tensão. [14]

Pode-se produzir materiais que combinam suas características principais, como materiais de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y-ZrO}_2$ que combina a dureza e resistência ao desgaste da alumina com a tenacidade da zircônia, sendo usada em aplicações médicas. [3]

Em propriedades elétricas, os materiais MGF são usados principalmente em eletrodos de células de combustível de óxido sólido, sensores, conectores de alta corrente, capacitores e transdutores de ultrassom. [3]

Quanto a propriedades térmicas, os materiais MGF são amplamente utilizados como revestimentos térmicos em aplicações aeroespaciais. [3]

Os MGF podem imitar as propriedades dos ossos sem comprometer a resistência mecânica e ainda diminuindo a chance de fratura do material. Podendo assim ser utilizado em aplicações onde há necessidade de biocompatibilidade, como próteses de quadril e joelho, utilizando materiais como hidroxiapatita, alumina e zircônia. [3,15]

3.4 POROSIDADE E ESTRUTURA DE POROS

Muitos materiais cerâmicos como minerais naturais, agregados calcinados e aglomerados fracos possuem poros intersticiais, microfissuras e poros, sendo esses poros defeitos volumétricos de diferentes tamanhos e morfologias, podendo ser acessíveis pela superfície ou não. [16]

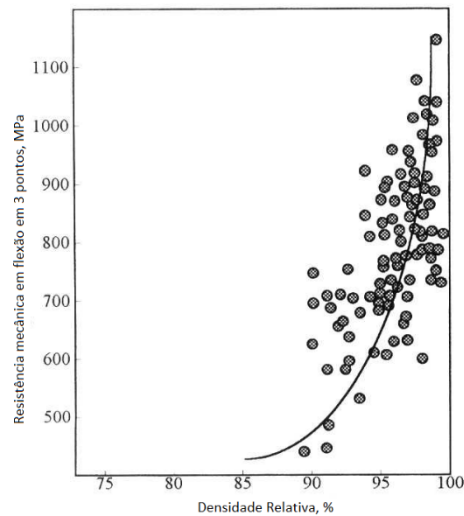
Estes poros podem ser caracterizados de forma tanto qualitativa como quantitativa, dependendo dos métodos de caracterização utilizado, podendo ser desde uma simples observação microscópica ou usando métodos como porosimetria de mercúrio e determinação de porosidade pelo Princípio de Arquimedes. [10,16]

3.4.1 Influência dos poros

A presença de poros em materiais cerâmicos interfere nas suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas e dependendo da aplicação, estes são desejáveis ou não. [17]

Para as propriedades mecânicas, a presença de poros prejudica a sua resistência mecânica em todos os tipos de solicitação, pois a presença destes reduz a área transversal resistiva à aplicação de tensão e atuam como concentradores de tensão. Esta dependência da resistência mecânica em relação à quantidade de poros e de densidade relativa pode ser demonstrada pela figura 4, que corresponde a Si_3N_4 em diferentes graus de porosidade e sua tensão de ruptura. [17]

Figura 4– Dependência da resistência mecânica em amostras de Si_3N_4 em relação a porosidade apresentada.



Fonte: Adaptado de BARSOUM, 1997 [17]

Com o aumento da densidade relativa, e por consequente diminuição da porosidade, nota-se um aumento exponencial da resistência mecânica, podendo-se relacionar a resistência mecânica e a porosidade pela equação 1 empírica.

$$\sigma_p = \sigma_0 * e^{-BP} \quad (1)$$

Onde σ_p se refere a resistência do material com a porosidade, σ_0 se refere a resistência do material sem a presença de porosidade, P à fração volumétrica de poros e B à uma constante referente a distribuição e morfologia dos poros, sendo que quanto maior e agudo, mais prejudicial este é para a resistência do material. [17]

O aumento da porosidade diminui também os valores de módulo elástico. Sendo que para diversas aplicações estruturais, as relações importantes de resistência mecânica por módulo elástico e tensão constante por densidade diminuem com o aumento da porosidade. [18]

Em contrapartida, cerâmicas porosas preparadas pelo método de *freeze casting* possuem uma grande resistência a compressão na direção de congelamento da amostra. Já na direção perpendicular à de congelamento a resistência a compressão é altamente anisotrópica e instável. [2]

Já para as propriedades térmicas, a presença de poros afeta de forma intensa a condutividade térmica do material. A condutividade térmica do ar é praticamente irrelevante perto da condutividade de materiais sólidos, assim, adição

de grandes frações de poros, mais que 25% do volume do material, reduz drasticamente a condutividade térmica. Esta característica é bastante utilizada para a produção de tijolos refratários. Entretanto, a condutividade pelos poros é dependente da temperatura e aumenta em T^3 , assim para se ter uma boa resistência a condução térmica, os poros devem ser pequenos e bem distribuídos. [17]

Esta baixa condutividade térmica, aliado com baixos coeficientes de expansão térmica acaba conferindo a estes materiais uma boa resistência ao choque térmico. [17]

Para propriedades elétricas, a presença de poros é influente principalmente na condutividade, apesar desta ser muito mais dependente de defeitos como vacâncias de oxigênio e mobilidade de elétrons. Como ao se induzir poros no material tem-se uma diminuição da quantidade de material cerâmico em um mesmo volume, a condutividade acaba caindo. Poros são considerados como uma segunda fase, resistiva, que diminuem a condutividade elétrica. [19]

No caso da alumina, a resistividade de $10^{12}\Omega\text{m}$ pode chegar a subir a valores próximos de $35 \times 10^{13}\Omega\text{m}$ dependendo da quantidade de poros e temperatura de sinterização. [20]

Para o caso de cerâmicas com porosidade orientada, o isolamento térmico e elétrico é mantido na direção perpendicular à orientação dos poros. [18]

3.4.1.1 Influência do tamanho de poro para propriedades mecânicas

O tamanho de poro tem sua maior importância ao se estudar a propriedade de tenacidade à fratura. Os poros, como já dito, atuam como concentradores de tensões e diminuem a resistência mecânica como um todo, fatores geométricos e de tamanho são extremamente influentes nesses casos. [17]

Para a resistência mecânica na aplicação de tensão, quanto menor a área resistiva, maior é a tensão no local onde ela é aplicada, onde ao se chegar no máximo, o material fratura. Em materiais porosos, a área resistiva varia pelo material, onde em uma região, ela pode chegar ao máximo antes mesmo da aplicação do valor máximo no material como um todo. [17]

Já para a tenacidade a fratura, o fator geométrico como raio de curvatura do poro e tamanho do poro são mais influentes. De forma geral, poros esféricos

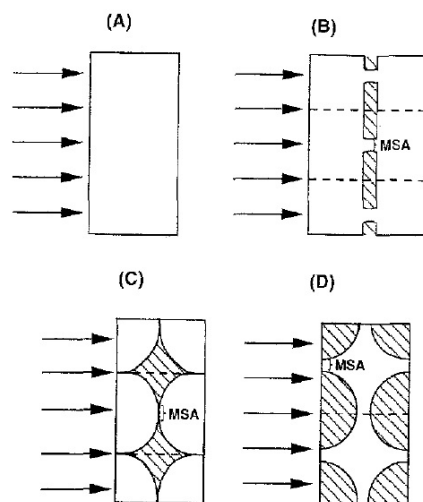
representam a configuração menos prejudicial, enquanto que poros se distanciam desta configuração, são mais prejudiciais. [17]

3.4.2 Modelos baseados em área sólida mínima (MSA)

Com tantas propriedades sendo afetadas simultaneamente pela presença de porosidade, torna-se muito difícil o controle e estimativa das propriedades estudadas em um material cerâmico. Entretanto, há modelos que podem ser aplicados quando se deseja prever as propriedades obtidas de acordo com a porosidade. Estes modelos são bastante próximos aos valores encontrados em ensaios. [21-24]

O modelo de área sólida mínima (MSA) vem do conceito que a menor área normal a aplicação de carga ou ao fluxo condutivo domina a transmissão de carga e o fluxo pelo material, demonstrado na figura 5. Estes modelos são considerados um importante avanço para estudos de propriedades mecânicas em materiais porosos. [21-24]

Figura 5– Representações de MSA em diferentes tipos de configurações de porosidade.



Fonte: RICE, 1996 [21]

Para o uso do modelo de MSA, uma relação exponencial muito utilizada e comprovada por estudos empíricos e por aproximações analíticas para diferentes empilhamentos de partículas esféricas e diferentes morfologias de poros é utilizada. Sendo esta relação representada pela equação 2, onde Y é a curva relacionada ao

modelo, P é a fração volumétrica de poros e b a inclinação da parte quase linear do início de uma curva decrescente em um gráfico semi-log. [21]

$$Y = e^{-bP} \quad (2)$$

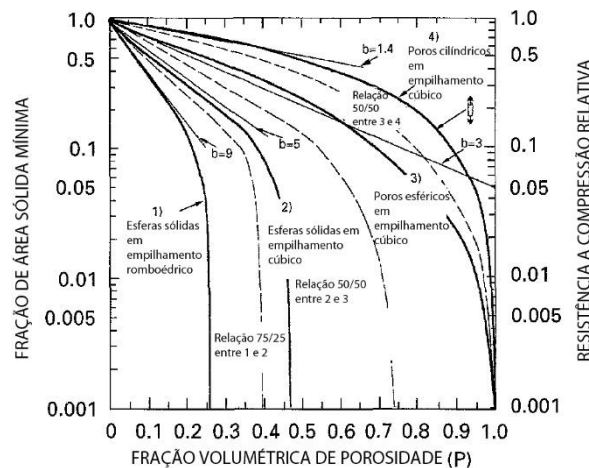
O uso dessa relação é vantajoso por ser muito próxima ao valor real obtido, pela grande quantidade de valores para “ b ” já conhecidos e pela fácil adaptação dos valores de “ b ” de acordo com o tipo de poro apresentado. [21]

Para altas porosidades, a equação 2 é adaptada, sendo representada pela equação 3. Onde “ b ” equivale ao “ b ” da equação anterior e P é a fração volumétrica de poros. [21]

$$Y = 1 - e^{-b'(1-P)} \quad (3)$$

Para cada tipo de poro ou tipo de empilhamento tem-se uma curva modelo distinta, relacionando MSA, fração volumétrica de porosidade e a propriedade em estudo, sendo um exemplo representado na figura 6.

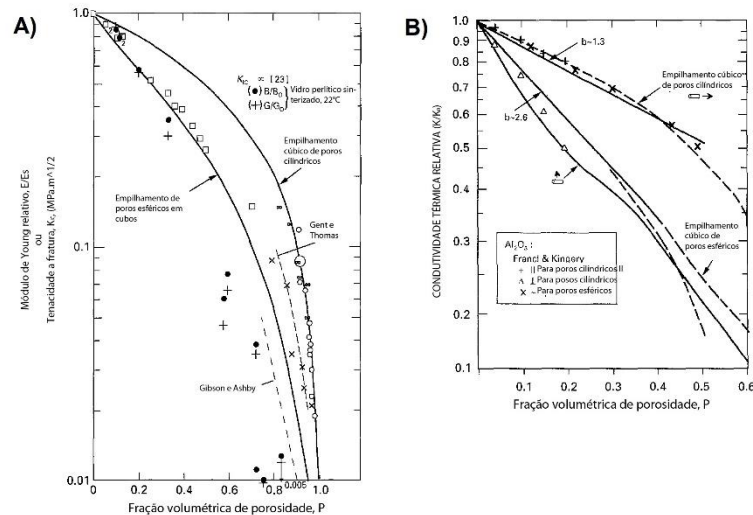
Figura 6— Curvas do modelo MSA relacionando fração volumétrica de poros com a propriedade de estudo, neste caso a resistência a compressão relativa.



Fonte: Adaptado de RICE, 1996 [21]

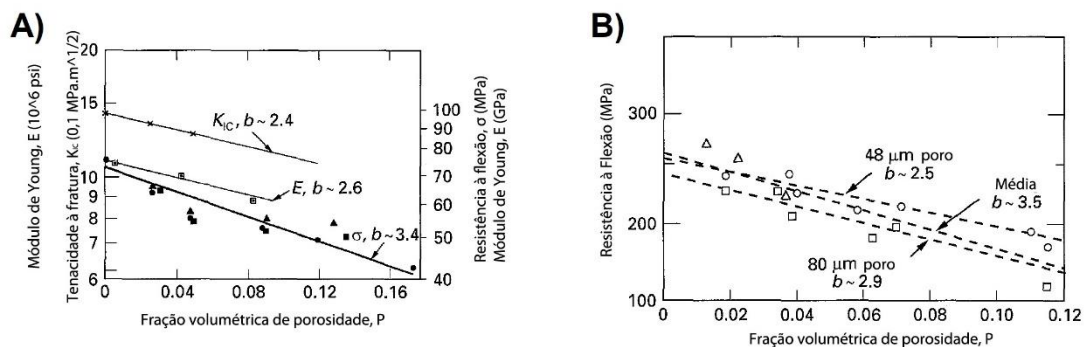
A proximidade entre os valores obtidos empiricamente com as curvas obtidas pelos modelos MSA são representadas nas figuras 7 e 8.

Figura 7 – Curvas do modelo MSA relacionando: A) Módulo de Young relativo ou tenacidade à fratura com a fração volumétrica de poros para pó de vidros sinterizados e espumas vítreas. As linhas tracejadas são aproximações dos valores encontrados nos ensaios. B) Condutividade térmica relativa com a fração volumétrica de porosidade da alumina com a orientação e morfologia de poro apresentado, nesse caso poros esféricos, cilíndricos perpendiculares e paralelos.



Fonte: Adaptado de RICE, 1996 [21]

Figura 8 – Curvas do modelo MSA relacionando: A) Resistência à flexão, tenacidade à fratura e modulo de Young com a fração volumétrica de porosidade do titanato zirconato de chumbo com tamanhos de poros esféricos de 25-40 μm ($\bullet$), 60-75 μm ($\blacktriangle$), 110-150 μm ($\times$, $\square$, $\blacksquare$). B) Resistência à flexão com a fração volumétrica de porosidade de alumina com maioria de poros esféricos de 28 μm (Δ), 48 μm ($\circ$) e 80 μm ($\square$).



Fonte: Adaptado de RICE, 1996 [21]

Para se estimar valores de propriedades que são alteradas pela presença de porosidade, o método MSA tem grande proximidade com os valores reais, tanto pra propriedades mecânicas, como para elétricas e térmicas. Podendo-se usar desde porosidades praticamente 0 até valores muito próximos de 100%. Pode-se também realizar arranjos matemáticos e combinações de vários métodos para se chegar a modelos cada vez mais próximos da realidade. [21]

3.5 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE POROSIDADE CONTROLADA

Os processos de obtenção de porosidade controlada em materiais cerâmicos dependem drasticamente da morfologia, distribuição e tamanho desejado. [1]

Um dos processos mais simples para obtenção de cerâmicas porosas é a sinterização parcial de materiais cerâmicos prensados. Este método consegue gerar valores de porosidade abaixo de 60 vol% de poros distribuídos de forma homogênea pela matriz. [1]

Assim, para a produção de materiais porosos com porosidade acima de 60 vol% outras rotas de processamento se fazem necessárias.

Materiais cerâmicos com porosidades acima de 60 vol% e tamanhos de poros extremamente pequenos recebem o nome de cerâmicas celulares, que são basicamente materiais de porosidade elevada com uma estrutura similar a uma célula. Esta estrutura celular se caracteriza por um espaço vazio no interior da amostra delimitada por paredes sólidas, sendo que estes espaços podem ser fechados ou interconectados por canais. [25]

Estes materiais cerâmicos produzidos para serem “celulares” apresentam uma estrutura similar a colmeias ou espumas, podendo-se graduar em uma mesma peça a quantidade de poros, seus formatos e distribuição. Também pelos mesmos métodos, pode-se produzir porosidade interconectada em forma de tubos, fibras interconectadas e esferas interconectadas. [25]

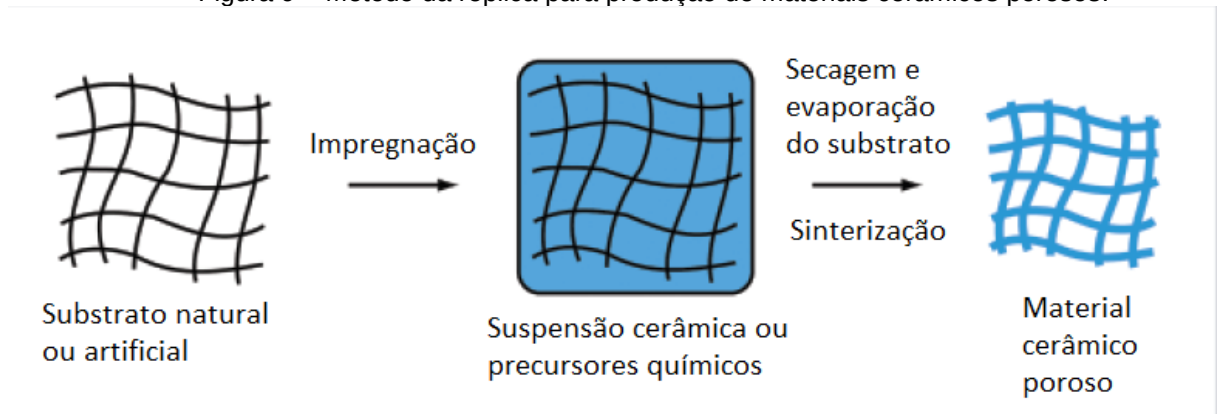
Para produção de cerâmicas celulares em estrutura de espuma utilizam-se basicamente três técnicas, sendo elas: o método da réplica ou fase de sacrifício, a inserção gasosa em suspensão e a queima de compostos formadores de poros. Já a produção de cerâmicas celulares em estrutura de colmeias, entretanto, usa-se principalmente os processos de extrusão. [25]

Cerâmicas celulares com formatos mais específicos como as que possuem porosidades interconectadas em forma de tubos, fibras e esferas são basicamente produzidas por processos de prototipagem rápida. [25]

3.5.1 Método da réplica

O método da réplica para produção de materiais cerâmicos porosos consiste em impregnar um substrato de forma pré-definida com uma suspensão cerâmica ou com precursores químicos, realizando em sequência um processo de secagem e sinterização, produzindo-se assim materiais com a mesma estrutura do substrato utilizado. A figura 9 apresenta o método de réplica de materiais cerâmicos porosos. [1]

Figura 9 – Método da réplica para produção de materiais cerâmicos porosos.



Fonte: Adaptado de STUDART, 2006 [1]

O método da réplica pode ser subdividido em duas categorias dependendo da origem do substrato utilizado para a produção do material cerâmico, podendo ser natural ou artificial. [1]

3.5.1.1 Réplica de substrato natural

O uso de substratos naturais apresenta grandes vantagens ao se tentar produzir cerâmicas com estrutura de poros única para biomateriais, onde o crescimento celular é favorecido, para se produzir cerâmicas com poros altamente anisotrópicos alinhados. [1]

O foco principal de se usar estruturas biológicas como réplica é imitar a estrutura natural e sua anatomia em escalas milimétricas até nanométricas. [26]

Estes processos são baseados no processo de moldagem por cera perdida, onde o material natural é impregnado por uma resina polimérica e passa por um processo químico onde é removido, restando assim apenas a resina com uma

estrutura negativa em relação ao substrato natural. A esse molde é vertido a suspensão cerâmica, a qual é aquecida para se remover a resina, restando assim a peça cerâmica no formato do substrato natural. [1]

A grande maioria de materiais pesquisados envolvidos neste processo são biovidros compostos de silicatos degradáveis com alta quantidade de cálcio e materiais com camadas de hidroxiapatita. [26,27]

3.5.1.2 Réplica de substrato artificial

O processo de réplica usando substrato artificial foi o primeiro a ser desenvolvido, utilizando basicamente esponjas poliméricas de poliuretano. O processo consiste na imersão desta esponja em uma suspensão cerâmica, retirando o excesso da suspensão para que se tenha apenas o fino recobrimento da esponja com a suspensão. [1]

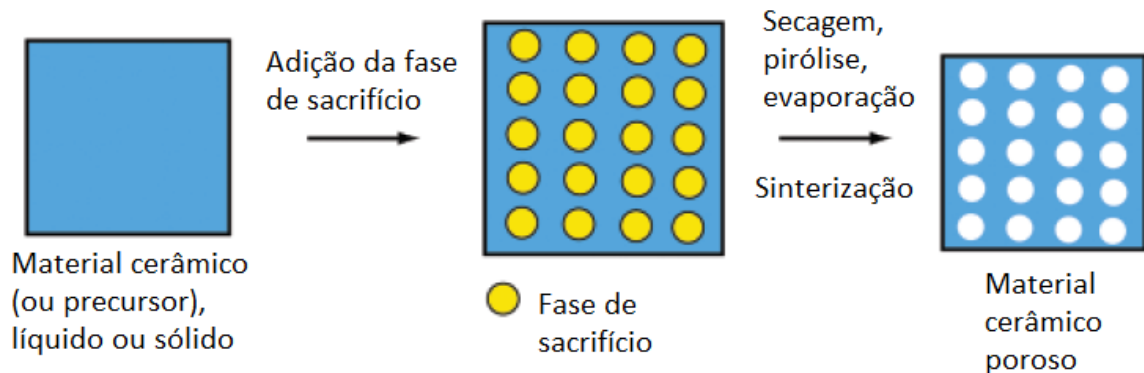
Após essa etapa, a suspensão é seca e a esponja com esta fina camada cerâmica é sinterizada, fazendo-se um aquecimento lento entre 300 e 800°C para que todo o material orgânico possa sair. Após a eliminação dos materiais orgânicos, a peça é então sinterizada. [1]

Este método é utilizado para obtenção de estruturas de carbono em escalas nanométricas utilizando sílica com tamanho de poros variando de 2 nm à 50 nm. [28,29]

3.5.2 Fase de sacrifício

A técnica de obtenção de estruturas porosas em cerâmicas via fase de sacrifício consiste basicamente em uma preparação de um material bifásico, onde se tem uma matriz cerâmica com a fase de sacrifício dispersa de forma homogênea por ela, sendo que esta fase, durante o processo de aquecimento, promove o aparecimento de poros em seu lugar, como representado na figura 10. Este método produz estruturas negativas em relação à fase de sacrifício inserida, sendo um método que gera uma estrutura oposta à obtida pelo método da réplica. [1]

Figura 10 – Método da fase de sacrifício para a produção de materiais cerâmicos porosos.



Fonte: Adaptado de STUDART, 2006 [1]

A preparação desse sistema bifásico é bem flexível quanto a processos, podendo ser obtido pela prensagem de uma mistura de pós, pela preparação de uma suspensão bifásica que posteriormente passe por processos de colagem de barbotina, *tape casting*, *freeze casting*, ou impregnando a fase de sacrifício pré-formada com uma suspensão cerâmica. Processos mais complexos como formação via sol-gel também são possíveis para obtenção do sistema bifásico a ser utilizado. [1]

Os materiais utilizados para produção desta fase de sacrifício podem ser materiais orgânicos artificiais/naturais, líquidos, óxidos e metais. A porosidade pode ser obtida por reações químicas em altas temperaturas como em misturas de alumina e hidróxido de alumínio ou reações de decomposição como a degradação do amido ou de poliestireno, por exemplo. [1,30-32]

No caso do hidróxido de alumínio, durante o processo de sinterização, o hidróxido se decompõe e como resultado se obtém alumina. Entretanto, essa alumina gerada ocupa um menor volume e tem um tamanho de grão menor que a alumina da matriz, gerando assim porosidade no material. Para esses casos com matriz de alumina, tem-se uma melhoria nas propriedades mecânicas, mesmo com o aumento da porosidade. [30]

Para o poliestireno, este é misturado durante a preparação da suspensão e removido durante a sinterização por decomposição do polímero. [31]

Já nas situações com o uso de amido, tanto o método de inserção da fase como o *starch consolidation casting* consistem na eliminação do amido durante o processo de sinterização por decomposição. [32]

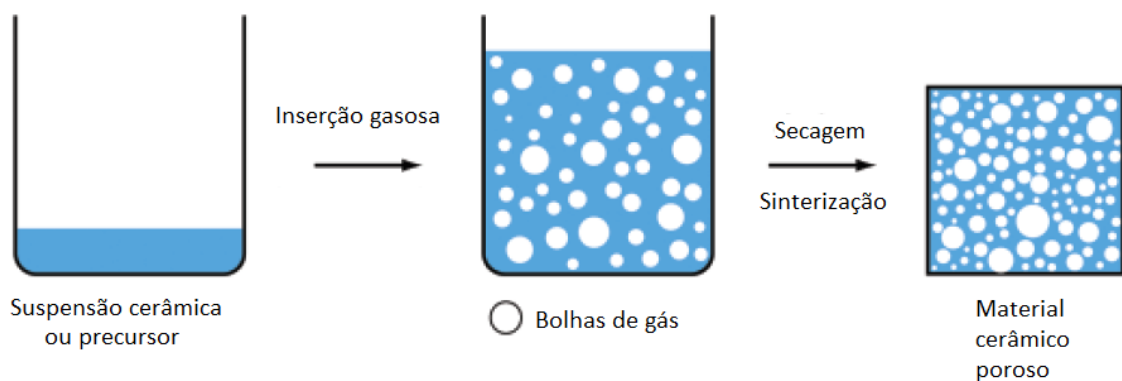
Destes processos, se destacam o uso do amido e o processo de *freeze casting*, escolhidos para serem empregados neste trabalho.

O uso desta técnica, em comparativo com as demais, é favorável, pois se tem uma maior facilidade em planejamento de microestrutura, com um controle muito bom de tamanho, distribuição e morfologia dos poros, podendo-se fazer materiais desde 20 a 90 vol% de poros com tamanhos variando de 1 a 700 μm . Além deste controle, a remoção da fase indesejada é mais fácil e menos crítica que no método de réplica, assim, geralmente, a resistência mecânica das peças produzidas por esse método são maiores. [1]

3.5.3 Inserção gasosa em suspensões

No método de inserção gasosa em suspensões, os poros são produzidos pelo gás aprisionado no interior do líquido, estabilizados com o uso de surfactantes ou partículas de segunda fase. A porosidade neste caso é diretamente proporcional à quantidade de gás injetada na suspensão, porém o tamanho do poro é determinado pela estabilidade da suspensão, sendo este o fator mais crítico neste processo. O método de inserção gasosa pode ser representado pela figura 11. [1]

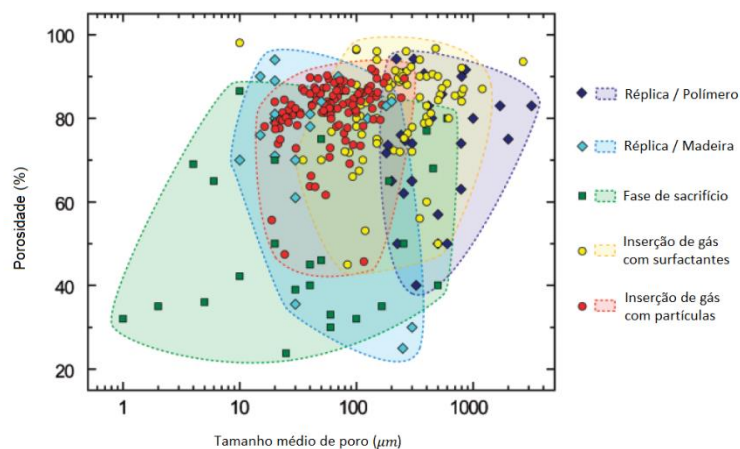
Figura 11 – Método da inserção gasosa em suspensões para a produção de materiais cerâmicos porosos.



Fonte: Adaptado de STUDART, 2006 [1]

Um comparativo dos três métodos em termos de tamanho de poros e porosidades obtidas é representado na figura 12. [1]

Figura 12 – Relação entre tamanho de poro e vol% de poros para cada técnica de obtenção de materiais porosos.



Fonte: Adaptado de STUDART, 2006 [1]

O método da fase de sacrifício empregado neste trabalho é o mais abrangente em termos de porosidade e tamanho médio de poro, sendo o único método que atinge tamanhos de poros menores que 10 μm .

3.6 AMIDO EM APLICAÇÕES COM MATERIAIS CERÂMICOS

O amido é basicamente constituído de uma mistura de dois tipos de polissacarídeos, um linear, a amilose e um ramificado, a amilopectina. Geralmente é encontrado como grãos brancos densos e insolúveis em água à temperatura ambiente, podendo ser obtidos da batata, trigo, mandioca, milho e arroz, sendo que destes, o arroz possui o menor tamanho de partícula (4,4 – 4,8 μm) e o de batata o maior (46 – 49 μm). Os outros tipos se encontram entre os valores de 12 - 21 μm . [20,33]

O constante interesse em usar amido na indústria cerâmica indica que este material está longe de ser um material apenas de estudo acadêmico, mas sim que está em vias de se tornar um *commodity* para a indústria, já que tem sido usado como elemento formador de poros por pelo menos 20 anos e como ligante há tempo superior a este. [32]

Outro fator que favorece o uso do amido é o fato de ser relativamente barato, não tóxico, se decompor em temperaturas baixas (300 e 600°C) e apresentar alta reprodutibilidade de resultados. [5,34]

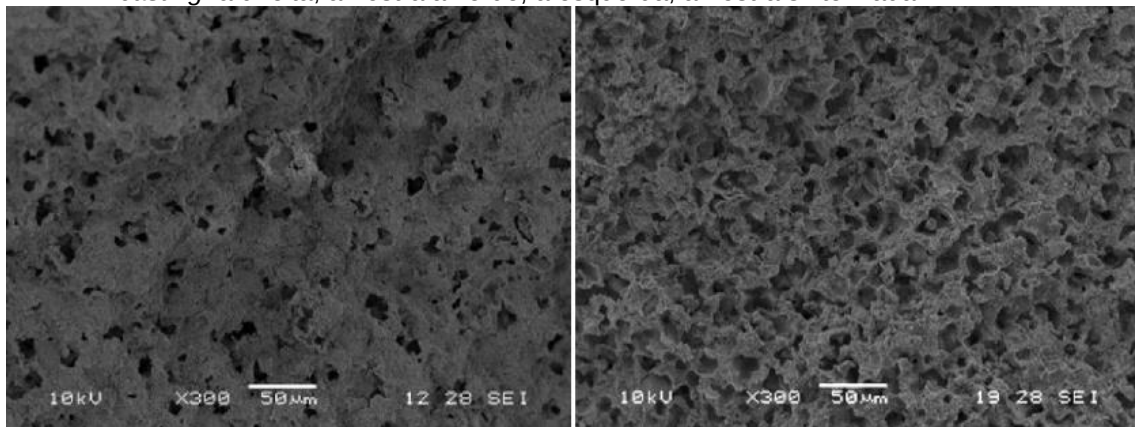
O amido é empregado em uma grande quantidade de processos como colagem de barbotina, *tape casting*, *gel casting* e prensagem de pós, onde sua função é servir como fase de sacrifício durante a sinterização. [35]

No entanto, a técnica que mais tem chamado atenção recentemente é a *starch consolidation casting*. [34]

Nesse processo, é preparada uma suspensão aquosa do material cerâmico com o amido. Quando a suspensão é aquecida, as partículas de amido absorvem a água, inchando, diminuindo a quantidade de água livre no sistema. Assim, as partículas cerâmicas acabam ficando compactadas entre os grãos de amido, formando um corpo sólido. Após a remoção do amido durante a sinterização, obtém-se uma estrutura porosa interconectada com as características do amido inchado. A esse processo que ocorre com o amido dá-se o nome de gelatinização. [5,36]

Quanto a microestrutura de poros, o amido, quando usado como fase de sacrifício, apresenta uma estrutura tridimensional aberta, representada na figura 13. [37]

Figura 13 – Microestrutura apresentada por amostras de mulita produzidas por *starch consolidation casting*: à direita, amostra a verde; à esquerda, amostra sinterizada.



Fonte: TALOU e CAMERUCCI, 2015 [36]

3.7 FREEZE CASTING

O uso e interesse de suspensões congeladas já existe, pelo menos, desde o início do século XX. Inicialmente esta técnica era utilizada para a produção de cerâmicas densas com o mínimo de retração possível para aplicações técnicas. Aproximadamente 30 anos após a consolidação do método com o uso de água como solvente, ocorreram os primeiros estudos utilizando polímeros solúveis e a partir do

início dos anos 2000, a técnica começou a ser utilizada para estruturas mais controladas como biomateriais, cerâmicas celulares e até mesmo para materiais metálicos. [38]

Na área de biomateriais, a técnica de *freeze casting* é associada geralmente a crescimento de revestimentos de hidroxiapatita na superfície altamente porosa originada do processo de *freeze casting*. Dessa forma a hidroxiapatita garante a biocompatibilidade e crescimento ósseo, enquanto que o substrato contribui com a resistência mecânica. [7]

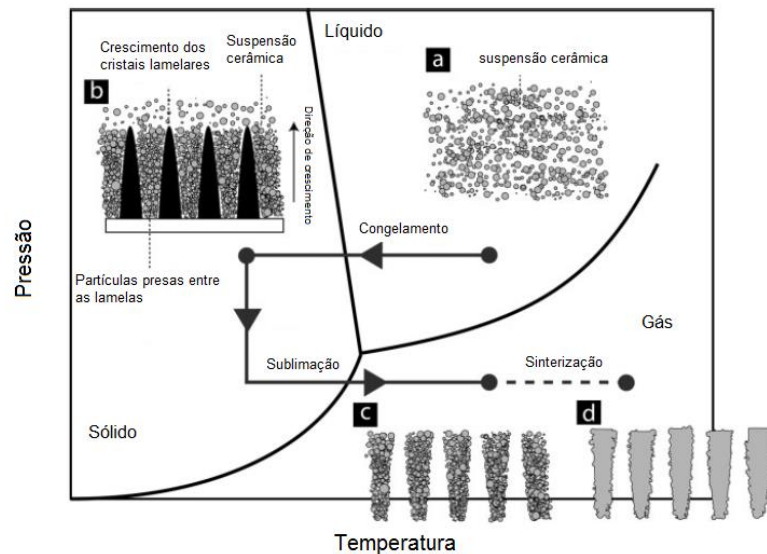
A técnica de *freeze casting* é um processo físico, podendo a princípio ser feito com qualquer tipo de material. Para materiais cerâmicos ela consiste no congelamento de suspensões cerâmicas aquosas ou não aquosas, seguida da sublimação desta fase solidificada, promovendo a passagem da fase sólida diretamente para a gasosa em pressão aplicada reduzida, assim produzindo uma peça a verde para posterior sinterização. [2,38]

Pelo processo de *freeze casting*, comumente, preparam-se suspensões entre 10 e 40 vol% de sólidos. Essa porcentagem pode variar de acordo com a necessidade de determinados valores de porosidade no material. [2]

A estrutura de poros obtida por tal técnica é similar a uma rede de canais unidirecionais, onde os poros são uma réplica do solvente utilizado, sendo que cada solvente tem o seu processo de solidificação característico, determinando assim a morfologia destes poros. [2,39]

No processo de *freeze casting*, as partículas que estão dispersas no solvente, durante o congelamento, são expulsas do sólido recém-formado, empilhando-se entre os cristais formados, como indicado na figura 14. [2,39,40]

Figura 14 – Processo de *freeze casting* e formação de cristais de solvente com a expulsão de partículas sólidas.



Fonte: Adaptado de DEVILLE, 2008 [2]

O método de *freeze casting* é extremamente atrativo pelo fácil controle de porosidade e alta resistência a compressão em materiais cerâmicos, chegando a valores quatro vezes maiores que em materiais produzidos por outros métodos. [41]

3.7.1 Suspensões cerâmicas

A preparação das suspensões cerâmicas ocorre de maneira similar a utilizada para processos como colagem de barbotina, onde se deseja uma boa quantidade de sólidos, bem dispersa e de baixa viscosidade. Procura-se nessas suspensões uma dispersão de sólidos estável, utilizando dispersantes para esta estabilização, sendo que a estabilidade da suspensão é de extrema importância para que não se tenha segregação ou gradientes de porosidade e densidade no material. Dependendo também do solvente a ser usado, a temperatura de processo de elaboração das suspensões também é crítica, pois esta deve permitir a dispersão do material cerâmico e manter o solvente em estado líquido. [2]

Desta forma, em geral, estas suspensões são compostas de partículas micrométricas cerâmicas suspensas em água ou outros meios líquidos, onde a elas são adicionadas dispersantes e ligantes, estes sendo necessários respectivamente

para reduzir ou eliminar a floculação e agregação das partículas e conceder resistência mecânica da peça a verde. [38]

Como fator crítico de processamento nesta etapa, a viscosidade da suspensão é um fator de grande importância para o processo de *freeze casting*, pois ela determina, para determinado valor de tamanho de partícula, a velocidade de sedimentação e como se comporta a frente de solidificação durante o processo de expulsão da partícula. Assim, a viscosidade da suspensão se torna um parâmetro de influência estrutural, afetando as propriedades mecânicas do material. [38]

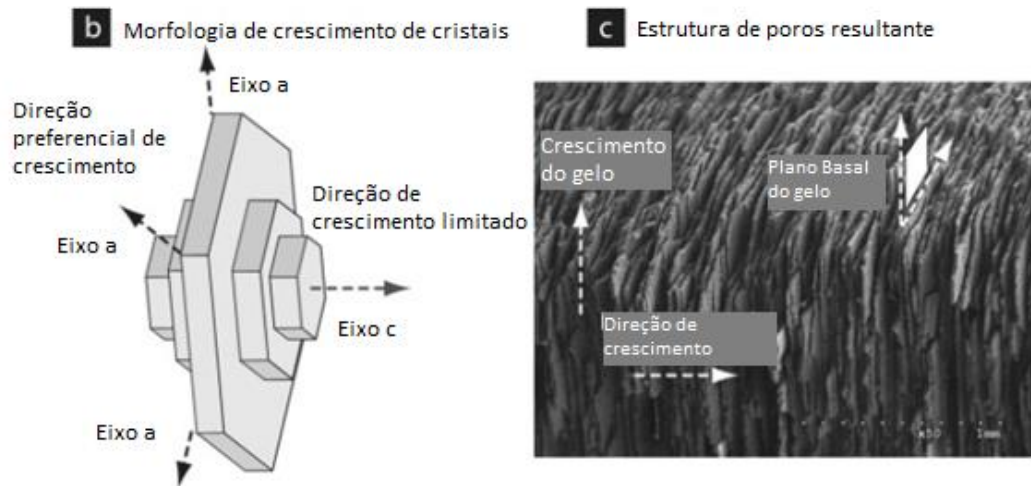
3.7.1.1 Solventes e influência na morfologia

Os solventes utilizados para a elaboração das suspensões cerâmicas são escolhidos basicamente de acordo com a morfologia de poros desejada e as condições limitantes imposta pelo equipamento. [2]

Comumente são utilizados como solventes a água, o canfeno, terc-butanol ou até mesmo misturas de naftaleno e canfora, podendo-se usar outros materiais como o glicerol, etileno glicol, propileno glicol, metanol, etanol, dimetilsulfóxido, ou acrilamida para se alterar a morfologia dos cristais gerados. [2,42-45]

No caso da água, tem-se um crescimento lamelar maior nos cristais de gelo paralelos a direção de resfriamento, em torno de 10^2 à 10^3 vezes mais rápido, desta forma tem-se cristais lamelares grandes, verticais, com pequenas lamelas entre estes cristais, na direção perpendicular à de resfriamento, como demonstrado na figura 15. [2, 46]

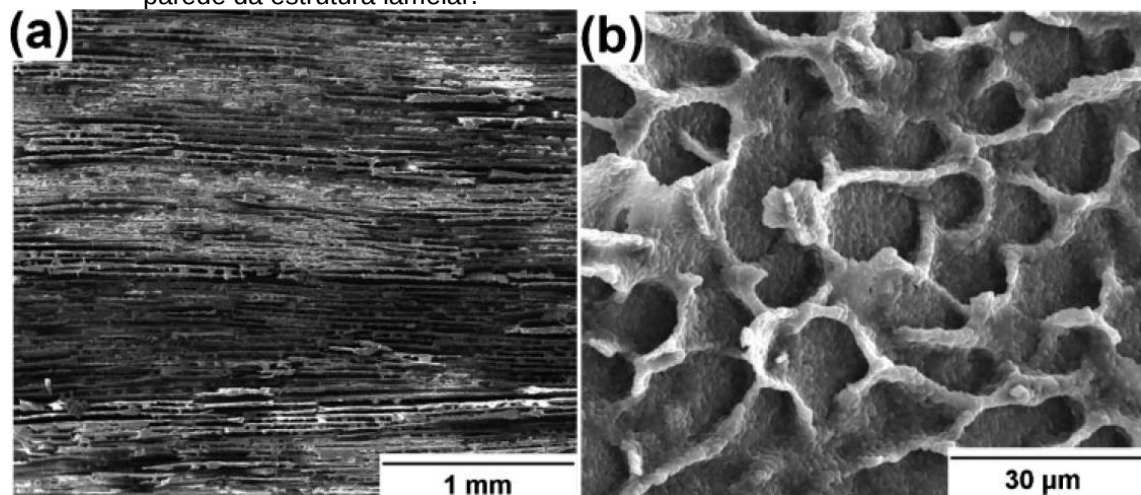
Figura 15 – Formação, crescimento e estrutura dos cristais de gelo durante o processo de *freeze casting* unidirecional.



Fonte: Adaptado de DEVILLE, 2008 [2]

A microestrutura obtida para o uso de água como meio de suspensão é demonstrada na figura 16.

Figura 16 – Amostra de alumina produzidas por *freeze casting* utilizando água como meio de suspensão. a) Estrutura lamelar de poros no sentido de congelamento. b) Estrutura da parede da estrutura lamelar.



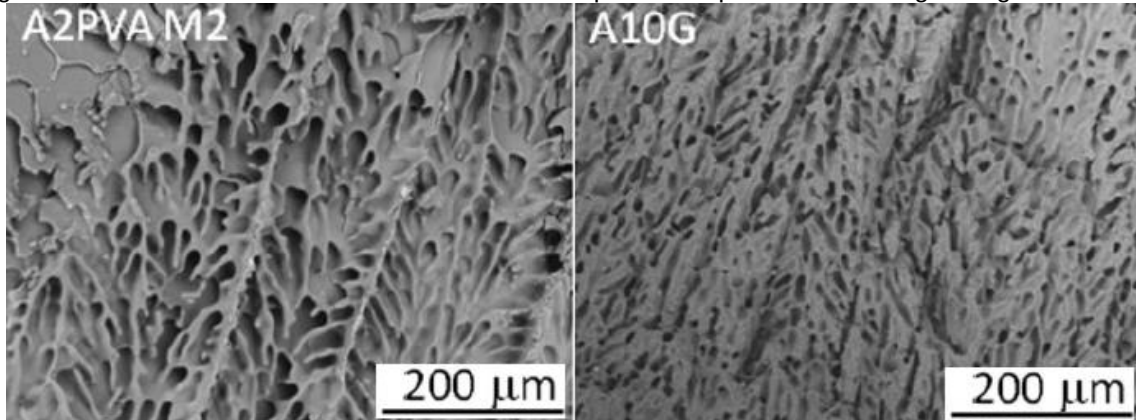
Fonte: ZHANG et. al., 2013 [47]

Nessa microestrutura obtida, os canais de poros estão alinhados de acordo com o sentido de resfriamento de forma paralela e com longo alcance. A estrutura da parede da lamela corresponde ao negativo da réplica dos cristais de gelo formados durante o processo de congelamento. [47,48]

Ainda para o caso de uso de água como meio da suspensão, pode-se usar materiais que alteram esta morfologia de cristal no seu congelamento, como o

caso do glicerol, que atua como um elemento de anticongelamento. A presença do glicerol altera a morfologia dos cristais, diminui a segregação do sólido, diminui a expansão volumétrica durante a solidificação da água e leva a um aumento de densidade a verde do material. A mudança de morfologia de congelamento está demonstrada na figura 17. [42,49]

Figura 17 – Amostra de alumina com 35% de sólido produzida por *freeze casting* com glicerol e PVA.



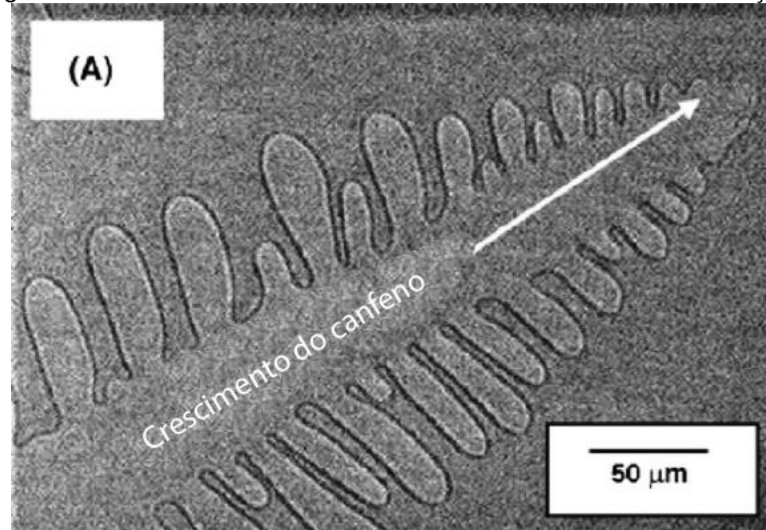
Fonte: LEBRETON et. al., 2015 [49]

Entretanto, o uso da água como meio de suspensão das partículas cerâmicas possui seus problemas, como baixa pressão de vapor, alta tensão superficial e sua expansão volumétrica ao passar para o estado sólido. [43]

O canfeno, também utilizado como meio para *freeze casting*, é um solvente orgânico com seu ponto de fusão entre 44 e 48°C, não sendo muito compatível com a maioria dos aditivos orgânicos utilizados, sendo muito utilizado para cerâmicas ultra porosas 66-90% de porosidade. [43, 50]

Quando solidificado, o canfeno forma uma estrutura de canais dendríticos, dando esta configuração aos poros do material após a sua extração, como demonstrado na figura 18. [43]

Figura 18 – Estrutura dendrítica do canfeno durante sua solidificação.

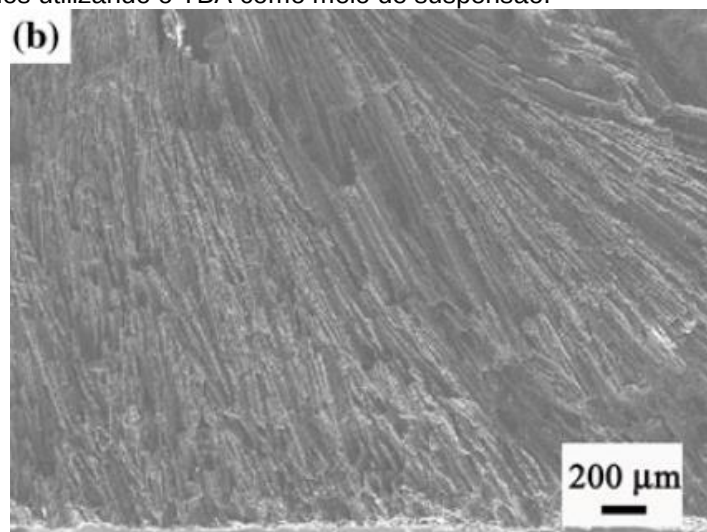


Fonte: Adaptado de DEVILLE, 2008 [2]

O terc-butanol (TBA), outro material bastante utilizado para *freeze casting*, possui alta pressão de vapor, baixa tensão superficial e temperatura de fusão próximas a temperatura ambiente, sendo necessário pouco aquecimento para produção das suspensões. [43,45]

Diferente do canfeno e da água, o TBA apresenta uma estrutura de longos canais sem muitas ramificações, sendo bastante utilizado para cerâmicas ultra porosas, demonstrado na figura 19. [43]

Figura 19 – Estrutura de uma amostra de alumina confeccionada a partir de uma suspensão de 15% de sólidos utilizando o TBA como meio de suspensão.

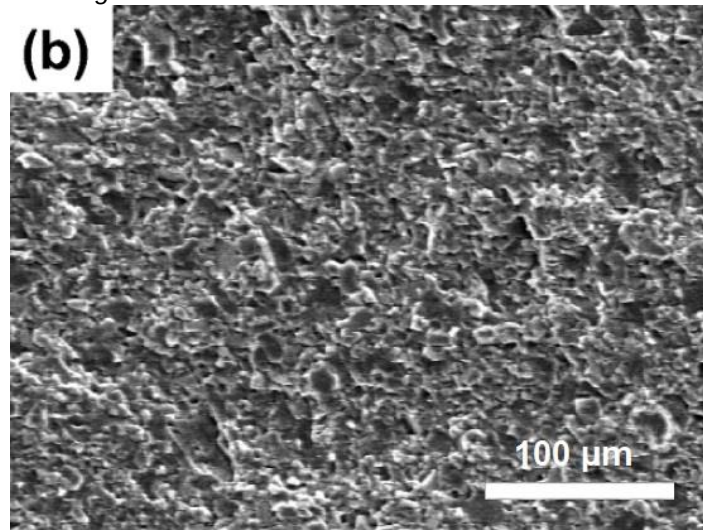


Fonte: LI, 2011 [43]

O sistema naftaleno-canfora por sua vez, possui um ponto eutético em 60% em peso de canfora, neste ponto eutético, a temperatura de formação de líquido é de 31-32°C, sendo de fácil controle durante o preparo da suspensão. Este sistema é ideal para o processo de *freeze casting*, pois, além da temperatura ser de fácil controle, a viscosidade do líquido é baixa, a suspensão retrai durante o congelamento e a pressão de vapor é alta. [44]

A morfologia apresentada por amostras de alumina produzidas no ponto eutético do sistema naftaleno-cânfora está demonstrado na figura 20. [44]

Figura 20 – Estrutura de uma amostra de alumina confeccionada a partir de uma suspensão de 48% de sólidos utilizando o sistema naftaleno-cânfora como meio de suspensão pelo método de *freeze casting*.



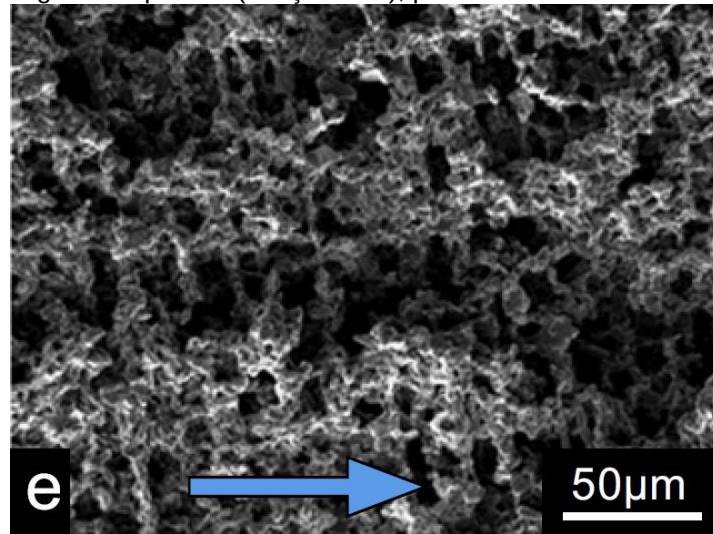
Fonte: ARAKI e HALLORAN, 2004 [44]

3.7.2 Variantes do processo e influência na morfologia

A morfologia obtida pelo processo de *freeze casting* também pode ser alterada modificando o sistema de congelamento, como se aplicando frentes simultâneas de solidificação ou utilizando-se de campo magnético em materiais sensíveis a alterações de campo magnético. [47,51]

Em cerâmicas de alumina dopadas com nanopartículas de Fe_3O_4 , por exemplo, pode-se alinhar a microestrutura no sentido do campo durante o congelamento, demonstrado na figura 21. [51]

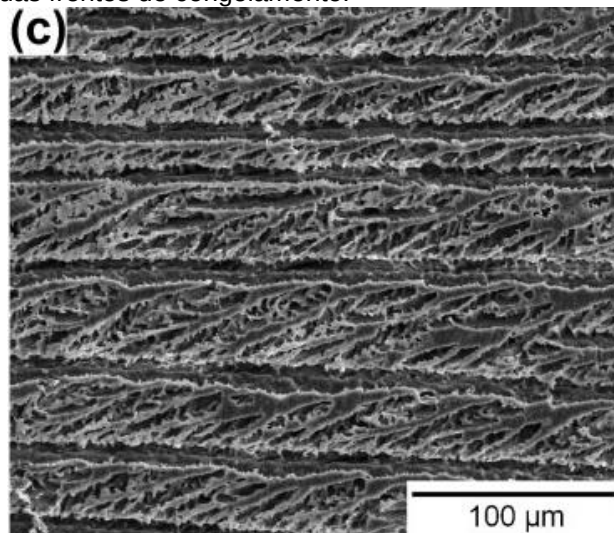
Figura 21 – Microestrutura alinhada de alumina dopada com nanopartículas Fe_3O_4 em função de um campo magnético aplicado (direção azul), produzida via *freeze casting*.



Fonte: PORTER, 2012 [51]

Outra modificação possível no processo de *freeze casting* é a utilização de mais de uma frente de resfriamento, o que acarreta na presença de poros maiores juntamente com os poros característicos do processo, demonstrado na figura 22. [47]

Figura 22 – Estrutura de uma amostra de alumina confeccionada a partir de uma suspensão de 20% utilizando duas frentes de congelamento.



Fonte: ZHANG et. al., 2013 [47]

3.7.3 Obtenção de corpos a verde

Para se obter os corpos a verde pelo processo de *freeze casting* deve-se congelar a suspensão, onde durante o processo de congelamento as partículas

cerâmicas são expulsas da fase cristalina do gelo. Porém, é justamente este processo de solidificação o mais crítico para as propriedades obtidas pela peça após o processo como um todo. [2]

Quando as suspensões são congeladas de forma não direcional, ou seja, sem gradiente de temperatura aplicado, os cristais nucleiam de forma aleatória pelo líquido, obtendo-se um crescimento aleatório do cristal, gerando assim uma estrutura de porosidade aleatória. [2]

Porém, ao se aplicar um gradiente de temperatura em uma direção, de forma controlada, pode-se gerar uma arquitetura lamelar de longo alcance, tanto nas direções perpendiculares como na direção paralela à frente de congelamento. Sendo que quanto mais rápida essa frente de congelamento é, menor é a espessura da lamela do cristal produzido. [2,40]

Após o congelamento total da amostra, ela sofre um processo de liofilização, promovendo a transição de fase direta entre sólido para gás, restando apenas a estrutura porosa do material cerâmico, com o tamanho de poro e morfologia da forma apresentada pelo meio solidificado. [52]

3.8 CARACTERIZAÇÃO DE POROS

Poros podem ser avaliados tanto de forma qualitativa como quantitativa, por diversos métodos como por exemplo uma simples avaliação da morfologia por microscopia, como avaliação quantitativa via porosidade aparente pelo método de Arquimedes e porosidade total e distribuição de tamanho de poros por porosimetria de mercúrio. [10,16,53]

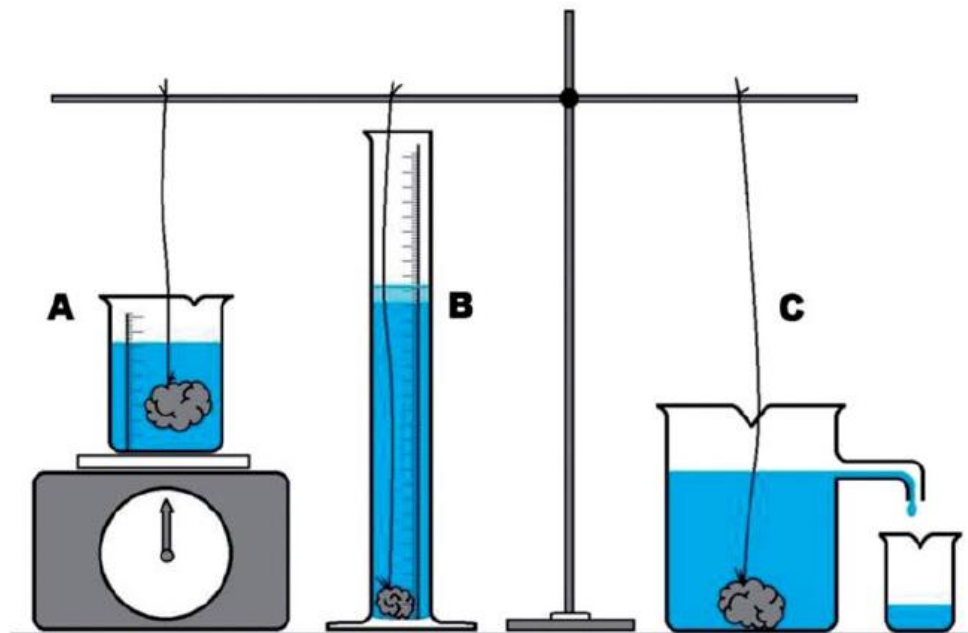
Por microscopia ótica ou eletrônica de varredura, além análise da morfologia dos poros, pode-se também utilizar o método do tamanho médio de intercepto. Para este tipo de análise, este tipo de ferramenta continua válida, mesmo quando se possui poros interconectados, dependendo principalmente da resolução do equipamento utilizado. [53]

Pode-se também por meio de softwares fazer a contagem de pixels na imagem obtida, onde um limiar é determinado entre as cores de matriz e poros. Assim o software calcula a quantidade de pixels está presente em cada fase e determinando a fração da área ocupada por cada uma. [54]

O princípio de Arquimedes vem do deslocamento de gás ou de líquido ao se imergir o material poroso, sendo que por questões de custo-benefício, o método de deslocamento de líquido é o mais comumente utilizado. [55]

Este método tem uma grande facilidade em lidar com amostras de geometrias irregulares e suas variações conseguem contornar certas limitações impostas. Algumas variações conhecidas estão representadas na figura 23. [55]

Figura 23 – Variações do método de Arquimedes para a determinação de porosidade aparente: a) a medida é realizada em função do peso da amostra imerso; b) a medida é realizada em função da medida de volume do meio líquido; c) a medida é realizada em função do volume de líquido retirado com a imersão do corpo de prova.



Fonte: MORADI, 2014 [55]

Porém, o método de Arquimedes sofre de limitações da precisão dos equipamentos utilizados para a medição dos valores obtidos, tanto de massa como de volume deslocado, o que torna problemática a aferição de valores em amostras de tamanho pequeno. Outro problema do método em relação a amostras pequenas é o fato do volume de líquido deslocado poder ser influenciado pelo cabo de suspensão da amostra, assim é necessário o uso de técnicas alternativas para estes materiais. [55]

Pode-se, também, determinar o tamanho dos poros de tamanho microscópicos com o uso da técnica de porosimetria de mercúrio. [16,54]

O princípio da técnica vem da dificuldade do mercúrio molhar superfícies cerâmicas, onde seu ângulo de molhamento para a maioria dos óxidos varia entre 130° e 140°. [16]

O princípio da porosimetria de mercúrio consiste na penetração do mercúrio na amostra ao se aplicar pressão [DTP]. Para que a penetração do mercúrio aconteça então é necessária uma evacuação do recipiente contendo a amostra e a aplicação de pressão, podendo-se relacionar a pressão aplicada, o ângulo de molhamento e o raio do poro penetrado pela equação 4. [16]

$$R = \frac{-2\gamma_{lv} \cos \theta}{P} \quad (4)$$

Sendo:

R = Raio do poro

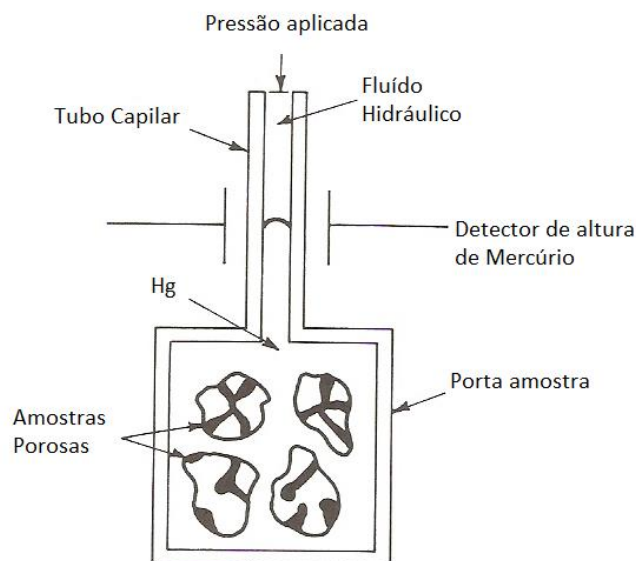
Θ = Ângulo de molhamento do

P = Pressão aplicada

γ_{lv} = Tensão superficial mercúrio

O aparato para medição de tamanho de poro via porosimetria de mercúrio é representado na figura 24. [16]

Figura 24 – Aparato de porosimetria por penetração de mercúrio



Fonte: Adaptado de REED, 1995 [16]

Os resultados dos ensaios de porosimetria via penetração de mercúrio são geralmente expressas na forma de porcentagem cumulativa de volume penetrado por massa da amostra em função do raio do poro. A ascensão da curva indica a penetração em poros de certo tamanho, onde maiores pressões são necessárias para penetrações em poros menores, como demonstrado na tabela 1. [16]

Tabela 1 – Relações entre raio dos poros e pressão aplicada, em função do ângulo de molhamento para o mercúrio.

Relação entre poro penetrado e pressão (tensão superficial $\gamma_{\text{Hg}}=474 \text{ mN/m}$)		
Raio (μm)	Pressão (Mpa) $\theta=130^\circ$	Pressão (Mpa) $\theta=140^\circ$
100	0,006	0,007
10	0,06	0,07
1	0,6	0,7
0,1	6	7
0,01	60	70
0,001	600	700

Fonte: Adaptado de REED, 1995 [16]

Usando do volume total penetrado na maior pressão aplicada pode-se calcular o volume aparente. Ao se definir duas regiões de penetração, pode se obter, a uma fração relativa a essas regiões, os tamanhos de poros, assim pode-se finalmente se obter tanto a porosidade aparente como a porosidade total do material. [16]

Entretanto, este método de medida apresenta problemas quando se tem poros em que a sua superfície é aberta e de raio menor que a do poro em si, pois o mercúrio, ao se aplicar pressão, penetra nestes poros, e com a retirada da pressão, o mercúrio não consegue sair e fica preso no interior do poro. Este efeito é mínimo em amostras muito porosas, porém em amostras densas ele é frequentemente observado. [16]

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizada como matéria-prima a alumina CT 3000 SG da Almatiss, a qual possui as seguintes características, de acordo com o seu fornecedor: 99,8% de Al_2O_3 , área superficial específica de $7,8 \text{ m}^2/\text{g}$ e tamanho médio de partículas de $0,5 \mu\text{m}$.

O amido utilizado nesse trabalho foi o amido de milho para análises químicas, produzido pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA, onde de acordo com a sua ficha técnica possui uma densidade de $1,5 \text{ g/cm}^3$, pH 6 - 7,5 em 20 g/l a 25°C , solubilidade em água de 50 g/l a 90°C , e grau de pureza PA. A caracterização física do amido foi complementada por meio da medida de tamanho médio e distribuição de tamanho de partículas, feito num equipamento Horiba LA-950V2 e por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX550, para analisar a sua morfologia.

Foi feita também a análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) do amido para verificar o seu comportamento durante a sinterização. A ATD/TG foi feita até a temperatura de 1200°C , como taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, utilizando um equipamento Nestzch, modelo STA409 EP.

4.2 PRODUÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS POROSOS

Para a produção dos corpos cerâmicos porosos, os processos realizados foram divididos em 2 grupos distintos, de acordo com a rota de processamento aplicada. Dessa forma, um primeiro grupo abrangeu todas as amostras feitas com o uso da técnica de *freeze casting* e um segundo grupo todas as amostras onde se utilizou o amido como fase de sacrifício.

4.2.1 GRUPO 1 – AMOSTRAS PROCESSADAS VIA *FREEZE CASTING*

Pelo processo de *freeze casting* foram produzidas amostras com quatro configurações distintas: *Freeze casting* simples (simples); *Freeze casting* graduado (graduado); *Freeze casting* simples com núcleo (SC); *Freeze casting* graduado com núcleo (GC).

4.2.1.1 Preparação de suspensões para *freeze casting*

Para a preparação das amostras do grupo 1, foram preparadas suspensões de 50ml de Al_2O_3 , utilizando como agente de dispersão o poliacrilato de amônio Darvan® 821a e como ligante o composto DURAMAX™ B1022, adicionando hidróxido de amônio PA para a estabilização da suspensão cerâmica em um pH básico de 9. Foram produzidas para o grupo 1, um total de quatro suspensões cerâmicas com distintas concentrações de sólidos, como apresentado na tabela 2.

Tabela 2 – Relação de suspensões cerâmicas elaboradas para a preparação de amostras pelo processo de *freeze casting*.

Suspensão	% de Al_2O_3 em peso	% de dispersante em peso	% de ligante em peso	% de Al_2O_3 em vol
A25	25	2	5	21,25
A30	30	2	5	25,5
A35	35	2	5	29,75
A40	40	2	5	34

Fonte: O autor

No processo de preparo das suspensões, foi efetuado primeiramente a mistura mecânica de Al_2O_3 e água destilada em um agitador mecânico por 3 minutos, desta forma atingindo-se a homogeneização da suspensão, utilizando até 0,8% em peso do dispersante Darvan® 821a. As suspensões então foram levadas a um equipamento de ultrassom Sonics Vibrashock VC505, em banho de gelo, durante 2 minutos, com ciclos de 30 segundos e tempo de relaxamento entre estes ciclos de 10 segundos. Estes tempos de relaxamento e banho de gelo foram necessários para evitar o superaquecimento das suspensões, que acabariam levando a uma aglomeração das partículas de Al_2O_3 e alteração na reologia da suspensão cerâmica.

Após o tempo em ultrassom, as suspensões foram levadas novamente ao agitador mecânico e permanecendo sob agitação por mais dois minutos para se manter a dispersão das partículas cerâmicas.

Durante essa etapa de agitação, foram adicionadas 3 gotas de hidróxido de amônio PA, 5% em peso do ligante DURAMAX™ B1022 e o restante de 1,2% em peso de dispersante, atingindo a porcentagem máxima de 2%.

Este procedimento foi adotado, pois após o ultrassom foram observadas as situações reológicas mais críticas da suspensão. A adição de 5% em peso de ligante eleva consideravelmente a viscosidade da suspensão, assim, para se manter a suspensão estável, densa e pouco viscosa o restante do dispersante e o hidróxido de amônio foram adicionados nesta etapa.

4.2.1.2 Produção de núcleos prensados de Al_2O_3

Para as amostras SC e GC foram elaborados núcleos prensados de Al_2O_3 a partir de uma fração da suspensão A40 preparada anteriormente. Esta fração foi congelada e então levada para um processo de liofilização (Liofilizador Terroni LD1500) onde a suspensão foi sublimada, restando apenas o pó de Al_2O_3 e os orgânicos utilizados na preparação da suspensão (ligante e dispersante).

Com o pó já obtido, foi realizada a prensagem uniaxial com uma pressão de aproximadamente 347 MPa. Os núcleos foram produzidos em formatos cilíndricos de 6 mm de diâmetro e 17 mm de altura.

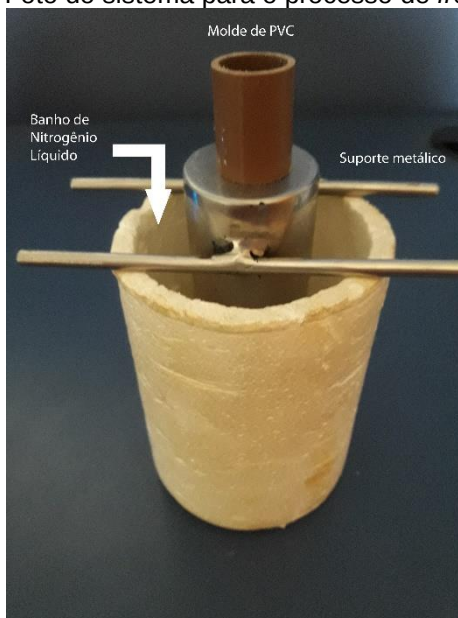
4.2.1.3 *Freeze casting* das amostras simples e graduadas

No processo de *freeze casting* de amostras simples e graduadas foi utilizado um sistema montado especificamente para promover crescimento unidirecional das lamelas de gelo, demonstrado na figura 25. O congelamento se deu pela retirada de calor da suspensão pelo suporte metálico refrigerado em um banho de nitrogênio líquido.

Essa retirada do calor de forma unidirecional em direção ao banho de nitrogênio faz com que o crescimento das lamelas de gelo seja na mesma direção,

porém no sentido contrário ao fluxo de calor, indo da base para o topo do molde de PVC, de dimensões 21,1mm x 16,3mm.

Figura 25 – Foto do sistema para o processo de *freeze casting*.



Fonte: O autor.

Para todas as amostras feitas pelo método de *freeze casting*, o molde foi preenchido com o sistema em temperatura ambiente, adicionando o nitrogênio líquido apenas após o preenchimento do molde, evitando-se assim que a condição inicial variasse do preparo de uma amostra para outra, o que acarretaria em alteração de microestrutura apresentada na base do molde.

Nas amostras de *freeze casting* simples, apenas a suspensão A40 foi utilizada, preenchendo-se completamente o molde com ela.

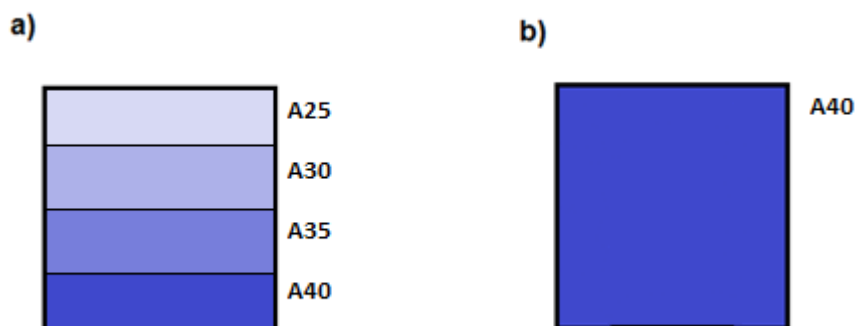
Para as amostras de *freeze casting* graduado foram utilizadas as suspensões: A40, A35, A30, A25. Nesse caso, as suspensões foram vertidas de forma sequencial no molde, onde cada uma preencheu aproximadamente 25% do molde de PVC. Entretanto, mesmo sendo sequencial, foi necessário que cada camada estivesse na iminência de seu congelamento total para que só assim fosse vertida a próxima suspensão. Dessa forma, as suspensões não se misturariam em grandes quantidades e também não seriam formadas interfaces muito pronunciadas, o que atrapalharia a coesão da amostra.

Após o congelamento total, as amostras foram retiradas do molde e liofilizadas, gerando assim uma peça a verde nas dimensões do molde de PVC.

Diferentemente da liofilização que foi efetuada para a obtenção de pó cerâmico anteriormente, o processo de liofilização teve como objetivo sublimar o gelo mantendo as dimensões obtidas no processo anterior, formando assim uma peça a verde cilíndrica nas dimensões do molde de PVC.

A maneira com que o molde foi preenchido e a formação das camadas para as amostras de *freeze casting* simples e *freeze casting* graduado são demonstrados na figura 26.

Figura 26 – Desenho esquemático do preenchimento do molde para amostras produzidas por: (a) *freeze casting* graduado; (b) e *freeze casting* simples.



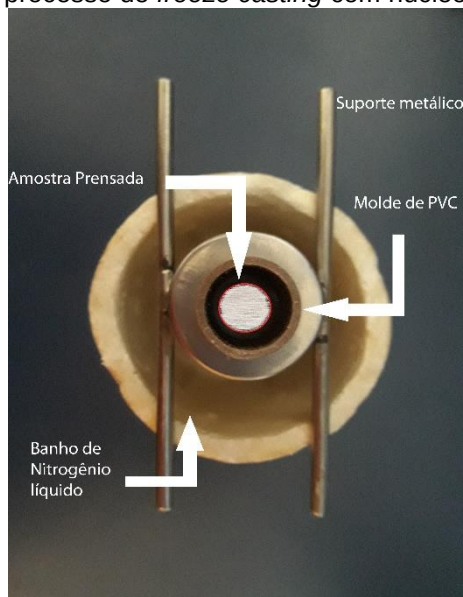
Fonte: O autor.

4.2.1.4 *Freeze casting* das amostras simples e graduadas com núcleo

No processo de *freeze casting* de amostras simples com núcleo (SC) e amostras graduadas com núcleo (GC) foi utilizado o mesmo sistema montado para as amostras sem núcleo. Nessas amostras, entretanto, foram adicionados núcleos prensados de Al_2O_3 com o intuito de gerar uma possível modificação de comportamento mecânico. Dessa forma a preparação das amostras sofreu pequenas modificações se comparada com as amostras sem núcleo.

Para as amostras SC e GC, antes de se verter qualquer suspensão, um núcleo a verde de Al_2O_3 revestido por um pequeno filme de vaselina foi adicionado no centro do molde, como demonstrado na figura 27. Este filme de vaselina foi aplicado para que o núcleo ainda a verde não se desmanchasse ao entrar em contato com as suspensões vertidas.

Figura 27 – Foto esquemática da vista superior do molde com o posicionamento do núcleo de alumina no sistema para o processo de *freeze casting* com núcleo.



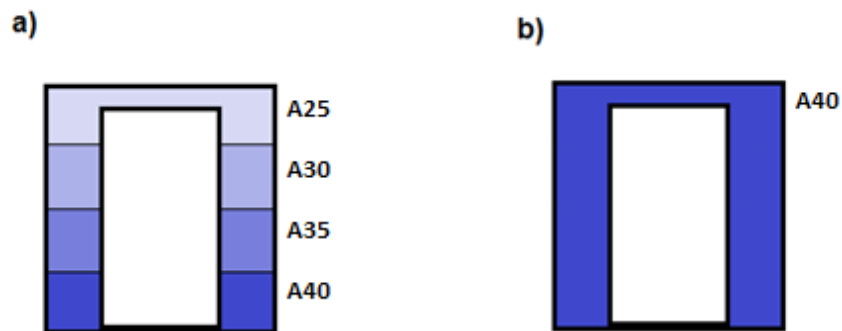
Fonte: O autor.

Nas amostras SC, foi vertido no molde apenas a suspensão A40, da mesma forma que foi realizada para as amostras de *freeze casting* simples, cobrindo completamente o núcleo e preenchendo de forma completa o molde de PVC. Após o congelamento total das amostras, essas sofreram o mesmo processo de liofilização efetuado nas outras amostras produzidas por *freeze casting*, gerando assim corpos a verde reforçados por núcleos prensados, também a verde.

Para as amostras GC, efetuou-se o mesmo processo sequencial de preenchimento do molde, onde cada camada preencheu aproximadamente 25% do molde, até o preenchimento total. Foi também adotado o mesmo critério de preenchimento nas regiões de interfaces das camadas, onde a próxima suspensão só foi vertida no iminente congelamento total da camada anterior. Após o congelamento total das amostras, elas foram liofilizadas, formando assim corpos a verde graduados e reforçados por núcleos prensados.

A maneira com que o molde foi preenchido e a formação das camadas para as amostras SC e GC é demonstrado na figura 28.

Figura 28 – Desenho esquemático do preenchimento do molde para amostras produzidas: (a) GC; (b) SC.



Fonte: O autor.

4.2.2 GRUPO 2 – AMOSTRAS VIA PRENSAGEM UNIAXIAL COM AMIDO COMO FASE DE SACRIFÍCIO

Pelo processo de prensagem uniaxial com amido como fase de sacrifício foram produzidas amostras de 3 camadas, graduando entre as camadas a quantidade de amido inserida no sistema.

4.2.2.1 Preparação do pó cerâmico com amido

Para a preparação das amostras do grupo 2, da mesma forma que para as amostras do grupo 1, foram preparadas suspensões de 50ml de Al_2O_3 , utilizando Darvan® 821a como dispersante e DURAMAX™ B1022 como ligante, adicionando hidróxido de amônio PA para a estabilização da suspensão cerâmica. Porém também foi adicionado a essas suspensões, quantidades determinadas de amido solúvel PA. A carga de sólidos total foi fixada em 40%, variando-se apenas a proporção de amido e alumina no sistema, como demonstrado na tabela 3.

Tabela 3 – Relação de suspensões cerâmicas elaboradas para a preparação, pelo processo de prensagem uniaxial, de amostras com amido como fase de sacrifício.

Suspensão	% de Al ₂ O ₃ em peso	% de amido	% de dispersante em peso	% de ligante em peso	Equivalente de amido (%)
AM35	35	5	2	5	12,5
AM30	30	10	2	5	25
AM25	25	15	2	5	37,5

Fonte: O autor.

O processo de preparo destas suspensões procedeu da mesma forma que para as suspensões do grupo 1, tendo como diferencial a adição das cargas de amido durante a segunda etapa de mistura mecânica em agitador mecânico. Devido ao acréscimo do amido na suspensão, o tempo da segunda agitação em agitador mecânico foi de 5 minutos.

Como a composição de pó cerâmico foi proveniente de suspensões com no máximo 40% em peso de sólidos, a quantidade real de amido presente no pó não foi igual a porcentagem de sólidos presente na suspensão, mas sim o equivalente de amido.

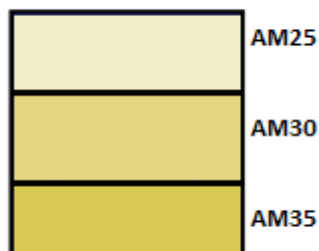
Após o preparo das suspensões, as mesmas foram liofilizadas e dessa forma se obteve o pó para as subsequentes prensagens.

4.2.2.2 Produção das amostras prensadas com amido como fase de sacrifício

Para a confecção das amostras prensadas com amido foram utilizados os pós originários das suspensões AM35, AM30 e AM25, sendo prensadas em um molde cilíndrico de 10 mm de diâmetro sob pressão de 124,9 MPa.

O preenchimento do molde foi feito de forma sequencial, preenchendo da base para o topo com as suspensões AM35, AM30 e AM25 respectivamente, onde cada camada ocupou aproximadamente 1/3 da capacidade total do molde, como demonstrado na figura 29.

Figura 29 – Desenho esquemático do preenchimento do molde para amostras produzidas por prensagem uniaxial utilizando amido como fase de sacrifício.



Fonte: O autor.

Após a prensagem as amostras estavam prontas para a etapa de sinterização junto com as amostras produzidas no grupo 1.

4.3 SINTERIZAÇÃO

Para a sinterização das amostras, a taxa de aquecimento até a temperatura de sinterização foi controlada devido à grande quantidade de compostos orgânicos presentes no material, aplicando-se patamares de temperatura e taxas de aquecimento distintas.

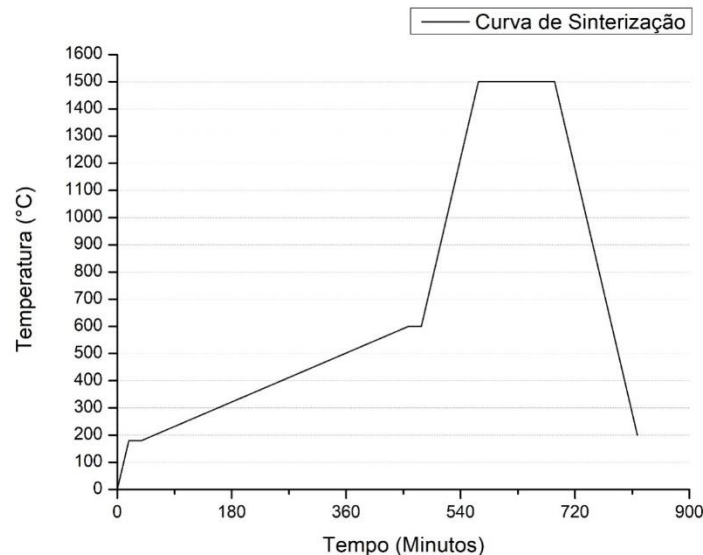
Nas amostras que continham amido, a análise de ATD/TG auxiliou na determinação da faixa de temperatura em que o amido se decompõe na amostra. Sendo assim, como as amostras com amido eram as que continham maior quantidade de compostos orgânicos, estas amostras foram o fator limitante de taxa de aquecimento para todos os ciclos de queima. Dessa forma, todas as amostras, de todos os grupos, seguiram a seguinte curva de queima:

Primeiramente as amostras foram aquecidas a 180°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e mantidas nessa temperatura por 20 minutos. Após este patamar, as amostras entram em uma faixa de temperatura crítica para a remoção de compostos orgânicos. Desta forma o aquecimento de 180°C para 600°C foi feita a uma taxa de aquecimento de 1°C/min, mantendo a temperatura de 600°C por 20 minutos.

Após a eliminação de todos os compostos orgânicos, o aquecimento de 600°C para 1500°C foi feito a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, permanecendo em 1500°C por 2 horas, para que ocorresse a densificação do material. Depois desse

patamar de queima, foi efetuado um resfriamento até 200°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min e assim encerrou-se o ciclo de queima. O ciclo total de queima é demonstrado na figura 30.

Figura 30 – Curva de queima das amostras produzidas por *freeze casting* e as amostras produzidas por prensagem uniaxial utilizando amido como fase de sacrifício.



Fonte: O autor.

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

A caracterização das amostras do grupo 1 e grupo 2 foram feitas por meio de medidas de porosidade aparente, utilizando o princípio de Arquimedes; medidas de tamanho médio de poros e distribuição de tamanho de poros, utilizando a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio; morfologia dos poros utilizando microscopia eletrônica de varredura e resistência mecânica feitas pela técnica de compressão.

4.4.1. Porosidade aparente

Pela medida de porosidade aparente, feita utilizando o Princípio de Arquimedes, pode-se estimar a porcentagem de porosidade aberta no material e comparar estes valores de porosidade obtidos via porosimetria de mercúrio. Pode-se também comparar com a porcentagem de sólidos da suspensão precursora. Desta

forma pode-se avaliar o nível de interligações entre os poros gerados pelo processo de *freeze casting*.

Para o cálculo da porosidade aparente foi utilizada a equação. (5)

$$PA = \frac{(P_u - P_s)}{(P_u - P_i)} * 100 \quad (5)$$

Sendo:

PA = porosidade aparente (%)

P_s = peso seco da amostra após ela ter sido ser seca em estufa a 110°C(g);

P_u = peso da amostra úmida após ela ter permanecido imersa em meio líquido durante 24 horas;

P_i = é o peso da amostra imersa em água;

Foram utilizados dois meios líquidos distintos, a água e álcool isopropílico, com o princípio de Arquimedes para se ter uma coleta mais precisa de valores de porosidade aparente no material.

4.4.2. Porosimetria de Mercúrio

Pelo método da porosimetria de mercúrio foi estimada a porosidade total do material, bem como o tamanho dos poros apresentados e a distribuição de tamanhos destes pelo material. Para isso foi utilizado o equipamento Micromeritics Autopore IV.

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras dos grupos 1 e 2 foram avaliadas de forma qualitativa quanto à sua porosidade pela análise de sua microestrutura obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Foram avaliadas características como formato dos poros, distribuição, grau de interconexão, interface entre as camadas e interface entre reforço e matriz. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca SHIMADZU, modelo SSX550).

Para a observação da microestrutura, as amostras foram lixadas no sentido longitudinal até se obter uma superfície plana e suficientemente grande para a análise. Assim foi possível obter o perfil das amostras da base ao topo, sentido importante, pois foi o mesmo do crescimento dos cristais, para a observação de interfaces e interconexão de poros presentes nessas amostras.

4.4.1. Resistência Mecânica

A caracterização mecânica das amostras obtidas, foi feita por ensaios de compressão com o auxílio de uma máquina de ensaios mecânicos universal (SHIMADZU AGI 10KN), com taxa de carregamento de 1 mm/min. Foram feitas avaliações do comportamento mecânico das amostras do grupo 1 e grupo 2, sendo feitas comparações da resistência mecânica, modo de fratura, influência de reforços com núcleos nas amostras SC e GC, efeitos da graduação de porosidade e efeitos da morfologia de poros.

4.5. Caracterização dos núcleos

Os núcleos usados como reforços também foram avaliados quanto a porosidade nos mesmos métodos que as amostras dos grupos 1 e 2. Estes também foram testados em ensaios de compressão para se avaliar sua resistência mecânica e modo de fratura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, foi realizada uma análise do amido utilizado como fase de sacrifício nas amostras do grupo 2. Depois, seguindo a metodologia aplicada, os resultados foram divididos nos mesmos dois grupos apresentados anteriormente, grupo 1 compreendendo todas as amostras provenientes dos métodos de *freeze casting* e grupo 2 provenientes do método de fase de sacrifício utilizando amido.

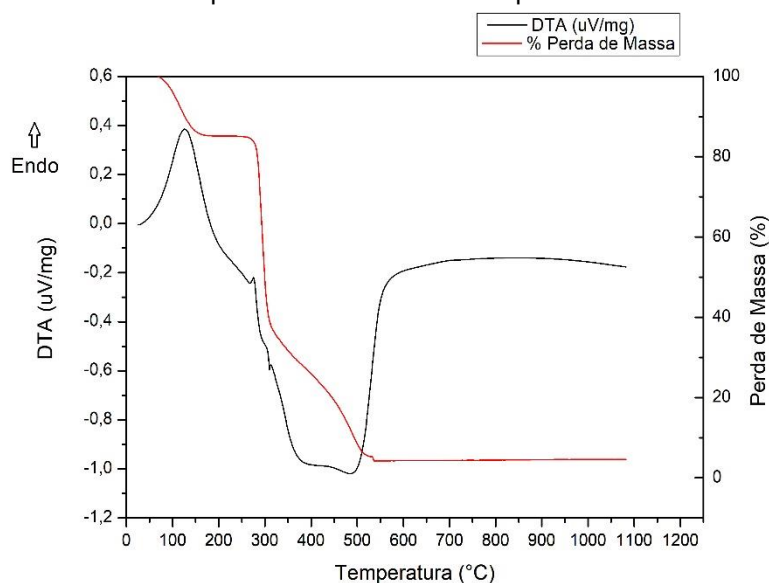
Um comparativo entre os resultados apresentados pelos grupos 1 e 2 está apresentado após as considerações individuais para cada grupo.

Os resultados obtidos pelo princípio de Arquimedes para água e álcool iso-propílico foram muito próximos, variando em um máximo de 3% em termos de porosidade aparente. Desta forma, optou-se por suprimir os resultados obtidos em iso-propílico devido ao maior aparecimento da água como meio líquido na literatura.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO

Pela análise de ATD/TG foi determinado a faixa de temperatura de degradação do amido. O resultado está demonstrado na figura 31.

Figura 31 – Curva ATD/TG para o amido utilizado no processo como fase de sacrifício.



Fonte: O autor.

Observa-se pelo comportamento da curva que, primeiramente há uma queda na massa devido a umidade na amostra. De 100°C até 150°C há uma outra pequena queda na massa, sendo que após esta faixa de temperatura até 280°C, a massa se mantém constante. De 300°C à 550°C, praticamente toda a amostra se decompõe, restando apenas um pequeno resíduo. Após a temperatura de 550°C nenhuma outra reação ocorre e a quantidade de massa se mantém praticamente constante.

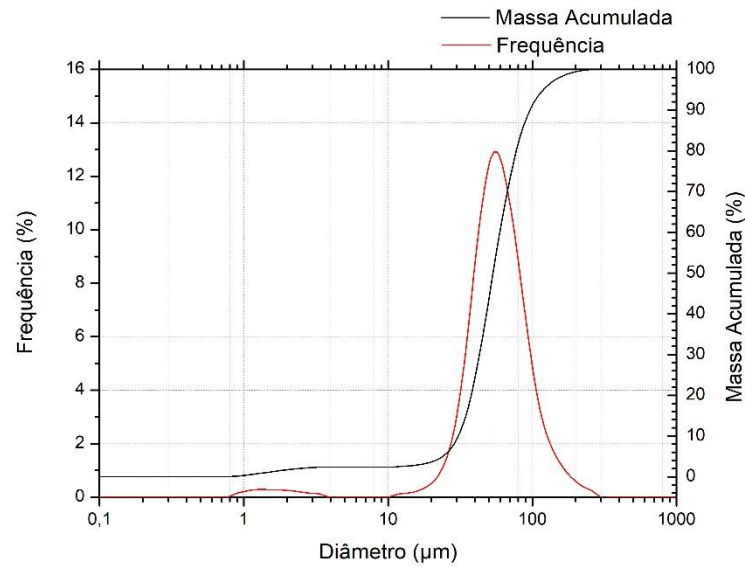
O amido apresenta uma desidratação inicial logo no início do aquecimento em temperaturas próximas a 40°C, sofrendo entre 280°C e 350°C uma primeira etapa de decomposição, referente a uma combustão do amido. De 350°C a 550°C uma segunda combustão ocorre pela decomposição das cinzas geradas pela primeira etapa de decomposição.

Pela análise de ATD, observa-se a presença de um pico endotérmico durante a desidratação do amido. Durante as duas decomposições presentes no amido, observam-se dois grandes picos exotérmicos, que eventualmente se uniram, na faixa de 300 a 550°C. Nota-se também pequenos picos endotérmicos durante as reações de decomposição, porém estes acabaram sendo mascarados devido a intensidade das reações exotérmicas de decomposição. [56]

Dessa forma, o aquecimento para estas amostras, durante a sinterização, deve ser controlado, principalmente na faixa de 300 a 550°C devido à grande saída de gases da decomposição do amido.

Na análise de tamanho de distribuição de partícula, o tamanho médio de partícula para o amido foi de 59,89 μm , sendo a distribuição de tamanho representado na figura 32.

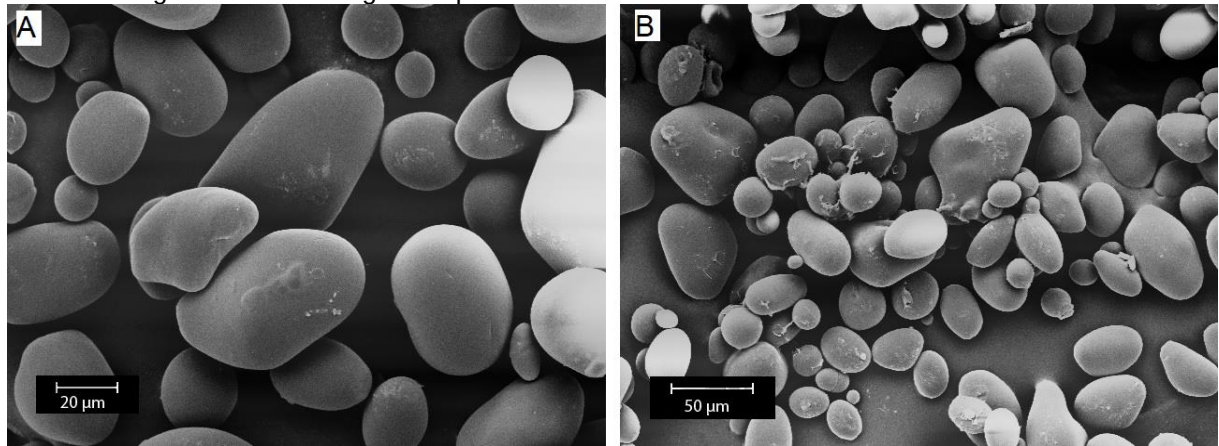
Figura 32 – Distribuição de tamanho de partícula do amido de milho utilizado.



Fonte: O autor

As partículas de amido apresentaram um formato semelhante ao de pequenas esferas deformadas, sendo que quanto maior o tamanho de partícula, mais deformada ela se apresenta. Esta morfologia do amido está representada na figura 33.

Figura 33 – Morfologia das partículas de amido utilizadas como fase de sacrifício.



Fonte: O autor

5.2 GRUPO 1 – AMOSTRAS VIA *FREEZE CASTING*

Por se tratar de um método não convencional de processamento de materiais cerâmicos, o processo de *freeze casting* foi cuidadosamente acompanhado

em seus parâmetros críticos, como velocidade de congelamento, reologia da suspensão e preenchimento de molde.

As suspensões cerâmicas utilizadas no processo de *freeze casting* necessitavam apresentar uma alta dispersão das partículas cerâmicas no meio líquido, sem a presença de aglomerados, sendo estáveis a temperatura ambiente, o que foi atingido. As suspensões elaboradas foram testadas em repouso por tempos de 3, 6 e 12 horas, tempos esses significativamente maiores que o tempo de repouso antes do congelamento das mesmas. Em nenhuma das suspensões testadas ocorreu precipitação de partículas cerâmicas.

Nas amostras do grupo 1, quatro tipos de configurações distintas foram produzidas por *freeze casting*, como citadas anteriormente, as simples, graduadas, SC e GC. A fim de se facilitar a análise dos dados, esse grupo foi dividido mais uma vez em amostras não nucleadas e nucleadas.

5.2.1 *Freeze casting* das amostras simples e graduadas não nucleadas

O primeiro aspecto avaliado para as amostras produzidas pelo método de *freeze casting* das amostras não nucleadas foi a porosidade inserida pelo processo.

Como a porosidade no processo de *freeze casting* deriva da eliminação do gelo/água da suspensão precursora, pode-se estimar que a porosidade total apresentada pela amostra será equivalente ao complemento da quantidade de sólidos em peso adicionada na suspensão, representado na equação 6.

$$Pt + sol = 100 \quad (6)$$

Sendo:

Pt = Porosidade total estimada. (%)

Sol = Quantidade de sólidos em peso na suspensão. (%)

Assim, para as amostras simples, onde foi utilizada apenas a suspensão A40, estimou-se que a porosidade apresentada ao final do processo seria de no máximo 60% do volume do material.

Para as amostras graduadas, entretanto, foram utilizadas quatro suspensões distintas, não se podendo assim estimar de forma direta a porosidade total esperada. Como cada camada é originada de uma suspensão diferente, foi necessário o cálculo da porosidade esperada em cada camada, e por meio de uma média aritmética simples, o valor da porosidade total.

Os valores estimados para cada camada puderam ser calculados utilizando a relação feita para as amostras simples proveniente da suspensão A40 (equação 2), onde, da base para o topo, obtiveram-se valores de 60% para a A40, 65% para a A35, 70% para a A30 e 75% para a A25.

Como cada camada corresponde a aproximadamente 25% do volume total da amostra, a média simples entre os quatro valores obtidos nas camadas corresponde a porosidade total estimada, representado na equação 7.

$$P_t = \frac{P_{40} + P_{35} + P_{30} + P_{25}}{4} \quad (7)$$

Sendo:

P_t = Porosidade total estimada. (%)

P_{40} = Porosidade estimada na camada A40. (%)

P_{35} = Porosidade estimada na camada A35. (%)

P_{30} = Porosidade estimada na camada A30. (%)

P_{25} = Porosidade estimada na camada A25. (%)

Assim para as amostras graduadas, estimou-se uma porcentagem apresentada no final do processo de no máximo 67,5% do volume do material.

5.2.1.1 Porosidade aparente determinada pelo princípio de Arquimedes para as amostras simples sem núcleo

Para as amostras simples, utilizando água como meio líquido, o valor de porosidade aparente média foi de aproximadamente 49,62%, um valor significativamente menor que o máximo esperado para esse tipo de amostra, que seria de 60%.

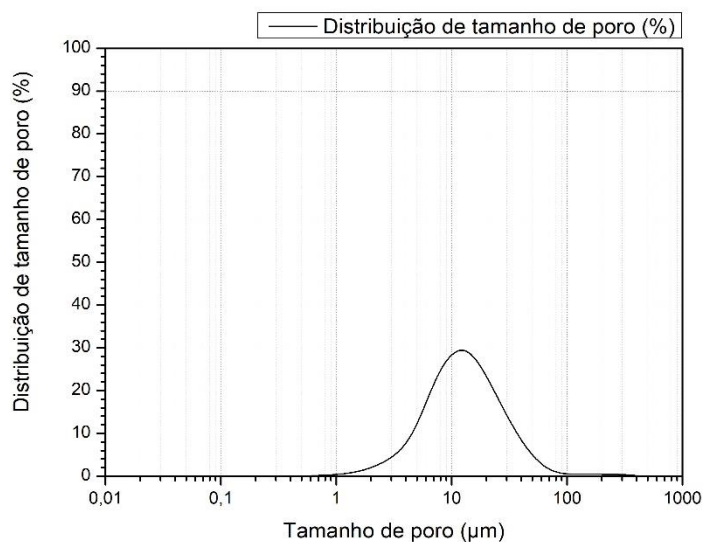
Esse valor aproximado de 10% menor na amostra final deve-se provavelmente a retração e densificação da alumina durante a sinterização do material.

5.2.1.2 Porosimetria de mercúrio para as amostras simples sem núcleo

Pelo processo de porosimetria de mercúrio uma análise mais completa sobre a porosidade do material foi estabelecida. Pode-se estimar os valores de porosidade total, tamanho de poro, distribuição de tamanho de poro e densidade aparente.

Nestas amostras de *freeze casting* simples, o valor de porosidade total encontrado foi de 53,26%, sendo maior que os obtidos via princípio de Arquimedes. Determinou-se também um valor de tamanho médio de poro de 18,19 μm . A distribuição de tamanho de poros está representada na figura 34.

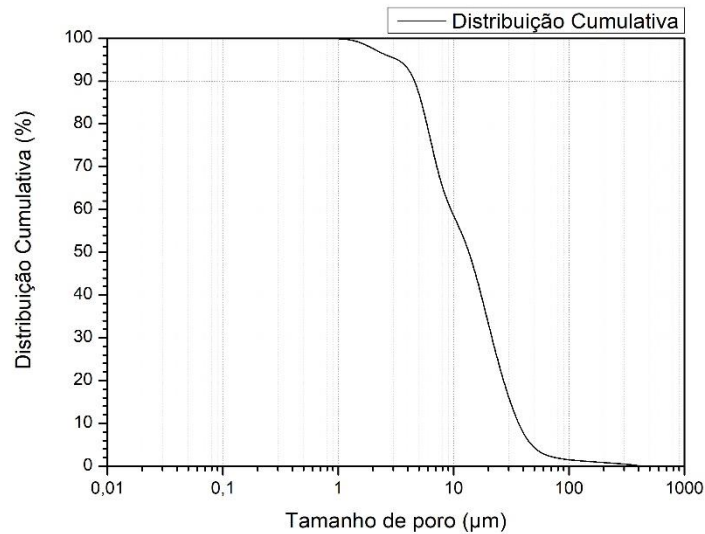
Figura 34 – Distribuição de tamanho de poro em amostras produzidas por *freeze casting* simples.



Fonte: O autor.

Pelo comportamento da curva, observa-se que a maioria dos poros se encontra entre 5 e 50 μm , e pela distribuição cumulativa, representada na figura 35, aproximadamente 90% dos poros se encontram entre 10 e 40 μm . Pode-se dizer então que amostras produzidas por *freeze casting* simples possuem tamanho de poros de ordem micrométrica.

Figura 35 – Distribuição cumulativa de tamanho de poro em amostras por *freeze casting* simples.



Fonte: O autor.

Avaliando-se a densidade aparente da amostra, o resultado foi um valor de $1,58 \text{ g/cm}^3$, muito menor que o valor teórico para a alumina de $3,99 \text{ g/cm}^3$. Este valor de densidade aparente obtido corresponde a 39,68% da densidade teórica da alumina.

5.2.1.3 Porosidade aparente determinada pelo princípio de Arquimedes para as amostras graduadas sem núcleo

Nas amostras graduadas sem núcleo, o valor obtido de porosidade aparente média utilizando água como meio líquido foi de aproximadamente 60,72%, valor também menor que o máximo esperado para essa configuração de amostra, que seria de 67,50%.

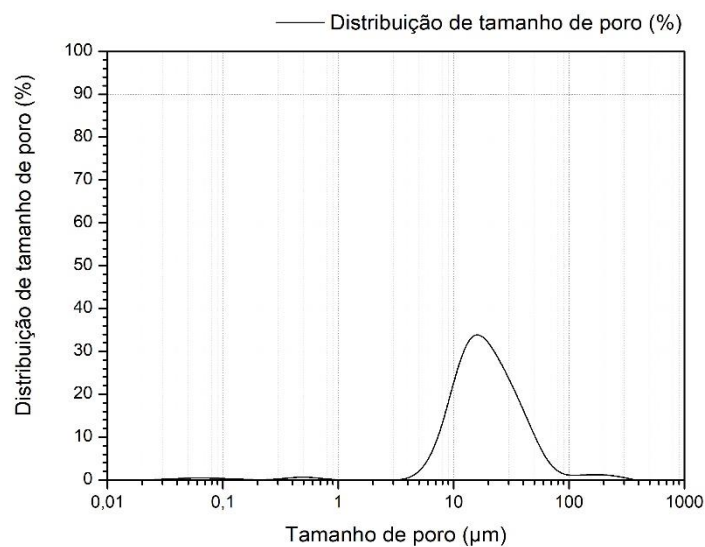
Esse valor menor que o esperado também se deve provavelmente a retração e densificação do material durante a sinterização. Os valores nessas amostras são mais próximos do estimado em relação às amostras simples, pois a retração e densificação do material é menos efetiva em materiais mais porosos.

5.2.1.4 Porosimetria de mercúrio para as amostras graduadas sem núcleo

Nas amostras graduadas o valor obtido para a porosidade total via porosimetria de mercúrio foi de 66,41%, sendo maior que os obtidos via Arquimedes em ambos os meios líquidos. Entretanto, mesmo sendo um valor maior, este se encontra logo abaixo da porosidade máxima esperada para este tipo de amostra, variando em aproximadamente 1%.

Para estas amostras pode-se também determinar o tamanho médio de poro presente e distribuição dos tamanhos de poros, sendo representados na figura 36.

Figura 36 – Distribuição de tamanho de poro em amostras produzidas por *freeze casting* graduado.

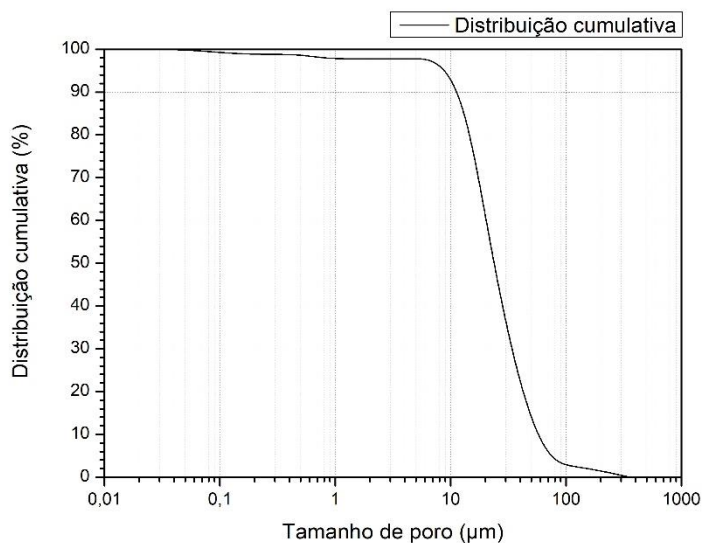


Fonte: O autor.

Observa-se pelo formato apresentado na curva que a grande maioria dos poros se encontra na faixa de poros menores que 50 μm e maiores que 10 μm . O tamanho médio de poro obtido para esse tipo de amostra foi de 23,25 μm .

Além da distribuição por tamanho de poro, também pode-se determinar a distribuição cumulativa de tamanho de poros, representado na figura 37.

Figura 37 – Distribuição cumulativa de tamanho de poro em amostras por *freeze casting* graduado.



Fonte: O autor.

Pela distribuição cumulativa de tamanho de poros, observa-se que aproximadamente 85% dos poros presentes no material são menores que 50 μm . Com esses valores de distribuição de tamanho e tamanho pode-se dizer que os poros produzidos em uma amostra graduada de *freeze casting* estão na ordem de micrômetros, numa distribuição estreita de valores entre 10 e 50 μm .

Na avaliação da densidade aparente da amostra, o resultado foi um valor de 1,30 g/cm^3 , sendo muito menor que o valor teórico da alumina de 3,99 g/cm^3 . Este valor de densidade aparente corresponde a 32,57% da densidade teórica da alumina.

5.2.2 *Freeze casting* das amostras simples e graduadas nucleadas (SC e GC)

Nas amostras SC e GC, assim como para as amostras simples, o primeiro aspecto a ser avaliado pelas amostras foi a porosidade. Porém, por se tratar de amostras com reforços mais densos em sua estrutura, a porosidade total estimada deve levar em consideração o núcleo adicionado.

Por este fato, o cálculo da porosidade total estimada torna-se um pouco mais complexo, envolvendo os volumes ocupados pelo núcleo e pela parte porosa dentro do molde.

Para determinação da porosidade total estimada, pelas dimensões do molde e do núcleo, chegou-se que a parte porosa ocupa aproximadamente 70,34%

do molde, enquanto que a parte do núcleo corresponde a 29,66%. Para se ter um valor estimado, foi feita a suposição que o núcleo é 100% denso. A partir dessa relação de participação na amostra, pode-se pela equação 8 determinar a porosidade total estimada.

$$P_t = 0,7034 * P_{40} \quad (8)$$

Sendo:

P_t = Porosidade total estimada (%)

P_{40} = Porosidade estimada para a suspensão A40 (%)

Com essas considerações feitas, a porosidade total estimada para o processo das amostras SC foi de aproximadamente 42,20%.

Nas amostras GC, o cálculo da porosidade total estimada se torna ainda mais complexo, pois além do volume de um núcleo sólido, onde a mesma suposição de ser 100% denso foi aplicada, 4 suspensões distintas foram usadas, assim como nas amostras graduadas sem núcleo.

Outro fator relevante foi o fato do núcleo não ocupar a mesma fração de volume em todas as camadas. Para as camadas A40, A35, A30 o núcleo ocupa aproximadamente o equivalente de 36,81% do volume da camada, enquanto que na camada A25 o núcleo ocupa apenas aproximadamente ao equivalente de 8,20% do volume total.

Dessa forma a porosidade total estimada pode ser calculada pela equação 9.

$$P_t = \frac{0,6319*(P_{40}+P_{35}+P_{30})+0,918*P_{25}}{4} \quad (9)$$

Sendo:

P_t = Porosidade total estimada (%)

P_{40} = Porosidade estimada na camada A40 (%)

P_{35} = Porosidade estimada na camada A35 (%)

P_{30} = Porosidade estimada na camada A30 (%)

P_{25} = Porosidade estimada na camada A25 (%)

Com todas as considerações feitas, a porosidade total estimada para o caso das amostras GC é de aproximadamente 48,02%.

5.2.2.1 Porosidade nos núcleos de alumina

Nos núcleos de alumina utilizados como reforços foram medidos valores de porosidade aparente via princípio de Arquimedes em água. O valor obtido para este ensaio de porosidade foi de 3,50 %.

Com o valor de porosidade do núcleo pode-se corrigir as porosidades estimadas para as amostras SC e GC.

Para as amostras SC, considerou-se o volume do núcleo na relação e a sua porosidade (PN), sendo calculada a porosidade total (Pt) pela equação 10.

$$Pt = 0,7034 * P40 + 0,2966 * PN \quad (10)$$

Sendo:

Pt = Porosidade total estimada (%)

P40 = Porosidade estimada para a suspensão A40 (%)

PN = Porosidade estimada do núcleo de alumina (%)

O valor corrigido para as amostras SC para porosidade total estimada é de 43, 24%.

Nas amostras do tipo GC, modificou-se a equação 4 para se adicionar o núcleo e sua porosidade ao total da porosidade estimada, respeitando a porcentagem de volume ocupada pelo núcleo em cada camada. A relação corrigida para as amostras GC está representada na equação 11.

$$Pt = \frac{0,6319*(P40+P35+P30)+0,918*P25+1,1863*PN}{4} \quad (11)$$

Sendo:

Pt = Porosidade total estimada (%)

P40 = Porosidade estimada na camada A40 (%)

P35 = Porosidade estimada na camada A35 (%)

P30 = Porosidade estimada na camada A30 (%)

P25 = Porosidade estimada na camada A25 (%)

PN = Porosidade estimada do núcleo de alumina (%)

O valor corrigido para as amostras GC na porosidade total estimada é de aproximadamente 49,06% de porosidade.

5.2.2.2 Porosidade aparente determinada pelo princípio de Arquimedes para as amostras SC

Nas amostras SC, o valor de porosidade aparente média pelo princípio de Arquimedes em água foi de aproximadamente 50,67%, valor acima do estimado de 42,20% previamente calculado e acima do valor corrigido de 43,24%.

Esse valor maior do que o esperado se deve provavelmente as interfaces presentes no material, bem como a presença prévia da camada de vaselina entre núcleo e amostra. A presença desta camada pode ter deixado vazios entre núcleo e matriz porosa, gerando assim maior porosidade.

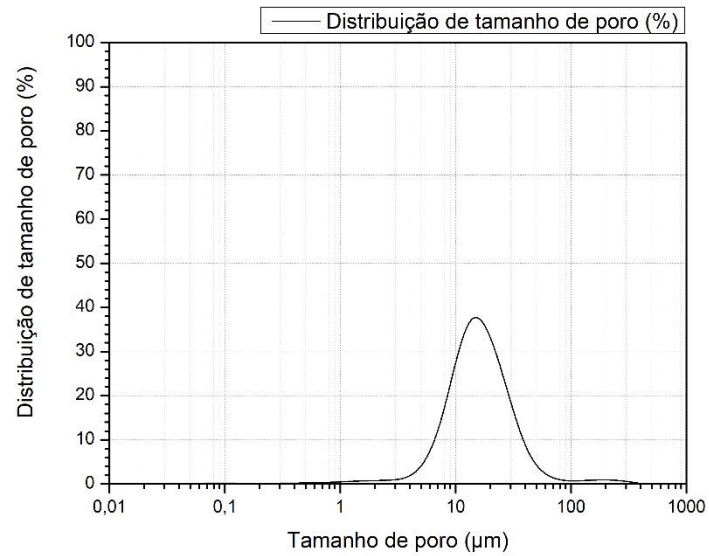
5.2.2.3 Porosimetria de mercúrio para as amostras SC

Pelo processo de porosimetria de mercúrio, pode-se nas amostras SC estabelecer os valores de porosidade total, tamanho de poro, distribuição de tamanho de poro e densidade aparente.

Nas amostras SC o valor obtido para a porosidade total foi de aproximadamente 55,56%, sendo assim maior que os obtidos em ambos os meios líquidos dos ensaios via Arquimedes. Em relação aos valores estimados, a medida se encontra bem mais distante a primeiramente estimada e depois corrigida.

Foi determinado também o tamanho médio de poro presente e a distribuição dos tamanhos de poros, representados na figura 38.

Figura 38 – Distribuição de tamanho de poro em amostras SC.

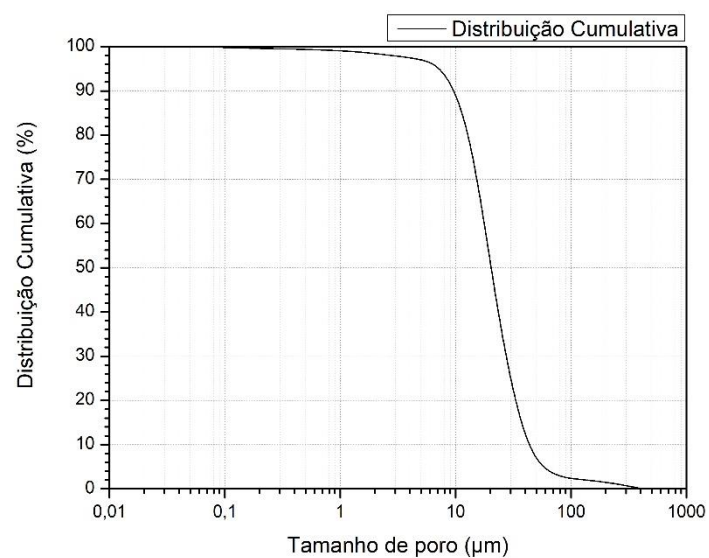


Fonte: O autor.

Pode-se observar pelo aspecto geral da curva que a maioria dos poros presentes na amostra se encontram entre os valores de 60 μm e 8 μm . Onde o tamanho médio de poro para as amostras SC é de 19,64 μm .

A distribuição de tamanhos de poros também pode ser colocada de forma cumulativa, como representado na figura 39.

Figura 39 – Distribuição cumulativa de tamanho de poro em amostras SC.



Fonte: O autor.

Pela distribuição cumulativa pode-se observar que aproximadamente 90% dos poros presentes no material são menores que 60 μm . Desta forma pode-se dizer que mesmo com a adição de núcleos, a amostra SC também possui tamanho de poros na ordem micrométrica, assim como as amostras sem núcleos. Avaliando-se a densidade aparente das amostras SC obteve-se o valor de aproximadamente 1,67 g/cm³. Este valor obtido de densidade aparente corresponde a aproximadamente 41,85% da densidade teórica da alumina.

5.2.2.4 Porosidade aparente determinada pelo princípio de Arquimedes para as amostras GC

Para as amostras do tipo GC, o valor médio da porosidade aparente foi de aproximadamente 56,42%, valor acima do estimado de 48,02% previamente calculado e também acima do valor corrigido de 49,06%.

Da mesma forma que para as amostras SC, provavelmente a introdução da vaselina no processo para a proteção do núcleo acabou gerando interfaces maiores e vazios. Estes vazios por sua vez podem ter atrapalhado na sinterização e densificação, gerando uma amostra mais porosa que o esperado.

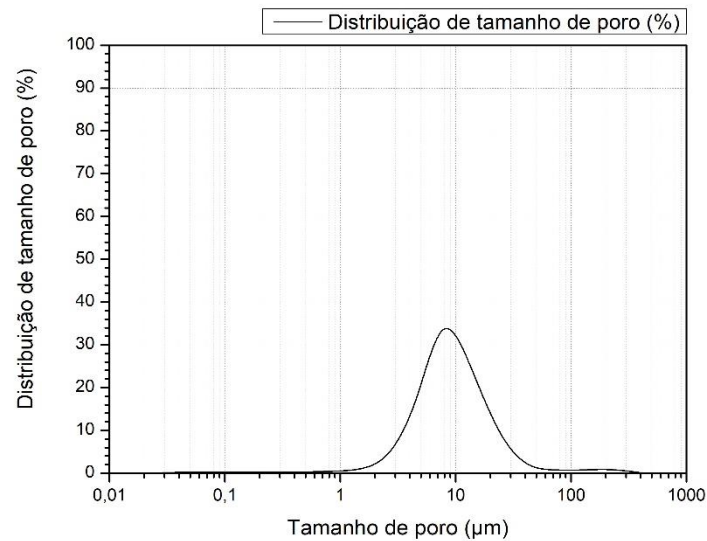
5.2.2.5 Porosimetria de mercúrio para as amostras GC

No processo de porosimetria de mercúrio para as amostras GC, estabeleceu-se os valores de porosidade total, tamanho de poro médio, distribuição de tamanho de poro e densidade aparente.

Para as amostras GC o valor de porosidade obtido foi de aproximadamente 58,75%, sendo maior que o valor obtido via Arquimedes em água e menor que o valor obtido via Arquimedes em álcool iso-propílico. Já em relação aos valores estimados, a medida se encontra acima do valor de 48,02% calculado previamente e de 49,06% corrigido.

Determinou-se também a distribuição dos tamanhos de poros e o tamanho de poro médio presente na amostra GC, representados na figura 40.

Figura 40 – Distribuição de tamanho de poro em amostras GC.

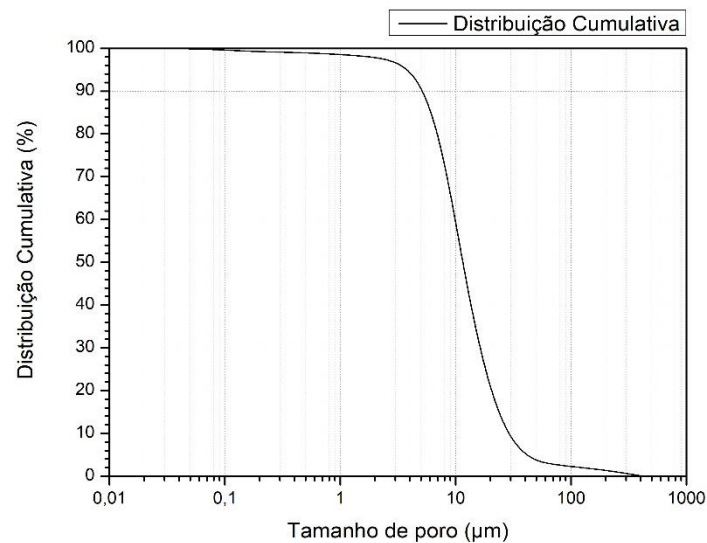


Fonte: O autor.

Pelo comportamento da curva, nota-se que a grande maioria dos poros se encontra entre os valores de 4 μm e 40 μm , onde o tamanho médio de poro obtido nessa configuração de amostra foi de 11,10 μm .

Foi efetuado também a distribuição cumulativa destes poros, representado na figura 41.

Figura 41 – Distribuição cumulativa de tamanho de poro em amostras GC.



Fonte: O autor.

Pela distribuição cumulativa observa-se que aproximadamente 90% dos poros estão na faixa de 4 μm e 38 μm . Da mesma forma que as amostras SC, as

amostras GC também possuem tamanho de poro na ordem micrométrica. Avaliando-se a densidade aparente das amostras GC obteve-se o valor de aproximadamente $1,56 \text{ g/cm}^3$. Valor este de densidade aparente que corresponde a aproximadamente 39,09% da densidade teórica da alumina.

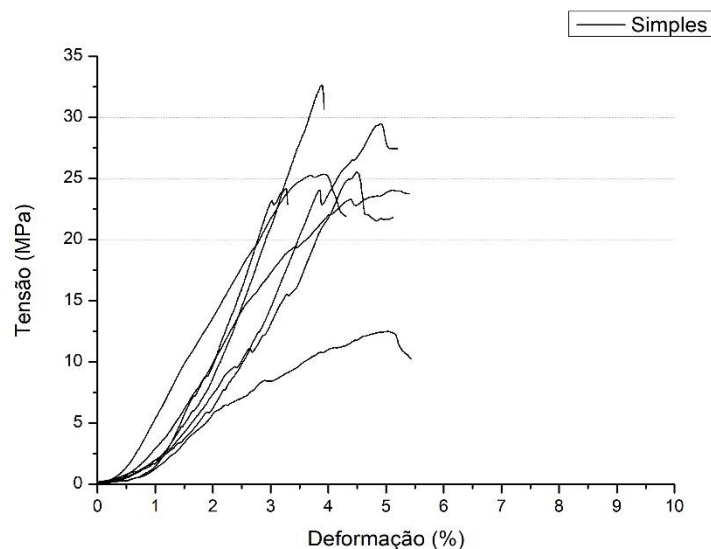
5.2.3 Comportamento mecânico e microestrutura das amostras via *Freeze casting*

Na avaliação do comportamento mecânico, as amostras produzidas pelo processo de *freeze casting* foram ensaiadas em compressão, onde se avaliou a máxima tensão suportada e a forma de fratura apresentada. Já para a avaliação da microestrutura, foram avaliados interconectividade de poros e interfaces entre camadas e entre matriz e reforço.

5.2.3.1 *Freeze casting* simples

Para as amostras produzidas por *freeze casting* simples, o comportamento mecânico em compressão obtidos estão representados na figura 42.

Figura 42 – Resistência à compressão das amostras produzidas por *freeze casting* simples.



Fonte: O autor.

As amostras simples atingiram um valor máximo de tensão de compressão de 32,63 MPa, sendo a média dos valores das amostras de 24,80 MPa. O desvio padrão das medidas foi de aproximadamente 6,28 MPa.

A fratura nessa amostra aconteceu de forma mais controlada, porém ainda resultando em falha catastrófica do material. A fratura geralmente ocorria na direção paralela a de aplicação de tensão, no sentido longitudinal da amostra, desta forma se partindo em lascas, como demonstrado na figura 43.

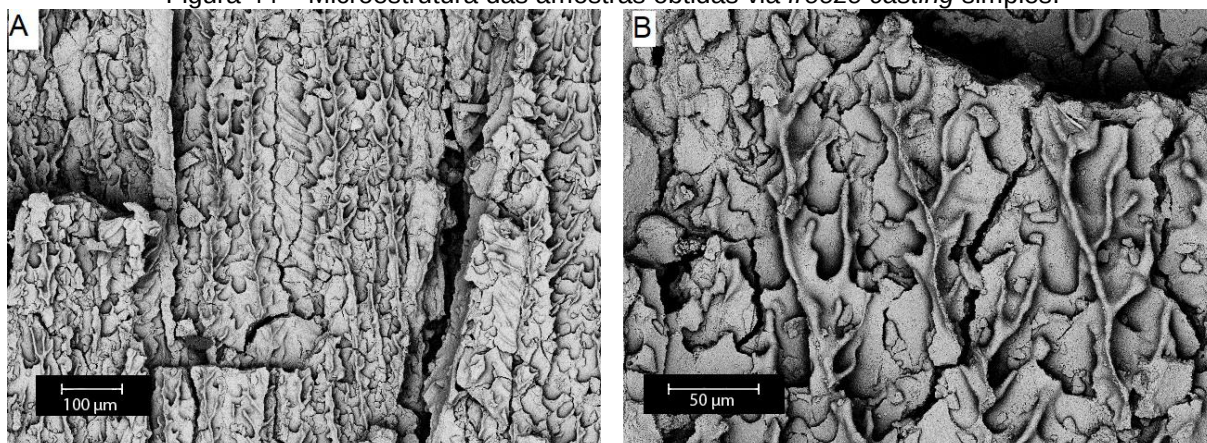
Figura 43 – Superfície de fratura das amostras de *freeze casting* simples.



Fonte: O autor.

Esse tipo de fratura demonstrado é influência direta da microestrutura induzida pelo processo, já que a fratura ocorreu no sentido dos canais de poros obtidos. A microestrutura obtida pelo processo de *freeze casting* simples está representada na figura 44.

Figura 44 – Microestrutura das amostras obtidas via *freeze casting* simples.



Fonte: O autor.

Na microestrutura obtida para as amostras simples, nota-se o crescimento dos cristais de gelo na direção longitudinal, formando longas placas de alumina. No sentido perpendicular ao crescimento, na “parede” das lamelas, observa-se uma morfologia similar a uma rugosidade. Esta morfologia apresentada é muito similar à encontrada por Zang et al. (47) em seu método de congelamento em duas frentes.

Entretanto, mesmo com a similaridade, as amostras produzidas por duas frentes são mais alinhadas que as amostras produzidas por uma frente única de congelamento.

Esta morfologia se deve as diferentes velocidades de cristalização entre as direções, sendo que a direção longitudinal é muito mais favorecido que o sentido perpendicular.

Quanto à porosidade nota-se que há uma intensa ligação entre os poros, formando canais bem definidos no sentido de congelamento. Esses canais de porosidade se perpetuam pelo material como um todo de forma orientada, o que confere a estes materiais uma resistência mecânica considerável.

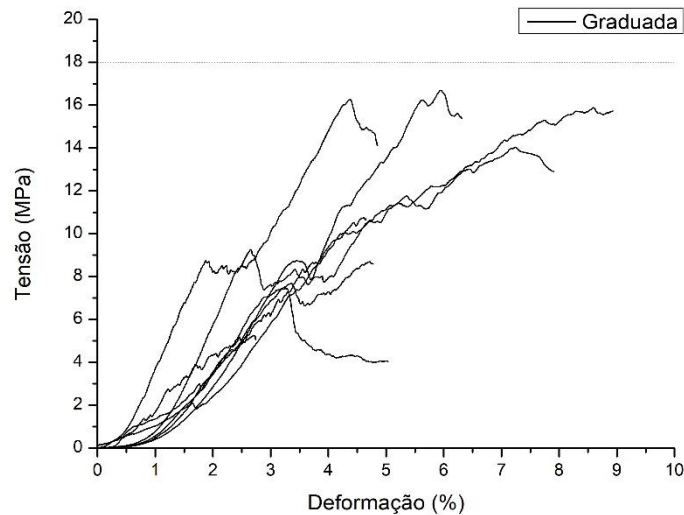
O tamanho de poro observado nas imagens se aproxima muito do valor obtido pela porosimetria de mercúrio de 18,19 µm.

Quanto aos aditivos utilizados na preparação das suspensões, observa-se que, primeiramente, a estrutura apresentada pela peça é característica de *freeze casting* em água. Não se observou nenhuma alteração de morfologia devido a presença de ligantes ou dispersantes orgânicos, diferente do que se observa para amostras de Lebreton et al. (49) que utilizaram PVA e glicerol.

5.2.3.2 Freeze casting graduado

Nas amostras produzidas por *freeze casting* graduado, o comportamento mecânico durante o ensaio de compressão está representado na figura 45.

Figura 45 – Resistência à compressão das amostras produzidas por *freeze casting* graduado.



Fonte: O autor.

O valor máximo de tensão para estas amostras graduadas foi de 16,68 MPa, sendo a média dos valores obtidos 12,17 MPa. O desvio padrão das medidas foi de aproximadamente 4,42 MPa.

A fratura nesse tipo de amostra foi em etapas, resultando numa falha das camadas no material ao invés de uma única falha completa. Dessa forma, enquanto solicitada mecanicamente, a falha ocorre em uma camada primeiro, para só assim a próxima camada falhar e assim por diante.

Este comportamento pode ser evidenciado na figura 46 pela presença da delaminação apenas da camada A25, onde as demais camadas ainda se encontram intactas.

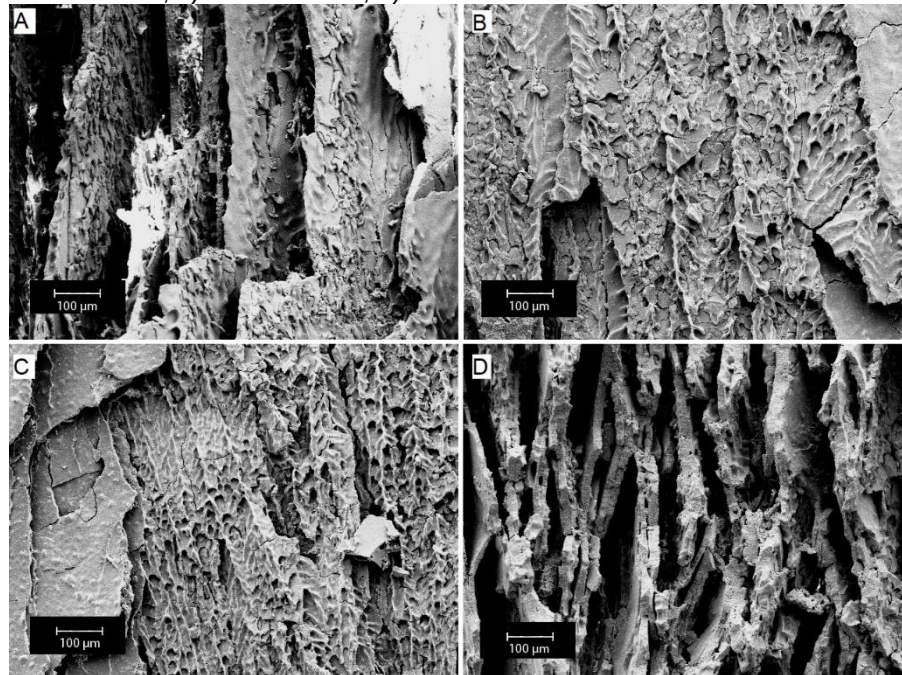
Figura 46 – Superfície de fratura da amostra de *freeze casting* graduado onde ocorreu falha da camada A25 durante ensaio de compressão.



Fonte: O autor.

Este comportamento pode ser observado na própria curva do ensaio onde se tem a formação de patamares de tensão e pequenas quedas de tensão durante o ensaio. Esse tipo de fatura é diretamente influenciada pela presença de camadas no material, onde a microestrutura está representada na figura 47.

Figura 47 – Microestrutura das amostras obtidas via *freeze casting* graduado: a) Camada A40; b) Camada A35; c) Camada A30; d) Camada A25.



Fonte: O autor.

Na microestrutura obtida nas amostras graduadas observa-se o crescimento na direção de congelamento da suspensão, formando, assim como nas amostras simples, longas placas de alumina com certa rugosidade em suas paredes, devido ao crescimento limitado nessa direção.

Quanto às camadas, a diferenciação entre elas ocorre principalmente pelo maior distanciamento das placas de alumina. Essa característica é gerada, pois tem-se um aumento na proporção de água em relação a carga sólida, desta forma, as lamelas de gelo obtidas são mais grossas quanto menor for a quantidade de sólidos. Este comportamento é evidenciado ao se comparar as estruturas obtidas pela camada A40 (figura 47a) e A25 (figura 47d), onde as placas formadas em A40 estão mais próximas e mais espessas, enquanto que em A25 tem-se placas finas e com grandes espaços entre elas.

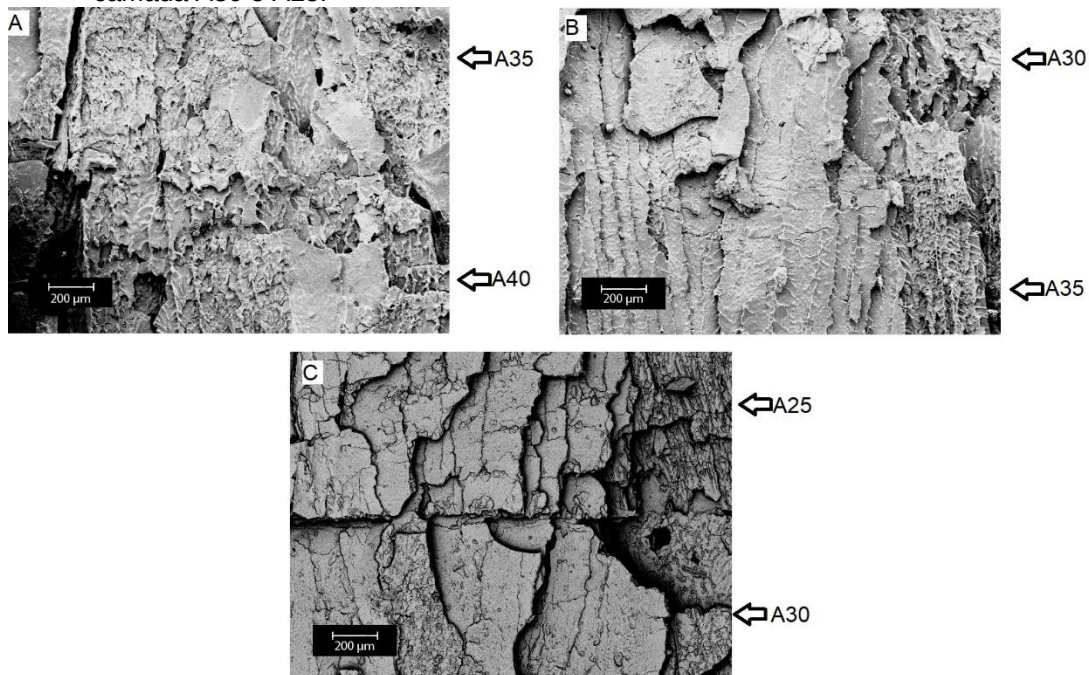
A forma sequencial com que estas camadas estão presentes na amostra como um todo gera um gradiente de porosidade, partindo de uma base mais densa para uma superfície mais porosa.

Da mesma forma que para as amostras por *freeze casting* simples, as amostras graduadas apresentaram intensa ligação entre os poros, formando canais unidirecionais no sentido de congelamento por toda a amostra, mesmo com a presença de suspensões precursoras distintas.

O tamanho de poro observado não pode ser comparado com o valor médio obtido pela porosimetria de mercúrio devido a cada camada possuir um tamanho específico de poro.

Quanto às regiões entre as camadas, ocorreu formação de interfaces bem aparentes, como representado na figura 48.

Figura 48 – Microestrutura das interfaces das amostras obtidas via *freeze casting* graduado: a) Interface entre camada A40 e A35; b) Interface entre a camada A35 e A30; c) Interface entre a camada A30 e A25.



Fonte: O autor.

As interfaces apresentadas nas amostras graduadas têm sua origem do processo de preenchimento do molde, onde mesmo com a suspensão sucessora sendo vertida no molde no iminente congelamento da predecessora, não houve grande mistura dos líquidos. Esta falta de mistura faz com que a suspensão tenda a se comportar como se tivesse sido vertida em uma superfície completamente sólida e plana.

Desta forma, o congelamento no final na camada predecessora é diferente do inicial na camada sucessora, formando uma falha na estrutura local. Entretanto, mesmo como esta falha, nota-se que a camada sucessora segue praticamente a mesma orientação da anterior, podendo-se considerar que os cristais de gelo recém-formados no final da primeira camada servem como agentes nucleantes para a próxima.

Estas interfaces também influenciam diretamente nas propriedades mecânicas da amostra, principalmente na forma de fratura, onde a camada rompe primeiro ao invés do material como um todo.

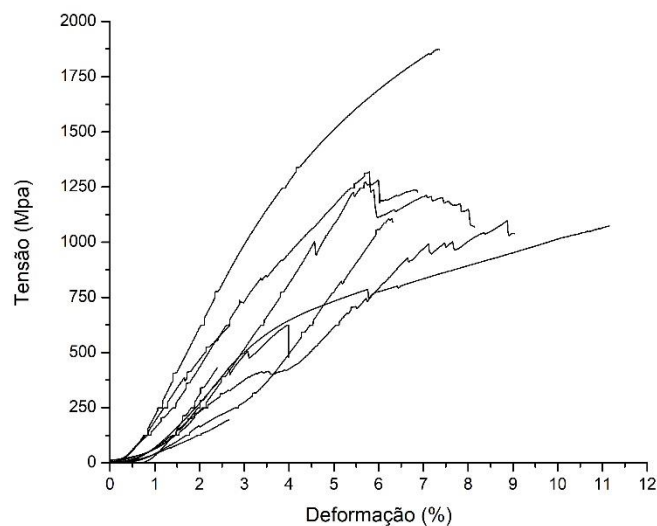
5.2.3.3 Reforços de núcleos de alumina

Nos reforços de alumina era esperado a máxima resistência possível que o material pode aguentar em compressão, para que assim, estes núcleos pudessem reforçar a resistência mecânica das amostras SC e GC.

Para estas amostras a falha foi catastrófica, onde o valor máximo obtido de tensão foi de 1874,90 MPa e a tensão média dos valores 961,74 MPa. O desvio padrão para estas amostras foi de 496,29 MPa

Nestas amostras o comportamento mecânico durante o ensaio de compressão está representado na figura 49.

Figura 49 – Resistência à compressão dos núcleos de alumina usados como reforços.

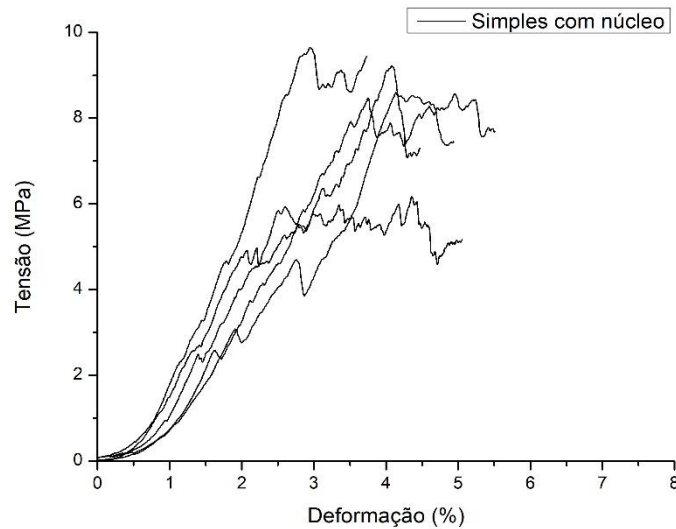


Fonte: O autor.

5.2.3.4 *Freeze casting* simples com núcleo (SC)

Para as amostras SC o comportamento mecânico apresentado durante o ensaio de compressão está representado na figura 50.

Figura 50 – Resistência à compressão das amostras produzidas por *freeze casting* simples com núcleo SC.



Fonte: O autor.

As amostras SC atingiram um valor máximo de tensão de compressão de 9,64 MPa, onde o valor médio para estas amostras foi de 8,44 MPa. O desvio padrão para essas medidas foi de 1,35 MPa.

A fratura nessas amostras aconteceu de forma similar a amostra produzida por *freeze casting* simples, entretanto o valor de tensão foi muito abaixo.

Ao analisar a superfície fratura, se constatou que durante o processamento, a água penetrou no filme de vaselina, atacando o núcleo a verde, fazendo com o que o mesmo estufasse.

Assim, ao invés do núcleo sólido aumentar a resistência do material, ocorreu o inverso, resultando na fragilização. A superfície de fratura obtida está representada na figura 51.

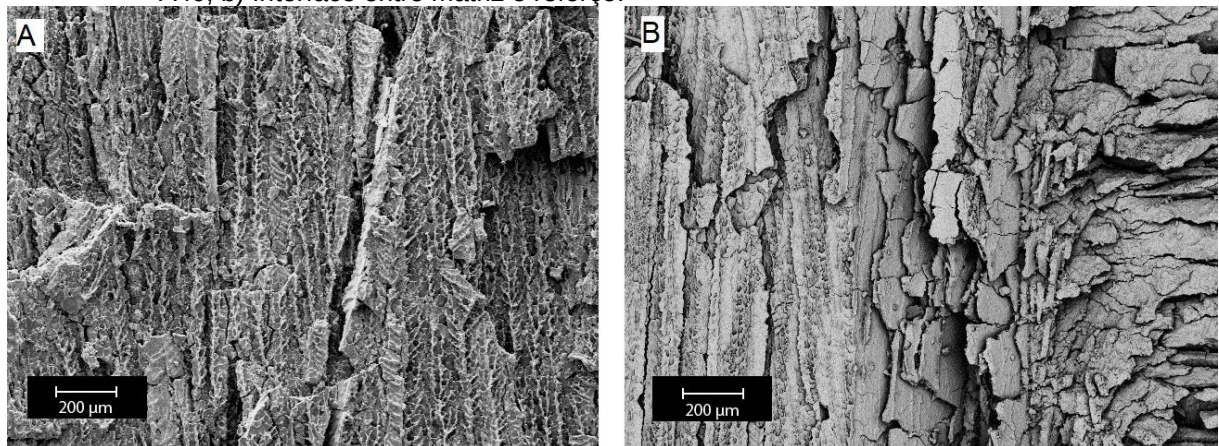
Figura 51 – Superfície de fratura das amostras de *freeze casting* simples com núcleo SC.



Fonte: O autor.

A microestrutura nas amostras do tipo SC está representada na figura 52.

Figura 52 – Microestrutura das amostras obtidas via *freeze casting* simples com núcleo SC: a) matriz A40; b) Interface entre matriz e reforço.



Fonte: O autor.

Na microestrutura obtida para as amostras SC, nota-se, assim como nas amostras produzidas por *freeze casting* simples, o crescimento de cristais de gelo na direção longitudinal da amostra, formando também a rugosidade típica nas paredes das lamelas de alumina.

Quanto a porosidade, observa-se que há a presença de canais de poros bem definidos e alinhados na direção de congelamento, sendo esses canais presentes em toda a amostra, com exceção da região composta pelo núcleo sólido.

O tamanho de poro nesta matriz porosa observado na direção de congelamento é muito próximo ao tamanho médio de poro apresentado pelo ensaio de porosimetria de mercúrio, que foi de 19,64 μm .

Nestas amostras SC ocorreu o fenômeno de inchamento do núcleo sólido pela penetração da água da suspensão vertida no molde por falha na camada de vaselina protetora. Devido a esta falha, a estrutura do núcleo que deveria ser densa e compactada acabou sendo comprometida gerando uma microestrutura em escamas na direção perpendicular a direção de congelamento.

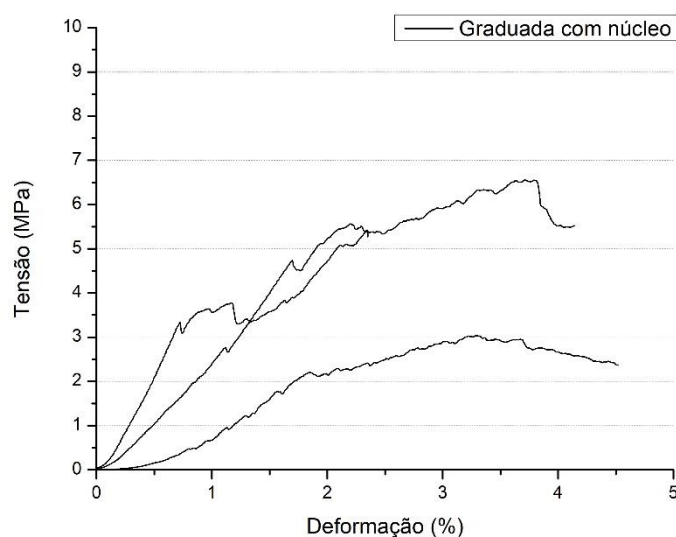
Esta falha está representada na figura 52b, onde se observa a matriz porosa à esquerda, a interface entre núcleo e matriz ao centro e a direita a estrutura comprometida do núcleo.

Apesar da falha do núcleo, não se observa uma influência na estrutura da matriz próxima a ele. A presença do núcleo durante o congelamento poderia servir de substrato para solidificação da matriz antes do desejado, desta forma gerando uma orientação diferente da obtida pelo resfriamento na base do molde.

5.2.3.5 *Freeze casting* graduado com núcleo (GC)

Nas amostras GC, os resultados obtidos em ensaio de compressão estão representados na figura 53.

Figura 53 – Resistência à compressão das amostras produzidas por *freeze casting* graduado com núcleo GC.



Fonte: O autor.

Para as amostras GC, o valor máximo de resistência a compressão obtido foi de 6,55 MPa, onde o valor médio para estas amostras foi de 5,05 MPa. O desvio padrão para estas amostras foi de aproximadamente 1,81 MPa.

A fratura nessas amostras ocorreu de forma semelhante a apresentada pela amostra graduada sem núcleo, com a falha sequencial das camadas.

Entretanto, além da falha entre as camadas, houve também falha entre núcleo e as camadas, gerando mais separações durante a fratura do material. Era esperado um aumento na resistência mecânica com a presença do reforço, devido a esta amostra não apresentar o inchaço que ocorreu na SC, mas não foi o observado. A superfície de fratura obtida está representada na figura 54.

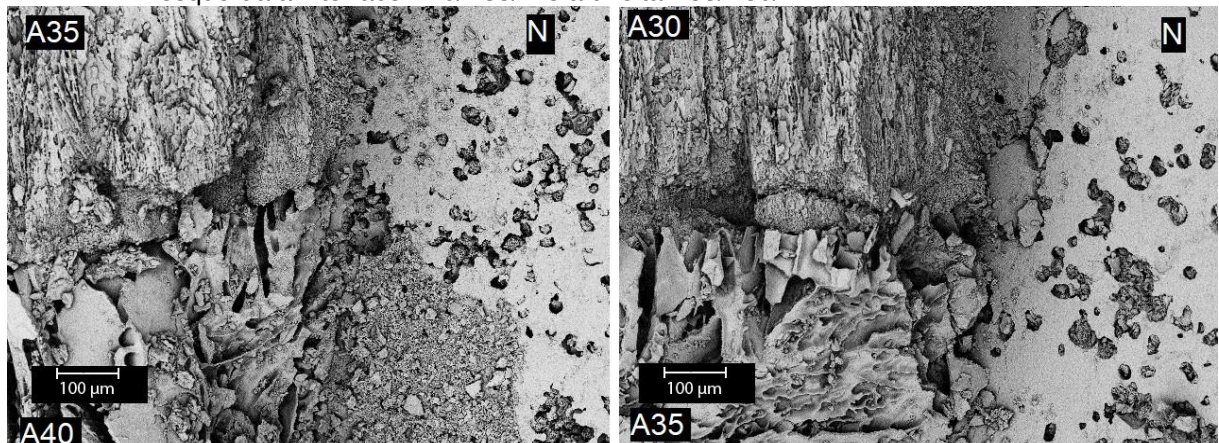
Figura 54 – Superfície de fratura das amostras de *freeze casting* graduado com núcleo GC.



Fonte: O autor.

A microestrutura apresentada pelas amostras do tipo GC está representada na figura 55.

Figura 55 – Microestrutura das amostras obtidas via *freeze casting* graduados com núcleo GC, à esquerda a interface A40/A35/N e à direita A35/A30/N.



Fonte: O autor.

Na microestrutura obtida nas amostras GC, observa-se um comportamento similar às amostras produzidas por *freeze casting* graduado, formando placas longas de alumina, com rugosidade superficial, sendo estas placas limitadas a cada camada.

Cada camada é diferenciada usando os mesmos critérios para as graduadas sem núcleo, onde as camadas mais porosas são identificadas pelo distanciamento maior entre as lamelas de alumina.

As interfaces entre as camadas também são facilmente diferenciadas, pois nestas amostras GC a microestrutura no final de cada camada é muito diferente da apresentada na camada seguinte, como representado na figura 55, entre as regiões A40/A35 e A35/A30.

A forma sequencial em que as amostras GC foram vertidas também geraram gradientes de porosidade ao longo das peças, saindo de uma base mais densa, com a presença do núcleo, até uma superfície porosa sem núcleo. Esse preenchimento sequencial gera as interfaces dentro da amostra.

Quanto à porosidade, observa-se ligação intensa entre os poros, formando-se canais bem definidos no sentido de congelamento da suspensão. Outro tipo de porosidade encontrado foi a superficial do núcleo sólido da amostra.

Devido ao fato de que as amostras têm diferentes camadas com diferentes porosidades e ainda a presença de um núcleo sólido, não se pode comparar o tamanho médio de poro obtido pela porosimetria de mercúrio.

Outra interface apresentada nessa amostra foi a interface entre as camadas e o núcleo sólido. Diferente do que aconteceu com as amostras SC, as GC não tiveram seus núcleos prejudicados pela água, mantendo assim uma interface muito bem definida entre uma matriz porosa e um núcleo denso.

Estas interfaces influenciaram diretamente nas propriedades mecânicas da amostra, principalmente no modo de fratura, onde além de cada camada falhar separadamente, houve também a falha entre núcleo e matriz.

5.3 GRUPO 2 – AMOSTRAS VIA FASE DE SACRIFÍCIO COM AMIDO

Porosidade induzida em materiais por adição de uma fase de sacrifício é um método mais convencional de se conseguir porosidade controlada em materiais

cerâmicos. Durante o preparo das suspensões precursoras com amido, fatores reológicos da suspensão também foram avaliados, testando o tempo de repouso das suspensões durante períodos de 3, 6 e 12 horas.

Nenhuma das suspensões testadas sofreu precipitação de sólidos, o que garante uma fina dispersão e ausência de aglomerados grandes.

Estas suspensões, após congelamento e liofilização, geraram torrões de alumina com amido finamente disperso no material, sendo moído e passado em peneira mesh 80.

A configuração das amostras do grupo 2 seguiram da base para o topo do molde a sequência AM35/AM30/AM25, onde a porosidade estimada para cada camada foi determinada pela relação entre os sólidos presentes.

Como a suspensão foi fixada em máximo de 40% de sólidos, uma suspensão com 40% de alumina originaria um pó 100% de alumina. Seguindo essa associação, uma suspensão com 35% de alumina e 5% amido originaria um pó de 87,5% alumina e 12,5% amido. Já uma suspensão AM30 corresponderia a 75% alumina e 25% amido, e uma suspensão AM25 corresponderia a 62,5% alumina e 37,5% amido.

Como a porosidade nestas amostras é formada pela eliminação do amido presente na mistura durante a queima, a porosidade de cada camada é definida pela quantidade de amido presente em cada suspensão precursora.

Desta forma a porosidade total estimada para esse tipo de configuração de amostra composta por AM35/AM30/AM25 onde cada camada corresponde a aproximadamente um terço do molde se dá pela relação apresentada na equação 10.

$$P_t = \frac{P_{AM35} + P_{AM30} + P_{AM25}}{3} \quad (12)$$

Sendo:

P_t = Porosidade total estimada (%)

P_{AM35} = Porosidade estimada na camada AM40 (%)

P_{AM30} = Porosidade estimada na camada AM35 (%)

P_{AM25} = Porosidade estimada na camada AM30 (%)

A porosidade total estimada nesta configuração de amostra esperada foi de 25%.

5.3.1 Porosimetria pelo princípio de Arquimedes

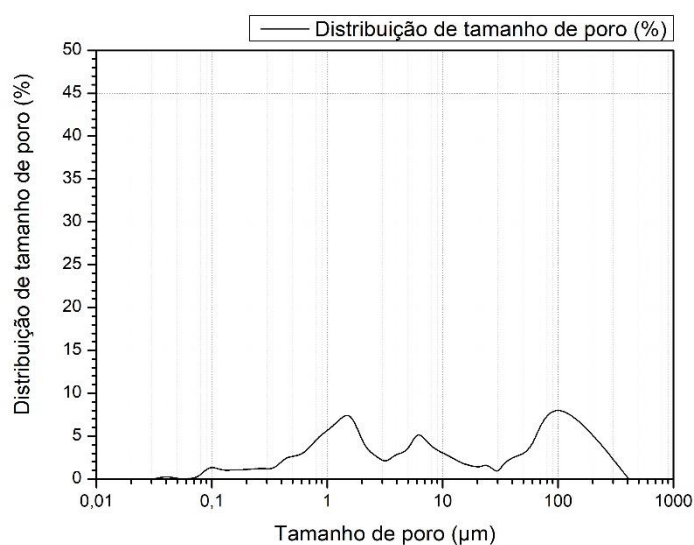
No processo de porosimetria pelo princípio de Arquimedes nas amostras do grupo o valor médio de porosidade encontrado com a água foi de 17,23%, menor que o estimado de 25% previamente. Este valor abaixo do estimado se deve provavelmente a densificação durante o processo de sinterização.

5.3.2 Porosimetria de mercúrio

Pelo ensaio de porosimetria de mercúrio, nas amostras de amido, foram determinados os valores de porosidade total, tamanho de poro, distribuição de tamanho e densidade aparente.

As amostras do grupo 2, o valor total de porosidade obtido no ensaio foi de 18,35%, valor este muito próximo aos obtidos pela porosimetria via Arquimedes. Também se determinou a distribuição de tamanho de poros neste grupo, sendo representado na figura 56.

Figura 56 – Distribuição de tamanho de poro nas amostras do grupo 2 feitas por método da fase de sacrifício utilizando amido como fase a ser sacrificada durante a sinterização.

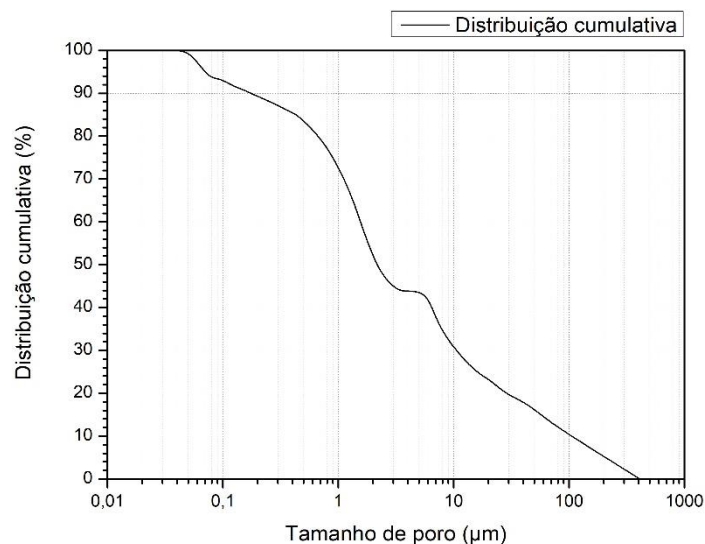


Fonte: O autor.

Pelo comportamento da curva, observa-se que a grande maioria dos poros apresentados nesse grupo são menores que 10 μm , apesar de se ter um grande pico nos valores próximos à 100 μm . Estes valores maiores podem ser resultado de microtrincamento da amostra durante a sinterização ou devido a formação de aglomerados de amido na matriz. A presença destes poros maiores podem ter interferido de forma representativa para diminuir a resistência mecânica das amostras.

Pela distribuição cumulativa, tem-se que aproximadamente 70% dos poros se encontra em valores menores que 10 μm de tamanho, e tamanho médio de poro de 2,14 μm como representado na figura 57.

Figura 57 – Distribuição cumulativa de tamanho de poro em amostras do grupo 2.



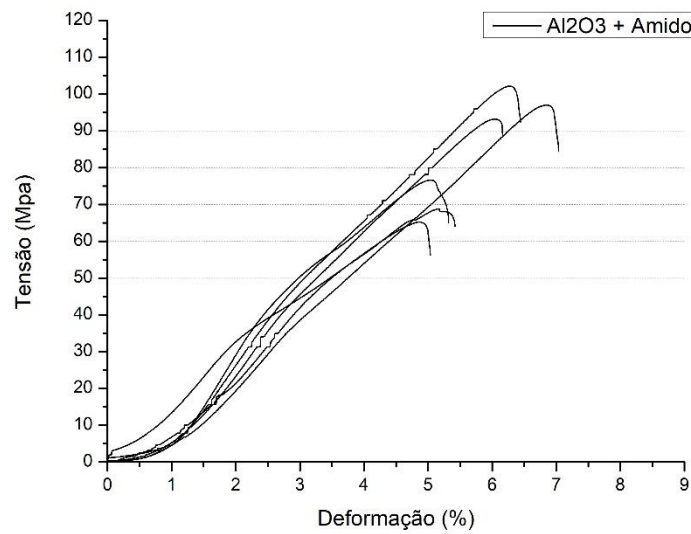
Fonte: O autor.

A densidade aparente para este material foi de 2,98 g/cm^3 , correspondendo a 74,67% da densidade teórica da alumina.

5.3.3 Comportamento mecânico e microestrutura das amostras com amido

Na avaliação do comportamento mecânico, as amostras produzidas com amido foram submetidas a um ensaio de compressão, onde se avaliou máxima tensão suportada e forma de fratura apresentada. Assim, o comportamento mecânico para estas amostras está representado na figura 58.

Figura 58 – Resistência à compressão das amostras com amido.



Fonte: O autor.

Para estas amostras, a fratura ocorreu de forma catastrófica ao se atingir o valor máximo de tensão suportado, sendo esta tensão máxima atingida de 102,10 MPa e a tensão máxima atingida média de 83,80 MPa. O desvio padrão obtido para estas amostras foi de 15,62 MPa.

Este modo de fratura já era esperado devido à microestrutura apresentada pelo material, onde, apesar da porosidade ter sido induzida por diferentes concentrações de amido em cada camada, seus poros são pequenos e não aglomerados e as suas camadas são pouco diferenciáveis na interface. A sua superfície de fratura está representada na figura 59.

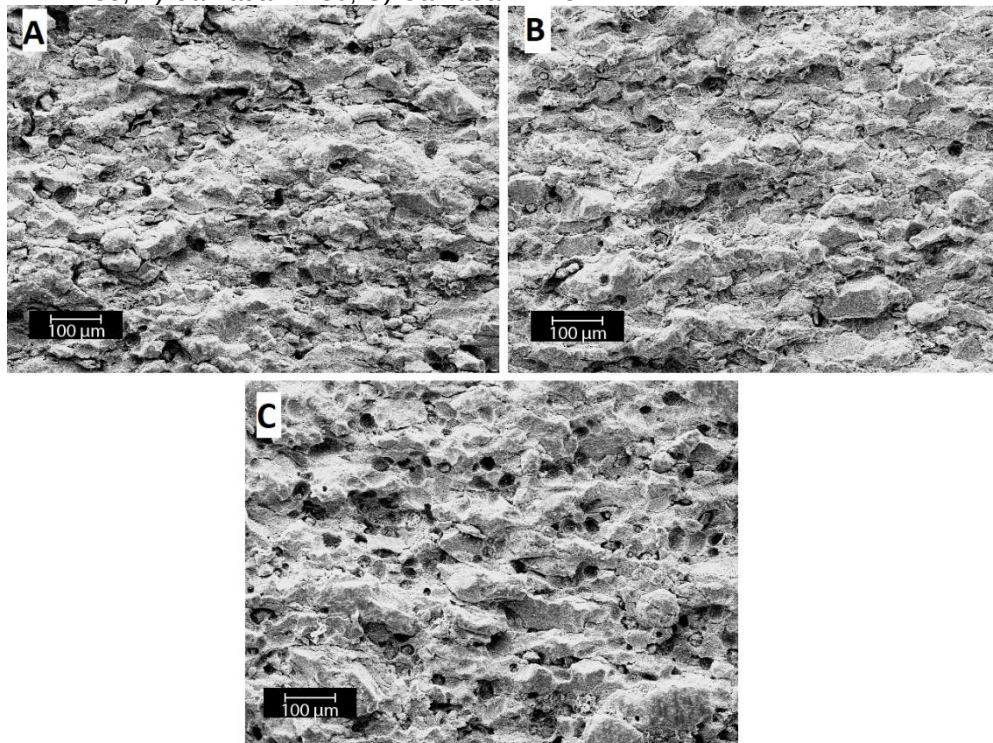
Figura 59 – Superfície de fratura das amostras com amido como fase de sacrifício.



Fonte: O autor.

A microestrutura apresentada pelas amostras com amido está representada nas figuras 60 e 61.

Figura 60 – Microestrutura das camadas das amostras de amido como fase de sacrifício: A) Camada AM35; B) Camada AM30; C) Camada AM25.



Fonte: O autor.

Na microestrutura obtida para as amostras produzidas com o método de fase de sacrifício utilizando amido, observa-se primeiramente uma fina dispersão de

poros redondos pela matriz, sendo que a quantidade varia de acordo com a camada. A microestrutura de cada camada é muito similar a produzida pelo processo de *starch consolidation casting* feito por Talou e Camerucci (36), mesmo partindo de métodos diferentes.

Essa morfologia de poros se dá pelo formato do amido inserido na suspensão precursora, sendo que a graduação de poros ocorre de uma camada para outra.

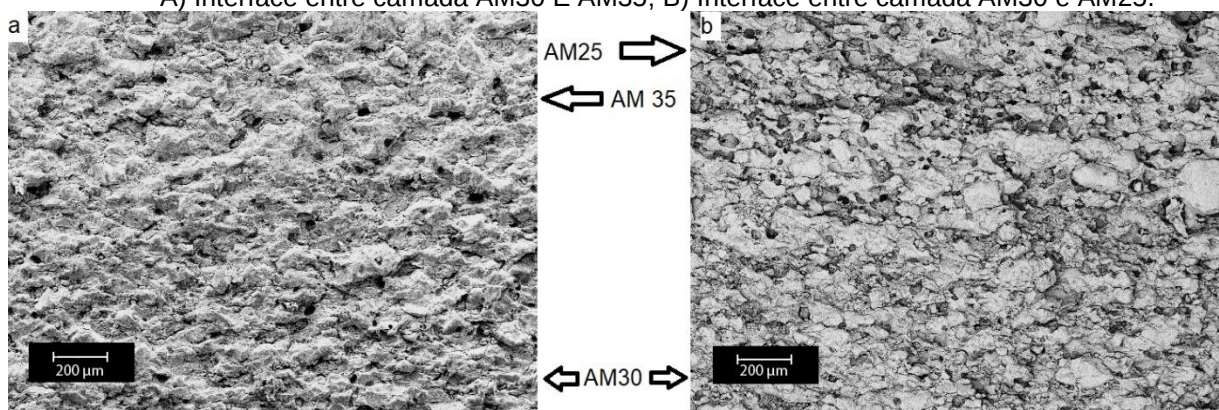
Por análise qualitativa das imagens, as camadas com maior concentração de amido (AM25) foram as que apresentaram maior quantidade de poros, como observado na figura 60c, sendo que na camada AM35 os poros são escassos.

Quanto às interfaces entre as camadas, apresentadas na figura 61, observa-se que quase não há diferenciação de uma camada para outra, sendo que ela praticamente só pode ser observada quando há presença de trincas na interface.

Desta forma a quantidade de poros varia de forma gradativa por toda a amostra sem a presença de interfaces características. Na interface AM35/AM30, por exemplo, na figura 61a, quase não se nota diferença entre as camadas e tampouco divisão entre elas. Já na interface AM30/AM25, na figura 61b, a camada AM25 possui uma porosidade bem mais visível e diferenciada da camada AM30, podendo-se localizar a divisão entre elas.

Todas essas características de interface contribuíram para a fratura catastrófica do material.

Figura 61 – Microestrutura das interfaces das camadas das amostras de amido como fase de sacrifício: A) Interface entre camada AM30 E AM35; B) Interface entre camada AM30 e AM25.



Fonte: O autor.

5.4 FREEZE CASTING X FASE DE SACRIFÍCIO COM AMIDO

Após a exposição dos resultados para cada grupo, pode-se enfim comparar os valores de porosidade, distribuição de tamanhos de poros, tamanho médio de poro, densidade, morfologia de poros, resistência a compressão, grau de interconexão de poros e modo de fratura entre os mesmos. Os resultados estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Comparativo entre as diferentes técnicas empregadas para indução de porosidade controlada em alumina.

(Continua)

	<i>Freeze casting</i> simples	<i>Freeze casting</i> graduado	<i>Freeze casting</i> SC	<i>Freeze casting</i> GC	Fase de sacrifício com amido
Porosidade estimada	60,00%	67,50%	43,24%	49,06%	25,00%
Porosidade aparente em água	49,62%	60,72%	50,67%	56,42%	17,23%
Erro relativo percentual em água	20,91%	11,17%	14,65%	13,05%	45,09%
Porosidade em mercúrio	53,26%	66,41%	55,56%	58,76%	18,35%
Erro relativo percentual em mercúrio	12,65%	1,65%	22,17%	16,51%	36,26%
Distribuição de Tamanho	90% entre 10 e 40 μm	85% menor que 50 μm	90% menor que 60 μm	90% entre 4 e 38 μm	70% menor que 10 μm
Tamanho médio de poro	18,19 μm	23,25 μm	19,64 μm	11,10 μm	2,1382 μm
Densidade aparente	1,58 g/cm ³	1,30 g/cm ³	1,67 g/cm ³	1,56 g/cm ³	2,98 g/cm ³
Densidade relativa à alumina	39,68%	32,57%	41,85%	39,09%	74,67%
Morfologia de poros	Canais unidirecionais	Canais unidirecionais	Canais unidirecionais	Canais unidirecionais	Vazios esféricos

Tabela 4 – Comparativo entre as diferentes técnicas empregadas para indução de porosidade controlada em alumina.

(Continuação)

	<i>Freeze casting</i> simples	<i>Freeze casting</i> graduado	<i>Freeze casting</i> SC	<i>Freeze casting</i> GC	Fase de sacrifício com amido
Resistência a compressão média	24,80 MPa	12,17 MPa	8,44 MPa	5,05 MPa	83,80 MPa
Desvio padrão da resistência à compressão	6,28 MPa	4,42 MPa	1,35 MPa	1,81 MPa	15,62 MPa
Grau de interconexão de poros	Alto	Alto	Alto	Alto	Nulo
Modo de fratura	Lascas paralelas a carga	Falha nas interfaces (camadas)	Lascas paralelas a carga	Falha nas interfaces (camadas e núcleo)	Falha catastrófica

Fonte: O autor

Comparando-se o grupo 1 com o grupo 2 em termos de porosidade, observou-se que o método de *freeze casting* produziu amostras extremamente mais porosas que as via fase de sacrifício com amido, devido obviamente a técnica aplicada e as suspensões utilizadas.

Dentro do grupo 1, as amostras graduadas sem núcleo foram as que obtiveram o maior valor de porosidade, o que já era esperado devido a utilização de suspensões com menor carga de sólidos e ausência de uma segunda fase densa no material.

No comparativo entre os métodos de porosimetria, observou-se que para todas as amostras, os valores obtidos pela porosimetria de mercúrio foram maiores, sendo que a diferença média entre os valores foi de 3,53%.

Para as amostras simples e do grupo 2, a porosidade foi abaixo do esperado, pois os valores foram calculados para se ter um valor máximo de porosidade, desconsiderando a retração e densificação durante a sinterização. Já para as amostras de núcleo sólido, os valores obtidos foram maiores devido ao maior número de interfaces e a presença de vazios gerados pela camada protetora de vaselina.

Quanto a tamanho médio de poros, as amostras do grupo 1 produziram poros ligeiramente maiores que as amostras do grupo 2, onde o grupo 1 teve seu tamanho médio acima de $10\mu\text{m}$ e o grupo 2 tamanho médio abaixo de $10\mu\text{m}$.

Quanto a distribuição dos poros, o grupo 1 apresentou curvas mais estreitas centradas na região de tamanho médio. Já as amostras do grupo 2 tiveram uma dispersão de dados, onde se obtiveram-se tamanhos de poro desde $0,1\mu\text{m}$ até maiores que $100\mu\text{m}$.

Para as amostras do grupo 1, obtiveram-se poros de 4 a $60\mu\text{m}$, sendo uma distribuição mais estreita de valores se comparado ao grupo 2. Para o grupo 2, a grande maioria dos poros se encontra entre $0,1\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$.

Quanto a morfologia dos poros, todas as amostras do grupo 1 apresentaram canais unidirecionais altamente interconectados paralelos a direção de congelamento, característicos do método de *freeze casting*, mesmo com o uso de suspensões distintas ou fases densas.

No caso do grupo 2, a morfologia de poro apresentada derivou diretamente da fase de amido utilizada como sacrifício. Como esta fase possuía partículas em sua maioria esféricas e não aglomeradas, os poros encontrados eram, em sua maioria, esféricos, bem dispersos pela matriz e praticamente sem qualquer interconexão.

Na densidade, observou-se que as amostras produzidas por *freeze casting* possuem densidade média próxima a $1,53\text{ g/cm}^3$, o que representa em média 38,3% da densidade total da alumina. Já as amostras do grupo 2 apresentaram uma densidade aparente maior de aproximadamente $2,98\text{ g/cm}^3$, equivalente a aproximadamente 74,67% da densidade total da alumina.

Estes valores tão distantes entre grupo 1 e grupo 2 já eram esperados devido a porosidade total já avaliada, já que a porosidade do material afeta de forma inversamente proporcional a densidade do material.

Em análise de comportamento mecânico, as amostras do grupo 1 apresentaram valores médios entre 6,55 e $24,80\text{ MPa}$, sendo muito menores que o valor obtido para as amostras do grupo 2, que foi de $83,79\text{ MPa}$.

Dentre as amostras do grupo 1, a amostra simples sem núcleo foi a mais resistente mecanicamente, atingindo valor médio de $24,80\text{ MPa}$. Nas amostras SC e GC, onde se esperava um aumento na resistência mecânica com a introdução de uma

fase sólida densa mais resistente, o comportamento oposto foi observado, sendo as amostras GC as amostras mais frágeis produzidas, com resistência de compressão média de 6,55 MPa.

Este comportamento deve-se provavelmente a baixa coesão entre o núcleo e o restante da matriz e a inserção de mais interfaces no material.

Para a resistência a compressão no grupo 2, a presença do amido não gerou muitas complicações e fragilizações não esperadas no material.

Quanto ao modo de fratura, três modos distintos de fratura foram observados entre as amostras. As amostras do grupo 2 falharam de forma catastrófica ao se atingir o valor máximo de tensão suportado, como a grande maioria dos materiais cerâmicos monolíticos.

Para as amostras do grupo 1, as amostras não graduadas (simples e SC) apresentaram uma fratura característica, onde lascas do material se partiam na direção paralela a aplicação de carga, no sentido dos canais de poros. Já nas amostras graduadas do grupo 1 (graduadas e GC) apresentaram fraturas nas interfaces entre as camadas e núcleos, provocando delaminações. Ambas as fraturas ocorreram em partes, onde a amostra quebrava aos poucos ao invés de forma completa e catastrófica.

A fratura ocorrendo em partes é interessante em termos de tenacidade à fratura, pois dessa forma pode-se substituir de forma preventiva o material em sua aplicação antes da sua falha total.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível confeccionar as amostras cerâmicas de alumina com gradientes de porosidade pelo uso das técnicas de *freeze casting* e método de sacrifício utilizando o amido.

O sistema elaborado para o processo de *freeze casting* se mostrou eficiente para a produção das amostras, tanto simples quanto as nucleadas. As amostras produzidas por este sistema apresentaram resistência a verde satisfatória para passar pelo restante do processamento.

Na análise da porosidade obtida nas amostras, observou-se que o método de fase de sacrifício utilizando amido foi a que apresentou menor quantidade de poros e uma distribuição mais larga de distribuição de poros. Já as amostras produzidas via *freeze casting* possuíram menor dispersão de valores de tamanho de poro e maior quantidade dos mesmos. Apesar da diferença na distribuição e quantidade de poros, os tamanhos médios de poros se mantiveram bem próximos entre as técnicas, todos de ordem micrométrica.

Quanto à morfologia e microestrutura de poros, observou-se uma grande distinção entre os métodos de *freeze casting* e fase de sacrifício utilizando amido.

As amostras de *freeze casting* apresentaram poros altamente interligados e direcionais, formando canais de poros por toda a amostra. Estes canais sofreram pequenas interrupções nas amostras graduadas e GC na região de interface entre as camadas.

Nas amostras produzidas com amido, formaram-se poros de morfologia esférica, sendo aleatoriamente dispersos pela matriz cerâmica sem interligações entre eles. As regiões de interface nestas amostras foram de difícil distinção, sendo identificadas pela presença de trincas entre regiões de concentrações diferentes de poros.

Quando ensaiadas em compressão, as amostras via *freeze casting* apresentaram valores de resistência mecânica muito inferiores às apresentadas pelas amostras via fase de sacrifício com amido. Esta característica se deve basicamente a grande diferença de porosidade entre elas, sendo que, as produzidas com amido são muito mais densas que as produzidas por *freeze casting*. Outro fator que pode ter

contribuído para este resultado é a morfologia de poro diferenciada entre uma técnica e outra.

O uso de núcleos densos para reforço mecânico nas amostras de *freeze casting* se mostrou prejudicial na resistência mecânica das amostras via *freeze casting* para este caso específico, onde, as amostras SC e GC apresentaram o menor valor médio de resistência a compressão.

Quanto ao modo de fratura, as amostras produzidas por fase de sacrifício utilizando amido, mesmo com a presença de graduação de porosidade entre camadas, a fratura foi catastrófica.

As amostras produzidas por *freeze* simples e simples com núcleo apresentaram fratura em partes, perdendo lascas do material na direção da aplicação de tensão. O comportamento de fratura em partes também foi observado nas amostras graduadas e GC, porém estas delaminaram na direção perpendicular a aplicação de tensão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] STUDART, A. R. et al. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 89, n. 6, p.1771-1789, jun. 2006.
- [2] DEVILLE, S.. Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues. **Advanced Engineering Materials**, [s.l.], v. 10, n. 3, p.155-169, mar. 2008.
- [3] NAEBE, M.; SHIRVANIMOGHADDAM, K.. Functionally graded materials: A review of fabrication and properties. **Applied Materials Today**, [s.l.], v. 5, p.223-245, dez. 2016.
- [4] HONG, C. et al. Functionally graded porous ceramics with dense surface layer produced by freeze-casting. **Ceramics International**, [s.l.], v. 37, n. 8, p.3717-3722, dez. 2011.
- [5] CHANDRADASS, J. et al. Starch consolidation of alumina: Fabrication and mechanical properties. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 29, n. 11, p.2219-2224, ago. 2009.
- [6] YOSHIKAWA, H. et al. Interconnected porous hydroxyapatite ceramics for bone tissue engineering. **Journal Of The Royal Society Interface**, [s.l.], v. 6, n. 3, p.341-348, 23 dez. 2008.
- [7] HU, L. et al. In situ growth of hydroxyapatite on lamellar alumina scaffolds with aligned pore channels. **Ceramics International**, [s.l.], v. 39, n. 6, p.6287-6291, ago. 2013.
- [8] YOON, B. et al. Aligned porous alumina ceramics with high compressive strengths for bone tissue engineering. **Scripta Materialia**, [s.l.], v. 58, n. 7, p.537-540, abr. 2008.
- [9] ARAKI, K et al. Porous Ceramic Bodies with Interconnected Pore Channels by a Novel *Freeze casting* Technique. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 88, n. 5, p.1108-1114, maio 2005.
- [10] LEE, W.E.; RAINFORTH, W.M.. **Ceramic microstructures:property control by processing**. 1. ed. London: Chapman and Hall, 1994.p. 10-33; 255-289.
- [11] SHEVCHENKO, A. V. et al. Functional Graded Materials based on ZrO₂ and Al₂O₃. Production methods. **Powder Metallurgy And Metal Ceramics**, [s.l.], v. 42, n. 3/4, p.145-153, 2003.
- [12] LEE, B.; SARKAR, S.; SONG, H.. Novel Bamboo-Like Fibrous, Micro-Channeled and Functional Gradient Microstructure Control of Ceramics. **Materials Transactions**, [s.l.], v. 49, n. 2, p.339-344, 2008.

- [13] WING, Z. N.; HALLORAN, J. W.. Dry Powder Deposition and Compaction for Functionally Graded Ceramics. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 89, n. 11, p.3406-3412, nov. 2006.
- [14] PADTURE, N P.. Graded Ceramics for improved contact-damage resistance: A review. **International Journal Of Computational Engineering Science**, [s.l.], v. 05, n. 04, p.731-752, dez. 2004.
- [15] AFZAL, M. et al. Functionally graded hydroxyapatite-alumina-zirconia biocomposite: Synergy of toughness and biocompatibility. **Materials Science And Engineering: C**, [s.l.], v. 32, n. 5, p.1164-1173, jul. 2012.
- [16] REED, J.S. Principles of Ceramics Processing. Nova Iorque: Wiley-Interscience, 1995. p. 123-125; 206-207; 277-304
- [17] BARSOUM, M. **Fundamentals of Ceramics**. Londres: McGraw-Hill, 1997.
- [18] COBLE, R. L.; KINGERY, W. D.. Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 39, n. 11, p.377-385, nov. 1956.
- [19] KINGERY, W.D. **Physical Ceramics-Principles for Ceramics Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- [20] KHATTAB, R.M.; WAHSH, M.M.S.; KHALIL, N.M.. Preparation and characterization of porous alumina ceramics through starch consolidation casting technique. **Ceramics International**, [s.l.], v. 38, n. 6, p.4723-4728, ago. 2012.
- [21] RICE, R. W.. Evaluation and extension of physical property-porosity models based on minimum solid area. **Journal Of Materials Science**, [s.l.], v. 31, n. 1, p.102-118, 1996. Springer Nature.
- [22] RICE, R. W.. Evaluating Porosity Parameters for Porosity-Property Relations. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 76, n. 7, p.1801-1808, jul. 1993. Wiley-Blackwell.
- [23] RICE, R. W.. The Porosity Dependence of Physical Properties of Materials: A Summary Review. **Key Engineering Materials**, [s.l.], v. 115, p.1-20, 1996. Trans Tech Publications.
- [24] RICE, R. W.. **Porosity of Ceramics**. 10. ed. New York: Marcel Dekkel, Inc., 1998. 560 p.
- [25] COLOMBO, P.. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. **Philosophical Transactions Of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [s.l.], v. 364, n. 1838, p.109-124, 15 jan. 2006.

- [26] EICHENSEER, C. et al. Biomorphous porous hydroxyapatite-ceramics from rattan (Calamus Rotang). **Journal Of Materials Science: Materials in Medicine**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.131-137, 23 ago. 2009.
- [27] BOCCARDI, E. et al. Characterisation of Bioglass based foams developed via replication of natural marine sponges. **Advances In Applied Ceramics**, [s.l.], v. 114, n. 1, p.56-62, 2 jul. 2015.
- [28] FUERTES, A. B.; NEVSKAIA, D. M.. Control of mesoporous structure of carbons synthesised using a mesostructured silica as template. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 62, n. 3, p.177-190, ago. 2003.
- [29] KLEPEL, O. et al. Template assisted synthesis of porous carbons revisited – Where does the porosity come from? **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 224, p.163-167, abr. 2016.
- [30] DENG, Z. et al. Microstructure and Mechanical Properties of Porous Alumina Ceramics Fabricated by the Decomposition of Aluminum Hydroxide. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 84, n. 11, p.2638-2644, nov. 2001.
- [31] CARLESSO, M. et al. Near-Net-Shaped Porous Ceramics for Potential Sound Absorption Applications at High Temperatures. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 96, n. 3, p.710-718, 12 fev. 2013.
- [32] GREGOROVÁ, E.; PABST, W.. Process control and optimized preparation of porous alumina ceramics by starch consolidation casting. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 31, n. 12, p.2073-2081, out. 2011.
- [33] GREGOROVÁ, E; PABST, W; BOHAČENKO, I. Characterization of different starch types for their application in ceramic processing. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 26, n. 8, p.1301-1309, jan. 2006.
- [34] MINATTI, J.I. et al. Alumina developed by pre-gelling starch consolidation (PSC). **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 29, n. 4, p.661-668, mar. 2009.
- [35] LI, S; WANG, C; ZHOU, J. Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics. **Ceramics International**, [s.l.], v. 39, n. 8, p.8833-8839, dez. 2013.
- [36] TALOU, M.H.; CAMERUCCI, M.A.. Processing of porous mullite ceramics using novel routes by starch consolidation casting. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 35, n. 3, p.1021-1030, mar. 2015.
- [37] NISHIJIMA, H; SUZUKI, Y. Microstructural control of porous Al₂TiO₅ by using various starches as pore-forming agents. **Journal Of The Ceramic Society Of Japan**, [s.l.], v. 122, n. 1427, p.565-569, 2014.

- [38] WEGST, U. G. K. et al. Biomaterials by *freeze casting*. **Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [s. L.], v. 68, n. 1917, p.2099-2121, 28 abr. 2010.
- [39] DEVILLE, S; SAIZ, E; TOMSIA, A. P.. Ice-templated porous alumina structures. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 55, n. 6, p.1965-1974, abr. 2007.
- [40] GAUDILLERE, C; SERRA, J. Freeze-casting: Fabrication of highly porous and hierarchical ceramic supports for energy applications. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, [s.l.], v. 55, n. 2, p.45-54, mar. 2016.
- [41] SHI, G. et al. Porous alumina ceramics produced by physical vapor deposition assisted freeze-casting method. **Materials Letters**, [s.l.], v. 161, p.580-582, dez. 2015.
- [42] DOGAN*, F; SOFIE, S. W.. *Freeze casting* of Aqueous Alumina Slurries with Glycerol. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s. L.], v. 84, n. 7, p.1459-1464, 16 fev. 2001.
- [43] LI, D; LI, M. Preparation of porous alumina ceramic with ultra-high porosity and long straight pores by *freeze casting*. **Journal Of Porous Materials**, [s.l.], v. 19, n. 3, p.345-349, 17 jun. 2011.
- [44] ARAKI, K; HALLORAN, J. W.. Room-Temperature *Freeze casting* for Ceramics with Nonaqueous Sublimable Vehicles in the Naphthalene–Camphor Eutectic System. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s. L.], v. 87, n. 11, p.2014-2019, 6 jul. 2004.
- [45] CHEN, R. et al. Ceramics with Special Porous Structures Fabricated by Freeze-Gelcasting: Using tert-Butyl Alcohol as a Template. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 90, n. 11, p.3478-3484, nov. 2007.
- [46] TANG, Y. et al. Novel freeze-casting fabrication of aligned lamellar porous alumina with a centrosymmetric structure. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 34, n. 15, p.4077-4082, dez. 2014.
- [47] ZHANG, Y et al. Control of pore structures and sizes in freeze cast ceramics. **Advances In Applied Ceramics**, [s.l.], v. 112, n. 7, p.405-411, out. 2013.
- [48] LIU, X et al. Fully interconnected porous Al₂O₃ scaffolds prepared by a fast cooling *freeze casting* method. **Ceramics International**, [s.l.], v. 41, n. 9, p.11922-11926, nov. 2015.
- [49] LEBRETON, K. et al. Effect of additives on porosity of alumina materials obtained by *freeze casting*. **Advances In Applied Ceramics**, [s.l.], v. 114, n. 5, p.296-302, 15 maio 2015.
- [50] KOH, Y et al. 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**, [s.l.], v. 89, n. 12, p.3646-3653, dez. 2006.

[51] PORTER, M. M. et al. Magnetic *freeze casting* inspired by nature. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 556, p.741-750, out. 2012.

[52] WASCHKIES, T; OBERACKER, R; HOFFMANN, M. J.. Control of Lamellae Spacing During *Freeze casting* of Ceramics Using Double-Side Cooling as a Novel Processing Route. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 92, p.79-84, jan. 2009.

[53] PABST, W. et al. Preparation and characterization of porous alumina–zirconia composite ceramics. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 31, n. 14, p.2721-2731, nov. 2011.

[54] MATĚJČEK, J. et al. Alternative methods for determination of composition and porosity in abradable materials. **Materials Characterization**, [s.l.], v. 57, n. 1, p.17-29, jul. 2006.

[55] MORADI, A. et al. Archimedes revisited: computer assisted micro-volumetric modification of the liquid displacement method for porosity measurement of highly porous light materials. **Analytical Methods**, [s.l.], v. 6, n. 12, p.4396-4401, 2014.

[56] BENINCA, C. **Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas**. 2008. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.