

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGE3M

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE SUSPENSÕES CONCENTRADAS
TERMOPLÁSTICAS PARA MICROFABRICAÇÃO POR COEXTRUSÃO DE COMPÓSITOS
PIEZOELÉTRICOS EM POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

Viviane Lütz Bueno

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2010

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –

PPGE3M

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE SUSPENSÕES CONCENTRADAS
TERMOPLÁSTICAS PARA MICROFABRICAÇÃO POR COEXTRUSÃO DE COMPÓSITOS
PIEZOELÉTRICOS EM POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE**

Viviane Lütz Bueno

Engenheira de Materiais

Proposta de tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

Prof. Dr. Sérgio Cava

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

A todo o *EMPA Dübendorf*, onde os experimentos deste trabalho foram integralmente realizados, e em especial a Frank Clemens, Thomas Graule pela supervisão deste trabalho pela hospitalidade, amizade e ensinamentos, além de Carlos Pérez Bergmann pela maravilhosa oportunidade.

A Marina Rojas Ismael, para quem eu não poderia agradecer o suficiente, e sem a qual este trabalho não teria sido possível.

Ao Professor Carlos Pérez Bergmann por sua amizade e por se demonstrar sempre disponível para ajudar-nos em todas as situações.

De maneira geral, a todos os meus amigos e entes queridos.

Aos meus pais, pelo apoio, carinho e incentivo sem limite.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
SUMÁRIO	V
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	XII
ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XIII
RESUMO	I
ABSTRACT	II
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Compósitos ativos	4
3.1.1 Materiais inteligentes	4
3.1.2 Piezoeletricidade	4
3.1.3 Histerese e curvas borboleta	5
3.1.4 Zirconato titanato de chumbo - PZT	6
3.1.5 Compósitos piezoelétricos	9
3.1.5.1 Fibras piezoelétricas	9
3.1.5.2 Compósitos 1-3	10
3.2 Processo de Coextrusão	12
3.2.1 Fabricação de fibras simples e ocas	13
3.2.2 Fabricação de compósitos piezoelétricos 1-3	14
3.2.3 Problemas em coextrusão	16
3.3 Fundamentos de Reologia	17
3.3.1 A lei básica	17
3.3.2 Tensão de cisalhamento	18
3.3.3 Taxa de cisalhamento	18
3.3.4 Viscosidade	18
3.3.5 Fluidos Newtonianos	19
3.3.6 Fluidos não-Newtonianos	19
3.3.7 Curvas de fluxo e viscosidade	19
3.3.8 Reologia das suspensões concentradas cerâmico-poliméricas	20
3.3.9 Efeito de deslizamento na parede	22
3.3.9.1 Deslizamento na parede de polímeros puros	22
3.3.9.2 Deslizamento na parede de suspensões concentradas cerâmico-polímero	23
3.3.9.3 Velocidade de deslizamento na parede	26
3.3.9.4 Espessura da camada de deslizamento	28
3.4 Uso do ácido esteárico como surfactante	29
3.5 Troca dos materiais provisórios	31

3.5.1	Negro de fumo (NF).....	31
3.5.2	Seleção dos possíveis materiais provisórios	32
3.5.3	Celulose microcristalina (MCC)	33
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
4.1	Materiais.....	34
4.1.1	Cerâmica piezoelétrica: zirconato titanato de chumbo (PZT)	34
4.1.2	Materiais provisórios.....	34
4.1.2.1	Negro de fumo	34
4.1.2.2	Celulose microcristalina	35
4.1.3	O ligante: Polietileno de baixa densidade.....	36
4.1.4	O surfactante: Ácido esteárico.....	37
4.2	Métodos.....	37
4.2.1	Recobrimento do PZT com ácido esteárico.....	37
4.2.2	Medida das propriedades piezoelétricas	37
4.2.3	Preparo das suspensões concentradas.....	38
4.2.3.1	Equipamento: reômetro de torque	38
4.2.3.2	Metodologia do processo de mistura	39
4.2.3.3	Composições usadas	42
4.2.4	Coextrusão no formato de “semicírculo”	43
4.2.4.1	Fabricação do pré-formato	43
4.2.4.2	Equipamento: reômetro capilar	46
4.2.4.3	Parâmetros da coextrusão	49
4.2.4.4	Análise da eficiência do processo de coextrusão	49
4.2.5	Análise do deslizamento na parede.....	50
4.2.5.1	Método de Mooney	50
4.2.5.2	Parâmetros experimentais	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	Uso do ácido esteárico	52
5.2	Substituição do material provisório	53
5.2.1	Teste de queima	55
5.2.2	Retirada do ligante	56
5.2.3	Definição dos teores de sólido.....	56
5.2.4	Adição de corante na mistura de MCC	57
5.2.5	Medida da resposta piezoelétrica	58
5.3	Coextrusão dos filamentos no formato de semicírculo	59
5.3.1	O processo de mistura.....	59
5.3.2	Teste reológico com o pré-formato de PZT/NF	60
5.3.3	Teste reológico com o pré-formato de PZT/MCC	63
5.3.4	Teste reológico com o pré-formato de MCC/MCC.....	67

5.4	O teste de deslizamento de parede	68
5.4.1	Dados obtidos do reômetro capilar	70
5.4.2	Aplicação das correções de Bagley e Rabinowitch	73
5.4.3	Curvas de fluxo.....	74
5.4.3.1	Análise pelo método de Mooney e Jastrzebski	75
5.4.3.2	Cálculo da espessura da camada de deslizamento	79
5.4.4	Correção das viscosidades.....	80
5.4.5	Necessidade de uma nova composição para a suspensão concentrada de PZT	82
5.4.5.1	Velocidades de deslizamento na parede	83
5.4.5.2	Viscosidade corrigida	84
5.4.5.3	Pontos de intersecção	85
5.4.5.4	Novos testes reológicos realizados	85
6	CONCLUSÕES	89
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 (a) Curva dielétrica de histerese. (b) Curva Borboleta para materiais piezoelétricos (MORGAN, 2010).....	6
Figura 3.2 Célula unitária do PZT em diferentes temperaturas (a) estrutura cúbica de corpo centrado (acima da T _c); (b) estrutura tetragonal (abaixo da T _c) (MORGAN, 2010).....	7
Figura 3.3 Diagrama ternário PbO – ZrO ₂ – TiO ₂ (WEBSTER, MACDONALD e BOWMAN, 1965).....	8
Figura 3.4 Diagrama de fase Pb(Zr _{1-x} T _x)O ₃ . As fases ferroelétricas romboédrica e tetragonal são mostradas, bem como a fase cúbica paraelétrica de alta temperatura (SCHWARTZ, 2002).	8
Figura 3.5 Fibras piezoelétricas (a) Produzida no EMPA por extrusão termoplástica; (b) Fibra oca produzida por micro-fabricação por coextrusão (BREI e CANNON, 2004).	10
Figura 3.6 Compósitos 1-3 fabricados pela <i>Smart Materials Corporation</i> . (a) filamentos retangulares (80μm de lado e 120μm de espaçamento). (b) filamentos cilíndricos (70μm de diâmetro e 50μm de espaçamentos) (WILLIANS e INMAN, 2003).....	11
Figura 3.7 Compósitos piezoelétricos 1-3. (a) Efeito piezoelétrico atuante na direção vertical (alinhado com as fibras). (b) Efeito piezoelétrico acontece preferencialmente na direção horizontal na qual as placas são mais longas.....	11
Figura 3.8 Piezocompósito usado na fuselagem de aviões (WILLIANS e INMAN, 2003).	12
Figura 3.9 Secção transversal de um compósito representando o processo de microfabricação por coextrusão (HOY <i>et al.</i> , 1998).....	13
Figura 3.10 Esquema da coextrusão de fibras de PZT (ISMAEL <i>et al.</i> , 2009).	14
Figura 3.11 Esquema da produção do pré-formato para a produção de fibras ocas de PZT por coextrusão (BUENO, 2009).	14
Figura 3.12 Processo de Microfabricação por coextrusão mostrando a formação direta de um compósito 1-3 formada apenas pela redução de um pré-compósito.	15
Figura 3.13 (a) Ilustração esquemática do processo de fabricação de um atuador multicamadas por coextrusão (YOON, C. B. <i>et al.</i> , 2006); (b) micrografia óptica da secção transversal polida do atuador (YOON <i>et al.</i> , 2007).	16
Figura 3.14 Compósito piezoelétrico 1-3 fabricado usando multicamadas de PZN-PZT: (a) ilustração esquemática; (b) 1-3 piezo-composto com 18% de polímero e 82% de PZT(YOON <i>et al.</i> , 2007).	16
Figura 3.15 Encapsulamento dos materiais durante o fluxo de um processo de coextrusão em função do tempo (MINAGAWA e WHITE, 1975).....	17
Figura 3.16 Modelo de um fluido entre dois planos paralelos.	18
Figura 3.17 (a) Curvas de fluxo para diferentes tipos de comportamento reológico. (1) Newtoniano, (2) de Bingham, (3) pseudoplástico, (4) pseudoplástico com tensão de escoamento, (5) dilatante, (6) dilatante com tensão de escoamento; (b) Curvas de viscosidade correspondentes às curvas de fluxo.....	20
Figura 3.18 Desenho esquemático indicando o efeito da presença de uma partícula esférica sobre as linhas de fluxo de um fluido submetido ao cisalhamento: fluido (a) isento e (b) contendo partícula (PANDOLFELLI, 2000).	21
Figura 3.19 (a) Superfície sólida plana em presença de polímero adsorvido e emaranhamento interfacial entre as camadas de polímero adsorvida e livre. (b) Polímero fundido com alta tensão de cisalhamento em contato com uma parede sólida, na qual apenas uma camada é adsorvida formando uma camada limite (<i>a</i>) (WANG, 1999).	22
Figura 3.20 Exemplos da interação entre uma superfície sólida rugosa e as cadeias poliméricas (WANG, 1999).	23

Figura 3.21 (a) Imagem de MEV para a secção transversal da mistura extrudada em um molde capilar. (b) representação esquemática da camada de deslizamento (KALYON, 2005).....	24
Figura 3.22 Esquemas dos vários perfis de velocidade entre dois partos paralelos (a) Modelo de Newton (sem deslizamento na parede); (b) Modelo da velocidade de deslizamento; (c) modelo da espessura da camada de deslizamento (KWON e AHN, 1995).	24
Figura 3.23 Representação esquemática do fluxo de uma suspensão concentrada no interior do capilar (KALYON, 2005).....	25
Figura 3.24 Esquema do fluxo e do deslizamento na parede das pastas cerâmicas através de um capilar (CHEN <i>et al.</i> , 2009).	28
Figura 3.25 Estrutura molecular do ácido esteárico e a sua estabilização estérica.	30
Figura 3.26 Adsorção específica do ácido esteárico na superfície do pó de PZT como uma função da concentração da solução de tolueno (MCNULTY <i>et al.</i> , 1999).....	31
Figura 3.27 Esquema das três principais características do negro de fumo (DADOS TÉCNICOS CARBON BLACK, 2001).	32
Figura 4.1 Dispositivo para as medidas piezoelétricas (BELLOLI <i>et al.</i> , 2009).	38
Figura 4.2 Reômetro de torque utilizado para misturar as amostras.	38
Figura 4.3 Vista transversal da câmara onde a mistura é realizada no reômetro de torque e os rotores usados (SCHRAMM, 2000).....	39
Figura 4.4 Diagrama de torque (M) versus tempo (t) para um polímero ao longo de uma mistura no reômetro de torque (BOUSMINA, AIT-KADI E FAISANT, 1999).	40
Figura 4.5 Esquema do processo de mistura.	40
Figura 4.6 Torque vs. tempo para um sistema composto de um polímero e um pó.	41
Figura 4.7 Cilindros prensados: MCC (rosa), PZT (branco) e NF (preto).	45
Figura 4.8 (a) Esquema da produção do pré-formato para a análise reológica por coextrusão. (b) Pré-compósito formado por MCC (rosa) e PZT (branco). (c) Pré-compósito formado por NF (preto) e PZT (branco).	45
Figura 4.9 (a) Esquema de um reômetro capilar (MACOSKO, 1994).....	46
Figura 4.10 Determinação do efeito de entrada para moldes com capilares de diferente comprimentos e mesmo diâmetros, pela comparação com um capilar de comprimento zero (apenas um orifício) (SCHRAMM, 2000). ..	47
Figura 4.11 Filamentos de PZT-NF (a) início da coextrusão (b) meio da coextrusão. (c) final da coextrusão. ...	50
Figura 4.12 (a) Descrição das partes do reômetro capilar. (b) moldes usados (esquerda: molde com capilar, direita: molde zero).....	51
Figura 5.1 Torque vs. tempo de um sistema de PZT + PEBD.....	52
Figura 5.2 Diagramas de tamanho de partícula para PZT.....	53
Figura 5.3 (a) Fibras extrudadas e (b) fibras coextrudadas após a retirada do ligante.....	53
Figura 5.4 Curvas borboleta para fibras extrudadas e coextrudadas de PZT (ISMAEL e CLEMENS, 2009).	54
Figura 5.5 Torque em função do tempo para os possíveis materiais provisórios.....	55
Figura 5.6 Teste de queima das misturas de material provisório e PEBD.....	55
Figura 5.7 Torque vs. tempo para as misturas de PZT, NF e MCC.	57
Figura 5.8 Teste de queima para o corante selecionado.....	57
Figura 5.9 Análise termogravimétrica do corante selecionado.	58
Figura 5.10 Toque vs. Tempo para as misturas de 31 vol. % de MCC com e sem corante.	58
Figura 5.11 Curvas borboleta para as fibras extrudada, coextrudada de NF e coextrudada de MCC.....	59

Figura 5.12 Comparação entre as curvas de Torque (M) x Tempo para dois lotes diferentes de PZT SP-505. .60	60
Figura 5.13 Fotos das secções transversais dos filamentos de PZT e NF (descrições na Tabela 4.9)61	61
Figura 5.14 Exemplos de molde capilar usados (D = 1mm e L = 16mm) (a) ângulo de entrada de 180°(b) ângulo de entrada de 120°62	62
Figura 5.15 (a) Cilindro conformado com o uso de um molde plano (ângulo de entrada de 180°). (b) Cilindro conformado com o uso de um molde com ângulo de entrada de 120°.....63	63
Figura 5.16 Curvas descrevendo a variação da % de PZT na área transversal m função do comprimento do filamento analisado para compósitos pré-formados de PZT/NF63	63
Figura 5.17 Fotos das secções transversais dos filamentos de PZT e MCC. (a) Coextrusão 04 (CE04); (b) Coextrusão 05 (CE05); (c) Coextrusão 7 (CE07) (descrições na Tabela 4.9).....65	65
Figura 5.18 Curvas descrevendo a variação da % de PZT na área transversal m função do comprimento do filamento analisado para compósitos pré-formados de PZT/MCC.66	66
Figura 5.19 Comparação entre as coextrusões de PZT/NF (CE02) e PZT/MCC (CE05).....66	66
Figura 5.20 Curvas das misturas de MCC + PEBD com e sem corante.67	67
Figura 5.21 Coextrusão com ambos os lados formados por misturas de MCC e PEBD com as mesmas propriedades. (a) Cilindros prensados e cortados ao meio. (b) Filamentos coextrudados.68	68
Figura 5.22 Gráfico da razão entre a área da fibra de PZT e a área transversal do filamento coextrudado em função do volume de material coextrudado. As fotos mostram a secção transversal naquele momento do processo (ISMAEL <i>et al.</i> , 2009).....68	68
Figura 5.23 Geometrias das secções transversais dos pré-formatos para coextrusão. (a) Pré-formato para coextrusão de fibras. (b) Pré-formato para coextrusão de filamentos de semicírculo (teste reológico).69	69
Figura 5.24 Esquema representativo dos orifícios e das posições dos sensores de pressão no reômetro capilar.70	70
Figura 5.25 Curvas obtidas do reômetro capilar, mostrando o equilíbrio das quedas de pressão nas entradas dos moldes nos orifícios esquerdo e direito em função do tempo.71	71
Figura 5.26 Valores para as pressões em equilíbrio em função da taxa de cisalhamento aparente no lado esquerdo do reômetro capilar, medidas com uso do molde com capilar de 16 mm e diferentes diâmetros para as composições usadas nas coextrusões no formato de semicírculo.72	72
Figura 5.27 Valores para as pressões em equilíbrio em função da taxa de cisalhamento aparente no lado direito do reômetro capilar, medidas com uso do molde-zero com diferentes diâmetros para as composições usadas nas coextrusões no formato de semicírculo.73	73
Figura 5.28 Curvas obtidas do reômetro capilar após desconsiderar os efeitos de entrada ($P_{dir.} - P_{esq.}$).74	74
Figura 5.29 Curvas de fluxo para os materiais analisados após a correção de Rabinowitch.75	75
Figura 5.30 Curvas de Mooney para os materiais analisados.77	77
Figura 5.31 Velocidade de deslizamento na parede dos materiais estudados obtidas pelo método de Mooney.77	77
Figura 5.32 Comparação entre as velocidades de deslizamento obtidas pelo método de Mooney e após a correção de Jastrzebski.....78	78
Figura 5.33 Velocidade de deslizamento na parede versus a taxa de cisalhamento real para os materiais estudados após a correção de Jastrzebski.79	79
Figura 5.34 Espessura da camada de deslizamento em função da tensão de cisalhamento na parede para os materiais estudados.80	80

Figura 5.35 Viscosidades medidas pelo reômetro capilar e viscosidades corrigidas calculadas pelo método de Mooney.....	81
Figura 5.36 Viscosidades após descontar o efeito de deslizamento na parede calculada pelo método de Mooney.....	82
Figura 5.37 Comparação entre os torques das misturas com nova composição de MCC e PZT.	83
Figura 5.38 Velocidade de deslizamento na parede para os materiais estudados em função da taxa de cisalhamento real.	84
Figura 5.39 Viscosidade corrigida para os materiais estudados.	84
Figura 5.40 Coextrusões realizadas nas taxas de cisalhamento encontradas a partir do cálculo do efeito de deslizamento na parede.	87
Figura 5.41 Filamentos obtidos da coextrusão 11.....	88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 Propriedades dos pós: SP-505 e SP-53 (DADOS TÉCNICOS CERAMTEC, 2005).	34
Tabela 4.2 Propriedades do negro de fumo (NF) usados neste trabalho.	35
Tabela 4.3 Propriedades da celulose microcristalina (MCC) usada neste trabalho.....	35
Tabela 4.4 Propriedades do ácido laicaico.....	36
Tabela 4.5 Propriedades do polietileno de baixa densidade (PEBD)	36
Tabela 4.6 Propriedades do ácido esteárico (AE).	37
Tabela 4.7 Propriedades da mistura de PZT (SP-505) e PEBD.....	42
Tabela 4.8 Composições usadas como material provisório.	43
Tabela 4.9 Testes de coextrusão para diferentes materiais combinados.....	44
Tabela 4.10 Parâmetros usados na extrusão de fibras de PZT.	49
Tabela 4.11 Dimensões dos moldes usados no orifício esquerdo do reômetro.	51
Tabela 4.12 Parâmetros usados no teste de deslizamento de parede.....	51
Tabela 5.1 T_{50} (temperatura onde a massa fica reduzida em 50%) e resíduos das misturas a 550°C derivados das análises termogravimétricas.	56
Tabela 5.2 Propriedades das misturas de NF, MCC e PZT.	66
Tabela 5.3 Influência do efeito de entrada ($P_{dir.}/P_{esq.}$) na queda de pressão medida no reômetro capilar em %.	74
Tabela 5.4 Taxas de cisalhamento obtidas dos gráficos de velocidade de deslizamento e viscosidade corrigida pelo método de Mooney.	82
Tabela 5.5 Taxas de cisalhamento reais obtidas dos gráficos de velocidade de deslizamento e viscosidade corrigida pelo método de Mooney considerando a nova mistura de 48 vol.% PZT e cálculo das taxas de cisalhamento aparente equivalentes.	85
Tabela 5.6 Parâmetros usados nas coextrusões com as taxas de cisalhamento calculadas.....	86

ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$Q_{suspensão}$	vazão da suspensão concentrada	l	comprimento
a	espessura / distância	MCC	celulose microcristalina
δ	espessura da camada de deslizamento	MEV	microscopia eletrônica de varredura
$\dot{\gamma}$	taxa de cisalhamento	$MFCX$	microfabricação por coextrusão
Q	vazão volumétrica	MPB	contorno de fase morfotrópica
v_s	velocidade de deslizamento na parede	NF	negro de fumo
dx_1/dx_2	deformação	\emptyset	diâmetro
Q_{camada}	vazão da camada de deslizamento	p	pressão
Q_{obs}	vazão experimental	$PEBD$	polietileno de baixa densidade
A	angstrom	PZN	niobato de chumbo e zinco
A	área	PZT	zirconato titanato de chumbo
AB	amido de batata	S	entropia
AE	ácido esteárico	S_r	deformação remanente
ATG	análise termogravimétrica	t	tempo
CE	coextrusão	T_c	temperatura de Curie
D	deformação	T_s	temperatura de sinterização
dB	decibéis	v	velocidade
d_{ij}	coeficiente piezoelétrico de carga	x	distância
E	campo elétrico	γ_{ap}	taxa de cisalhamento aparente
E_c	campo coercitivo	ΔP	queda de pressão
EMPA	Instituto Federal Suíço de Ciência e Tecnologia dos Materiais	η	viscosidade
ETH	Instituto de Tecnologia de Zurique	η_0	viscosidade Newtoniana
F	força	η_{ap}	viscosidade aparente
K_{ij}	fator de acoplamento	σ	desvio padrão
		τ	tensão de cisalhamento
		τ_w	tensão de cisalhamento na parede

RESUMO

O processo de microfabricação por coextrusão (MFCX) foi estudado a fim de obter compósitos de zirconato titanato de chumbo (PZT), por meio da fabricação de fibras. O princípio desta técnica é a redução dimensional de um pré-formato cilíndrico formado pelos materiais já nas posições e proporções desejadas ao longo da secção transversal em filamentos mais finos, através da passagem por um molde. Tais componentes devem possuir o mesmo comportamento reológico para que possam fluir juntos, fazendo com que o pré-formato sofra apenas uma redução da secção transversal ao passar pela boquilha.

Entre tais componentes, o material principal é uma suspensão concentrada de pó de PZT e polietileno de baixa densidade (PEBD). Este fornece a característica termoplástica para a mistura e auxilia na resistência mecânica a verde. Existe ainda, o material provisório, o qual já havia sido estudado e foi trocado de negro de fumo (NF) para celulose microcristalina (MCC), uma vez que com o uso de NF, um resíduo inorgânico foi verificado após a etapa de retirada do ligante o qual poderia influenciar na microestrutura e nas propriedades piezoelétricas do PZT, causando queda na polarização obtida.

Para caracterizar a reologia das misturas, foram usados pré-formatos cilíndricos formados por metades de diferentes materiais com secção transversal semicircular, tendo como composição padrão 58 vol. % de PZT + PEBD. Já os materiais provisórios foram estudados nas seguintes composições: 25 vol. % de NF + PEBD, 31 vol. % de MCC + PEBD e 41 vol. % de MCC + ácido esteárico (AE) + PEBD. Os filamentos obtidos após a passagem pelo molde foram caracterizados e posteriormente comparados entre si, a fim de verificar a influência do material fugitivo e dos aditivos na microestrutura. A capacidade do pré-formato de manter o equilíbrio das dimensões e proporções após a coextrusão também foi verificada por meio de análise de imagem.

Verificou-se que as misturas de MCC + PEBD e PZT + PEBD não foram capazes de fluir concomitantemente mesmo quando ambas apresentavam a mesma viscosidade. Assim, a reologia foi estudada considerando não apenas a viscosidade, mas também as propriedades de deslizamento na parede do molde para este sistema. Depois de modificações na composição e parâmetros do processo, foi obtida uma equivalência adequada entre os materiais, concluindo que a coextrusão de dois materiais compondo um pré-formato de secção transversal complexa pode ser bem-sucedida quando as mesmas velocidades de deslizamento na parede e as mesmas viscosidades corrigidas puderem ser encontradas para a mesma taxa de cisalhamento.

Palavras-chaves: reologia, coextrusão, compósitos piezoelétricos, PZT.

ABSTRACT

The process of microfabrication by coextrusion (MFCX) was investigated to obtain composites of lead zirconate titanate (PZT), through the fabrication of PZT fibers. The principle of this technique is the reduction of a preform formed of concentrated suspensions in the positions and proportions desired, into filaments thinner after passing through a die. Such materials must have the same rheological behavior so they can flow together, making the preform to suffer only a reduction in the cross section to pass through the capillary.

The main material was a concentrated suspension of PZT powder and low density polyethylene (LDPE), which provides the thermoplastic characteristic for the mixture and improves the mechanical strength at green state. In the other hand, the fugitive material was changed from carbon black (CB) into microcrystalline cellulose (MCC), once with the use of CB, an inorganic residue was found after the step of debinding. Furthermore, the CB impurities could influence the piezoelectric properties of PZT, causing a drop in the polarization measured.

The rheological characterization employed preforms with cross section geometry of a half moon, with a standard composition of 58 vol. % PZT. Meanwhile, the fugitive materials were studied using the following compositions: 25 vol. % CB + LDPE, 31 vol. % MCC + LDPE and 41% vol. MCC + stearic acid (ST) + LDPE. The filaments obtained were characterized and then compared to verify the influence of the fugitive material and the additives on the microstructure. The ability of the preform to maintain the balance of the dimensions and proportions after co-extrusion was also verified by image analysis.

It was found that mixtures of MCC + LDPE and CB + LDPE were not able to flow simultaneously. Thus, the rheology was studied considering not only the viscosity but also the properties of slip on the wall of the capillary die. After changing the composition and process parameters, a good match between the materials could be obtained, which allowed the coextrusion in the shape of half moon, getting a constant and well defined reduction of the diameter.

Key-words: rheology, coextrusion, piezoelectric composites, PZT.

1 INTRODUÇÃO

Todos os materiais sofrem alteração nas suas dimensões quando submetidos a um campo elétrico. Alguns materiais podem mostrar também desenvolver polarização quando submetidos a uma força externa. Esses materiais são chamados de piezoelétricos (MOULSON e HERBERT, 2003). O efeito piezoelétrico é exibido por um número de cristais naturais, como por exemplo: quartzo, turmalina e tartrate de sódio e potássio, os quais são usados como transdutores eletromecânicos (MORGAN, 2010). Sendo assim, o mais comum é o zirconato titanato de chumbo, o qual consiste de uma solução sólida de zirconato de chumbo (PbZrO_3) e titanato de chumbo (PbTiO_3).

Até alguns anos atrás, os componentes de estruturas inteligentes eram obtidos usando fatias monolíticas de um material piezoelétrico. Entretanto, existiam muitas limitações práticas para o uso desse delicado tipo de material, sendo uma delas a natureza frágil das cerâmicas, o que as faz vulneráveis ao manuseio e procedimentos de montagem, assim como, a sua limitada conformação a superfícies curvas e, além da alta densidade devido à presença de chumbo.

Dessa forma, a ideia de um compósito formado por uma fase de fibras ativas de zirconato titanato de chumbo (PZT) embebida em uma matriz polimérica pode resolver muitas das limitações citadas anteriormente. Geralmente, materiais cristalinos são mais resistentes na forma de fibra, sendo que a diminuição no volume também diminui a probabilidade de defeitos e falhas, o que justifica o aumento da resistência mecânica. Ainda, a matriz polimérica protege as fibras diminuindo a fragilidade e permitindo a conformação do material em superfícies curvas, o que é adequado para aplicações industriais mais realísticas (WILLIAMS e INMAN, 2003).

As características destes compósitos requerem um processo de fabricação diferente chamado de microfabricação por coextrusão (MFCX, do inglês *microfabrication by co-extrusion*). Este foi escolhido, pois, atualmente, é o único capaz de produzir, rapidamente e com um baixo custo, fibras longas com secções transversais arbitrárias além de pequenos diâmetros. O processo MFCX se dá em quatro passos: a conformação dos materiais a serem coextrudados em um cilindro com a mesma secção como a das fibras desejadas; a extrusão; o processo de retirada do ligante; e por último, a sinterização (CANNON e BREI, 2000). Portanto, o uso de coextrusão tem como objetivo a eliminação de uma série de etapas, sendo que os materiais são conformados na geometria desejada e então, extrudados até atingir pequenas dimensões quando serão sinterizados.

Entretanto, muitos aspectos precisam ser avaliados para permitir a coextrusão de materiais termoplásticos. O principal requisito é que os materiais a serem extrudados concomitantemente apresentem as mesmas propriedades reológicas. Isso previne a formação de defeitos devido à variação do fluxo da pasta no interior do molde, facilitando o processo contínuo de coextrusão (POWELL e BLACKBURN, 2009). Por isso, os parâmetros reológicos das misturas envolvidas precisam ser investigados, assim como, a formulação e o processo de fabricação em si.

O tipo de fluxo e o seu comportamento durante deformação causada pela extrusão das suspensões concentradas é bastante complexa pela ocorrência do efeito de deslizamento na parede, o qual acontece invariavelmente quando a tensão de cisalhamento crítica próxima à parede é ultrapassada para a suspensão concentrada em estudo. O deslizamento na parede para suspensões concentradas acontece com base na formação de uma camada de polímero puro próximo à parede do molde, ou seja, a camada de deslizamento (KALYON, 2005). A ocorrência de tal fenômeno diminui a deformação real imposta à pasta, considerando que tal camada possui uma viscosidade menor do que o restante da mistura, servindo como uma camada lubrificante durante a passagem do material pelo capilar, acelerando a velocidade de extrusão. Portanto, uma caracterização reológica apropriada não deve envolver apenas a determinação da viscosidade como uma função da taxa de cisalhamento e da temperatura, mas também a obtenção de valores para o efeito de deslizamento na parede em função das muitas outras variáveis envolvidas.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento reológico de suspensões concentradas termoplásticas para o desenvolvimento da técnica de microfabricação por coextrusão de compósitos piezelétricos de zirconato titanato de chumbo em matriz de polietileno de baixa densidade.

Para tanto, tal estudo foi realizado seguindo as etapas descritas com os seus objetivos:

(i) Estudo do processo de coextrusão

Considerando o processo de coextrusão já empregado para a produção de fibras simples de PZT, a tentativa de fabricar compósitos com outros formatos foi realizada.

(ii) Troca do material provisório

Na coextrusão, o uso de uma mistura como material provisório seria necessário. O negro de fumo misturado com PEBD é geralmente usado, porém após a sinterização das fibras foram encontrados resíduos de NF na superfície do PZT, os quais interferem nas propriedades piezoelétricas das mesmas. Sendo assim, um novo material provisório deve ser investigado para substituir o NF no processo de coextrusão.

(iii) Caracterização reológica

A caracterização reológica das misturas visa a obtenção de suspensões concentradas com comportamentos os mais próximos possíveis durante a coextrusão. Para isso, foi estudado o tipo de material, formato da partícula, conteúdo de sólido na mistura, viscosidade e o efeito de deslizamento na parede do molde entre outras propriedades, além da contribuição das mesmas para atingir o comportamento reológico ideal para o processo.

(iv) Teste de coextrusão com o pré-formato com geometria de semicírculo

Após serem definidos os parâmetros que possibilitariam uma coextrusão eficiente (viscosidade, velocidade de deslizamento, taxa de cisalhamento, temperatura, teor de sólido, surfactante, etc.), foi investigada a redução da secção transversal dos pré-formatos de semicírculo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Compósitos ativos

3.1.1 Materiais inteligentes

Nas últimas décadas a estrutura e as propriedades dos materiais denominados “inteligentes”, ou seja, estruturas capazes de se modificar em reação a modificações no ambiente, tem sido um próspero tema de pesquisa para os ramos acadêmico e industrial. Este assunto é multidisciplinar, atraindo a atenção dos pesquisadores nos campos da ciência dos materiais, física do estado sólido, mecânica, química, cristalografia, e engenharia mecânica. As principais explorações para os materiais inteligentes estão relacionadas com o seu desempenho em aplicações como transdutor, sensor ou atuador. Dessa forma, os avanços em ciência e tecnologia dos materiais no século 21 são inconcebíveis sem incluir os materiais cerâmicos e os compósitos ferroelétricos, piezoelétricos e piroelétricos, os materiais que sofrem eletrostricção ou magnetostricção, além das ligas de memória de forma. As propriedades físicas dos materiais inteligentes podem ser adaptadas pela compreensão do triângulo “composição – estrutura – propriedades”, o qual apresenta as relações entre as características de um material que, em última análise pode permitir a melhoria das propriedades para aplicações específicas (TOPOLOV e BOWEN, 2009).

3.1.2 Piezoeletricidade

Os materiais podem ser classificados em três grupos de acordo com as propriedades elétricas: condutores, isolantes e semicondutores. Materiais isolantes têm uma grande diferença de energia entre as bandas de condução e valência (banda proibida). Sendo assim, a resistividade dos elétrons desses materiais é bastante alta. As cerâmicas, em grande maioria, são dielétricas, constituídas da mistura de ligações iônicas e covalentes. Apesar desses materiais não conduzirem corrente elétrica (pois não possuem elétrons livres), eles não são inertes à aplicação de campo elétrico, ou seja, eles sofrem mudanças no balanço das cargas, formando um dipolo elétrico. Dependendo da intensidade da polarização, uma mudança nas dimensões do material pode ser observada. Todos os materiais dielétricos que apresentam esse tipo de comportamento são chamados de piezoelétricos (MOULSON e HERBERT, 2003).

A palavra “piezoeletricidade” vem do grego e significa “pressão elétrica”. Esse nome foi proposto por Hankel em 1881 para nomear o fenômeno descoberto um ano antes por Pierre e Jacques Curie. Eles observaram que cargas elétricas positivas e negativas eram geradas em várias partes da superfície de um cristal quando comprimido em diferentes direções, de acordo com a simetria do cristal. Para um cristal exibir características piezoelétricas, ele não pode ter um centro de simetria (MORGAN, 2010). Entre as 32 classes de monocristais existentes, 21 não apresentam centro de simetria, sendo que destas o sistema cúbico é exceção, pois devido às suas características simétricas não gera piezoeletricidade. As outras 11 classes possuem centro de simetria e, portanto,

não podem ser polarizadas. Para estas, a aplicação de uma força resulta em deslocamentos iônicos simétricos, o que não gera um dipolo elétrico.

3.1.3 Histerese e curvas borboleta

A aplicação de um campo elétrico E em um material dielétrico causa uma leve separação nas cargas elétricas induzindo um momento de dipolo elétrico local. O deslocamento D é definido como:

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo e P é a densidade dos momentos de dipolos elétricos permanentes e induzidos no material, denominado de densidade de polarização. A permissividade é uma grandeza física que descreve como um campo elétrico pode afetar e ser afetado por um material dielétrico. Ela determina a habilidade de polarização do material em resposta ao campo, ou seja, a habilidade do material de transmitir um campo elétrico.

A Figura 3.1a ilustra como a polarização remanente é produzida. A densidade de polarização P é representada versus o campo elétrico aplicado E . Quando a polarização inicia, os dipolos começam a se alinhar (ponto A) e então, P aumenta até alcançar a saturação (ponto C). Quando o campo elétrico for nulo ($E=0$), P irá diminuir insignificamente (ponto D), e a polarização nestas condições é chamada de *remanente*. Ainda, quando o campo elétrico é aplicado na direção oposta, P diminuirá até se tornar zero e a intensidade do campo elétrico neste ponto será conhecida como campo coercitivo (ponto F). Se campos elétricos forem aplicados em ambas as direções, as curvas não irão mais coincidir, pois a posição inicial não poderá mais ser atingida (ponto O). A curva resultante é conhecida como curva de *histerese* (Figura 3.1a).

Se a deformação D causada pela aplicação do campo elétrico for medida e representada, como na Figura 3.1b, uma curva em formato de borboleta será obtida. A deformação primeiramente aumenta seguindo a curva de histerese inicial até atingir o ponto de saturação. No nível da polarização remanente, a cerâmica terá a deformação remanente. Após, se aplicado um campo elétrico no outro sentido, a deformação irá diminuir (deformar na outra direção), após, ela irá desaparecer rapidamente antes de aumentar novamente. A curva da deformação também apresenta histerese. A deformação remanente que o material possui define o ponto de operação do componente piezoelétrico (onde corta o eixo D). Na sua vizinhança, a cerâmica irá responder as pequenas variações do campo elétrico, modificando suas dimensões, efeitos que dão origem às diversas aplicações dessa categoria de material inteligente (MANUAL CERAMTEC).

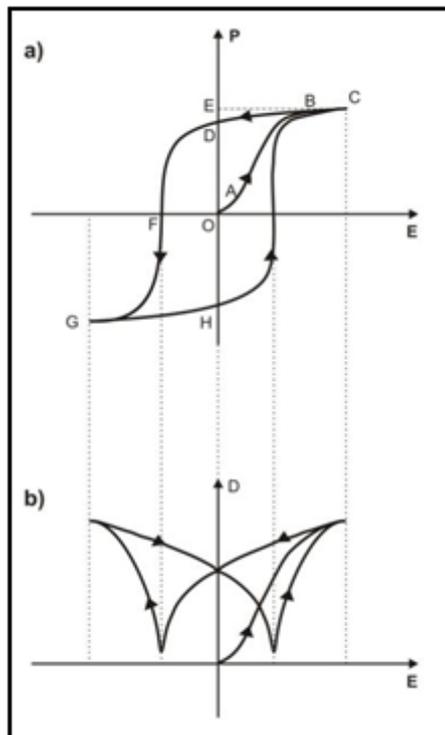


Figura 3.1 (a) Curva dielétrica de histerese. (b) Curva Borboleta para materiais piezoelétricos (MORGAN, 2010).

3.1.4 Zirconato titanato de chumbo - PZT

O material piezoelétrico mais comum é o zirconato titanato de chumbo, o qual consiste de uma solução sólida de zirconato de chumbo (PbZrO_3) e titanato de chumbo (PbTiO_3). Tais óxidos possuem uma estrutura composta por inúmeros cristaltos (domínios) e cada um deles é formado por uma infinidade de células unitárias, as quais exibem estrutura cristalina na forma de perovskita, descrita pela fórmula $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3^{2-}$.

A Figura 3.2 mostra a célula unitária da estrutura cristalina do PZT. Os ânions de oxigênio estão situados no centro das faces do cubo e o cátion tetravalente (Ti^{+4} ou Zr^{+4}) ocupa a posição central do cubo, enquanto os cátions bivalentes (Pb^{+2}) são localizados nos cantos do cubo. Em temperaturas acima do ponto de Curie (T_c), a estrutura cristalina será cúbica de corpo centrado (Figura 3.3a). Em temperaturas abaixo do ponto de Curie, a estrutura sofre distorções e o centro de carga muda de posição, originando o momento de dipolo, sendo esta a polarização espontânea. No caso do PZT, a distorção pode gerar tanto uma estrutura tetragonal como uma romboédrica, dependendo da razão molar entre zircônio e titânio na composição do pó (Figura 3.2b) (MANUAL CERAMTEC, 2005).

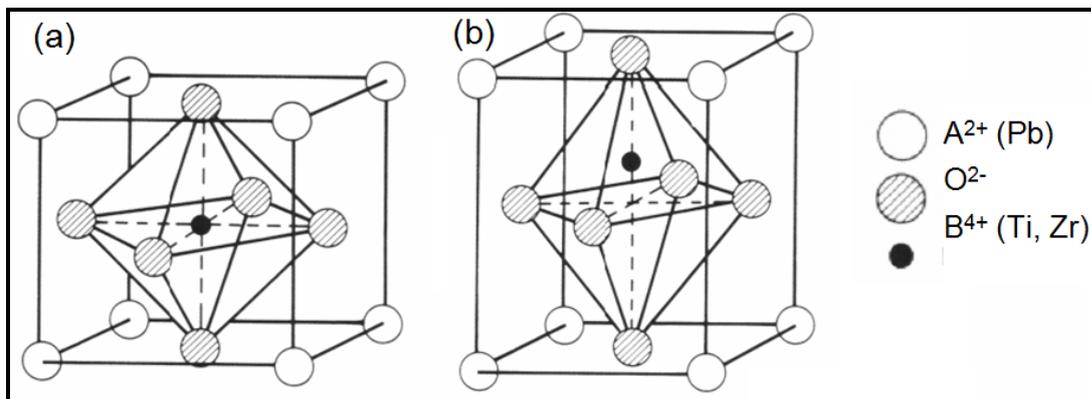


Figura 3.2 Célula unitária do PZT em diferentes temperaturas (a) estrutura cúbica de corpo centrado (acima da T_c); (b) estrutura tetragonal (abaixo da T_c) (MORGAN, 2010).

A Figura 3.3 apresenta o diagrama de fase ternário do sistema $PbO - ZrO_2 - TiO_2$, enquanto que a Figura 3.4 mostra o diagrama para $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ com as mudanças estruturais à T_c e o contorno de fase morfotrópica (*morphotropic phase boundary - MPB*) (WANG, 2002). A estrutura cristalina do PZT sofre no resfriamento uma transformação de fase que afeta a estrutura cristalina do material, causando um deslocamento de átomos de aproximadamente 0,1 Å. Para maximizar a polarização do PZT, composições próximas a esta transição de fase são escolhidas. Na T_c , o PZT sofre transformação de estrutura cúbica (tipo perovskita) para uma fase ferroelétrica que pode ser romboédrica ou tetragonal. Próximo à *MPB* entre o campo tetragonal e o campo romboédrico, coeficientes piezoelétricos bastante elevados, são alcançados (WANG, 2002).

A transição de fase morfotrópica em soluções sólidas de zirconato titanato de chumbo foi observada pela primeira vez por Shirane e Takeda (SHIRANE e TAKEDA, 1952; SHIRANE, SUZUKI e TAKEDA, 1952). Na vizinhança de $Zr/Ti = 53/47$, a estrutura cristalina muda de tetragonal para romboédrica. Esta região corresponde à composição do *MPB* (OKAZAKI, 1982). As melhores propriedades piezoelétricas publicadas foram encontradas por Jaffe (JAFJE, ROTH e MARZULLO, 1954) na composição $Pb(Zr_{0.55}Ti_{0.45})O_3$ próxima à composição da *MPB*.

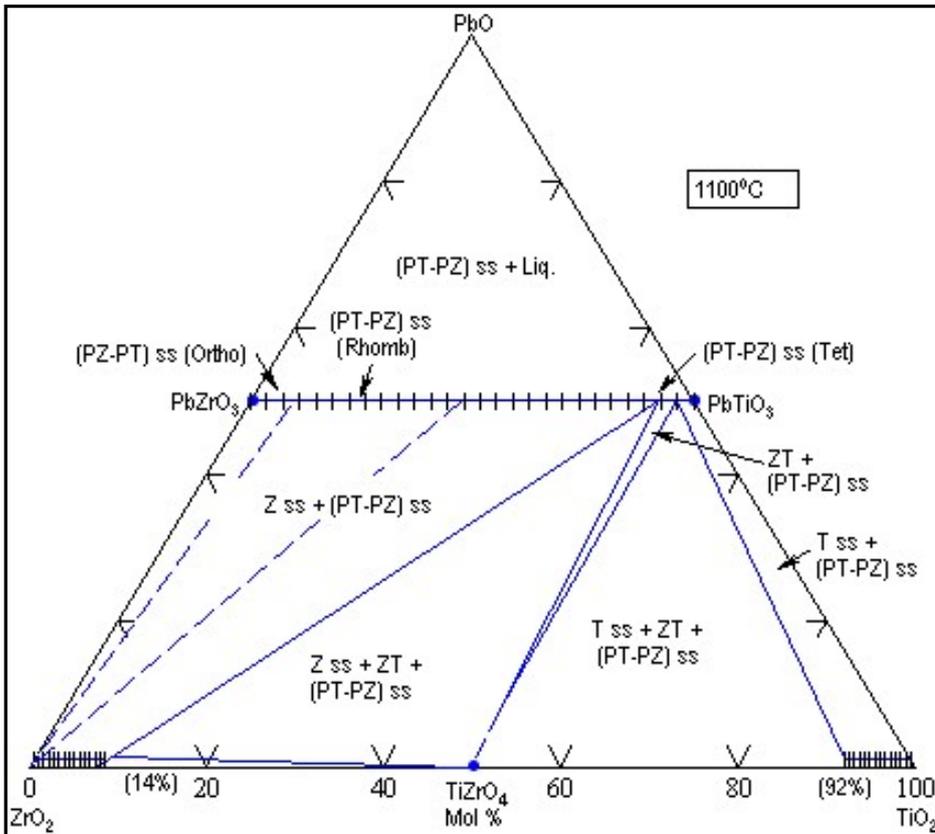


Figura 3.3 Diagrama ternário PbO – ZrO₂ – TiO₂ (WEBSTER, MACDONALD e BOWMAN, 1965).

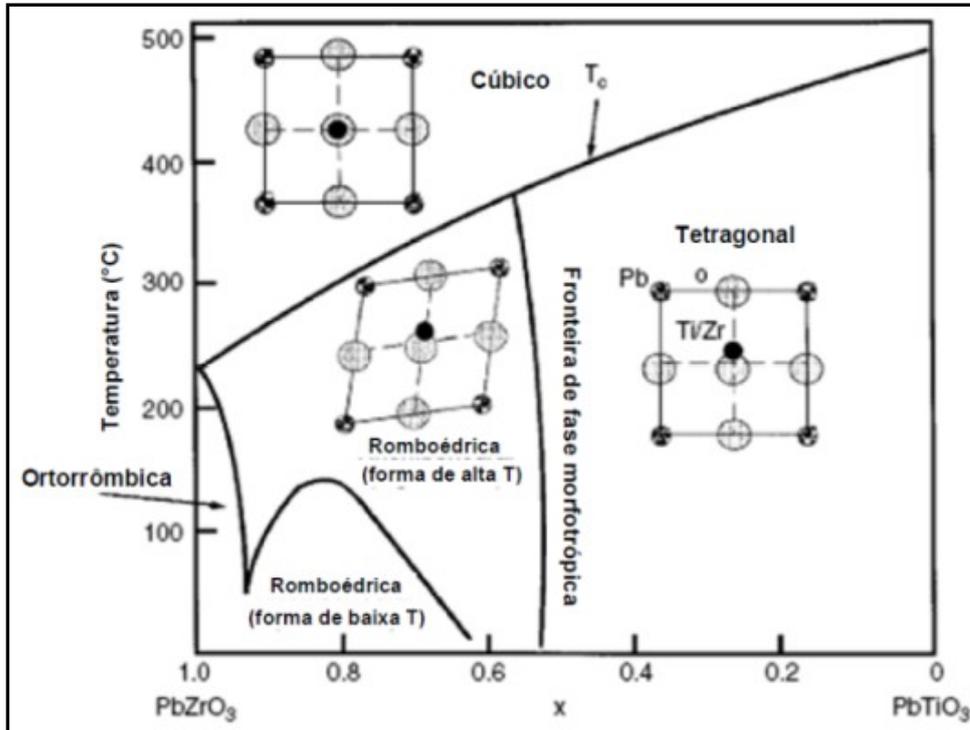


Figura 3.4 Diagrama de fase Pb(Zr_{1-x}T_x)O₃. As fases ferroelétricas romboédrica e tetragonal são mostradas, bem como a fase cúbica paraelétrica de alta temperatura (SCHWARTZ, 2002).

Os motivos para que a deformação alcance seus valores máximos para composições próximas ao *MPB* foram estudados por diversos autores. Inicialmente acreditava-se que a alta resposta nesta composição devia-se à coexistência das duas fases, e que o efeito resultava da disponibilidade de diversas direções de (associadas a tal coexistência) (HEYWANG, 1965; ISUPOV,

1968). Outros autores sustentam que o máximo na resposta eletromecânica deve-se a um pico na constante dielétrica causado pela instabilidade da fase tetragonal na região do contorno (CARL e HARDTL, 1971).

A correlação dos coeficientes de acoplamento eletromecânico planares (k_p) com as mudanças estruturais em cerâmicas de PZT próximas à *MPB* mostra que a defloração máxima em uma dada composição é função da temperatura, e ocorre no campo tetragonal adjacente à região de contorno (MISHRA, PANDEY e SINGH, 1996). Desta maneira, embora a composição exata para propriedades ideais seja difícil de prever (DENT *et al.*, 2005), composições próximas à *MPB* as quais são ricas em fase tetragonal irão apresentar melhor resposta eletromecânica (MISHRA, PANDEY E SINGH, 1996; DENT *et al.*, 2005).

3.1.5 Compósitos piezoelétricos

3.1.5.1 Fibras piezoelétricas

Nas últimas décadas, o desenvolvimento e integração de materiais inteligentes dentro de uma variedade de matrizes foram realizados, servindo como acionadores sensíveis às forças exercidas sobre/pela estrutura. Existem vários tipos de materiais inteligentes, porém, o mais difundido são as cerâmicas piezoelétricas devido às suas inúmeras formas de uso. Primeiramente, elas possuem alta dureza estrutural, o que permite um acionamento sensível e dependente da voltagem. Entretanto, existem inúmeras limitações práticas para a incorporação deste tipo de material em um compósito, como a sua fragilidade, a dificuldade de ser conformado em superfícies curvas, além da sua alta densidade (WILLIAMS e INMAN, 2003).

Ao mesmo tempo, as cerâmicas piezoelétricas são duras, quimicamente inertes e insensíveis à umidade ou outras influências atmosféricas. Suas propriedades mecânicas e o método de fabricação são similares aos apresentados para as cerâmicas isolantes. Alguns exemplos de aplicações são: geradores (convertem energia mecânica para energia elétrica), transdutores sônicos e supersônicos (convertem energia elétrica em energia mecânica), sensores (convertem força mecânica ou movimento em sinais elétricos) e acionadores (convertem sinais elétricos em deformações mecânicas).

Idealmente as cerâmicas piezoelétricas precisam ter alta resposta (deformação) ao campo elétrico aplicado, mantendo baixa densidade e alta flexibilidade para permitir a miniaturização. PZT é amplamente utilizado devido às suas altas constantes piezoelétricas, porém ele possui alta densidade (um dos seus elementos é o chumbo) e propriedades mecânicas não compatíveis (frágil e inflexível). Sendo assim, o desenvolvimento dos compósitos poliméricos de PZT seria uma boa opção para sanar tais limitações.

Os compósitos formados por um material inteligente em meio a uma matriz são denominados ativos. A ideia de um compósito ativo consistindo de uma fase ativa de PZT embebida em uma matriz polimérica resolve os problemas relativos à fragilidade e da baixa conformabilidade

das cerâmicas para aplicações práticas. Além disso, os materiais cristalinos possuem melhor resistência quando se apresentam na forma de fibra. Sendo assim, as fibras apresentam vantagens por serem mais resistentes e por não apresentarem efeitos obstrutivos no controle do fluxo de energia, os quais são geralmente gerados por acionadores de grande volume (monolíticos). O comprimento das fibras de PZT pode determinar várias propriedades do compósito, como por exemplo: frequência da resposta, características mecânicas, intensidade da deformação, capacidade de isolamento, tipo de estrutura do compósito, etc. (WILLIANS e INMAN, 2003).

O efeito da matriz como contato entre as fases e de como isso pode melhorar as propriedades resultantes foram demonstrados para várias geometrias. Pesquisas atuais com sensores e acionadores piezoelétricos estão se direcionando a miniaturização dos equipamentos para obter uma melhor resolução e densidade de energia. Alta resolução e pequenos tamanhos são necessários em aplicações tais como: biomédicas, supersônicas, sondas para operações invasivas, controladores de ruído, testes não destrutivos para compósitos e instrumentação automotiva. Dessa forma, a combinação de altas frequências e uma melhor impedância é especialmente vantajosa para transdutores submersos e equipamentos biomédicos supersônicos, para isso a diminuição do volume da fibra seria uma opção (FERNANDEZ *et al.*, 1995).

Para isso, a introdução de um espaço aberto no eixo das fibras (tornando-as um tubo) atenderia ambos os critérios, além de diminuir o volume da fibra. Na maioria dos casos, um design cuidadoso para compósitos piezoelétricos com espaços abertos leva ao desenvolvimento de transdutores seguros, vigorosos e de baixo custo (FERNANDEZ *et al.*, 1995). Na Figura 3.5 pode-se ver a comparação entre as secções transversais de uma fibra piezoelétrica e de uma fibra oca.

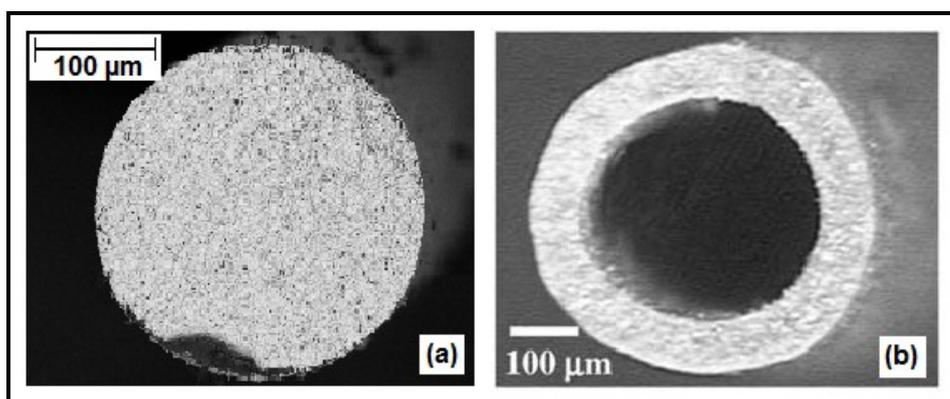


Figura 3.5 Fibras piezoelétricas (a) Produzida no EMPA por extrusão termoplástica; (b) Fibra oca produzida por micro-fabricação por coextrusão (BREI e CANNON, 2004).

3.1.5.2 Compósitos 1-3

Os compósitos 1-3 são disponibilizados comercialmente pela *Smart Materials Corporation*. São compostos por filamentos de material piezoelétrico embebidos em uma matriz polimérica e alinhados ao longo do seu comprimento. A Figura 3.6 mostra um corte transversal dos tipos de compósitos existentes, onde os filamentos podem ser tanto retangulares (Figura 3.6a) quanto cilíndricos (Figura 3.6b).

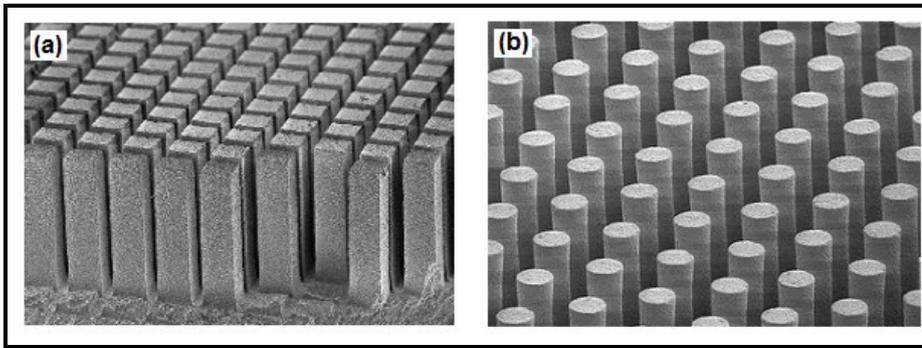


Figura 3.6 Compósitos 1-3 fabricados pela *Smart Materials Corporation*. (a) filamentos retangulares (80 μ m de lado e 120 μ m de espaçamento). (b) filamentos cilíndricos (70 μ m de diâmetro e 50 μ m de espaçamentos) (WILLIANS e INMAN, 2003).

A notação “1-3” representa o arranjo das fibras e da matriz que as envolve. Significa que o material piezoelétrico é contínuo em uma das direções (ao longo do comprimento: uma dimensão), enquanto que a matriz polimérica estende-se pelas três direções ortogonais, por isso 1-3 (Figura 3.7).



Figura 3.7 Compósitos piezoelétricos 1-3. (a) Efeito piezoelétrico atuante na direção vertical (alinhado com as fibras). (b) Efeito piezoelétrico acontece preferencialmente na direção horizontal na qual as placas são mais longas.

Tais compósitos são fabricados utilizando uma tecnologia patenteada denominada *soft-mold*, a qual foi criada no centro de pesquisas alemão *Fraunhofer*. Tal processo consiste na fabricação de um molde para obter a estrutura final, o qual é preenchido com o material piezoelétrico e, então, sintetizado. Uma vez que as fibras estão formadas, o espaço vazio é preenchido com polímero, o qual será a matriz, protegendo as fibras dos possíveis esforços causados pelo uso ou acidentais. Eletrodos metálicos são ligados às extremidades das fibras e primeiramente uma voltagem é aplicada a elevadas temperaturas para polarizar as mesmas. Neste ponto, os elementos ativos estão prontos para serem usados como sensores integrados ou atuadores (WILLIANS e INMAN, 2003). Um dos seus usos são os painéis de compósitos inteligentes (Figura 3.8). Quando anexados a uma estrutura, como a fuselagem de um avião, esses painéis podem reduzir o nível de ruído no interior, funcionar como sensores de pressão para medir as condições externas ao avião e reduzir os níveis de vibração em mais de 20 dB.

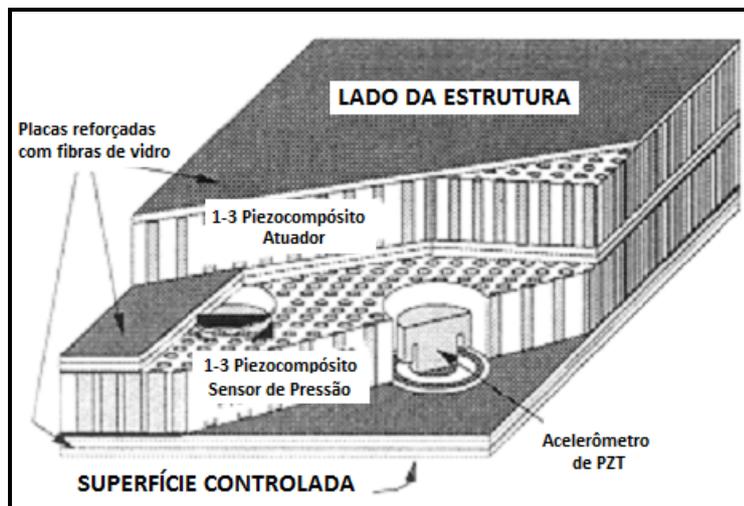


Figura 3.8 Piezocompósito usado na fuselagem de aviões (WILLIANS e INMAN, 2003).

3.2 Processo de Coextrusão

O processo de coextrusão pode ser definido como a passagem de duas pastas plásticas pelo orifício de um só molde, gerando um corpo de secção transversal uniforme. Este processo é usado recentemente para a produção de cerâmicas e tubos multicamadas, além de fibras. A maior vantagem da coextrusão é a diminuição do número de etapas do processo (KAIA, BUTLER e LEWIS, 2003).

Na extrusão convencional, o objeto fabricado adquire o formato do orifício do molde usado e não pode ser menor do que ele. Sendo assim, um molde complexo é necessário para formar um produto de secção transversal complexa. Porém, quando a coextrusão é usada, um molde simples (redondo ou quadrado) pode ser diretamente utilizado no processo de redução das dimensões, e, ainda assim, formar produtos de geometria complexa. Tal geometria é definida pelo pré-formato que alimenta a coextrusão, ou seja, os materiais que farão parte do processo são prensados e posicionados de forma a reduzir as extensões em até duas dimensões, mantendo uma geometria complexa, como pode ser visualizado no exemplo da Figura 3.9 (HOY *et al.*, 1998).

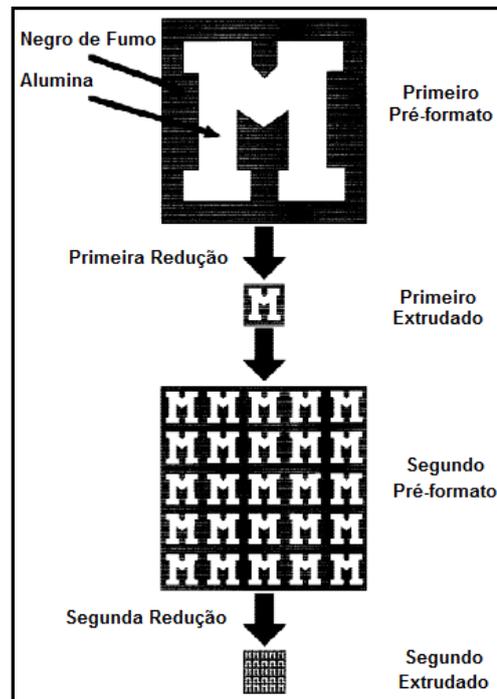


Figura 3.9 Secção transversal de um composto representando o processo de microfabricação por coextrusão (HOY *et al.*, 1998).

3.2.1 Fabricação de fibras simples e ocas

A Figura 3.10 esquematiza a fabricação de fibras de PZT por coextrusão. As suspensões concentradas de pó + polímero foram previamente misturadas a altas taxas de cisalhamento (usando reômetro de torque) antes de serem moldadas e montadas para formar o pré-formato usado na coextrusão. A primeira mistura é denominada “principal” por ser feita de PZT + PEBD, matéria-prima das fibras de PZT (Figura 3.10a). O segundo material é denominado “provisório”, tendo a função de preencher o entorno da fibra de PZT, auxiliando na sua resistência mecânica a verde (Figura 3.10b). Tais materiais precisam apresentar o mesmo comportamento reológico (viscosidade e fluidez) para possibilitar a redução da secção transversal mantendo a geometria do pré-formato (HOY *et al.*, 1998). Para isso, o teor de sólidos de ambas as misturas precisa ser bem ajustado a fim de obter o mesmo torque no reômetro e, portanto, a mesma viscosidade (Figura 3.10c).

A montagem do pré-formato é realizada em duas etapas. Após misturar o PZT e o PEBD a altas taxas de cisalhamento, um cilindro com 7,7 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento é extrudado no reômetro capilar adaptado com um molde de 7,7 mm (Figura 3.10d). Posteriormente, a mistura provisória é prensada isostaticamente em um cilindro de 24 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento (Figura 3.10e), no qual um orifício é perfurado usando uma broca até atingir o diâmetro de 7,7 mm onde o cilindro de PZT é introduzido (Figura 3.10f).

Quando ambas as misturas apresentarem as mesmas propriedades reológicas, a redução do pré-formato ocorrerá sem alterar a secção transversal do mesmo, como exemplificado na etapa g da Figura 3.10, gerando os monofilamentos (Figura 3.10h), que ao serem sinterizados dão

lugar as fibras piezoelétricas, considerando que o material provisório será totalmente degradado (ISMAEL *et al.*, 2009).

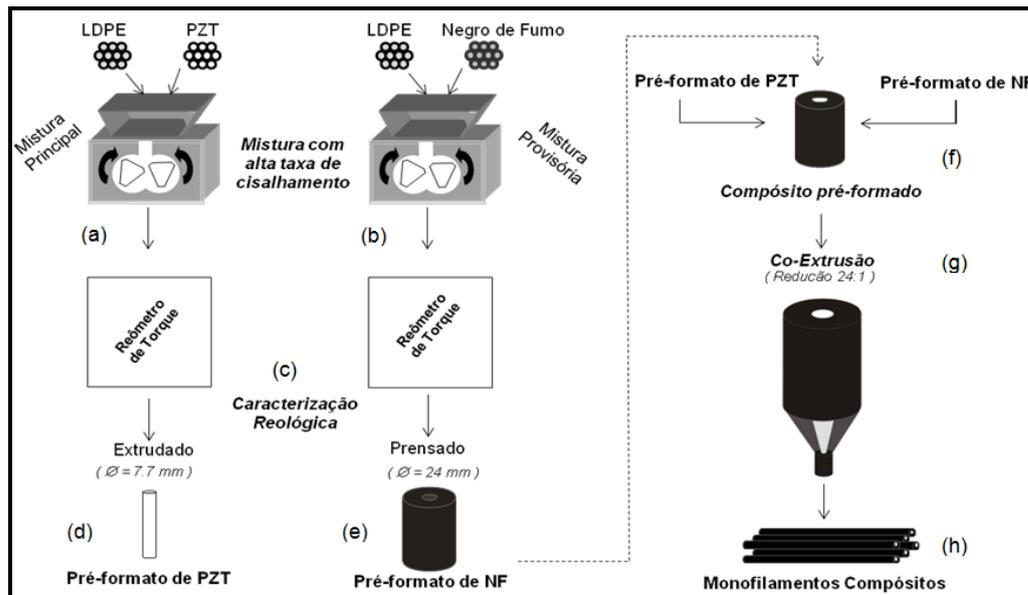


Figura 3.10 Esquema da coextrusão de fibras de PZT (ISMAEL *et al.*, 2009).

Usando o mesmo processo, fibras ocas de PZT podem ser produzidas. Para isso, as posições dos materiais no pré-formato precisam ser invertidas, ou seja, o material provisório será o cilindro de 7,7 mm, o qual é inserido no PZT com 24 mm, como exemplificado na Figura 3.11. Após a sinterização, o material provisório será degradado no processo de retirada dos ligantes, formando o orifício da fibra oca (BUENO, 2009).

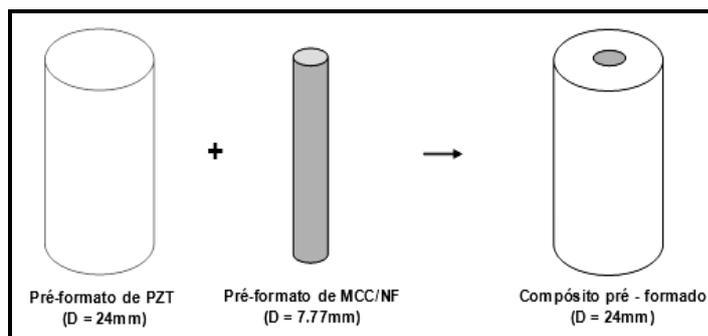


Figura 3.11 Esquema da produção do pré-formato para a produção de fibras ocas de PZT por coextrusão (BUENO, 2009).

3.2.2 Fabricação de compósitos piezoelétricos 1-3

Uma nova possibilidade para a fabricação de compósitos 1-3 para substituir o já conhecido e patenteado método *soft-mold* pode ser desenvolvido baseado na coextrusão. Tal método teria como vantagem a unificação das etapas do processo, evitando aquelas onde as partes cerâmicas fiquem expostas aos esforços mecânicos, o que limita o diâmetro dos filamentos.

Para isso, a coextrusão de compósitos 1-3 precisa de duas misturas (pós + ligantes) com temperatura de sinterização (T_s) próxima, ou ao menos, que a fase provisória possa suportar a T_s do PZT sem degradar ou fundir, auxiliando na sinterização e mantendo a geometria da fase

piezoelétrica. Além disso, tais misturas precisam apresentar exatamente o mesmo comportamento reológico para que fluam juntas, mantendo a geometria durante a coextrusão.

Quando tais requisitos são sanados, as misturas podem ser prensadas a quente (devido ao polímero termoplástico), no formato de placas, que quando montadas geram o pré-formato para alimentar uma primeira coextrusão (Figura 3.9). Se o molde for três vezes menor do que a peça que alimentou o processo, o filamento obtido sofrerá uma redução de três vezes. Após, montando um novo pré-formato com os filamentos e repetindo o processo, pode-se reduzir ainda mais as dimensões das lamelas sem perder em propriedades mecânicas, ou seja, sem dificuldade no manuseio do compósito verde e/ou sinterizado.

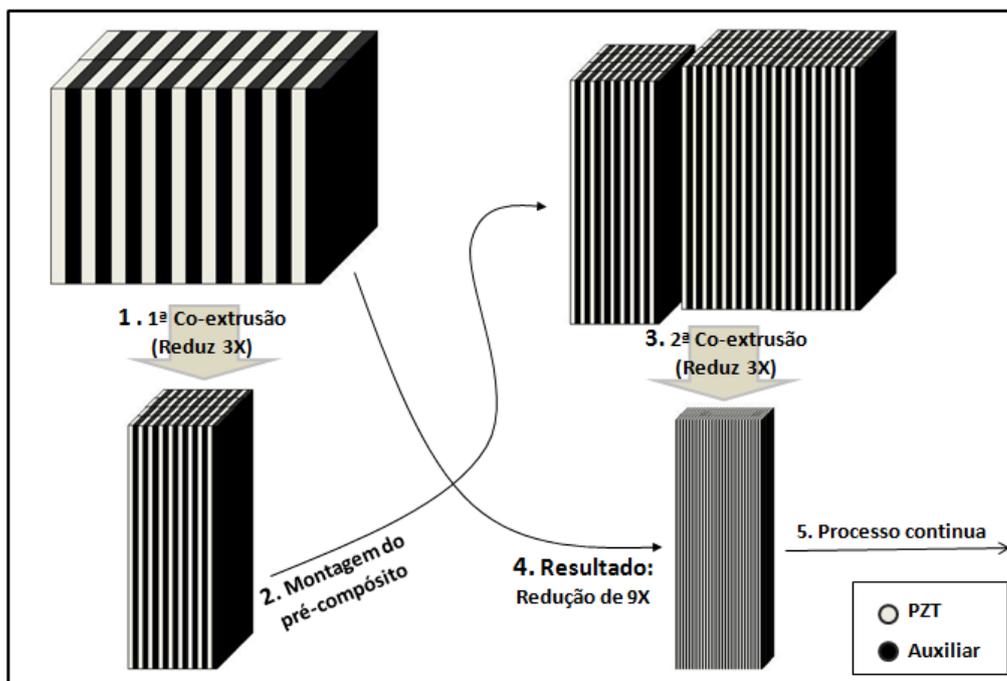


Figura 3.12 Processo de Microfabricação por coextrusão mostrando a formação direta de um compósito 1-3 formada apenas pela redução de um pré-compósito.

Um atuador, composto por cinco camadas piezoelétricas e uma camada condutora passiva (formada por partículas de prata), foi produzido usando a coextrusão. Neste, uma mistura de pós de niobato de chumbo e zinco (PZN) e PZT sinterizável em baixas temperaturas foi utilizada para a camada piezoelétrica. Para o processo de coextrusão, pré-formatos do material piezoelétrico e do condutor foram fabricados separadamente, misturando-os com polímero. Após, foram montados, como mostra a Figura 3.13a. Posteriormente, eles foram coextrudados através de um molde a fim de produzir um filme com multicamadas contínuas. O ligante foi retirado e, as multicamadas de material piezoelétrico verde foram sinterizadas a 900°C. A secção transversal resultante pode ser visualizada na Figura 3.13b (YOON *et al*, 2006).

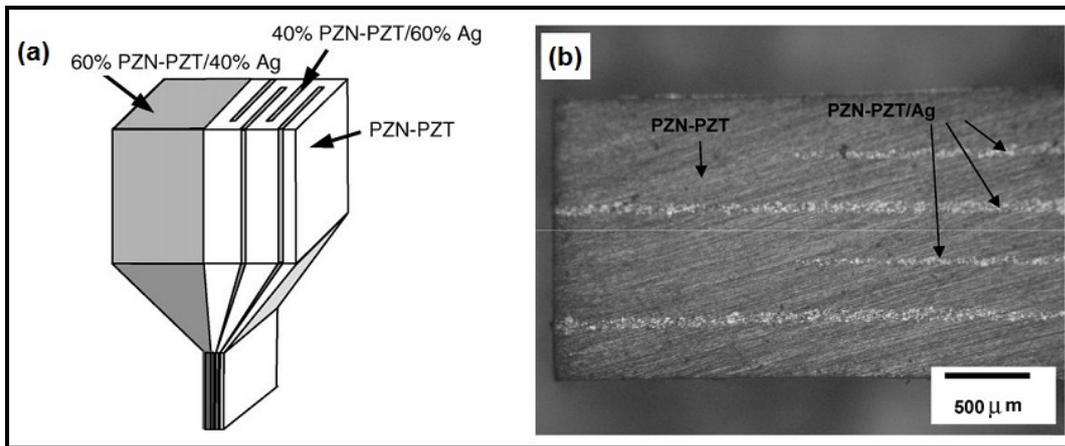


Figura 3.13 (a) Ilustração esquemática do processo de fabricação de um atuador multicamadas por coextrusão (YOON, C. B. *et al*, 2006); (b) micrografia óptica da secção transversal polida do atuador (YOON *et al*, 2007).

Após a sinterização, o corpo piezoelétrico intercalado com quatro camadas condutoras foi usinado. Segundo a Figura 3.14, os blocos foram dispostos verticalmente, e o espaço entre eles foi preenchido com resina epóxi, formando um compósito PZT/epóxi 1-3 (YOON *et al*, 2007).

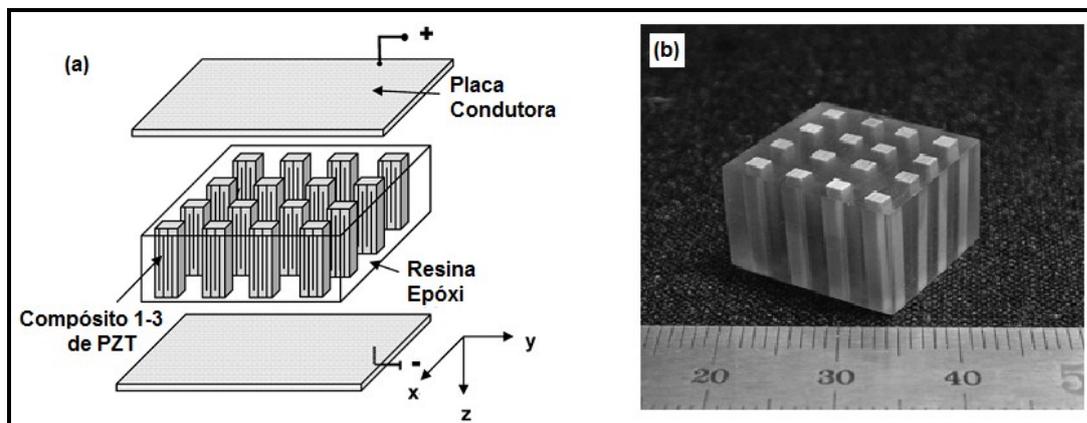


Figura 3.14 Compósito piezoelétrico 1-3 fabricado usando multicamadas de PZN-PZT: (a) ilustração esquemática; (b) 1-3 piezo-composto com 18% de polímero e 82% de PZT (YOON *et al*, 2007).

3.2.3 Problemas em coextrusão

O principal requisito para coextrudar é o mesmo comportamento reológico. Fluxos que causam camadas/superfícies não uniformes são gerados pela tendência do material menos viscoso de se dirigir para regiões de alta taxa de cisalhamento (próximas a parede do molde), produzindo o fenômeno denominado encapsulamento (MINAGAWA e WHITE, 1975). A Figura 3.15 ilustra tal fenômeno para um molde circular, onde com o passar do tempo o material A tende a encapsular o B. Um encapsulamento completo do material mais viscoso, pelo menos viscoso pode ocorrer em moldes extremamente longos, ou quando existe uma grande diferença de viscosidade entre os materiais, mas geralmente não é observado em prática. Além disso, diferenças entre as adesões dos materiais e o deslizamento na parede do molde e características viscoelásticas das misturas também são fatores que devem ser considerados.

Para reduzir tais efeitos, a escolha de materiais com diferenças pequenas em viscosidade e viscoelasticidade deve ser realizada, adaptando os teores de sólido das mesmas. Além

disso, uma temperatura que traga as viscosidades dos ligantes para o mesmo patamar deve ser encontrada (VLACHOUPOULOS e STRUTT, 2006). Para alcançar tais parâmetros, as propriedades reológicas devem ser cuidadosamente investigadas.

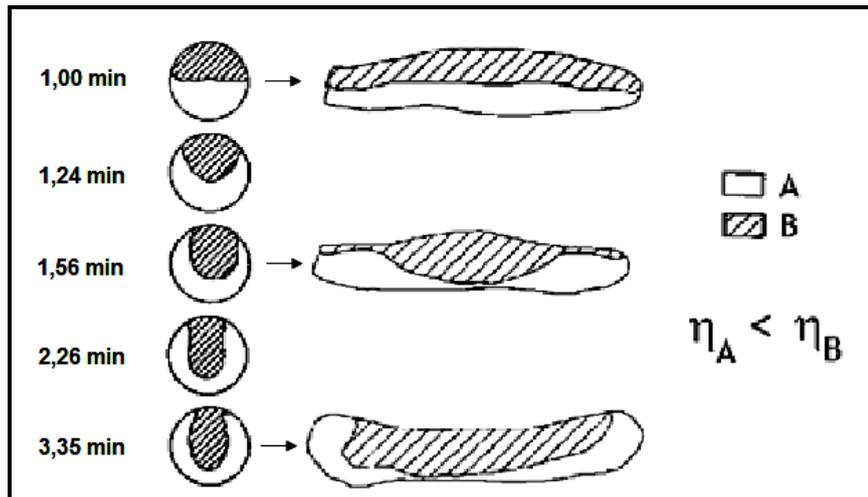


Figura 3.15 Encapsulamento dos materiais durante o fluxo de um processo de coextrusão em função do tempo (MINAGAWA e WHITE, 1975).

3.3 Fundamentos de Reologia

Reologia descreve o comportamento dos materiais sob a influência de forças externas (SHENOY, 1999). Elas não revelam apenas o comportamento dos líquidos como um fluido, mas também o comportamento durante a deformação de sólidos (MEZGER, 2002). Sólidos ideais deformam elasticamente, ou seja, a energia requerida para a deformação é completamente recuperada quando as forças são removidas. Fluidos ideais, tais como líquidos e gases deformam-se irreversivelmente, pois eles podem fluir. A energia requerida para a deformação é dissipada pelo fluido como forma de calor e não pode ser recuperada simplesmente removendo as forças. Sendo assim, corpos ideais não são nem sólidos nem fluidos ideais, eles exibem comportamento de líquido ou sólido, dependendo das condições de tensão de cisalhamento, taxa ou tempo aplicados (SCHRAMM, 2004).

3.3.1 A lei básica

Deve-se a Isaac Newton o primeiro modelo que possibilitou correlacionar a taxa de deformação de um fluido com a tensão externa ao qual este é submetido. Newton foi o primeiro a expressar a lei básica da reologia, a qual descreve o comportamento ideal de um líquido (SCHRAMM, 2004). Considerando a situação da Figura 3.16 na qual um líquido é comprimido entre duas placas paralelas separadas por uma distância x , os efeitos resultantes podem ser vistos quando é aplicada tensão de cisalhamento (τ). Tal modelo ajuda a definir os conceitos de força e taxa de cisalhamento.

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \times \frac{dv}{dx} = \eta \times \dot{\gamma} \quad (\text{Equação 3.2})$$

onde, τ é a tensão de cisalhamento (tensão aplicada), η é a viscosidade e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (deformação ou fluxo).

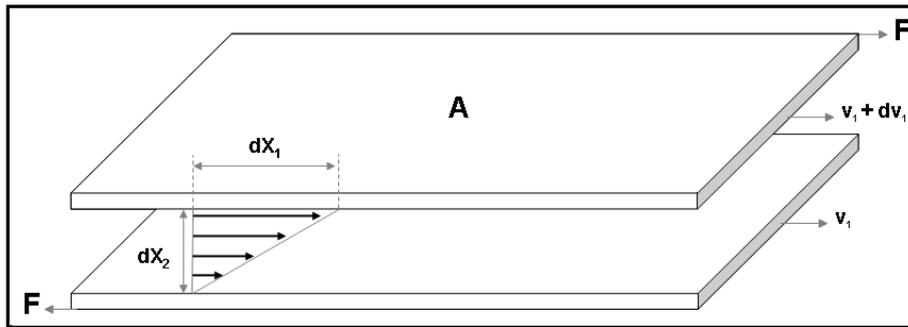


Figura 3.16 Modelo de um fluido entre dois planos paralelos.

3.3.2 Tensão de cisalhamento

A força F foi aplicada tangencialmente ao plano superior de área A , entre os planos existe uma camada de líquido. A velocidade do fluxo, que pode ser mantida por certa força, é controlada pela resistência interna do líquido, o que se pode chamar de viscosidade. A força necessária para cisalhar o material entre os planos é definida como tensão de cisalhamento e, ela é, basicamente, uma função do gradiente de velocidade. A representação matemática é dada na Equação 3.3. As unidades usadas são dinas/cm³, Newton/m² ou Pascal.

$$\tau = \frac{F}{A} = f\left(\frac{dv_1}{dv_2}\right) \quad (\text{Equação 3.3})$$

3.3.3 Taxa de cisalhamento

A tensão de cisalhamento força o líquido a fluir com uma configuração especial. Uma máxima velocidade do fluxo é encontrada próximo do prato que está se movendo. Essa velocidade sofre uma queda ao longo do intervalo entre os pratos e, atinge o zero no contato com o prato estacionário. Essa queda de velocidades é denominada de taxa de cisalhamento e a sua forma geral é definida por uma diferencial ($\dot{\gamma}$).

$$\dot{\gamma} = \frac{dx_1}{dx_2} \quad (\text{Equação 3.4})$$

O termo dx_1/dx_2 representa a deformação do material, ou seja, é a tensão de cisalhamento. Sendo assim, a taxa de cisalhamento é a taxa de deformação ou taxa da tensão de cisalhamento e é expressa em segundos recíprocos (s⁻¹) (SCHRAMM, 2000).

3.3.4 Viscosidade

A viscosidade pode ser considerada a principal propriedade de um fluido, pois indica sua resistência a escoar continuamente sob a ação de uma tensão de cisalhamento externa. De acordo com a Equação 3.2, quanto menor a viscosidade de um fluido, menor é a tensão necessária para

submeter o mesmo a uma determinada taxa de cisalhamento constante (PANDOLFELLI, 2000). Do ponto de vista físico, a viscosidade é de um modo geral, um indicativo da coesão entre as moléculas que constituem o fluido, a qual é contrária a fricção entre as moléculas que o formam (REED, 1988). Este coeficiente pode depender de seis parâmetros:

$$\eta = f(S, T, p, \dot{\gamma}, t, E) \quad \text{(Equação 3.5)}$$

A entropia (S) denota a natureza físico-química da substância, sendo a primeira influência na viscosidade. A temperatura (T) influencia fortemente a viscosidade. O parâmetro p representa a pressão e não influencia tanto como os primeiros, mas a pressão pode comprimir os líquidos e aumentar a resistência intermolecular. O parâmetro $\dot{\gamma}$ é um fator decisivo na influência na viscosidade. O parâmetro tempo t define o fenômeno que algumas substâncias, geralmente dispersões, apresentam em relação à viscosidade, dependendo do histórico de cisalhamento, ou seja, de acordo com o tempo que a substância está submetida ao cisalhamento contínuo ou foi deixada descansando antes de ser testada. O parâmetro E é o campo elétrico e é relacionado com a família de suspensões concentradas caracterizadas por um fluxo que pode ser alterado pelo campo elétrico aplicado.

3.3.5 Fluidos Newtonianos

Uma tensão de cisalhamento é requerida para iniciar e manter um fluxo laminar. Quando tal tensão é linearmente dependente do gradiente de velocidade, o líquido é dito Newtoniano (REED, 1988) e a constante de proporcionalidade η_0 é dita “Viscosidade Newtoniana” (MEZGER, 2002). O comportamento Newtoniano acontece em experimentos conduzidos à temperatura e pressão constantes e somente a tensão de cisalhamento é gerada como força resultante. A viscosidade não varia com a tensão/taxa de cisalhamento e tempo.

3.3.6 Fluidos não-Newtonianos

Todos os demais líquidos que não apresentam o comportamento ideal são chamados de “não-Newtonianos”. Entre esses líquidos alguns apresentam comportamento pseudoplástico (se tornam menos viscosos enquanto a taxa de cisalhamento aumenta) sob certas taxas de cisalhamento. Muitos líquidos mostram uma queda drástica na viscosidade quando a taxa de cisalhamento cresce. Tecnicamente isso pode significar que para uma dada força ou pressão, mais massa pode fluir ou menos energia é requerida para manter o fluxo iniciado, ainda para suspensões isso pode significar o alinhamento das partículas cerâmicas ou das cadeias poliméricas com o fluxo.

3.3.7 Curvas de fluxo e viscosidade

A correlação entre a taxa e a tensão de cisalhamento definindo o comportamento de um material é graficamente representada por um diagrama de τ no eixo das ordenadas e $\dot{\gamma}$ nas abscissas. Este diagrama é chamado de “Curva de Fluxo” (Figura 3.17a). Outro diagrama muito útil

é a viscosidade η representada versus a $\dot{\gamma}$. Este diagrama é chamado de “Curva de Viscosidade” (Figura 3.17b).

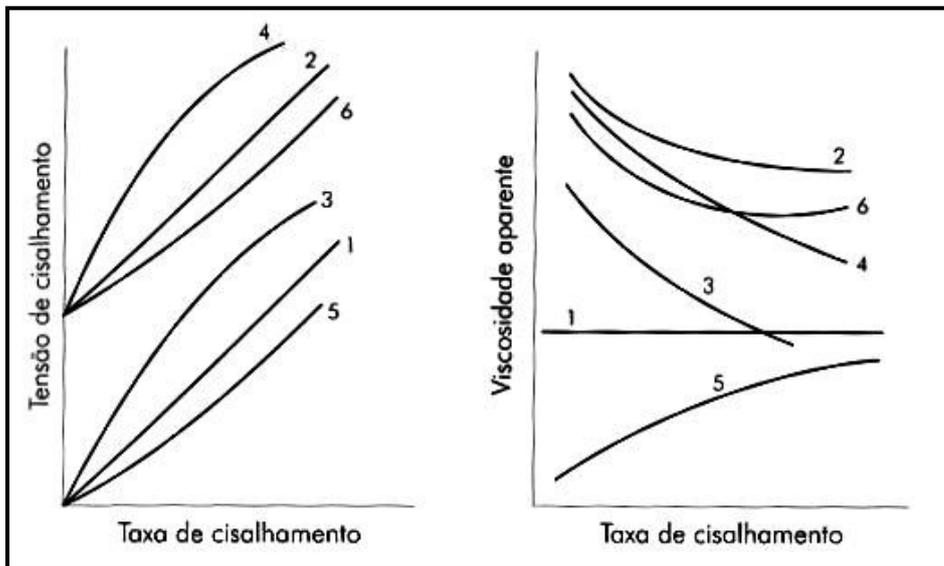


Figura 3.17 (a) Curvas de fluxo para diferentes tipos de comportamento reológico. (1) Newtoniano, (2) de Bingham, (3) pseudoplástico, (4) pseudoplástico com tensão de escoamento, (5) dilatante, (6) dilatante com tensão de escoamento; (b) Curvas de viscosidade correspondentes às curvas de fluxo.

3.3.8 Reologia das suspensões concentradas cerâmico-poliméricas

Para eliminar os aglomerados as suspensões concentradas precisam ser bem misturadas para dispersar e homogeneizar as partículas. De um modo geral, suspensões concentradas são misturas do tipo sólido/líquido formadas por partículas distribuídas de forma relativamente uniforme através de um meio líquido, sem que haja dissolução do material em função do tempo (STEIN, 1986). O emprego disseminado desse tipo de pasta em diversos processos industriais tem justificado a necessidade de entender com maiores detalhes suas características reológicas. A reologia destas consiste no estudo da deformação ou fluxo de fluidos viscosos decorrente da aplicação de uma tensão ou pressão externa.

O domínio das propriedades das suspensões cerâmicas é primordial para a sua eficiente homogeneização e para a minimização dos custos do processo, uma vez que afeta diretamente o fase da mistura, bombeamento e transporte. Além disso, é importante para aplicações em que o produto exige a adição de um meio líquido para sua instalação, como é o caso de pastas para serigrafia, tintas e refratários monolíticos (PANDOLFELLI, 2000). Dada a relevância desse assunto, os fundamentos básicos de reologia de suspensões concentradas cerâmicas deverão ser abordados.

Para compreender a adição de partículas na viscosidade do líquido, basta imaginar a presença de um sólido esférico entre o modelo de Newton (Figura 3.16). O sólido introduzido entre os planos atua como uma barreira ao escoamento do líquido ao seu redor, que deixa de se deslocar através de lâminas paralelas e passa a formar linhas de fluxo curvadas que contornam a partícula, como indicado na Figura 3.18b. É razoável supor que a dificuldade imposta pelas partículas ao fluxo aumente a viscosidade da suspensão concentrada.

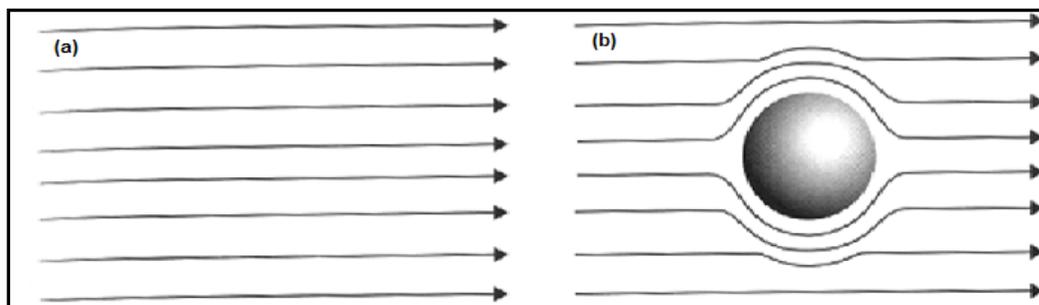


Figura 3.18 Desenho esquemático indicando o efeito da presença de uma partícula esférica sobre as linhas de fluxo de um fluido submetido ao cisalhamento: fluido (a) isento e (b) contendo partícula (PANDOLFELLI, 2000).

Nos casos em que a concentração de sólidos da suspensão é bastante reduzida (< 5 % em volume) e a frequência de colisões entre as partículas for relativamente baixa, a viscosidade é normalmente constante em função da taxa (ou tensão) de cisalhamento e a suspensão ainda comporta-se como um fluido newtoniano. Neste caso, os principais fatores que afetam a viscosidade são:

- (a) Concentração volumétrica de sólidos;
- (b) Características do meio líquido (viscosidade, densidade etc.);
- (c) Temperatura.

No entanto, à medida que se eleva a concentração de sólidos e as partículas interagem entre si, o comportamento se desvia do modelo newtoniano e passa a depender também de uma série de outras variáveis, dentre as quais se pode destacar:

- (d) Características físicas das partículas (distribuição granulométrica, densidade, formato, área superficial específica, rugosidade superficial etc.);
- (e) Tipo de interação entre as partículas (repulsão ou atração).

A reologia se torna ainda mais complexa quando dispersantes são adicionados ao meio para se adsorverem à superfície das partículas, de modo a impedir a formação de aglomerados. Neste caso, as seguintes variáveis também podem influenciar a suspensão:

- (f) Concentração de dispersante no meio líquido;
- (g) Peso molecular e conformação espacial da molécula de dispersante;
- (h) Espessura da camada de moléculas adsorvidas em torno das partículas.

Dependendo das particularidades de cada suspensão concentrada e da magnitude da taxa de cisalhamento aplicada, um ou mais destes fatores pode prevalecer e comandar o comportamento reológico do fluido (PANDOLFELLI, 2000). Sendo assim, novas equações são necessárias para descrever o comportamento dessas suspensões. Além disso, novos fenômenos precisam ser analisados para explicá-lo.

3.3.9 Efeito de deslizamento na parede

3.3.9.1 Deslizamento na parede de polímeros puros

Os polímeros podem ser confinados por superfícies impenetráveis. Um plano em contato com polímero fundido pode quebrar parte dos emaranhados das cadeias moleculares, gerando uma interface polímero/parede. O comportamento das soluções poliméricas próximas as superfícies tem sido extensivamente estudado. Porém, é um dos assuntos menos entendidos na ciência dos polímeros. Recentemente, alguns estudos iniciaram a investigação de efeitos do confinamento na mobilidade das cadeias e na sua transição vítrea (WANG, 1999).

O fluxo de polímeros puros próximos a substratos sólidos também recebe atenção. Isso se deve a provável conexão entre o deslizamento na parede e as instabilidades durante o fluxo de um polímero fundido, o que causa severas limitações para o processamento de polímeros (AWATI *et al.*, 2000). Assim, a caracterização de uma pasta não envolve apenas a determinação da viscosidade, mas também dos efeitos de deslizamento de parede ou da espessura da camada formada na superfície. Um método conhecido para a realização de tal análise foi apresentado por Mooney em 1931, desde então foi amplamente usado e aperfeiçoado (MOONEY, 1931).

As superfícies sólidas possuem alta energia superficial, adsorvendo as moléculas poliméricas. Se estas forem adsorvidas por um longo tempo podem atingir a condição de não deslizamento na parede fundamental para vários métodos de avaliação reológica. A primeira camada de moléculas adsorvidas na superfície se ligará com uma segunda camada de cadeias, as quais estarão livres da interface sólida. Nessa situação, a viscosidade próxima da parede não se altera e não ocorre o deslizamento macroscópico junto da mesma (WANG, 1999). A Figura 3.19a ilustra esta situação. Portanto, pode-se concluir que em baixas tensões de cisalhamento, nenhum comportamento de deslizamento de parede na superfície sólida é esperado.

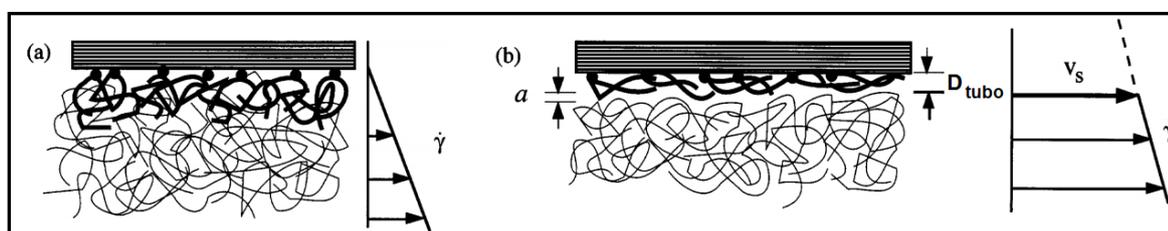


Figura 3.19 (a) Superfície sólida plana em presença de polímero adsorvido e emaranhamento interfacial entre as camadas de polímero adsorvida e livre. (b) Polímero fundido com alta tensão de cisalhamento em contato com uma parede sólida, na qual apenas uma camada é adsorvida formando uma camada limite (a) (WANG, 1999).

Quando se exerce uma tensão suficientemente alta que exceda o valor da tensão de cisalhamento perto da parede pode romper os emaranhados entre as cadeias adsorvidas. Tal situação pode ser criada no interior de um molde capilar durante a extrusão de um polímero. O alinhamento das cadeias na direção do fluxo acontece quando cada uma delas está submetida a uma força que ultrapassa a força entrópica, causando o completo estiramento. A Figura 3.19b mostra que as cadeias adsorvidas tomam a dimensão do capilar (D_{tubo}) na direção do gradiente de velocidade. Haverá a formação de uma região onde as moléculas do polímero não estão

emaranhadas, possuindo uma espessura a , a qual é certamente menor do que D_{tubo} . Portanto, quando uma alta tensão de cisalhamento é aplicada as cadeias livres e adsorvidas se soltam e uma camada pouco espessa é formada, a qual possui menor viscosidade do que o resto do material no interior do capilar (WANG, 1999). Tal fenômeno se confirma pelos como o encapsulamento (MINAGAWA, 1975).

É importante salientar que o fenômeno de deslizamento na parede não requer que as moléculas fiquem permanentemente ancoradas na parede. Para ocorrer, a interação entre o polímero e a superfície sólida precisa ser forte o bastante para romper os emaranhados entre as cadeias adsorvidas e livres. Portanto, o tempo de permanência das moléculas adsorvidas precisa ser comparável ao tempo de estiramento das mesmas. Dessa forma, qualquer superfície que permita a adsorção do polímero pode produzir o efeito de deslizamento de parede devido à atuação de uma força maior do que a adesão entre as moléculas.

Tal fenômeno ocorre na maioria das superfícies inorgânicas e não há nenhuma modificação qualitativa entre os moldes produzidos de aço, alumínio ou vidro. Geralmente, os polímeros aderem-se bem nas superfícies metálicas devido a forte interação entre as moléculas e a parede. O PEBD tem uma adesão na ordem de 0,5 MPa em superfícies metálicas. Outro parâmetro que influencia o comportamento de um polímero fundido é a rugosidade da superfície do molde. Considerando que quanto maior a área superficial, maior será a possibilidade das cadeias se aderirem. A Figura 3.20 mostra uma superfície rugosa a qual permite que as cadeias finas fiquem estagnadas nas reentrâncias, fazendo com que certas moléculas fiquem emaranhadas se soltando do resto do polímero (centro), ficando adsorvida na superfície disponível (limitada pela linha pontilhada). As moléculas adsorvidas diretamente na parede (cadeias grossas com o ponto) também são mostradas (WANG, 1999).

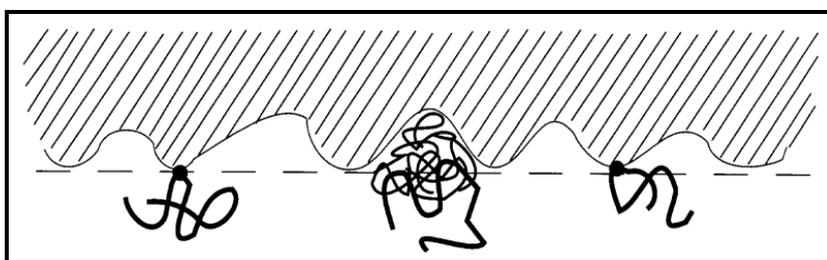


Figura 3.20 Exemplos da interação entre uma superfície sólida rugosa e as cadeias poliméricas (WANG, 1999).

3.3.9.2 Deslizamento na parede de suspensões concentradas cerâmico-polímero

Durante o fluxo de uma suspensão concentrada, suas partículas rígidas não podem ocupar o espaço físico adjacente à parede sólida tão bem quanto longe da superfície. Isso leva a formação de uma camada, bastante fina formada pelo fluido adjacente a parede, denominada camada de deslizamento. O deslizamento é gerado pelo mecanismo apresentado anteriormente para polímeros puros. O resultado é a formação de uma camada líquida entre a superfície cisalhante (parede) e a suspensão concentrada em si, que serve como lubrificante. A Figura 3.21 ilustra a

formação da camada em um fluxo capilar de uma suspensão concentrada de partículas de KCl em uma matriz polimérica (KALYON, 2005).

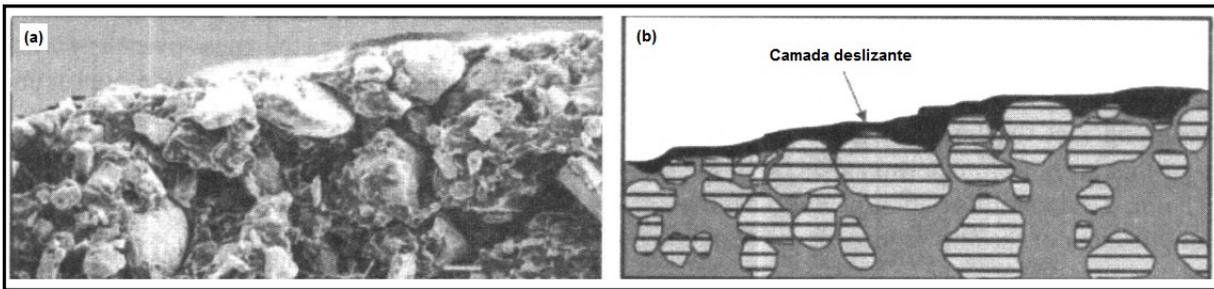


Figura 3.21 (a) Imagem de MEV para a secção transversal da mistura extrudada em um molde capilar. (b) representação esquemática da camada de deslizamento (KALYON, 2005).

Existem dois modelos para o deslizamento na parede de polímeros. O primeiro se baseia na velocidade da camada (v_s , do inglês *slip velocity*), enquanto o segundo se apresenta em termos da espessura da mesma (δ). A Figura 3.22a mostra o perfil usual de velocidades quando a condição de não deslizamento na parede é considerada. Para o modelo que considera a v_s , uma velocidade de deslizamento precisa ser aplicada a parede como uma condição de contorno, como mostra a Figura 3.22b. Em contraste, a Figura 3.22c mostra o modelo da espessura o qual assume que a camada fina adjacente à parede é formada por polímero puro, enquanto a região principal do fluxo é ocupada pela suspensão concentrada, considerando a condição de não deslizamento na parede. Dessa forma, o primeiro modelo pode ser considerado como um caso limite para o modelo da camada de deslizamento quando sua espessura tende a zero (KWON e AHN, 1995).

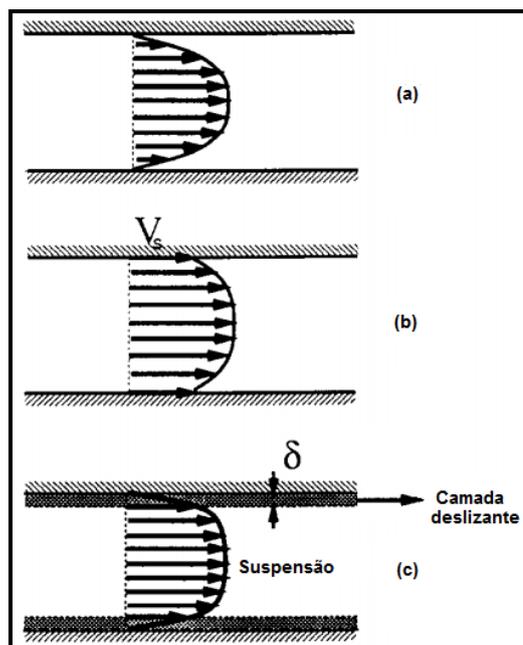


Figura 3.22 Esquemas dos vários perfis de velocidade entre dois partos paralelos (a) Modelo de Newton (sem deslizamento na parede); (b) Modelo da velocidade de deslizamento; (c) modelo da espessura da camada de deslizamento (KWON e AHN, 1995).

No interior de tal camada um gradiente de viscosidades na secção transversal ao fluxo é formado. Tal diferença se deve a concentração de partículas, a qual tende a ser homogênea no eixo

do capilar, onde a suspensão concentrada não teve a concentração alterada e vai diminuindo gradativamente até chegar à parede do capilar. Isso modifica também a distribuição de velocidades do fluxo. Ainda que a espessura da camada de deslizamento seja significativamente menor do que o raio do capilar, a diferença de viscosidades entre o polímero puro e a suspensão concentrada, gera um efeito de lubrificação durante a passagem da mistura pelo capilar, aumentando a velocidade real do extrudado. Tal mecanismo é mostrado na Figura 3.23.

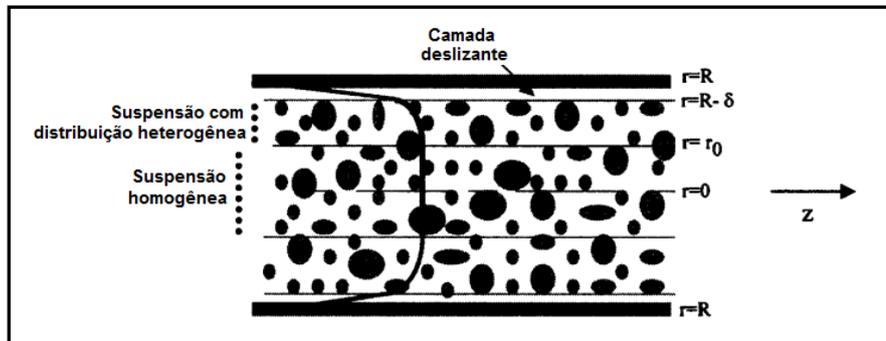


Figura 3.23 Representação esquemática do fluxo de uma suspensão concentrada no interior do capilar (KALYON, 2005).

Dessa forma, a caracterização reológica das suspensões concentradas é complexa devido a sua viscoplasticidade, o deslizamento na parede pela camada formada pelo polímero puro e pelos perfis de viscosidade e velocidade formados. O fluxo capilar é amplamente usado para a caracterização do deslizamento das suspensões concentradas, usando o Método de Mooney, o qual se baseia nas razões entre área superficial interna do capilar em contato com o polímero e volume do capilar do molde (MOONEY, 1931). Sendo assim, para a realização de tal análise algumas considerações derivadas daquelas usadas por Reiner (REINER, 1960) precisam ser levadas em conta, para assumir que a camada de deslizamento possui um comportamento newtoniano. São elas:

- (a) A camada de deslizamento é formada pelo polímero puro, o qual se adere à parede do molde.
- (b) A espessura da camada de deslizamento é suficientemente pequena para que não altere a viscosidade inicial da suspensão concentrada durante o processamento.
- (c) A espessura da camada de deslizamento é constante durante um fluxo com parâmetros constantes e é definida pelas propriedades da suspensão concentrada.
- (d) A espessura da camada de deslizamento não é alterada pela zona onde as moléculas adsorvidas e o restante do polímero da suspensão concentrada não possuem emaranhados (distância a na Figura 3.19b) ou pela vazão (Q).
- (e) O polímero que forma a camada de deslizamento e a suspensão concentrada de partículas cerâmicas pode ser considerado incompressível.

Dessa forma se todos os itens forem atendidos a solução e a camada de deslizamento podem ser representadas como fluidos newtonianos (REINER, 1960).

3.3.9.3 Velocidade de deslizamento na parede

O aumento da fluidez da camada em comparação com a fluidez da suspensão concentrada leva a um aumento da vazão volumétrica (Q) (GORISLAVETS e DUNETS, 1975). A vazão que é observada experimentalmente (Q_{obs}) é composta por duas contribuições independentes, uma devido à camada de deslizamento - Q_{camada} (menor viscosidade, maior vazão volumétrica); e uma segunda contribuição devida a suspensão concentrada em si - $Q_{suspensão}$. Sendo assim, obtém-se:

$$Q_{obs} = Q_{suspensão} + Q_{camada} \quad (\text{Equação 3.6})$$

A qual após algumas substituições pode ser vista como:

$$v_{obs} = v_{suspensão} + v_s \quad (\text{Equação 3.7})$$

onde v_{obs} , $v_{suspensão}$ e v_s são a velocidade observada do material sendo extrudado, a velocidade da suspensão concentrada e a velocidade de deslizamento na parede, respectivamente. O primeiro termo da Equação 3.7 descreve a parcela do fluxo com comportamento Newtoniano e depende somente da tensão de cisalhamento próxima a parede e do diâmetro do capilar do molde. Mooney propôs uma expressão para o cálculo da velocidade de deslizamento na parede em função da tensão de cisalhamento próxima a parede do capilar. Tais equações geram uma função do inverso do diâmetro dos moldes usados ($1/D$) para um valor fixo da taxa de cisalhamento na parede fixa (τ_{ap}) resultando em uma equação simples a qual permite o cálculo da velocidade de deslizamento na parede (MOONEY, 1931):

$$8v_s = \frac{\partial \left(\frac{32Q}{\pi D^3} \right)}{\partial \left(\frac{1}{D} \right)} \Bigg|_{\tau_{ap}} \quad (\text{Equação 3.8})$$

Ainda, com um método gráfico, a velocidade de deslizamento na parede pode ser determinada a partir das curvas de fluxo obtidas a com moldes capilares de diferentes diâmetros. Uma vez que tal velocidade é calculada como uma função da tensão de cisalhamento na parede, a viscosidade como uma função da taxa de cisalhamento pode ser determinada. A verdadeira taxa de cisalhamento pode ser determinada por:

$$\dot{\gamma}_{verdadeira} = \frac{4(Q - \pi r^2 v_s)}{\pi r^3} = \dot{\gamma}_w - \frac{4}{r} v_s \quad (\text{Equação 3.9})$$

onde r é o raio do capilar. Lembrando que a $\dot{\gamma}_w$ é definida por:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi r^3} \quad (\text{Equação 3.10})$$

Se a $\dot{\gamma}_w$ estiver em função do inverso do raio do capilar ($1/r$), mantendo a tensão de cisalhamento constante, então o valor no qual a reta corta o eixo y nos dará a $\dot{\gamma}_{\text{verdadeira}}$ e a inclinação da reta será $4v_s$, segundo a Equação 3.10. Tal método somente funciona se a tensão de cisalhamento não variar com o raio do capilar e isso pode ser garantido quando a razão L/r é mantida constante, sendo que as mesmas tensões serão geradas quando o material for forçado pelo pistão a passar pelo orifício do molde. O método de Mooney requer o uso de pelo mínimo três moldes com diferentes diâmetros, sendo que cada um deles gerará um ponto, os quais permitirão traçar uma reta, da qual se extrai os valores da $\dot{\gamma}_{\text{verdadeira}}$ e v_s .

Inclusive moldes com a mesma razão L/r , a razão entre a superfície da parede interna do capilar e o volume do mesmo diminui quando o diâmetro do molde aumenta. Dessa forma, diferentes quedas de pressão serão verificadas para os moldes durante o processo de extrusão devido ao contato entre o material e a superfície da parede do molde, se o efeito de deslizamento na acontecer. O intervalo de taxas de cisalhamento usado deve ser similar para os testes realizados com cada diâmetro de molde, sendo que a taxa de cisalhamento será colocada em função do $1/r$ em um eixo linear, os diâmetros dos moldes devem ser escolhidos de forma que seus valores recíprocos abranjam um intervalo considerável do eixo x (GORISLAVETS e DUNETTS, 1975).

Segundo a Equação 3.10, a taxa de cisalhamento aparente é proporcional a vazão, ou seja, a velocidade do pistão e inversamente proporcional ao cubo do raio. Dessa forma, se as taxas de cisalhamento precisam ficar dentro do mesmo intervalo, as velocidades do pistão para capilares com diâmetros pequenos devem ser mais lentas do que para os diâmetros maiores.

Para tal método, a suspensão concentrada analisada deve ser considerada um meio homogêneo que possa ser caracterizado nos termos da lei de potência (equação de Ostwald de Waele). O deslizamento do material na parede do molde já foi verificado para polímeros puros e elastômeros e provavelmente poderia ser verificada para suspensões. Neste mecanismo, o fluido próximo à parede sofre altos gradientes de cisalhamento, fazendo com que as partículas tendam a migrar para o centro do capilar, como indicado na Figura 3.24, onde a velocidade da camada (v_d), velocidade da suspensão (v_p) e a velocidade total dada pela soma das contribuições (v_t) são mostradas (CHEN *et al.*, 2009).

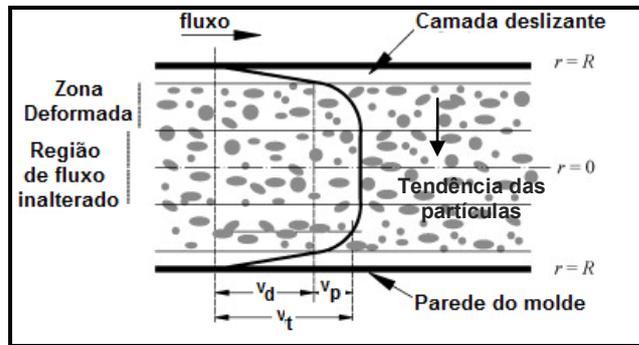


Figura 3.24 Esquema do fluxo e do deslizamento na parede das pastas cerâmicas através de um capilar (CHEN *et al.*, 2009).

Considerando que o centro de uma partícula não pode se aproximar da parede do molde mais do que a distância do seu raio médio, a concentração da suspensão próxima à parede é menor do que no restante da pasta. Assim se pode considerar que a camada é formada com uma espessura igual ou maior do que a média do raio efetivo das partículas em suspensão concentrada. Existem ainda, indicações experimentais e teóricas de que partículas suspensas em um fluxo estão sujeitas ao efeito de uma força radial direcionada para o centro do fluxo. Tal força pode se basear em duas interpretações. A primeira delas considera as propriedades hidrodinâmicas do fluxo e assume que a força radial resulta da assimetria do fluxo da suspensão concentrada. Já a segunda considera a Termodinâmica e os princípios de mínima dissipação de energia em um processo irreversível, no qual uma partícula que está inicialmente localizada num campo de velocidade deve ser deslocada ao longo da normal da direção do fluxo para uma região de menores gradientes de velocidade (GORISLAVETS e DUNETS, 1975).

3.3.9.4 Espessura da camada de deslizamento

A partir do modelo da camada de deslizamento, uma relação entre a vazão e a tensão de cisalhamento na parede do molde com a espessura da camada de deslizamento (δ) pode ser obtida. Portanto, se a velocidade de deslizamento na parede é determinada pela Equação 3.10, então a espessura da camada pode ser determinada pela Equação 3.11, usando a v_s , já adquirida (KWON e AHN, 1995).

$$\delta = \frac{v_s}{(\dot{\gamma}_{2ap} - \dot{\gamma}_{1ap})} \Big|_{\tau_{ap}} \quad (\text{Equação 3.11})$$

Porém, muitos pesquisadores empregaram (JIANG, YOUNG e METZNER, 1986; KWON e AHN, 1995) a seguinte aproximação para o cálculo da espessura da camada de deslizamento, sendo este, também, o caso neste estudo.

$$\delta = \frac{v_s}{\dot{\gamma}_{2ap}} \Big|_{\tau_{ap}} \quad (\text{Equação 3.12})$$

3.4 Uso do ácido esteárico como surfactante

Alguns problemas podem ocorrer durante a extrusão com diâmetros menores do que 300 µm, principalmente a partir de misturas de pó cerâmico e polímero. Os aglomerados podem bloquear o molde, obstruindo o fluxo do material. Para isso, aditivos precisam ser adicionados para evitar aglomerações e permitir um apropriado comportamento reológico. Além disso, a presença de aglomerados impede uma mistura eficiente, essencial para uma adequada distribuição espacial dos elementos e das fases do material ao longo do corpo conformado. Tal homogeneidade microestrutural tem importância significativa para o bom desempenho de um produto cerâmico, pois permite que diferentes regiões de um mesmo compacto apresentem propriedades semelhantes. O aumento da porosidade dos corpos conformados é outro efeito prejudicial. A maioria dos aglomerados são estruturas ocas e porosas que, caso não sejam destruídas antes ou durante a etapa de conformação, comprometem a densificação do material (PANDOLFELLI, 2000). A porosidade incorporada através dos aglomerados pode reduzir significativamente as propriedades piezoelétricas de um corpo.

O sistema usado para a coextrusão pode ser descrito como uma mistura de dois componentes incompatíveis: um pó cerâmico (PZT) e um polímero (PEBD). Dessa forma, alguma forma de surfactante precisa ser usada para evitar as possíveis aglomerações de material. A dispersão de partículas cerâmicas pode ser realizada de diferentes formas, e como ela irá funcionar dependerá das características do sistema. Usualmente quando um polímero termoplástico é usado como ligante, a estabilização estérica deve ser feita.

Apesar de um bom ligante ser essencial, esta não é a única condição para atingir o alto conteúdo de sólido desejável na mistura de PZT + PEBD, o qual é requisito para obter um material piezoelétrico com baixa porosidade devido à capacidade de densificação, gerando uma boa resposta ferroelétrica. O grau de dispersão do pó no polímero fundido exerce um papel fundamental nas propriedades reológicas do composto resultante. Em geral, quanto mais disperso o pó estiver no polímero, menor será a viscosidade resultante e, sendo assim, maior poderá ser o conteúdo de sólido possível de ser adicionado (TSENG, LIUA E HSUB, 1999).

Em geral, moléculas polares tendem a ser adsorvidas em superfícies polares, enquanto as apolares tendem a ser adsorvidas em apolares. O ácido esteárico, como outros ácidos de longa cadeia, contém um grupo funcional polar em uma ponta da sua cadeia (O e H) e, um grupo apolar (C e H) na outra (Figura 3.25). Entretanto, essas moléculas podem ser adsorvidas em ambas as superfícies (polar e apolar), dependendo somente do grupo que ataca e do tipo de superfície do pó.

Finalmente, a adsorção a partir de uma solução é fortemente dependente da concentração das moléculas a serem adsorvidas e da natureza química do meio no qual a adsorção acontece. Então, desde que o grau de adsorção depende do solvente, um solvente apolar deve ser usado para limitar as interações entre o este e o surfactante e, ainda, para limitar a possível

adsorção competitiva entre um solvente polar e o grupo polar do surfactante na superfície do pó cerâmico (MCNULTY *et al.*, 1999).

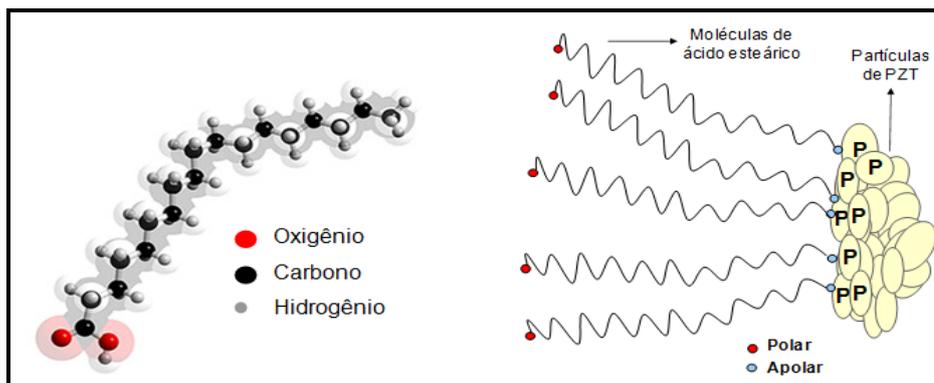


Figura 3.25 Estrutura molecular do ácido esteárico e a sua estabilização estérica.

O ácido esteárico é sólido e a sua solubilidade em tolueno é relativamente baixa, dessa forma a concentração da solução de AE pode estar próxima do limite de solubilidade. A adsorção nas superfícies sólidas é fortemente dependente da quão próxima a concentração de surfactante na solução está do limite de solubilidade do mesmo no solvente. Isso leva a conclusão de que as moléculas de ácido esteárico devem sair da solução e tendem a ser adsorvidas na superfície do pó, devido a sua baixa solubilidade em tolueno, sendo esta a força direcional da adsorção em superfícies sólidas.

O grupo funcional COOH do ácido esteárico liga-se facilmente às moléculas de hidrogênio. Isso se deve a alta polaridade dos grupos de ácidos carboxílicos e também ao considerável número de sítios quimicamente ativos presentes no COOH (MCNULTY *et al.*, 1999). A Figura 3.26 ilustra uma curva de adsorção medida para o ácido esteárico em PZT usando tolueno como um solvente. Pode ser visto que uma concentração inicial da solução com 30 g/L é suficiente para garantir a adsorção de uma camada de ácido esteárico. O aumento da concentração de ácido esteárico além de 30 g/L não leva a uma maior adsorção na superfície do pó.

Sendo assim, diversas condições precisam ser satisfeitas para garantir a adsorção das moléculas de um surfactante nas partículas de PZT para permitir uma boa dispersão estérica. Sendo que o PZT é uma mistura de óxidos cerâmicos, ele possui superfície polar. Portanto, o grupo polar de um surfactante seria adsorvido, ficando livre, no meio, a terminação apolar desta molécula. Por isso um solvente apolar precisa ser usado para permitir a dispersão das partículas recobertas.

Pode ser considerada uma monocamada quando a substância é capaz de recobrir toda a superfície do pó. Resolvendo a Equação 4.1, a quantidade necessária de ácido esteárico para produzi-la seria 1,39 g. Segundo McNulty, a quantidade necessária para assegurar pelo menos três monocamadas (4,167 g) foi adicionada para garantir a homogeneização, sendo adequada com o limite de 7,74 g em 258 mL de tolueno (veja a Figura 3.26, MCNULTY *et al.*, 1999).

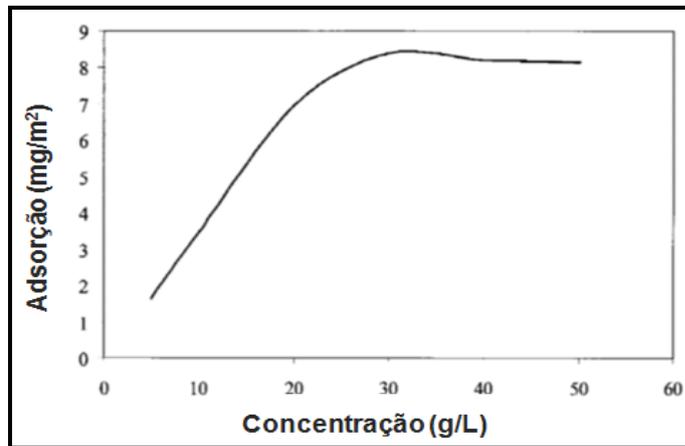


Figura 3.26 Adsorção específica do ácido esteárico na superfície do pó de PZT como uma função da concentração da solução de tolueno (MCNULTY *et al.*, 1999).

3.5 Troca dos materiais provisórios

O material provisório será aquele que durante a coextrusão auxilia o extrudado a manter o formato geométrico desejado e, após, durante a retirada do ligante ou sinterização é degradado, não fazendo parte do produto final. Considerando o processo de microfabricação por coextrusão termoplástica, o material provisório pode ser qualquer substância que possa ser extrudada e que possua propriedades reológicas similares às do material principal, lembrando que precisa ser totalmente removida após sinterização. Isso inclui materiais que podem ser dissolvidos, degradados, evaporados ou removidos por reação química (HOY *et al.*, 1998). Os seguintes materiais foram testados para acompanhar os compósitos de PZT como materiais provisórios.

3.5.1 Negro de fumo (NF)

Negro de fumo é uma substância muito conveniente para ser usada como material provisório junto com materiais que devem ser sinterizados a altas temperaturas. Possui um preço acessível e geralmente é formulado para obter boa dispersão em polímeros. Durante lenta queima em ar, o NF não oxida até temperaturas perto de 500°C, sendo que o polímero que faz parte da mistura já foi degradado nestas temperaturas. Dessa forma, o ligante e o material provisório são removidos separadamente. Sob apropriadas condições, a oxidação do NF é gradual, o que não causa danos nas fibras coextrudadas (HOY *et al.*, 1998).

Quando as partículas de NF são observadas detalhadamente uma complexa estrutura é verificada, com algumas partículas esféricas sendo fundidas (Figura 3.27). O diâmetro dessas partículas esféricas é o “tamanho de partícula” do NF, e o comprimento da cadeia é chamado de “estrutura”. Vários grupos funcionais que estão presentes na superfície das partículas, e as suas quantidades ou composições são denominadas de “superfície química” (DADOS TÉCNICOS CARBON BLACK, 2001). As propriedades citadas acima são as três características básicas do NF e são mostradas na Tabela 4.2. Elas exercem um grande efeito nas propriedades práticas do NF, tais como: poder de pigmentação e dispersabilidade, quando ele é adicionado a tintas, borrachas ou

resinas, sendo que o tamanho de partícula é a propriedade que mais causa influência. Em geral, quanto menor o tamanho de partícula maior será o poder de pigmentação do NF. Entretanto, isso desfavorece a dispersão desde que aumenta a força de aglomeração devido à maior área superficial. Geralmente, o aumento no tamanho da cadeia melhora a dispersabilidade, mas diminui o poder de coloração (DADOS TÉCNICOS CARBON BLACK, 2001).

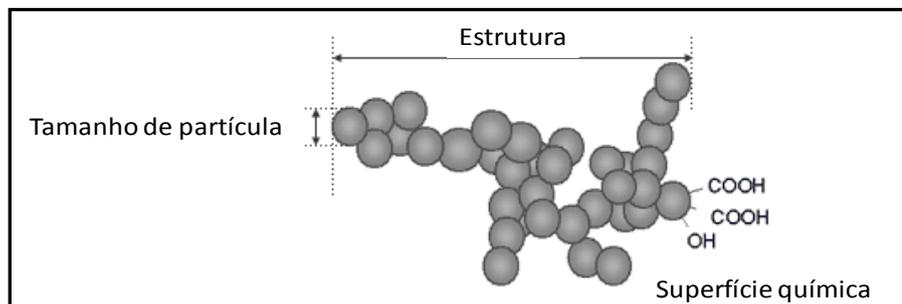


Figura 3.27 Esquema das três principais características do negro de fumo (DADOS TÉCNICOS CARBON BLACK, 2001).

Os tipos de grupos funcionais presentes na superfície química da molécula e as suas quantidades modificam a afinidade com outros elementos. NF com uma grande quantidade do grupo hidroxila, o que pode ser proporcionado com um tratamento de oxidação, tem grande afinidade para produzir tintas para impressoras e vernizes, devido à excelente dispersabilidade (DADOS TÉCNICOS CARBON BLACK, 2001).

3.5.2 Seleção dos possíveis materiais provisórios

O material usado como provisório no processo de coextrusão possui diversas limitações para a sua eficiência e uso. Dessa forma, os seguintes critérios foram considerados na escolha de um material para substituir o NF normalmente usado:

- * Pureza do material: um material de queima total e limpa, sem (ou com baixo) resíduo após queima.

- * Tamanho de grão: como as propriedades reológicas da mistura de NF e PEBD foram comparáveis às da mistura de PZT e PEBD e, desde que o tamanho e o formato das partículas de pó influenciam o fluxo da mistura, seria desejado que tais propriedades do novo material fossem próximas às do NF.

- * Interação com o polímero: como o processamento de pós por extrusão necessita um polímero termoplástico, o material escolhido precisa interagir com este, gerando uma mistura homogênea.

- * Degradação: durante o processo de mistura altas taxas de cisalhamento são aplicadas nos componentes e a degradação ao longo do processo não pode acontecer, assim como a temperaturas menores do que 200°C, pois estas são usadas ao longo do processamento. Sendo assim, foi definido que os materiais substitutos ao NF precisariam ser totalmente decompostos a uma

temperatura menor do que 550°C, desde que a 600°C, as partículas finas de PZT começam a sinterização.

Com base na literatura, a celulose microcristalina (MCC) foi selecionada para ser testada como material provisório, pois além de cumprir todos os requisitos citados, ainda é de origem natural o que é mais viável ambientalmente quando comparado ao NF (produto do petróleo).

3.5.3 Celulose microcristalina (MCC)

Celulose microcristalina (MCC do inglês *microcrystalline cellulose*) é uma forma purificada das subunidades da poli- α -celobiose, as quais são derivadas da celulose através da hidrólise ácida do algodão ou madeira. Sendo assim, enquanto celulose é um material abundante, MCC pode ser derivado apenas a partir de uma pequena parcela.

Este material possui amplas aplicações industriais e científicas, pois pode ser usado como matéria-prima na fabricação de fios de lã, ou em aplicações tecnológicas, como por exemplo, em farmacologia, cosméticos e materiais cerâmicos. MCC é amplamente usada na indústria farmacêutica combinado com ingredientes ativos, devido à sua natureza inerte, atóxica e por ser higroscópica. MCC tem um alto grau de cristalinidade, pois é obtida da hidrólise da celulose com um ácido mineral. MCC é usado também como um ligante seco na fabricação de comprimidos, processos de granulação e extrusão (ARDIZZONE, S. *et al.*, 1999).

MCC revolucionou a forma de fabricar comprimidos devido às suas capacidades de compressibilidade e de transportar outros elementos. Ela compacta-se com mínimas pressões, possui uma alta capacidade de ligação com elementos e cria comprimidos com extrema dureza, estabilidade e rápida desintegração. Outras vantagens incluem, baixa friabilidade, auto-lubrificante e o mais alto poder de dissolução conhecido para um ligante. Essas propriedades fazem da MCC um material ideal para ser usado como cargas e ligantes para formulações preparadas diretamente por compressão (DADOS TÉCNICOS ENEREX, 2002).

Corante ácido lacaico: Devido a similaridade entre as cores do PZT e da MCC um corante foi usado para auxiliar na diferenciação da interface entre esses materiais. Este corante é extraído de uma mistura de resinas secretadas por um inseto. O corante ácido lacaico é extraído do processamento da laca no seu estado natural. O inseto ainda secreta uma cera fina e branca juntamente com a laca, o que deve ser removido neste processo (PANDHARE *et al.*, 1966).

O ácido lacaico é uma resina dura, rija e possui boa resistência à água. Ele é solúvel em alcoóis, em soluções aquosas alcalinas, em ácidos orgânicos e cetonas, mas insolúvel em água. Ele se apresenta em forma desde lâminas transparentes á um pó de cor vermelha.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

4.1.1 Cerâmica piezoelétrica: zirconato titanato de chumbo (PZT)

O pó cerâmico de PZT é disponibilizado comercialmente pela empresa *CeramTec Corporation* (situada na Alemanha), da qual a cerâmica piezoelétrica SP-505 foi comprada. Tal material é adequado para a produção de acionadores, pois sofrem considerável deslocamento de cargas (polarização) e a razão de zirconato de chumbo e titanato de chumbo é 52:48, o que é próximo da fronteira de fase morfotrópica (ver Figura 3.4). Ele foi especialmente desenvolvido para obter altas constantes dielétricas com alta sensibilidade, baixas taxas de degradação, altas permissividades, altos coeficientes de voltagem e relativamente altas temperaturas de Curie. A Tabela 4.1 mostra algumas propriedades físicas, elétricas e elásticas providas pelo fornecedor (DADOS TÉCNICOS CERAMTEC, 2005). A densidade, área superficial e distribuição de tamanho de grão foram medidas nos laboratórios do EMPA.

Tabela 4.1 Propriedades dos pós: SP-505 e SP-53 (DADOS TÉCNICOS CERAMTEC, 2005).

Propriedade	Símbolo	Sonox® P505
Fator de acoplamento	K_p	0,65
	K_{31}	0,33
	K_{33}	0,73
Constante piezoelétrica de carga (10-12 C/N)	d_{33}	475,00
	d_{31}	-180,00
Constante piezoelétrica de voltagem (10^{-3} Vm/N)	g_{30}	-10,80
	g_{32}	28,50
Coeficiente elástico (10-12m ² /N)	S_{11}^E	17,90
	S_{33}^E	24,00
Fator de qualidade mecânica	Q_m	80,00
Densidade (g/cm ³)*	ρ	7,87
Temperatura de Curie (°C)	T_C	335
Área superficial (m ² /g)**	S. A.	1,96
Distribuição de tamanho de partícula (µm)***	d_{10}	1,34
	d_{50}	2,53
	d_{90}	3,97

* A densidade foi medida usando um picnômetro de hélio (Micromeritics, Accupyc 1330).

** A área superficial foi determinada a partir da isoterma de cinco pontos obtida por adsorção física de nitrogênio na superfície do pó (Beckman-Coulter SA3100, Beckman-Coulter, USA).

*** O tamanho de partícula foi obtido por difração de raio laser (LS230, Beckman-Coulter, USA).

4.1.2 Materiais provisórios

4.1.2.1 Negro de fumo

O NF usado neste trabalho foi adquirido da empresa *CABOT Corporation* (situada em Boston, EUA). O nome comercial é “*Black Pearls 120*”. Algumas propriedades importantes são indicadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Propriedades do negro de fumo (NF) usados neste trabalho.

Propriedade	Símbolo	Valor
Densidade (g/cm ³)*	ρ	1,90
Temperatura de Degradação (°C)*	T _D	350
Área superficial (m ² /g)***	S.A.	30,33 ± 0,03
Distribuição de tamanho de partícula (µm)****	d ₁₀	0,96
	d ₅₀	2,19
	d ₉₀	7,63

* A densidade foi medida usando um picnômetro de hélio (Micromeritics, Accupyc 1330).

** A temperatura de degradação foi determinada baseada em análise termogravimétrica (TGA/DSC 1 Thermogravimetric Analyzer, Mettler-Toledo Inc.)

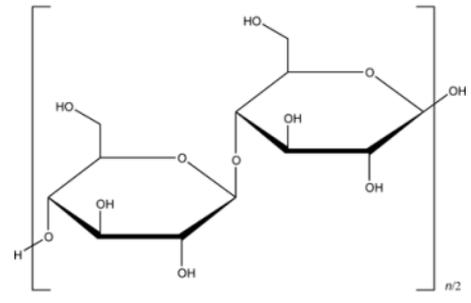
*** A área superficial foi determinada a partir da isoterma de cinco pontos obtida por adsorção física de nitrogênio na superfície do pó (Beckman-Coulter SA3100, Beckman-Coulter, USA).

**** O tamanho de partícula foi obtido por difração de raio laser (LS230, Beckman-Coulter, USA).

4.1.2.2 Celulose microcristalina

A MCC usada neste trabalho foi fornecida pela *Sigma Aldrich Corporation*, suas mais importantes propriedades para este trabalho são mostradas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Propriedades da celulose microcristalina (MCC) usada neste trabalho.

Propriedade	Símbolo	Valor
Densidade (g/cm ³)*	ρ	1,58
Temperatura de Degradação (°C)**	T _D	220
Área superficial (m ² /g)***	S.A.	0.95 ± 0,05
Fórmula molecular	-	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n
Estrutura molecular	-	

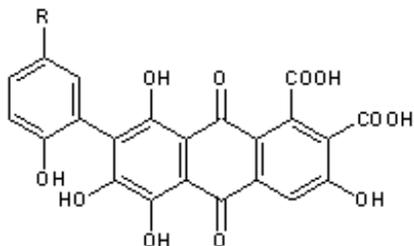
* A densidade foi medida usando um picnômetro de hélio (Micromeritics, Accupyc 1330).

** A temperatura de degradação foi determinada baseada em análise termogravimétrica (TGA/DSC 1 Thermogravimetric Analyzer, Mettler-Toledo Inc.)

*** A área superficial foi determinada a partir da isoterma de cinco pontos obtida por adsorção física de nitrogênio na superfície do pó (Beckman-Coulter SA3100, Beckman-Coulter, USA).

Corante Ácido Lacaico: O corante escolhido foi comprado da *Sigma Aldrich Company* e o nome comercial é "*Natural red 25*". Ele pode ainda ser chamado de ácido lacaico ou goma-laca. A Tabela 4.4 mostra as propriedades desse corante.

Tabela 4.4 Propriedades do ácido lacáico.

Propriedade	Valor
Densidade (g/cm ³) *	1,95
Temperatura de Degradação (°C) **	460
Peso molecular (g/mol)	537,43
Fórmula molecular	C ₂₆ H ₁₉ NO ₁₂
Composição	C (58,11 %), H (3,56 %), N (2,61 %), O (35,72 %)
Estrutura molecular	

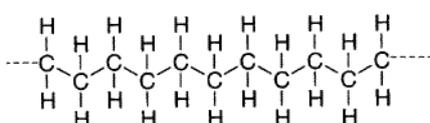
* A densidade foi medida usando um picnômetro de hélio (Micromeritics, Accupyc 1330).

** A temperatura de degradação foi determinada baseada em análise termogravimétrica (TGA/DSC 1 Thermogravimetric Analyzer, Mettler-Toledo Inc.)

4.1.3 O ligante: Polietileno de baixa densidade

O PEBD usado neste trabalho foi comprado da empresa suíça *Lacqtene, Elf Atochem S.A.* Algumas propriedades são mostradas na Tabela 4.5. O motivo para a escolha foi à baixa viscosidade apresentada pelo PEBD, pois como um pó cerâmico precisa ser adicionado, aumentando drasticamente a viscosidade do composto, um balanço precisava ser encontrado para atingir a viscosidade final desejada com um alto teor de sólido.

Tabela 4.5 Propriedades do polietileno de baixa densidade (PEBD)

Propriedade	Valor
Densidade (g/cm ³) *	0,92
Hidrofilia	Hidrofóbico
Temperatura de Degradação (°C) **	400
Temperatura de fusão (°C) **	108
Peso do mero (g/mol)	28
Fórmula molecular	(CH ₂ - CH ₂) _n
Estrutura molecular	

* A densidade foi medida usando um picnômetro de hélio (Micromeritics, Accupyc 1330).

** A temperatura de degradação e de fusão foram determinadas baseadas em análise termogravimétrica (TGA/DSC 1 Thermogravimetric Analyzer, Mettler-Toledo Inc.)

4.1.4 O surfactante: Ácido esteárico

A Tabela 4.6 mostra algumas propriedades do ácido esteárico utilizado neste trabalho.

Tabela 4.6 Propriedades do ácido esteárico (AE).

Propriedade	Valor
Densidade (g/cm ³) *	0,85
Temperatura de fusão (°C)	79
Temperatura de ebulição (°C)	383
Peso molecular (g/mol)	284,47
Fórmula molecular	C ₁₈ H ₃₆ O ₂

* A densidade foi medida usando um picnômetro de hélio (Micromeritics, Accupyc 1330).

4.2 Métodos

4.2.1 Recobrimento do PZT com ácido esteárico

Assim, ácido esteárico foi usado como dispersante e tolueno como o meio para a adsorção, considerando que ele não modifica as propriedades físicas e químicas dos pós. Ambos foram fornecidos por *Fluka Chemie AG*, uma empresa suíça. A quantidade de ácido esteárico foi calculada utilizando alguns parâmetros do pó e do ácido. A Equação 4.1 permite calcular a quantidade de ácido esteárico a ser usada para promover a adsorção de uma monocamada.

$$Monocamada = \frac{AS_{PZT} \times W_{PZT} \times M_{Ac.Estearico}}{Al_{Ac.Estearico} \times N_A \times 10^{-18}} \quad (\text{Equação 4.1})$$

onde, AS_{PZT} é a área superficial do pó de PZT (1,96 m²/g), W_{PZT} é o peso de pó a ser recoberto (300 g), $M_{Ac.Estearico}$ é o peso molecular da molécula de ácido esteárico (284,47 g/mol), $Al_{Ac.Estearico}$ é o índice de alocação do ácido esteárico (0,2 m²/molécula) e N_A é o número de Avogadro (6,022 x 10²³ mol⁻¹).

Para realizar o recobrimento, ácido esteárico (4,167 g) foi misturado em um moinho de jarra com 560 g de bolas de zircônia com 2,5 mm de diâmetro e 258 mL de tolueno durante 20 horas para garantir o recobrimento das partículas e a homogeneidade. Então, a mistura foi seca em um evaporador rotatório (Buechi R-134, Buechi B-480) e armazenada em um pote plástico.

4.2.2 Medida das propriedades piezoelétricas

A resposta piezoelétrica das fibras de PZT foram medidas usando um método desenvolvido pelo Centro de Tecnologias Estruturais da *ETH* (Instituto Federal de Tecnologia de Zurique - Suíça). O método se baseia nas medidas das pequenas alterações dimensionais que acontecem quando um campo elétrico é aplicado por um analisador mecânico dinâmico (BELLOLI *et al.*, 2009).

As amostras precisam ser preparadas para análise como demonstrado na Figura 4.1, para após serem submetidas a uma tensão que gera um alongamento detectado por um DMA

(analisador dinâmico-mecânico), permitindo a geração de um gráfico de deformação versus tensão aplicada.

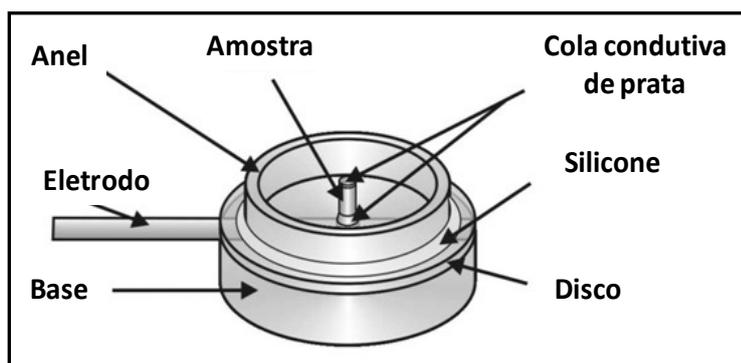


Figura 4.1 Dispositivo para as medidas piezoelétricas (BELLOLI *et al.*, 2009).

4.2.3 Preparo das suspensões concentradas

4.2.3.1 Equipamento: reômetro de torque

O reômetro de torque é usado para medir as propriedades apresentadas pelos polímeros durante a sua fusão. Porém, um dos problemas encarados pelos usuários desse instrumento é a interpretação dos dados obtidos. Indicações qualitativas da viscosidade do fundido, a dependência da viscosidade com a temperatura, noções sobre degradação e reticulação podem ser obtidas, mas elas não são facilmente convertidas em unidades reológicas absolutas (GOODRICH e PORTER, 1967). Uma visão geral deste reômetro pode ser conferida na Figura 4.2.

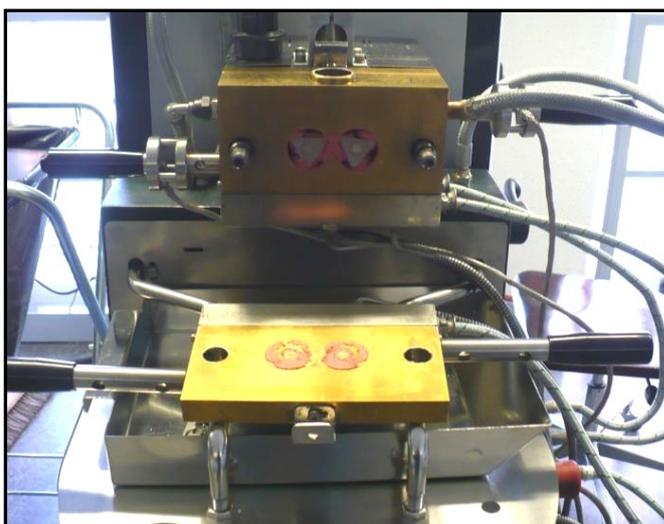


Figura 4.2 Reômetro de torque utilizado para misturar as amostras.

Além disso, ele pode ser usado como um misturador para pastas poliméricas com partículas, considerando o torque, que ao se tornar constante indica que os aglomerados foram dispersos e a mistura está homogênea. O reômetro consiste de uma câmara dentro da qual, dois rotores se encontram alinhados paralelamente (Figura 4.3). Esses rotores podem possuir diferentes velocidades medidas em rotações por minuto, sempre na proporção de 3:2, ou seja, enquanto o direito rota a 20 rpm, o esquerdo irá rotar a 30 rpm, além de rotarem em diferentes direções

(esquerdo no sentido horário e direito no sentido anti-horário). Os rotores foram desenhados para criar um fluxo turbulento o mais intenso possível, de modo a proporcionar uma mistura final completamente homogênea. Olhando para o esquema na Figura 4.3, a menor distância entre o rotor e a parede do compartimento (y_1) gera a máxima taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}_1$). Sendo assim, a maior distância (y_2) irá gerar a menor taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}_2$). Essa avaliação leva a concluir que o processo de mistura não possui uma definida taxa de cisalhamento, mas sim uma faixa distribuída ao longo dos rotores e do compartimento. A situação é ainda mais complexa, porque os rotores foram desenhados não apenas para mover a massa radialmente, mas sim para baixo e para cima ao longo do eixo do rotor, com o fim de melhorar a ação de mistura (SCHRAMM, 2000).

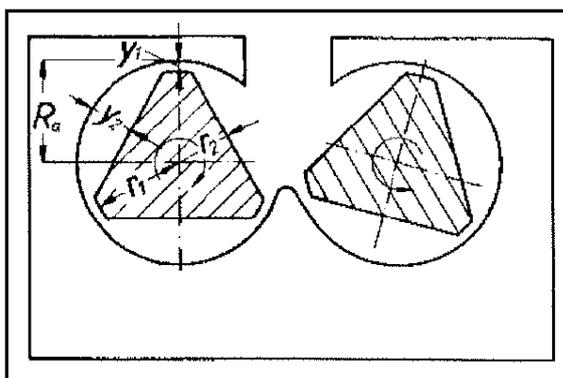


Figura 4.3 Vista transversal da câmara onde a mistura é realizada no reômetro de torque e os rotores usados (SCHRAMM, 2000).

Uma quantidade de material suficiente para preencher o compartimento é adicionada e fundida pela ação da temperatura e da rotação dos rotores. O torque total (M) requerido para girar os rotores durante a fusão a uma determinada velocidade (rpm) é variável, portanto é medido continuamente por um sistema de alavancas, formando um gráfico de torque em função do tempo. A temperatura do termoplástico, a qual muda com o passar do tempo devido à dissipação de energia viscosa é determinada por termopares presentes no interior do compartimento. Sendo assim, os dados obtidos consistirão de valores para torque e temperatura a uma velocidade constante em função do tempo (BLYLER e DAANE, 1967).

4.2.3.2 Metodologia do processo de mistura

A Figura 4.4 ilustra o histórico termomecânico de um polímero durante a mistura em um reômetro de torque. Quando o polímero é colocado no interior do compartimento, as partículas oferecem certa resistência à rotação dos rotores e, portanto, o torque aumenta. Quando as partículas são desaglomeradas, assim como, molhadas pelo polímero fundido, essa resistência é ultrapassada. Assim, o torque necessário para a rotação à mesma velocidade constante é diminuído e irá entrar em equilíbrio por certo tempo. Posteriormente, o torque aumenta novamente devido a fusão da superfície dos grânulos que irão diminuir de tamanho. Quando a transferência de calor é suficiente para fundir completamente o centro das partículas, o comportamento será mais fluido. Conseqüentemente, o torque irá diminuir novamente, assim como, atingirá um estado de equilíbrio e então, dois fenômenos

podem acontecer com o polímero: reticulação ou degradação. Na prática, o tempo correspondente ao primeiro máximo é bastante curto e raramente observado.

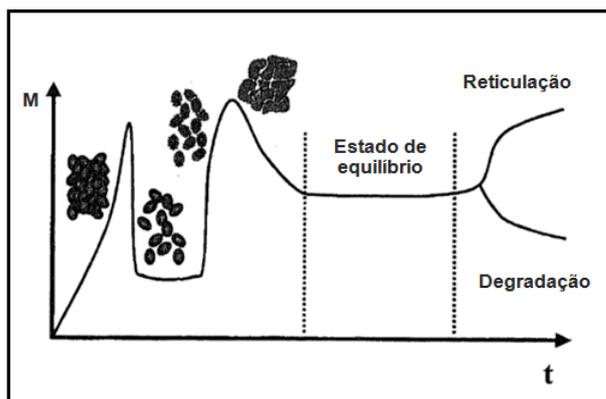


Figura 4.4 Diagrama de torque (M) versus tempo (t) para um polímero ao longo de uma mistura no reômetro de torque (BOUSMINA, AIT-KADI E FAISANT, 1999).

A homogeneidade do material durante e após a mistura precisa ser avaliada. A qualidade desta é importante, pois durante o processo de extrusão um sistema homogêneo é requerido para manter o comportamento reológico e gerar fibras com propriedades uniformes após a sinterização. Assim, para promover a consolidação de partículas e a uniformidade microscópica, é necessário submeter à mistura a um processo de alta taxa de cisalhamento. Dessa forma o reômetro de torque usado foi um HAAKE PolyLab Mixer, Rheomix 600, Thermo Scientific, ilustrado na Figura 4.2.

O compartimento do reômetro de torque (mostrado na Figura 4.3) possui um volume de 69 cm^3 quando ambos os rotores já estão na posição de trabalho. Para promover a homogeneização necessária somente 70 % do volume da câmara foi preenchida, gerando um volume de 49 cm^3 . Dessa forma, as quantidades volumétricas dos materiais a serem adicionados foram calculadas a partir das suas densidades e do seu conteúdo de sólido na mistura. Os parâmetros de mistura foram baseados em trabalhos anteriores (BOHAC, 2008). O esquema na Figura 4.5 descreve o processo de mistura usado. Inicialmente o instrumento foi configurado na temperatura de 130°C e 10 rpm .

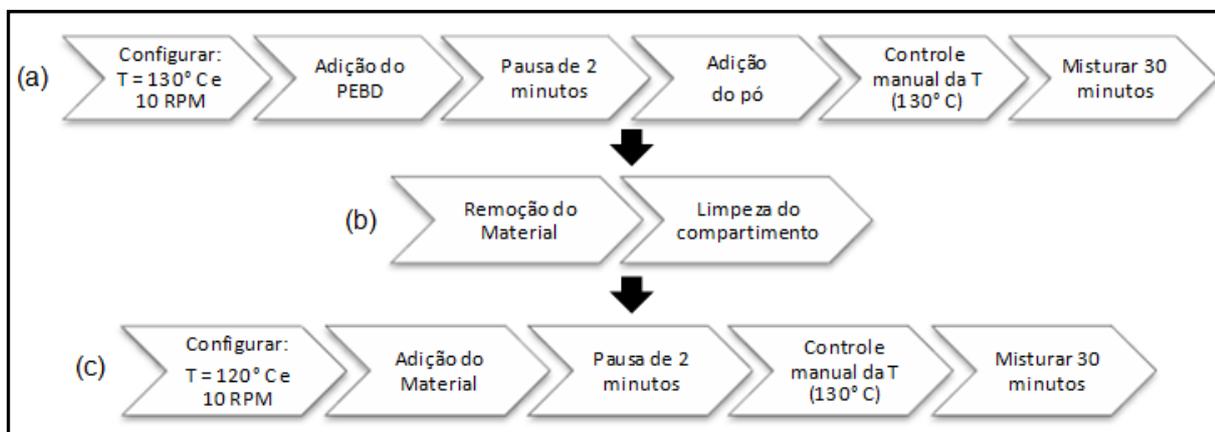


Figura 4.5 Esquema do processo de mistura.

Na Figura 4.6 o processo de mistura pode ser acompanhado considerando a temperatura e o torque gerado. Os materiais foram adicionados, primeiramente o polímero (uma pausa de dois minutos foi realizada para permitir a fusão do mesmo além de distribuí-lo no compartimento e na

superfície dos rotores), em seguida o pó pode ser adicionado. Seguindo as etapas 1 e 2 (indicadas na Figura 4.5), quando os materiais são adicionados, a temperatura cai drasticamente devido a temperatura ambiente dos mesmos ao serem adicionados, aumentando, dessa forma, o torque. Ambos, torque e temperatura entrarão em equilíbrio quando o equilíbrio térmico também acontecer. Porém, desde que os rotores geram um fluxo turbulento, a fricção entre as partículas será transformada em energia térmica, o que aumenta a temperatura do sistema. Devido a este fenômeno, a temperatura do compartimento deve ser controlada manualmente para manter as medidas obtidas pelos termopares próximas aos 130°C desejados na primeira etapa da mistura. Na Figura 4.6 após quatorze minutos a temperatura de 130°C foi atingida e, portanto, a contagem dos 30 minutos de mistura à temperatura constante pode ser iniciada, finalizando a primeira etapa do processo (Figura 4.5a).

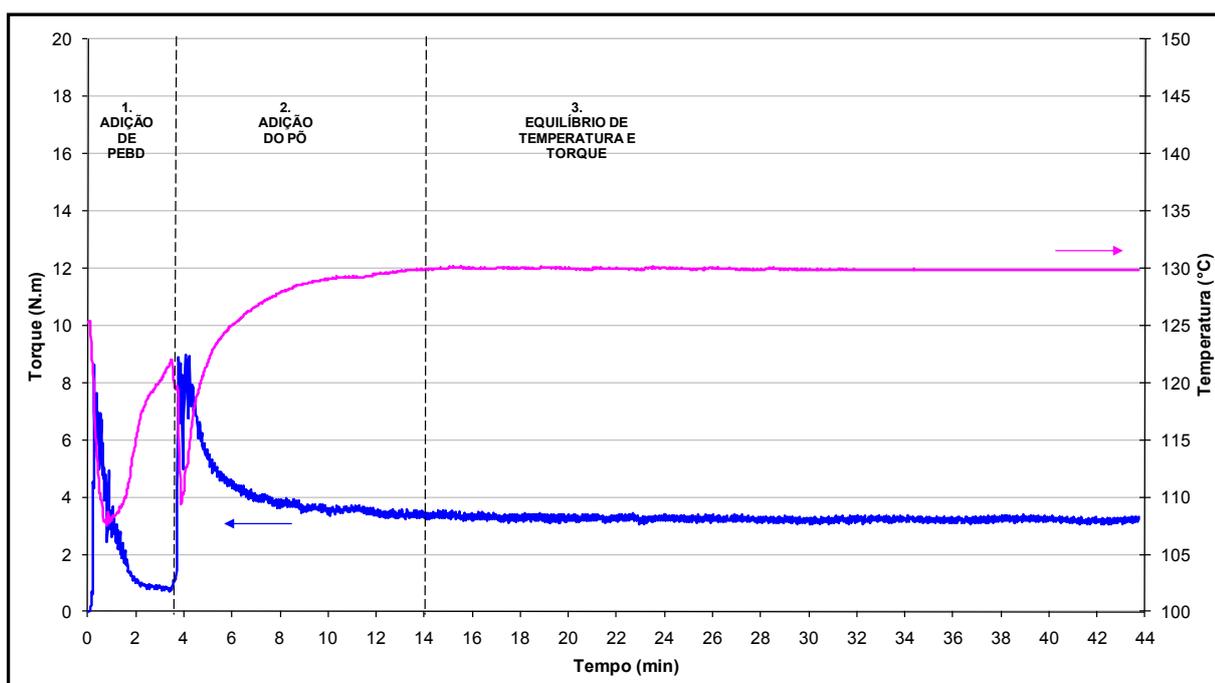


Figura 4.6 Torque vs. tempo para um sistema composto de um polímero e um pó.

A próxima etapa do processo foi a remoção do material do compartimento de mistura, devido à presença de material puro aderido na superfície dos rotores, tornando necessária uma segunda etapa de mistura para tornar o material completamente livre de heterogeneidades (Figura 4.5b). Para isso a temperatura selecionada no reômetro foi de 120°C e o mesmo material foi misturado novamente. Assim como na primeira etapa, a temperatura foi manualmente controlada devido à temperatura inicial do material e, considerando que neste ponto os aglomerados já estão parcialmente destruídos, a energia interna da mistura é modificada e então, menos energia de fricção será transformada em calor, o que significa que na segunda etapa serão necessários ajustes menores (Figura 4.5c).

4.2.3.3 Composições usadas

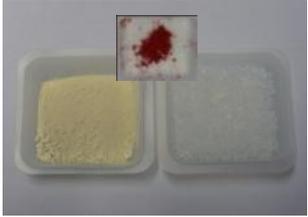
Uma mistura de PZT (recoberto com ácido esteárico) e o PEBD foi feita para a análise do comportamento reológico. Segundo a literatura, uma proporção de 58% de pó cerâmico foi adicionada em volume no polímero, pois tal proporção ainda é capaz de gerar boa fluidez e molhamento das partículas sólidas pelo polímero, além de originar fibras com boa densificação após a sinterização (HEIBER *et al.*, 2005). O pó SP-505 foi usado e as quantidades são mostradas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Propriedades da mistura de PZT (SP-505) e PEBD.

Propriedades	Valores
Vol.% de PZT (SP-505) recoberto	58,00
Vol.% de PEBD	42,00
Massa de pó de PZT recoberto (g)	205,90
Massa de PEBD (g)	18,66
Densidade teórica da mistura (g/cm ³)	4,55
Torque da mistura (N.m)	4,20
Matérias-primas antes da mistura	
Mistura homogênea	

Já como materiais auxiliares ou provisórios, as misturas de PEBD + NF ou PEBD + MCC foram preparadas, conforme mostrado na Tabela 4.8. As composições foram escolhidas para que o torque gerado fosse o mais próximo possível da mistura de 58 vol.% de PZT a 120°C e 10 rpm, quando misturada em um reômetro de torque nas mesmas condições. Três misturas foram necessárias para testar cada material, sendo uma para cada diâmetro de capilar.

Tabela 4.8 Composições usadas como material provisório.

Propriedades	MCC	MCC + AE	NF
Vol.% de pó	31,00	41,00	25,00
Vol.% de PEBD	69,00	59,00	75,00
Massa de pó (g)	23,66	31,29	22,94
Massa de PEBD (g)	30,66	26,22	33,33
Massa de corante (g)	0,124	0,13	0,00
Massa de ácido esteárico (g)	0,00	0,14	0,00
Densidade teórica da mistura (g/cm ³)	1,12	1,19	1,17
Torque da mistura (N.m)	4,08 ± 0,04	4,20 ± 0,06	4,04 ± 0,04
Matérias-primas antes da mistura			
Mistura homogênea			

4.2.4 Coextrusão no formato de “semicírculo”

Para a análise da adequação dos comportamentos reológicos de materiais fluindo ao mesmo tempo, a geometria de semicírculo foi escolhida, desde que a mesma é bem definida e, portanto, fácil de ser analisada. Quando ambas as misturas possuem exatamente as mesmas características reológicas, os filamentos gerados pela redução do diâmetro ao passar pelo capilar do molde devem apresentar a mesma geometria do pré-formato que o gerou.

4.2.4.1 Fabricação do pré-formato

Para o teste de coextrusão as composições usadas são citadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Testes de coextrusão para diferentes materiais combinados.

Teste	Semicírculo 1			Semicírculo 2			Modificação (T = 120°C)
	Material	Vol. %	Torque	Material	Vol. %	Torque	
CE01	PZT (lote 01)	58	5,94	NF	35	7,11	$\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$, Molde: $\varnothing = 1$ mm, $\ell = 16$ mm
CE02	PZT (lote 01)	58	5,94	NF	35	7,11	$\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$, Molde: $\varnothing = 1$ mm, $\ell = 16$ mm * Cilindro mais longo
CE03	PZT (lote 01)	58	5,94	NF	35	7,11	$\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, Molde: $\varnothing = 3$ mm, $\ell = 16$ mm * $\dot{\gamma}$ mais baixa
CE04	PZT (lote 02)	58	4,77	MCC + pigm.	45	6,23	$\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$, Molde: $\varnothing = 1$ mm, $\ell = 16$ mm * ponta cônica, diferente lote de PZT
CE05	PZT (lote 01)	58	5,60	MCC + pigm.	45	6,23	$\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$, Molde: $\varnothing = 1$ mm, $\ell = 16$ mm * ponta cônica
CE06	PZT (lote 01)	58	5,60	NF	35	6,80	$\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$, Molde: $\varnothing = 1$ mm, $\ell = 16$ mm * ponta cônica
CE07	PZT (lote 02)	58	3,98	MCC + pigm.	31	4,00	$\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$, Molde: $\varnothing = 1$ mm, $\ell = 16$ mm * mesmo torque, diferente lote de PZT
CE08	MCC+ AE	41	4,50	MCC + pigm. + AE	41	4,70	$\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$, Molde: $\varnothing = 1$ mm, $\ell = 16$ mm * mesmo material e condições de processamento

Após a mistura no reômetro de torque com aplicação de temperatura, o material foi retirado e então conformado no formato de cilindros com 24 mm de diâmetro pela técnica de prensagem uniaxial (em uma prensa *Opus, Römheld*) para permitir o encaixe no reômetro capilar. Devido ao polímero termoplástico presente na formulação (PEBD), um sistema de aquecimento (anéis de aquecimento) foi usado para elevar a temperatura do molde metálico.

Previamente, a mistura foi deixada por 40 minutos dentro de uma estufa a 140°C para permitir a fluidez e atingir a viscosidade cujo polímero permitiria a conformabilidade e permitir o manuseio do material ao preencher o orifício da matriz. O pré-formato de PZT gerado é um cilindro com 24 mm de diâmetro (mesmo diâmetro do orifício do reômetro capilar, dessa forma ele irá

encaixar perfeitamente) e o seu comprimento depende da quantidade de material colocada no interior do molde e da pressão aplicada, sendo o máximo 60 mm (Figura 4.8).

O sistema de aquecimento foi regulado para manter uma temperatura de 120°C. Dessa forma a superfície do cilindro obtida do contato entre a mistura e a parede do molde é lisa. Caso contrário, se o molde estivesse frio durante o seu preenchimento, quando a mistura tocasse as paredes, o polímero iria perder calor, gerando uma superfície defeituosa e diminuindo a temperatura de sistema de prensagem. A pressão aplicada foi em torno de 20 MPa.

Junto com o já mencionado pré-formato de PZT com 24 mm, existe a necessidade de conformar a outra metade do semicírculo, a qual foi composta pelo material auxiliar como citado anteriormente (Figura 4.7). Após a conformação, os cilindros foram cortados longitudinalmente pela metade (com uma serra elétrica fina) e agrupados um ao outro conforme a Figura 4.8.



Figura 4.7 Cilindros prensados: MCC (rosa), PZT (branco) e NF (preto).

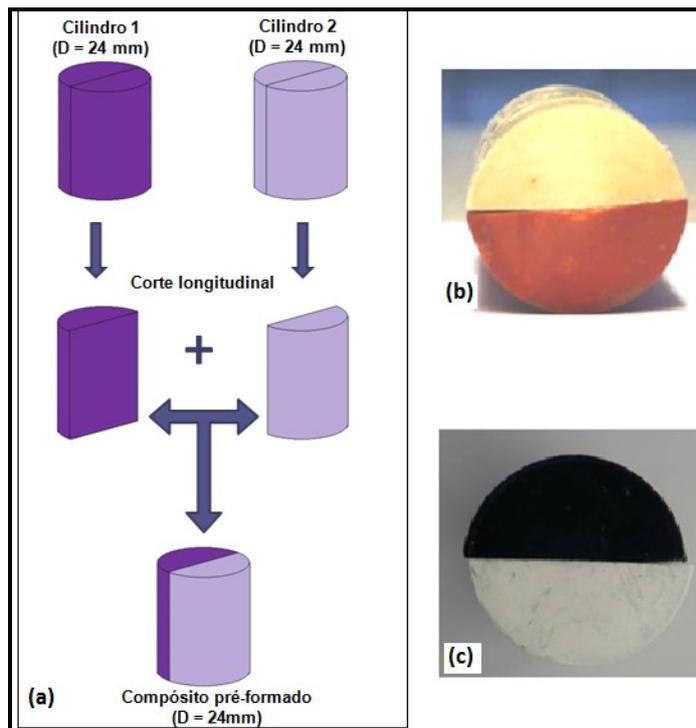


Figura 4.8 (a) Esquema da produção do pré-formato para a análise reológica por coextrusão. (b) Pré-compósito formado por MCC (rosa) e PZT (branco). (c) Pré-compósito formado por NF (preto) e PZT (branco).

4.2.4.2 Equipamento: reômetro capilar

A reometria capilar é uma técnica de análise das propriedades reológicas de materiais termoplásticos baseada no direcionamento do fluxo através do capilar de um molde por meio da aplicação de pressão por um pistão (Figura 4.9). Hagen observou que em um fluxo capilar a velocidade no centro é maior, formando gradiente de velocidades até a parede do molde, dessa forma a máxima taxa de cisalhamento será próxima da mesma. Próximo da entrada do capilar do molde existe um sensor de pressão, o qual permite medir as propriedades reológicas do material processado. Durante o fluxo do material no interior do capilar, a tensão e taxa de cisalhamento, próximas à parede, podem ser derivadas da relação de Hagen e Poiseuille (MACOSKO, 1994), sendo neste ponto os valores máximos verificados para as mesmas:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (\text{Equação 4.2})$$

$$\tau_w = \frac{R\Delta P}{2L} \quad (\text{Equação 4.3})$$

onde $\dot{\gamma}_w$ e τ_w denotam a taxa de cisalhamento aparente na parede (s^{-1}) e a tensão de cisalhamento (Pa), respectivamente, para um fluxo através de um capilar de raio R e comprimento L, a um fluxo volumétrico Q (cm^3/s), gerado a partir da queda de pressão (ΔP), causada pela resistência do fluido à passagem pelo capilar (tais notações podem ser visualizadas na Figura 4.9). A viscosidade aparente é dada pela Equação 4.4, onde o índice n é obtido como através da inclinação da reta formada pelo gráfico.

$$\eta_{ap} = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w^n} \quad (\text{Equação 4.4})$$

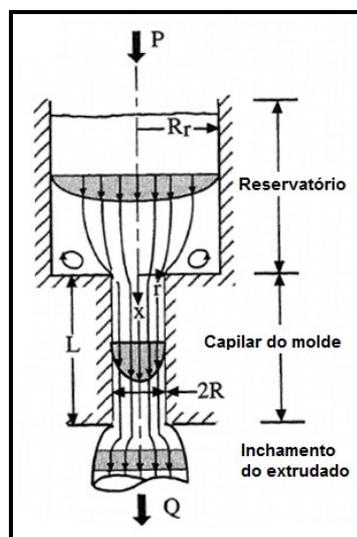


Figura 4.9 (a) Esquema de um reômetro capilar (MACOSKO, 1994).

Como diferentes moldes podem ser utilizados definindo uma velocidade de pistão que gere uma taxa de cisalhamento específica, esse sistema pode ser usado para extrudar fibras, enquanto o acompanhamento reológico do material é realizado.

Correção de Bagley. Os dados obtidos da reometria capilar requerem correções devido aos efeitos de entrada/saída do material no capilar, os quais influenciam a medida da viscosidade relacionada com a queda de pressão. Um sensor de pressão é posicionado no reservatório onde o material que alimentará o processo é colocado antes que o pistão exerça pressão e o force a fluir para o capilar do molde de raio R e comprimento L .

A secção transversal do capilar é muito pequena e, dessa forma, os sensores de pressão padrões para a reometria capilar não podem ser colocados no interior de capilares. A medida das propriedades reológicas neste, depende da queda de pressão (ΔP) gerada pela passagem do material pelo capilar. Sendo assim, ΔP baseia-se apenas na diferença entre a pressão medida na entrada do capilar pelo sensor e pela pressão no ambiente na saída do molde. Porém, tal ΔP não é causada apenas pela resistência do fluido quando forçado a passar pelo capilar, mas também:

(a) ao fluxo turbulento que requer maior energia do que o laminar e que ocorre impreterivelmente na mudança brusca do diâmetro do reservatório para o diâmetro do capilar.

(b) a aceleração da massa do fluxo, partindo da velocidade lenta dentro do reservatório para alta velocidade no interior do capilar.

(c) parte do efeito de entrada devido às propriedades elásticas do fluido, o qual é capaz de absorver elasticamente a energia provida pelo pistão para forçar o fluxo através do capilar. Tal energia é recuperada totalmente após a saída do capilar não participando da ativação do fluxo. Isso pode ser verificado quando o extrudado após a saída do molde é permitido a relaxar livremente resultando no fenômeno chamado de inchamento do extrudado.

Bagley sugeriu um método capaz de corrigir tal efeito na queda de pressão medida. Seu método requer a execução de medidas no reômetro capilar para determinado polímero, usando moldes (no mínimo dois) com o mesmo diâmetro de capilar, mas com comprimentos diferentes, sendo esta, a razão L/D , a única condição diferente para a execução do teste (Figura 4.10).

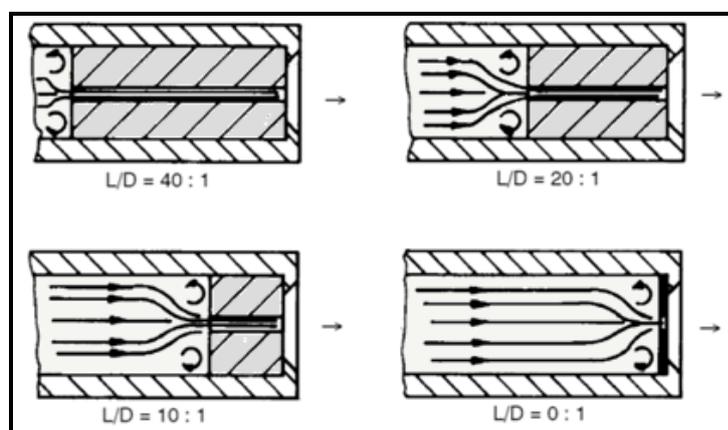


Figura 4.10 Determinação do efeito de entrada para moldes com capilares de diferentes comprimentos e mesmo diâmetros, pela comparação com um capilar de comprimento zero (apenas um orifício) (SCHRAMM, 2000).

Quando tais moldes são usados, o mesmo efeito de entrada é esperado considerando que a mesma região de entrada estará disponível para a passagem do fluxo. Porém, quanto menor a

razão L/D, maior será o erro devido aos efeitos de entrada. Tal erro pode ser determinado pela extrapolação partindo de moldes com grandes razões L/D para moldes com pequenas razões, alcançadas pela diminuição do comprimento L. Essa extrapolação levará ao caso limite, no qual o molde terá um comprimento nulo, no qual a queda de pressão deve apenas ao efeito de entrada do material no orifício, permitindo a determinação da magnitude da influência de tal efeito na queda de pressão medida quando um capilar com $L \neq 0$ é usado.

Dessa forma, a correção de Bagley, irá alterar o valor da tensão de cisalhamento, o qual depende diretamente da queda de pressão medida no teste. Tal correção se dá pela diminuição da queda de pressão verificada no molde zero ($\Delta P_{L=0}$) da queda de pressão medida com o uso do capilar ($\Delta P_{L \neq 0}$) (considerando que ambos os moldes tenham o mesmo diâmetro), segundo a Equação 4.5.

$$\tau_{\text{corrigida}} = \frac{(\Delta P_{L \neq 0} - \Delta P_{L=0})R}{2L} \quad (\text{Equação 4.5})$$

Correção de Rabinowitch. Uma segunda correção dessa vez ligada a natureza do fluido testado é necessária na reometria de capilar. Tal correção é usada quando líquidos não-Newtonianos são usados. Sendo submetidos a uma variação de viscosidade desconhecida, o reômetro capilar fornece dados que relacionam a vazão (Q) com um valor correspondente de (ΔP), os quais geram a Equação 4.6, quando manipulados matematicamente.

$$Q = \pi r^2 V(r) \Big|_0^R - \int_0^R \pi r^2 \cdot \frac{dV}{dr} \cdot dr \quad (\text{Equação 4.6})$$

onde: r é a coordenada radial do capilar com limites entre $0 < r < \text{raio do capilar (R)}$; $V(r)$ = velocidade radial do fluxo em função do raio r . A tensão de cisalhamento varia linearmente com o raio r , sendo o seu valor máximo próximo a parede do molde (τ_{ap}) e zero no centro do capilar. A taxa de cisalhamento é fortemente dependente das características reológicas não-Newtonianas do fluido e, portanto, não varia linearmente com o raio r . Após várias manipulações, pode-se chegar à Equação de Rabinowitch, a qual nos fornece os dados da taxa de cisalhamento verdadeira:

$$\dot{\gamma}_{\text{verdadeira}} = \frac{4Q}{\pi R^3} \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \ln Q}{d \ln \tau_{ap}} \right) = \dot{\gamma}_{ap} \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \ln Q}{d \ln \tau_{ap}} \right) \quad (\text{Equação 4.7})$$

Sendo assim, para obter a taxa de cisalhamento verdadeira, o gráfico do fluxo volumétrico (Q) em função da taxa de cisalhamento na parede (τ_{ap}) deve ser gerado em escala

logarítmica, permitindo a determinação da derivada de $\frac{d \ln Q}{d \ln \tau_{ap}}$ para cada ponto da curva. Pela lei

dos fluidos (power-law), a inclinação da reta gera o inverso do índice e se dá por:

$$\frac{d \ln Q}{d \ln \tau_{ap}} = 1/n \quad (\text{Equação 4.8})$$

E a Equação de Rabinowitch se transforma em:

$$\dot{\gamma}_{\text{verdadeira}} = \dot{\gamma}_{ap} \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \quad (\text{Equação 4.9})$$

Isso significa que uma taxa de cisalhamento mais próxima da real pode ser encontrada através da correção da taxa de cisalhamento aparente (na parede) pela aplicação do índice da Power-law encontrado pela diferenciação do gráfico em escala logarítmica da taxa de cisalhamento aparente em função da tensão de cisalhamento aparente (SCHRAMM, 2000).

4.2.4.3 Parâmetros da coextrusão

A extrusão foi realizada em um reômetro capilar como o descrito em 4.2.3.1. Os parâmetros da Tabela 4.10 foram usados. Considerando que a diminuição de raio foi de 24 vezes, os filamentos foram recolhidos a cada 18 cm, guardados em caixas separadamente e numerados de acordo com o andamento do processo para que após fossem analisados.

Tabela 4.10 Parâmetros usados na extrusão de fibras de PZT.

Parâmetros	Coextrusão
Taxa de cisalhamento (1/s)	De 1 a 965
Temperatura (°C)	120
Diâmetro do molde (mm)	1
Comprimento do molde (mm)	16
Ângulo de entrada do molde (°)	60

4.2.4.4 Análise da eficiência do processo de coextrusão

Para verificar a capacidade do pré-formato de manter a sua geometria após a redução do diâmetro na coextrusão, fotos foram tiradas da superfície transversal dos filamentos coextrudados e a proporção da área transversal formada pelo material provisório, que considerando o caso de semicírculo deveria ser 50 % foi medida. Para isso, um microscópio ótico *Leica – Wild M3Z* foi utilizado. As áreas das metades do formato de semicírculo foram analisadas por meio do software *Gatan Microscopy Suite – DigitalMicrograph*, que conta o número de pixels da área do material mais claro (PZT, ver Figura 4.11) e compara com o número de pixels total da área transversal do filamento considerado. O cálculo foi realizado para diversos filamentos ao longo do processo contínuo de coextrusão e os resultados foram apresentados na forma de gráficos.

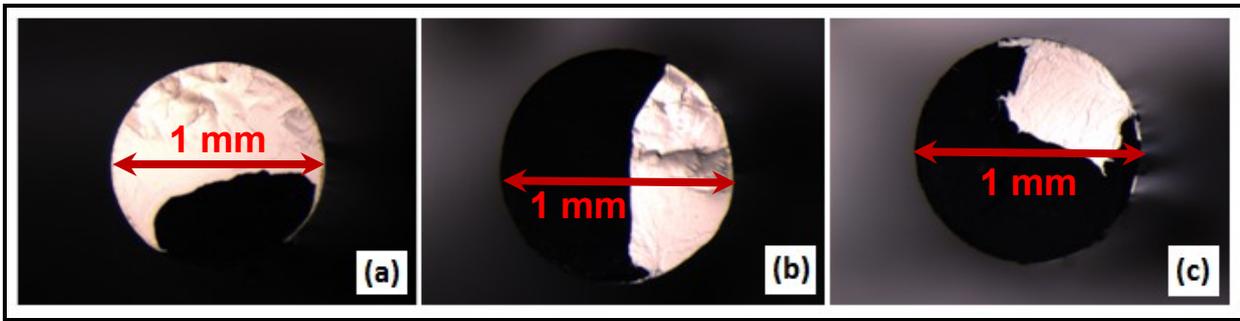


Figura 4.11 Filamentos de PZT-NF (a) início da coextrusão (b) meio da coextrusão. (c) final da coextrusão.

4.2.5 Análise do deslizamento na parede

4.2.5.1 Método de Mooney

Normalmente, o reômetro capilar calcula a taxa de cisalhamento a partir da vazão volumétrica (Q) e das dimensões do molde (L e D), assumindo que a velocidade do material extrudado em contato com a parede do molde é zero. Este cálculo é inválido se tal velocidade não for igual a zero, mas com uma escolha apropriada de moldes, vários conjuntos de resultados podem ser combinados para gerar uma correção. Deste modo pode ser encontrado um valor para a velocidade na parede do molde pelo uso do método de Mooney (KWON e AHN, 1995).

4.2.5.2 Parâmetros experimentais

Como pode ser visto na Figura 4.12, três moldes com diferentes diâmetros e comprimentos de capilar foram usados no orifício esquerdo do reômetro capilar, porém todos possuíam a mesma razão L/r , considerando que este é um dos requisitos para a aplicação do método de Mooney (Tabela 4.11). Um sensor de pressão adequado para altas pressões foi anexado no lado esquerdo do equipamento, pois devido a presença do capilar as pressões geradas são maiores do que no lado direito no qual o molde-zero, o qual não possui um capilar, foi usado (Tabela 4.12).

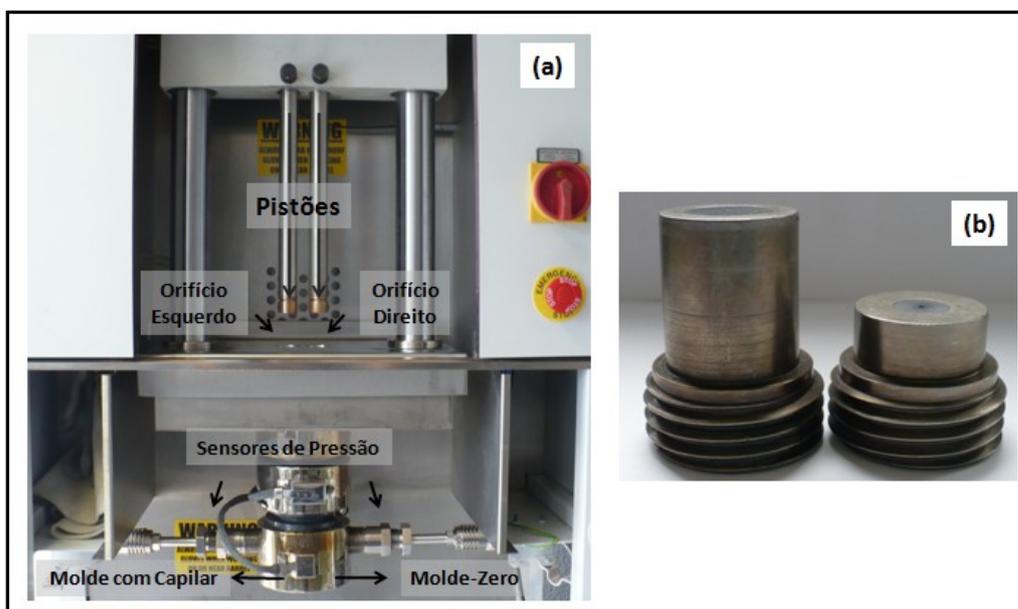


Figura 4.12 (a) Descrição das partes do reômetro capilar. (b) moldes usados (esquerda: molde com capilar, direita: molde zero).

Tabela 4.11 Dimensões dos moldes usados no orifício esquerdo do reômetro.

Dimensão	Molde 1	Molde 2	Molde 3
Diâmetro do capilar (D)	0,5 mm	1,00 mm	1,50 mm
Comprimento do capilar (L)	8 mm	16 mm	24 mm
Razão L/D	32		
Razão Área de Superfície/Volume	$23,56 \div 1,57 = 8,00$	$50,24 \div 12,56 = 4,00$	$113,39 \div 42,39 = 2,66$

A análise do efeito de deslizamento de parede foi realizada com as misturas descritas na Tabela 4.7 e Tabela 4.8, conforme descrito no item 4.2.3. Para isso, o equipamento foi configurado com os parâmetros mostrados na Tabela 4.12 a uma temperatura de 120°C.

Tabela 4.12 Parâmetros usados no teste de deslizamento de parede.

Parâmetros	Orifício Esquerdo	Orifício Direito
Taxa de cisalhamento (1/s)	100 – 300 – 500 – 700 – 900	
Diâmetro – Comprimento do capilar (mm)	0,50 – 8,00	0,50 – 0,00
	1,00 – 16,00	1,00 – 0,00
	1,50 – 24,00	1,50 – 0,00
Máxima pressão suportada pelo sensor (MPa)	350	100

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Uso do ácido esteárico

A Figura 5.1 apresenta a diferença entre os torques de uma mistura de PZT e PEBD com ácido esteárico adsorvido e outra sem recobrir. Como esperado, para uma composição com 58 vol. % de PZT, o torque medido com a presença de ácido esteárico foi muito menor do que quando este não foi adicionado à mistura, comprovando que a lubrificação causada nas partículas pôde diminuir o torque medido.

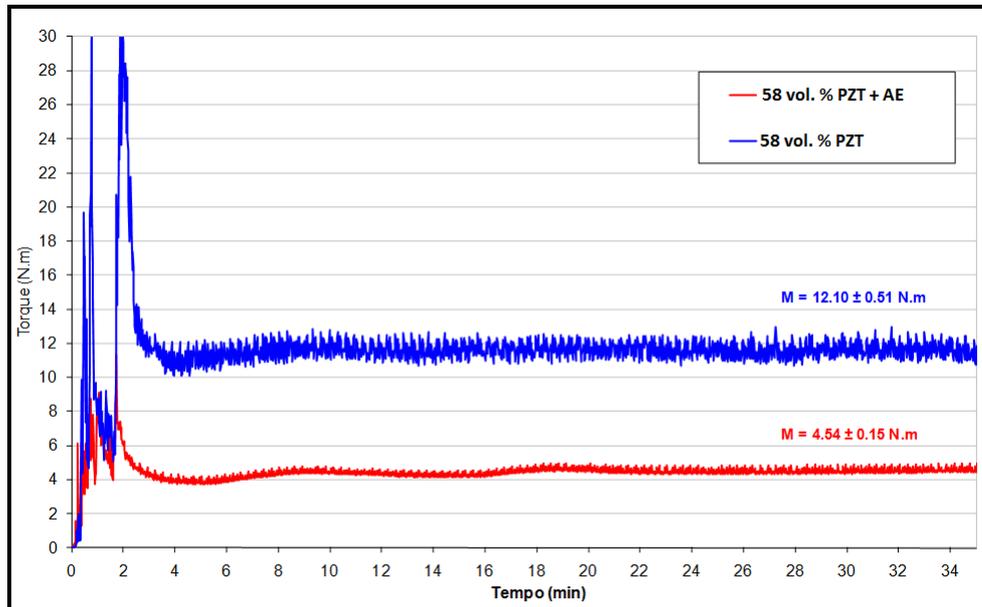


Figura 5.1 Torque vs. tempo de um sistema de PZT + PEBD.

Ao ser recoberto, o pó de PZT apresentou menos aglomerados devido à melhor dispersão do pó e ao seu efeito lubrificante, melhorado pelo uso de surfactante, o qual aumenta a molhabilidade do solvente. O efeito pôde ser verificado medindo o tamanho de partícula antes e depois do processo de adsorção. Como esperado, o PZT recoberto com ácido esteárico exibiu o menor tamanho de partícula (Figura 5.2).

Após a adsorção de uma camada de ácido esteárico na superfície das partículas de PZT, a densidade foi modificada. Quando dois ou mais componentes são misturados, a densidade final pode ser calculada usando a regra das misturas. Aqui, foi utilizada a expressão:

$$W_{rec.} \times \rho_{rec.} = W_{nao-rec.} \times \rho_{nao-rec.} + W_{AE} \times \rho_{AE} \quad (\text{Equação 5.1})$$

onde, W é a massa adicionada de material e ρ é a densidade.

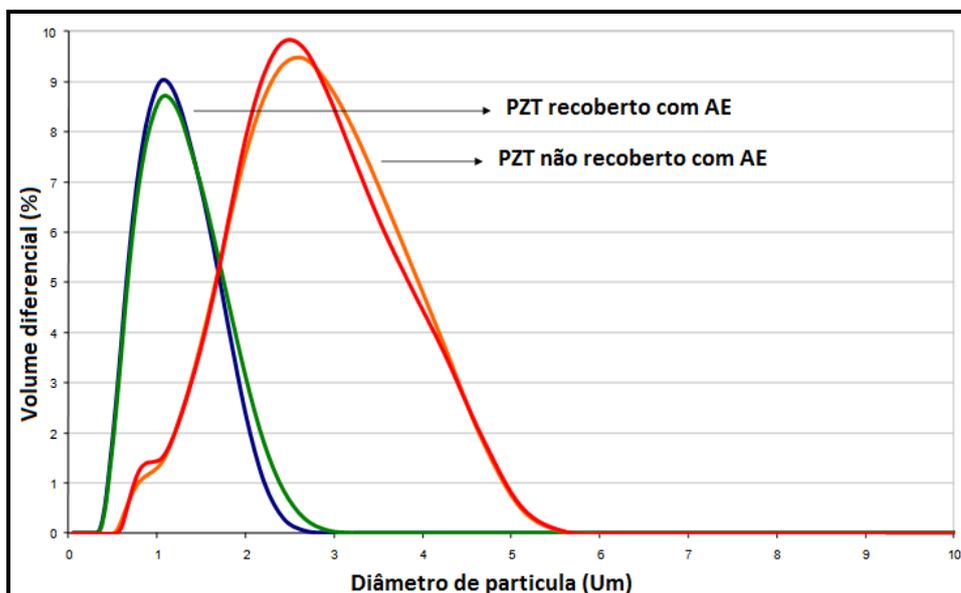


Figura 5.2 Diagramas de tamanho de partícula para PZT.

Como o ácido esteárico usado neste trabalho possuía uma densidade de $0,85 \text{ g/cm}^3$ e a densidade do PZT sem recobrir era $7,863 \text{ g/cm}^3$, então a densidade calculada utilizando a Equação 4.1 foi $7,767 \text{ g/cm}^3$. Para verificar, o valor de densidade foi medido em um picnômetro de hélio e o resultado foi $7,35 \text{ g/cm}^3$ (o qual foi usado no cálculo das porcentagens em volume na mistura).

5.2 Substituição do material provisório

Em trabalhos anteriores sobre coextrusão de fibras de PZT e suas propriedades, a presença de impurezas residuais vindas do negro de fumo foram encontradas após a retirada do ligante (ISMAEL *et al.*, 2009), como mostrado na Figura 5.3.

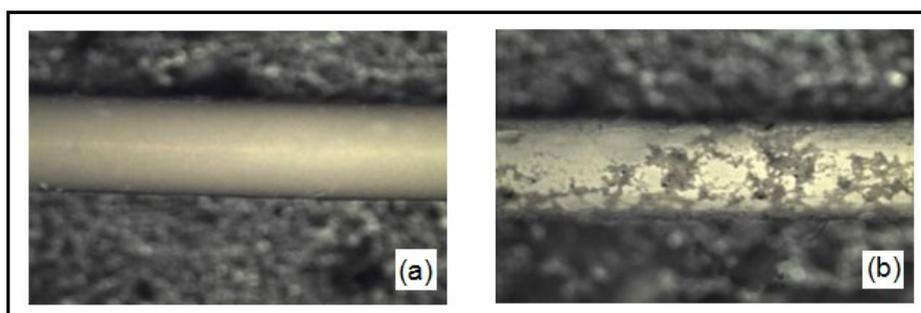


Figura 5.3 (a) Fibras extrudadas e (b) fibras coextrudadas após a retirada do ligante.

Essas impurezas podem ser a causa da queda na deformação verificada quando as propriedades piezoelétricas das fibras coextrudadas (com NF como material provisório) foram comparadas com às das fibras extrudadas de mesmo diâmetro (Figura 5.4).

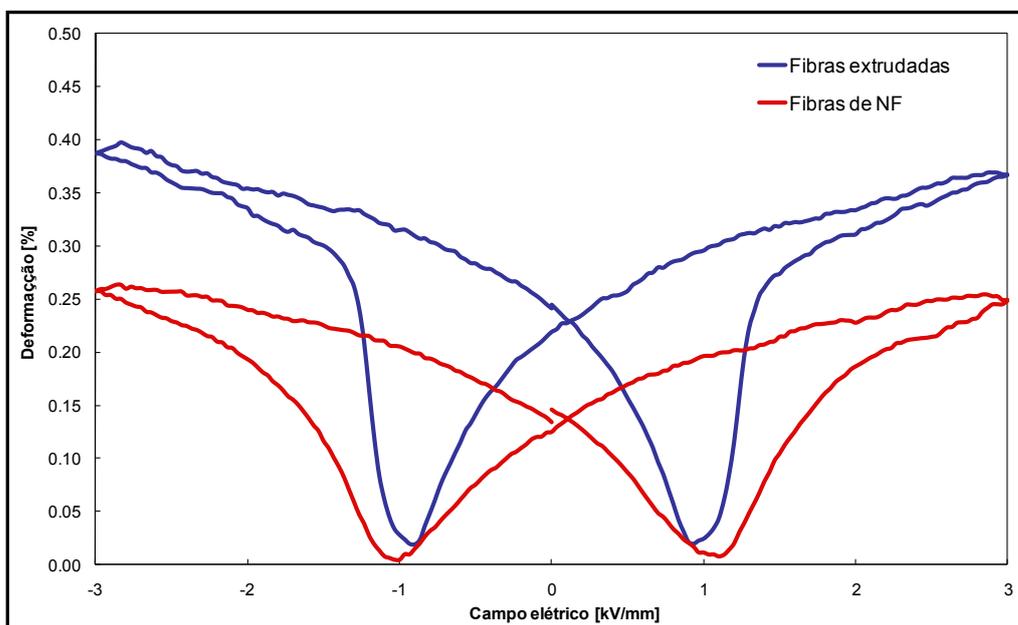


Figura 5.4 Curvas borboleta para fibras extrudadas e coextrudadas de PZT (ISMAEL e CLEMENS, 2009).

A temperatura de degradação do carbono (350°C) pode levar a quedas localizadas da pressão de oxigênio, aumentando a geração de subóxidos de chumbo instáveis, sob a forma de um resíduo negro. Os resíduos deixados pelo NF foram analisados por fluorescência de raios x. Uma alta quantidade de S, Fe e K, entre outras impurezas foram detectadas. Considerando isso, pode ser assumido que a difusão de um dopante aceitador no interior do volume da fibra de PZT possa acontecer durante o aquecimento, devido à existência de porosidades abertas na fibra verde. Esse fato pode afetar as propriedades ferroelétricas, pois a modificação ou alinhamento dos domínios do PZT é dificultado pela presença dessas impurezas difundindo (ISMAEL e CLEMENS, 2009). Sendo assim, a substituição do material provisório poderia ser uma das opções mais simples para melhorar as propriedades piezoelétricas das fibras produzidas pelo processo de coextrusão. Dessa forma, alternativas para esse uso foram investigadas.

As substâncias selecionadas e o NF (para comparação) foram adicionados a um teor de sólido de 40 vol. % com PEBD, para comparar o seu comportamento reológico. A Figura 5.5 ilustra as curvas originadas do reômetro de torque para os três materiais analisados. Para as mesmas condições de mistura e conteúdo de sólido, o NF mostrou o maior torque. Isso deve ser devido às diferentes densidades, tamanho de grão, formato de partícula e molhabilidade entre as substâncias. Entretanto, as misturas após processamento mostraram boa homogeneidade.

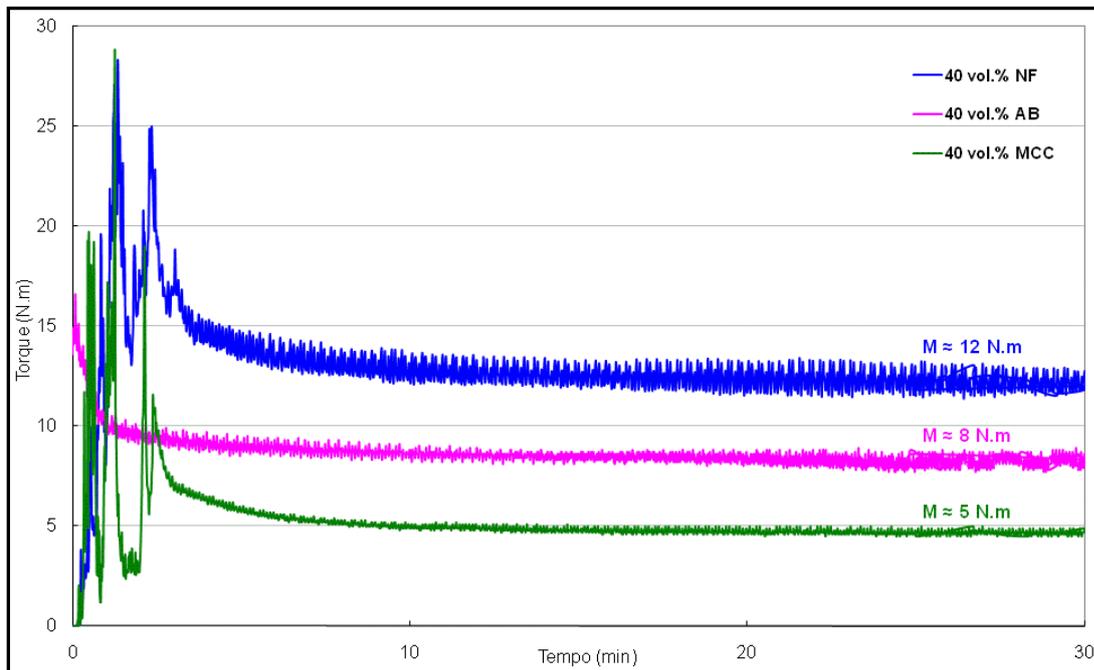


Figura 5.5 Torque em função do tempo para os possíveis materiais provisórios.

5.2.1 Teste de queima

As misturas foram queimadas a uma temperatura de 650°C, a uma taxa de 1°C/min, com um patamar de duas horas. A partir da Figura 5.6, pode ser visto que a MMC praticamente não deixou resíduos após a queima. Esse foi o melhor resultado, considerando que uma queima limpa e livre de resíduos é importante para o processo.



Figura 5.6 Teste de queima das misturas de material provisório e PEBD.

5.2.2 Retirada do ligante

Análises termogravimétricas foram realizadas em duas atmosferas (ar e oxigênio) para as mesmas composições utilizadas no teste de queima. A partir da Tabela 5.1, pode ser verificado que os resíduos foram menores para todas as composições quando a atmosfera de oxigênio foi usada, devido à melhor qualidade da queima. Também, o melhor desempenho da mistura de MCC para a aplicação especificada entre os materiais selecionados pôde ser verificada, desde que menos de 1 % de resíduo foi encontrado em ambas as atmosferas.

Tabela 5.1 T_{50} (temperatura onde a massa fica reduzida em 50%) e resíduos das misturas a 550°C derivados das análises termogravimétricas.

Condição	T_{50} (°C)	Resíduo a 550°C (%) em peso
NF em ar	507	42,00
NF em oxigênio	466	32,00
AB em ar	398	1,00
AB em oxigênio	373	0,35
MCC em ar	381	0,58
MCC em oxigênio	358	0,00

Dessa forma, a MCC foi o material selecionado para ser usado como provisório na produção das fibras ocas de PZT. Como atmosfera de queima, ar foi escolhido, devido à maior simplicidade do procedimento e a não tão significativa diferença na quantidade de resíduos quando comparado com a queima em oxigênio.

5.2.3 Definição dos teores de sólido

Com base em trabalhos anteriores (HEIBER *et al.*, 2005), o teor de sólido de 58 % de PZT, em volume, foi definido como padrão por gerar fibras com boas características microestruturais e piezoelétricas. Para isso, essa mistura (58 vol. % de PZT + 42 vol. % de PEBD) foi utilizada sendo o seu torque o padrão. Dessa forma, os teores de sólido dos materiais provisórios foram ajustados para gerar o mesmo torque, obtendo o mesmo comportamento reológico esperado durante a coextrusão. A Figura 5.7 mostra o gráfico das composições de NF (25 vol. %) e MCC (31 vol. %) escolhidas para serem usadas.

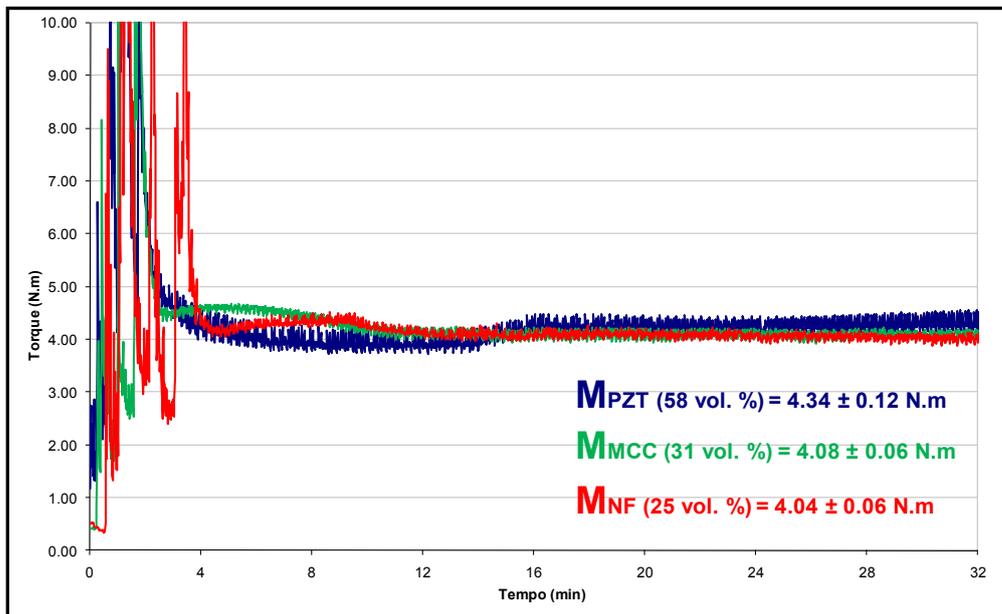


Figura 5.7 Torque vs. tempo para as misturas de PZT, NF e MCC.

5.2.4 Adição de corante na mistura de MCC

A seleção de um corante para ser adicionado à mistura de MCC foi realizada, pois sem ele os compostos de MCC e PZT teriam cores similares, o que não permitiria ver a interface entre eles após a coextrusão. Um corante a base de laca foi escolhido, por ser natural e ter temperatura de degradação menor do que 550°C (Figura 5.9). Os testes de queima e análise termogravimétrica (ATG) foram realizados para o corante. A Figura 5.8 apresenta o resíduo após queima do corante a 650°C. A ATG indicou que 50% da massa degradaram a uma temperatura de 432°C. Em 550°C, existe uma quantidade de resíduo de 0,56% (Figura 5.9). Sendo assim, este material poderia ser integrado como um componente da mistura de MCC e PEBD.

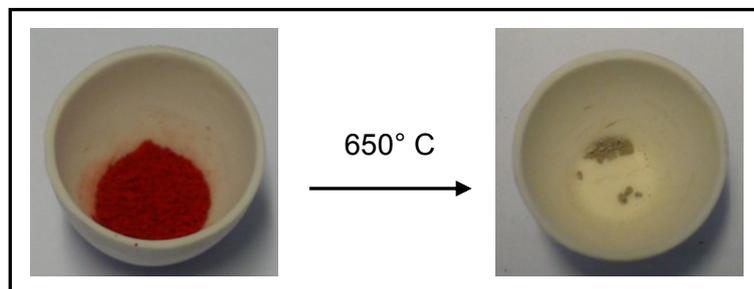


Figura 5.8 Teste de queima para o corante selecionado.

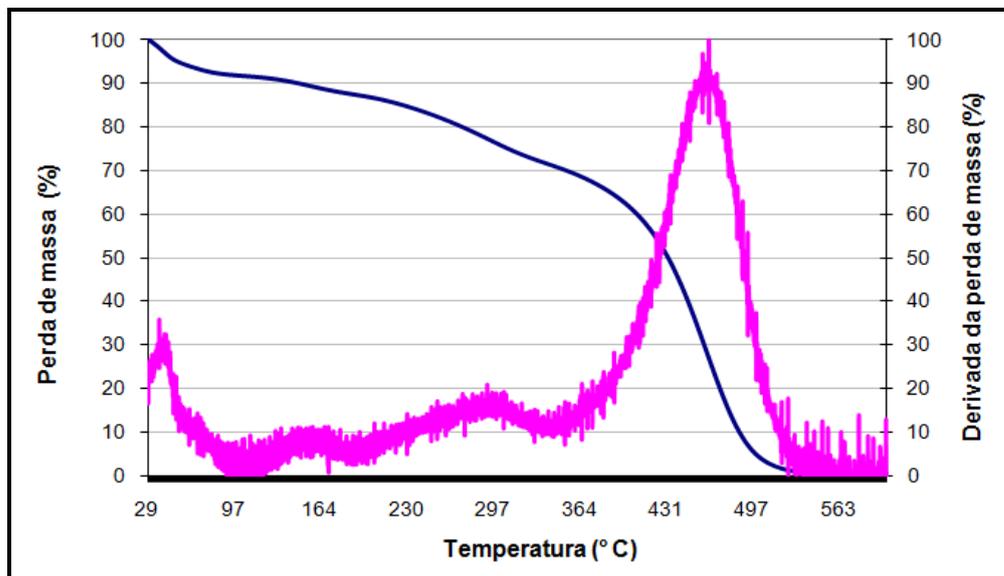


Figura 5.9 Análise termogravimétrica do corante selecionado.

Algumas misturas foram feitas usando 31 vol. % de MCC + PEBD e variando a massa de corante. O valor em massa de 0,23 % foi o mínimo encontrado, o qual ainda possibilita uma boa diferenciação entre as fases. Em seguida, o torque obtido com a adição do corante foi graficamente representado com o torque gerado da mistura sem corante, como mostrado na Figura 5.10. Nenhuma diferença significativa pode ser verificada, provando que a presença do corante não altera as propriedades reológicas da mistura, o que pode ser explicado pela pequena quantidade adicionada.

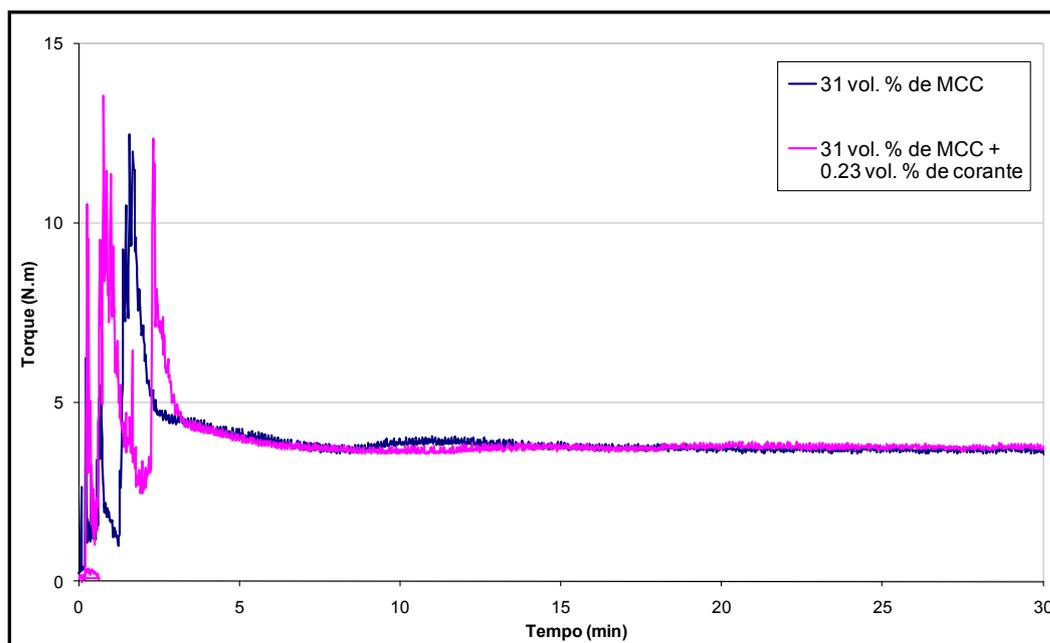


Figura 5.10 Torque vs. Tempo para as misturas de 31 vol. % de MCC com e sem corante.

5.2.5 Medida da resposta piezoelétrica

Fibras de PZT usando MCC foram produzidas segundo processo do esquema mostrado na Figura 3.10. Em seguida, a verificação da melhoria das propriedades piezoelétricas resultantes da

substituição do material transitório foi realizada (ISMAEL *et al.*, 2009). A Figura 5.11 mostra as curvas borboleta para uma fibra extrudada e as coextrudadas usando NF ou MCC como material transitório. Desde que a deformação obtida para a fibra de PZT usando MCC foi similar à da fibra extrudada e ambas superiores à deformação da fibra de NF, a melhoria das propriedades piezoelétricas foi comprovada quando um material de queima limpa foi usado como transitório, inclusive quando as mesmas condições de processamento, retirada do ligante e sinterização foram empregadas.

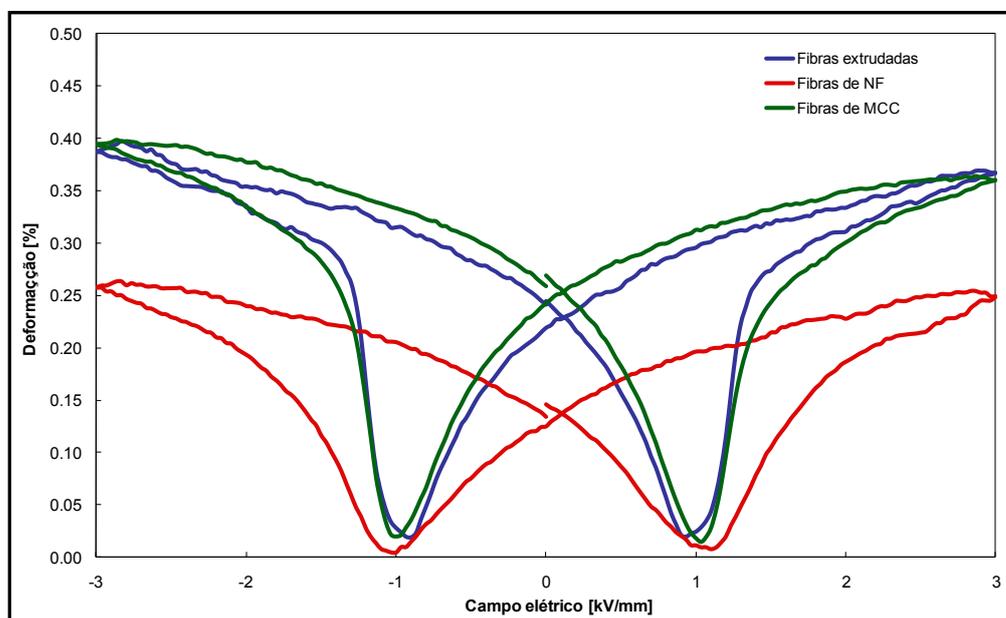


Figura 5.11 Curvas borboleta para as fibras extrudada, coextrudada de NF e coextrudada de MCC.

5.3 Coextrusão dos filamentos no formato de semicírculo

5.3.1 O processo de mistura

As composições das misturas usadas nas primeiras coextrusões de filamentos semicírculo foram baseadas em trabalhos prévios no qual a fabricação de fibras pelo processo de microfabricação por coextrusão foi estudada (BOHAC, 2008). O pó de PZT usado já havia sido recoberto com ácido esteárico e a densidade medida no picnômetro foi de $7,77 \text{ g/cm}^3$. Nos seis primeiros testes (ver Tabela 4.9), a mistura de PZT e PEBD foi realizada usando o pó de um lote que estava disponível (lote 01) e a média dos torques medidos no reômetro de torque foi de aproximadamente $5,29 \pm 0,33 \text{ N.m}$. Quando um novo lote (lote 02) foi usado, a densidade foi modificada para $7,35 \text{ g/cm}^3$ e para o mesmo teor de sólido em suspensão concentrada das misturas anteriores (58 vol. % de PZT), um torque médio de $4,51 \pm 0,16 \text{ N.m}$ foi verificado. A razão para tal diminuição pode ser devido a menor densidade do pó, o que geraria uma menor quantidade de massa adicionada, considerando que as demais propriedades como tamanho de grão e área superficial se mantiveram constantes. A comparação dos torques obtidos para as misturas são mostrados na Figura 5.12.

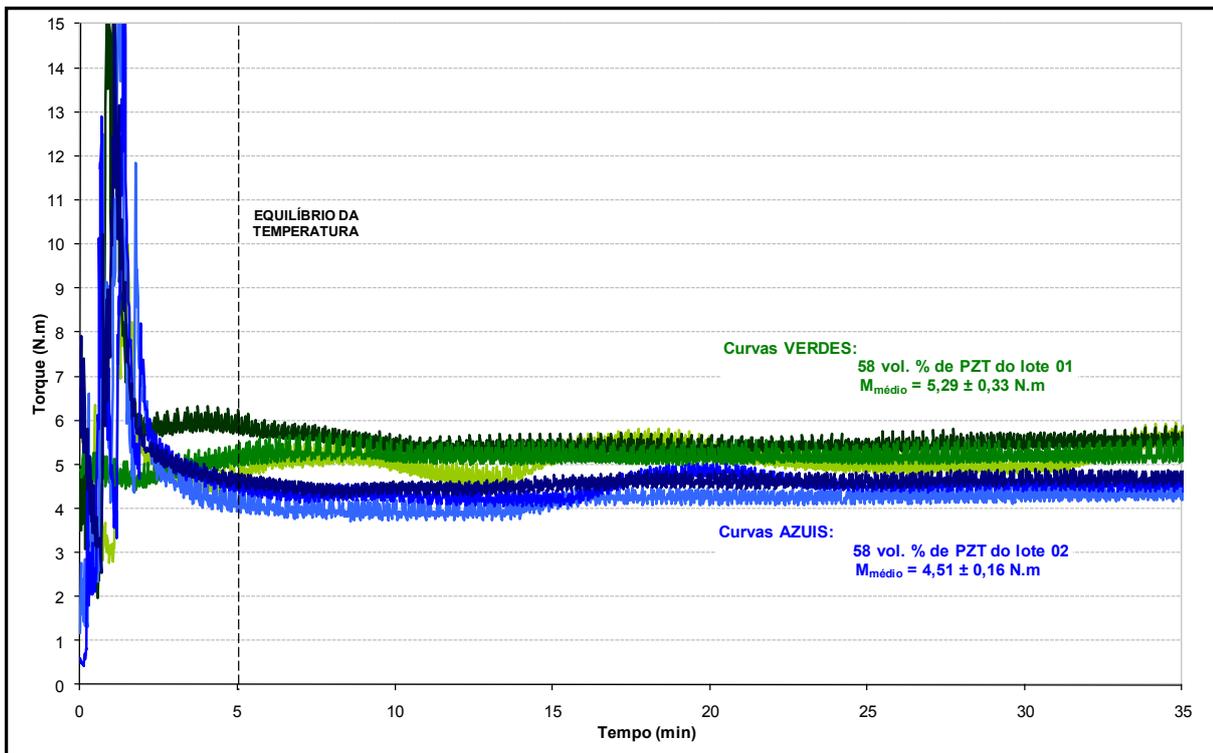


Figura 5.12 Comparação entre as curvas de Torque (M) x Tempo para dois lotes diferentes de PZT SP-505.

5.3.2 Teste reológico com o pré-formato de PZT/NF

Seguindo as composições e parâmetros descritos na Tabela 4.9, os filamentos resultantes das coextrusões identificadas por CE01, CE02 e CE06 (uma parte do semicírculo com 35 vol.% de NF + PEBD e a outra metade com 58 vol.% de PZT + PEDB) são mostrados na Figura 5.13. A Figura 5.13a descreve um processo contínuo de extrusão, cada foto foi tirada da secção transversal de um filamento coletado com 180 mm ao longo do processo. Foram coletadas 50 parcelas de um filamento extrudado com comprimento total de 9000 mm.

Para as tentativas de coextrusão em questão, os filamentos não foram capazes de manter o formato geométrico do pré-formato que alimentou o processo, ou seja, a área da secção transversal não se manteve como um semicírculo. Isso significa que o comportamento reológico de ambas as misturas não foi exatamente o mesmo e desta forma, certa deformação no fluxo no interior do capilar foi formada, resultando num processo fora do equilíbrio e em filamentos não uniformes durante todo o processo de coextrusão. Na verdade, tal fato poderia ser previsto considerando que os torques das suspensões concentradas de PZT e NF eram diferentes desde a mistura no reômetro de torque, o que é interpretado como uma diferença entre as viscosidades dos materiais.

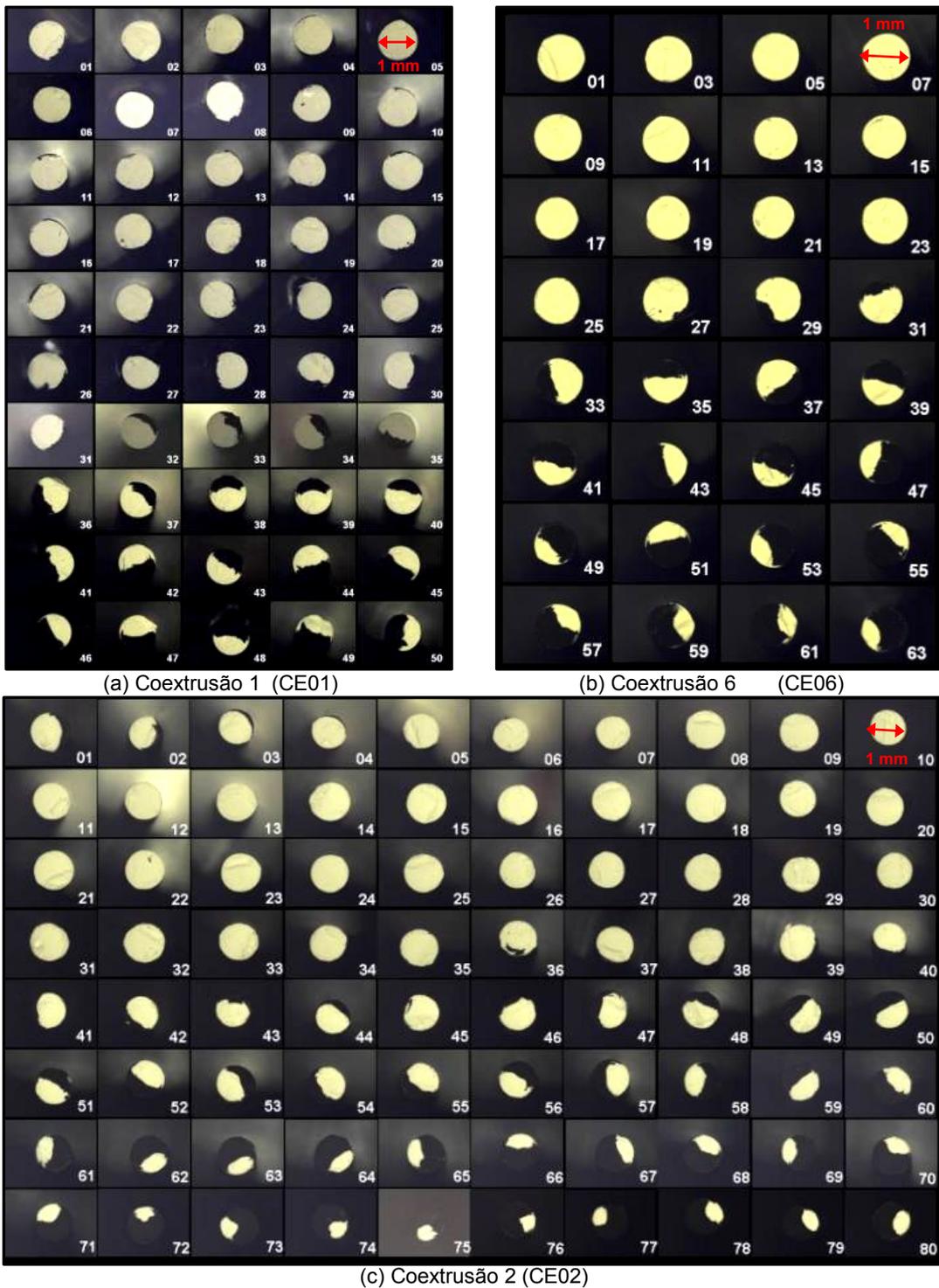


Figura 5.13 Fotos das secções transversais dos filamentos de PZT e NF (descrições na Tabela 4.9)

Considerando que entre as CE01 e CE02 a única diferença foi o comprimento do cilindro que alimentou o processo, mantendo valores próximos para os torques, mesma composição em ambas as misturas, mesma taxa de cisalhamento (definida pela velocidade do pistão no reômetro capilar), mesmo método de conformação dos cilindros e usando o mesmo molde (1 mm), pode-se ver que as secções transversais dos filamentos produzidos mantiveram a mesma tendência. Já para a CE06, a modificação foi realizada na conformação do cilindro. Considerando o esquema da Figura 4.9 para o reômetro capilar, pode-se ver que apenas um dos seus lados pode ser usado para a coextrusão, para isso basta um dos pistões ser retirado. Ainda, o molde usado para a redução da

secção, pode ter diferentes ângulos de entrada, diâmetros e comprimento de capilar, dependendo do tipo de material que será alimentado no processo. De acordo com as fibras estudadas anteriormente (ISMAEL *et al.*, 2009), o molde com um ângulo de entrada de 120° foi usado e, portanto, foi mantido para os estudos subsequentes (Figura 5.14b).

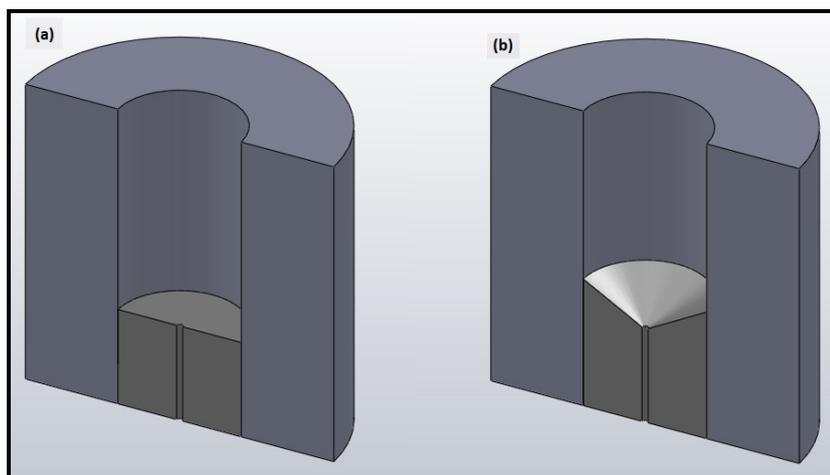


Figura 5.14 Exemplos de molde capilar usados ($D = 1\text{mm}$ e $L = 16\text{mm}$) (a) ângulo de entrada de 180° (b) ângulo de entrada de 120° .

Entretanto, o cilindro de alimentação estava sendo conformado com suas bases planas, como mostrado na Figura 5.15a, e ao ser colocado no interior do orifício do reômetro capilar usando o molde da Figura 5.14b, não se encaixava perfeitamente ao ângulo de entrada, o que poderia gerar o fluxo turbulento dos materiais, pois ao elevar a temperatura, o polímero funde e o material com menor viscosidade terá a tendência de fluir primeiro ao ser submetido à pressão por meio do pistão. Para isso, cilindros com uma das pontas já conformada com um ângulo de 120° foram produzidos (Figura 5.15b), para que evitasse tal possibilidade de distúrbio do fluxo laminar.

As dimensões das secções transversais foram determinadas e um gráfico foi gerado considerando a porção da área transversal do filamento formada pela suspensão concentrada de PZT em função do comprimento total do filamento analisado, como mostrado na Figura 5.16. O comportamento para todas as extrusões foi similar, sendo que a mistura de PZT começou a fluir primeiro sendo a maior parte da área transversal, mas ainda possuindo uma parcela de NF. Contudo, foi observado um deslocamento para a esquerda na curva da CE06, o que pode ser explicado pela ponta cônica do cilindro utilizado na mesma. Isso significa que uma menor quantidade de material (cerca de 60 %, referente a um comprimento de 750 cm de um total de 1250 cm) precisou ser extrudada para que 50 % da área transversal fossem de PZT, confrontando com as CE01 e CE02, nas quais um cilindro de ponta plana foi usado. Dessa forma, apenas cilindros com pontas cônicas foram utilizados para os demais testes de coextrusão.

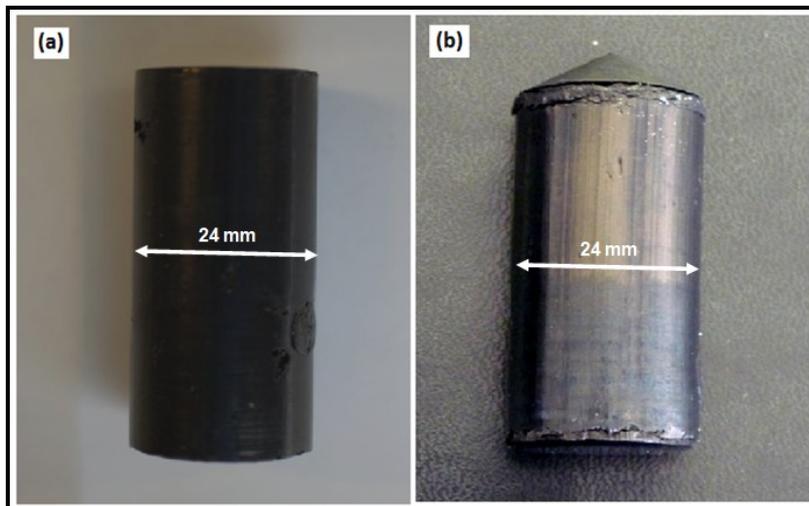


Figura 5.15 (a) Cilindro conformado com o uso de um molde plano (ângulo de entrada de 180°). (b) Cilindro conformado com o uso de um molde com ângulo de entrada de 120°.

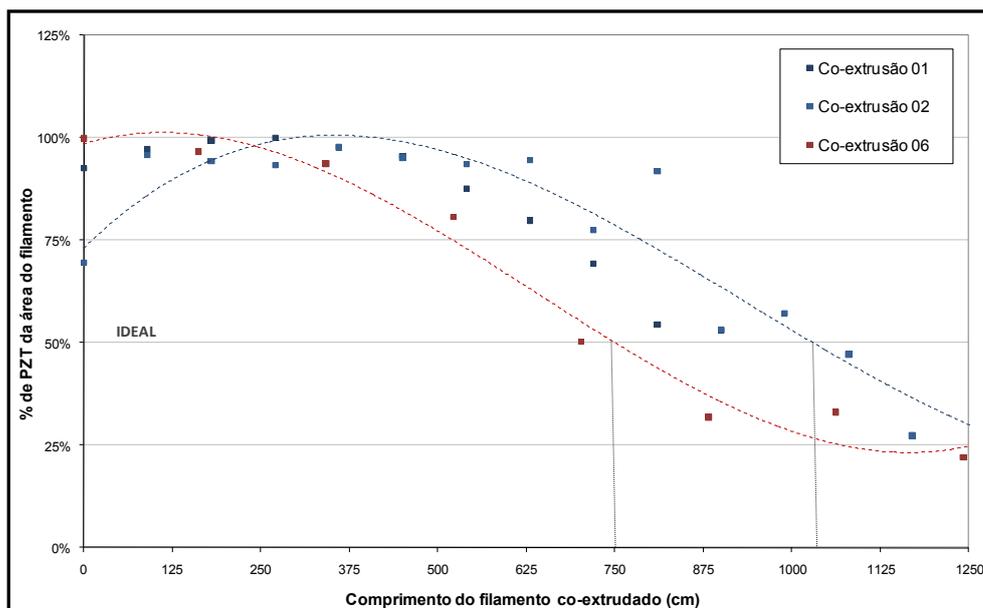


Figura 5.16 Curvas descrevendo a variação da % de PZT na área transversal m função do comprimento do filamento analisado para compósitos pré-formados de PZT/NF.

5.3.3 Teste reológico com o pré-formato de PZT/MCC

O mesmo procedimento descrito em 5.3.2 foi usado para a coextrusão de compósitos pré-formados de MCC e PZT, com o uso apenas de cilindros conformados com ponta cônica. As composições usadas podem ser vistas na Tabela 4.9. O teor de sólido de 45 vol. % foi escolhido baseado em trabalhos anteriores (ISMAEL e CLEMENS, 2009). Como mostrado na Figura 5.17, os filamentos de PZT/MCC também não foram capaz de manter a geometria do pré-formato após a redução de diâmetro. As CE04 e CE05 foram feitas usando pós de diferentes lotes, dessa forma a diferença entre os torques para o mesmo teor de sólido de PZT (58 vol.%) pode ser explicada (Tabela 4.9). Além disso, os torques obtidos das misturas das suspensões concentradas de MCC e PZT não foram os mesmos, o que poderia explicar a diferença de viscosidade e, portanto, o fluxo não uniforme dos materiais no interior do capilar, gerando secções transversais não uniformes.

Conseqüentemente, o torque da mistura com 58 vol.% de PZT do lote 2 (cerca de 4,25 N.m) foi tomado como padrão para os experimentos seguintes. Para isso, o teor de sólido da mistura de MCC precisou ser ajustado no reômetro de torque a fim de gerar um torque de valor aproximado ao novo padrão considerado. Um teor de sólido de 31 vol. % de MCC foi encontrado. Após, a conformação de um cilindro e o pré-formato foram feitos com tal composição e o padrão de 58 vol. % do novo lote de PZT. A Figura 5.17c apresenta os resultados obtidos no teste de coextrusão.

O gráfico das medidas das áreas de PZT no filamento é apresentado na Figura 5.18. Para as CE04 e CE05, a mesma tendência foi verificada, sendo que a mistura de MCC começou a fluir primeiro, formando a maior parte da área transversal, mas ainda possuindo uma parcela de PZT. No entanto, para a CE07 (quando as misturas de mesmo torque foram usadas) um comportamento completamente diferente foi verificado, ou seja, primeiramente toda a mistura de MCC foi extrudada, indicando que a mesma fluiu inicialmente. Apenas quando o volume da mistura de MCC usado para formar a semicirculo foi totalmente extrudado, o PZT começou a fluir, tornando-se rapidamente 100% da área transversal do filamento (Figura 5.18). Tais fatos comprovam que, provavelmente, outros parâmetros além das viscosidades influenciam no processo de coextrusão de duas misturas em um reômetro capilar.

Outro efeito importante foi verificado quando os comportamentos durante a coextrusão para os compósitos pré-formatados de PZT/NF (CE02) e PZT/MCC (CE05), ambos produzidos com o pó do lote 01 de PZT, foram comparados como mostrado na Figura 5.19. Ambos possuíram comportamentos opostos, ao considerar que na CE02, o PZT começou a fluir primeiro, e na CE05, o MCC iniciou o fluxo. Ambas as combinações de materiais geraram filamentos com 50% da área transversal de PZT após a extrusão de aproximadamente 1050 cm, considerando que os cilindros foram prensados com as mesmas dimensões e as coextrusões realizadas com os mesmos parâmetros.

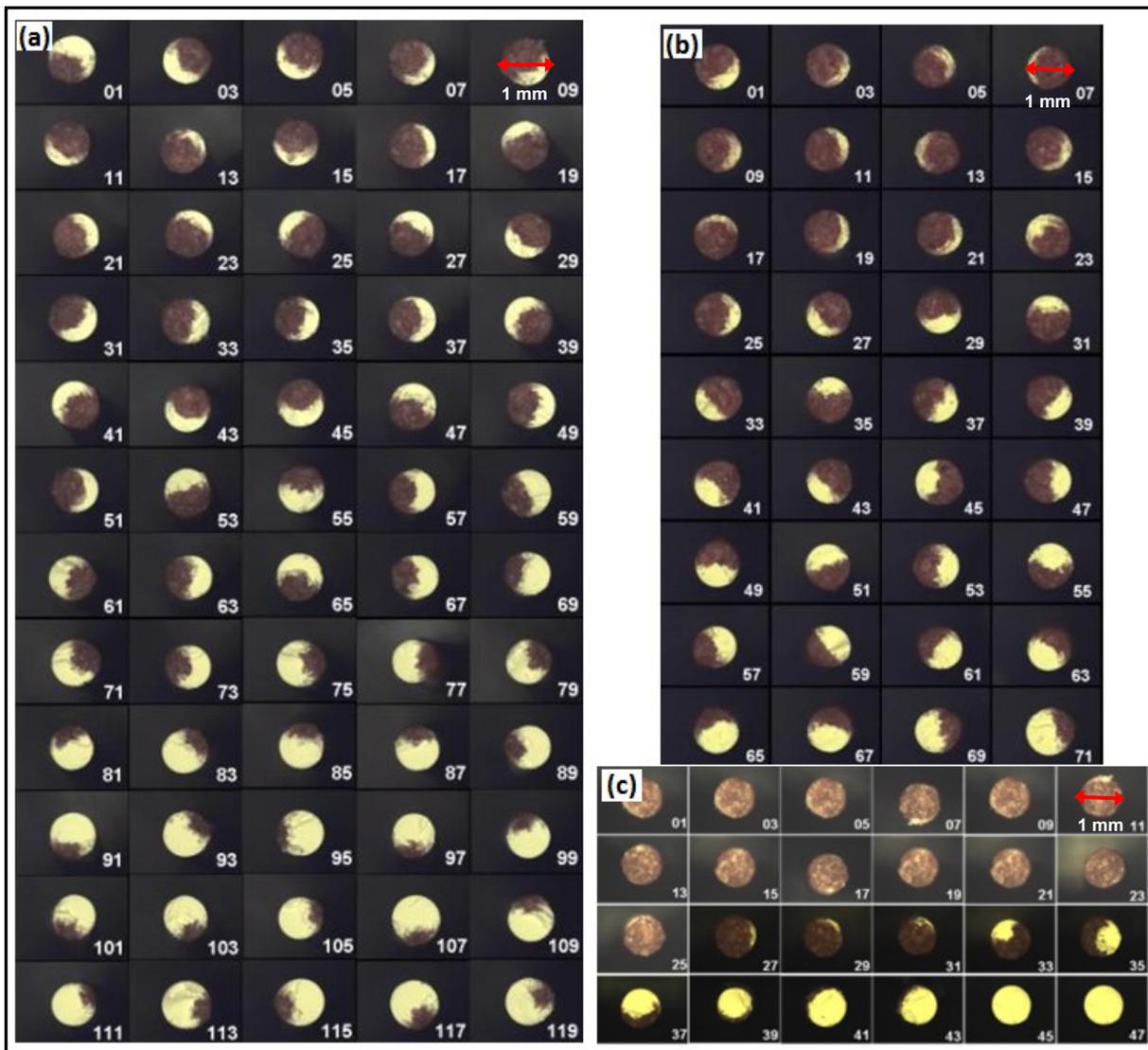


Figura 5.17 Fotos das secções transversais dos filamentos de PZT e MCC. (a) Coextrusão 04 (CE04); (b) Coextrusão 05 (CE05); (c) Coextrusão 7 (CE07) (descrições na Tabela 4.9).

A Tabela 5.2 mostra que as misturas usadas de MCC+PEBD e NF+PEBD possuem aproximadamente a mesma densidade, além de torques maiores do que o da mistura de PZT. Segundo tais informações, seria correto prever o mesmo comportamento para ambas as combinações. Porém, os fluxos primários dos materiais foram completamente diferentes, o que leva a crer que existem outros efeitos influenciando a coextrusão em um reômetro capilar, provando a passagem pelo capilar de materiais que possuam apenas a mesma viscosidade não irá garantir uma secção transversal constante, sendo necessária uma análise reológica mais detalhada.

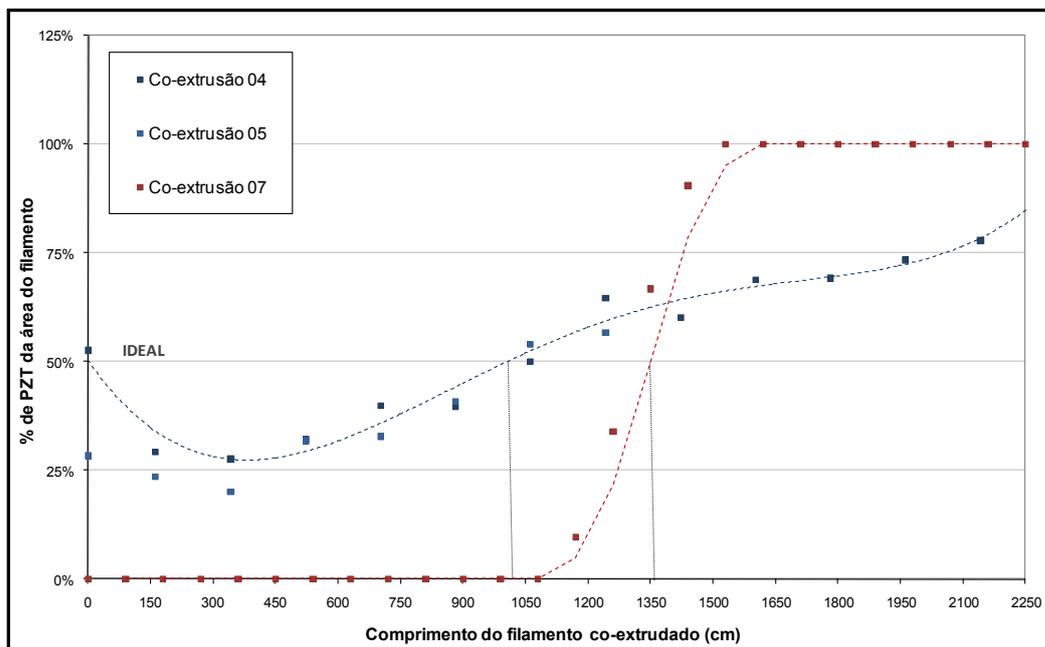


Figura 5.18 Curvas descrevendo a variação da % de PZT na área transversal m função do comprimento do filamento analisado para compósitos pré-formados de PZT/MCC.

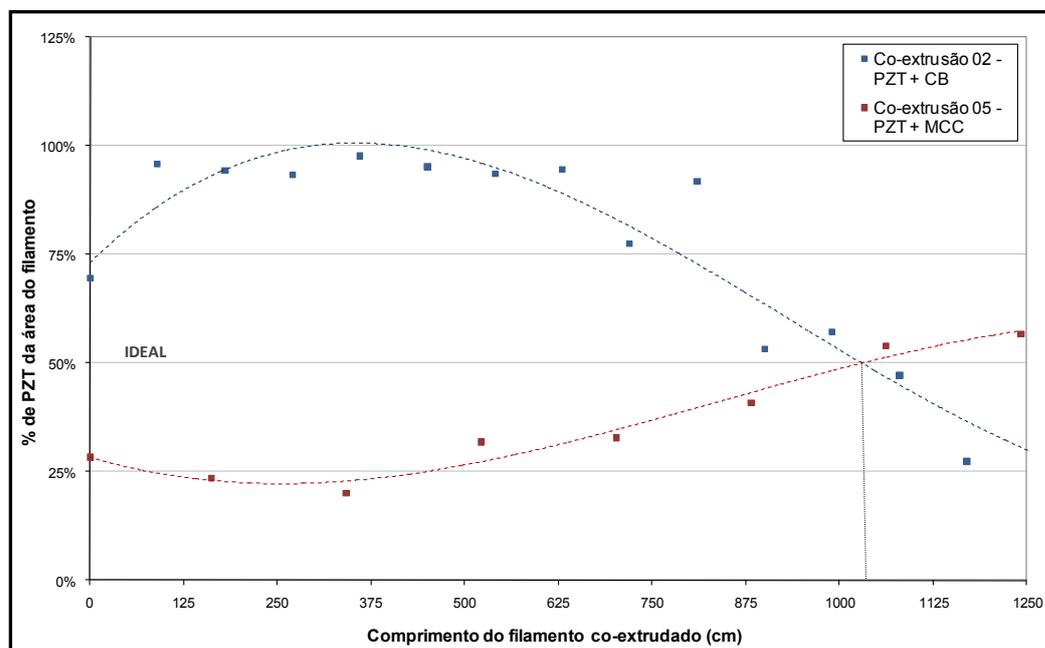


Figura 5.19 Comparação entre as coextrusões de PZT/NF (CE02) e PZT/MCC (CE05).

Tabela 5.2 Propriedades das misturas de NF, MCC e PZT.

Material	Vol. %	Densidade (g/cm ³)	Torque (N.m)
NF + PEBD	35	1,26	7,11
MCC + PEBD	45	1,22	6,23
PZT + PEBD	58	4,89	5,29

5.3.4 Teste reológico com o pré-formato de MCC/MCC

Após a análise dos resultados provenientes das sete primeiras coextrusões, foi concluído que além da viscosidade existe outro parâmetro afetando o comportamento reológico das misturas. O mesmo material nas mesmas condições foi misturado com PEBD, compondo ambos os lados do cilindro, para provar a possibilidade do pré-formato de manter a geometria de semicírculo da sua secção transversal após a redução das suas dimensões através da passagem por um capilar. Para isso, as misturas de MCC foram escolhidas, pois a adição de corante não modifica consideravelmente o torque da mistura, permitindo a preparação de um composto no formato de semicírculo formado por uma metade MCC + PEBD e outra metade MCC + PEBD + corante. As curvas das misturas podem ser vistas na Figura 5.20, assim como a adequação dos seus torques.

Durante a etapa de conformação, o reômetro capilar foi usado para prensar os cilindros evitando mais fatores que pudessem influenciar na coextrusão, sendo que com o uso deste equipamento um acompanhamento da pressão exercida pelo pistão no material pode ser realizado, garantindo a mesma compactação para ambas as metades do semicírculo.

Os cilindros foram cortados e o pré-formato foi montado conforme a Figura 5.21a. A coextrusão se deu como as anteriores com o uso do reômetro capilar. Como pode ser visto nas fotos das secções transversais dos filamentos, a manutenção da geometria foi possível durante todo o processo de extrusão, desde os primeiros centímetros extrudados até o final do processo, evidenciando que a geometria pode ser mantida quando os materiais de ambos os lados do semicírculo apresentam as mesmas propriedades reológicas (Figura 5.21b).

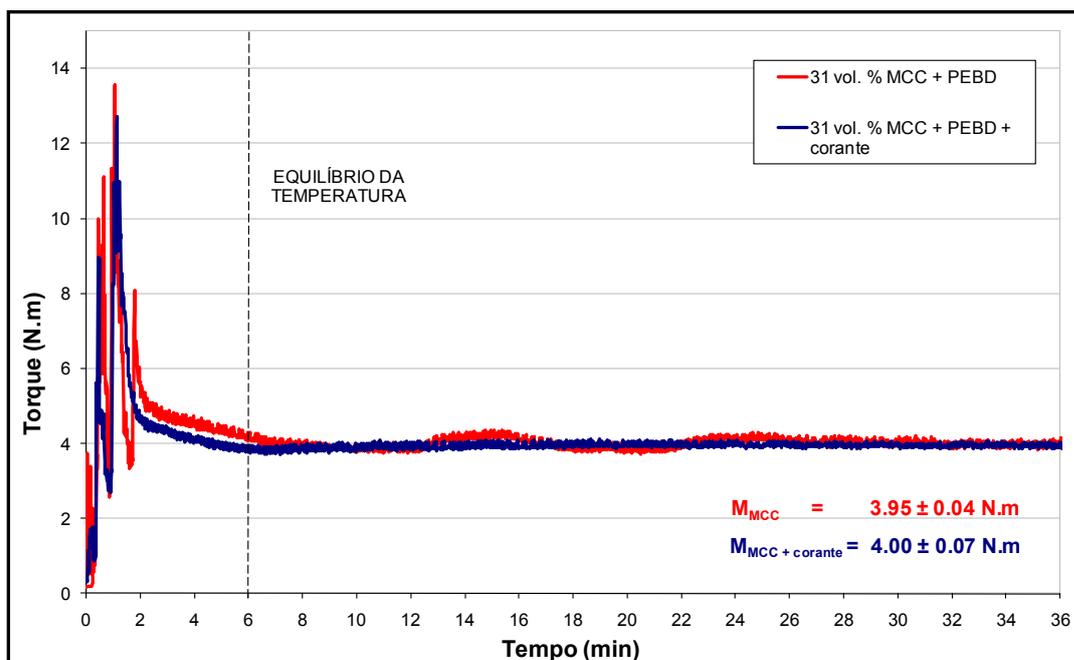


Figura 5.20 Curvas das misturas de MCC + PEBD com e sem corante.

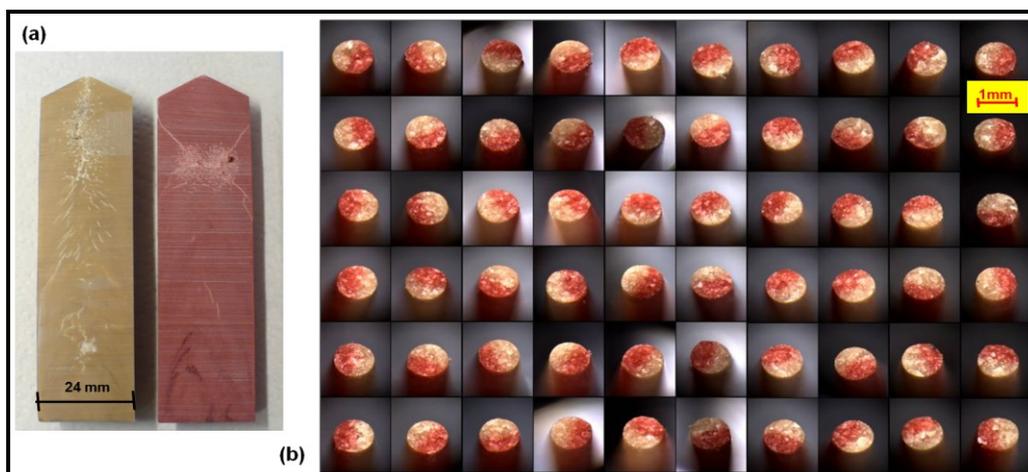


Figura 5.21 Coextrusão com ambos os lados formados por misturas de MCC e PEBD com as mesmas propriedades. (a) Cilindros prensados e cortados ao meio. (b) Filamentos coextrudados.

5.4 O teste de deslizamento de parede

Em trabalhos anteriores, as mesmas composições empregadas nas CE01, CE02 e CE03 (Tabela 4.9) foram usadas para a coextrusão de fibras de PZT (ISMAEL *et al.*, 2009). Neste processo, ilustrado na Figura 5.22, pode-se observar que a redução da secção transversal se deu de maneira uniforme, sendo que as fibras mantiveram as proporções do pré-formato após uma redução de 24 vezes do diâmetro, formando cerca de 10 % da área do filamento. Portanto, este processo pode ser considerado eficiente para a produção de fibras de PZT.

Assim, as mesmas composições foram usadas para a coextrusão dos filamentos de semicírculo. Porém, como explicado anteriormente, para tal geometria, a redução do diâmetro com a manutenção da geometria da secção transversal não foi possível, concluindo que para tal geometria não apenas a viscosidade influencia no comportamento reológico dos componentes.

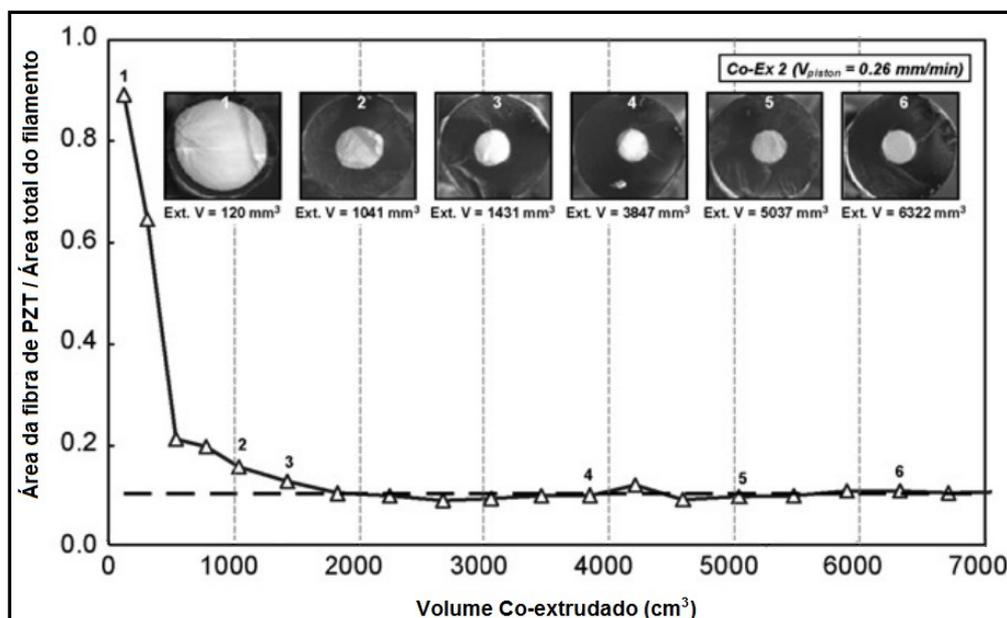


Figura 5.22 Gráfico da razão entre a área da fibra de PZT e a área transversal do filamento coextrudado em função do volume de material coextrudado. As fotos mostram a secção transversal naquele momento do processo (ISMAEL *et al.*, 2009).

Quando comparadas as geometrias para produção de filamentos no formato de semicírculo e para produção de fibras (Figura 5.23), verifica-se que as regiões de contato entre os componentes do pré-formato e entre estes com a parede do molde de capilar são diferentes. Para a geometria de fibras, quando uma força é aplicada por meio de um pistão no reômetro capilar, diferentes velocidades podem ser geradas nos materiais *A* e *B*, devido às diferentes viscosidades. Sendo assim, uma velocidade relativa pode ser gerada na interface de contato entre os materiais *A* e *B*, além da possibilidade de um material deslizar na superfície do outro durante o fluxo no capilar, gerando uma velocidade de deslizamento. De outra forma, somente um material está em contato com a parede do molde (*A*), o que irá gerar uma velocidade de deslizamento de parede. Portanto, para esta geometria pode ser assumido que a proximidade dos valores das viscosidades dos materiais *A* e *B* influencia mais no sucesso da coextrusão do que o efeito de deslizamento de parede. Portanto, para o formato de fibra, se os materiais possuírem viscosidades próximas e a velocidade do pistão for lenta, a coextrusão pode ser realizada com sucesso.

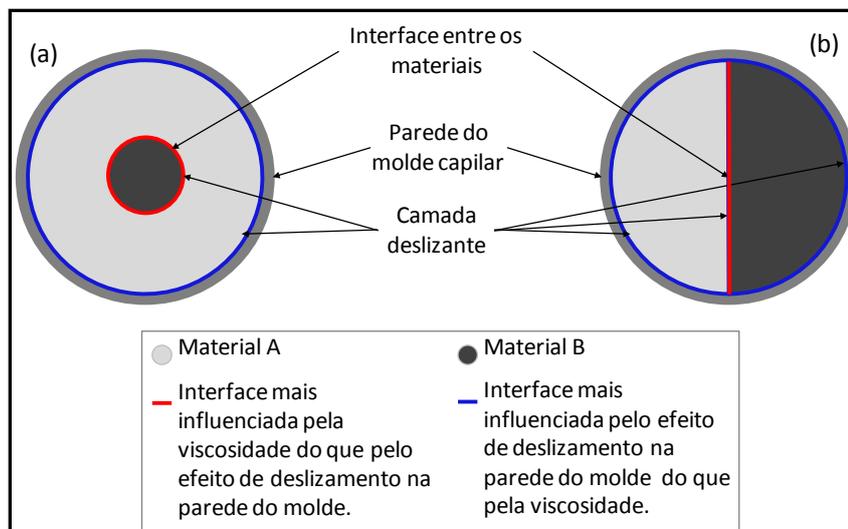


Figura 5.23 Geometrias das seções transversais dos pré-formatos para coextrusão. (a) Pré-formato para coextrusão de fibras. (b) Pré-formato para coextrusão de filamentos de semicírculo (teste reológico).

De outra forma, quando a geometria de semicírculo é usada, a mesma interface entre os materiais *A* e *B* é formada, ocasionando os mesmos efeitos mencionados (velocidade relativa entre os materiais e velocidade de deslizamento de um material no outro). Porém, agora existirão dois materiais em contato com a parede do molde. Se ambos sofrerem efeitos de deslizamento de parede de maneira diferente, esse pode ser o motivo do fracasso das coextrusões de filamentos com essa seção transversal, sendo que uma das metades seria capaz de escorregar mais do que a outra, deformando o fluxo no interior do capilar. Sendo assim, quando se considera a redução de diâmetro de um pré-formato de semicírculo com 24 mm a um filamento de 1 mm de diâmetro, pode-se considerar que a proximidade entre as velocidades de deslizamento na parede dos materiais componentes influenciam mais na eficiência da coextrusão do que a proximidade das suas viscosidades, ainda, que ambas propriedades precisam ser similares.

5.4.1 Dados obtidos do reômetro capilar

Comparando os dados obtidos para a geometria de semicírculo, constata-se que existe outro parâmetro afetando a eficiência da coextrusão, além da viscosidade das misturas. Portanto, a investigação sobre a ocorrência do efeito de deslizamento de parede foi realizada para os materiais usados neste projeto. Os dados obtidos diretamente do reômetro de capilar foram analisados de acordo com as pressões medidas pelos sensores localizados na entrada do capilar, como pode ser visto na Figura 5.24. Durante a extrusão, o material é colocado dentro do orifício e então o pistão é acionado na direção vertical para baixo a uma velocidade pré-definida de acordo com a taxa de cisalhamento desejada. Como mostrado na Figura 5.24a e b, existe uma área de contato entre o sensor e o material que enquanto não estiver totalmente pressionada pelo material comprimido pelo pistão contra o molde, os valores medidos pelo sensor não serão constantes. Quando o valor obtido para a pressão não mais variar com o tempo, significa que o processo atingiu o equilíbrio e que o gráfico gerado irá formar um patamar como mostrado na Figura 5.25. Os demais patamares são obtidos quando a velocidade do pistão (ou taxa de cisalhamento) é aumentada, causando uma maior compressão do material e, portanto, maiores pressões (LANTERI *et al.*, 1996).

As diferentes pressões obtidas para o orifício esquerdo e direito se devem ao tipo de molde usado. Como definido anteriormente, o molde com capilar será sempre usado na esquerda e o molde zero na direita. Com isso, maiores pressões serão medidas pelo sensor da esquerda sendo que o material exerce maior resistência ao ultrapassar um capilar do que ao ultrapassar apenas uma fenda (Figura 5.24).

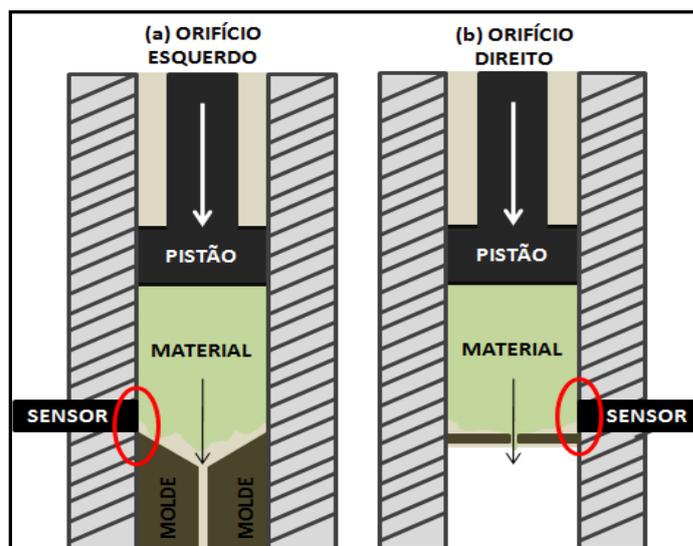


Figura 5.24 Esquema representativo dos orifícios e das posições dos sensores de pressão no reômetro capilar.

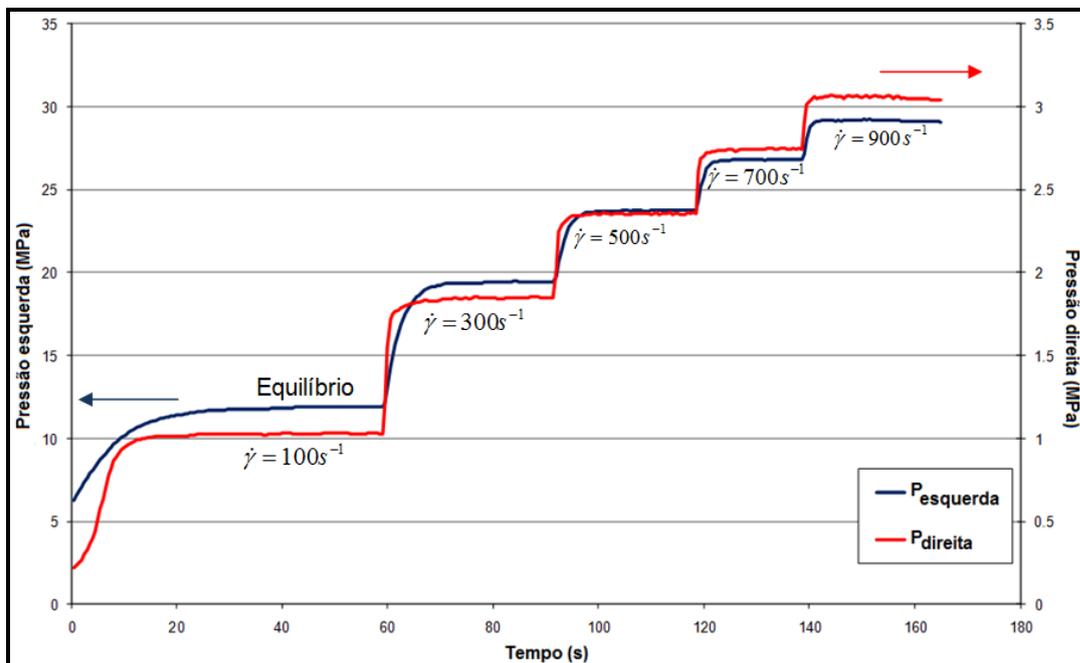


Figura 5.25 Curvas obtidas do reômetro capilar, mostrando o equilíbrio das quedas de pressão nas entradas dos moldes nos orifícios esquerdo e direito em função do tempo.

Lembrando que de acordo com a velocidade definida para o pistão, uma taxa de cisalhamento aparente (na parede do capilar) é gerada. Para cada taxa de cisalhamento aplicada, o valor da pressão obtida no equilíbrio foi coletado para a análise do teste pelo método de Mooney, gerando os gráficos da Figura 5.26 e da Figura 5.27.

Com os valores coletados com o uso dos moldes de capilares de dimensões L/D constantes (segundo Tabela 4.11), obtêm-se os gráficos da Figura 5.26. Assim, quando o diâmetro do molde aumenta (e dessa forma o diâmetro, para manter a mesma proporção $L/D = 32$), a queda de pressão necessária para forçar o material a fluir através do capilar do molde também aumenta, para os valores estabelecidos para as taxas de cisalhamento do teste ($100, 300, 500, 700$ e 900 s^{-1}). A vazão (Q) aumenta com o diâmetro do molde, quando a mesma taxa de cisalhamento é aplicada, gerando as maiores pressões na entrada do capilar. Pode-se calcular que a vazão para um molde de $1,50\text{ mm}$ de diâmetro é cerca de dez vezes maior do que para um molde de $0,50\text{ mm}$ de diâmetro. Todos os materiais exibiram o mesmo comportamento, além de ficar evidente que as pressões aumentam com o aumento do teor de sólido da suspensão concentrada analisada.

Segundo Kwon (KWON e PARK, 1995), se as medidas das pressões para os diferentes diâmetros de capilar quando o mesmo material foi usado no teste, não pertencerem a mesma curva, isso indica a existência do fenômeno de deslizamento na parede do molde. Na Figura 5.26 pode ser visualizado que os dados obtidos para a mistura de 25 vol. \% de NF + PEBD com diferentes diâmetros de molde foram os mais próximos a formar apenas uma curva, já as curvas da suspensão concentrada de 58 vol. \% PZT foram as mais distantes, mostrando que esta sofre a maior influência do efeito de deslizamento na parede, devido ao maior teor de sólido da mistura.

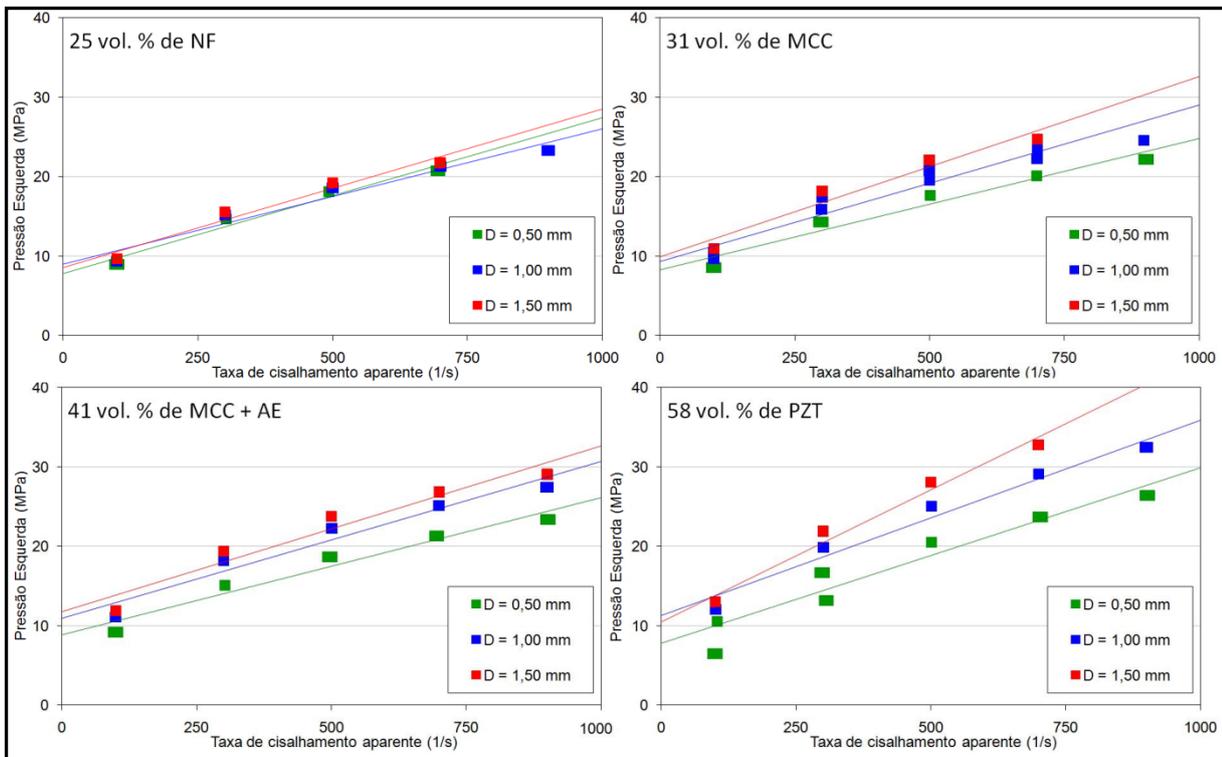


Figura 5.26 Valores para as pressões em equilíbrio em função da taxa de cisalhamento aparente no lado esquerdo do reômetro capilar, medidas com uso do molde com capilar de 16 mm e diferentes diâmetros para as composições usadas nas coextrusões no formato de semicírculo.

As curvas da Figura 5.27 apresentam os dados coletados para os moldes-zero (sem capilar) usados no lado direito do reômetro capilar. Além de serem valores bem menores do que os lidos para o lado esquerdo do reômetro, comportaram-se de maneira oposta em relação ao diâmetro. Por não sofrer a resistência pela passagem pelo capilar e apenas pela passagem pelo orifício do molde, tem-se que quanto menor o diâmetro do molde, maior será a dificuldade para extrudar. Dessa forma, quanto menor o diâmetro do molde, maior será a pressão medida. Todas as curvas medidas seguiram a mesma tendência, exceto pela curva para a suspensão concentrada de 25 vol.% de NF, empregando o molde de 0,5 mm de diâmetro, que não seguiu a mesma disposição.

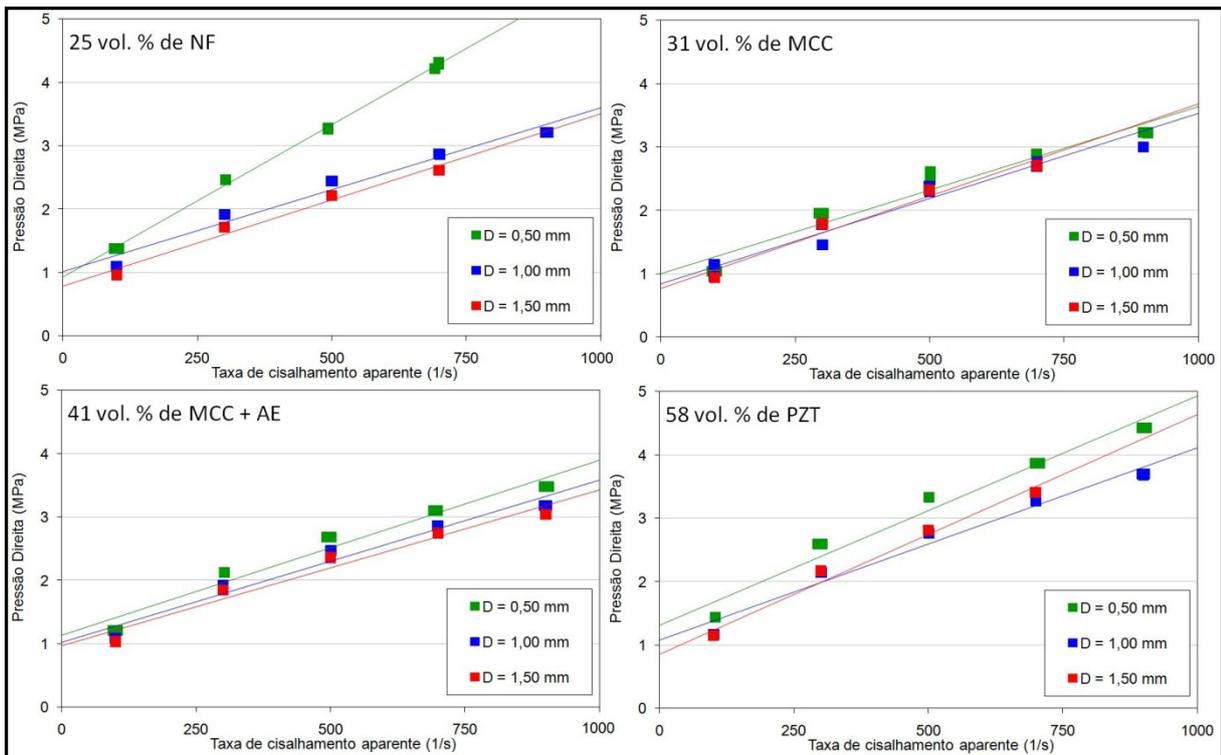


Figura 5.27 Valores para as pressões em equilíbrio em função da taxa de cisalhamento aparente no lado direito do reômetro capilar, medidas com uso do molde-zero com diferentes diâmetros para as composições usadas nas coextrusões no formato de semicírculo.

5.4.2 Aplicação das correções de Bagley e Rabinowitch

A Tabela 5.3 mostra a influência do efeito de entrada na pressão medida pelo sensor no lado direito do reômetro capilar pelo uso do molde-zero. Quando não há um capilar exercendo resistência à passagem do material, toda a queda de pressão verificada se deve ao efeito de entrada no molde, ou seja, ao fluxo turbulento gerado, a aceleração de massa e a viscoelasticidade do material, como tratado no item 0

Para os valores verificados, percebe-se que a maior influência pelo efeito de entrada foi sofrida pelo molde de 0,50 mm de diâmetro, pois foi o menor diâmetro usado e, portanto, o que pode exercer a maior resistência à passagem do fluxo. Quando um reômetro capilar é usado, a queda de pressão devido à passagem do material através do capilar é usada para calcular a viscosidade do material, então os efeitos de entrada no molde não devem ser considerados, para isso a subtração do valor medido no molde-zero ($P_{direita}$) deve ser realizada do valor medido com o uso do molde capilar ($P_{esquerda}$).

A Figura 5.28 mostra as curvas geradas após a diminuição do efeito de entrada. Pode ser visto que quando comparadas às curvas da pressão na direita (Figura 5.26), a mesma tendência foi seguida e somente um deslocamento no eixo y foi verificado.

Tabela 5.3 Influência do efeito de entrada ($P_{dir.}/P_{esq.}$) na queda de pressão medida no reômetro capilar em %.

Diâmetro (mm) \ Material	25 vol. % NF	31 vol. % MCC	41 vol. % MCC + AE	58 vol. % PZT
0,50	17,70 ± 1,99	13,98 ± 0,93	14,21 ± 0,61	16,79 ± 2,41
1,00	12,92 ± 0,71	11,02 ± 1,16	10,90 ± 0,67	10,87 ± 0,58
1,50	11,12 ± 0,79	9,98 ± 0,94	9,76 ± 0,66	9,76 ± 0,65

Levando-se em conta que para o estudo em questão, a adequação durante o fluxo dos materiais deve ser a mais próxima possível e que ambos precisam fluir juntos através do capilar, isso significa que sofrerão os efeitos de entrada ao mesmo tempo influenciando no fluxo do outro material. Por isso, o efeito de entrada ($P_{esquerda}$), não foi diminuído da queda de pressão com o uso do capilar, como Bagley propôs (BAGLEY, 1957).

A correção de Rabinowitch é necessária para todas as substâncias que não apresentam o comportamento newtoniano. Sendo que as suspensões concentradas estudadas eram compostas de misturas polímero-cerâmica tal correção foi aplicada nos dados obtidos do reômetro capilar.

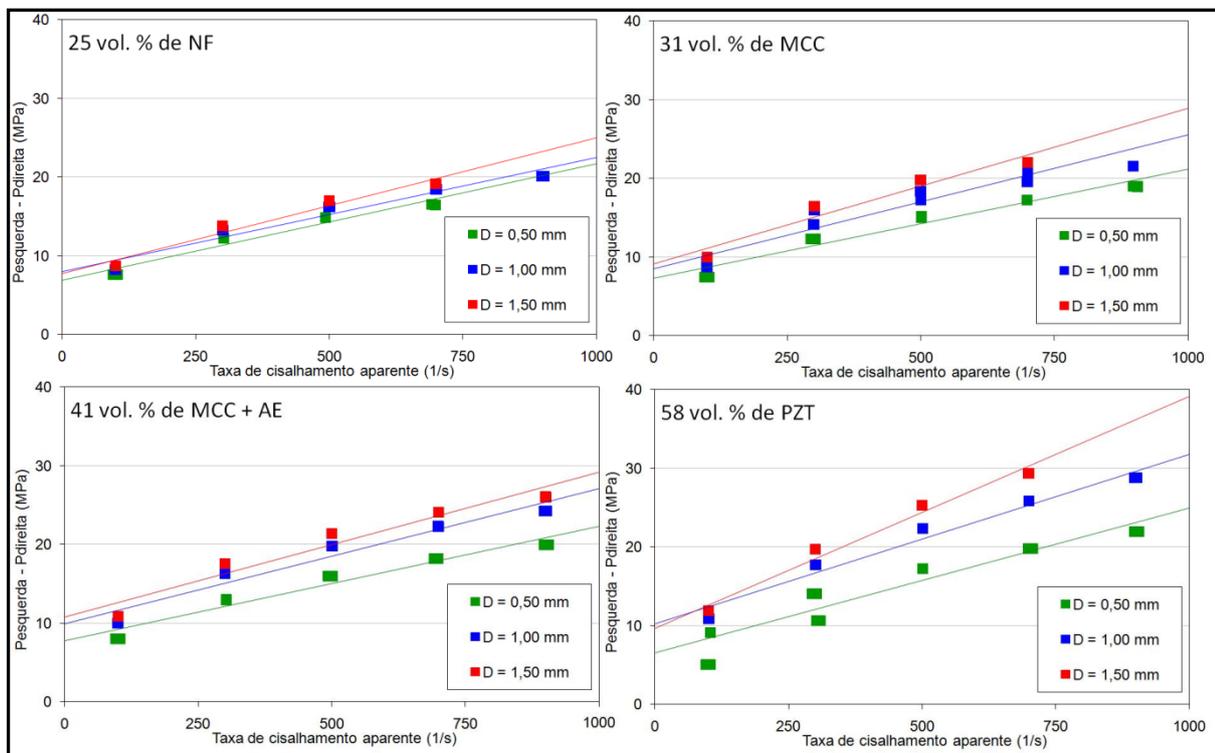


Figura 5.28 Curvas obtidas do reômetro capilar após desconsiderar os efeitos de entrada ($P_{dir.} - P_{esq.}$).

5.4.3 Curvas de fluxo

A análise das curvas de fluxo é simplificada quando plotadas em um diagrama que relaciona a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento. Se o material testado estiver de

acordo com as quatro hipóteses descritas abaixo, apenas uma curva será gerada, denominada “curva mestre” independente da dimensão do molde usado (LANTERI *et al.*,1996): (i) o material é incompressível; (ii) o seu comportamento é independente do tempo; (iii) os experimentos são isotérmicos; e (iv) o material está aderido na parede do molde.

Como pode ser visualizado na Figura 5.29, as curvas resultantes dos materiais analisados levaram a mais de uma curva quando diferentes diâmetros de molde foram usados. Considerando que as três primeiras hipóteses foram satisfeitas, resta analisar a quarta hipótese e verificar a possibilidade de existir o efeito de deslizamento de parede durante o teste reológico dos materiais. Segundo tal análise, pode-se prever que o NF sofrerá menor efeito de deslizamento de parede, sendo que suas curvas de fluxo foram as mais próximas verificadas.

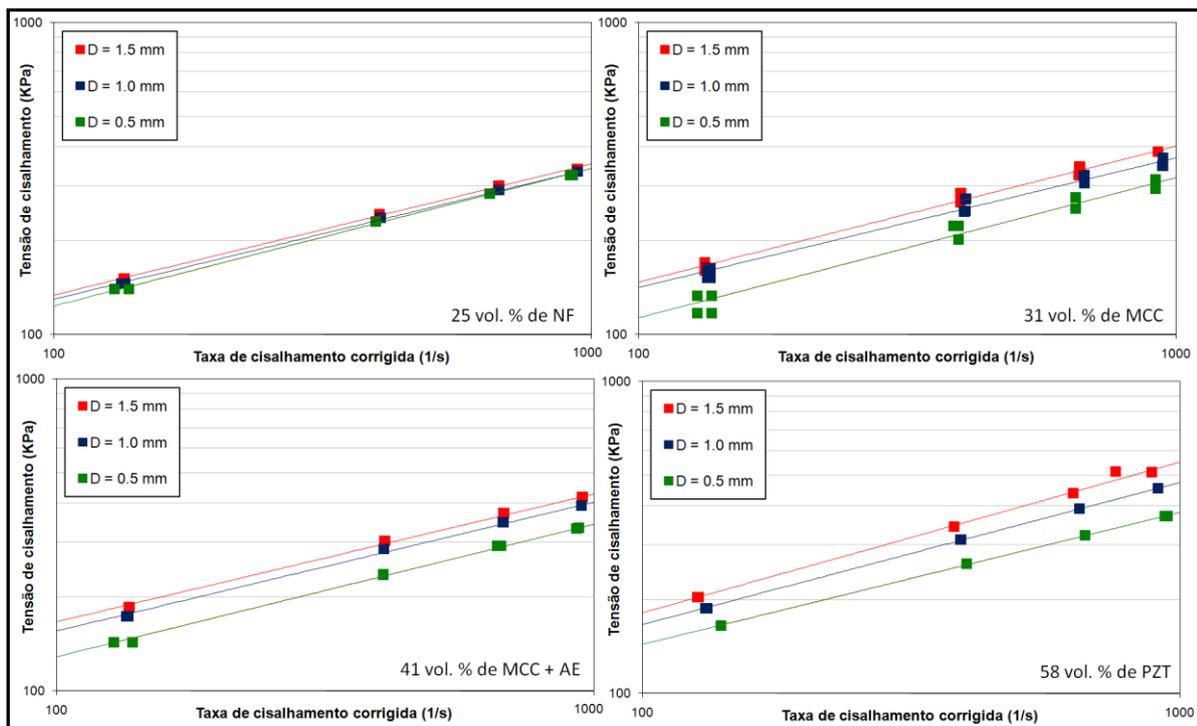


Figura 5.29 Curvas de fluxo para os materiais analisados após a correção de Rabinowitch.

5.4.3.1 Análise pelo método de Mooney e Jastrzebski

Mooney desenvolveu uma análise macroscópica do efeito de deslizamento na parede para fluxos laminares de materiais incompressíveis a submetidos à temperatura constante dentro de tubos circulares (MOONEY, 1931). Ele dividiu a vazão observada em uma vazão real, devido ao cisalhamento da suspensão concentrada e a uma vazão devido à camada de deslizamento, dependendo da velocidade de deslizamento na parede. A principal hipótese feita por Mooney foi que o deslizamento da mistura depende somente da taxa de cisalhamento da mistura próxima à parede do molde.

Durante o teste reológico dos materiais, definiu-se uma velocidade para o pistão, a qual define a taxa de cisalhamento aparente do ensaio. Dessa forma, a tensão de cisalhamento foi calculada e pelas pressões medidas pelo sensor para as diferentes taxas de cisalhamento aplicadas

(ver Tabela 4.12). Segundo o método de Mooney, a velocidade de deslizamento na parede pode ser determinada a partir do gráfico que relaciona a taxa de cisalhamento corrigida (considerando a correção de Rabinowitch) com o recíproco do diâmetro do capilar para uma dada tensão de cisalhamento. A partir dos dados obtidos do reômetro capilar, foi realizada uma interpolação dos valores calculados para a tensão de cisalhamento, com a finalidade de se obter os valores da taxa de cisalhamento para as mesmas tensões, quando diferentes diâmetros de capilares foram usados, o que permitiu a plotagem do gráfico da Figura 5.30. Para isso, os valores de 150, 200, 300, 350 e 400 KPa foram escolhidos e as respectivas taxas de cisalhamento calculadas.

A partir do gráfico da taxa de cisalhamento em função do recíproco do diâmetro do capilar, tem-se as curvas de Mooney. Estas devem ser linhas retas e as suas inclinações são relacionadas com a velocidade de deslizamento na parede (CHEN *et al.*, 2009). Sendo assim, ao se analisar as curvas geradas pelas suspensões concentradas em estudo, pode ser visto que para as misturas de MCC e PZT foram obtidos fatores de correlação maiores do que 0,99, garantindo a confiabilidade da análise. Já para a suspensão concentrada de NF, os fatores de correlação para as retas ficaram próximos da unidade apenas para baixas tensões de cisalhamento.

De acordo com o método de Mooney, as velocidades de deslizamento na parede e as taxas de cisalhamento reais podem ser obtidas a partir da Figura 5.30. Sendo assim, a inclinação das retas é igual a quatro vezes a velocidade de deslizamento naquela taxa de cisalhamento e o valor no qual a reta corta o eixo y será igual à taxa de cisalhamento real imposta ao sistema para determinada tensão de cisalhamento. Tais valores foram calculados e plotados na Figura 5.31. Pode ser visto que a inclinação das curvas aumenta com o teor de sólido da suspensão concentrada, mostrando que o efeito de deslizamento na parede é mais intenso para maiores concentrações de partículas. Neste caso, a suspensão concentrada de 58 vol.% de PZT dispersos em PEBD possuiu as maiores velocidades de deslizamento na parede.

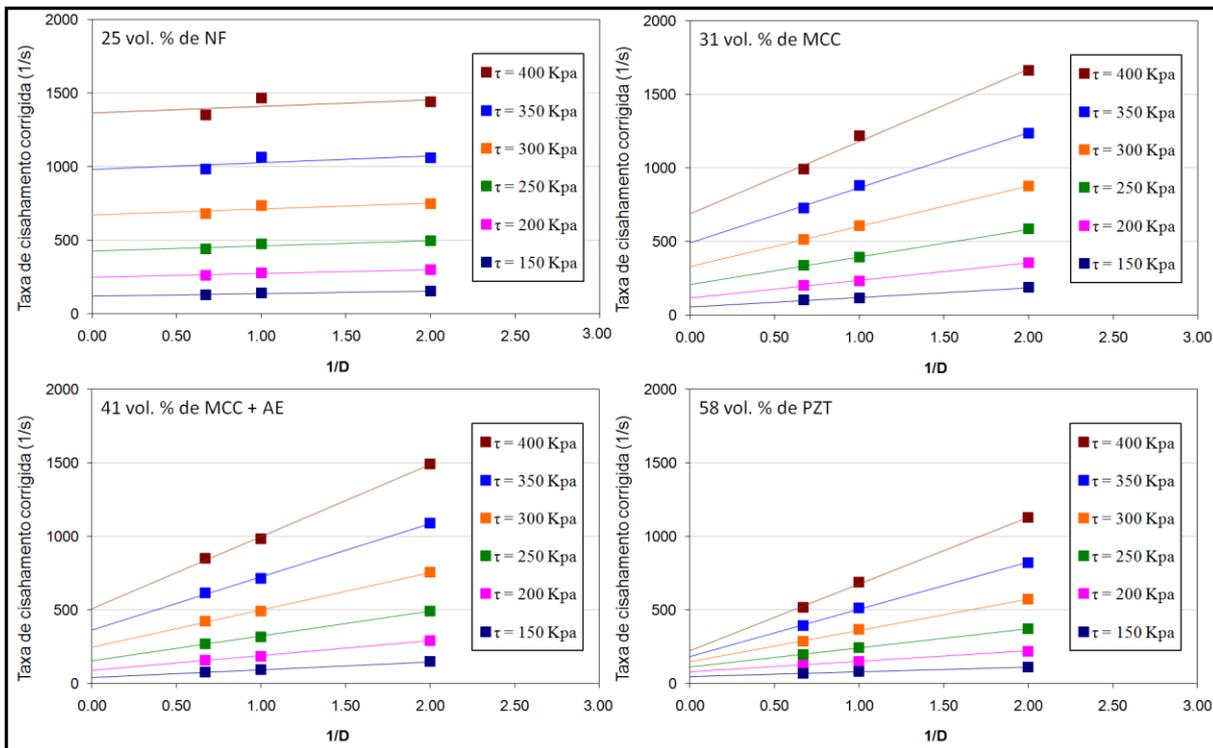


Figura 5.30 Curvas de Mooney para os materiais analisados.

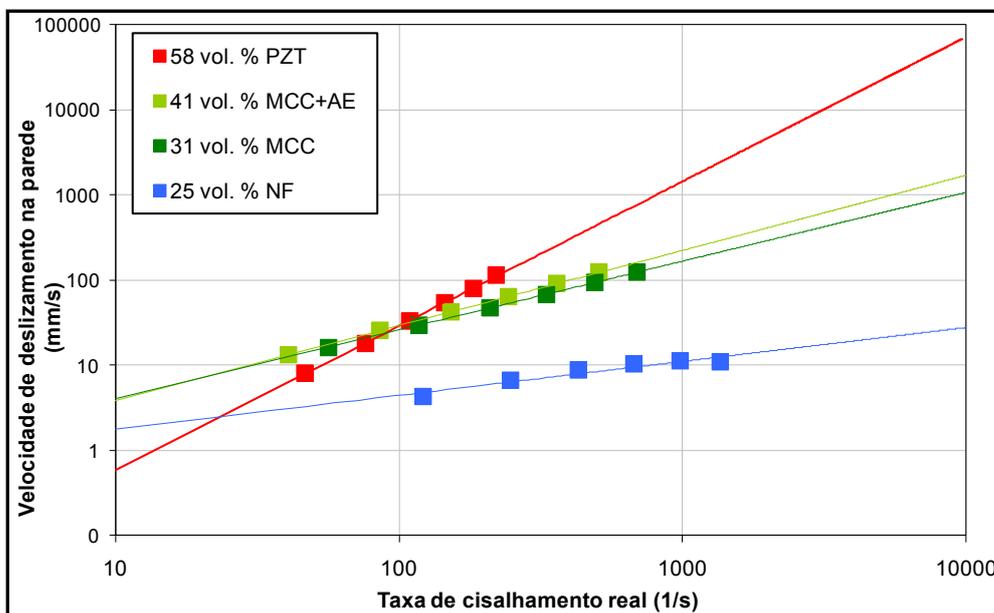


Figura 5.31 Velocidade de deslizamento na parede dos materiais estudados obtidas pelo método de Mooney.

Quando as velocidades de deslizamento na parede e as velocidades da vazão no interior do capilar do molde foram plotados no mesmo gráfico (Figura 5.32), as curvas relativas aos valores de v_s calculados pelo método de Mooney, se mostraram maiores do que a velocidade da vazão do material. Tal situação é fisicamente incoerente em um fluxo forçado por um pistão, considerando que se isso ocorresse a aceleração do fluxo seria muito mais intensa do que a verificada experimentalmente (KHAN, BRISCOE e LUCKHAM, 2001). Na investigação realizada por Jastrzebski, foi descoberto empiricamente que a velocidade de deslizamento na parede observada na prática, parece ser afetada pelo diâmetro do capilar além da tensão de cisalhamento na parede do molde, sendo assim (JASTRZEBSKI, 1967):

$$f(\tau_a) = \frac{\beta}{D} \tau_a \quad (\text{Equação 5.2})$$

Onde $\beta = \frac{\alpha}{D}$, sendo que α é o coeficiente de deslizamento, ou seja, é a inclinação da curva no gráfico que correlaciona os valores da taxa de cisalhamento corrigida por Rabinowitch e o recíproco do diâmetro do capilar. Dessa forma, a Equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{32Q}{\pi D^3} = \frac{4}{\tau_{ap}^3} \int_0^{\tau_{ap}} \tau^2 \gamma d\tau + (8\alpha \tau_{ap}) \frac{1}{D^2} \quad (\text{Equação 5.3})$$

Dessa forma, quando as mesmas curvas traçadas para a taxa de cisalhamento corrigida pelo recíproco do diâmetro ($1/D$), propostas pelo método de Mooney (ver Figura 5.30) foram traçadas, dessa vez pelo recíproco do diâmetro ao quadrado ($1/D^2$), segundo a correção de Jastrzebski, a diferença entre tais velocidades são mostradas na Figura 5.32. Quando comparadas, verifica-se que a validação física para a velocidade de deslizamento na parede proposta por Jastrzebski é mais adequada, desde que todas as velocidades calculadas por tal método geraram valores menores do que as velocidades durante a extrusão, independente do diâmetro do capilar usado. Portanto, a correção de Jastrzebski foi usada.

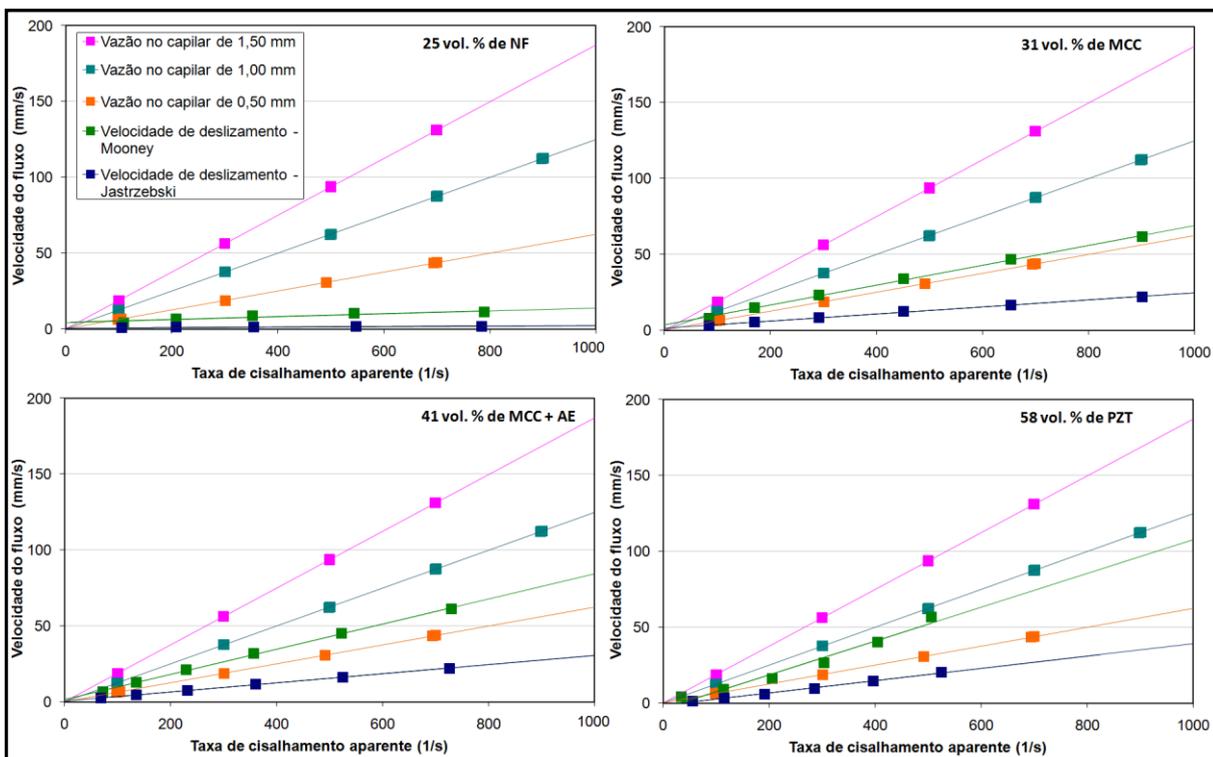


Figura 5.32 Comparação entre as velocidades de deslizamento obtidas pelo método de Mooney e após a correção de Jastrzebski.

Após a determinação das velocidades de deslizamento na parede para os materiais estudados, as relações com as coextrusões realizadas com os pré-formatos em semicírculo puderam ser efetuadas. Segundo a Figura 5.33, no intervalo entre 20-100 s^{-1} , referente às taxas de

cisalhamento real, obtidas pelo método de Mooney após a correção de Jastrzebski em função da velocidade de deslizamento na parede, pode-se perceber que a suspensão concentrada de MCC possui o maior deslizamento na parede, o NF possui o menor valor e o PZT se encontra entre eles. Portanto, para o comportamento oposto das misturas durante a coextrusão dos pré-formatos de PZT/MCC e PZT/NF (Figura 5.19), referentes à capacidade do pré-formato de manter a sua geometria após a redução da secção transversal pode ser explicado através do efeito de deslizamento na parede. Observa-se que para o par PZT/MCC, o fluxo iniciou basicamente pela mistura de MCC, sendo que isso pode ser devido a maior velocidade de deslizamento sofrida por tal composição, quando comparada ao PZT, considerando que ambas estavam submetidas à mesma taxa de cisalhamento. A mesma explicação se aplica ao pré-formato de PZT/NF para o qual a mistura de PZT iniciou o fluxo, possuindo a maior velocidade.

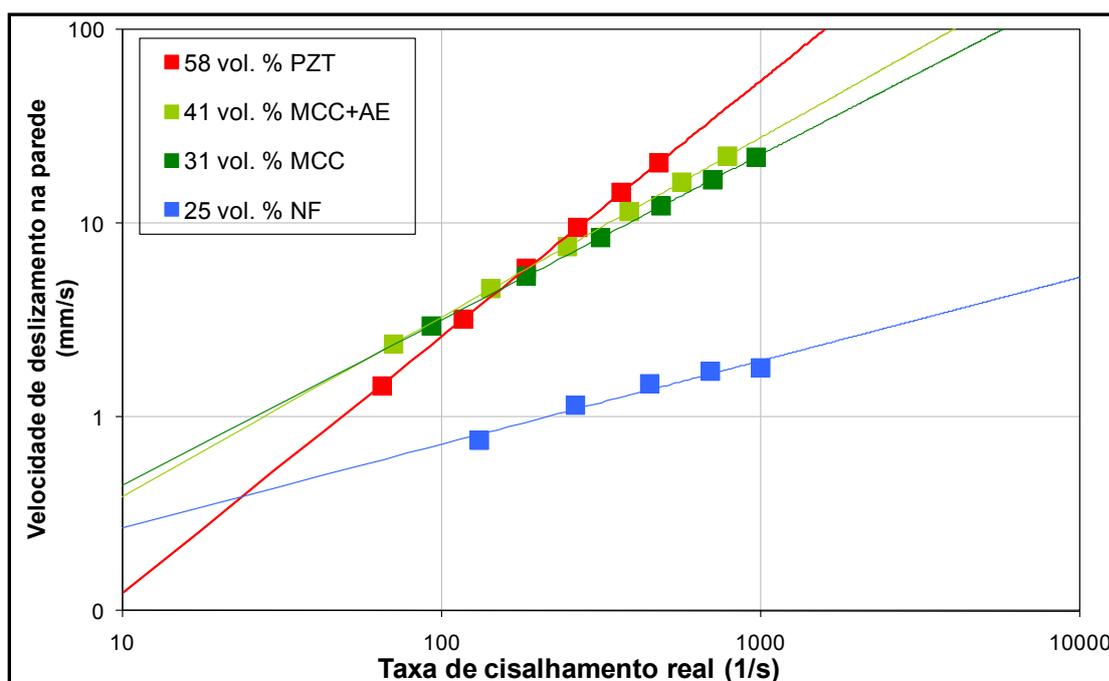


Figura 5.33 Velocidade de deslizamento na parede versus a taxa de cisalhamento real para os materiais estudados após a correção de Jastrzebski.

5.4.3.2 Cálculo da espessura da camada de deslizamento

Deve-se assumir que a camada de deslizamento formada por polímero puro durante o fluxo no interior do capilar possui uma espessura constante e pequena quando comparada ao diâmetro do capilar, dessa forma, pode-se considerar também que a tensão de cisalhamento na parede é constante ao longo de toda a camada (JIANG, YOUNG e METZNER, 1986). A Figura 5.34 apresenta a espessura da camada de deslizamento calculada em função da tensão de cisalhamento na parede.

Como uma primeira aproximação, pode-se assumir que a espessura da camada formada durante o fluxo de uma suspensão concentrada no interior do capilar depende principalmente do teor de sólido da mistura e do diâmetro médio das partículas que a formam (YARAS, KALYON e YILMAZER, 2005). Tal consideração sugere a possibilidade de relacionar a razão entre a espessura

da camada e o diâmetro médio da partícula (δ/D_p) em função da razão entre a concentração das partículas da suspensão concentrada e a fração máxima de empacotamento de partículas (ϕ/ϕ_m), como mostrado na Equação 5.4. Sendo assim, pode ser afirmado que a espessura da camada de polímero puro durante o efeito de deslizamento de parede se torna mais influente com o aumento do teor de sólido da suspensão concentrada analisada (KALYON, 2005).

$$\frac{\delta}{D_p} = 1 - \frac{\phi}{\phi_m} \quad (\text{Equação 5.4})$$

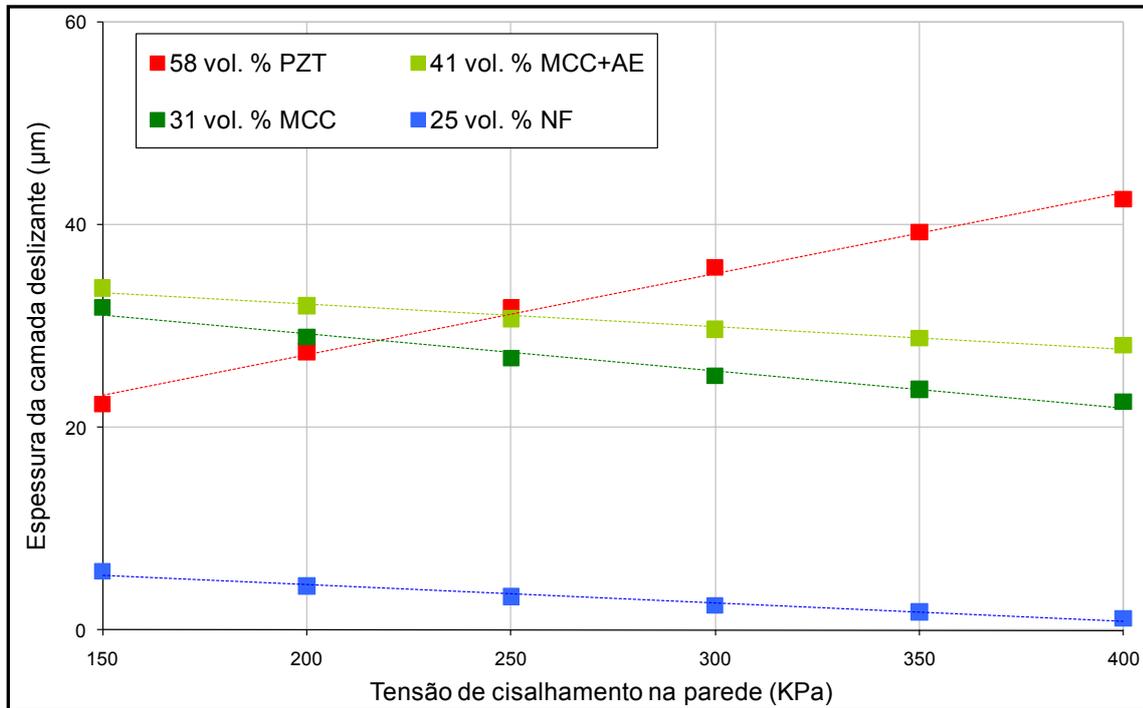


Figura 5.34 Espessura da camada de deslizamento em função da tensão de cisalhamento na parede para os materiais estudados.

A tendência de diminuir a espessura da camada de deslizamento com o aumento da tensão de cisalhamento na parede foi seguida por todas as amostras analisadas exceto para a mistura de 58 vol. % de PZT + PEBD. Na realidade, considerando a escala na ordem dos micrômetros, tal espessura pode ser considerada constante, mesmo com as variações da tensão de cisalhamento. Além disso, a ordem de grandeza da espessura da camada calculada foi concordante com o tamanho das partículas das misturas.

5.4.4 Correção das viscosidades

Uma correção na viscosidade devido ao efeito de deslizamento na parede pode ser realizada quando a taxa de cisalhamento verdadeira obtida pelo método de Mooney é utilizada no cálculo para a tensão de cisalhamento correspondente. Tais valores foram calculados para cada material e são descritos na Figura 5.35. Para comparação, os valores de viscosidade obtidos do reômetro capilar com os três diâmetros de molde foram traçados juntamente com a viscosidade corrigida. Quando não se considera o fenômeno de deslizamento na parede, a viscosidade depende

do diâmetro do capilar usado, sendo que quanto maior o diâmetro, mais viscosa será a suspensão concentrada.

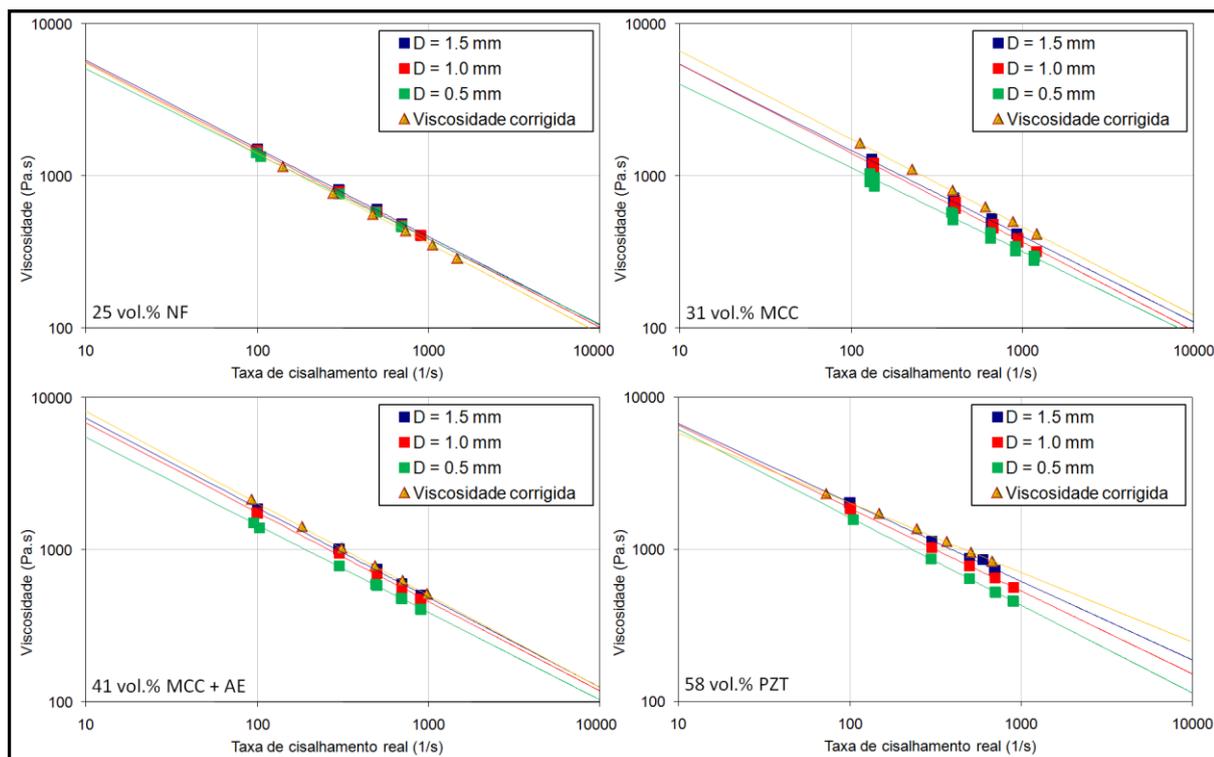


Figura 5.35 Viscosidades medidas pelo reômetro capilar e viscosidades corrigidas calculadas pelo método de Mooney.

Deve ser notado que a viscosidade real da mistura de pó + polímero após a correção pelo efeito de deslizamento na parede é maior que qualquer outra viscosidade medida com o reômetro de torque (exceto para o NF que praticamente não alterou seus valores). Tais resultados podem ser explicados pelo aparecimento da camada de polímero puro próximo da parede do molde, pois quando o diâmetro do molde aumenta, a região ocupada pela suspensão concentrada viscosa também irá aumentar e, conseqüentemente, a viscosidade aparente medida é maior. Além disso, com a formação da camada de deslizamento acontece uma espécie de lubrificação do molde acelerando a velocidade de extrusão e, portanto, também diminuindo a viscosidade medida no reômetro. Assim, pode ser concluído que os dados obtidos para a viscosidade de um material quando apenas um diâmetro de molde é usado no reômetro capilar não possui a mesma validação física que os dados calculados, considerando o efeito de deslizamento na parede, sendo que este desconsidera os efeitos da geometria do molde usado para a análise (KWON e AHN, 1995). A Figura 5.36 mostra a comparação dos dados da viscosidade corrigida para os diferentes materiais analisados.

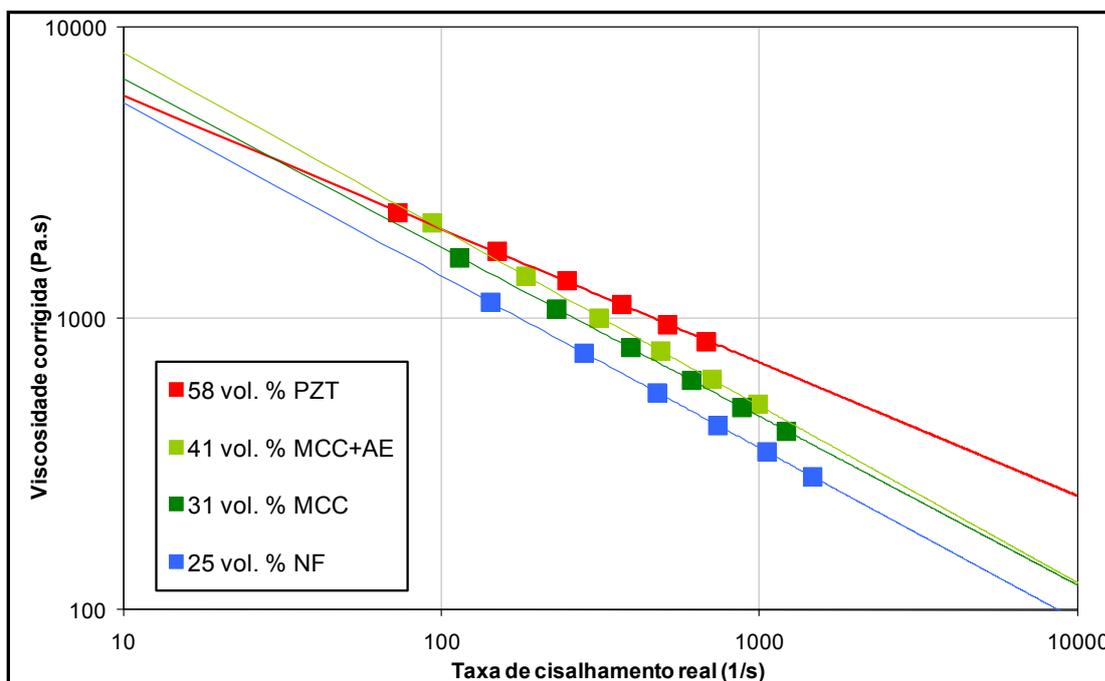


Figura 5.36 Viscosidades após descontar o efeito de deslizamento na parede calculada pelo método de Mooney.

5.4.5 Necessidade de uma nova composição para a suspensão concentrada de PZT

De acordo com as comparações da Tabela 5.4, obtidas da Figura 5.33 e da Figura 5.37, pode ser verificado um valor de taxa de cisalhamento no qual as curvas se cruzam. Está claro que os valores para a taxa de cisalhamento quando a velocidade de deslizamento foi considerada são diferentes dos valores para a viscosidade corrigida, gerando taxas de cisalhamento muito diferentes, o que impossibilitaria a escolha da taxa ideal para realizar a coextrusão. Por exemplo, para o pré-formato de 58 vol.% PZT e 31 vol.% MCC, têm que se apenas a velocidade de deslizamento fosse considerada, a coextrusão deveria ser realizada em uma taxa de cisalhamento próxima a 154 s^{-1} , porém quando a viscosidade corrigida é analisada, o ponto de cruzamento das curvas se dá fora da área fisicamente possível do gráfico, não gerando um valor possível de realizar tal teste.

Tabela 5.4 Taxas de cisalhamento obtidas dos gráficos de velocidade de deslizamento e viscosidade corrigida pelo método de Mooney.

Suspensões concentradas usadas no pré-formato		As curvas se cruzam nesta taxa de cisalhamento real (s^{-1}) para:	
Composição 1	Composição 2	Velocidade de deslizamento (Figura 5.33)	Viscosidade corrigida (Figura 5.37)
58 vol. % de PZT	25 vol. % de NF	24	1
58 vol. % de PZT	31 vol. % de MCC	154	-1
58 vol. % de PZT	41 vol. % de MCC + AE	182	44

Uma nova composição que permitisse um processo de coextrusão eficiente tinha que ser encontrada, considerando os resultados negativos obtidos para as suspensões concentradas usadas

até o momento. Como mencionado anteriormente, o uso do NF como material provisório não foi adequado para a geração de boas propriedades ferroelétricas para as fibras de PZT produzidas por coextrusão (Figura 5.11). Assim, as misturas de NF não foram mais consideradas para a análise de deslizamento de parede e a sua composição não foi otimizada. Foram consideradas apenas as misturas de PZT e MCC como matérias-primas para o processo.

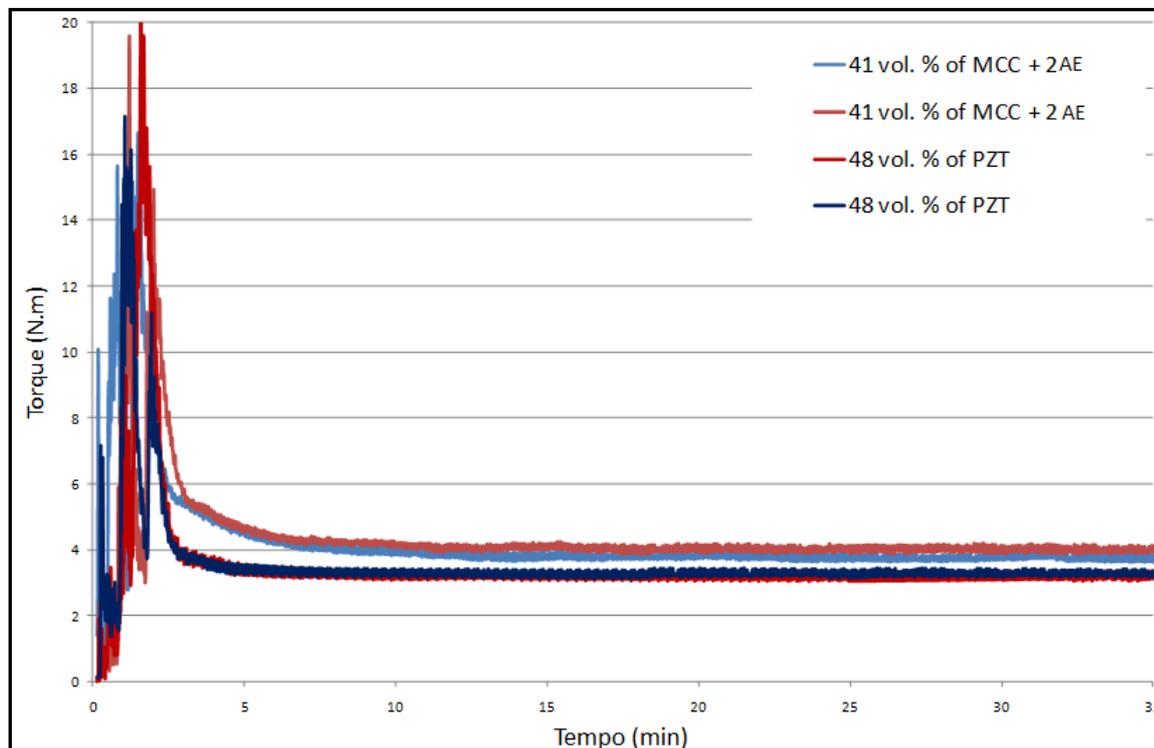


Figura 5.37 Comparação entre os torques das misturas com nova composição de MCC e PZT.

Levando em conta que em suspensões concentradas o teor de sólido influencia a intensidade do efeito de deslizamento na parede, os resultados dos compostos foram analisados novamente. A Figura 5.34 mostra a espessura da camada de deslizamento e um comportamento diferente foi exibido pelo PZT com 58 vol. % de sólidos. Além disso, na Figura 5.33 e Figura 5.35, as curvas traçadas para a mistura de PZT ficaram mais inclinadas, não seguindo a tendência das curvas para as outras suspensões concentradas analisadas. A causa pode ser o alto teor de sólidos que poderia ter ultrapassado o valor crítico (GORISLAVETS e DUNETTS, 1975). Assim, para verificar a influência do teor de sólido, uma suspensão concentrada com menor teor de sólidos (48 vol. % de PZT) foi misturada usando o mesmo processo descrito anteriormente. O torque médio obtido para essa composição foi 3,5 N.m, o qual foi inferior ao padrão considerado para ajustar o teor de sólidos das matérias-primas anteriores (entre 4-4,5 Nm). Além disso, quando comparados os valores dos torques gerados pela mistura de 48 vol. % de PZT com a de 41 vol. % de MCC, tem-se que o PZT apresentou os menores valores, não possuindo o mesmo torque (ver Figura 5.37).

5.4.5.1 Velocidades de deslizamento na parede

O teste de deslizamento de parede foi realizado para a suspensão concentrada de 48 vol. % de PZT como já descrito. O método de Mooney e a correção de Jastrzebski foram aplicados.

Figura 5.38 mostra a velocidade de deslizamento resultante, onde pode ser visto que a inclinação da curva de PZT com menor teor de sólidos ficou em melhor acordo com o MCC do que quando a suspensão concentrada de 58 vol. % de PZT foi usada.

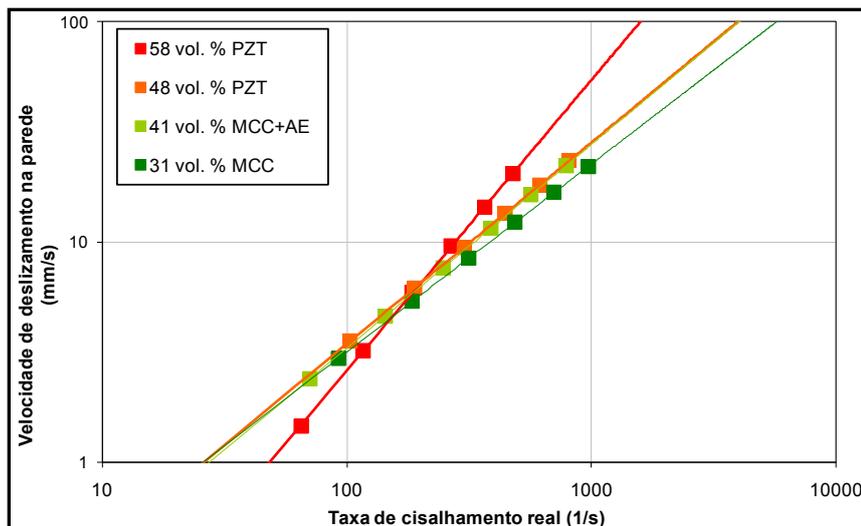


Figura 5.38 Velocidade de deslizamento na parede para os materiais estudados em função da taxa de cisalhamento real.

Outro resultado foi que as composições com 48 vol. % de PZT e 41 vol. % do MCC apresentaram quase a mesma inclinação, o que indica que elas têm quase a mesma velocidade de deslizamento na parede.

5.4.5.2 Viscosidade corrigida

A correção na viscosidade devido ao deslizamento foi realizada para a mistura de 48 vol. % de PZT e as curvas são mostradas na Figura 5.39. Pode ser visto que a mesma inclinação da curva para 58 vol. % de PZT foi mantida com um pequeno deslocamento no eixo y, considerando que devido ao menor teor de sólido, uma menor viscosidade se esperava.

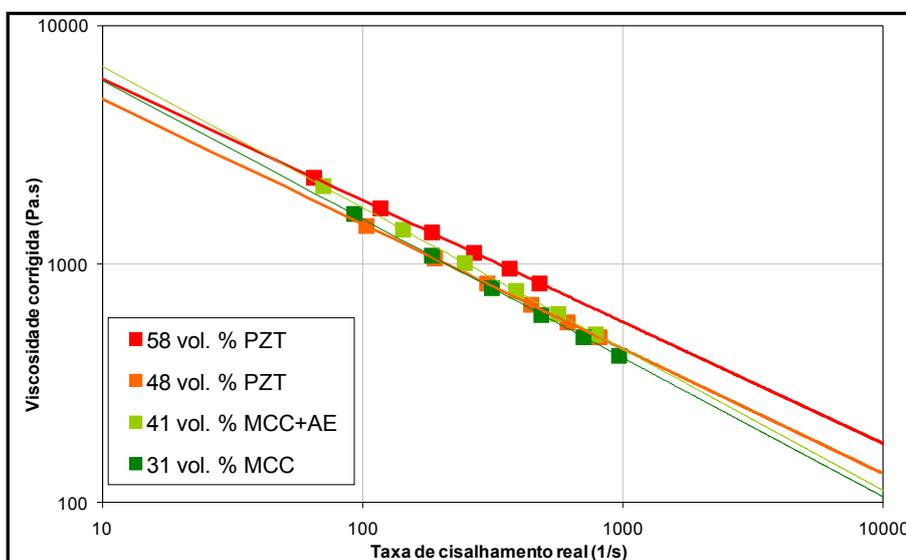


Figura 5.39 Viscosidade corrigida para os materiais estudados.

5.4.5.3 Pontos de intersecção

A partir das fórmulas das linhas de tendência dos gráficos da "velocidade de deslizamento na parede contra taxa de cisalhamento real" (Figura 5.38) e "viscosidade corrigida em função da taxa de cisalhamento real (Figura 5.39), os valores exatos para as taxas de cisalhamento nos quais os materiais em questão teriam a mesma velocidade ou viscosidade foram calculados. Os resultados são apresentados na Tabela 5.5. Como se considera aqui as taxas de cisalhamento reais obtidas pelo método de Mooney, tem-se que calcular a taxa de cisalhamento aparente correspondente para cada uma, pois será este valor que será usado para configurar o experimento no reômetro capilar. Cada caso foi analisado individualmente como segue descrito.

Tabela 5.5 Taxas de cisalhamento reais obtidas dos gráficos de velocidade de deslizamento e viscosidade corrigida pelo método de Mooney considerando a nova mistura de 48 vol.% PZT e cálculo das taxas de cisalhamento aparente equivalentes.

Suspensões concentradas usadas no pré-formato		As curvas se cruzam nesta taxa de cisalhamento real (s^{-1}) para:		Taxa de cisalhamento aparente (s^{-1}) equivalente:	
Composição 01	Composição 02	Velocidade de deslizamento (Figura 5.38)	Viscosidade corrigida (Figura 5.39)	Velocidade de deslizamento	Viscosidade corrigida
48 vol. % de PZT	31 vol. % de MCC	26	213	28	202
48 vol. % de PZT	41 vol. % de MCC	13140	1031	12223	965
58 vol. % de PZT	31 vol. % de MCC	154	9	149	-1
58 vol. % de PZT	41 vol. % de MCC	182	44	180	39

5.4.5.4 Novos testes reológicos realizados

Assim como anteriormente os testes reológicos com a finalidade de avaliar a capacidade do pré-formato de manter a sua secção transversal de semicírculo após a redução do diâmetro através da passagem por um capilar, cilindros foram prensados para as novas composições, cortados ao meio e coextrudados utilizando os mesmos parâmetros descritos, porém variando a taxa de cisalhamento aplicada de caso para caso segundo as composições mostradas na Tabela 5.6.

Coextrusões 09 e 10 (CE09 e CE10). Considerando os pontos de intersecção mostrados na Tabela 5.5, as curvas para as misturas de 48 vol. % de PZT e 31 vol. % de MCC coincidiram em duas taxas de cisalhamento obtidas a partir de gráficos diferentes, uma correspondente a intersecção

no gráfico da velocidade de deslizamento na parede (CE09: $\dot{\gamma} = 28 \text{ s}^{-1}$) e o outra do gráfico da viscosidade corrigida (CE10: $\dot{\gamma} = 202 \text{ s}^{-1}$).

A coextrusão 09 foi realizada na taxa de cisalhamento na qual apenas as velocidades de deslizamento na parede foram combinadas, sendo que quando se observa esse valor no gráfico da viscosidade corrigida, constata-se que a viscosidade do PZT seria inferior a do MCC, fazendo com que este inicie o fluxo quando pressionado pelo pistão. Ao mesmo tempo, quando o pré-formato PZT/MCC foi coextrudado a 202 s^{-1} , as viscosidades deveriam ser as mesmas, mas a velocidade de deslizamento na parede para o PZT seria maior do que para a mistura de MCC. Tendo em conta estes pressupostos, em ambos os casos, a suspensão concentrada de PZT deveria durante o processamento começar a fluir antes que o MCC. Uma visão geral destas condições para as demais combinações é mostrada na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 Parâmetros usados nas coextrusões com as taxas de cisalhamento calculadas.

Vol. % de PZT	Vol. % de MCC	Taxa de cisalhamento (1/s)	Co-extrusão	Comparação entre as viscosidades	Comparação entre as velocidades de deslizamento	Comportamento previsto
48	31	28	CE09	$\eta_{\text{PZT}} < \eta_{\text{MCC}}$	$V_{\text{slip, PZT}} = V_{\text{slip, MCC}}$	O PZT deveria iniciar a fluir antes do MCC em ambos os casos
		202	CE10	$\eta_{\text{PZT}} = \eta_{\text{MCC}}$	$V_{\text{slip, PZT}} > V_{\text{slip, MCC}}$	
48	41	12,223	** Taxa de cisalhamento muito alta. Não foi testado			
		965	CE11	$\eta_{\text{PZT}} = \eta_{\text{MCC}}$	$V_{\text{slip, PZT}} = V_{\text{slip, MCC}}$	A co-extrusão deveria dar certo.
58	31	149	CE12	$\eta_{\text{PZT}} > \eta_{\text{MCC}}$	$V_{\text{slip, PZT}} = V_{\text{slip, MCC}}$	O MCC deveria iniciar o fluxo antes do PZT.
		-1	*** Valor de taxa de cisalhamento impossível fisicamente.			
58	41	180	CE13	$\eta_{\text{PZT}} > \eta_{\text{MCC}}$	$V_{\text{slip, PZT}} = V_{\text{slip, MCC}}$	O MCC deveria iniciar a fluir antes do PZT em ambos os casos
		39	CE14	$\eta_{\text{PZT}} = \eta_{\text{MCC}}$	$V_{\text{slip, PZT}} < V_{\text{slip, MCC}}$	

No entanto, quando as coextrusões foram realizadas usando 28 e 202 s^{-1} como taxa de cisalhamento, os resultados não seguiram o previsto. Para ambos os casos, a mistura de MCC começou a fluir antes que o PZT (Figura 5.40a), portanto, novas investigações sobre tal comportamento devem ser realizadas, buscando avaliar a influência das propriedades viscoelásticas e extensionais do MCC na origem da falha.

Coextrusões 13 e 14 (CE13 e CE14). Segundo os mesmos critérios descritos no item anterior, o pré-formato de 58 vol. % de PZT e 41 vol. % de MCC foram coextrudados nas taxas de cisalhamento de 180 s^{-1} (CE13) e 39 s^{-1} (CE14). Para a primeira coextrusão, quando as velocidades de deslizamento das paredes foram combinadas, a mistura de MCC apresentou uma menor viscosidade. Para a segunda coextrusão, quando as viscosidades foram combinadas, o MCC teria uma maior velocidade de deslizamento na parede. Portanto, a suspensão concentrada de MCC em ambos os casos, deveria começar a fluir. Uma visão geral destas condições é mostrada na Tabela 5.6.

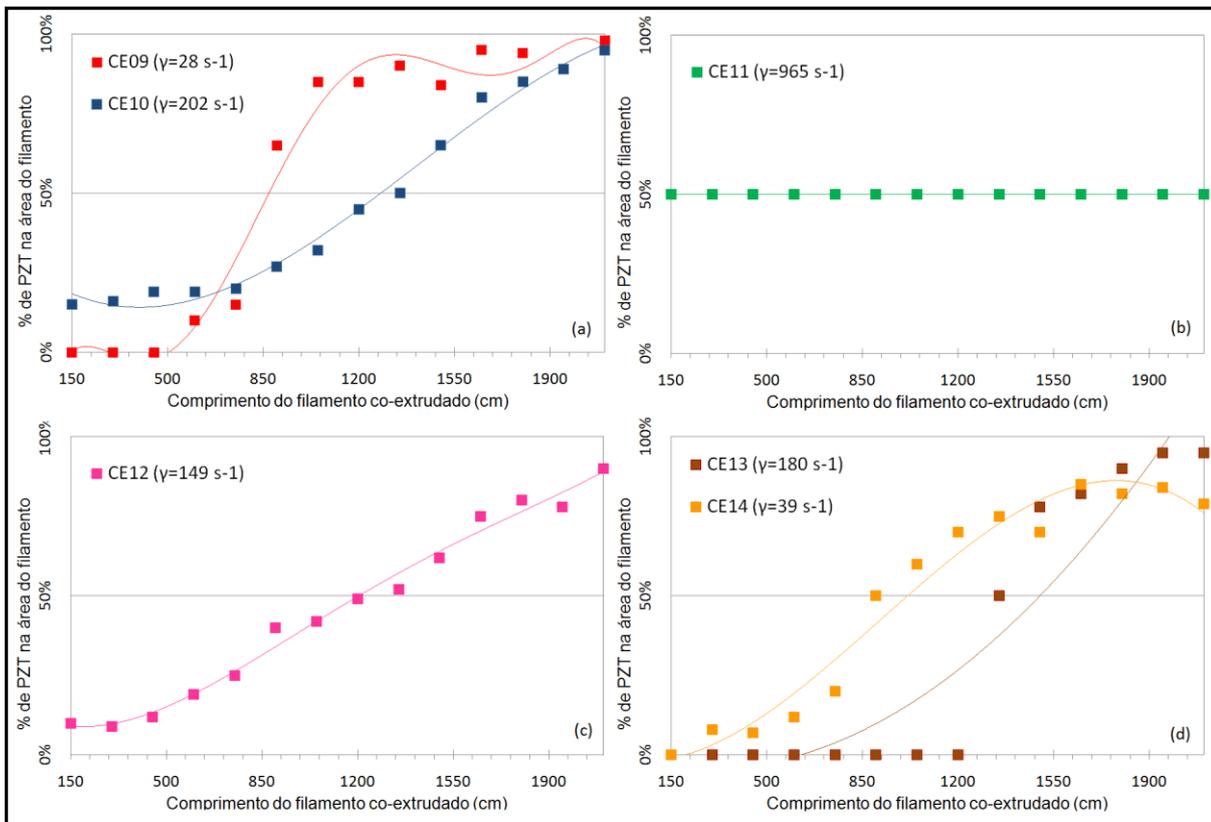


Figura 5.40 Coextrusões realizadas nas taxas de cisalhamento encontradas a partir do cálculo do efeito de deslizamento na parede.

Quando as áreas das secções transversais foram medidas pelo software de análise de imagem, o comportamento esperado para o pré-formato MCC/PZT em tais condições foi seguido (Figura 5.40d). Um melhor resultado pode ser visto quando as viscosidades foram semelhantes (CE13), ao invés de quando apenas a velocidade de deslizamento na parede foi combinada (CE14), uma vez que para o primeiro, o PZT começou a fluir em um tempo menor.

Coextrusão 12 (CE12). Para o pré-formato de 58 vol. % de PZT e 31 vol. % de MCC, apenas a coextrusão com as velocidades de deslizamento semelhantes pôde ser realizada. O ponto de intersecção no qual as viscosidades eram a mesma estava situado na escala negativa do eixo X, o que é fisicamente impossível para um valor de taxa de cisalhamento.

Assim, quando a coextrusão foi feita usando 149 s^{-1} como taxa de cisalhamento (CE12), o resultado obtido não foi consistente. Porém, o MCC deveria começar a fluir antes do PZT, e esta tendência foi seguida (Figura 5.40c). A forma da curva foi semelhante ao da coextrusão 14 (Figura 5.40d).

Coextrusão 11 (CE11). Uma coextrusão bem-sucedida (de acordo com a capacidade do pré-formato de manter a geometria da secção transversal) era esperada quando tanto as velocidades de deslizamento na parede quanto as viscosidades corrigidas fossem semelhantes para ambas as misturas ao mesmo tempo. Assim, os pontos de intersecção para as misturas de 48 vol. % de PZT e 41 vol. % de MCC foram obtidos a partir dos gráficos (Tabela 5.6).

A coextrusão, quando apenas as velocidades de deslizamento na parede foram combinadas (com taxa de cisalhamento de 12,223 por segundo) não foi realizada, uma vez que a taxa de cisalhamento alta e as curvas quase paralelas obtidas na Figura 5.38, poderiam ser interpretadas como comportamentos semelhantes quanto ao efeito de deslizamento.

Considerando que as curvas eram paralelas e uma sobre a outra para a velocidade de deslizamento e calculando o valor no qual as curvas da viscosidade corrigida se cruzaram, obteve-se a taxa de cisalhamento de 965 por segundo. A possibilidade de um fluxo turbulento foi considerada devido a altas taxas de cisalhamento utilizadas no processo.

Devido à alta taxa de cisalhamento, os filamentos não foram recolhidos da maneira usual (a cada 180mm) e não foram colocados em caixas individuais. Por outro lado, o pré-formato formado de 48 vol. % de PZT e 41 vol. % de MCC pode manter a sua geometria durante todo o processo. O gráfico da Figura 5.40b sugere o comportamento verificado (áreas da secção transversal não foram medidas usando um *software* de análise de imagem). Os filamentos obtidos da coextrusão são mostrados na Figura 5.41.

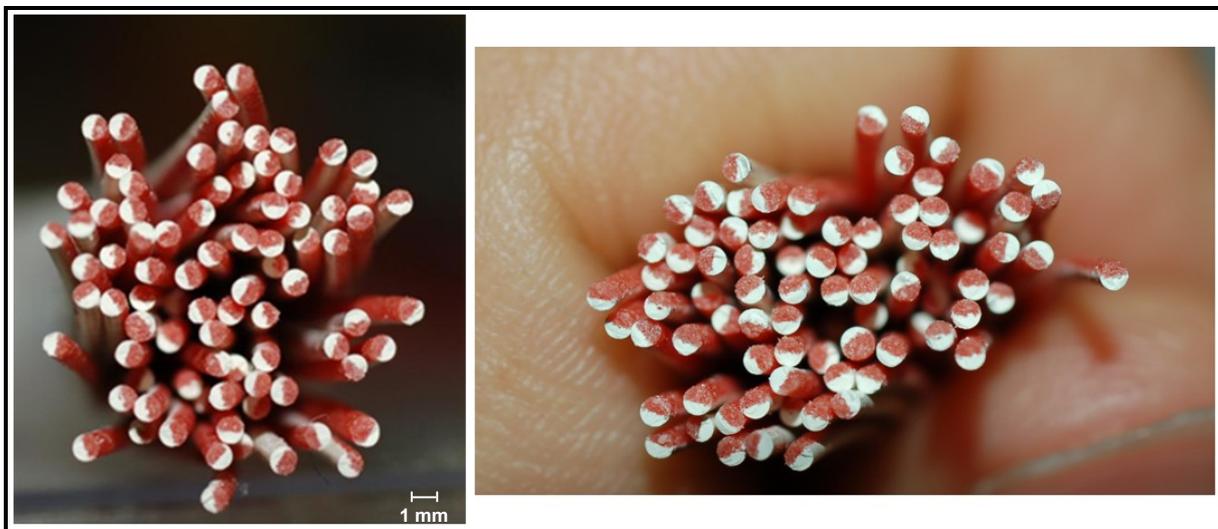


Figura 5.41 Filamentos obtidos da coextrusão 11.

6 CONCLUSÕES

O estudo reológico das suspensões concentradas de PZT, MCC e NF com PEBD, visando a possibilidade de aplicação das mesmas no processo de microfabricação por coextrusão, permite inferir as seguintes conclusões:

(i) Quanto ao uso do ácido esteárico como surfactante na suspensão concentrada de PZT:

O uso do ácido esteárico como surfactante foi eficiente para o sistema de PZT + PEBD, considerando que o torque e o tamanho médio de partícula foram diminuídos, o que prova que os aglomerados presentes foram dispersos.

(ii) Quanto à mudança do material provisório:

A troca do material provisório foi possível. A queda na deformação verificada na caracterização piezoelétrica das fibras coextrudadas quando NF foi utilizado como material provisório poderia ser resolvida com a substituição por MCC. Uma vez que as fibras de PZT coextrudadas com tal material mostraram uma deformação comparável às fibras extrudadas sem nenhum material provisório. O MCC foi escolhido, mas o comportamento reológico teve que ser investigado, uma vez que a interface entre a MCC e PZT ainda não é tão bem definida. A adição do ácido esteárico no MCC + PEBD poderia melhorar a interface e a superfície dos materiais conformados. Porém, o torque obtido no reômetro para o MCC com 41 vol. % de MCC + AE foi o mesmo verificado para 25 vol. % de NF e foi escolhido para as demais análises.

(iii) Quanto ao uso do pré-formato de semicírculo na coextrusão:

O pré-formato de semicírculo foi possível de ser coextrudado com uma secção transversal constante quando em ambos os lados foram colocados o mesmo material prensado sob as mesmas condições, no nosso caso a suspensão concentrada usada foi de 41 vol. % de MCC com e sem pigmento. Para as coextrusões em semicírculo para os pré-formatos de MCC/PEBD e NF/PEBD foi verificado que para o primeiro, o MCC inicia o fluxo no capilar sendo a maioria da área transversal medida. Já para o NF, o PZT foi quem iniciou o fluxo primeiro. Isso pode ser explicado pelas velocidades de deslizamento na parede obtidas pelo método de Mooney.

(iv) Quanto às informações obtidas do reômetro de torque:

Para os valores de pressões obtidos nas entradas dos moldes com capilares de proporções $L/D = 32$, tem-se que quanto maior o diâmetro do molde, maiores serão as pressões medidas para o material. Isso se deve a maior velocidade do pistão para os maiores diâmetros, além do fato do capilar ser mais longo e resistir mais à passagem do fluxo. Para os valores de pressões obtidos do molde-zero (sem o capilar), tem-se que quanto menor o molde maior será a pressão medida, pois pequenos diâmetros oferecem maiores resistências à passagem do fluxo. Apenas a

correção de Rabinowitch foi necessária. A correção de Bagley não foi considerada, devido ao efeito de entrada no capilar que deve ser considerado na hora de combinar o fluxo de duas misturas no interior de um capilar.

(v) Quanto à análise de deslizamento na parede (método de Mooney):

O método de Mooney foi eficiente para a obtenção das velocidades de deslizamento na parede e para a espessura da camada para todas as substâncias analisadas, considerando que todas geraram retas ao traçar o gráfico da taxa de cisalhamento corrigida pelo recíproco do diâmetro. Porém, os valores foram mais fisicamente reais quando a correção de Jastrzebski foi aplicada.

(vi) Quanto à velocidade de deslizamento na parede:

Entre as taxas de cisalhamento usadas nos processos (20-100 s⁻¹) tem-se que a suspensão concentrada de MCC apresentou a maior velocidade de deslizamento na parede, o PZT mostrou velocidades intermediárias e a suspensão concentrada de NF mostrou a menor velocidade para o intervalo.

(vii) Quanto à espessura da camada de deslizamento:

As espessuras da camada de deslizamento foram da ordem de micrometros para todas as misturas seguindo a mesma tendência de grandeza do que os tamanhos de grão das partículas em suspensão concentrada. Apenas a mistura de 58 vol. % de PZT apresentou uma tendência de crescimento da camada com o aumento da tensão de cisalhamento.

(viii) Quanto às viscosidades corrigidas pelo efeito de deslizamento na parede:

As viscosidades corrigidas pelo método de Mooney são maiores do que as medidas para qualquer um dos diâmetros de capilar usados além de ser geometricamente independente. Isso acontece porque a camada de polímero puro que se forma durante a extrusão, funciona como um lubrificante que acelera a saída do material pelo molde, diminuindo a viscosidade medida para a suspensão concentrada.

(ix) Quanto ao desvio no método de Mooney devido ao alto teor de sólido:

Após analisar quanto ao efeito de deslizamento na parede, tem-se que a mistura de 58 vol. % de PZT não seguiu a mesma tendência das demais. Isso pode ser devido ao seu alto teor de sólidos e a possibilidade de não mais se comportar como uma mistura termoplástica. Uma nova composição com 48 vol. % de PZT foi feita e os resultados obtidos foram positivos.

(x) Quanto à análise reológica para a coextrusão no formato de semicírculo:

A coextrusão de dois materiais compondo um pré-formato de secção transversal complexa pode ser bem-sucedida quando as mesmas velocidades de deslizamento na parede e as mesmas viscosidades corrigidas puderem ser encontradas para apenas uma taxa de cisalhamento.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar o comportamento viscoelástico das misturas utilizadas.
- Usar pré-formatos de diferentes geometrias.
- Uso de outras misturas para verificar a reprodutibilidade do método.
- Aplicação em outro modelo de reômetro capilar.
- Fabricação final dos compósitos 1-3 piezoelétricos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARDIZZONE, S. *et al.* *Microcrystalline cellulose powders: structure, surface features and water sorption capability*. Cellulose, Vol. 6, n.01, 1999, p.57-69.

AWATI, K. M. *et al.* *Wall slip and shear stresses of polymer melts at high shear rates without pressure and viscous heating effects*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Vol.89, n.1-2, 2000, p.117-131.

BAGLEY, E. B. *End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene*. Journal of Applied Physics, Vol.28, 1957, p.624-628.

BELLOLI, A. *et al.* *Novel characterization procedure for single piezoelectric fibres*. Journal of intelligent material systems and structures, Vol.20, 2009, p.355-359.

BLYLER, L. L.; Daane, J. H. *An analysis of Brabender torque-rheometer data*. Polymer engineering and science, 1967, p.178-181.

BOHAC, W. M. *Study of different binder systems for the production of PZT fibres using thermoplastic co-extrusion process*. Trabalho de conclusão de curso. EMPA. Suíça, 2008.

BOUSMINA, M.; Ait-Kadi, A; Faisant, J. B. *Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data*. Journal of rheology, Vol.43, n.02, 1999, p.415-433.

BREI, D.; Cannon, B. Jr. *Piezoelectric hollow active composites*. Composites science and technology, Vol. 64, no2, 2004, p. 245-261.

BUENO, V. L. *Obtenção de compósito cerâmica-polímero pelo processo de coextrusão para aplicações piezoelétricas*. Trabalho de conclusão de curso. UFRGS. Porto Alegre, 2009.

CANNON, B. J.; Brei, D. *Feasibility Study of Microfabrication by Coextrusion (MFCX) Hollow Fibers for Active Composites*. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, Vol.11, n.9, 2000, p.659-670

CARL, K.; Hardtl, K. H. *Composition dependences in solid solutions on the basis of lead-zirconate titanate and sodium niobate*. Physica Status Solid A, Vol.8, 1971, p.87-91.

CHEN, L. *et al.* *Rheological behavior and wall slip of concentrated coal water slurry in pipe flows*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Vol.48, n.07, 2009, p.1241-1248.

DADOS TÉCNICOS CARBON BLACK. 2001. Disponível em: <<http://www.carbonblack.jp/en/cb/index.html>>. Acessado em: 16/06/2010.

DADOS TÉCNICOS CERAMTEC. *High performance ceramics in piezo applications*. 2005. Disponível em: <http://www.ceramtec.com/pdf/piezo_applications_high_performance_ceramics.pdf>. Acessado em: 16/06/2010.

DADOS TÉCNICOS ENEREX. *Microcrystalline cellulose: features and applications*. 2002. Disponível em: <http://www.enerex.ca/articles/microcrystalline_cellulose_old.html>. Acessado em: 16/06/2010.

DENT, A.C; *et al.* *Characterization and properties of fine scale PZT fibers*. Journal of the European Ceramic Society, Vol.25, 2005, p.2387–2391.

FERNANDEZ, J. F. *et al.* *Hollow piezoelectric compounds*. Sensors and actuators A, Vol. 51, 1996, p.183-192.

GOODRICH, J. E.; Porter, R. S. *A rheological interpretation of torque-rheometer data*. Polymer engineering and science, 1967, p.45-51.

GORISLAVETS, V. M.; Dunets, A. A. *Rheological properties of concentrated suspensions in the presence of the wall effect*. Journal of Engineering Physics and Thermophysics, Vol.29, n.02, 1975, p.1008-1014.

GORISLAVETS, V. M.; Dunets, A. A. *Rheological properties of concentrated suspensions in the presence of the wall effect*. Journal of Engineering Physics and Thermophysics. Vol.29, n.2, 1975, p.1062-0125.

HEIBER, J. *et al.* *Thermoplastic extrusion to highly-loaded thin green fibres containing Pb(Zr,Ti)O₃*. Advanced Engineering Materials, Vol.7, n.5, 2005, p.404-408.

HEYWANG, W. *Ferroelektrizitat in Perowskitischen Systemen Und Ihre Technischen Anwendungen*. Zeitschrift Fur Angewandte Physik, Vol.19, 1965, p.473.

HOY, C. V. *et al.* *Microfabrication of Ceramics by Co-extrusion*. Journal of American Ceramic Society, Vol.81, n.1, 1998, p.152–158.

ISMAEL, M. R. *et al.* *Effects of rheology on the interface of Pb(Zr,Ti)O₃ monofilament composites obtained by co-extrusion*. Journal of the European Ceramic Society, Vol.29, 2009, p.3015–3021.

ISMAEL, M. R.; Clemens, F. *Processing, microstructure and electrical properties of Pb(Zr,Ti)O₃ fibres obtained by thermoplastic co-extrusion*. China: 18th IEEE International symposium on the applications of piezoceramics, 2009.

ISUPOV, V. A. *The range of coexistence of phases in lead zirconate–titanate solid solutions*. Sovietic Physics Solid State, Vol.10, 1968, p.989.

JAFFE, B.; Roth, R.S.; Marzullo, S. *Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics*. Journal of Applied Physics, Vol.25, 1954, p.809–810.

JASTRZEBSKI, D. Z. *Entrance effects and wall effects in an extrusion rheometer during the flow of concentrated suspensions*. Experimental Technique, Vol.06, n.03, 1967, p. 445-454.

JIANG, T. Q.; Young, A. C. e Metzner, A. B. *The rheological characterization of HPG gels: measurement of slip velocities in capillary tubes*. Rheologica Acta, Vol. 25, 1986, p.397-404.

KALYON, D. M. *Apparent slip and viscoplasticity of concentrated suspensions*. Journal of rheology. Vol.49, n.3, 2005, p.621-640.

KAYA, C.; Butler, E. G.; Lewis, M. H. *Co-extrusion of Al₂O₃/ZrO₂ bi-phase high temperature ceramics with fine scale aligned microstructures*. Journal of the European Ceramic Society, Vol.23, 2003, p.935–942.

KHAN, A. U.; Briscoe, B. J.; Luckham, P. F. *Evaluation of slip in capillary extrusion of ceramic pastes*. Journal of the European Ceramic Society, Vol.21, n.04, 2001, p.483-491.

KWON, T. H., Park, J. B. *Finite element analysis modeling of powder injection molding filling process including yield stress and slip phenomena*. Polymer Engineering and Science, Vol.35, N.09, 1995 p.741-753.

KWON, T. H.; Ahn, S. Y. *Slip characterization of powder/binder mixtures and its significance in the filling process analysis of powder injection moulding*. Powder Technology, Vol.85, 1995, p.45-55.

LANTERI, B. *et al.* *Rheological behavior of a polymer-ceramic blend used for injection moulding*. Journal of materials science, Vol. 31, 1996, p.1751-1760.

LANTERI, B. *et al.* *Rheological behaviour of a polymer-ceramic blend used for injection moulding*. Journal of Materials Science, Vol.31, n.07, 1996, p.1751-1760.

MANUAL CERAMTEC. *High performance ceramics in piezo applications*. Disponível em: <www.ceramtec.com>. Acessado em: 13/06/2010.

MCNULTY T. F. *et al.* *Dispersion of lead zirconate titanate for fused deposition of ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 82, n.7, 1999, p.1757-1760.

MEZGER, T. G. *The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers*. Alemanha: Vincentz Verlag, 2002.

- MINAGAWA, N.; White, J. L. *Co-extrusion of unfilled and TiO₂-filled polyethylene: Influence of viscosity and die cross-section on interface shape*. Polymer Engineering and Science, Vol.15, n.12, 1975, p.825-830.
- MISHRA, S.K.; Pandey, D.; Singh, A. P. *Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics*. Applied Physics Letters, Vol.69, n.12, 1996, p.1707-1709.
- MOONEY, M. *Explicit formulas for slip and fluidity*. Journal of rheology, 1931, p. 210-222.
- MORGAN. *Piezoelectric Ceramics: Properties & Applications, Chapter 2: Physical Basis*, Disponível em: <<http://www.morganelectroceramics.com/pdfs/chapter2.pdf>>. Acessado em: 13/06/2010.
- MOULSON, A. J.; Herbert, J. M. *Electroceramics: materials, properties, applications*. 2.ed. Inglaterra: John Wiley & Sons, 2003.
- OKAZAKI, K. *Developments in fabrication of piezoelectric ceramics*. Ferroelectrics, Vol.41, 1982, p.77-96.
- PANDHARE, E. D. *et al. Lac pigments*. Tetrahedron, Vol. 22, n.8, 1966, p.229-239.
- PANDOLFELLI, V. C. *et al. Dispersão e empacotamento de partículas*. São Paulo: Fazenda Arte, 2000.
- POWELL, J.; Blackburn, S. *The unification of paste rheologies for the co-extrusion of solid oxide fuel cells*. Journal of the European Ceramic Society, Vol.29, 2009, p.893-897.
- REED, J. *Principles of Ceramic Processing*, Nova York: John Wiley and Sons, 1988.
- REINER, M. *Deformation, strain and flow*. Londres: Lewis, 1960.
- SCHARTZ, M. *Encyclopedia of Smart Materials*. New York: John Wiley & Sons, 2002.
- SCHRAMM, G. *A practical approach to rheology and rheometry*. 2.ed., Alemanha: Thermo Electron (Karlsruhe) GmbH, 2004.
- SCHRAMM, G. *A rheological interpretation of torque rheometer mixer test data*. Thermo Haake. 2000.
- SHENOY, A. V. *Rheology of filled polymer system*. Holanda: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- SHIRANE, G.; Suzuki, K.; Takeda, A. J. *Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO₃ and PbTiO₃, X-Ray Study*. Journal of the Physical Society of Japan, Vol.7, n.1, 1952, p.12-18.
- SHIRANE, G.; Takeda, A. *Crystal Structure of Pb(Zr-Ti)O₃*. Journal of the Physical Society of Japan, Vol.7, n.3, 1952, p.333.
- STEIN, H. N. *Rheological behaviour of suspensions*. Em: CHEREMISINOFF, N. P. (Ed.) *Encyclopedia of fluid mechanics: slurry flow technology*. Houston: Gulf Publishing, 1986, vol. 5, p.3-47.
- TOPOLOV, V. Y.; Bowen, C. R. *Electromechanical properties in composites based on ferroelectrics*. Londres: Springer, 2009.
- TSENG, W. J.; Liua, D. M.; Hsub, C. K. *Influence of stearic acid on suspension structure and green microstructure of injection-molded zirconia ceramics*. Ceramics International, Vol.25, 1999, p.191-195.
- VLACHOUPOULOS, J.; Strutt, D. *The Role of Rheology in Polymer Extrusion*. 2006. Disponível em: <http://www.polydynamics.com/Role_of_Rheology_in_Extrusion.PDF>. Acessado em: 15/06/2010.
- WANG, S. Q. *Molecular Transitions and Dynamics at Polymer/Wall Interfaces: Origins of Flow Instabilities and Wall Slip*. Em: GRANICK, S (Ed.) *Polymers in Confined Environments*. Advances in Polymer Science, Vol.138, 1999, p.227-275.
- WANG, Z. L. Smart Perovskites. Em: Schartz, M. *Encyclopedia of Smart Materials*. New York: John Wiley & Sons, 2002.
- WEBSTER, A. H.; MacDonald, R. C.; Bowman, W. S. *System PbO-ZrO₂-TiO₂ at 1100°C*. Journal of the Canadian Ceramic Society, Vol.34, 1965, p. 97-102.
- WILLIAMS, B.; Inman, D. J. *An overview of composite actuators with piezoceramic fibres*. Conference on structural dynamics, n.20, Los Angeles, Vol. 4753, 2002.

YARAS, P.; Kalyon, D. M. e Yilmazer, U. *Flow instabilities in capillary flow of concentrated suspensions*. Rheologica Acta, Vol.33, 1994, n.01, p.48-59.

YOON, C. B. et al. *Multilayer bender-type PZT-PZN actuator by co-extrusion process*. Journal of the European Ceramic Society, Vol.26, 2006, p.2345–2348.

YOON, C. B. et al. *Transverse 1-3 piezoelectric ceramic/polymer composite with multi-layered PZT ceramic blocks*. Sensors and Actuators A, Vol.134, 2007, p.480–485.