

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO
TECNOLÓGICO**

COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*

MATIAS SCHERER LUNKES

**AVALIAÇÃO DA DEXTRINA COMO LIGANTE DAS PARTÍCULAS DE ALUMINA
PARA IMPRESSÃO 3D**

ORIENTADOR: Dr. JADNA CATAFESTA

CO-ORIENTADOR: Dr. Ing. ROBINSON CARLOS DUDLEY CRUZ

CAXIAS DO SUL

Maio de 2015

MATIAS SCHERER LUNKES

**AVALIAÇÃO DA DEXTRINA COMO LIGANTE DAS PARTÍCULAS DE ALUMINA
PARA IMPRESSÃO 3D**

Dissertação realizada sob orientação da Profa. Dra. Jadna Catafesta e co-orientação do Prof. Dr.-Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Jadna Catafesta

Co-Orientador: Prof. Dr.-Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

L963a Lunkes, Matias Scherer, 1990-
Avaliação da dextrina como ligante das partículas de alumina para
impressão 3D / Matias Scherer Lunkes. – 2015.
72 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2015.
Orientadora: Profa. Dra. Jadna Catafesta ; coorientador: Prof. Dr. Ing.
Robinson Dudley Cruz.

1. Óxido de alumínio. 2. Dextrina. 3. Adsorção. 4. Impressão. I. Título.

CDU 2. ed.: 666.762.11

Índice para o catálogo sistemático:

1. Óxido de alumínio	666.762.11
2. Dextrina	664.161.7
3. Adsorção	544.723
4. Impressão	666.3.058

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Ana Guimarães Pereira – CRB 10/1460

"Avaliação da dextrina como ligante das partículas de alumina para impressão 3D"

Matias Sherer Lunkes

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Caracterização e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 11 de junho de 2015.

Banca Examinadora:



Profa. Dra. Jadna Catafesta (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Sílvio Buchner
Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre



Prof. Dr. Otávio Bianchi
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Sidnei Moura e Silva
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Antônio e Julita pelo amor incondicional e apoio durante toda a minha trajetória.

Ao meu irmão Mateus pelo incentivo e apoio durante todos os momentos.

Agradeço a professora Jadna Catafesta, pela orientação e a amizade que me ajudaram a conclusão desta etapa.

Agradeço ao Instituto de Materiais Cerâmicos da Universidade de Caxias do Sul, pela disponibilização de equipamentos e materiais que auxiliaram a elaboração deste trabalho.

Agradeço aos meus colegas e amigos Pedro, Fernanda, Márjore, Jaíne pelas risadas e companheirismo.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela bolsa concedida.

RESUMO

Os desenvolvimentos de tecnologias proporcionaram o surgimento de novas formas para o processamento de materiais, tais como as técnicas de manufatura aditiva. Para utilização dos diferentes materiais nesse tipo de processamento, se faz necessário o estudo e o aprimoramento dos materiais e da tecnologia a ser empregada. A tecnologia de manufatura aditiva para materiais poliméricos está bastante difundida, porém ainda existe uma lacuna no desenvolvimento desta técnica para materiais cerâmicos. No caso de materiais cerâmicos, é necessário a modificação superficial das partículas para o emprego na técnica de impressão indireta tridimensional (3DP), que é uma das tecnologias de manufatura aditiva. Este trabalho tem como objetivo a preparação e caracterização do pó de alumina utilizando dextrina como ligante para a técnica de impressão indireta tridimensional. Foi avaliado a estabilidade das suspensões de alumina e dextrina e a adsorção da dextrina na superfície da alumina utilizando a técnica de espectroscopia de ultravioleta visível. Foi determinada a densidade aparente dos corpos a verde e sinterizados, utilizando o método de densidade por imersão em mercúrio e densidade de Arquimedes. Foi utilizada a análise de microscopia eletrônica de varredura para a avaliação da morfologia dos corpos pré-sinterizados e sinterizados. Através dos resultados de estabilidade das suspensões o pH mais adequado para a preparação das suspensões é o pH 6, a partir disso optou-se por realizar a preparação das suspensões nesse pH. Com a determinação da quantidade adsorvida de dextrina na superfície da alumina verificou-se a formação de uma monocamada de dextrina até a concentração inicial de 1,5% de dextrina adicionada, e em concentrações maiores houve a formação de multicamadas adsorvidas. Com a determinação das densidades aparentes, verificou-se que os lotes contendo 30 e 40 % de sólidos e concentrações de 1 e 2,5 % de dextrina apresentaram uma melhor densidade final. Na microscopia eletrônica de varredura observa-se a presença de poros e bolhas que influenciam a densidade final das amostras. A utilização de dextrina como ligante das partículas de aluminas tem um potencial para ser explorado para a impressão 3D. Realizar um controle inicial da dextrina adicionada, leva a uma otimização da densidade final das amostras.

Palavras-chave: alumina, dextrina, impressão indireta tridimensional.

ABSTRACT

The development of technologies have provided the emergence of new forms for the processing of materials such as additive manufacturing techniques. For use of different materials in this type of processing, it is necessary to study and improvement of materials and technology to be employed. Additive manufacturing technology for polymeric materials is widespread, but there is still a gap in the development of this technique for ceramic materials. In the case of ceramic materials, surface modification of the particles for use in the indirect three-dimensional printing technique (3DP) is required, which is one of additive manufacturing technologies. This paper aims to the preparation and characterization of alumina powder using dextrin as a binder for three-dimensional indirect printing technique. The stability of alumina suspensions was evaluated and dextrin and the dextrin adsorption on alumina surface using the technique of UV-visible spectroscopy. The research assessed apparent density of the green bodies and sintered density by using the immersion method of mercury and Archimedean density. Analysis was used for scanning electron microscopy to evaluate the morphology of the pre-sintered and sintered bodies. Through the suspensions stability results the most suitable pH for the preparation of the suspensions is the pH 6, as it was decided to perform the slurry preparation in pH. With a determination the amount of dextrin adsorbed on the surface of the alumina there was the formation of a monolayer of dextrin to the initial concentration of 1.5% added dextrin, and at higher concentrations was adsorbed multilayer formation. With a determination the apparent densities, it was found that the batch containing 30 to 40% solids and 1% concentrations for dextrin and 2.5 had a better final density. In scanning electron microscopy, we observed the presence of pores and bubbles into the final density of the samples. The use of dextrin as a binder of particulate aluminum has a potential to be explored for 3D printing. Perform an initial control of the added dextrin, optimization leads to a final density of samples.

Key – words: alumina, dextrin, indirect three-dimensional printing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo esquemático do processo de impressão [9].	18
Figura 2 - Representação esquemática do processo de estereolitografia [13].	20
Figura 3 – Representação do processo de modelagem por fusão e deposição [20].	21
Figura 4 – Representação esquemática do processo de sinterização seletiva a laser [22].	22
Figura 5 – Representação esquemática das partes de uma impressora 3DP [8].	23
Figura 6 – Esquema simplificado do processo Bayer [41].	26
Figura 7 – Rotas para a obtenção de diferentes tipos de aluminas [43].	27
Figura 8 – Representação dos defeitos superficiais das partículas [47].	27
Figura 9 – Representação dos mecanismos de estabilização das suspensões.	29
Figura 10 - Solubilidade da gibsita (hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$) em água a 25 °C [54].	30
Figura 11 – Estrutura molecular da dextrina.	33
Figura 12 - Esquema de preparação de amostras para o teste de sedimentação.	37
Figura 13 – Demonstração das etapas para a preparação das amostras para análise de espectroscopia de ultravioleta visível.	39
Figura 14 – Esquema de como é obtido a medida da massa da amostra mais a massa do empuxo [67].	40
Figura 15 – Suporte para a medição de densidade por imersão em mercúrio.	40
Figura 16 – Método utilizado para a preparação das amostras para a realização das medidas de densidade por imersão em mercúrio.	41
Figura 17 – Altura da interface do sedimento para concentrações de 0,0 (gráfico A) e 1,0% (gráfico B) de dextrina em diferentes pH's.	46
Figura 18 - Altura da interface do sedimento para concentrações de 2,5 (gráfico C) e 5,0% (gráfico D) de dextrina em diferentes pH's.	47
Figura 19 – Ensaio de sedimentação no quinto dia.	49
Figura 20 - Análise termogravimétrica da dextrina pura após a centrifugação.	50
Figura 21 - Análise termogravimétrica do pó de alumina com 5% inicial de dextrina após a centrifugação.	51
Figura 22 – Determinação do comprimento de onda característico para a solução de 3000mg/L de dextrina.	52

Figura 23 – Curva de calibração do espectrômetro de ultravioleta visível.	53
Figura 24 – Adsorção da dextrina na alumina com até 5% de dextrina inicialmente adicionada.....	53
Figura 25 – Adsorção da dextrina na alumina representação da primeira monocamada adsorvida.....	55
Figura 26 – Densidade por imersão de mercúrio das amostras a verde.	56
Figura 27 – Densidade por imersão em mercúrio das amostras pré-sinterizadas.....	58
Figura 28 – Densidade de Arquimedes das amostras sinterizadas.....	59
Figura 29 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras com 30 % de sólidos pré-sinterizadas com uma ampliação de 500x. As imagens A, B, C e D representam os percentuais iniciais de 0, 1, 2,5 e 5% dextrina, respectivamente.	62
Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras com 30 % de sólidos pré-sinterizadas com uma ampliação de 5k. As imagens A, B, C e D representam os percentuais iniciais de 0, 1, 2,5 e 5% dextrina.	62
Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras com 30 % de sólidos sinterizadas com uma ampliação de 5k. As imagens A, B, C e D representam os percentuais iniciais de 0, 1, 2,5 e 5% dextrina, respectivamente.....	63
Figura 32 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras com 40 % de sólidos pré-sinterizadas com uma ampliação de 500x. As imagens A, B, C e D representam os percentuais iniciais de 0, 1, 2,5 e 5% dextrina, respectivamente.	64
Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras com 40 % de sólidos pré-sinterizadas com uma ampliação de 5k. As imagens A, B, C e D representam os percentuais iniciais de 0, 1, 2,5 e 5% dextrina, respectivamente.	64
Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras com 40 % de sólidos pré-sinterizadas com uma ampliação de 5k. As imagens A, B, C e D representam os percentuais iniciais de 0, 1, 2,5 e 5% dextrina, respectivamente.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades da α -alumina em diferentes temperatura [42].....	26
Tabela 2 – Principais condições de processamento para a obtenção das dextrinas [35].	33
Tabela 3 – Descrição da rampa de aquecimento utilizada para extração da dextrina e a pré-sinterização das amostras.	42
Tabela 4 – Descrição da rampa de aquecimento utilizada para a sinterização das amostras.	42
Tabela 5 – Descrição da rampa de aquecimento utilizada para a revelação do contorno de grão nas amostras sinterizadas [48].....	44
Tabela 6 – Valor médio do percentual de densificação das amostras em relação a densidade teórica da alumina.	60
Tabela 7 – Medidas de densidade pelo método de Arquimedes obtidas de amostras injetadas a baixa pressão, adaptado de Ourique (2012) [75].....	60
Tabela 8 – Densidades das amostras de 30 e 40% de sólidos.....	61

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação e exemplos de ligantes dependendo da sua natureza química [6].....	32
---	----

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação (1).....	41
Equação (3).....	43

SUMÁRIO

RESUMO	VI
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE QUADROS	XI
LISTA DE EQUAÇÕES	XII
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVO GERAL	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 MANUFATURA ADITIVA	18
2.2 TÉCNICAS DE MANUFATURA ADITIVA	19
2.2.1 Estereolitografia (SLA).....	20
2.2.2 Modelagem por Fusão e Deposição (FDM).....	21
2.2.3 Sinterização Seletiva a Laser (SLS)	21
2.2.4 Impressão Indireta Tridimensional (3DP)	22
2.3 MATERIAIS CERÂMICOS	25
2.4 LIGANTES	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 MATERIAIS.....	36
3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	36
3.3 MÉTODOS.....	37
3.3.1 Ensaio de sedimentação	37
3.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	38
3.3.3 Espectroscopia de ultravioleta visível	38
3.3.3.1 Curva de calibração.....	38
3.3.3.2 Preparação das amostras para a espectroscopia de ultravioleta visível	38
3.3.4 Densidade por imersão em mercúrio.....	40
3.3.5 Densidade de Arquimedes.....	43
3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 ENSAIO DE SEDIMENTAÇÃO.....	45

4.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	49
4.3	ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA/VISÍVEL	52
4.4	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE POR IMERSÃO EM MERCÚRIO E DENSIDADE DE ARQUIMEDES.....	55
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	61
5	CONCLUSÕES.....	66
	REFERÊNCIAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

O processamento e conformação de pós cerâmicos são os mais diversos, tais como prensagem, colagem, extrusão, injeção, entre outras. O aprimoramento de novas tecnologias para a produção de artefatos cerâmicos tem sido estudado, para que possa haver a otimização dessas novas tecnologias, melhorando assim a qualidade das peças finais.

Com o desenvolvimento das tecnologias de conformação e processamentos de materiais, ocorreu o surgimento de uma nova maneira de realizar o processamento de materiais, tal como as tecnologias de manufatura aditiva. As tecnologias de manufatura aditiva são o conjunto de tecnologias que emprega a adição de um determinado material para a elaboração de um protótipo ou peça funcional.

Essas tecnologias de manufatura aditiva surgiram inicialmente para materiais poliméricos devido as características e a facilidade de confecção de protótipos/peças utilizando esta forma de confecção. Com o aprimoramento desse tipo de tecnologia, novas formas e materiais começaram a ser empregados utilizando o conceito de produção através da manufatura aditiva.

A possibilidade de criação de protótipos/peças que não poderiam ser produzidos, aliados a diminuição do tempo para a criação de um projeto para a fabricação destes protótipos/peças, pois não se faz necessário a confecção de moldes, ferramentas para a sua criação. Sendo assim, se ganha tempo e agilidade na elaboração de testes com um determinado produto, levando a um rápido *feedback* dos protótipos/peças que são produzidos.

Para que se possa realizar a criação de produtos utilizando à tecnologias de manufatura aditiva, se faz necessário o estudo e adequação dos materiais e das tecnologias de manufatura aditiva para a sua utilização.

Embora a tecnologia de manufatura aditiva para materiais poliméricos tenha se difundindo bastante nos últimos anos, ainda existe uma grande lacuna no desenvolvimento desta técnica para materiais cerâmicos. No caso de materiais cerâmicos, é necessário a modificação superficial das partículas para o emprego na técnica de impressão indireta tridimensional (3DP), que é uma das tecnologias de manufatura aditiva [1]. O Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da Universidade de

Caxias do sul possui uma impressora indireta 3D que processa partículas a base de gesso.

Na impressão indireta 3D, quando o binder é aspergido sobre as partículas de gesso ocorrem reações químicas que causam o enrijecimento dando a resistência a verde necessária para o pós processamento. Estes modelos a base de gesso não possuem uma empregabilidade, são protótipos. Com isso, para a impressão de materiais cerâmicos avançados a modificação superficial da matéria-prima utilizada para o suprimento da impressora é necessário para que possa haver a criação de peças de engenharia que possuam funcionalidades.

Sendo assim, neste trabalho preparamos e caracterizamos um pó cerâmico avançado (óxido de alumínio) com adição de um ligante (dextrina), para posterior utilização na produção de peças através da impressão indireta 3D. Para a utilização da alumina nesta tecnologia é necessário a adição de um outro material agindo como ligante de partículas, para que se possa obter um corpo à verde com as propriedades necessárias para o seu manuseio. Os corpos a verde terão propriedades mecânicas comparáveis a que se obtém através de outras formas de processamento de materiais cerâmicos.

Assim, o estudo entre interação da alumina com a dextrina (material que é adicionado para que possa haver interação com o binder da impressora) é de suma importância na preparação do pó cerâmico para a técnica de impressão indireta 3D.

1.1 OBJETIVO GERAL

Preparação e caracterização do pó de alumina utilizando dextrina como ligante para a técnica de impressão indireta tridimensional.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO

- Avaliar a estabilidade de suspensões de alumina adicionando diferentes percentuais de dextrina em diferentes pH's;
- Determinar a concentração de dextrina adsorvida na superfície da alumina.
- Preparar corpos a verde e sinterizados;

- Avaliar a influência da dextrina na densidade dos corpos a verde e sinterizados.
- Avaliar a morfologia dos corpos pré-sinterizados e sinterizados;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MANUFATURA ADITIVA

O desenvolvimento de novas maneiras de se processar os materiais vem de encontro com o melhoramento das tecnologias de fabricação. A tecnologia de fabricação consiste no desenvolvimento de um ciclo para a obtenção de um determinado produto [2-4]. Com os avanços tecnológicos, tais como a evolução dos sistemas automatizados, a evolução da informática e o microprocessamento dos computadores, possibilitou melhorar e aprimorar as metodologias que eram aplicadas para a confecção dos produtos. Esses avanços tecnológicos trouxeram novas maneiras de processar os materiais [5, 6].

No final da década de 90, devido aos avanços nas áreas de computação e automação, uma nova tecnologia começou a ter destaque na produção de produtos, conhecida como prototipagem rápida (do inglês, *Three dimensional printing, 3DP*) [4, 7]. Atualmente este processo, 3DP, é classificado como um dos tipos de processo de confecção conhecido como Manufatura Aditiva. Todas os processos que compõem a manufatura aditiva possuem uma similaridade, eles realizam a confecção das peças através da criação camada por camada [7]. Através de softwares de CAD é possível realizar a criação de modelos virtuais de peças em três dimensões, com este modelo virtual temos a possibilidade de dividir em diversas fatias (em duas dimensões) o objeto em questão. Através destas diversas fatias é possível criar um bloco com diferentes camadas, com diferentes detalhes do objeto tridimensional, possibilitando assim a criação de um objeto, conforme visualizado na Figura 1 [2-4, 8].

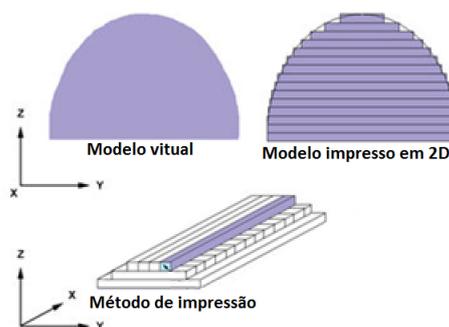


Figura 1 – Modelo esquemático do processo de impressão [9].

Este conceito de fabricação através de camada por camada surgiu inicialmente para materiais poliméricos, que devido a algumas particularidades (menor temperatura de fusão em relação a materiais cerâmicos, facilidade de processamento, etc) desse tipo de material, proporcionou a fabricação de protótipos sem a realização de moldes ou a fabricação de um ferramental para a produção da determinada peça [10]. Com isso houve uma diminuição do tempo para se fabricar e testar a peça/produto, a diminuição do tempo para a execução e aprovação dos projetos, pois não se tem a necessidade de criar um ferramental para a produção de determinadas peças.

A evolução das técnicas de manufatura aditiva, possibilitou a utilização de outros materiais para a confecção dos modelos tridimensionais. Passaram a adequar as técnicas já conhecidas e empregadas para materiais poliméricos para materiais metálicos e cerâmicos. Devido as diferentes características físicas e químicas desses materiais houve a necessidade de adequar as técnicas [10].

Através disso houve um aumento nos estudos e aplicações para materiais metálicos. Hoje em dia existem técnicas distintas para materiais poliméricos e materiais metálicos. Para os materiais cerâmicos existem algumas técnicas já adaptadas a estes materiais, de acordo com a literatura, as técnicas que já estão mais desenvolvidas para materiais cerâmicos são a estereolitografia (SLA), modelagem por fusão e deposição (FDM) e a sinterização seletiva a laser (SLS). A técnica de SLS já promove a sinterização e, conseqüentemente não é necessária esta etapa durante o processo de fabricação, já a SLA e a FDM necessitam da extração de ligantes e posteriormente da sinterização [4, 10-12].

2.2 TÉCNICAS DE MANUFATURA ADITIVA

Nesta seção será abordado algumas das principais técnicas de manufatura aditiva. Existem diversas técnicas de manufatura aditiva, será focado em algumas das principais e mais conhecidas técnicas que são empregadas em diferentes tipos de materiais.

2.2.1 Estereolitografia (SLA)

O processo de estereolitografia (Figura 2) é um dos primeiros processos de manufatura aditiva desenvolvidos. Baseia-se na cura de uma resina fotossensível que poder estar carregada com partículas metálicas ou cerâmicas. A cura ocorre com a solidificação da resina polimérica (está resina pode estar carregada com partículas metálicas ou cerâmicas), que está inicialmente no estado líquido, através da passagem do laser ou da lâmpada sobre uma determinada região da camara [10, 13-16].

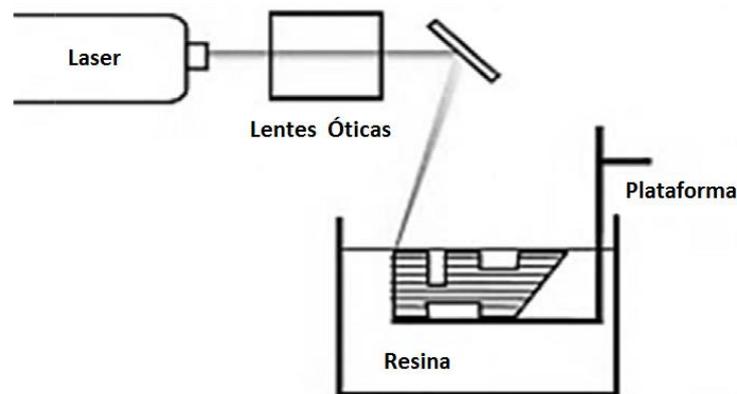


Figura 2 - Representação esquemática do processo de estereolitografia [13].

Na Figura 2 podemos visualizar a representação esquemática do processo de estereolitografia. As principais partes do equipamento são [13, 15]:

- Laser ou lâmpada, tem a função de curar a resina;
- Lentes óticas, que focalizam a luz emitida pelo laser ou lâmpada;
- Plataforma, que fornece a sustentação para a peça e determina a espessura de camada;
- Resina, material polimérico que possui a capacidade de se curar (realizar ligações cruzadas) quando exposto a uma determinada radiação (radiação ultravioleta ou outra), podendo estar ou não carregado com outras partículas.

Está técnica é utilizada para confeccionar protótipos/peças de materiais poliméricos. Algumas destas resinas podem estar carregadas com partículas metálicas ou cerâmicas para reforçar e obter propriedades que não seriam alcançadas apenas com a resina polimérica [15].

2.2.2 Modelagem por Fusão e Deposição (FDM)

A modelagem por fusão e deposição (Figura 3) é uma tecnologia de manufatura aditiva que utiliza filamentos de materiais poliméricos para a deposição das camadas de material e criação do modelo. O filamento é aquecido até a temperatura de fusão (T_m), podendo assim ser depositado através do bico injetor. Como o filamento polimérico está no estado fundido torna-se possível a modelagem na forma desejada [17-21].

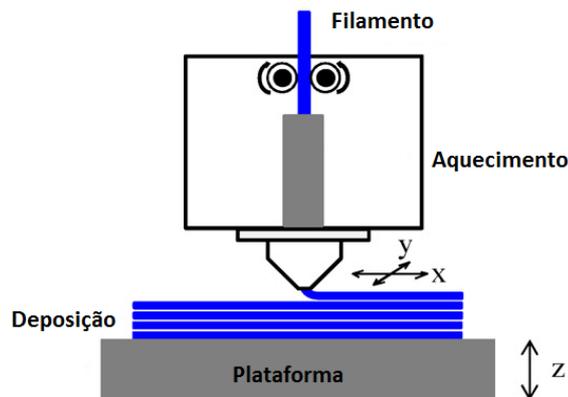


Figura 3 – Representação do processo de modelagem por fusão e deposição [20].

Na Figura 3 podemos visualizar as principais partes que constituem as máquinas de modelagem por fusão e deposição. O sistema que faz a fusão do filamento de polímero trabalha em conjunto com os avanços nos eixos X e Y, sendo que a espessura da camada é fornecida pelo diâmetro de deposição do filamento polimérico com o avanço da plataforma no eixo Z [17-21].

2.2.3 Sinterização Seletiva a Laser (SLS)

A sinterização seletiva a laser (Figura 4) é umas das técnicas de manufatura aditiva na qual o modelo/peça já finaliza o processo sinterizado e pronto para o uso. Podem ser utilizados diferentes tipos de materiais para a manufatura deste processo, tais como polímeros, cerâmicos e metálicos. O ponto mais importante neste processo está na potência do laser que se utiliza, quanto mais potente for o

laser, mais elevada é a temperatura que o laser pode atingir, podendo assim ser empregue em uma faixa de operação maior [22-24].

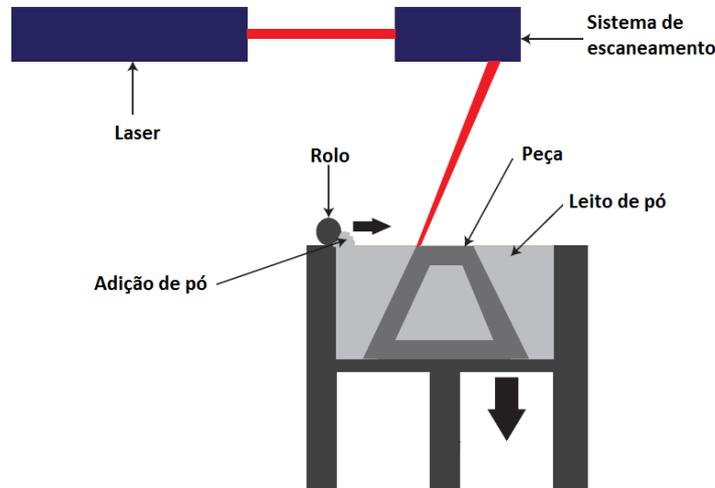


Figura 4 – Representação esquemática do processo de sinterização seletiva a laser [22].

Na Figura 4 podemos observar a representação esquemática do processo de sinterização seletiva a laser. Este processo utiliza os materiais na forma granular para a confecção dos protótipos/peças. A espessura da camada é determinada pelo deslocamento do pistão juntamente com a deposição do pó através de um rolo, fornecendo a espessura e a compactação do pó. A sinterização/densificação ocorre quando o laser de alta energia incide sobre o pó, promovendo a união das partículas transformando assim no objeto desejado [22-24].

2.2.4 Impressão Indireta Tridimensional (3DP)

Como o nome da técnica sugere, após a impressão se faz necessário realizar etapas de pós processamento, tal como acabamento e sinterização, pois a confecção da peça é realizada em temperatura ambiente. A técnica conhecida como impressão indireta tridimensional é uma das técnicas dentro do ramo de técnicas de manufatura aditiva [5, 10, 25-28].

Neste trabalho será abordado o princípio de operação da impressão indireta tridimensional baseada na aspersão por jato de tinta. A técnica utiliza os mesmos princípios das impressoras a jato de tinta.

Para a impressão indireta tridimensional se faz necessário a criação de um modelo tridimensional da peça/modelo que se deseja produzir. Este modelo é criado utilizando um computador com o auxílio de softwares específicos de criação de modelamento tridimensional, do inglês, softwares de *computer aided design* (CAD) [7, 10, 12]. A criação do modelo tridimensional deve levar em consideração a retração do material após a sinterização, por esta razão é necessário saber qual é o coeficiente de expansão linear do material, para realizar a produção de peças com tolerâncias dimensionais menores.

Na Figura 5 podemos visualizar uma representação esquemática de um modelo de impressora 3D baseado na técnica de impressão por jato de tinta. As principais partes da impressora são [4, 8, 12, 29]:

- Rolo transportador – possui a função de transportar o pó para a impressão;
- Reservatório do pó – reservatório que serve de suprimento para a impressão;
- Leito de pó – local onde é realizada a impressão e serve como sustentação para a peça;
- Cabeçote – responsável pela aspersão do líquido aglutinante que irá interagir com o pó para a formação de um corpo a verde resistente;
- Reservatório do líquido aglutinante – local de suprimento para o cabeçote de impressão.

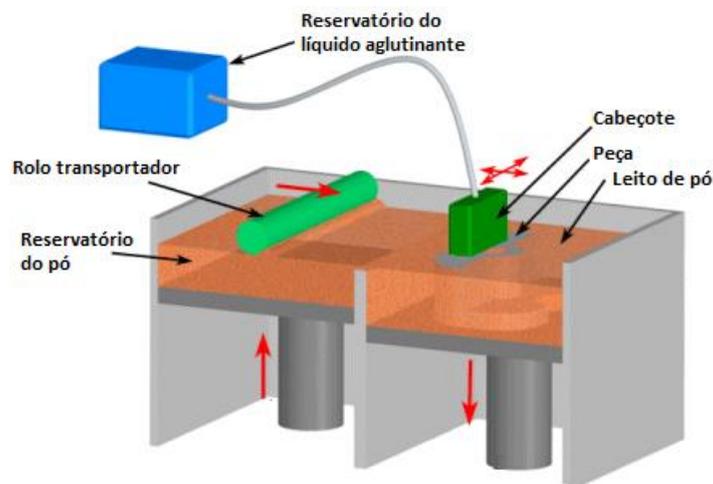


Figura 5 – Representação esquemática das partes de uma impressora 3DP [8].

Esta técnica utiliza materiais que irão interagir com o líquido aglutinante que o cabeçote de impressão asperge. O principal componente deste líquido aglutinante é a água, que tem como principal função, interagir com o pó e propiciar que as partículas se unam formando um corpo a verde rígido/resistente [25, 26].

Os materiais cerâmicos normalmente são processados na forma de pó e como as partículas não possuem a coesão necessária para a consolidação de um corpo a verde resistente, se faz necessário o uso de agentes ligantes. Os ligantes irão interagir com as partículas cerâmicas e formar um corpo a verde com as propriedades necessárias para o seu pós-processamento [7, 13, 15]. No caso de processamento de materiais cerâmicos, um corpo a verde consiste na criação de um objeto (artefato a se produzir) que ainda necessitará de um pós-processamento, sendo o acabamento (polimento, desbaste) e a sinterização [7, 16].

Para que estes agentes tenham a eficácia necessária deve-se propiciar as condições para que ocorram interação entre as partículas cerâmicas com o ligante utilizado. Uma das formas de propiciar as interações entre a partícula cerâmica e o ligante é realizar a alteração do pH da suspensão. Realizando a alteração do pH da suspensão temos a mudança das características superficiais da cerâmica e do ligante. Sendo assim a adsorção do ligante na superfície da partícula cerâmica fica favorecida [15, 17, 18].

Uma impressora que emprega a técnica de impressão indireta tridimensional está disponível no laboratório do Instituto de Materiais Cerâmicos da Universidade de Caxias do Sul. Essa impressora originalmente imprime protótipos em gesso. O gesso ao entrar em contato com o líquido aglutinante (aspergido pelo cabeçote de impressão), torna-se rígido, propiciando a criação de objetos para a demonstração do designer.

Como o gesso proporciona apenas a elaboração de protótipos visuais, este trabalho tem como objetivo a elaboração de um *feedstock* utilizando uma cerâmica de engenharia. A alumina foi escolhida por ser uma cerâmica de engenharia com menor preço para a aquisição e de fácil obtenção. Mas para a conformação de um corpo a verde utilizando a alumina, como material para a criação de protótipos/peças, é necessário a adição de um ligante que irá propiciar a elaboração de um corpo a verde resistente, já que as partículas de alumina não possuem coesão uma com as outras.

Como material ligante para as partículas de alumina, inicialmente foi escolhido a dextrina. A dextrina é um polissacarídeo obtido através da hidrólise do amido. A dextrina é um material orgânico natural de baixo custo, possuindo uma solubilidade em meio aquoso e não é tóxica [30-36]. Devido ao fato de o líquido aglutinante ser a base de água e a dextrina possuir características que fazem com que ela interaja com a água foi optado na sua utilização para ser a ponte entre as partículas de alumina, dando as características necessárias para a elaboração de um corpo a verde resistente.

2.3 MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos, formados geralmente pela combinação de elementos metálicos e não-metálicos (como óxidos, nitretos, carbetos). O tipo de ligação química predominantemente em materiais cerâmicos é a ligação iônica, e devido a esta ligação química ser “forte”, comparando com a ligação covalente, os materiais cerâmicos normalmente apresentam ponto de fusão bastante elevado e uma relativa inércia química. Fazendo com que estes materiais sejam empregados em situações onde exijam uma alta resistência a temperatura e uma inercia química [6, 37, 38].

Um dos materiais cerâmicos avançados mais utilizadas na indústria é o óxido de alumínio (alumina) a qual é uma das cerâmicas de engenharia mais utilizadas na indústria, devido a sua relativa abundância e baixo custo de produção, com diversas aplicações, tais como catalisadores e suporte de catalisadores, abrasivos, peças técnicas, refratários e material de enchimento [6, 38, 39].

Para a obtenção da alumina é necessário o beneficiamento do minério Bauxita através de um processo químico conhecido como processo Bayer. Esse processo também é utilizado para a obtenção do alumínio metálico [6, 40, 41]. Na Figura 6 está demonstrado um esquema simplificado do processo de obtenção da alumina [41].

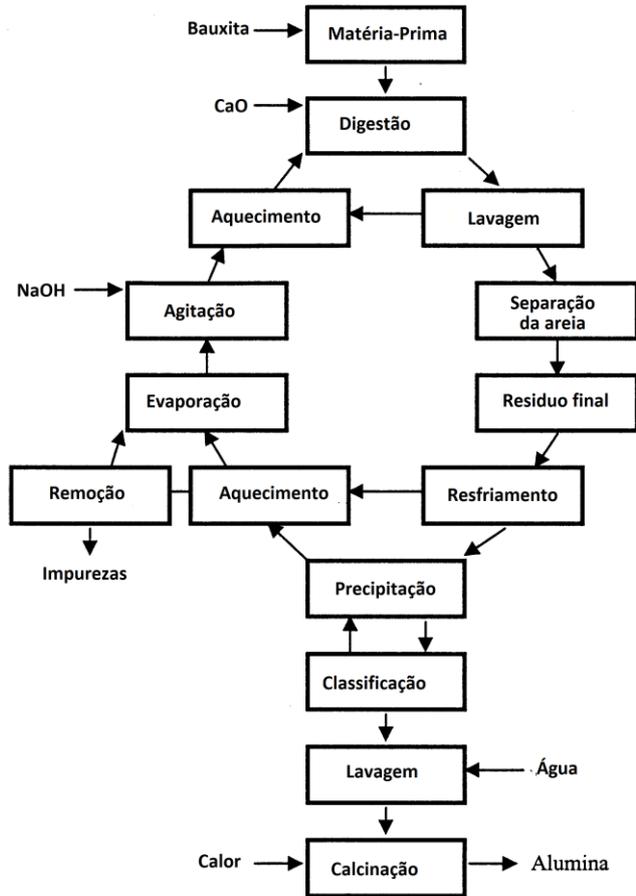


Figura 6 – Esquema simplificado do processo Bayer [41].

Através do processo Bayer (Figura 6) pode-se obter aluminas em diferentes fases com propriedades distintas. Devido a sua versatilidade a alumina é um dos materiais cerâmicos mais utilizados industrialmente. As principais propriedades da alumina (com pureza acima de 99,5%) estão descritas na Tabela 1 [42].

Tabela 1 – Propriedades da α -alumina em diferentes temperatura [42].

Propriedades	Temperaturas (°C)					
	20	500	1000	1200	1400	1500
Resistência a compressão (GPa)	3,0(5)	1,6	0,7	0,4	0,3	0,28
Densidade (g/cm³)	3,984(2)	3,943	3,891	3,868	3,845	3,834
Módulo de elasticidade (GPa)	416(30)	390	364	354	343	338
Resistência a compressão (MPa)	380(5)	375	345	300	210	130
Dureza Vickers, 1Kg (GPa)	15(2)	8,5	4,6	3,7	2,9	2,5
Coefficiente de Poisson	0,231(1)	0,237	0,244	0,247	0,25	0,252
Módulo de Cisalhamento (GPa)	169(1)	158	146	142	137	135
Calor específico (J.Kg⁻¹.K⁻¹)	755(15)	1165	1255	1285	1315	1330
Resistência à tração (MPa)	267(30)	267	243	140	22	13
Módulo de Weibull	11(2)	11	11	11	11	11

Aluminas em diferentes fases podem ser obtidas através do processo Bayer devido a alterações de condições no processo de obtenção. A alteração destas condições resulta em propriedades e estruturas cristalográficas diferentes que podem ser visualizadas na Figura 7 [43].

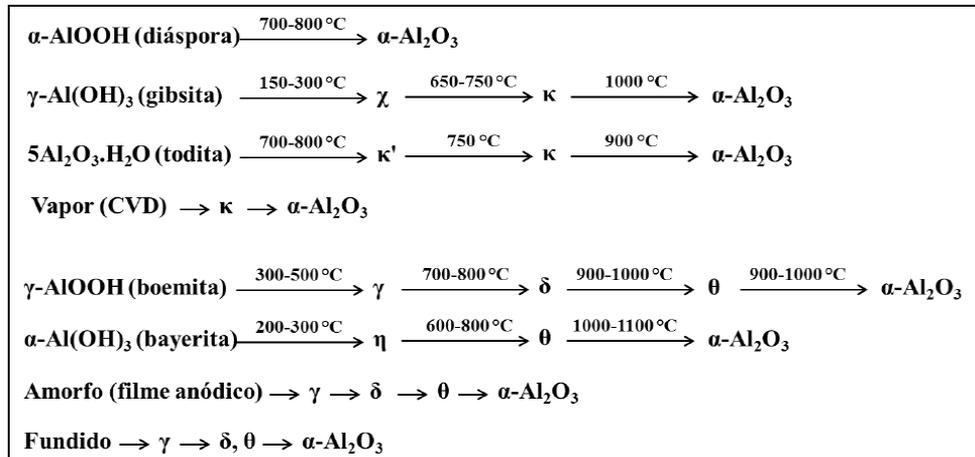


Figura 7 – Rotas para a obtenção de diferentes tipos de aluminas [43].

As características do pó de alumina obtido determinam a sua aplicação. O controle da superfície do material determina a forma com que este irá interagir com o meio. Deste modo as características superficiais da partícula de alumina são, por exemplo, um dos fatores que determinam o seu uso [44, 45].

Os principais atributos que fazem as partículas interagirem com o meio estão presentes na superfície da partícula. As superfícies das partículas não são perfeitas, nelas encontram-se defeitos superficiais tais como, vacâncias, átomos adsorvidos, defeitos intersticiais [46, 47]. Na Figura 8 podemos visualizar os principais defeitos superficiais das partículas.

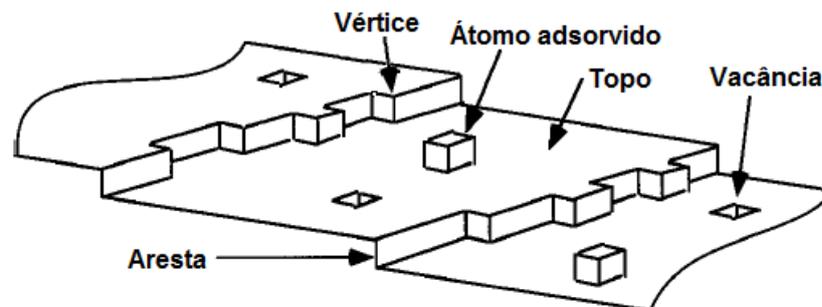


Figura 8 – Representação dos defeitos superficiais das partículas [47].

A preparação das partículas cerâmicas para a obtenção de peças e produtos normalmente se dá através da elaboração de suspensões cerâmicas estáveis [6, 39, 48]. Estes defeitos superficiais estão diretamente ligados a estabilização da suspensão, pois serão eles que irão interagir com o ambiente, tornando assim a suspensão estável ou não [6, 45, 47].

Para a preparação de suspensões estáveis é necessário uma série de etapas para que se mantenha a estabilidade das partículas no meio. Partículas muito pequenas, menores que $1 \mu\text{m}$, movem-se de maneira aleatória devido as colisões que ocorrem no meio líquido destas partículas em suspensão. Esse movimento aleatório é conhecido como Movimento Browniano [6, 49].

A estabilidade das suspensões está relacionada com o tamanho da dupla camada. A dupla camada é uma região ao redor da superfície da partícula na qual ocorre a adsorção de íons em um meio líquido. Estes íons ocasionam um impedimento físico entre as partículas, impedindo elas de interagirem e consequentemente, aglomerem. Os aglomerados são estruturas porosas resultante das interações partícula-partícula durante as colisões ocasionadas pelo movimento Browniano. A formação destes aglomerados é prejudicial para a conformação de corpos cerâmicos devido ao aprisionamento de líquido dentro dos poros ocasionando a formação de uma estrutura porosa tridimensional [49-51].

As forças de interação presentes nos aglomerados são conhecidas como forças de Van der Waals, que é originada entre os dipolos elétricos, induzidos, presentes em cada partícula. Essas interações são bastante fracas, porém, o somatório de todos os componentes atrativos resulta em uma força de atração relativamente elevada. Através dessa força de atração há a formação de aglomerados de partículas que se tornam estáveis e com uma simples agitação mecânica não ocorre a quebra desses aglomerados formados, necessitando de algo mais enérgico para o rompimento desses aglomerados, como, por exemplo, a moagem em moinho de bolas [49-52].

Do ponto de vista do processamento, o ideal é a preparação de suspensões dispersas que possibilitam a utilização de frações de sólidos maiores reduzindo assim os custos envolvidos nas etapas posteriores de fabricação de peças cerâmicas, bem como a diminuição dos defeitos causados na estrutura de materiais cerâmicos [49].

A formação de aglomerado pode ser evitada por alguns mecanismos de estabilização de suspensões (Figura 9):

- Estabilização eletrostática: que consiste na mudança da carga do meio líquido e da superfície da partícula ocasionando um aumento na dupla camada formada ao redor da partícula pela adsorção de íons na superfície da partículas impedindo a aglomeração [6, 49].
- Estabilização estérica: consiste na mudança da superfície da partícula pela adsorção de polímeros na superfície que, por possuírem uma cadeia longa, fazem com que as partículas fiquem impedidas de interagirem [6, 49].
- Estabilização eletroestérica: consiste na combinação das duas anteriores, tanto pela mudança da carga superficial e do meio líquido tanto como pela adsorção de polímeros na superfície das partículas [6, 49].

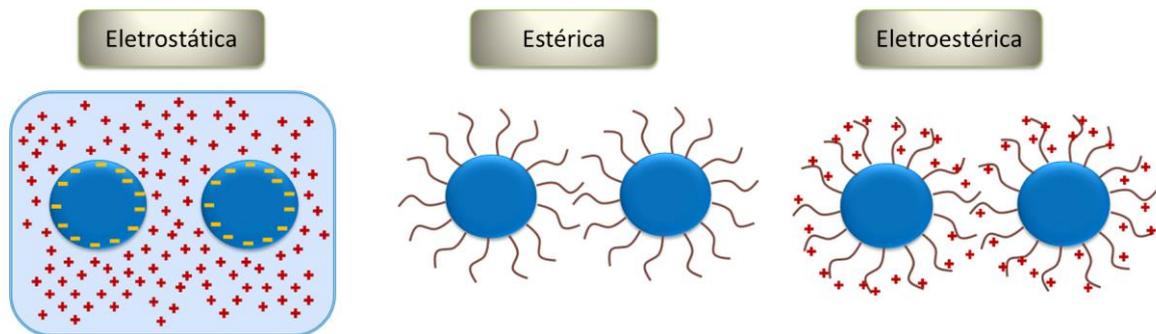


Figura 9 – Representação dos mecanismos de estabilização das suspensões.

A formação de aglomerados em determinados valores de pH está relacionada com o ponto isoelétrico da partícula. O ponto isoelétrico ocorre em um determinado valor de pH onde as cargas positivas e negativas estão em equilíbrio na superfície da partícula. Ao alterar o valor de pH, altera-se a quantidade de íons adsorvidos na superfície da partícula propiciando uma estabilização eletrostática através do aumento da dupla camada que é formada pelos íons adsorvidos [6, 49].

As características e estabilidade do sistema (partícula mais polímero) determinam a camada adsorvida na superfície. A conformação em que o polímero adquire na suspensão está influenciada por diversos fatores tais como, grupos funcionais do polímero, pH da suspensão, peso molecular médio, temperatura,

presença de surfactantes [53]. A desestabilização de uma suspensão cerâmica é causada por polímeros que possuem um peso molecular elevado, enquanto os polímeros com menor peso molecular são estabilizadores das suspensão [53].

A adição de um surfactante ou um polímero na suspensão pode alterar a estabilidade da suspensão. Através disso a escolha do polímero ou surfactante está ligado a aplicação.

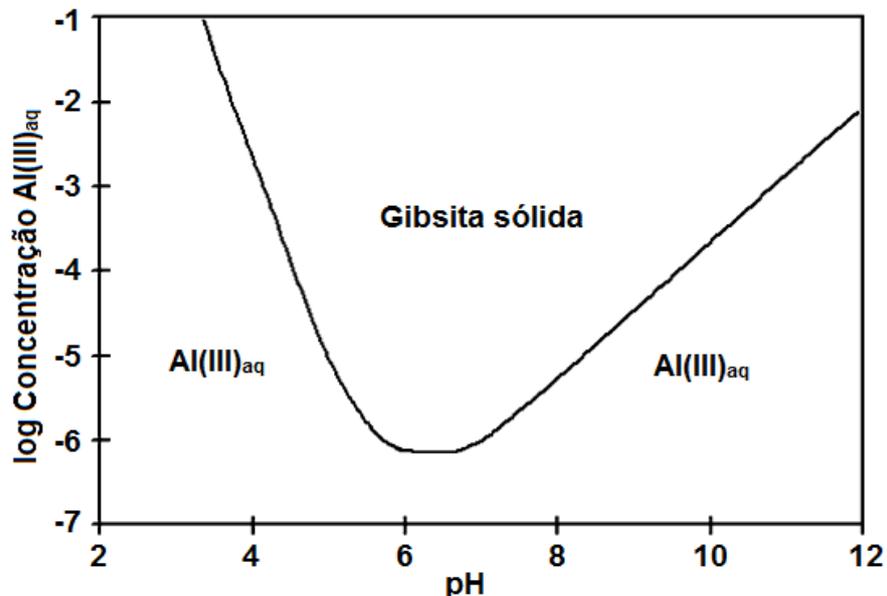


Figura 10 - Solubilidade da gibsita (hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$) em água a 25 °C [54].

Realizar alterações no pH da suspensão trazem outros efeitos a suspensão que devem ser levados em conta. Para a gibsita (uma das formas minerais do hidróxido de alumínio), uma das formas do mineral do hidróxido de alumínio, a alteração do pH acarreta na variação da solubilidade de íons Al^{3+} na suspensão de alumina. Essa solubilidade de íons Al^{3+} possui um valor mínimo próximo ao valor de pH 6. Em pH's mais ácidos há um aumento de íons dissolvidos no meio líquido, assim como em valores de pH's mais alcalinos também ocorre a dissolução destes íons para o meio, conforme ilustrado na Figura 10 [47, 54].

2.4 LIGANTES

Moléculas poliméricas e partículas coloidais que são adsorvidas e atuam como uma ponte de ligação entre as partículas cerâmicas podem ser ditas agentes

ligantes. Algumas dessas moléculas de polímero também podem agir como um floculante em um ambiente adequado. Muitos desses agentes/aditivos podem também fornecer várias funções práticas adicionais no processamento de cerâmicas, tais como a formação de estruturas interligadas, “gel-casting” para formação de pós cerâmicos, entre outros. Normalmente um sistema viável é produzido pela utilização de apenas um aditivo, mas em alguns casos dois ou mais aditivos com diferentes pesos moleculares também são utilizados. Os aditivos podem proporcionar muitas funções no processamento cerâmico e dependendo da função receberá uma denominação diferenciada. Dependendo da função as moléculas poliméricas e as partículas coloidais podem ser subdivididas segundo a sua função [6]:

1. Agente umectante: sua função é melhorar a molhabilidade entre as partículas.
2. Espessante: é utilizado para aumentar a viscosidade aparente do sistema de processamento.
3. Auxiliar de suspensão: o ligante pode ajudar a reduzir a sedimentação de partículas em suspensão.
4. Auxiliar reológico: tipos de ligantes apropriados e um controle na concentração do fluxo podem melhorar as propriedades reológicas de uma pasta cerâmica.
5. Agentes plastificantes: auxiliam no comportamento plástico de sistemas contendo partículas frágeis.
6. Agentes ligantes: a função mais importante do ligante é melhorar o produto conformado para fornecer uma resistência no corpo a verde antes que o produto passe pelo pós-processamento (sinterização). Além disso, o ligante deve possuir outras características, tais como decompor a baixas temperaturas sem deixar resíduos, serem efetivos em baixas concentrações (abaixo de 10% em massa), facilidade de dispersão, ser atóxico, baixo custo e ambientalmente amigável [6].

O ligante selecionado foi a dextrina, devido a sua capacidade de interagir com o líquido aglutinante que é aspergido pela impressora 3D. Esse líquido aglutinante é composto principalmente de água deionizada.

Dependendo da natureza química os ligantes podem ser classificados como mostrado na Quadro 1:

Quadro 1 - Classificação e exemplos de ligantes dependendo da sua natureza química [6].

Tipo de partícula	Orgânico	Inorgânico
Coloidal	Celulose microcristalina	Caulim, Bentonita
Molecular	Gomas naturais: Goma Arábica, Goma Xantana Polissacarídeos: amido refinado, dextrina Alginato refinado: Na, NH ₄ alginato Os éteres de celulose: metil celulose, hidroxietil celulose, carboximetil celulose de sódio Álcoois polimerizado: Poli (álcool vinílico) Butiral Polimerizado: Poli (vinil butiral) Resinas acrílicas: Poli (metacrilato de metilo) Glicóis: Polietileno glicol Ceras: Parafina, emulsões de cera, cera microcristalina	Silicatos solúveis: silicato de sódio, etil silicato Fosfatos solúveis: fosfatos alcalinos Aluminatos solúveis: aluminato de sódio

Devido a estrutura química da dextrina possuir alguns sítios contendo grupamentos hidroxilas em sua estrutura que irão interagir com esse líquido aglutinante, podendo assim formar ligações de hidrogênio que irão interagir com a superfície da alumina, que em meio aquoso adquire carga superficial e adsorve grupos hidroxilas dependendo do pH [31, 33, 34, 36, 53, 55-57]

As dextrinas são polissacarídeos naturais derivadas do amido de diversas fontes naturais, tais como, milho, batata, arroz, mandioca, trigo, entre outros [30, 31, 35, 58]. As dextrinas podem ser produzidas, dependendo o tipo de condições de processamento, com variações na sua coloração, de branca até levemente amarelada, podendo ter baixa até elevada solubilidade em água à temperatura ambiente [33, 35, 36, 52, 55, 59-62]. As dextrinas normalmente são divididas em três

categorias, Branca, Canaria e Goma Britânica. Algumas características para a produção destes três tipos de dextrinas podem ser visualizadas na Tabela 2 [35].

Tabela 2 – Principais condições de processamento para a obtenção das dextrinas [35].

	Tipo de Dextrina		
	Branca	Canaria	Goma Britânica
Temperatura de torrefação	110 - 130 °C	135 - 160 °C	150 - 180 °C
Tempo de Torrefação (h)	3-7	8-14	10-24
Quantidade de catalizador	Alto	Médio	Baixo
Solubilidade em H ₂ O	Baixa a Alta	Alta	Baixa a Alta
Viscosidade	Baixa a Alta	Baixa	Baixa a Alta
Coloração	Branco ao Creme	Amarelo Claro a Escuro	Clara a Amarelo Escuro

O processo para conversão do amido em dextrina é conhecido como processo de dextrinização. Na dextrinização o amido é submetido a condições específicas de temperatura na presença de ácidos e catalisadores onde ocorre a hidrólise parcial da estrutura polimérica do amido formando a dextrina. A dextrina é formada por grupamentos glucose (α -1,4 D-glucose). A diferença do amido que possui uma mistura de polímeros α -1,4 D-glucose e α -1,6 D-glucose, e da dextrina está na ligação entre os monômeros e o peso molecular. Dependendo das condições de obtenção das dextrinas e da fonte inicial do amido o seu peso molecular pode ser obtido com uma ampla faixa de variação, entre 800 à 79000 Daltons [31, 33, 55, 58, 61, 63].

Na Figura 11 podemos observar a estrutura molecular da dextrina [30, 31, 33, 55, 58, 61, 62].

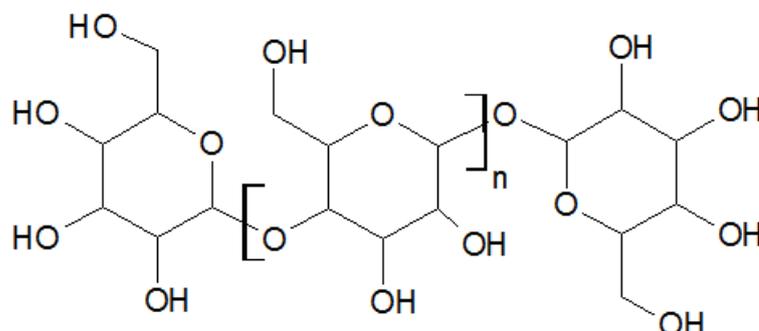


Figura 11 – Estrutura molecular da dextrina.

A literatura relata o uso de polissacarídeos para o processamento de materiais cerâmicos [31, 33, 52, 64], pois sua estrutura possui grupamentos

hidroxilas que podem interagir com o meio através de ligações de hidrogênio, ou pela formação de complexos com as hidroxilas adsorvidas na superfícies dos materiais cerâmicos [30, 60, 61].

A utilização de pH's mais alcalinos promove a ionização dos grupos hidroxilas dos polissacarídeos favorecendo a interação com os hidróxidos metálicos, através disso pode ocorrer uma maior adsorção da dextrina [61, 65].

Os trabalhos relatados na literatura, na sua maioria avaliam a adsorção da dextrina em minerais. O objetivo de adsorver a dextrina em minerais é ocasionar a flotação da suspensão para purifica-lo [30, 31, 33, 34, 36, 55, 58, 60-63]. Na literatura existe alguns relatos do uso de dextrina como ligante para partículas de alumina que serão descritos a seguir.

Zhang *et al.* (2009) [7] utilizaram a dextrina como agente, para dar a resistência ao corpo a verde, no processo de impressão tridimensional de alumina com infiltração subsequente de vidro [7]. Os autores utilizaram o processo de liofilização para o congelamento da suspensão e sublimação da água, restando apenas a alumina e a dextrina que foi moída em um moinho de bolas e utilizado o pó passante da peneira de 150 mesh. Após o processamento da peça foi avaliado as propriedades mecânicas dos corpos de prova. Neste caso, a infiltração com vidro das peças ajudou a densificar o corpo de prova. Uma diminuição na espessura de camada influenciou a porosidade e, conseqüentemente, fez com que o módulo de Young aumentasse. A posição de impressão também influenciou nas propriedades da peça final, no eixo Y apresentou maiores propriedades do que nas impressas nos eixos X e Z [7].

Sikora *et al.* (2002) [66] estudaram o efeito da dextrina e maltodextrina como plastificante, avaliando as propriedades reológicas da suspensão formada com alumina. As dextrinas e maltodextrinas que foram utilizadas eram de fontes naturais diferentes e possuíam pesos moleculares distintos. A dextrina com pesos moleculares entre 6450 à 15000 Daltons podem ser utilizadas de forma satisfatória como plastificantes no processamento aquoso de suspensões coloidais, podendo competir, do ponto de vista de custo e desempenho reológico, com as maltodextrinas. Constataram que polissacarídeos com peso molecular abaixo de 6450 Daltons tendem a piorar as características reológicas da suspensão enquanto que polissacarídeos com peso molecular acima de 15000 Daltons apresentam uma piora mais acentuada no sistema [66].

Suwanprateeb, J. e Chumnanklang, R. (2006) avaliaram a formação de poros, ocasionados pelo uso de polietileno e maltodextrina, em diferentes proporções, utilizando a técnica de impressão indireta tridimensional [27]. Como o polietileno é um material hidrofóbico e a técnica de impressão utiliza água como aglutinante, foi necessário a utilização de um material que interagisse com este líquido aglutinante, e para isso, utilizaram a maltodextrina. Os autores relataram que a utilização desta técnica para fabricar estruturas porosas através da variação da razão da mistura entre o polietileno e a maltodextrina, pode resultar na obtenção de propriedades físicas e mecânicas diversas. A mudança na razão destes dois componentes pode gerar macro poros com características diversas [27].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados durante a elaboração dos ensaios foram:

- Alumina CT 3000 SG da empresa Alcoa do Brasil, com pureza de 99,8%, com D50 de 0,4 μm e D90 2,1 μm (obtidos através da técnica de difração de raios laser) e com uma área superficial de 7,49 m^2/g , conforme dados do catálogo do fabricante;
- Dextrina Amidex 182® da empresa Ingredion do Brasil;
- Soluções de NaOH de 1 mol/L;
- Soluções de HCl de 1 mol/L;
- Água destilada e deionizada.

3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Para a preparação das amostras e análises, foram utilizados diversos equipamento da infraestrutura da Universidade de Caxias do Sul (UCS) e do Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC). A seguir serão listados os equipamentos utilizados durante o trabalho:

- Moinho para jarros Marconi modelo MA 500 CFT;
- Agitador Magnético IKA RCT Basic;
- pHmetro WTW InoLab modelo pH720;
- Condutivímetro WTW InoLab modelo cond720;
- Balança Shimadzu modelo UX620H;
- Balança Shimadzu modelo AUX220
- Suporte para medição de densidade por imersão em mercúrio da Servitech modelo CT295;
- Ultra centrífuga Beckman Coulter modelo Optima™ modelo L-100XP com o rotor modelo SW28;

- Espectrofotômetro Ultravioleta Visível da Thermo Scientific modelo Evolution 60;
- Estufa Tecnal modelo TE-394/2;
- Analisador térmico simultâneo NETZSCH modelo STA 449 F3;
- Espectrômetro de ultravioleta visível Thermo Scientific Evolution 60
- Microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX – 550
- Forno TermoLab

3.3 MÉTODOS

3.3.1 Ensaio de sedimentação

Para avaliar a influência da adição da dextrina foi realizado um teste de sedimentação. O ensaio de sedimentação foi realizado no Laboratório de Preparação de Amostras no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS) localizado em Bom Princípio - RS, seguindo as etapas mostradas na Figura 12, que representam sucintamente o modo de preparação das suspensões. O percentual de dextrina adicionado foi calculado sobre a massa de sólidos (alumina) presentes na suspensão, sendo que o ensaio de sedimentação foi realizado com teor de 10% de sólidos de alumina.

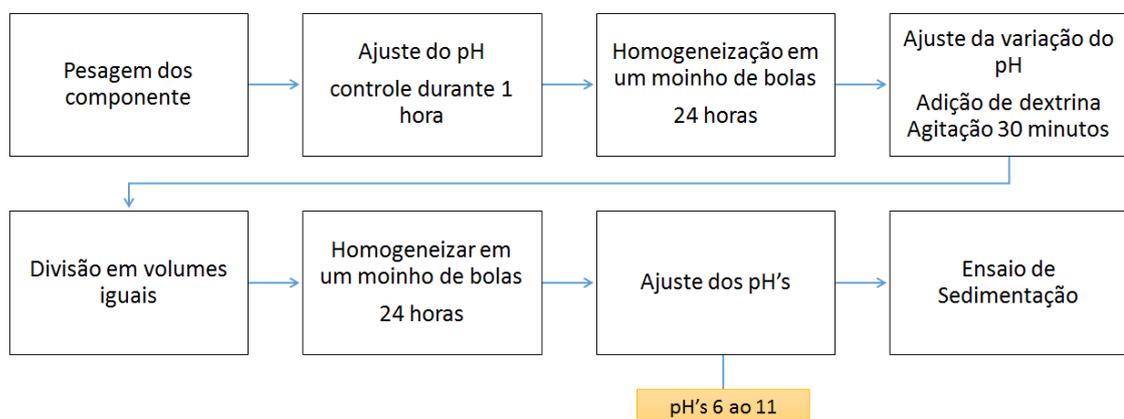


Figura 12 - Esquema de preparação de amostras para o teste de sedimentação.

3.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Foi utilizado o analisador térmico simultâneo da Netzsch para realizar o *DSC* da amostra de dextrina, com o intuito de determinar o teor de umidade da dextrina e a temperatura em que começa a ocorrer a degradação da cadeia polimérica da dextrina. Para esta análise foi utilizado ar sintético como gás de purga a uma taxa de 40mL/min e gás de proteção utilizado foi nitrogênio a uma taxa de 20mL/min.

3.3.3 Espectroscopia de ultravioleta visível

3.3.3.1 Curva de calibração

Para obtenção da curva de calibração foi preparada uma solução contendo uma concentração conhecida de dextrina em meio aquoso. A massa de dextrina foi dissolvida em água destilada e deionizada com o auxílio de um agitador magnético em temperatura ambiente. O pH da solução de dextrina foi ajustado para pH 6 e mantida sob repouso durante 24 horas. Após esse tempo foram recolhidas alíquotas desta solução para realizar a diluição em diferentes concentrações.

No espectrômetro de UV/vis foi realizada uma varredura no espectro de ultravioleta/visível entre o comprimento de onda de 200 a 800 nanômetros, em um espectrofotômetro da Thermo Scientific Evolution 60, afim de determinar o comprimento de onda característico da solução de dextrina. Essa varredura foi realizada em soluções com concentrações cada vez menores, para determinar o limite de resolução do equipamento. Com o comprimento de onda característico e sabendo o limite de resolução, foram coletados a absorbância para cada concentração da solução de dextrina e construída a curva de calibração.

3.3.3.2 Preparação das amostras para a espectroscopia de ultravioleta visível

Para a elaboração da curva de calibração o pó de dextrina Amidex 182® foi pesado e dissolvido em água destilada e deionizada, o pH foi ajustado para 6

utilizando HCl a 1 mol/L, deixando em repouso durante 24 horas. Após este tempo a solução de dextrina inicial foi dissolvida em diferentes concentrações em água destilada e deionizada no pH e realizada a varredura do espectro de 200 a 800 nm. Os valores de absorbância foram coletados para a criação da curva de calibração e para determinar a concentração residual não adsorvida na alumina.

A preparação das suspensões para a espectroscopia de UV/vis seguiu das seguintes etapas. Primeiramente foi realizado a preparação de uma suspensão de alumina contendo 10% de sólidos no pH 6. As soluções de dextrina foram preparadas e permaneceram em repouso durante 24 horas. A suspensão de alumina ficou sob agitação durante 24 horas em um moinho de bolas, a 200 RPM (rotações por minuto). Após as 24 horas as soluções de dextrinas foram adicionadas as suspensões de aluminas e foram mantidas sob agitação em um moinho de bolas durante 24 horas. Para separar a fração sólida da fração líquida, a suspensão alumina e dextrina foi submetida a uma ultracentrifugação a 15000 RPM (rotações por minutos) por 20 minutos. O sobrenadante foi coletado para a análise de espectroscopia de UV/vis determinando a concentração residual de dextrina não adsorvida pela alumina. Na Figura 13 podemos observar um fluxograma do processo de preparação das amostras para análise por espectroscopia UV/Vis.

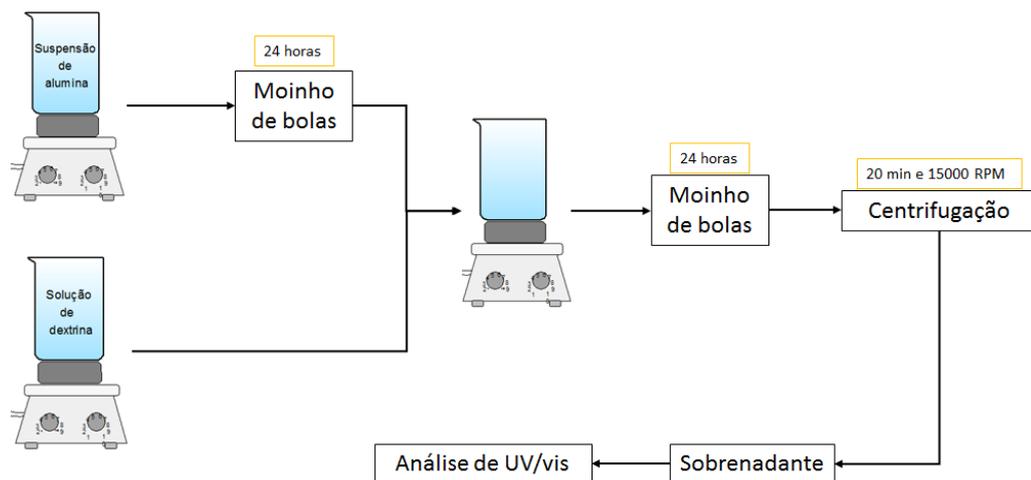


Figura 13 – Demonstração das etapas para a preparação das amostras para análise de espectroscopia de ultravioleta visível.

3.3.4 Densidade por imersão em mercúrio

Esta técnica relaciona a densidade do meio líquido (mercúrio) com a massa da amostra seca em relação a massa da amostra imersa no meio líquido (massa da amostra mais o empuxo do sistema) [67].

A representação do método de densidade por imersão em mercúrio pode ser visualizada com mais detalhes na Figura 14.

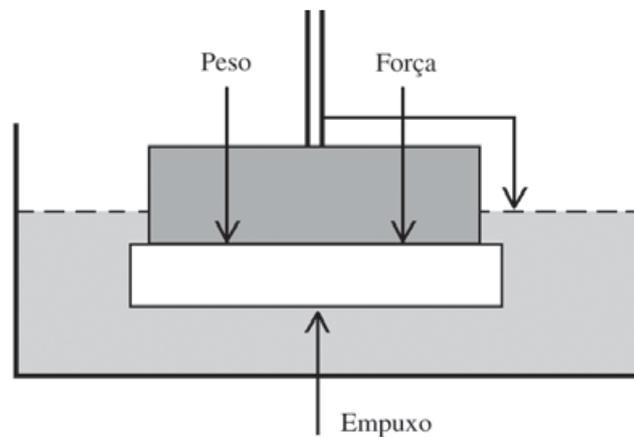


Figura 14 – Esquema de como é obtido a medida da massa da amostra mais a massa do empuxo [67].

Na Figura 15 podemos observar o equipamento de densidade por imersão em mercúrio utilizado para as medições de densidade, este equipamento encontra-se no Instituto de Materiais Cerâmicos da Universidade de Caxias do Sul.



Figura 15 – Suporte para a medição de densidade por imersão em mercúrio.

Para calcular a densidade aparente da amostra utilizando o método de densidade por imersão em mercúrio foi levado em consideração a Equação (1).

$$\rho_{AP} = \left(\frac{m_1}{\frac{m_1 + m_2}{\rho_{Hg}}} \right) \quad (1)$$

Sendo:

m_1 = massa amostra;

m_2 = massa imersa no mercúrio (massa da amostra + empuxo do sistema);

ρ_{Hg} = é o valor da densidade do mercúrio.

A preparação das amostras para esta técnica foi realizada da seguinte forma como demonstrada na Figura 16:

- Preparação de uma suspensão de alumina com diferentes teores de sólidos (10, 20, 30 e 40%), e solubilização da dextrina em um béquer utilizando água deionizada;
- A suspensão foi agitada em um moinho de bolas durante 24 horas à 200 RPM;
- Adição da solução de dextrina na suspensão de alumina e agitação durante 24 horas em um moinho de bolas.

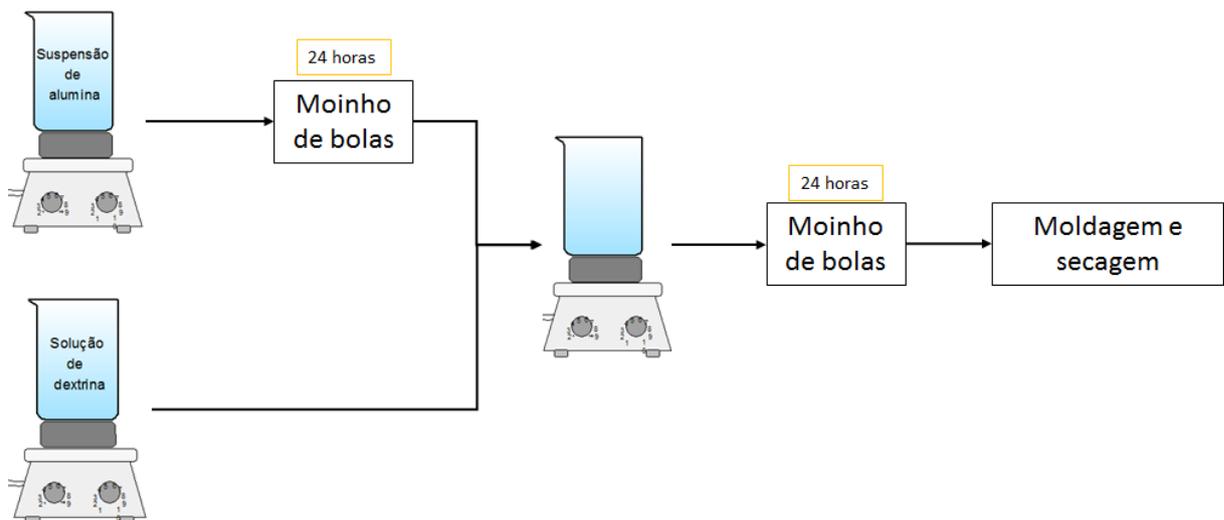


Figura 16 – Método utilizado para a preparação das amostras para a realização das medidas de densidade por imersão em mercúrio.

A moldagem dos corpos de prova foi realizada em um molde de silicone, que foi acondicionado em uma sala com ambiente climatizado com temperatura de 20°C (±2). Quando os corpos de prova estavam secos foram levados a uma estufa com a

temperatura de 110°C, para normalizar e retirar a umidade residual, durante 24 horas. Após as 24 horas dentro da estufa, os corpos de prova foram acondicionados em um dessecador para o seu resfriamento, seguido do ensaio da pesagem dos corpos de prova.

As amostras foram pré-sinterizadas até 1000 °C utilizando a rampa de aquecimento descrita na Tabela 3, para a extração da dextrina e consolidação das amostras. O resfriamento foi realizado no interior do forno.

Tabela 3 – Descrição da rampa de aquecimento utilizada para extração da dextrina e a pré-sinterização das amostras.

Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Tempo (min)
25	275	10	
	275		10
275	320	1,5	
	320		60
320	550	1,5	
550	1000	10	
	1000		60

Para a sinterização das amostras a rampa de aquecimento utilizada está descrita na Tabela 4.

Tabela 4 – Descrição da rampa de aquecimento utilizada para a sinterização das amostras.

Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Tempo (min)
25	1600	10	
	1600		120

As amostras à verde e pré-sinterizadas foram submetidas a medição da densidade por imersão em mercúrio, pois caso fosse utilizada a técnica convencional de medição de densidade de Arquimedes, utilizando água como meio líquido, as amostras iriam perder a forma, devido a solubilidade da dextrina em água. Para as amostras sinterizadas foi necessário e possível obter as densidades através do método de densidade de Arquimedes, pois as amostras diminuíram seu tamanho

devido a retração após a sinterização, impossibilitando o uso do suporte do equipamento de densidade por imersão em mercúrio.

3.3.5 Densidade de Arquimedes

A densidade de Arquimedes é um ensaio para a obtenção da densidade de amostras porosas ou densas, no caso das amostras sinterizadas foi seguido a norma ASTM C373 – 88 (2006) [68]. A norma nos sugere que as amostras devam ser fervidas durante 5 horas e permanecem submersas durante 24 horas em água destilada e deionizada. A Equação (2) mostra como é calculada a densidade.

$$\rho_{AP} = \left(\frac{m_1}{m_1 - m_2} \right) P_{H_2O} \quad (2)$$

Sendo: m_1 = massa da amostra seca;

m_2 = massa da amostra submersa no meio líquido;

P_{H_2O} = densidade da água.

3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura

Para visualizar a morfologia da microestrutura e a presença de poros nas amostras foi realizada uma análise utilizando um microscópio eletrônico de varredura, Shimadzu SSX-550. As amostras foram previamente polidas utilizando lixas e pastas de diamante com diferentes tamanhos de partículas (30, 15, 9, 3 e 1 μm). Como a alumina é um material cerâmico e não condutor, foi necessário a deposição de uma fina camada de ouro na superfície para realização da análise no microscópio eletrônico de varredura.

Para revelar os contornos de grãos da alumina, pode ser realizado um ataque térmico a amostras já polidas [48]. A Tabela 5 está demonstra o perfil de temperatura utilizado para a revelação dos contornos de grãos das amostras sinterizadas.

Tabela 5 – Descrição da rampa de aquecimento utilizada para a revelação do contorno de grão nas amostras sinterizadas [48].

Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Tempo (min)
25	1450	10	
	1450		60

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ENSAIO DE SEDIMENTAÇÃO

O ensaio de sedimentação foi realizado para compreender como ocorre a interação entre a alumina e a dextrina em diferentes valores de pH's. Para isso inúmeros ensaios foram realizados variando a concentração de sólidos, o teor de dextrina e os valores de pH's.

A altura da interface é a divisão do compacto (alumina/dextrina adsorvida sedimentada) com o líquido clarificado (água deionizada/dextrina em solução não adsorvida). A altura inicial de interface foi de 132 mm, que corresponde à altura da suspensão dentro das provetas.

Como a alumina e a dextrina possuem pontos isoelétricos distintos (para a alumina próximo ao pH 9 e para a dextrina próximo ao pH 4 [33, 69]) a forma de interação dextrina/alumina variando o pH pode acarretar em alturas de sedimentos variáveis. A conformação em que a dextrina se encontra varia conforme o pH em que a suspensão se encontra, e esta conformação acaba afetando na compactação das partículas de alumina, aumentando ou diminuindo a altura da interface [33, 55, 61].

Nos ensaios preliminares nos pH's 3, 4 e 5 a altura da interface se mostrou difícil de identificar. Como a suspensão está em uma região ácida e sabendo de que as dextrinas são produzidas através da hidrólise ácida do amido, a dextrina presente na solução pode estar sendo afetada, acarretando na quebra da sua cadeia polimérica e se transformando em subprodutos de cadeias menores.

Na Figura 17 e Figura 18 podemos observar os resultados referentes ao ensaio de sedimentação, eles demonstram as alturas da interface durante os 7 dias de acompanhamento.

O ensaio de sedimentação demonstrou que a altura da interface se altera com a mudança do pH e com a concentração de dextrina. Na Figura 17, para o pH 6 nos dois primeiros dias, não foi possível visualizar a altura da interface (no gráfico A e B), isto demonstra que durante este tempo a suspensão cerâmica se manteve estável dentro das provetas para concentrações de 0 e 1% de dextrina.

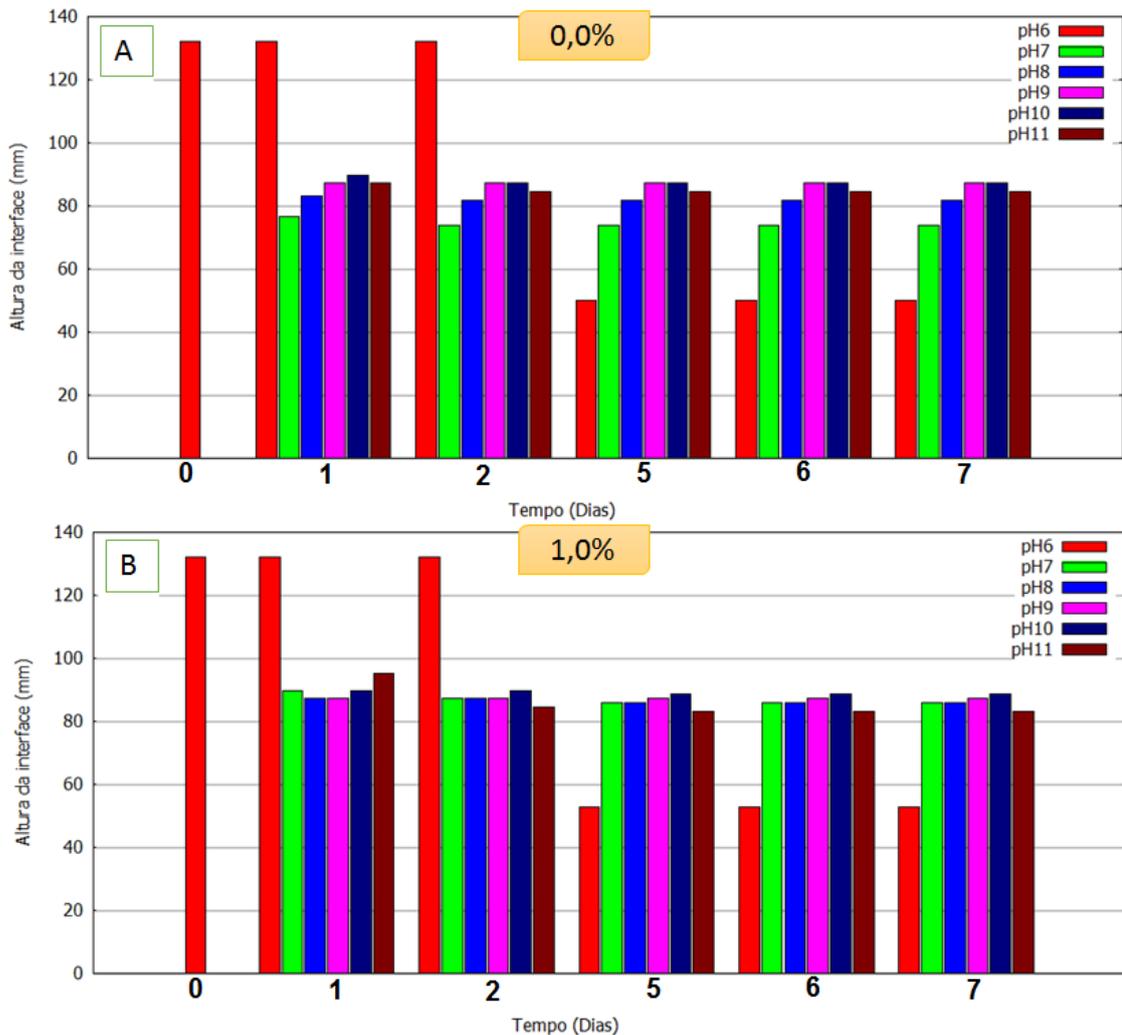


Figura 17 – Altura da interface do sedimento para concentrações de 0,0 (gráfico A) e 1,0% (gráfico B) de dextrina em diferentes pH's.

Para os demais valores de pH, foi possível verificar a altura de interface logo no primeiro dia, mesmo o sobrenadante nos pH 7 e 8 não estando totalmente clarificado. Com o acompanhamento dos sete dias, onde não há adição de dextrina, observou-se uma maior altura de interface nos pH 9 e 10. O ponto isoelétrico da alumina é próximo ao pH 9 [69], assim para este valor de pH a compactação da alumina é menor, pois não se tem um impedimento físico, que é feito através da dupla camada elétrica de íons adsorvida na superfície da partícula, as partículas de alumina se aglomeram com uma maior facilidade e de forma desordenada fazendo com que a compactação final seja menor.

No pH 6 podemos observar a maior compactação, mostrando que a escolha mais adequada para a elaborações de suspensões para criar estruturas pós processamento mais compactas. Nos demais pH's, com 1% de dextrina (gráfico B),

a altura da interface não demonstrou uma variação muito significativa. Já comparando com a que não houve adição de dextrina, a dextrina promoveu um aumento da altura da interface, demonstrando que ela ajuda a abrir a estrutura do compacto, tornando o compacto menos denso.

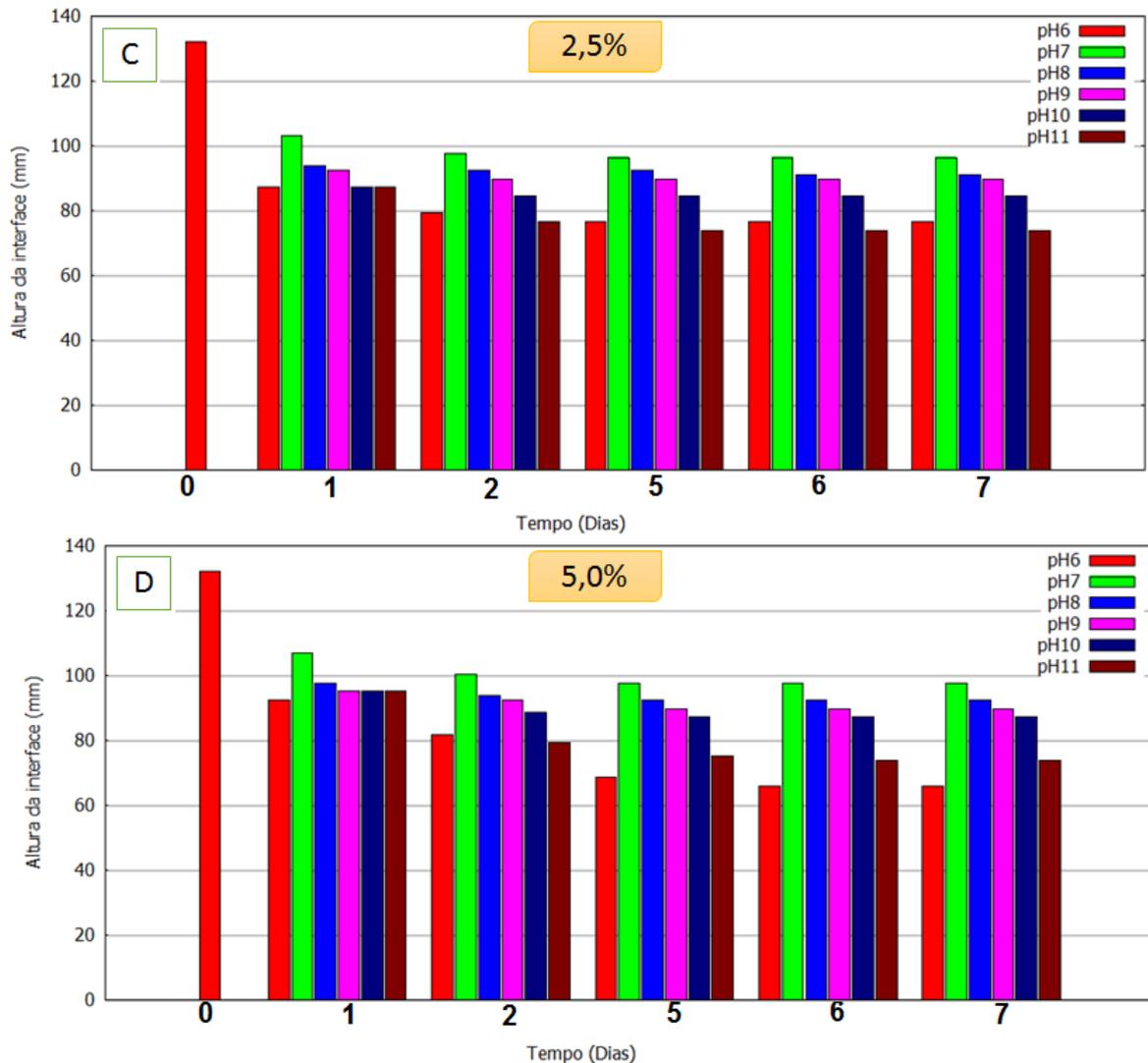


Figura 18 - Altura da interface do sedimento para concentrações de 2,5 (gráfico C) e 5,0% (gráfico D) de dextrina em diferentes pH's.

Na Figura 18 podemos observar os valores de altura de interface para as concentrações de 2,5 e 5% (gráfico C e D) de dextrina na suspensão de alumina.

A primeira alteração que se nota, é que para valores de pH 6 nos dois primeiros dias é possível a visualização da altura da interface, diferentemente do caso onde foi adicionada menor quantidade de dextrina. Os polissacarídeos, como a dextrina, são utilizados na indústria como agentes para auxiliar na flotação de

minerais [30, 31, 33, 36, 55, 58, 61, 62, 70]. Assim, no pH 6, quanto maior a quantidade de dextrina podemos observar uma menor altura de interface.

A maior altura de interface observada para as concentrações de dextrina de 2,5 e 5,0% (gráfico C e D) foi no pH 7. Essa variação pode estar relacionada com a interação da alumina com a dextrina e a diferença dos pontos isoelétricos de cada uma. A maior altura de interface se deslocou para um valor de pH intermediário aos pontos isoelétricos.

Os pH's 8 ao 10 apresentaram um aumento na altura da interface em relação aos valores de concentrações de 0 e 1% (gráfico A e B), mostrando que teores mais elevados de dextrina, nestes pH's, favorecem a abertura da estrutura do compacto resultando em uma maior altura de interface.

Para o pH's 11 nas concentrações de dextrina de 2,5 e 5,0% (Figura 18), houve uma diminuição da altura da interface em relação as concentrações de 0 e 1,0% (Figura 17). Essa diminuição da altura da interface pode estar relacionada com dois fatores. O primeiro fator é que a interação da dextrina com a alumina acarreta uma alteração no ponto isoelétrico da suspensão, deixando-o mais distante do valor de pH 11 e, conseqüentemente aumentando a estabilidade da suspensão e gerando um compacto mais denso pois não há a formação de aglomerados grandes. O segundo fator é que a dextrina possa estar desempenhando um papel de lubrificante entre as partículas de alumina e assim favorecendo a melhor acomodação das partículas.

Na Figura 19 podemos observar o resultado visual dos ensaios de sedimentação no quinto dia de acompanhamento.

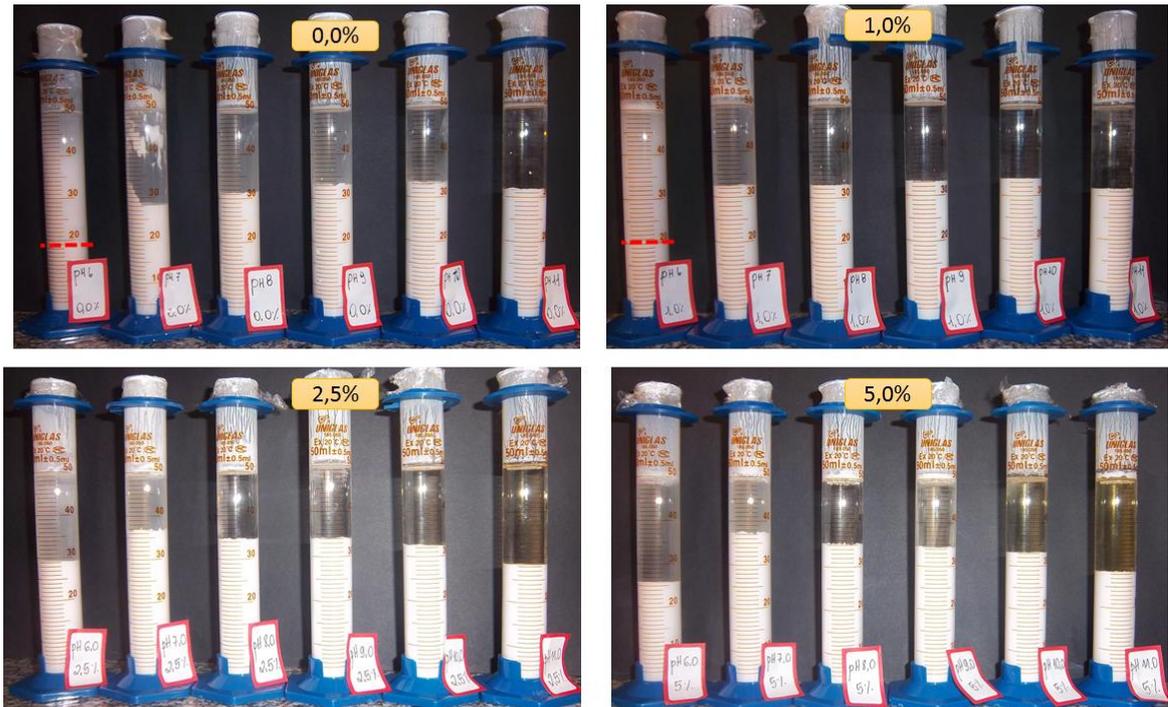


Figura 19 – Ensaio de sedimentação no quinto dia.

Na Figura 19 podemos observar que para concentrações de 0 e 1% de dextrina no pH 6 o sobrenadante ainda apresenta partículas em suspensão acarretando na turbidez do sistema. Os demais pH's e em todas as concentrações o sobrenadante apresenta-se límpido indicando que as partículas de alumina sedimentaram.

Através dos ensaios de sedimentação optou-se continuar os experimentos usando o pH 6, pois neste pH houve uma maior compactação das partículas de alumina, o que possivelmente, em uma peça sinterizada, fornecerá uma maior densificação.

4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TGA) tem como principal objetivo compreender como a dextrina se comporta termicamente. Responder estas questões auxiliaram na caracterização e na otimização do processo de pré-sinterização das amostras de alumina que possuem a dextrina adsorvida.

Na Figura 20 e Figura 21 podemos observar o TGA da dextrina utilizando uma taxa de 10°C/min. Até a temperatura de 150 °C a dextrina perde de massa, conforme visualizado na Figura 20, devido a umidade que ela adquire em contato

com o meio ambiente, devido a sua estrutura química possuir grupamentos hidroxilas que interagem com a umidade presente no ar. Devido ao fato de que a dextrina não foi secada previamente a perda de massa inicial resultante da adsorção desta umidade, foi de aproximadamente 6%.

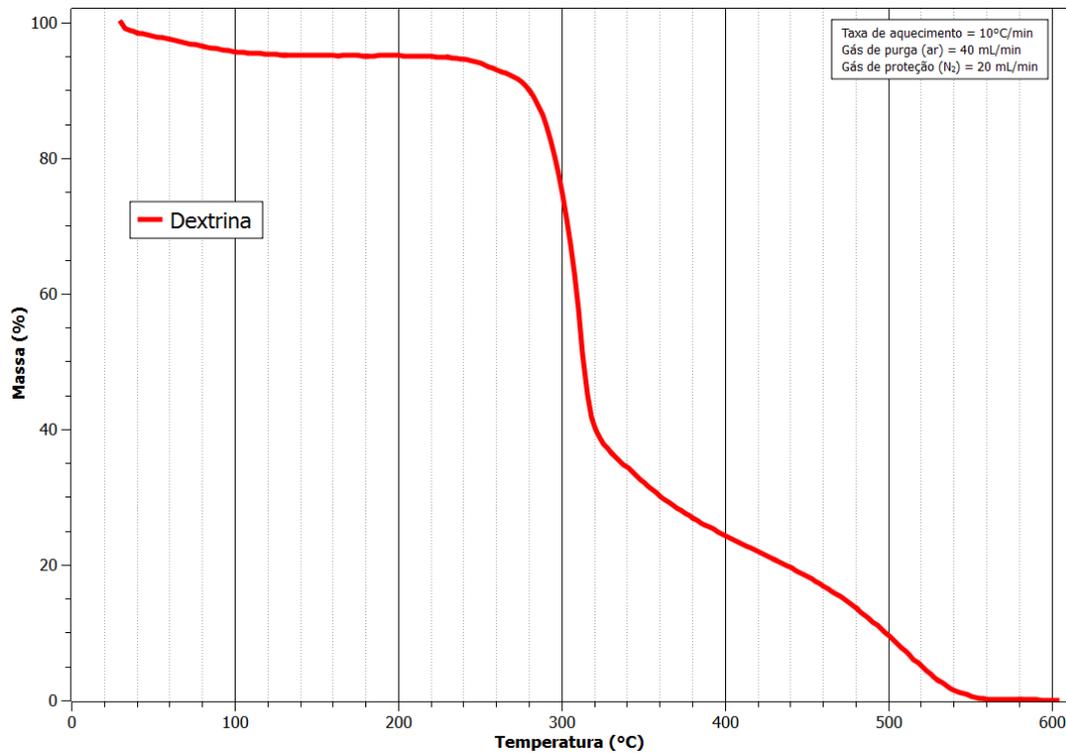


Figura 20 - Análise termogravimétrica da dextrina pura após a centrifugação.

Podemos observar na Figura 20 o próximo evento de perda de massa acontece entre a temperatura de 230 °C e 320 °C, onde os compostos orgânicos começam a volatilizar. O percentual de perda de massa nesta região é de aproximadamente 56%, sendo este o principal evento de perda de massa da análise termogravimétrica da dextrina. O próximo evento de perda de massa acontece entre a temperatura de 320°C à 600°C onde a cadeia da dextrina continua a se degradar com um total de 38%. Este TGA é semelhante ao que se encontra na literatura para a dextrina [71].

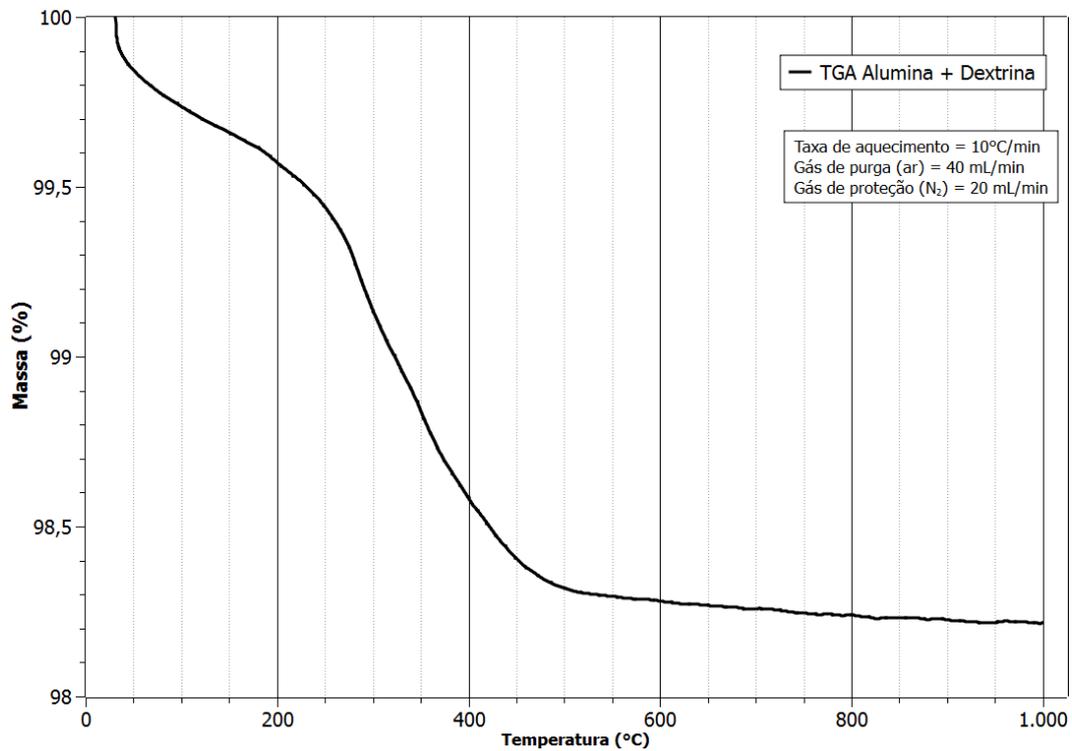


Figura 21 - Análise termogravimétrica do pó de alumina com 5% inicial de dextrina após a centrifugação.

Na Figura 21 podemos observar o TGA de uma amostra contendo 5% de dextrina inicialmente adicionados sobre a massa de alumina. O pó de alumina mais dextrina adsorvido, foi obtido separando o líquido da suspensão através da centrifugação a 15000 RPM (rotações por minuto), para sedimentar as partículas sólidas e separar a dextrina não adsorvida e o líquido da suspensão. O sedimento foi seco a uma temperatura de 100°C e mantido no dessecador até a análise termogravimétrica. De acordo com o observado na literatura, a alumina perde massa até 600°C devido a eliminação de hidroxilas presentes na alumina [57, 72, 73]. A alumina também perde massa em condições de vácuo acima da temperatura de 927°C [57, 72, 73].

O TGA da Figura 21 corresponde a análise do pó da alumina/dextrina adsorvida, nela observamos os mesmos eventos que ocorrem na análise termogravimétrica da dextrina pura, o que se altera são as temperaturas de início, meio e fim dos eventos. O resultado final da perda de massa a temperatura de 600°C é de 1,72%. Isto significa que dos 5% iniciais de dextrinas adicionados (5% de dextrina em relação a massa de alumina), cerca de 1,72% se adsorveu na alumina, o restante permaneceu solúvel no líquido que foi retirado com o auxílio da centrifugação.

4.3 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA/VISÍVEL

A análise de espectroscopia de ultravioleta/visível foi realizada com o intuito de quantificar a dextrina adsorvida na alumina. Para isso foi necessário determinar o comprimento de onda característico da utilizada neste trabalho. Para tanto foi preparada uma solução de dextrina contendo 3000mg/L de dextrina em água deionizada.

Na Figura 22 podemos observar o espectro de UV/Vis para o intervalo de 200 a 400 nm. O gráfico foi reduzido até o comprimento de 400 nm, mas a análise foi realizada até o comprimento de onda de 800 nm. Como podemos observar o comprimento de onda característico para a dextrina que estamos trabalhando é de 281 nm. Sendo este o valor de comprimento de onda onde ocorre o maior nível de absorbância.

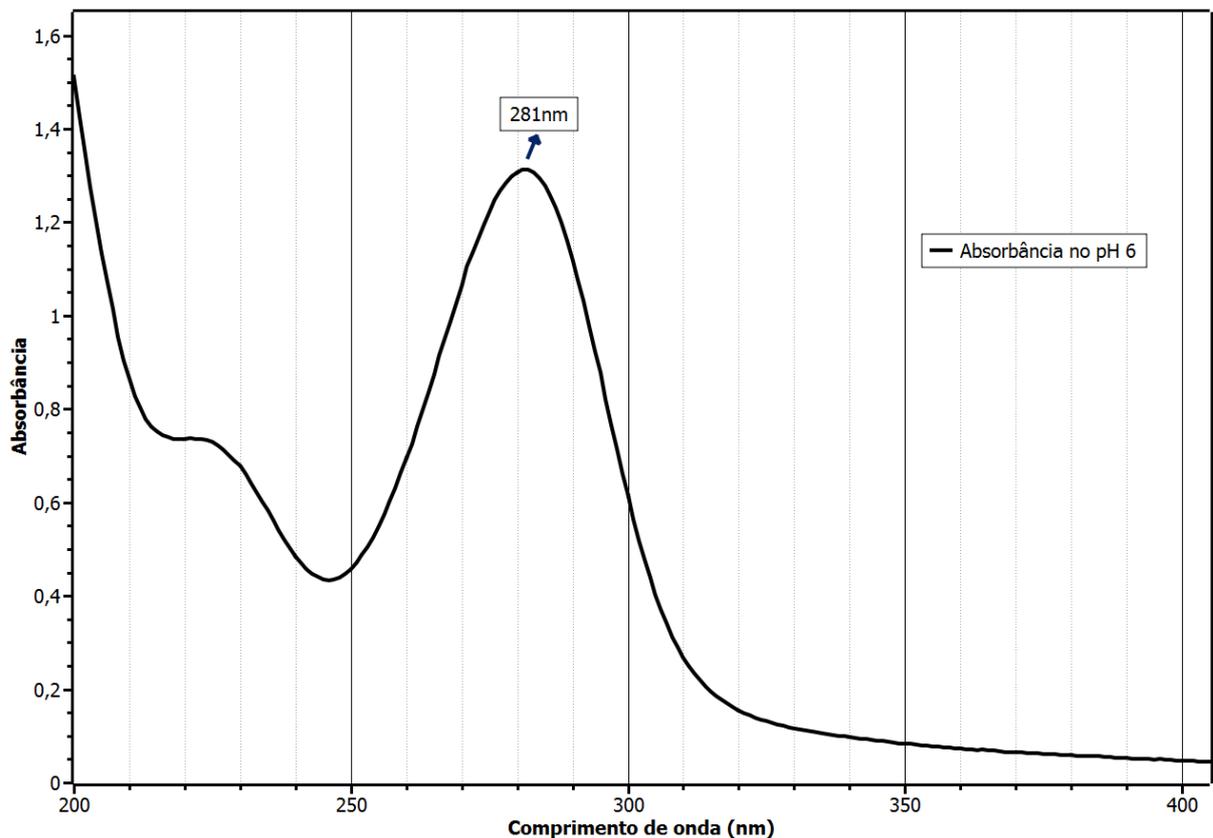


Figura 22 – Determinação do comprimento de onda característico para a solução de 3000mg/L de dextrina.

Na Figura 23 podemos visualizar a curva de calibração utilizada para calcular a concentração adsorvida de dextrina pela partícula de alumina.

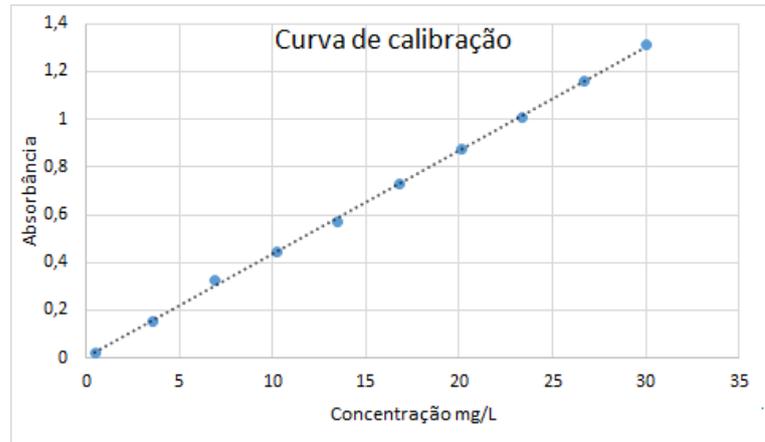


Figura 23 – Curva de calibração do espectrômetro de ultravioleta visível.

Na literatura se utiliza a espectroscopia de UV/Vis para determinar como se altera a absorbância em função da irradiação da dextrina com raios gama (γ) [74]. Nesses experimentos, foi determinado que o comprimento de onda característico da dextrina após a irradiação com raios gama foi de 265 nm. Eles também relataram que o comprimento de onda de 290 nm fica próximo da absorção dos grupos carbonila [74]. A variação do comprimento de onda se deve ao tipo de dextrina utilizado, a origem do amido e o processo para a obtenção da dextrina.

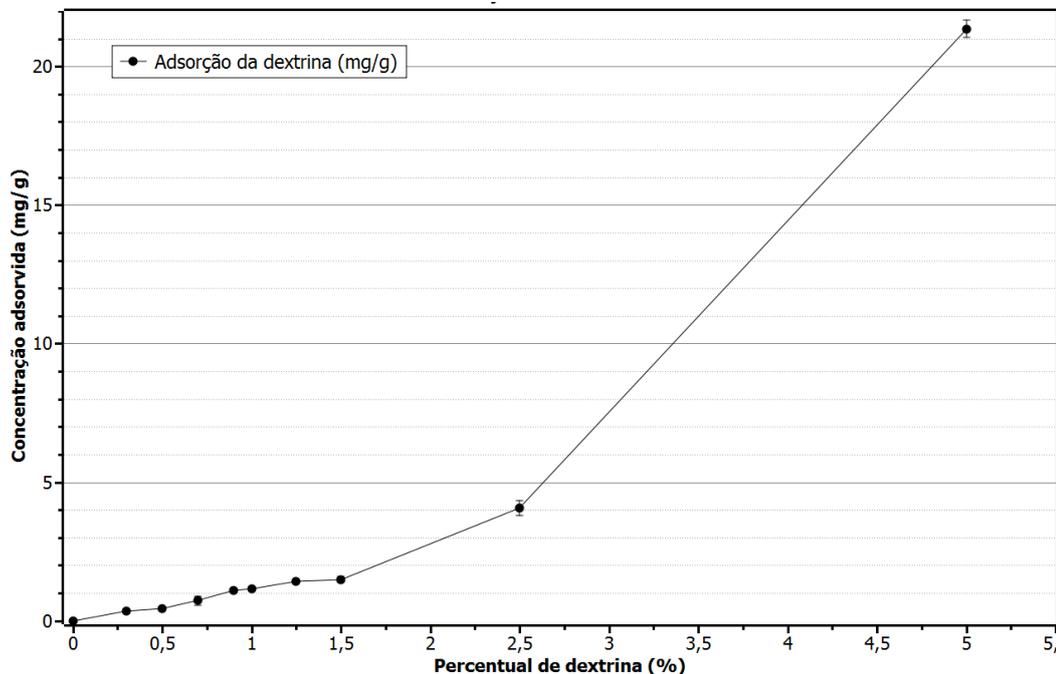


Figura 24 – Adsorção da dextrina na alumina com até 5% de dextrina inicialmente adicionada.

Na Figura 24 podemos observar o comportamento da adsorção da dextrina no pH 6 em uma suspensão de alumina, onde temos a concentração adsorvida de dextrina na alumina pelo percentual de dextrina adicionado inicialmente sobre a

massa de alumina presente na suspensão. A quantidade de dextrina adsorvida até 1,5% é inferior a quantidade de dextrina adsorvida nos valores de 2,5 e 5,0%.

Na Figura 21, observamos a análise termogravimétrica do pó de alumina que continha 5% da dextrina adicionada inicialmente, nessa análise o resultado de perda de massa corresponde a 1,72% e o percentual de dextrina adsorvida nas mesmas condições obtidas pela análise de espectroscopia de UV/Vis é de 2,09% ($\pm 0,04$). Os valores de concentração de dextrina adsorvida estão próximos e a análise termogravimétrica serviu como um parâmetro para saber se a massa de dextrina calculada através da análise de espectroscopia de ultravioleta/visível está correta.

Na Figura 24 e Figura 25 podemos visualizar a estabilização próximo ao valor de 1,5% seguido de um crescimento da concentração adsorvida em valores maiores. Essa estabilização próximo a concentração de 1,5% pode estar atribuída a diminuição dos sítios ativos na superfície da alumina e não havendo mais sítios ativos na superfície da alumina ocorre a diminuição da taxa de concentração adsorvida. Já o aumento dos valores de concentração adsorvida para valores de 2,5% e 5% iniciais pode ser atribuído a interação dextrina/dextrina. Como ocorreu a saturação dos sítios ativos na superfície da alumina a própria dextrina passou a interagir com a dextrina presente no meio líquido. Esse novo aumento na taxa de adsorção de dextrina é classificado como a segunda monocamada de adsorção. Essa segunda monocamada ocorre devido ao fato do meio líquido possuir uma alta concentração e a dextrina possuir sítios ativos em sua cadeia que promovem a interação e adsorção desta nova monocamada de dextrina.

A Figura 25 demonstra a concentração adsorvida de dextrina correspondente a primeira monocamada de dextrina adsorvida. Essa primeira camada de dextrina interage diretamente com a alumina, devido a presença de sítios ativos na superfície da dextrina. A diminuição da taxa de adsorção por volta de 1,5% demonstra que a superfície da alumina em suspensão já não possui uma grande quantidade de sítios ativos e conseqüentemente não há locais para que a dextrina possa interagir com a alumina e assim diminuindo a taxa de adsorção da dextrina.

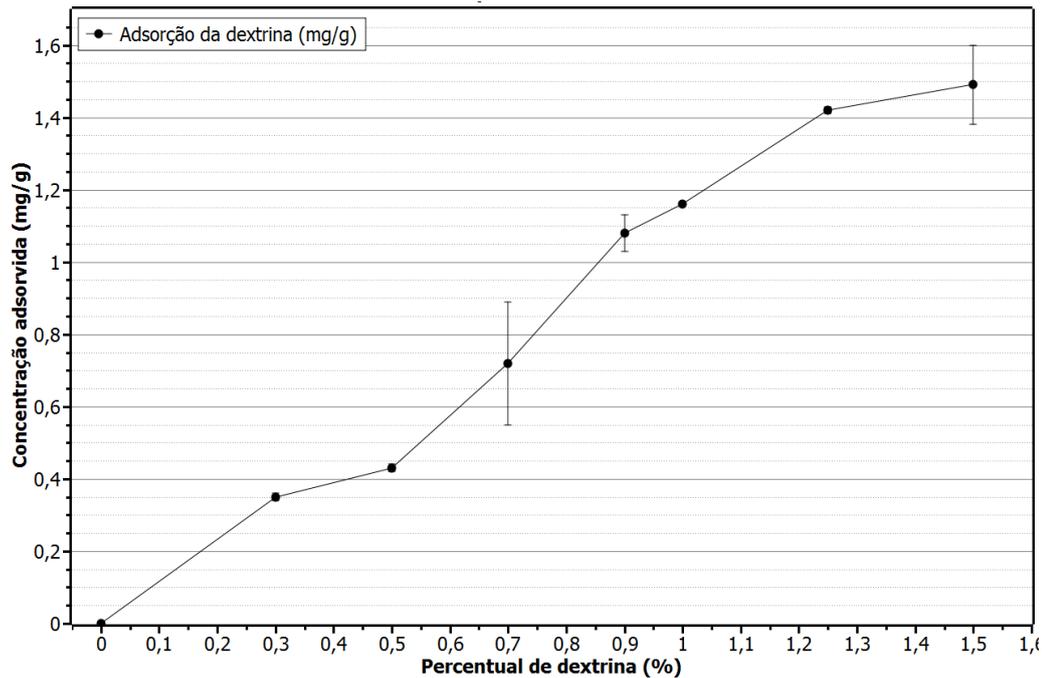


Figura 25 – Adsorção da dextrina na alumina representação da primeira monocamada adsorvida.

4.4 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE POR IMERSÃO EM MERCÚRIO E DENSIDADE DE ARQUIMEDÉS

Para materiais cerâmicos, o percentual de poros está relacionado com o aumento ou diminuição das propriedades mecânicas. Obter uma menor fração de poros finais leva a um aumento nas propriedades mecânicas, já um teor mais elevado de poros acarreta na diminuição destas propriedades de forma abrupta [38]. Avaliando a densidade do objeto a verde é possível determinar qual das amostras/lotes irão possuir uma maior densidade após o processo de sinterização.

Na Figura 26 podemos visualizar a densidade a verde para as diferentes concentrações de sólidos avaliadas e com diferentes percentuais de dextrina adicionada. Esta densidade é a soma da densidade da dextrina e da alumina após a secagem dos corpos de prova.

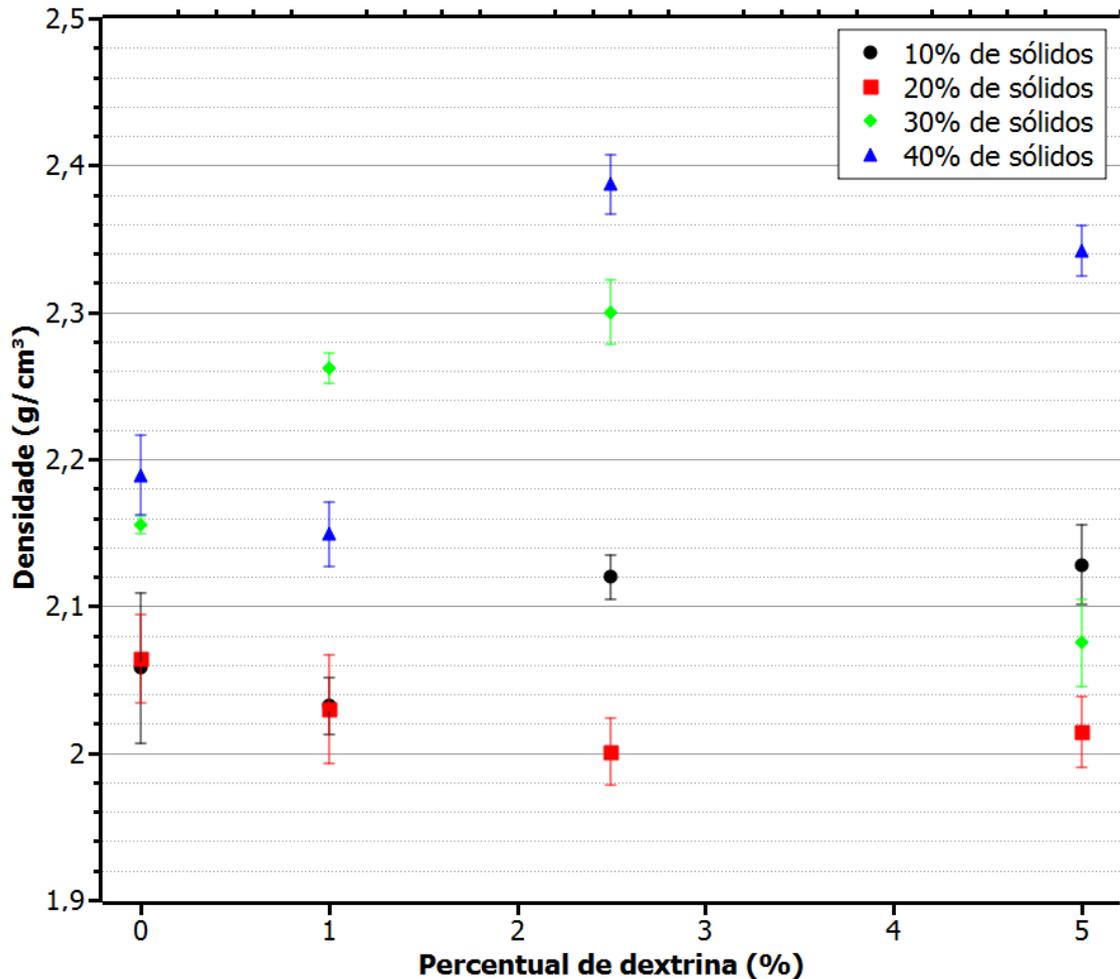


Figura 26 – Densidade por imersão de mercúrio das amostras a verde.

Na Figura 26 podemos observar que as concentrações de sólidos que obtiveram uma maior densificação foram os percentuais de 30 e 40 % de sólidos. Já os percentuais de 10 e 20 % de sólidos em todas as concentrações de dextrina não obtiveram valores de densidade superior ao das outras concentrações. Possivelmente nestas concentrações (10 e 20%), como a suspensão possui um baixo teor de sólidos, a velocidade de concentração dos aglomerados formados pela ligação da dextrina com a alumina é maior, desfavorecendo a acomodação dos grânulos formados. Assim restam vazios entre os grânulos ocasionando um menor valor de densidade.

Para a concentração de 40 % de sólidos com o aumento da concentração de dextrina ocorre uma diminuição da densidade seguida de um aumento até seu valor máximo na concentração de 2,5% de dextrina adicionada inicialmente. O aumento na densidade até 2,5% de dextrina adicionada pode estar relacionado com o

excesso de dextrina no meio que possivelmente esteja agindo como um lubrificante entre as partículas de alumina. Assim, ocorre um maior empacotamento da estrutura. Na concentração de 5 % de dextrina ocorre uma pequena queda da densidade final das amostras, isto possivelmente está relacionado com o excesso de dextrina adicionada que tende a afastar mais as partículas de alumina e não agindo mais como um lubrificante para as mesmas. Nestes 5 % de dextrina existe mais, possivelmente, de uma monocamada de dextrina adsorvida na superfície da alumina fazendo com que as partículas fiquem mais afastadas diminuindo assim a densidade final das amostras.

Para a concentração de 30 % de sólidos, também se observa que a maior densidade das amostras se concentra na região de 2,5 % de dextrina adicionada. O efeito é similar ao que ocorre na concentração de 40 % de sólidos. A diminuição da liberdade das partículas, devido a alta concentração de sólidos presentes, faz com que essa alta concentração de sólidos forneça sustentação as partículas e com isso elas não formam aglomerados grandes e sedimentam. Diferentemente do que ocorre nas concentrações de 10 e 20 % onde o grau de liberdade das partículas é maior.

Na Figura 27 visualizamos a densidade das amostras após a pré-sinterização. A pré-sinterização tem como objetivo remover o meio orgânico que serviu presente para dar sustentação nas amostras a verde. Na pré-sinterização as partículas de alumina começam a se unir formando os grãos e adquirem resistência sem a presença do ligante.

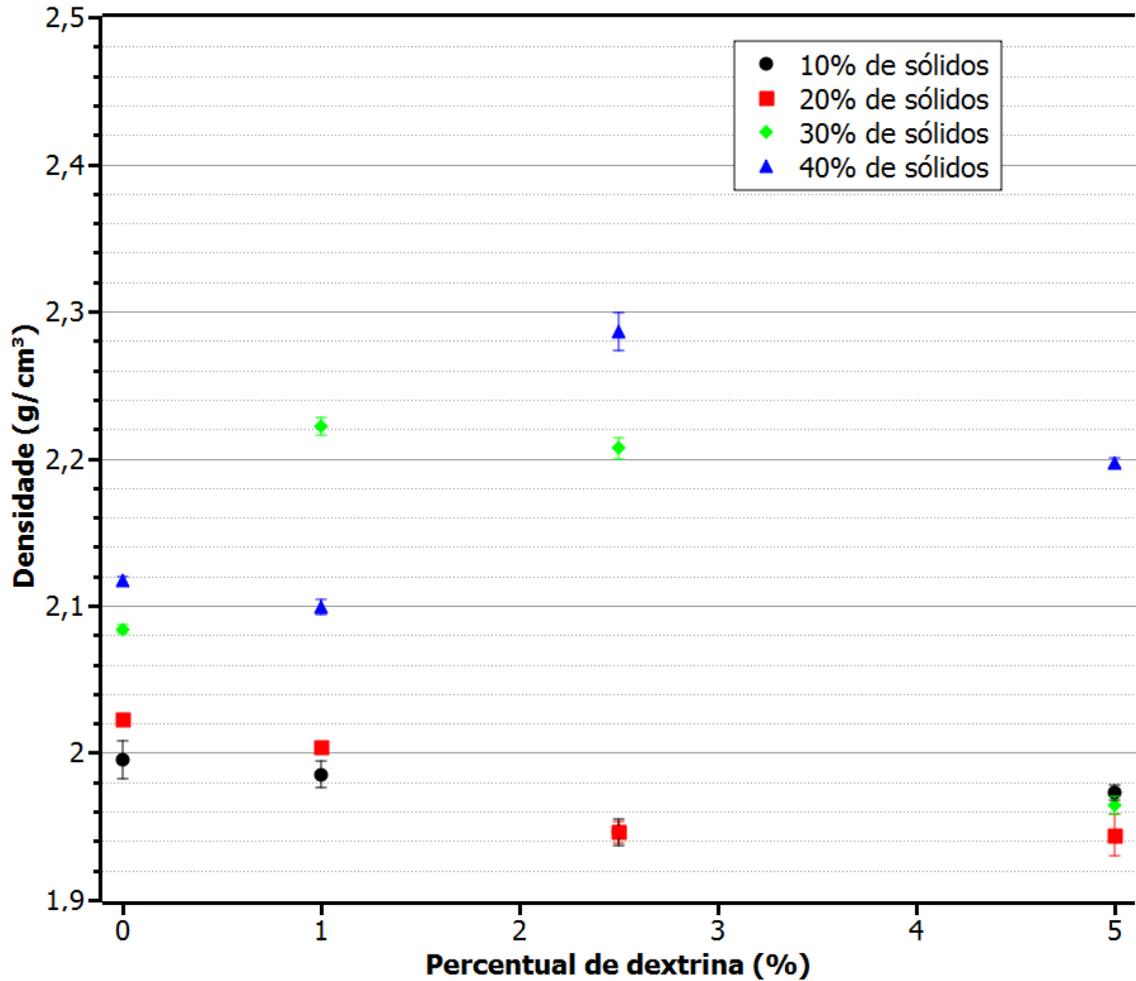


Figura 27 – Densidade por imersão em mercúrio das amostras pré-sinterizadas.

A diminuição da densidade das amostras pré-sinterizadas observadas na Figura 27 em relação as densidades das amostras a verde na Figura 26, possivelmente deve estar ocorrendo devido a troca do ligante orgânico por ar entre as partículas de alumina. Como a temperatura de pré-sinterização é mais baixa do que a temperatura de sinterização, as amostras pré-sinterizadas podem passar pelo processo de acabamento eliminando possíveis defeitos superficiais que possam acarretar na diminuição das propriedades finais da amostra.

Na Figura 28 podemos observar a densidade das amostras após a sinterização. O aumento da densidade é resultado da ação do tempo e da elevada temperatura em que as amostras foram submetidas. As densidades das amostras foram obtidas utilizando o método de Arquimedes. O perfil das densidades se manteve igual as densidades das amostras a verde, pois os defeitos ou o mal

empacotamento que durante a conformação surgiram, são levados durante todo o ciclo térmico de sinterização.

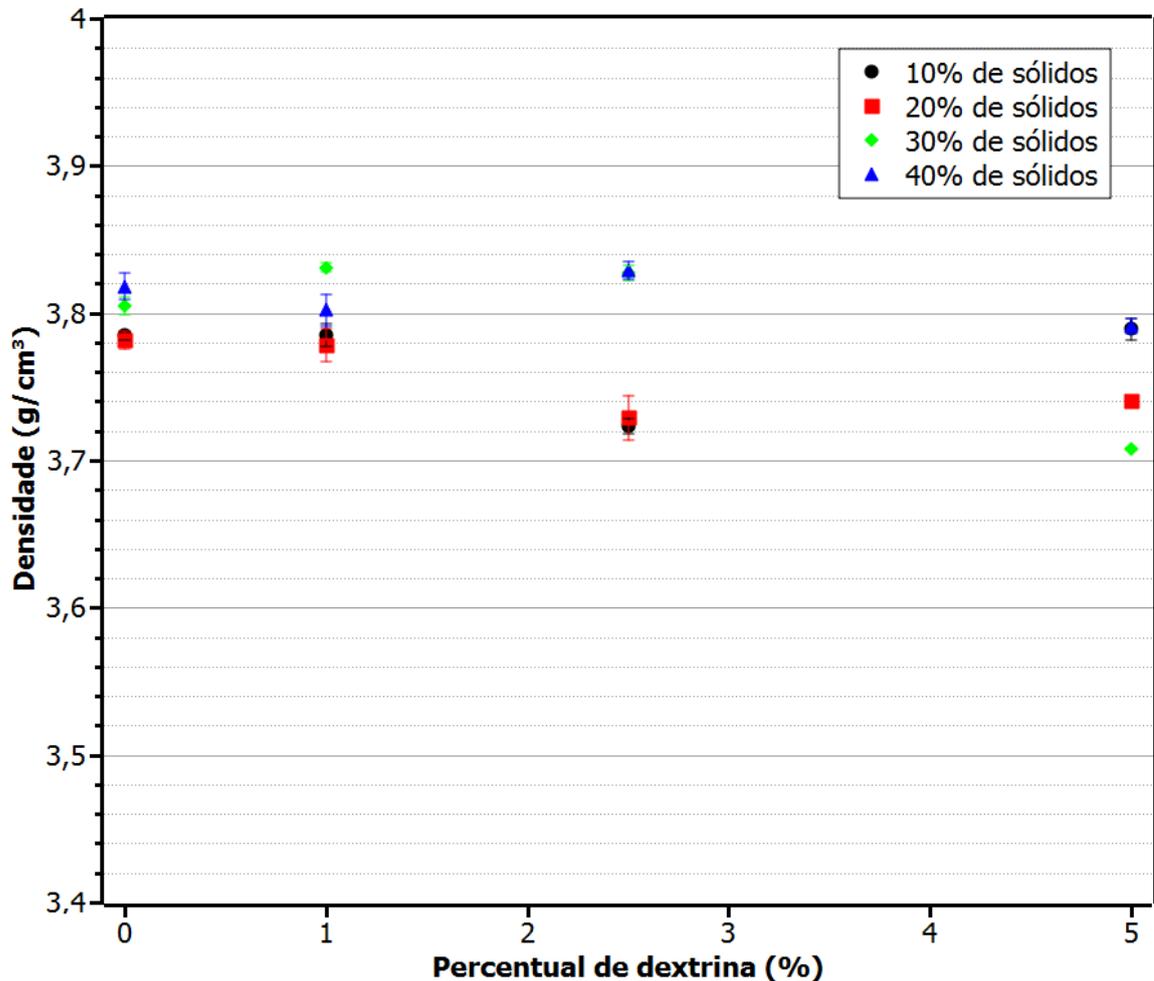


Figura 28 – Densidade de Arquimedes das amostras sinterizadas.

Como nas amostras à verde a melhor densificação ocorre nos percentuais de sólidos de 30 e 40 % com 1 e 2,5 % de dextrina adicionado. As amostras de 30 como amostras com 40 % de sólidos apresentam um valor próximo de densidade no teor de 2,5 % de dextrina adicionada. Porém, o valor de maior densificação corresponde a 96,25 % da densidade teórica da alumina na fração de 30% de sólidos e com 2,5 % de dextrina inicial. Os valores do percentual de densificação estão demonstrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valor médio do percentual de densificação das amostras em relação a densidade teórica da alumina.

% de dextrina	30 % de sólidos	40 % de sólidos
0	95,60	95,92
1,0	96,25	95,52
2,5	96,15	96,20
5,0	93,16	95,25

Na Tabela 7 podemos verificar as densidades de amostras de alumina obtidas pelo método de conformação conhecido como injeção a baixa pressão, sinterizadas a 1600°C. O autor enfatiza que a desaglomeração do pó resulta em melhores resultados após a sinterização [75].

Tabela 7 – Medidas de densidade pelo método de Arquimedes obtidas de amostras injetadas a baixa pressão, adaptado de Ourique (2012) [75].

Pó de partida	Densidade a verde (g/cm³)		Densidade sinterizada (g/cm³)	
Alumina como recebida	2,668	±0,001	3,863	±0,002
Alumina desaglomerada	2,646	±0,002	3,900	±0,001

Na Tabela 8 podemos verificar os valores de densidade obtidos neste trabalho. Ao compararmos estes valores de densidade com os valores de densidades obtidos pelo autor da Tabela 7, verificamos que os valores de densidade a verde e densidade após a sinterização são menores. Isto está relacionado com a técnica aplicada na conformação da alumina e o tipo de processamento utilizado. A otimização do processamento levando a obtenção de densidades a verdes e sinterizadas maiores acarreta no melhoramento das propriedades finais dos corpos cerâmicos.

As propriedades mecânicas de materiais cerâmicos estão relacionadas a quantidade de porosidade final resultante. Uma menor porosidade acarreta em propriedades mecânicas maiores quando comparadas com outra amostra com uma porosidade residual maior [6, 12, 25, 38].

Tabela 8 – Densidades das amostras de 30 e 40% de sólidos.

% dextrina	À verde		Sinterizada	
	30% (g/cm ³)	40% (g/cm ³)	30% (g/cm ³)	40% (g/cm ³)
0	2,16 ±0,01	2,19 ±0,03	0	3,81 ±0,02
1	2,26 ±0,01	2,15 ±0,02	1	3,83 ±0,01
2,5	2,30 ±0,02	2,39 ±0,02	2,5	3,83 ±0,02
5	2,08 ±0,03	2,34 ±0,02	5	3,71 ±0,01

Levando em consideração que o pó cerâmico resultante da suspensão produzida a partir da alumina e da dextrina será utilizado na 3DP, um percentual maior de sólidos inicial irá gerar uma maior quantidade de massa final de pó.

A importância da obtenção de uma maior densidade final para materiais cerâmicos está relacionada com o aumento das propriedades mecânicas desses materiais. Sendo assim a obtenção de um corpo cerâmico com elevado valor de densidade acarreta na melhora destas propriedades mecânicas.

Os valores de densidades obtidos neste trabalho, ainda necessitam serem melhorados para chegar próximo aos valores de densidade obtidos através de outras formas de processamento, para que assim possam serem aplicados em locais que necessitam de maiores propriedades mecânicas.

A obtenção de peças cerâmicas a partir de 3DP com baixa porosidade ainda é um desafio. Os produtos obtidos por 3DP geralmente apresentam alta porosidade, Zhang *et al* chegaram a obter amostras com valores próximos a 40 % de porosidade [7, 25].

A variação na quantidade de dextrina adicionada possibilita a sintonização da porosidade final do produto cerâmico obtido por 3DP.

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a morfologia da compactação e os defeitos que acarretaram na baixa densidade em relação a densidade teórica da alumina. Foram selecionadas apenas as concentrações de 30 e 40 % de sólidos (pré-sinterizadas e sinterizadas) para avaliar a sua morfologia.

Nas Figura 29 e Figura 30 podemos visualizar a microscopia eletrônica de varredura para as amostras contendo 30 % de sólidos pré-sinterizadas, com aumento de 500 e 5000 vezes.

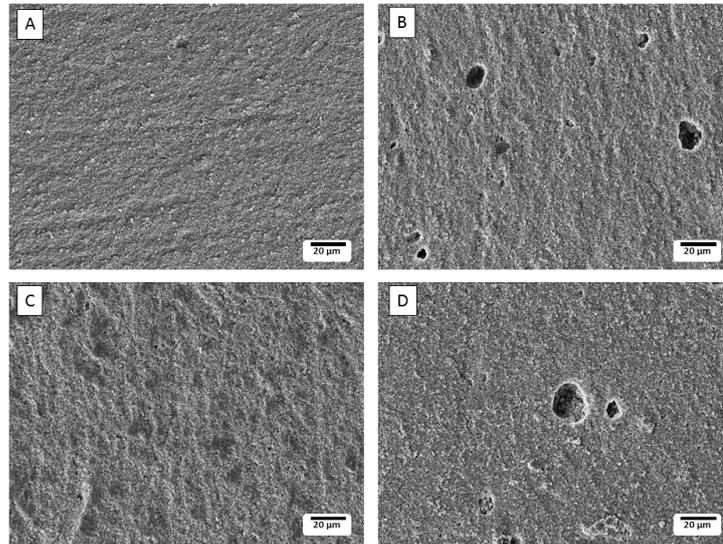


Figura 29 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras com 30 % de sólidos pré-sinterizadas com uma ampliação de 500x. As imagens A, B, C e D representam os percentuais iniciais de 0, 1, 2,5 e 5% dextrina, respectivamente.

Na Figura 29 podemos observar, na região analisada, a presença de poros nas amostras contendo 1 e 5 % de dextrina, que são originados de bolhas que ficaram aprisionadas na estrutura compactada. A presença destas bolhas dificulta a compactação e afeta diretamente a densidade das amostras.

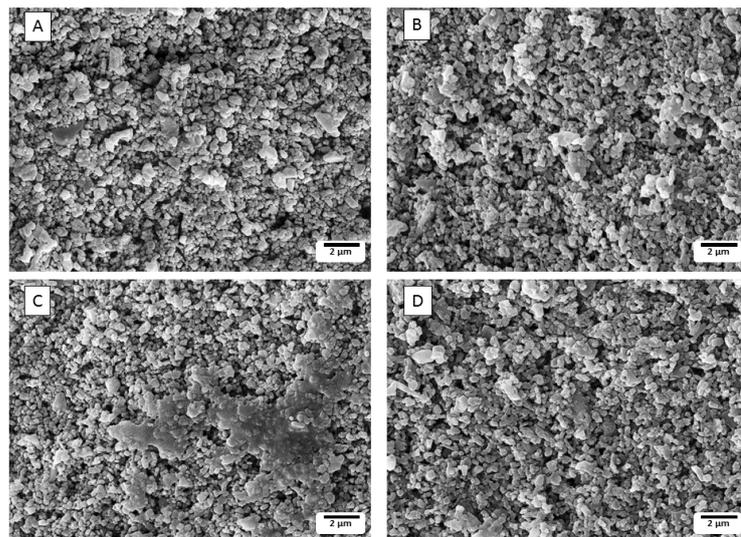


Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras com 30 % de sólidos pré-sinterizadas com uma ampliação de 5k. As imagens A, B, C e D representam os percentuais iniciais de 0, 1, 2,5 e 5% dextrina.

Uma maneira de amenizar a presença destas bolhas, no processo de obtenção dos corpos a verde a partir da secagem em moldes de silicone, é acoplar um sistema de vácuo para auxiliar na remoção do ar aprisionado. O sistema de vácuo deve ter potência suficiente para realizar a remoção do ar aprisionado, porém não deve ocasionar a sublimação do meio líquido o que levaria a formação de novas bolhas no corpo a verde.

Na Figura 30 visualizamos uma ampliação das regiões observadas na Figura 29. Notamos que o tamanho das partículas é inferior a $1\ \mu\text{m}$ em todas as concentrações de dextrinas. Podemos observar, nas regiões avaliadas, a presença de alguns aglomerados e o início da formação dos grãos que terminarão de se formar após a sinterização.

Na Figura 31 visualizamos as amostras com 30 % de sólidos após a sinterização, polimento e ataque térmico. Nas micrografias podemos observar a morfologia dos grãos e a presença de alguns poros, resultante do aprisionamento de bolhas no interior das amostras. A maioria dos poros visualizados então nos contornos de grãos, mas também observamos poros dentro dos grãos. Qualitativamente, o tamanho dos grãos é muito similar ao observado para amostra obtida com 0% de dextrina. Ao adicionarmos dextrina surgem poros que, além de serem provenientes do ar aprisionado no processo de obtenção dos corpos, podem ser gerados na retirada da dextrina através do processo de pré-sinterização das peças.

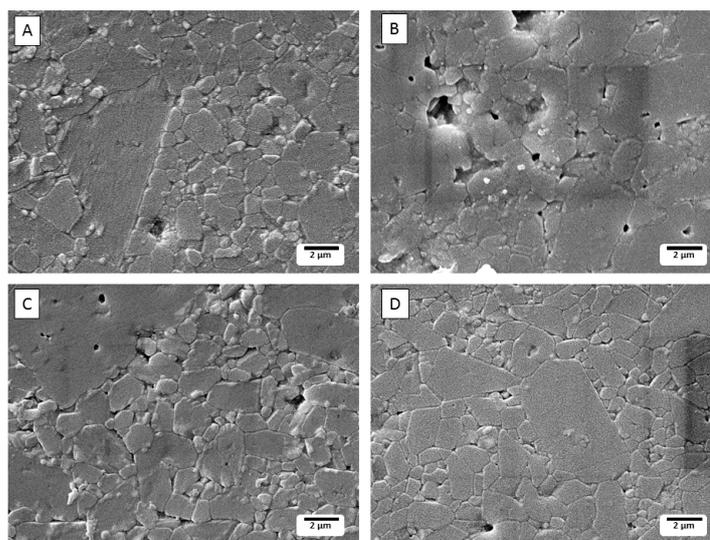


Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras com 30 % de sólidos sinterizadas com uma ampliação de 5k. As imagens A, B, C e D representam os percentuais iniciais de 0, 1, 2,5 e 5% dextrina, respectivamente.

Na Figura 32 e Figura 33 visualizamos as micrografias eletrônica de varredura das amostras contendo 40% de sólidos pré-sinterizadas. Na Figura 32 verificamos que, nas regiões avaliadas, não existe a presença de bolhas como observado nas amostras de 30 % de sólidos.

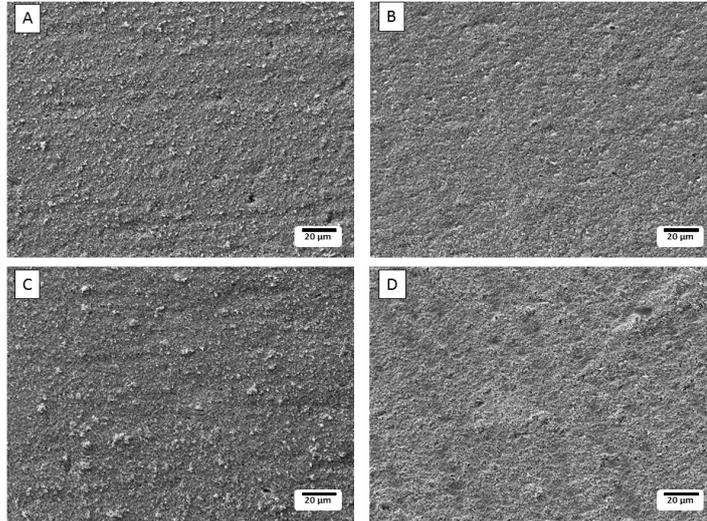


Figura 32 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras com 40 % de sólidos pré-sinterizadas com uma ampliação de 500x. As imagens A, B, C e D representam os percentuais iniciais de 0, 1, 2,5 e 5% dextrina, respectivamente.

Na Figura 33 podemos observar as micrografias com uma maior ampliação das regiões observadas na Figura 32. Através desta ampliação verificamos a compactação e o tamanho médio das partículas de alumina. Existe a presença de alguns aglomerados como nas amostras de 30 % de sólidos.

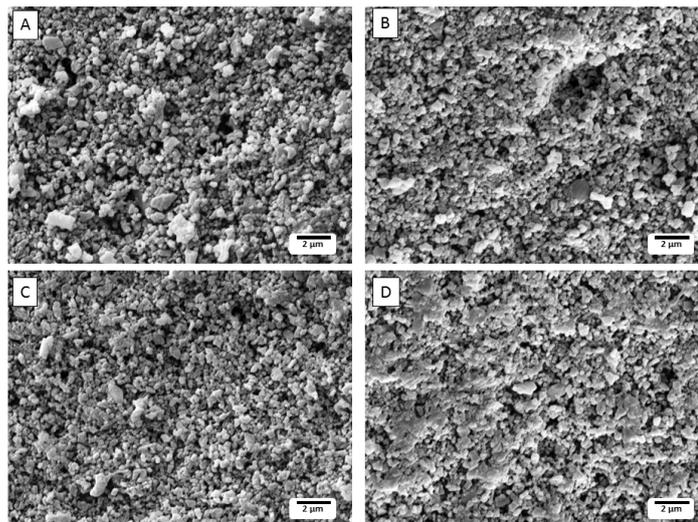


Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras com 40 % de sólidos pré-sinterizadas com uma ampliação de 5k. As imagens A, B, C e D representam os percentuais iniciais de 0, 1, 2,5 e 5% dextrina, respectivamente.

Na Figura 34 visualizamos a microscopia eletrônica de varredura das amostras de 40 % de sólidos após a sinterização. Em todas as imagens de concentrações variadas de dextrina verificamos a presença de poros intersticiais e intratriciais. A morfologia dos grãos que se formam é variável.

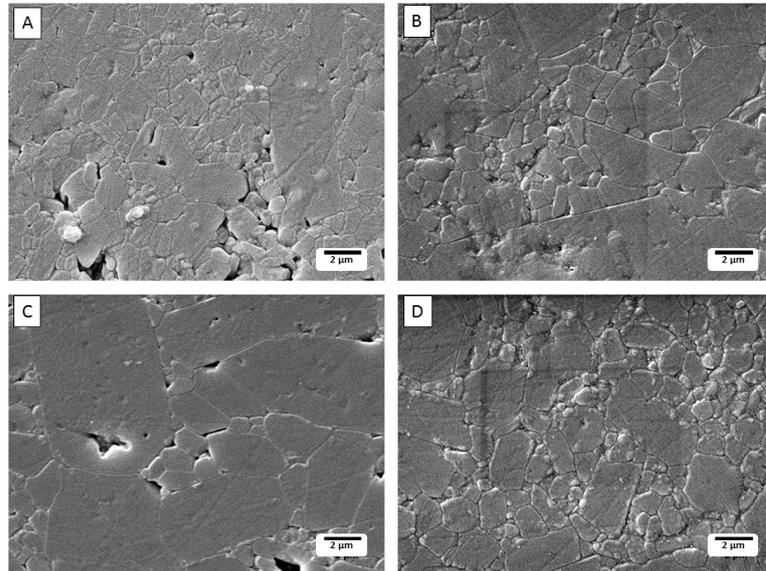


Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras com 40 % de sólidos pré-sinterizadas com uma ampliação de 5k. As imagens A, B, C e D representam os percentuais iniciais de 0, 1, 2,5 e 5% dextrina, respectivamente.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada a caracterização do pó de alumina utilizando dextrina como ligante para posterior utilização na técnica de impressão indireta tridimensional. Para tanto, avaliamos alguns aspectos da interação que ocorre entre a alumina e a dextrina. Fornecendo bases para o emprego deste meio de preparação na utilização desse pó de alumina com dextrina para a impressão indireta tridimensional.

Através do ensaio de sedimentação obtivemos informações sobre a estabilidade da suspensão de alumina com dextrina. Verificamos que no pH 6 ocorre uma melhor compactação do sedimento em todas as concentrações de dextrina utilizadas.

A análise termogravimétrica nos forneceu informações sobre o percentual de perda de massa durante o aquecimento, ou seja, as regiões onde ocorrem as perdas de massa. Com isso, podemos identificar as temperaturas nas quais os compostos orgânicos são retirados da peça durante o processo de pré-sinterização. Portanto, adequando as taxas de aquecimento com as regiões de perdas de massa podemos garantir que não ocorra alteração no dimensional da peça conformada.

No ensaio de espectroscopia de ultravioleta/visível obtivemos informações sobre a quantidade de dextrina que adsorveu na superfície da alumina. Determinamos o comprimento de onda característico para a dextrina utilizada nesse trabalho. Nos resultados de UV/Vis observamos uma saturação inicial que demonstrou a primeira monocamada formada no recobrimento da partícula. Ao aumentarmos a concentração de dextrina ocorreu um novo aumento na concentração adsorvida, caracterizado pelo surgimento de uma nova monocamada que interage com a primeira que está adsorvida na partícula de alumina.

Avaliamos a densidade das amostras utilizando a técnica de densidade por imersão de mercúrio e densidade de Arquimedes. Através destes ensaios foi possível determinar que as concentrações de 30 e 40 % de sólidos foram as que apresentaram os maiores valores de densidade. Em percentuais de 1 e 2,5 % de dextrina, dessas concentrações de sólidos, possivelmente, ela promoveu a lubrificação do sistema favorecendo o empacotamento. Sendo assim, como resultado observamos uma maior densidade final nesses valores.

A análise de microscopia eletrônica de varredura nos permitiu avaliar a morfologia das amostras e os principais defeitos que levaram a diminuição da densidade final do compacto. Observamos a presença de poros ocasionados pelo aprisionamento de bolhas, assim como poros resultantes do crescimento do grão nos contornos de grão e dentro dos grãos.

Com isso concluímos que a utilização de dextrina como ligante das partículas de aluminas tem um potencial para ser explorado, realizando ensaios através da impressão e avaliação da melhor condição de impressão. Controlar o percentual de dextrina na suspensão inicial de alumina, leva a uma otimização e melhora da densidade final das amostras, levando assim a melhora das propriedades mecânicas finais.

Após preparação da suspensão para utilização na técnica de 3DP, se faz necessário a remoção do meio líquido e a moagem do compacto resultante, garantindo a escoabilidade durante a impressão. A remoção do meio líquido da suspensão pode ser feita através do processo de liofilização ou a remoção através da secagem, que foi utilizado neste trabalho.

Realizar um comparativo entre o método liofilização e o método de secagem, pode gerar uma gama de pós cerâmicos que resultaram em diferentes propriedades finais, adequando assim as mais diversas necessidades que surgem para o processamento por impressão indireta tridimensional.

REFERÊNCIAS

1. Melcher, R., et al., *Fabrication of Al₂O₃-based composites by indirect 3D-printing*. Materials Letters, 2006. **60**(4): p. 572-575.
2. Chartier, T. and A. Badev, *Chapter 6.5 - Rapid Prototyping of Ceramics*, in *Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition)*, S. Somiya, Editor. 2013, Academic Press: Oxford. p. 489-524.
3. Utela, B., et al., *A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP)*. Journal of Manufacturing Processes, 2008. **10**(2): p. 96-104.
4. Vaezi, M., H. Seitz, and S. Yang, *A review on 3D micro-additive manufacturing technologies*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013. **67**(5-8): p. 1721-1754.
5. Moon, J., et al., *Ink-Jet Printing of Binders for Ceramic Components*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(4): p. 755-762.
6. Reed, J.S., *Principles of Ceramics Processing*. 1995: Wiley.
7. Zhang, W., et al., *Three-Dimensional Printing of Complex-Shaped Alumina/Glass Composites*. Advanced Engineering Materials, 2009. **11**(12): p. 1039-1043.
8. Net, C.P., *3D Printing*. 2008.
9. Campos, E., *Prototipagem Rápida - definições e processo*. 2012.
10. Pham, D.T. and R.S. Gault, *A comparison of rapid prototyping technologies*. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 1998. **38**(10–11): p. 1257-1287.
11. de Hazan, Y., et al., *Robotic deposition of 3d nanocomposite and ceramic fiber architectures via UV curable colloidal inks*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. **32**(6): p. 1187-1198.
12. Noguera, R., M. Lejeune, and T. Chartier, *3D fine scale ceramic components formed by ink-jet prototyping process*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(12): p. 2055-2059.
13. Emami, M.M., F. Barazandeh, and F. Yaghmaie, *Scanning-projection based stereolithography: Method and structure*. Sensors and Actuators A: Physical, 2014. **218**(0): p. 116-124.
14. Wang, W.L., et al., *Influence of process parameters on stereolithography part shrinkage*. Materials & Design, 1996. **17**(4): p. 205-213.

15. Zhang, X., X.N. Jiang, and C. Sun, *Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures*. Sensors and Actuators A: Physical, 1999. **77**(2): p. 149-156.
16. Wu, H., et al., *Rapid fabrication of alumina-based ceramic cores for gas turbine blades by stereolithography and gelcasting*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. **209**(18–19): p. 5886-5891.
17. Galantucci, L.M., F. Lavecchia, and G. Percoco, *Experimental study aiming to enhance the surface finish of fused deposition modeled parts*. CIRP Annals - Manufacturing Technology, 2009. **58**(1): p. 189-192.
18. Foggiatto, J.A., *Utilização do processo de modelagem por fusão e deposição (FDM) na fabricação rápida de insertos para injeção de termoplásticos*, in *Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica*. 2005, Universidade Federal de Santa Catarina. p. 182.
19. Chen, Z., et al., *Fabrication of osteo-structure analogous scaffolds via fused deposition modeling*. Scripta Materialia, 2005. **52**(2): p. 157-161.
20. Pandey, P.M., N. Venkata Reddy, and S.G. Dhande, *Improvement of surface finish by staircase machining in fused deposition modeling*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. **132**(1–3): p. 323-331.
21. Zein, I., et al., *Fused deposition modeling of novel scaffold architectures for tissue engineering applications*. Biomaterials, 2002. **23**(4): p. 1169-1185.
22. Deckers, J., et al., *Direct Selective Laser Sintering/Melting of High Density Alumina Powder Layers at Elevated Temperatures*. Physics Procedia, 2014. **56**(0): p. 117-124.
23. Ganeriwala, R. and T.I. Zohdi, *Multiphysics Modeling and Simulation of Selective Laser Sintering Manufacturing Processes*. Procedia CIRP, 2014. **14**(0): p. 299-304.
24. Kumar, S., *10.05 - Selective Laser Sintering/Melting*, in *Comprehensive Materials Processing*, S.H.F.B.J.V.T. Yilbas, Editor. 2014, Elsevier: Oxford. p. 93-134.
25. Seitz, H., et al., *Three-dimensional printing of porous ceramic scaffolds for bone tissue engineering*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2005. **74B**(2): p. 782-788.
26. Budding, A., T.H.J. Vaneker, and A.J.A. Winnubst, *Open Source Powder based Rapid Prototyping Machine for Ceramics*. Procedia CIRP, 2013. **6**(0): p. 533-538.
27. Suwanprateeb, J. and R. Chumnanklang, *Three-dimensional printing of porous polyethylene structure using water-based binders*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2006. **78B**(1): p. 138-145.

28. Cao, S., et al., *Investigation on urea-formaldehyde resin as an in-powder adhesive for the fabrication of Al₂O₃/borosilicate–glass composite parts by three dimensional printing (3DP)*. Journal of Materials Processing Technology, 2015. **217**(0): p. 241-252.
29. Maleksaeedi, S., et al., *Property enhancement of 3D-printed alumina ceramics using vacuum infiltration*. Journal of Materials Processing Technology, 2014. **214**(7): p. 1301-1306.
30. Rath, R.K., S. Subramanian, and J.S. Laskowski, *Adsorption of Dextrin and Guar Gum onto Talc. A Comparative Study*. Langmuir, 1997. **13**(23): p. 6260-6266.
31. Raju, G.B., A. Holmgren, and W. Forsling, *Adsorption of Dextrin at Mineral/Water Interface*. Journal of Colloid and Interface Science, 1997. **193**(2): p. 215-222.
32. Qi, X., et al., *Applications of β -limit dextrin as a matrix forming excipient for fast disintegrating buccal dosage formats*. Journal of pharmacy & pharmaceutical sciences : a publication of the Canadian Society for Pharmaceutical Sciences, Societe canadienne des sciences pharmaceutiques, 2012. **15**(5): p. 669-679.
33. Liu, Q. and J.S. Laskowski, *The role of metal hydroxides at mineral surfaces in dextrin adsorption, I. Studies on modified quartz samples*. International Journal of Mineral Processing, 1989. **26**(3–4): p. 297-316.
34. Beaussart, A., et al., *The role of mineral surface chemistry in modified dextrin adsorption*. Journal of Colloid and Interface Science, 2011. **357**(2): p. 510-520.
35. Whistler, R.L. and J.N.B.E.F. Paschall, *Starch: Chemistry and Technology*. 2 ed. 1984. 718.
36. Braga, P.F.A., et al., *The use of dextrin in purification by flotation of molybdenite concentrates*. International Journal of Mineral Processing, 2014. **127**(0): p. 23-27.
37. Askeland, D.R. and P.P. Phulé, *Ciência e engenharia dos materiais*. 2008: Cengage Learning.
38. Callister, W.D., *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 2008: Livros Técnicos e Científicos.
39. Zorzi, J., *Produção de Peças de Cerâmica Avançada com Perfil Complexo*. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais-PGCIMAT-UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2001.
40. Carter, C.B. and M.G. Norton, *Ceramic materials: science and engineering*. 2007: Springer Science & Business Media.

41. Hind, A.R., S.K. Bhargava, and S.C. Grocott, *The surface chemistry of Bayer process solids: a review*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999. **146**(1–3): p. 359-374.
42. Munro, M., *Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 1997. **80**(8): p. 1919-1928.
43. Levin, I. and D. Brandon, *Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(8): p. 1995-2012.
44. Busca, G., *Chapter Three - Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas*, in *Advances in Catalysis*, C.J. Friederike, Editor. 2014, Academic Press. p. 319-404.
45. Holmberg, K., *Handbook of applied surface and colloid chemistry*. 2001: Wiley.
46. Brown, G.E., et al., *Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms*. Chemical Reviews, 1999. **99**(1): p. 77-174.
47. Brown, G.E., Jr., et al., *Metal Oxide Surfaces and Their Interactions with Aqueous Solutions and Microbial Organisms*. Chem Rev, 1999. **99**(1): p. 77-174.
48. Catafesta, J., et al., *Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais*. Cerâmica, 2007. **53**: p. 29-34.
49. Oliveira, I.R.d., et al., *Dispersão e Empacotamento de Partículas*. 2000, São Paulo: Fazendo Arte. 224.
50. Tadros, T.F., *Adsorption and Conformation of Polymeric Surfactants at the Solid–Liquid Interface*, in *Dispersion of Powders in Liquids and Stabilization of Suspensions*. 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 107-129.
51. Tadros, T.F., *Stabilization and Destabilization of Suspensions Using Polymeric Surfactants and the Theory of Steric Stabilization*, in *Dispersion of Powders in Liquids and Stabilization of Suspensions*. 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 131-149.
52. Brossard, S.K., H. Du, and J.D. Miller, *Characteristics of dextrin adsorption by elemental sulfur*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **317**(1): p. 18-25.
53. Wiśniewska, M., S. Chibowski, and T. Urban, *Modification of the alumina surface properties by adsorbed anionic polyacrylamide—Impact of polymer hydrolysis*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **21**(0): p. 925-931.
54. Franks, G.V. and Y. Gan, *Charging Behavior at the Alumina–Water Interface and Implications for Ceramic Processing*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(11): p. 3373-3388.

55. Liu, Q. and J.S. Laskowski, *The role of metal hydroxides at mineral surfaces in dextrin adsorption, II. Chalcopyrite-galena separations in the presence of dextrin*. International Journal of Mineral Processing, 1989. **27**(1–2): p. 147-155.
56. Qin, W., et al., *Utilization of polysaccharides as depressants for the flotation separation of copper/lead concentrate*. International Journal of Mining Science and Technology, 2013. **23**(2): p. 179-186.
57. Webber, J., *Identificação e caracterização dos sítios superficiais de partículas de alumina e interações de adsorção com o ácido esteárico.*, in *Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais*. 2014, Universidade de Caxias do Sul. p. 79.
58. Raju, G.B., A. Holmgren, and W. Forsling, *Complexation Mechanism of Dextrin with Metal Hydroxides*. Journal of Colloid and Interface Science, 1998. **200**(1): p. 1-6.
59. Alvani, K., X. Qi, and R. Tester, *Rapid method to determine the molecular weight of dextrans and dextrans*. Carbohydrate Polymers, 2009. **78**(4): p. 997-998.
60. Bolin, N.J. and J.S. Laskowski, *Polysaccharides in flotation of sulphides. Part II. Copper/lead separation with dextrin and sodium hydroxide*. International Journal of Mineral Processing, 1991. **33**(1–4): p. 235-241.
61. Liu, Q. and J.S. Laskowski, *The interactions between dextrin and metal hydroxides in aqueous solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1989. **130**(1): p. 101-111.
62. Liu, Q., Y. Zhang, and J.S. Laskowski, *The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction*. International Journal of Mineral Processing, 2000. **60**(3–4): p. 229-245.
63. Wie, J.M. and D.W. Fuerstenau, *The effect of dextrin on surface properties and the flotation of molybdenite*. International Journal of Mineral Processing, 1974. **1**(1): p. 17-32.
64. Xu, J., et al., *Comparative Study of Spring Dextrin Impact on Amylose Retrogradation*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012. **60**(19): p. 4970-4976.
65. Davidson, E.A., *Carbohydrate chemistry*. 1967: Holt, Rinehart and Winston New York.
66. Sikora, M., et al., *Dextrin plasticizers for aqueous colloidal processing of alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(5): p. 625-628.
67. Dal Bó, M., W.F. das Neves, and S. do Amaral, *Substituição do mercúrio por água na determinação da densidade aparente do suporte cerâmico cru*. Cerâmica Industrial, 2002. **7**: p. 42-46.

68. Standard, A., C373-88 (2006) "Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products". ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.
69. Gouvêa, D. and B. Murad, *Influência das características ácido-básicas da superfície dos óxidos na estabilidade de suspensões cerâmicas de Al*. Cerâmica, 2001. **47**(301): p. 51.
70. Nyamekye, G.A. and J.S. Laskowski, *Adsorption and Electrokinetic Studies on the Dextrin-Sulfide Mineral Interactions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1993. **157**(1): p. 160-167.
71. Zeng, T., et al., *Processing and piezoelectric properties of porous PZT ceramics*. Ceramics International, 2007. **33**(3): p. 395-399.
72. Ballinger, T.H. and J.T. Yates, *IR spectroscopic detection of Lewis acid sites on alumina using adsorbed carbon monoxide. Correlation with aluminum-hydroxyl group removal*. Langmuir, 1991. **7**(12): p. 3041-3045.
73. Shirai, T., et al., *Surface hydration states of commercial high purity α -Al₂O₃ powders evaluated by temperature programmed desorption mass spectrometry and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*. Science and Technology of Advanced Materials, 2005. **6**(2): p. 123-128.
74. Lotfy, S., *Controlling degradation of low-molecular-weight natural polymer "dextrin" using gamma irradiation*. International Journal of Biological Macromolecules, 2009. **44**(1): p. 57-63.
75. Ourique, P.A., *Efeito das variáveis de processamento em misturas de alumina com ligantes orgânicos usadas na moldagem por injeção em baixa pressão*, in Programa de pós-graduação em materiais. 2012, Universidade de Caxias do Sul. p. 94.