

COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES CERÂMICAS CONTENDO GELATINA COMO GELIFICANTE PARA CONFORMAÇÃO POR GEL-CASTING

G. Zaninelli; L. A. Genova
IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Lineu Prestes, 2242, Cid. Universitária, 05508-000 São Paulo - SP
giovanna.zaninelli@aluno.ufabc.edu.br

RESUMO

O processo de conformação de peças cerâmicas por 'gel-casting', vem sendo intensamente estudado, pois possibilita a obtenção de corpos com alta qualidade e de geometrias complexas de um modo simples e de baixo custo. Neste trabalho utilizou-se a gelatina como agente gelificante, um bio-polímero atóxico que confere excelente resistência mecânica à peça verde, permitindo que a mesma possa ser usinada. Suspensões contendo diferentes teores de umidade (36 a 40 % em peso) e de gelatina (2 a 4 %) foram caracterizadas reologicamente variando-se a temperatura da suspensão, de forma a se definir as condições mais adequadas à conformação das peças. A etapa de secagem dos corpos conformados, a mais crítica do processo, foi explorada por diferentes formas, sendo que a técnica de freeze-drying foi a que se mostrou, até o momento, a mais adequada, permitindo a obtenção de corpos isentos de deformação ou de defeitos.

Palavras-chave: gel-casting, gelatina, alumina, freeze-drying

INTRODUÇÃO

As técnicas de conformação de peças cerâmicas a partir de suspensões vêm sendo intensamente estudadas nos últimos anos, pois possibilitam a obtenção de corpos com empacotamento de partículas mais homogêneo, menor população de defeitos, e assim com maior confiabilidade de desempenho^[1-4]. Dentre estas técnicas, também chamadas de conformação coloidal, temos a colagem de barbotina, injeção, colagem de fita, a colagem por

coagulação direta, e gel-casting. A técnica de conformação por gel-casting apresenta diversas vantagens em comparação às demais pela versatilidade das formas complexas possíveis, pela simplicidade, pelo baixo custo de produção e ainda, por conferir resistência mecânica adequada para que as peças conformadas possam ser submetidas a distintas etapas de usinagem a verde^[5-7]. Foi inicialmente desenvolvida por Omatele e Janney^[8,9] e consiste basicamente em se verter em um molde não poroso, uma suspensão cerâmica estabilizada, contendo monômeros; após o preenchimento a cavidade do molde, inicia-se o processo de polimerização, com a formação de uma estrutura tridimensional rígida. Após a completa polimerização a peça é desmoldada, passando por etapa de secagem, possíveis etapas de usinagem, eliminação de ligantes e sinterização. Diferentes agentes gelificantes e mecanismos de gelificação vêm sendo desenvolvidos e testados. Alguns processos envolvem a formação de ligações cruzadas com iniciadores e catalisadores, ou por meio da complexação de íons metálicos, gelificação termo-reversível ou termo-sensível. Quanto aos gelificantes, estes vão desde os que exigem condições especiais para sua aplicação, como os inflamáveis, oxidantes, tóxicos, corrosivos, etc., até aqueles que são atóxicos, naturais e ambientalmente aceitáveis. Há, logicamente, uma forte tendência ao desenvolvimento de gelificantes atóxicos e não agressivos ao meio-ambiente, e dentre estes, destacam-se os bio-polímeros como a quitosana^[10], os alginatos^[11], a albumina^[12], a agarose^[13] e a gelatina^[14, 15].

O principal problema encontrado no processamento por gel-casting é o surgimento de defeitos na peça final, que pode ser a deformação ou o surgimento de trincas. Estes defeitos ocorrem como consequência de tensões internas originadas durante a gelificação e/ou a secagem, que se dá em condições não uniformes ao longo da peça, provocando retrações também não uniformes. Por exemplo, a distribuição heterogênea dos monômeros ou iniciadores, ou ainda o gradiente de temperatura para a gelificação termo-sensível, fazem com que partes da peça se solidifiquem enquanto outras ainda estejam líquidas. O mesmo pode ocorrer durante a secagem da peça gelificada, já que se dá a taxas diferentes na superfície e no interior da peça. Diversos estudos vêm sendo realizados com o objetivo de eliminar ou reduzir a níveis aceitáveis a magnitude destas tensões.

Neste trabalho foi explorada a utilização da gelatina como agente gelificante, variando-se condições de processamento, e avaliando-se as características reológicas das suspensões produzidas a partir destas variações. Assim foi possível determinar as condições mais adequadas para a conformação de peças cerâmicas de geometria complexa por este método. As peças foram secas em diferentes condições, sendo que a secagem por freeze-drying se mostrou bastante adequada para evitar a formação de defeitos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparadas suspensões de alumina (A-1000 Alcoa) contendo diferentes teores de umidade (36, 38 e 40 % em peso), moendo-se as misturas em moinho tipo atritor, por 3 horas, com rotação de 400 rpm. Estas suspensões foram estabilizadas e defloculadas (Disperlam L - Lambra) com o ajuste do pH em 10. Porções destas suspensões foram aquecidas e mantidas a 60 °C, acrescentando-se gelatina (2, 3 ou 4% em peso, com relação à alumina), sob agitação, até a sua completa dissolução. Para a eliminação de bolhas foi acrescentado octanol, que atua como anti-espumante, além da agitação da suspensão sob vácuo.

As suspensões foram caracterizadas reologicamente em diferentes condições de ensaio, com reômetro Brookfields DV-III, com acessório para pequenas amostras, de modo a se avaliar o efeito das variáveis de processo no comportamento reológico das mesmas. Dessa forma determinaram-se as condições mais adequadas para a conformação das peças. Avaliou-se assim, o efeito da temperatura, da umidade e do teor de gelatina na viscosidade das suspensões.

Corpos de diferentes geometrias foram produzidos, vertendo-se suspensões em moldes poliméricos, e levando-se os mesmos para resfriarem a 5 °C em geladeira, com a conseqüente gelificação. Após isso as amostras desmoldadas passaram pela etapa de secagem ao ar, ou em ambiente com umidade relativa controlada, ou ainda por freeze-drying. Após a secagem as amostras foram submetidas a tratamento térmico para eliminação dos

orgânicos e posterior sinterização, tendo a superfície fraturada observada em microscópio eletrônico de varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como a etapa de secagem é crítica para o sucesso do processamento por gel-casting, tem-se como objetivo a conformação de peças por meio de suspensões estáveis que contenham a menor quantidade possível de líquido, aliado a um teor máximo de gelatina que permita a consolidação da peça com uma resistência adequada ao seu manuseio para as etapas seguintes de secagem. Nesse sentido o limitador do processo é a viscosidade desenvolvida pela suspensão, que deve ser suficientemente baixa para permitir o adequado preenchimento do molde, sem a introdução de defeitos. Por isso foram realizados ensaios de caracterização reológica para suspensões contendo diferentes teores de umidade e de gelatina adicionada.

Na figura 1 são apresentadas curvas de viscosidade versus rotação para suspensões de alumina estabilizadas, contendo diferentes teores de umidade (36 e 40 % de H₂O), de gelatina (2, 3 e 4 %) e sob diferentes temperaturas (60, 40 e 25 °C). Estes dados foram obtidos a partir das suspensões a 60 °C, que foram resfriadas até 40 °C, mantidas nesta temperatura até estabilização e homogeneização da temperatura, feitas as medidas de reologia, e então resfriadas até 25 °C, repetindo-se o procedimento. Para a suspensão contendo 40% de umidade foi possível adicionar até 4% em peso de gelatina, ao passo que para as demais suspensões esta quantidade de gelatina elevou em muito a viscosidade, impossibilitando inclusive a sua medida com o reômetro utilizado. Todas as suspensões apresentam comportamento pseudoplástico, que é amenizado com o aumento da fração líquida. A figura permite também avaliar o efeito do teor de gelatina e da temperatura na viscosidade. Tem-se, como era esperado, um aumento da viscosidade com o teor de gelatina adicionado (o que pode ser constatado em mais detalhes na figura 2), e também com a redução da temperatura, já que o resfriamento da suspensão promove a gelificação da suspensão.

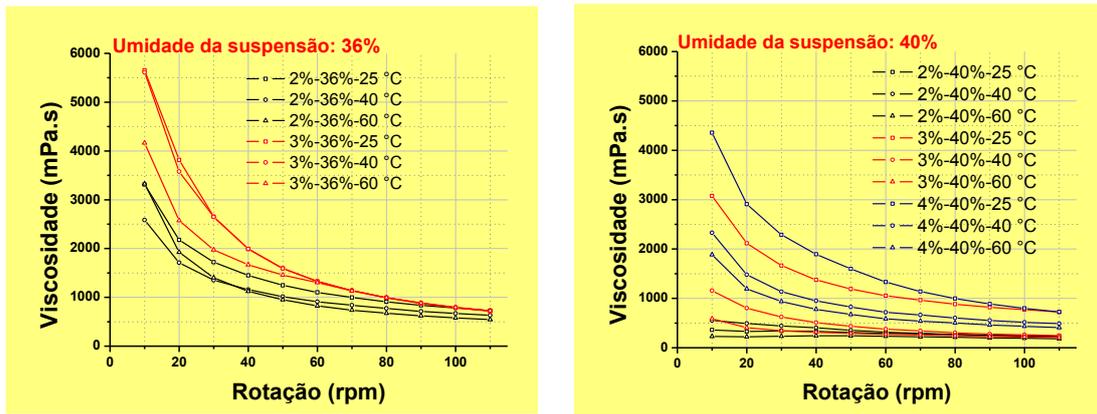


Figura 1 – Efeito da umidade na viscosidade das suspensões de alumina contendo diferentes teores de gelatina (2, 3 e 4 %), e em diferentes temperaturas.

A figura 2 permite avaliar as curvas de viscosidade das suspensões com diferentes teores de gelatina adicionados. Observa-se de um modo geral que há um expressivo aumento da viscosidade com o aumento do teor de gelatina. Como já dito, somente com a suspensão contendo 40% de umidade foi possível adicionar 4% de gelatina, mantendo a viscosidade suficientemente baixa. Há uma certa incongruência quanto às curvas das suspensões contendo 38% de umidade (2 e 3% de gelatina), já que não se observou aumento da viscosidade com o aumento do teor de gelatina. Este comportamento pode ser explicado por algum problema com a estabilização das suspensões, que deverão ser reanalisadas.

Na figura 3 é apresentada a variação da viscosidade de suspensões contendo 3% de gelatina e diferentes teores de umidade, mantidas em repouso à temperatura de 25 °C, por até 2 horas. O aumento da viscosidade da suspensão, após uma hora de repouso indica o início da gelificação. Aumentando-se o tempo de repouso para duas horas não se observou aumento da viscosidade, indicando que neste intervalo não ocorreu aumento no grau de gelificação. Observa-se ainda que com o aumento das taxas de cisalhamento, essa diferença de viscosidade é eliminada, indicando que a tensão de cisalhamento imposta é suficiente para a quebra das ligações que promovem esta gelificação.

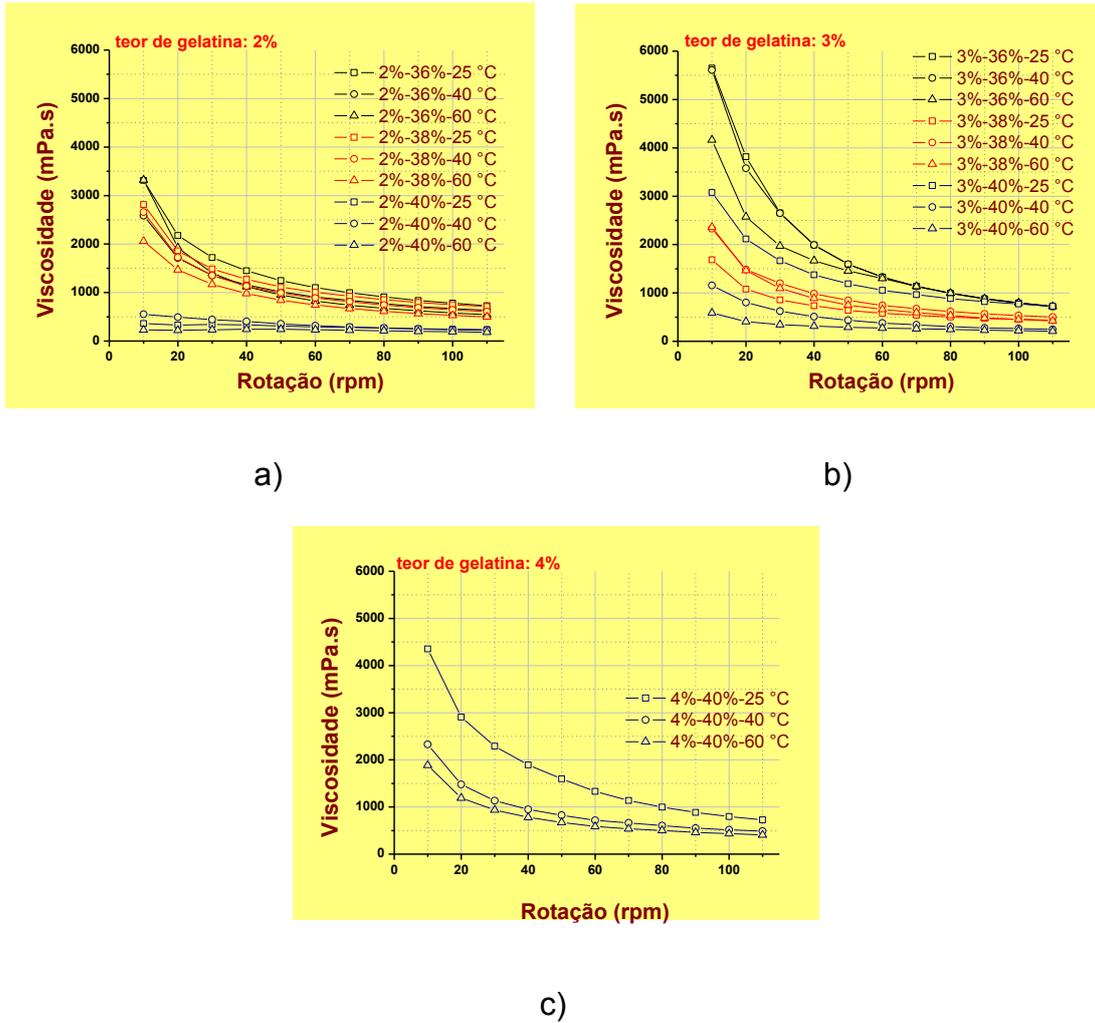


Figura 2 – Efeito do teor de gelatina no comportamento reológico de suspensões de alumina, com diferentes frações de líquido (36, 38 e 40 % de H₂O), e em diferentes temperaturas.

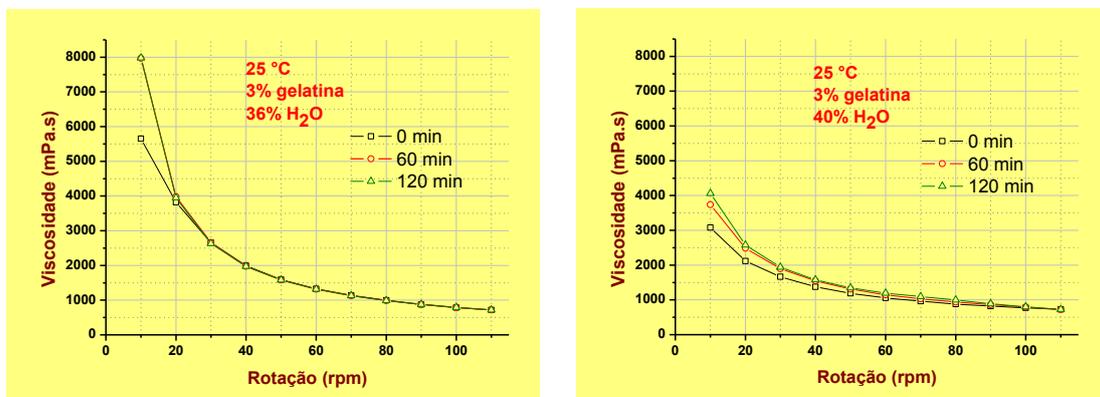


Figura 3 – Efeito do repouso a 25°C na viscosidade das suspensões.

As suspensões foram resfriadas continuamente, a partir de 60 °C até 5°C, de forma controlada, medindo-se a viscosidade das mesmas com a utilização de rotação do spindle de 40 rpm. Dessa forma pode-se detectar a o início da gelificação. Na figura 4 são mostradas algumas das curvas obtidas, podendo-se observar que a gelificação tem início para todas as condições estudadas, com o resfriamento abaixo de 30 °C, atingindo-se a máxima viscosidade ao atingir 21 °C. Observa-se que as suspensões atingiram o mesmo valor máximo de viscosidade (em torno de 1970 mPa.s) independente da umidade ou teor de gelatina, mantendo esta viscosidade constante até atingir a temperatura de 5 °C. Comparando-se com as curvas de viscosidade versus rotação, apresentadas anteriormente, novamente há uma diferença entre estes valores com relação ao encontrado para a suspensão de alumina com 38% de umidade e 3% de gelatina. Para as demais suspensões, a viscosidade, a 25 °C, e sob rotação de 40 rpm, encontra-se em torno de 2000 mPa.s; para esta suspensão a viscosidade no resfriamento contínuo se encontra também em torno de 2000 mPa.s, enquanto nas curvas anteriores (resfriamento escalonado) este valor é próximo a 800 mPa.s.

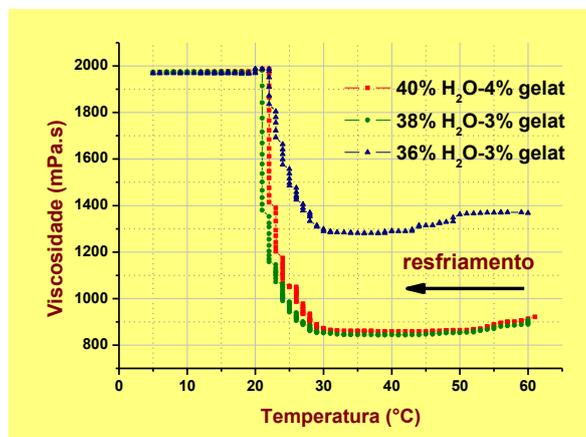


Figura 4 – Efeito da temperatura na viscosidade das suspensões durante o resfriamento a partir de 60 °C.

Na figura 5 são apresentados alguns exemplos de peças obtidas por gel-casting com suspensões caracterizadas neste estudo. Ainda não se concluiu um estudo sistemático que permita relacionar as características da suspensão com a qualidade da peça obtida, já que o foco deste trabalho foi o de caracterizar reologicamente as suspensões. No entanto foi possível constatar a

possibilidade de se confeccionar peças de diferentes geometrias utilizando essa técnica com a gelatina como o agente gelificante. O que se busca neste caso é a possibilidade de trabalhar com suspensões contendo baixa umidade e alto teor de gelatina, pois assim evitam-se os principais problemas na secagem: a peça se deforma pelo efeito da gravidade, pois a resistência mecânica proporcionada pela gelificação é insuficiente para sustentar o corpo; a peça se deforma na secagem, com a eliminação da fase líquida, sendo ainda que esta deformação pode ocorrer pelo excesso de líquido a ser retirado, provocando excesso de retração, ou ainda pela saída não uniforme da água, provocando retração também não uniforme, e assim tensões que podem levar à deformação ou à formação de trincas. Desta forma a caracterização reológica é fundamental, pois o que se busca, redução de líquido e aumento da gelatina na suspensão, são fatores que elevam expressivamente sua reologia, ao ponto de inviabilizar o preenchimento do molde de forma uniforme.

Na figura 6 é mostrada a micrografia, obtida por microscopia eletrônica de varredura, da superfície de um corpo obtido por gel-casting e sinterizado a 1600 °C por 60 minutos. O intuito desta micrografia é mostrar que não se observou a formação de defeitos excessivos nas peças observadas, numa indicação da viabilidade da técnica empregada. Evidentemente ensaios de resistência mecânica deverão ser realizados para uma avaliação mais detalhada do processo, mas os experimentos feitos até o momento indicam que os estudos quanto ao tema merecem ser aprofundados.

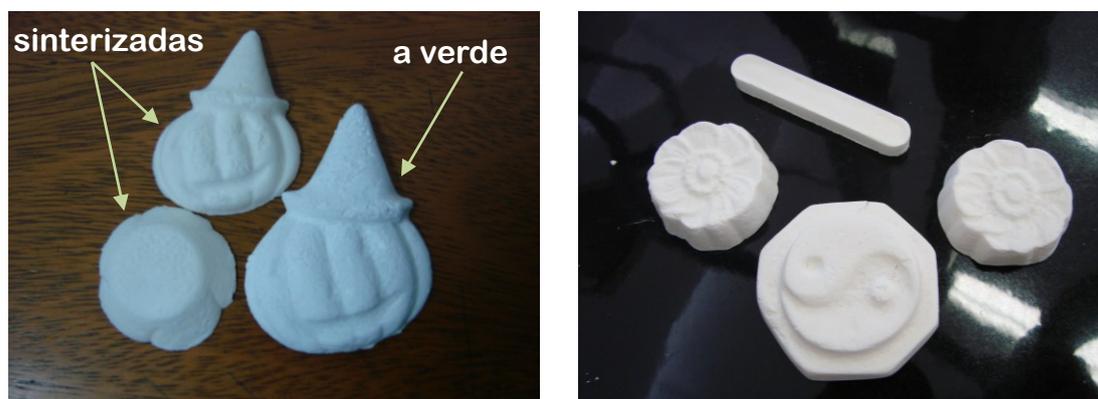


Figura 5 – Exemplos de corpos de alumina obtidos neste trabalho pela técnica de conformação por gel-casting.

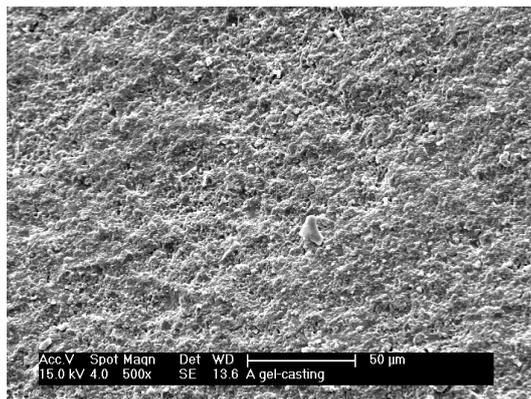


Figura 6 – Superfície fraturada de um corpo de alumina, sinterizado, conformado por gel-casting, observado por microscopia eletrônica de varredura.

CONCLUSÃO

- A gelatina se mostrou um eficiente agente de gelificação para o processo de conformação por gel-casting;
- O processo de gel-casting proporcionou a confecção de peças cerâmicas de geometria complexas e isentas de defeitos;
- Durante o resfriamento todas as suspensões experimentam um expressivo aumento da viscosidade entre 25 e 20°C, indicando o início da gelificação;
- A etapa de secagem é crítica para o sucesso do processo; a secagem por freeze-drying se mostrou bastante adequada, mas a secagem em ambiente com umidade controlada indica ser uma interessante opção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sigmund, W. M.; Bell, N. S.; Bergstrom, L.; 'Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2000, 1557–74
2. Li, W.; Zhang, H.X.; Jin, Y.P.; Rapid coagulation of silicon carbide slurry via direct coagulation casting. *Ceram Int*, 30, 2004, 411–6.
3. Prabhakaran, K.; Melkeri, A.; Gokhale, N.M.; Direct coagulation casting of YSZ powder suspensions using MgO as coagulating agent. *Ceram Int*, 35, 2009, 1487–92.

4. Senthil Kumar, R.; Rajeswari, K.; Praveen, B.; Hareesh, U. S.; Johnson, R.; Processing of Aluminium Oxynitride Through Aqueous Colloidal Forming Techniques. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93,2010, 429–35
5. Yang, J.; Yu, j.; Huang, y.; Recent developments in gelcasting of ceramics. *J. Eur. Ceram Soc*, Article in Press, Available online 22 January 2011
6. Cai, K.; Huang, Y.; Yang, J.L.; A Synergistic Low Toxicity Gel Casting System by Using HEMA and PVP. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 2005, 3332–7
7. Janney, M.A.; Omatete, O.O.; Walls, C.A.; Nunn, S.D.; Ogle, R.J.; Westmoreland, G.; Development of Low-Toxicity Gelcasting Systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 1998, 581–91
8. Young, C.; Omatete, O.O; Janney, M.A.; Menchhofer, P.A.; Gelcasting of Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1991, 612–18
9. Omatete, O.O; Janney, M.A.; Strelow, R.A.; Gelcasting—a new ceramic forming process. *Am Ceram Soc Bull*; 70, 1991, 1641–9.
10. Johnson, S.B.; Dunstan, D.E.; Franks, G. V.; Rheology of Crosslinked Chitosan/Alumina Suspensions Used for a New Gel Casting Process. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 2002, 1699–705
11. Santacruz, I.; Gutiérrez, C.A.; Nieto, M.I.; Fast consolidation in aqueous tape casting through alginate gelation. *Adv Eng Mater*; 3, 2001, 906–9
12. Dhara, S.; Bhargava, P.; Egg white as environmentally friendly low-cost binder for gelcasting of ceramics. *J Am Ceram Soc*, 84, 2001, 3048–50
13. Adolfsson E.; Gelcasting of zirconia using agarose. *J Am Ceram Soc* 89, 2006, 1897–902
14. Chen, Y.L.; Xie, Z.P.; Yang, J.L.; Huang, Y.; Alumina Casting Based on Gelation of Gelatine. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 1999, 271–5
15. Lombardi, M.; Naglieri, V.; Tulliani, J.M.; Montanaro, L.; Gelcasting of Dense and Porous Ceramics by Using a Natural Gelatine. *J. Porous Mater.*, 16, 2009, 393–400

Rheological behavior of gelcasting ceramic suspensions with gelatin as gelificant agent

ABSTRACT

Gel-casting ceramic processing has been intensively studied, since it allows to obtain high quality and complex-shaped ceramic parts in a simple, short time and low cost method. In this work has used gelatin as a gelling agent, a non-toxic bio-polymer that provides excellent mechanical strength to the green piece, allowing it to be machined. Aqueous suspensions containing different amounts of H₂O (36 to 40% by weight), dispersant and gelatin (2-4%) were characterized rheologically by varying the temperature of the suspension in order to define the most appropriate conditions for forming the parts. The drying step, the most critical of the process, was explored in different ways, and the freeze-drying technique was proved, so far, the most appropriate to obtain bodies free of deformation or other defects.

Key-words: gel-casting, gelatin, alumina, freeze-drying