

Avaliação de sistemas gelificantes para a produção de cerâmicas porosas através da técnica “gelcasting” de espumas

(Evaluation of gelling systems for the production of porous ceramics by gelcasting of foams)

F. S. Ortega, P. A. S. Inostroza, V. C. Pandolfelli
Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa
Universidade Federal de S. Carlos – UFSCar
Rod. Washington Luiz, km 235, S. Carlos, SP, 13565-905

Resumo

A associação da técnica “gelcasting” com o processo de aeração de suspensões cerâmicas permitiu o desenvolvimento de uma nova classe de espumas cerâmicas com propriedades sem precedentes entre as cerâmicas porosas. Um dos pontos mais importantes deste processo é a reação de gelificação, a qual enrijece a suspensão após a produção de espuma. Recentemente, alguns sistemas de monômeros tais como acrilato de amônio, hidroximetil-acrilamida, ácido metacrílico, metacrilamida e metileno-bisacrilamida foram descritos na literatura como agentes capazes de gelificar suspensões cerâmicas. Neste trabalho, estes sistemas foram estudados considerando critérios exigidos no processamento de espumas cerâmicas, como tempo de reação, interferência sobre o mecanismo de dispersão e comportamento reológico da suspensão, influência sobre o volume de espuma produzido, e resistência mecânica a verde dos corpos obtidos. Estudou-se também um sistema alternativo, baseado na formação de ligações cruzadas entre moléculas de álcool polivinílico (PVAL), o qual, ao contrário dos demais sistemas, não é inibido pela presença de oxigênio. Os resultados permitem uma maior clareza na seleção de sistemas gelificantes visando a produção de espumas cerâmicas através de gelcasting.

Palavras-chave: cerâmica porosa, espuma, gelcasting, PVAL.

Abstract

The association of gelcasting process with aeration of ceramic suspensions allowed the development of a new category of ceramic foams, which shows unprecedented properties. One of the key points of this process is the gelling reaction, which sets the suspension after the generation of foam. Recently, some monomeric systems were described as good gelling agents for ceramic suspensions, such as ammonium acrylate, hydroxymethyl-acrylamide, methacrylic acid, methacrylamide and methylene-bisacrylamide. These systems were studied in this work considering the criteria required to produce ceramic foams, as the reaction kinetics, the effects on dispersion mechanisms and on rheological behavior of suspensions, the influence on the foam volume produced, and the green strength of gelled material. An alternative system, based in the crosslinking of polyvinyl-alcohol macromolecules was also studied. This reaction is not inhibited by oxygen, as occurs with monomer-based systems. It is expected that the results will help in the selection of gelling systems for the production of porous ceramics through the novel gelcasting of foams route.

Keywords: porous ceramics, foam, gelcasting, PVAL.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, técnicas inovadoras de processamento cerâmico vêm sendo intensamente estudadas, visando a obtenção de peças com geometria complexa, microestrutura refinada e a eliminação de etapas de acabamento, resultando em diminuição de custos e propriedades mecânicas superiores [1-3]. Dentre estas, destaca-se o gelcasting [4], que consiste basicamente na preparação de uma suspensão de pó cerâmico em solução aquosa de monômeros, a qual, após a conformação em um molde com a geometria final da peça, é submetida a um processo de polimerização que resulta na formação de um gel a partir da fase líquida. Esta

reação culmina com a solidificação da suspensão, a qual pode ser imediatamente retirada do molde e submetida às etapas de secagem e sinterização.

Características específicas deste processo, como a baixa viscosidade das suspensões e a cinética de reação, permitem que, associado à adição de um surfactante e a um processo de aeração, seja possível produzir materiais cerâmicos porosos com características únicas, como poros esféricos com paredes altamente densificadas e níveis de porosidade que podem ultrapassar 90% [5]. Estas características proporcionam propriedades sem precedentes entre as cerâmicas porosas, como alta resistência mecânica, alta permeabilidade [6], baixa condutividade térmica [7],

além da possibilidade de se produzir materiais em uma ampla faixa de densidade, o que permite controlar as referidas propriedades [8].

O sistema utilizado para promover a gelificação da suspensão constitui um dos pontos mais importantes do processo, especialmente quando este é associado à etapa de aeração. Os precursores do gel não devem afetar a dispersão da suspensão, evitando que a resistência mecânica seja deteriorada. Tampouco devem provocar aumentos significativos na viscosidade da suspensão, já que isto dificulta a formação de espumas de baixa densidade. Após o processo de aeração, a suspensão deve gelificar rapidamente, evitando que mecanismos como a redução da espessura da parede e o colapso das células provoquem danos macroestruturais capazes de deteriorar as propriedades finais do material. Finalmente, após a gelificação, a espuma deve possuir resistência mecânica suficiente para ser desmoldada e manipulada até a etapa de sinterização.

A formação do gel se dá através de uma polimerização via radical livre envolvendo monômeros vinílicos e divinílicos, sendo estes últimos responsáveis pela formação de ramificações nas cadeias poliméricas que culminam em ligações cruzadas entre elas, resultando na solidificação da suspensão [9]. Uma característica importante neste tipo de reação é que, devido a sua alta reatividade, os radicais livres reagem imediatamente com moléculas de oxigênio presentes no sistema, interrompendo a polimerização. Na produção de materiais densos, o oxigênio presente na atmosfera atua apenas na superfície da suspensão, provocando apenas a esfoliação de uma fina camada superficial. Entretanto, no caso de materiais porosos, a presença de oxigênio torna-se um fator limitante, devido à alta área da interface líquido-gás. Assim, o desenvolvimento de um sistema capaz de promover a gelificação sem a necessidade de controle da atmosfera representa um avanço tecnológico significativo na produção de cerâmicas porosas pelo processo gelcasting.

Recentemente foi proposto um sistema alternativo para a conformação cerâmica por gelcasting, baseado no estabelecimento de ligações cruzadas entre moléculas de poli(álcoolvinílico) (PVAL) [10]. Embora tenha sido proposto para a produção de materiais densos, o uso deste sistema na produção de espumas cerâmicas pode ser uma alternativa para eliminar a necessidade de controle atmosférico, já que a formação de ligações cruzadas entre moléculas de PVAL não é inibida pela presença de oxigênio.

Este trabalho tem por objetivo avaliar alguns sistemas de monômeros utilizados na produção de materiais densos através de gelcasting, considerando as restrições existentes na produção de cerâmicas porosas através da aeração de suspensões, como taxa de reação, influência sobre o comportamento reológico e resistência mecânica a verde. Tem também por objetivo avaliar a formação de ligações cruzadas entre moléculas de poli(álcoolvinílico) como alternativa para a gelificação de suspensões aeradas, eliminando a necessidade de controle da atmosfera.

MATERIAIS E MÉTODOS

Tendo como ponto de partida vários sistemas gelificantes avaliados recentemente em literatura [11], os seguintes sistemas de monômeros vinílicos/divinílicos foram selecionados para a realização dos testes: acrilato de amônio (AA) (Allied Colloids)/metileno-bisacrilamida (Merck), ácido metacrílico (AM) (Merck)/metileno-bisacrilamida, hidroximetil-acrilamida (HMAM) (Merck),

sendo que este último não necessita de monômeros divinílicos para formar gel. A polimerização foi iniciada adicionando-se pequenas quantidades de uma solução contendo 34,2% em peso de persulfato de amônia, e catalisada com tetraetil-metileno-diamina, mantendo-se sempre a proporção de 1:3 [12]. Foi também avaliado um sistema à base de álcool polivinílico (Airvol 203, produzido pela Air Products com grau de polimerização entre 150 e 300 e grau de hidrólise $\cong 88\%$), o qual foi gelificado adicionando-se pequenas alíquotas de Tysor-TE (Du Pont), um organotitanato que produz ligações cruzadas entre as moléculas de PVAL, sem que a reação seja inibida por oxigênio.

Foram preparadas soluções aquosas contendo 25% em massa de monômero vinílico e 0,75% de metileno-bisacrilamida, como monômero divinílico. Essas soluções foram polimerizadas com quantidades variadas de iniciador e catalisador. A cinética de reação de cada sistema foi monitorada em função da adição de iniciador e catalisador, através do registro da variação da temperatura ao longo do tempo, já que a reação é exotérmica. No caso do sistema à base de PVAL isso não foi possível, pois a reação não provoca alterações mensuráveis de temperatura. Tendo por objetivo avaliar a adequação dos sistemas gelificantes à produção de espumas cerâmicas, os sistemas com tempo para início da reação muito longo foram eliminados dos testes subsequentes, já que uma reação rápida é imprescindível neste processo.

A influência dos sistemas gelificantes sobre o comportamento reológico de suspensões à base de alumina foi estudada utilizando-se um viscosímetro Brookfield LV-DV III, equipado com um adaptador para amostras pequenas. Para isso, foram preparadas suspensões com 40% em volume de sólidos, dispersos em solução aquosa contendo 25% em peso de monômeros e diferentes concentrações de defloculante (poliacrilato de sódio, Dow Química, $\bar{M}_w \cong 5400$ g/mol). No caso do PVAL, uma suspensão com o mesmo teor de sólidos foi dispersa em uma solução aquosa contendo 7% em peso de PVAL. Embora este valor seja inferior ao da concentração de monômeros, é aproximadamente 3 vezes maior do que a concentração mínima necessária para a formação do gel. Suspensões foram preparadas em soluções contendo 10% em peso de PVAL, mas a viscosidade resultante foi muito alta para ser medida no equipamento utilizado. O comportamento reológico de uma suspensão com 40% em volume de sólidos dispersos em água foi tomado como referência e comparado aos demais sistemas. A avaliação reológica foi efetuada aplicando-se um ciclo no qual a taxa de cisalhamento variou entre 0,2 e 330 s^{-1} . A viscosidade e a tensão de escoamento foram calculadas a partir das curvas obtidas de tensão contra taxa de cisalhamento, utilizando-se o modelo de Casson, dado por:

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta \cdot \dot{\gamma}} \quad (A)$$

onde: τ é a tensão de cisalhamento, τ_0 é a tensão de escoamento, η é a viscosidade e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento. O ajuste entre valores calculados e dados experimentais foi, em geral, muito bom ($r^2 \geq 90\%$).

Uma quantidade fixa de 0,7 mL de um surfactante não-iônico (Fongraminox KC-B, Clariant) foi adicionada a volumes de 50 mL das suspensões com o teor ótimo de defloculante, determinado na etapa anterior, as quais foram agitadas por 3 minutos em bate-deira, na velocidade máxima (600 RPM). O volume de espuma produzido foi cuidadosamente medido em um béquer.

As suspensões com o teor ótimo de defloculante foram utilizadas

para preparar corpos-de-prova cilíndricos densos. Foram utilizadas também suspensões com uma concentração de monômero idêntica à de PVAL, permitindo assim, uma comparação dos valores de resistência mecânica. Optou-se por este procedimento, já que o aumento da concentração de PVAL acarreta um significativo aumento na viscosidade da suspensão. As concentrações de iniciador (ou de agente reticulante, no caso do sistema contendo PVAL) utilizadas, bem como a concentração de gel formado em relação à massa de pó nos corpos-de-prova obtidos são mostradas na Tabela I.

Tabela I – Concentrações de reagentes utilizados para preparar corpos-de-prova para compressão diametral, onde: AA = acrilato de amônio, HMAM = hidroximetil-acrilamida, PVAL = álcool polivinílico.

[Table I – Concentration of reagents used to prepare samples for diametral compression.]

Sistema	Conc. de iniciador em relação ao vol. de suspensão (µL/mL)	Conc. de polímero em relação à massa de pó (%)
AA	0,8 ou 1,0	7
	1,0	2 ou 7
HMAM	1,5 ou 2,0	7
	2,0	2 ou 7
PVAL	8,0 ou 16,0	2

Após a adição de iniciador e de catalisador, as suspensões foram introduzidas em moldes de PVC cilíndricos (3/4”), dentro dos quais ocorreu a polimerização. No caso do PVAL as suspensões foram resfriadas até 10 °C para evitar gelificação local no momento da adição do agente reticulante. Os cilindros obtidos foram secos a 40 °C e 10% de umidade relativa por 72 horas, sendo a seguir seccionados transversalmente em cilindros menores, obedecendo a relação $0,3 \leq h/D \leq 1,5$, onde h é a altura e D é o diâmetro do cilindro. Estes foram submetidos a um ensaio de compressão diametral em uma máquina universal de ensaios (MTS-810), a uma velocidade de carregamento de 0,5 mm/s e demais condições do teste de acordo com a norma ASTM C496-90 [13]. Neste tipo de ensaio mecânico a fratura ocorre por tração a partir do centro da amostra, gerando uma boa caracterização da resistência mecânica do polímero e da adesão entre gel e partículas cerâmicas. A tensão de ruptura foi calculada através da seguinte equação:

$$\sigma = \frac{2F}{\pi hD} \quad (B)$$

onde: σ é a tensão de fratura (Pa), F a carga no momento da ruptura (N), h a altura e D do diâmetro do corpo-de-prova (m).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tempo necessário para que a reação alcance a máxima intensidade (o que ocorre quando a taxa de variação da temperatura em função do tempo atinge um máximo) é mostrado na Fig. 1, para cada solução de

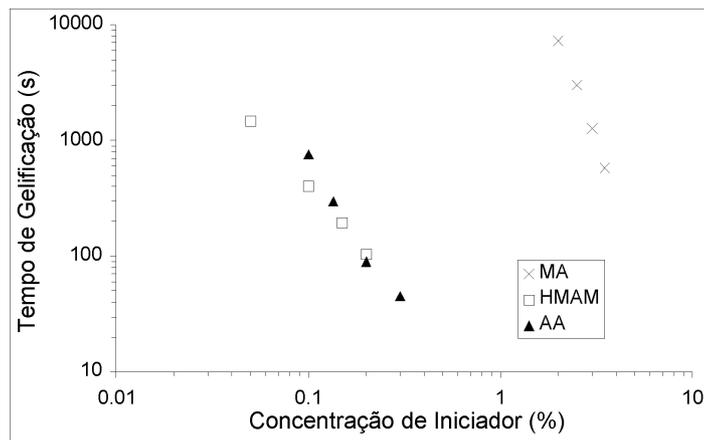


Figura 1: Tempo de gelificação em função da concentração de iniciador, em soluções aquosas contendo 25% em peso de monômero e uma quantidade de catalisador. [Figure 1: Gellation time as a function of initiator concentration in aqueous solutions containing 25 wt% of monomer and previously added catalyst.]

monômero, em função da concentração de iniciador adicionado.

Observa-se que o tempo necessário para a reação do MA é excessivamente longo e requer uma concentração muito elevada de reagentes para que esta seja desencadeada. O mesmo não ocorreu nos sistemas contendo AA e HMAM, nos quais uma concentração muito menor de reagente foi necessária para desencadear a reação. Esta ocorreu dentro de um intervalo de tempo bem menor, o que minimiza a diminuição da espessura das paredes das células da espuma, bem como os danos decorrentes da drenagem da suspensão sob a ação da gravidade. Quanto ao PVAL, embora o tempo necessário para a gelificação não tenha sido avaliado, já que a reação não provoca variações mensuráveis na temperatura da suspensão, observou-se que a reação ocorre imediatamente após a adição do agente reticulante, o que satisfaz a necessidade de uma reação rápida.

Os valores de viscosidade das suspensões, calculados pelo modelo de Casson, são apresentados na Fig. 2 para cada sistema, em função do teor de defloculante utilizado. Foram identificados dois níveis de viscosidade, nas proximidades das concentrações

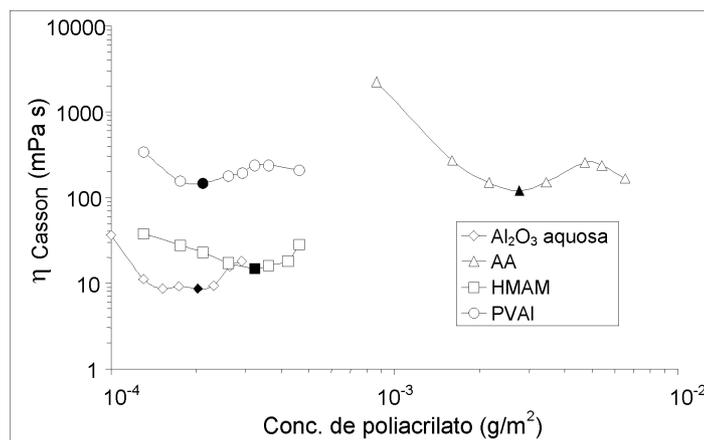


Figura 2: Viscosidade calculada pelo modelo de Casson em função da concentração de defloculante para suspensões contendo diferentes sistemas gelificantes. Os pontos em destaque se referem às concentrações de defloculante utilizadas nos testes subsequentes (pontos de máxima dispersão).

[Figure 2: Casson's viscosity as a function of deflocculant concentration for suspensions containing different gelling systems. The points of maximum dispersion were highlighted and used in the following tests.]

ótimas de defloculante: um entre 100 e 200 mPa s, para os sistemas à base de acrilato de amônia (AA) e álcool polivinílico (PVAI), e outro entre 10 e 20 mPa s, para os sistemas à base de hidroximetilacrilamida (HMAM), e para a suspensão aquosa de alumina.

A semelhança entre os comportamentos reológicos das suspensões de alumina dispersa em solução de HMAM ou em meio aquoso revela que estes monômeros tiveram pouca influência sobre a dispersão da suspensão. Isso não ocorreu no caso da suspensão contendo AA, na qual a interferência deste monômero resultou em um patamar de viscosidade maior. O poliácrlato de sódio utilizado como defloculante consiste em uma cadeia polimérica linear formada por vários segmentos com estrutura idêntica à do acrilato de amônio. Esta estrutura, comum a ambas as moléculas, contém um grupo carboxílico, o qual possui alta afinidade com a superfície da alumina. Entretanto, a massa molar da molécula de poliácrlato é muitas vezes maior que a da molécula de AA, e portanto, a mobilidade do defloculante no meio aquoso é bem menor que a do monômero. Assim, a taxa de adsorção do monômero na superfície de alumina é muito maior que a do defloculante, resultando em uma alta fração da área superficial recoberta por moléculas de monômero, e não de defloculante [14]. Isso gera dois efeitos: 1) há uma diminuição da energia de repulsão entre as partículas, em comparação com os outros sistemas, resultando em uma suspensão com maior viscosidade; 2) é necessária a adição de uma quantidade maior de defloculante para dispersar o pó. Acredita-se que a maior concentração de defloculante em solução aumenta a fração de área superficial por ele recoberta. Quanto à suspensão contendo PVAI, o elevado nível de viscosidade se deve à alta viscosidade da fase líquida, devido à presença deste polímero em solução. Embora o PVAI usado tenha características que favorecem a obtenção de soluções de baixa viscosidade, esta ainda foi de cerca de 10 mPa s, o que provocou o aumento na viscosidade da suspensão.

Tendo em vista a produção de espuma a partir da suspensão, cabem aqui algumas considerações: a viscosidade mais elevada das suspensões contendo PVAI e AA prejudica a formação de espuma, como pode ser visto na Fig. 3.

O volume de espuma produzido após a adição de uma quantidade fixa de surfactante e condições idênticas de processamento é menor em suspensões com viscosidade mais elevada. Por outro lado, uma viscosidade maior associada a uma alta tensão de escoamento resulta

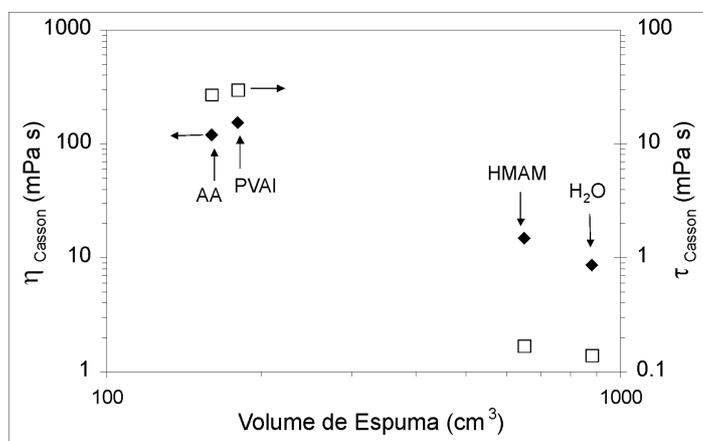


Figura 3: Relação entre o volume de espuma produzido a partir de 50 mL de suspensão e os parâmetros reológicos calculados pelo modelo de Casson. [Figure 3: Relation between foam volume produced from 50 mL of suspension and rheological parameters calculated according to Casson's model.]

em espumas mais estáveis ao longo do tempo, como foi observado durante os experimentos. Assim, embora suspensões com viscosidade e tensão de escoamento maiores exijam equipamentos mais potentes para produzir espumas de baixa densidade, estas resultam em espumas com maior tempo de trabalhabilidade, permitindo que a formação do gel seja retardada. Deve-se ressaltar que suspensões com menor teor de sólidos apresentam viscosidades sensivelmente menores, o que pode viabilizar a produção de espumas com baixa densidade.

A Fig. 4 mostra a resistência à compressão diametral de corpos-de-prova obtidos com cada sistema, com teores de gel de 2% e 7% em peso em relação à massa de pó. Mostra também a influência da quantidade de iniciador/catalisador adicionados, ou de agente

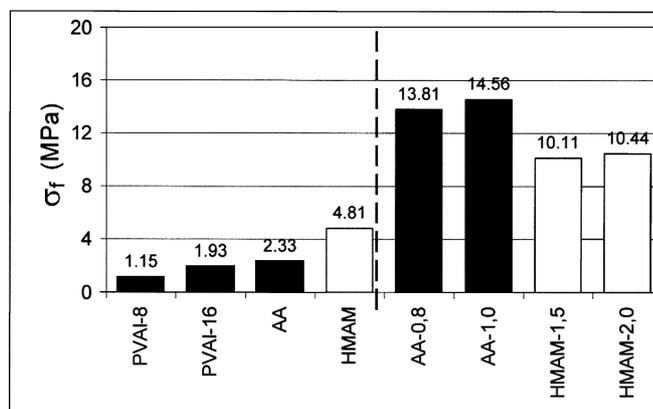


Figura 4: Resistência mecânica a verde sob compressão diametral para cada sistema, com 2% e 7% de gel em relação à massa de pó. Os números junto aos nomes dos reagentes representam a concentração de iniciador adicionado à suspensão (μL/mL, conforme Tabela I) já contendo catalisador.

[Figure 4: Green strength under diametral compression for each system, containing 2 wt% and 7 wt% of gel. The numbers close to reagents' name refer to the concentration of initiator (μL/mL according to Table I) added to the suspension containing previously added catalyst.]

reticulante, no caso do PVAI.

Observa-se que a resistência mecânica dos corpos-de-prova contendo 7% de polímero foi excepcionalmente elevada, sendo a resistência proporcionada pelo AA cerca de 30% superior à do HMAM. Nota-se ainda que o aumento na quantidade de iniciador e de catalisador adicionados para promover a reação proporciona uma resistência mecânica ligeiramente maior. Em geral, o aumento da taxa de polimerização proporciona macromoléculas menores e mais entrelaçadas, mesmo em sistemas lineares, o que pode explicar as diferenças de resistência mecânica. Deve-se ressaltar que a resistência mecânica a verde dos sistemas cerâmica-polímero depende simultaneamente da resistência do gel e da adesão entre este e as partículas do pó.

Quanto aos sistemas contendo 2% de gel, observa-se uma sensível redução da resistência mecânica em relação aos sistemas contendo 7%. Entretanto, foi possível alcançar uma resistência da ordem de 4 MPa, no caso do HMAM, o que ainda é considerado um valor elevado. Este resultado sugere que possa ser feita uma redução no teor de monômeros, em relação aos valores encontrados usualmente na literatura (entre 6 e 7%), já que, a menos que operações de usinagem e acabamento das peças sejam necessárias, não se justificam valores de resistência mecânica tão elevados. Por outro lado, teores mais baixos de monômero na suspensão resultam

em menor interferência sobre a viscosidade das suspensões e, portanto, maior facilidade na formação de espuma. Por fim, uma menor quantidade de polímero terá que ser eliminada durante a queima.

Com relação ao PVAL, nota-se que a resistência mecânica dos corpos obtidos foi inferior à proporcionada pelos monômeros. Por outro lado, este sistema foi mais sensível à adição de agente reticulante, o que é um comportamento esperado devido ao maior número de ligações cruzadas estabelecidas entre as cadeias de PVAL. No caso da adição de 16 µL/mL, a resistência foi próxima a 2 MPa, o que possivelmente permite a manipulação de corpos porosos a verde. Apesar da menor resistência mecânica dos sistemas à base de PVAL, a possibilidade de eliminação do controle atmosférico, associada ao baixo custo deste produto, são vantagens que justificam novas investigações neste sistema, tendo em vista a produção de espumas cerâmicas.

CONCLUSÕES

Verificou-se que cada sistema gelificante apresenta uma cinética de reação, a qual pode ser muito baixa em alguns casos, inviabilizando sua utilização na produção de espumas cerâmicas por gelcasting. Verificou-se que os sistemas gelificantes podem afetar o comportamento reológico de suspensões de alumina contendo poliacrilato de sódio (AA, PVAL) ou não (HMAM). Esta influência pode ocorrer através de interferência no mecanismo de defloculação, como no caso do AA, ou devido a um aumento na viscosidade da fase líquida, devido à presença de macromoléculas em solução, como no caso do PVAL. O comportamento reológico está diretamente relacionado ao volume de espuma produzido a partir de uma quantidade fixa de suspensão, sendo este volume tanto maior quanto menor for a viscosidade da mesma. A resistência mecânica apresentada pelos sistemas contendo gel formado a partir de monômeros foi mais elevada que no sistema contendo PVAL com ligações cruzadas, especialmente na concentração de 7% em peso de monômero. Entretanto, as vantagens decorrentes da eliminação do controle atmosférico e do menor custo do PVAL justificam maiores investigações com o objetivo de adequar este sistema à produção de espumas cerâmicas pelo processo gelcasting. Os altos valores de resistência mecânica dos sistemas contendo 7% de polímero sugerem ainda a possibilidade de reduzir a concentração deste, minimizando tanto a interferência sobre o comportamento reológico da suspensão quanto sobre o volume de espuma, além de

diminuir a quantidade de polímero a ser eliminada durante a queima.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao professor Luis Antônio Pessan, pela criteriosa revisão do manuscrito, à Allied Colloids pelo fornecimento de monômeros acrílicos, a Alcoa Alumínio S.A pelo fornecimento de matéria-prima cerâmica, e o apoio financeiro recebido da CAPES e da FAPESP.

REFERÊNCIAS

- [1] T. J. Graule, F. H. Baader, L. J. Gauckler, *cfi/Ber. DKG* **71**, 6 (1994).
- [2] A. J. Ruys, C. C. Sorrell, *Supplement to Interceram* **48**, 3 (1999).
- [3] O. Lyckfeldt, J. M. F. Ferreira, *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1988) 131-140.
- [4] A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney, P. A. Menchhofer, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 3 (1991) 612-18.
- [5] P. Sepulveda, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **76**, 10 (1997) 61-65.
- [6] M. D. M. Innocentini, P. Sepulveda, V. R. Salvini, V. C. Pandolfelli, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 12 (1998) 3349-52.
- [7] P. Sepulveda, W. N. Santos, V. C. Pandolfelli, J. C. Bressiani, R. Taylor, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **78**, 2 (1999) 61-66.
- [8] F. S. Ortega, P. Sepúlveda, M. D. M. Innocentini, V. C. Pandolfelli, submetido ao *Am. Ceram. Soc. Bull.* (2000).
- [9] S. Zhu, A. Hamielec, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **63** (1992) 135-182.
- [10] S. L. Morrisette, J. A. Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 3 (1999) 521-28.
- [11] M. A. Janney, O. O. Omatete, C. A. Walls, S. D. Nunn, R. J. Ogle, G. Westmoreland, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 3 (1998) 581-91.
- [12] M. K. Gupta, R. Bansil, *Polymer Preparation* **22**, 2 (1981) 375-376.
- [13] ASTM C 496-90, *Annual Book of ASTM Standards* 04.02, 1990.
- [14] M. D. Sacks, *Principles of Dispersion of Powders in Liquids*, apostila, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar (1995).

(*Rec. 03/08/00, Rev. 09/09/00, Ac. 20/10/00*)