

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

PAULINE APARECIDA KREITLOW BASSO

**PROJETO E FABRICAÇÃO DE CADINHO PARA EQUIPAMENTO DE ANÁLISE
TÉRMICA**

CURITIBA

2022

PAULINE APARECIDA KREITLOW BASSO

**PROJETO E FABRICAÇÃO DE CADINHO PARA EQUIPAMENTO DE ANÁLISE
TÉRMICA**

Design and manufacture of a crucible for thermal analysis equipment

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Mecânica da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Márcia Silva de Araújo

Coorientador(a): José Alberto Cerri.

CURITIBA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

PAULINE APARECIDA KREITLOW BASSO

**PROJETO E FABRICAÇÃO DE CADINHO PARA EQUIPAMENTO DE ANÁLISE
TÉRMICA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Mecânica da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 02/dezembro/2022

Márcia Silva de Araújo
Doutorado em Engenharia de Papel
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Euclides Alexandre Bernardelli
Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Carlos Marcus Gomes da Silva Cruz
Doutorado em Físico-Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

CURITIBA

2022

Dedico esse trabalho a minha querida Oma Anita (*in memoriam*), que não pôde estar ao meu lado neste momento tão importante.

AGRADECIMENTOS

Agradeço os meus pais, Luiz e Ruth, por terem me proporcionado um ensino de qualidade durante toda a minha vida acadêmica.

Ao meu marido, Gustavo, pela compreensão, paciência e suporte, em todos os momentos que mais precisei.

A minha filha de quatro patas, Rebeca, pelo apoio emocional durante toda a trajetória deste trabalho.

A professora Marcia de Araújo e ao Professor José Cerri, por todos os conselhos, pela ajuda e paciência com a qual guiaram o meu aprendizado.

Um agradecimento especial ao ceramista Luiz Antônio Chiquitti, da empresa Belmar, que confeccionou o último molde de gesso. Mas, além disso, por todas as dicas que contribuíram para o meu projeto e para outros tantos que virão.

Por último, mas não menos importante, quero agradecer também à Universidade Tecnológica Federal do Paraná e todo o seu corpo docente, que demonstram comprometimento com a qualidade e excelência do ensino mesmo em tempos tão difíceis para a educação.

RESUMO

As análises térmicas são de suma importância na determinação e no monitoramento de determinadas propriedades físicas e/ou químicas de um material. A técnica de análise termogravimétrica, tem como resultado uma curva de decomposição térmica, variação da massa em função do tempo e da temperatura. Entretanto, o porta amostra atual, conhecido como cadinho, é feito de Níquel e sua estrutura tem sido danificada por conta da corrosão ocasionada pela reação com alguma amostra, ou uma seqüências destas, muitas delas resíduos industriais. Uma solução proposta para resolver este problema foi a mudança do material para óxido de estanho (SnO_2). Este trabalho fabricou um cadinho em SnO_2 para uso no equipamento de análise termogravimétrica. A metodologia de desenvolvimento do projeto seguiu diversas etapas, entre elas a obtenção da suspensão cerâmica, a fabricação do protótipo, a confecção do molde em gesso, e a obtenção dos cadinhos por colagem de barbotina. Além dos ensaios de validação do projeto proposto, foram feitas a análise dilatométrica, a porosimetria, a picnometria, o ensaio de flexão, e, principalmente a termogravimetria. O resultado obtido para o projeto proposto foi satisfatório, tendo em vista que os valores encontrados comparados com trabalhos realizados anteriormente ficaram bem próximos. O principal ensaio, termogravimétrico, atestou a funcionalidade do cadinho de óxido de estanho, uma vez que não houve reação química com a amostra em teste, nem avarias ou danos ao cadinho. Dessa forma, será possível fabricar o cadinho internamente, eliminando a dependência de aquisição por meio de fornecedor único.

Palavras-chave: Análises térmicas; óxido de estanho; cadinho; colagem de barbotina.

ABSTRACT

Thermal analyzes are extremely important in determining and monitoring certain physical and/or chemical material properties. The thermogravimetric analysis technique results in a thermal decomposition curve, mass variation as a function of time and temperature. However, the current sample holder, known as a crucible, is made of nickel and its structure has been damaged due to corrosion caused by the reaction with some sample, or a sequence of these, many of them industrial waste. A proposed solution to solve this problem was to change the material to tin oxide (SnO_2). This work manufactured a crucible in SnO_2 for use in thermogravimetric analysis equipment. The project development methodology followed several steps, including obtaining the ceramic suspension, manufacturing the prototype, making the plaster mold, and obtaining the crucibles by gluing slip. In addition to the validation tests for the proposed project, others analysis were made including pycnometry, porosimetry, density, bending tests, and especially thermogravimetry. The result obtained for the proposed project was satisfactory, considering that the values found compared to previous work were very close. The main test, thermogravimetric, attested to the functionality of the tin oxide crucible, since there was no chemical reaction with the test sample, nor malfunctions or damage to the crucible. In this way, it will be possible to manufacture internally, eliminating the dependence on acquisition through a single supplier

Keywords: Thermal analysis; tin oxide; crucible; slip casting.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Cadinho de níquel.....	16
Figura 2 - Representação da estrutura de rutilo tetragonal.....	22
Figura 3 - Perfil de corrosão do cadinho, ilustrando a penetração do vidro fundido à 1000°C por 2 horas. A parte superior representa a face interna.....	25
Figura 4 - Etapas em uma colagem de barbotina (a) sólida e (b) com drenagem, utilizando um molde feito em gesso.....	26
Figura 5 - Imagem ilustrativa da impressão FDM.....	28
Figura 6 - Fluxograma do desenvolvimento do projeto.....	29
Figura 7 - Agitador Microprocessado, marca Quimis.....	31
Figura 8 - Modelo tridimensional do cadinho atual.....	32
Figura 9 - Detalhe do encaixe do cadinho no equipamento de análises térmicas.....	32
Figura 10 - Desenho técnico cadinho de Ni.....	33
Figura 11 - Tela do <i>software</i> Voxelizer 2.0.....	34
Figura 12 - Impressora 3D Zmorph VX.....	34
Figura 13 - Divisão usada no molde de gesso.....	35
Figura 14 - Preparação da parte inferior do molde de gesso.....	36
Figura 15 - Preparação da segunda parte do molde de gesso.....	37
Figura 16 - Preparação da terceira parte do molde de gesso.....	37
Figura 17 - Molde de gesso preparado para a colagem de barbotina.....	38
Figura 19 - Cadinho dentro da estufa a 30°C.....	39
Figura 20 - Equipamento de análises térmicas.....	40
Figura 21 - Molde de corpo de prova para dilatométrica.....	41
Figura 22 - Porosímetro de Intrusão de Mercúrio.....	42
Figura 23 - Multiplicnômetro MVP-D160-E.....	43

Figura 24 - Configuração de três pontos do mecanismo do ensaio de flexão	44
Figura 25 - Equipamento Sonelastic® da ATCP Engenharia Física	45
Figura 26 - Condições de contorno para os modos de vibração flexional e torcional	46
Figura 27 - Condições de contorno para o modo de vibração somente flexional	46
Figura 28 - Molde de gesso feito por ceramista	47
Figura 29 - Segundo protótipo após a correção das cotas	48
Figura 30 - Terceiro modelo após a correção da parte inferior	49
Figura 31 - Cadinho de óxido de estanho	50
Figura 32 - Corpos de prova obtidos para dilatométrica	50
Figura 33 - Resultado do coeficiente de expansão térmica	51
Figura 34 - Gráfico gerado no ensaio de flexão	53
Figura 35 - Gráfico comparativo da perda de massa nas três amostras	54
Figura 36 – Derivada das curvas apresentadas na Figura 35	55
Figura 37 - Cadinho de óxido de estanho e amostra ensaiada após a termogravimetria	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo das propriedades térmicas do Ni e do SnO ₂	24
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D	Três dimensões, espaço tridimensional
ANM	Agência Nacional de Mineração
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> , Sociedade Americana de Testes e Materiais
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i> , Modelagem de Deposição Fundida
He	Hélio
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MnO ₂	Óxido de manganês
Ni	Níquel
NPT	Núcleo de Pesquisas Tecnológicas
PVB	Polivinil Butiral
SnO ₂	Óxido de estanho
Un	Unidade
ZnO	Óxido de zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

g/cm^3	Grama por centímetro ao cubo (unidade de massa específica)
cm	Centímetros
E	Módulo de elasticidade
α	Coefficiente de expansão térmica
ρ	Densidade
c_p	Calor específico
J/kgK	Joule por quilograma Kelvin (unidade de calor específico)
k	Condutividade térmica
W/mK	Watt por metro Kelvin (unidade de condutividade térmica)
a	Difusividade térmica
GPa	Giga Pascal
nm	Nanômetro
mm	Milímetro
kg	Quilograma
l	Litro
L	Comprimento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Apresentação do tema	15
1.2	Apresentação da oportunidade.....	16
1.3	Objetivos	17
1.3.1	Objetivo geral	17
1.3.2	Objetivo específico	17
1.4	Justificativa.....	17
1.5	Pesquisas prévias	18
1.6	Estrutura do trabalho	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	Cadinho genérico	20
2.2	Óxido de estanho	21
2.2.1	Propriedades térmicas.....	23
2.2.2	Corrosão em cadinho de SnO ₂	24
2.3	Conformação Cerâmica	26
2.4	Modelagem.....	27
3	METODOLOGIA	29
3.1	Metodologia da pesquisa.....	29
3.2	Suspensão Cerâmica	30
3.3	Protótipo	31
3.4	Molde de gesso.....	35
3.5	Obtenção dos cadinhos	38
3.6	Validação.....	39
3.6.1	Análise dimensional.....	39

3.6.2	Dilatometria	40
3.6.3	Termogravimetria	41
3.6.4	Porosimetria	41
3.6.5	Densidade	42
3.6.6	Ensaio Estático de resistência à flexão	43
3.6.7	Ensaio mecânico dinâmico	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	Análise dimensional.....	47
4.2	Dilatometria.....	50
4.3	Porosimetria.....	51
4.4	Densidade	52
4.5	Módulos dinâmicos	52
4.6	Ensaio de flexão	52
4.7	Termogravimetria	53
5	CONCLUSÕES	57
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	57
	REFERÊNCIAS.....	59

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão explicados o contexto em que o tema está inserido, qual a situação problema e quais itens serão analisados para propor uma solução viável para tal.

1.1 Apresentação do tema

O termo análise térmica é amplo e define um grupo de técnicas, nas quais uma propriedade física ou química de uma determinada substância é monitorada em função da temperatura ou do tempo. Essas técnicas permitem obter esclarecimentos em relação a algumas propriedades como, por exemplo, perda de massa, ponto de fusão e ebulição, cinética de reação, transição vítrea, entre outros (SILVA, 2007).

O equipamento utilizado no NPT (Núcleo de Pesquisas Tecnológicas) da UTFPR (Universidade Tecnológica Federal do Paraná), da empresa BP Instrumentec, modelo RB-300-20, é composto por unidades de análise térmica diferencial, análise dilatométrica e análise termogravimétrica. Esta última é constituída por uma balança eletrônica, um termopar, um suporte de amostra (cadinho) e um forno que atinge até 1200°C (BP ENGENHARIA, 2004).

O foco do presente trabalho é a análise termogravimétrica, que é uma técnica na qual a massa da amostra é colocada em atmosfera controlada, e registra-se a variação da massa como função da temperatura ou do tempo. O resultado do ensaio é apresentado na forma de uma curva de decomposição térmica, na qual é possível obter os valores da perda de massa em intervalos de temperatura específicos (DENARI, 2012).

O cadinho atual é feito de níquel, material que possui boa resistência à corrosão em temperaturas de até 1100°C, e é altamente resistente a vários produtos químicos, dependendo da temperatura pode ou não ocorrer reações químicas (NICKEL - ELECTRO LTD, 2022).

Na Figura 1 a seguir, tem-se o cadinho utilizado atualmente no equipamento de análise termogravimétrica do NPT.

Figura 1 - Cadinho de níquel



Fonte: Aatoria própria (2022).

É possível notar que o cadinho apresenta diversas trincas visíveis em sua parte externa. Isto, provavelmente, foi causado pela realização de ensaios com resíduos industriais diversos, em temperaturas maiores de 1150°C.

1.2 Apresentação da oportunidade

Os danos gerados pela rápida degradação a altas temperaturas do cadinho de níquel prejudica o uso em meio corrosivo. Assim este material acaba por não atender ao requisito de resistência a altas temperaturas.

O material escolhido para desempenhar essa função, na tentativa de validar a aplicação neste tipo de produto, foi o óxido de estanho (SnO_2). Pois, o processo de fabricação é bem conhecido por Cerri (1998), o qual trabalhou com esse material durante o seu mestrado e doutorado.

O SnO_2 é um material aplicado em diversas indústrias, como de eletro eletrônicos, de catalisadores, de sensores de gases e de cadinhos para fusão de vidros. Possui excelentes propriedades, como alta condutividade térmica, alta resistência à corrosão e, elevada resistência ao dano por choque térmico. Além disso, apresenta um ótimo desempenho ao ser usado para a fusão de vidro de metais

pesados (chumbo, bismuto e gálio) e de fluoretos, que comumente são fundidos em cadinhos de ouro, platina ou carbono vítreo (CERRI, 1998).

Dessa forma, o óxido de estanho com suas ótimas propriedades apresenta-se como uma oportunidade de substituir o cadinho de níquel para o uso no equipamento de análise termogravimétrica.

1.3 Objetivos

A seguir, estão definidos os objetivos do estudo, ou seja, o principal item de investigação e as etapas que precisam ser realizadas para atingir o objetivo central.

1.3.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é o de obter um cadinho em óxido de estanho, tal como o original em Ni (níquel), que também atenda as solicitações de uso do equipamento de análise termogravimétrica.

1.3.2 Objetivo específico

Tendo em vista o objetivo geral deste trabalho serão necessários alguns objetivos específicos:

1. Avaliar propriedades como retração térmica, densidade e porosidade;
2. Modelar o cadinho *no software* SolidWorks, considerando as retrações ocorridas na secagem e sinterização;
3. Fabricar o modelo por impressão 3D com filamento polimérico e dar acabamento;
4. Obter o molde de gesso;
5. Fabricar o protótipo de SnO₂ por colagem de barbotina em molde de gesso;
6. Validar o protótipo realizando ensaios mecânicos, de densidade, porosidade, dilatométrica e porosimetria.

1.4 Justificativa

É necessário substituir o cadinho de Ni, visto o desempenho inadequado com alguns tipos de amostras ensaiadas no NPT. Além disso, há a impossibilidade de

aquisição pela UTFPR do cadinho em função das exigências do sistema de compra, às quais o único fornecedor do país não se enquadra.

1.5 Pesquisas prévias

Já existem alguns estudos voltados para o uso do óxido de estanho em cadinhos para fusão de vidros de metais pesados, obtidos através do processo de colagem de barbotina.

Os artigos utilizados para embasamento deste trabalho foram o de Cerri (1998) e Nascimento (2002), entre os dois há algumas diferenças quanto ao óxido utilizado como dopante, e o processo de secagem e sinterização.

Cerri (1998) ensaiou 4 cadinhos de SnO_2 dopado com 0,5% em mol de MnO_2 , com o intuito de validar seu uso para fundir vidros de metais pesados. As situações de fusão foram as seguintes, a 850°C por 30 minutos e 4 horas dentro de câmara e seca, e a 1000°C por 30 minutos e 2 horas ao ar. Como resultado, Cerri (1998) apresentou que este tipo de material é viável economicamente para uso em cadinho, e que seria necessário apenas, obter uma microestrutura com tamanho médio de grãos maior.

Nascimento (2002) obteve cadinhos de SnO_2 dopados com 1%mol de ZnO , sinterizadas até 1400°C por 4 horas. Após uma única fusão em cada um dos três cadinhos, concluiu-se que apesar da difusão que ocorreu em ambos os materiais, a primeira fusão poderá funcionar como uma cobertura, e além disso aumentar a densidade da superfície do cadinho o tornando mais promissor para este tipo de produto.

1.6 Estrutura do trabalho

Este Trabalho de Conclusão de Curso será estruturado em cinco capítulos. No primeiro consta a Introdução, a qual apresenta uma breve contextualização e a relevância do tema. Além disso, foram expostos os objetivos e a justificativa para a escolha deste.

O segundo capítulo contém a fundamentação teórica necessária para o desenvolvimento do projeto. São descritas as opções de cadinhos disponíveis no mercado, as características do material selecionado, além dos métodos de fabricação para obtenção do modelo e, também, do cadinho.

No terceiro capítulo são apresentadas as metodologias aplicadas neste trabalho, tanto para a pesquisa teórica, quanto para a forma de obtenção do produto, e, também, para os testes de laboratório que serão feitos a fim de validar o material sugerido para uso como cadinho.

O quinto capítulo traz informações dos resultados obtidos para cada ensaio realizado, as análises feitas sobre estes, e a comparação com o trabalho feito por Cerri (1998).

Por fim, no último capítulo estão as considerações finais e sugestões para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esse capítulo apresenta uma revisão da literatura sobre os conhecimentos necessários para o desenvolvimento do projeto, além de uma pesquisa sobre cadinhos, e as técnicas de fabricação do molde de gesso e do produto.

2.1 Cadinho genérico

Um cadinho genérico é um recipiente importante tanto para experimentos científicos quanto para a indústria. É um recipiente no qual são fundidos materiais, geralmente, metálicos a fim de obter novos produtos ou novas ligas. Na maioria das vezes são feitos de materiais cerâmicos ou de aço com revestimento interno de refratário, pois suportam temperaturas elevadas (ARZT, 2021).

O material do cadinho precisa ter um ponto de fusão muito maior do que os materiais que serão aquecidos dentro dele, além de boa resistência química mesmo em altas temperaturas (GREEN, 2019).

O cadinho de zircônio possui boa resistência à corrosão, sendo utilizado para produzir materiais supercondutores de elevadas temperaturas. Os pontos de fusão e ebulição são 1.855°C e 4.409°C , respectivamente. A densidade é de $6,52\text{ g/cm}^3$ (GREEN, 2019).

O cadinho de aço pode ser utilizado para fundir metais com ponto de fusão mais baixo. Entretanto, podem facilmente incrustar e escamar, tendo a possibilidade de contaminar a liga (ARZT, 2021).

O tungstênio é o elemento químico com maior ponto de fusão (3.422°C), além de possuir alta resistência à tração e alta densidade ($19,25\text{ g/cm}^3$). Geralmente, não são utilizados na forma pura, mas com até 0,9% de Molibdênio ou outros elementos (GREEN, 2019). Os cadinhos deste material são aplicados em diversos campos como na obtenção de safira e monocristais, a fusão de metais de terras raras, fabricação de produtos eletrônicos e fundição de metais (GREEN, 2019).

Assim como o tungstênio, o molibdênio também possui um elevado ponto de fusão (2.622°C) o que facilita a aplicação no processo de fusão e solidificação de monocristais. Possui densidade de $10,28\text{ g/cm}^3$ (GREEN, 2019).

O cadinho de tântalo é muito resistente a produtos químicos em temperaturas abaixo de 150°C , podendo ser dissolvido apenas com ácido fluorídrico. O ponto de

fusão é o quarto maior (3.017°C) dentre todos os metais. Esse material forma uma camada de óxido muito fina e protetora em capacitores de excelente qualidade (GREEN, 2019).

Cadinhos de alguns materiais cerâmicos são muito estáveis em altas temperaturas, ou seja, não são reativos. São utilizados para fundir metais ferrosos e não ferrosos, bem como em laboratórios por não contaminarem as amostras (ARZT, 2021).

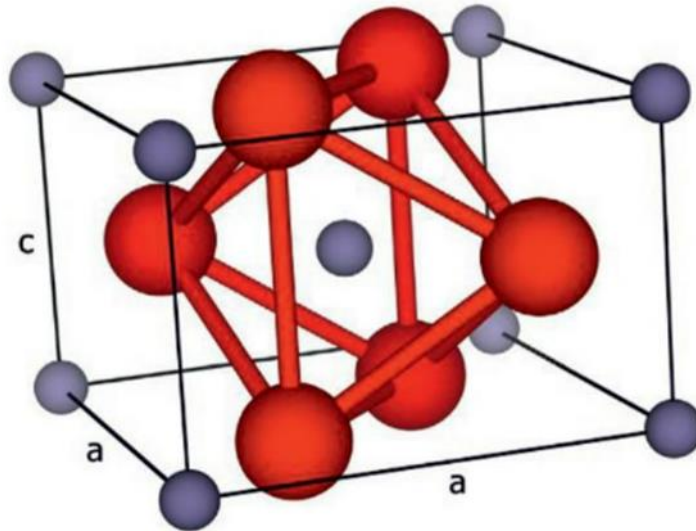
Outras vantagens que tornam os materiais cerâmicos mais interessantes para uso em cadinho são a baixa porosidade e a alta refratariedade, pois possibilitam melhores resultados relacionados à transferência do calor gerado (CERALTEC, 2022).

Os três principais materiais cerâmicos empregados atualmente como cadinhos são a zircônia, a alumina e a porcelana técnica. Os três são utilizados para fusão, calcinação e secagem de amostras, e possuem alta resistência ao ataque de diversos ácidos e bases. A desvantagem do cadinho de zircônia é o alto custo devido aos poucos locais de extração do zircão (composição de areia com zircônia), além de ser necessário estabilizar as fases utilizando terras raras. O cadinho de alumina pode substituir, sem queda na qualidade, refratários convencionais e o cadinho de platina. O cadinho de porcelana, por sua vez, em algumas situações pode substituir tanto o de alumina quanto o de zircônia, pois o preço é bem mais acessível, embora possua limitações técnicas (CERALTEC, 2022).

2.2 Óxido de estanho

O óxido de estanho, SnO_2 , é produzido a partir de um minério denominado cassiterita, e se cristaliza na estrutura rutila, a qual está representada na Figura 2. Os átomos de estanho estão nos vértices da estrutura representados pela cor cinza, enquanto os átomos de oxigênio são os de cor vermelha. A célula unitária do estanho na estrutura de rutilo possui a forma tetragonal (PABLO, 2011).

Figura 2 - Representação da estrutura de rutilo tetragonal



Fonte: Orlandi (2020).

Os parâmetros de rede “a” e “c”, mostrados na Figura 2, não possuem o mesmo tamanho. Vale ressaltar que a direção “c” possui vacâncias do átomo de estanho, o que pode afetar o transporte de massa durante a sinterização e, conseqüentemente, nas propriedades do dióxido de estanho (ORLANDI, 2020).

Quando é feita a sinterização do pó de SnO₂ puro, o resultado obtido é uma superfície porosa, com baixa densificação, devido a estas vacâncias. Tal condição não se torna vantajosa para uso em cadinhos, pois permite que o material fundido penetre nos poros e fique aderido à estrutura desse. Portanto, faz-se necessária a adição de dopantes de menor valência, para promover a densificação e o crescimento de grãos do óxido de estanho (VARELA *et al.*, 2001).

O óxido de manganês (MnO₂) foi o material selecionado como dopante, pois segue a linha de pesquisa já desenvolvida por Cerri (1998). Este material leva a um notável aumento na densidade e, conseqüentemente, uma redução da porosidade a níveis de 0,4% (MACIEL *et al.*, 2003).

Dados de 2017 da Agência Nacional de Mineração (ANM) informam que o SnO₂ estava entre os principais minérios extraídos no Brasil, sendo que 9% das reservas mundiais de estanho estavam presentes no país. Com isso, o Brasil ocupa a sexta colocação entre os maiores produtores mundiais deste minério.

O SnO₂ é mais comumente utilizado no campo de semicondutores, mas devido as principais características vem sendo amplamente empregado em sensores de gases, células solares, catalisadores, varistores, eletrodos para células de

combustível, baterias de lítio e cadinhos de fusão de vidros (MACIEL *et al.*, 2003; ORLANDI, 2020).

2.2.1 Propriedades térmicas

Foram levantadas algumas propriedades do óxido de estanho, as quais são fundamentais para o correto desenvolvimento deste trabalho, são elas: o módulo elástico, o coeficiente de expansão térmica, a capacidade calorífica, a condutividade térmica, a difusividade térmica, a resistência ao dano por choque térmico e a resistência à corrosão.

O módulo de elasticidade (E) é definido como a resistência do material à deformação elástica. Quanto maior for o valor de E menor será a deformação elástica para um mesmo carregamento (CALLISTER, 2016).

O coeficiente de expansão térmica (α) mede a variação do volume de um determinado material em função da temperatura. Essa ocorre devido ao aumento do modo normal de vibração, causando uma separação dos átomos, logo uma expansão na rede cristalina em escala macroscópica. Além disso, cerâmicas policristalinas são formadas por diversos monocristais em diferentes direções cristalográficas, portanto aqueles materiais que não possuem uma estrutura cristalina cúbica, apresentarão uma deformação desigual em cada eixo (CERRI, 1998; CATAFESTA, 2007).

A capacidade calorífica é representada pelo produto $\rho c_p [J/m^3.K]$, o qual avalia a capacidade de um material de absorver calor do entorno. Quanto maior o valor desta propriedade melhor é a retenção de energia (INCROPERA, 2008).

A condutividade térmica (k) está relacionada com sua capacidade de transferir calor por condução. Leva em consideração a densidade do material ($\rho [g/cm^3]$), o calor específico ($c_p [J.kg^{-1}.K^{-1}]$) e a difusividade térmica ($a [(m^2/s).10^{-6}]$). Essa propriedade pode ser calculada por meio da Equação 1 (INCROPERA, 2008).

$$k = \rho \times a \times c_p \quad (1)$$

A difusividade térmica (a) é a razão entre as duas propriedades citadas anteriormente, a condutividade térmica e a capacidade calorífica. Quanto maior o valor de a mais rapidamente este responderá às mudanças de temperatura impostas ao material (INCROPERA, 2008).

A resistência ao choque térmico está associada com outras duas propriedades, o coeficiente de expansão térmica e a condutividade térmica. Quanto menor for essa primeira, e maior a segunda, o material tenderá a ter mais resistência ao choque térmico (CERRI, 1998).

Em virtude dos materiais cerâmicos serem formados por elementos metálicos e não metálicos, considera-se que já houve um processo de corrosão. Em razão disso, são largamente aplicados em situações cujo ambiente é mais agressivo a temperaturas elevadas (CALLISTER, 2016). Entretanto, na seção 2.2.2 a seguir serão apresentadas pesquisas relacionadas ao ensaio de corrosão feito no SnO₂, com o intuito de comprovar a aplicabilidade como cadinho.

Na Tabela 1 encontram-se os valores do módulo de elasticidade (E), do coeficiente de expansão térmica (α), da difusividade térmica (a) e da condutividade térmica (k) para o óxido de estanho e para o níquel.

Tabela 1 - Comparativo das propriedades térmicas do Ni e do SnO₂

Material	E (GPa)	α ($^{\circ}\text{C}^{-1} \times 10^{-6}$)	a ($\text{m}^2/\text{s}) \times 10^{-6}$	k (W/mK)
Níquel	204	13,3	23	90,7
SnO ₂	252	6,6	14	28

Fonte: Elaborada pela autora com base em Cerri, 1998; Callister, 2016 e Incropera, 2008.

Em relação ao óxido de estanho, exceto o coeficiente de expansão térmica, o qual foi determinado entre 30°C e 1000°C, as demais propriedades são valores que foram encontrados a temperatura ambiente.

2.2.2 Corrosão em cadinho de SnO₂

A fim de determinar a eficiência do óxido de estanho para uso como cadinho, Cerri (1998) realizou um ensaio de corrosão com vidros de metais pesados, com o intuito de verificar qual seria o nível de corrosão sofrida pelo material.

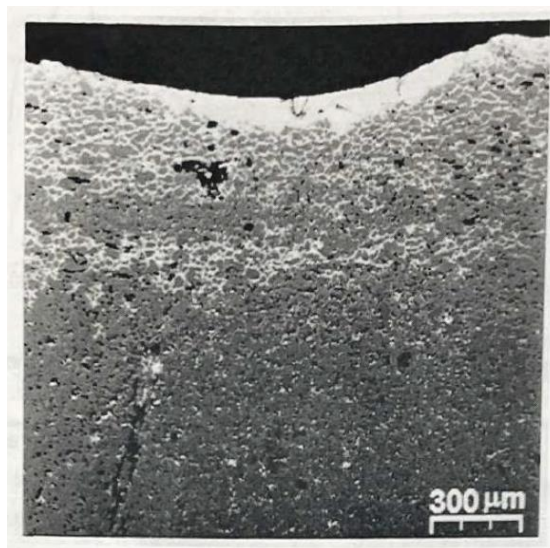
Os cadinhos de óxido de estanho fabricados por Cerri (1998) foram produzidos por colagem de barbotina. A suspensão cerâmica foi preparada a partir de SnO₂ dopado com MnO₂, com tamanho de partículas de 40 nm a 80 nm, e como agente defloculante foi usado o poli(acrilato de amônio). Esta mistura foi vertida em

moldes de gesso, e as amostras foram secas em estufa por 12 horas a 100°C e sinterizadas por 4 horas a 1300°C. Após esta última etapa os cadinhos apresentaram densidades de 99%.

Foram analisados quatro cadinhos e cada um deles foi empregado em apenas uma fundição. As condições de ensaios foram as seguintes, duas amostras foram fundidas em câmara seca à 850°C por 30 minutos e 4 horas. As outras duas foram fundidas ao ar à 1000°C por 30 minutos e 2 horas (CERRI, 1998)

Apenas na condição mais extrema, fundição à 1000°C por 2 horas que, por análise no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), foi possível observar um perfil de corrosão, conforme Figura 3 a seguir.

Figura 3 - Perfil de corrosão do cadinho, ilustrando a penetração do vidro fundido à 1000°C por 2 horas. A parte superior representa a face interna



Fonte: Cerri (1998).

Como pode ser observado pela Figura 3, houve contaminação do vidro devido à difusão do material do cadinho para a amostra. Além disso, fica evidenciado que a penetração ocorreu pelos contornos de grão, ou seja, é necessário obter uma microestrutura com um tamanho médio de grão elevado para que isso não ocorra (CERRI, 1998).

Outro estudo importante sobre o uso do SnO₂ para a fundição de vidros contendo metais pesados foi realizado por Nascimento (2002), no qual foram fundidas 3 composições diferentes. O que difere para a tese anterior é a composição do cadinho, sendo SnO₂ dopado com 1% em mol de ZnO.

As amostras foram fundidas de 700°C a 1150°C apenas uma vez e deixadas resfriar dentro do cadinho. Em seguida, foram seccionados e preparados para análise em MEV. Tal análise evidenciou que este material ($\text{SnO}_2\text{-ZnO}$) pode ser utilizado na fabricação de vidros pesados, mesmo com uma pequena difusão que ocorreu entre as fases, devido a densidade de 96% (NASCIMENTO, 2002).

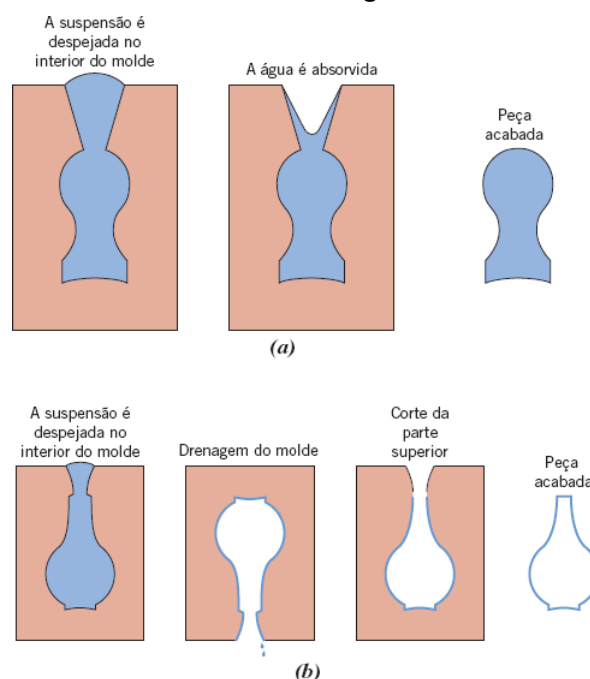
2.3 Conformação Cerâmica

Em cerâmicas tradicionais, as etapas para fabricação de peças cerâmica são: preparação da massa, conformação, secagem e queima

A colagem de barbotina é um processo tradicional de conformação de cerâmica de composições à base de argila. O termo barbotina se refere a suspensão aquosa de argila ou de outro material não plástico em água. Nesse processo a água é absorvida pelo molde em gesso durante o processo de colagem, o que permite a formação da parede das peças (CALLISTER, 2016).

Conforme apresentado pela Figura 4, o processo pode ocorrer em duas etapas, no caso de uma peça maciça (a) ou em três, no caso de uma peça oca (b). (CALLISTER, 2016)

Figura 4 - Etapas em uma colagem de barbotina (a) sólida e (b) com drenagem, utilizando um molde feito em gesso.



Fonte: Callister (2016)

(a) apresenta o processo de colagem de barbotina sólida, no qual a suspensão é vertida em um molde de material poroso, geralmente de gesso, o qual irá absorver a água através dos poros, criando uma camada na parede do molde, e esse processo será repetido até que toda a cavidade de molde seja preenchida (HEINRICH e GOMES, 2014).

(b) mostra o processo de colagem com drenagem, o qual após algum tempo decorrido da adição da suspensão cerâmica no molde, e ao atingir a espessura de camada desejada, com alta concentração de partículas, o excesso de suspensão é vertido (HEINRICH e GOMES, 2014). Esse processo foi o selecionado para fabricar o cadinho, tendo em vista que o mesmo precisa ser oco.

Devido à retenção de líquido, resistência mecânica insuficiente e alto índice de porosidade, após a conformação por colagem de barbotina, faz-se necessário seguir com os processos de secagem e sinterização da peça pronta, nesta ordem (SILVA et. al, 2021).

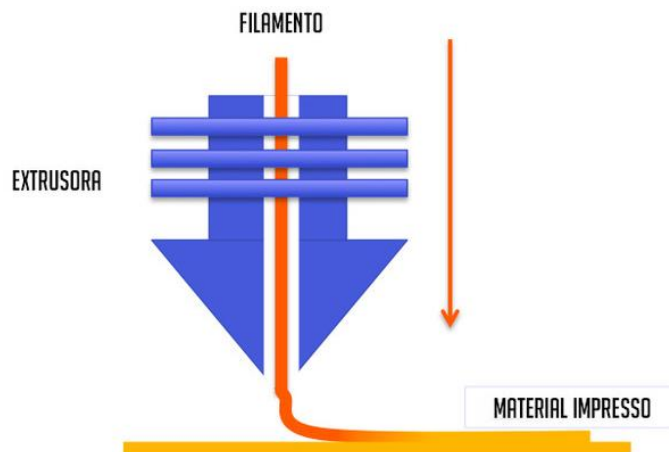
A secagem é um processo de retirada da umidade da peça e, como consequência, há uma contração do produto. Pode ser feito de forma natural ou forçada, no forno (CALLISTER, 2016).

Para a queima, ou sinterização, é necessário atingir uma temperatura na qual ocorra a densificação da peça, e nesta etapa tem-se como resultado uma diminuição da porosidade e aumento da resistência mecânica (CALLISTER, 2016).

2.4 Modelagem

O modelo para fabricação do molde de gesso será impresso em 3D pela técnica de Modelagem de Deposição Fundida. Conforme apresenta a Figura 5, esse método de fabricação aditiva utiliza um filamento polimérico, realiza a fundição e deposita camada a camada o material fundido na base de impressão, criando assim o objeto (EDITORIAL ENGIPRINTERS, 2022).

Figura 5 - Imagem ilustrativa da impressão FDM



Fonte: Editorial Engiprinters (2022).

Entretanto, uma das principais desvantagens desse método é o acabamento da peça, pois como são feitos em várias camadas é visível a rugosidade da peça, o que pode ser prejudicial no momento da colagem de barbotina.

Portanto, será necessário realizar um acabamento no protótipo, e existem diversas opções possíveis para tal. A primeira é a de utilizar resina epóxi, a qual consiste na aplicação de algumas camadas deste material, até preencher as lacunas e imperfeições da peça impressa (BITFAB, 2022).

A segunda opção, com menor custo, porém mais demorada, é a de lixar até remover as marcas da camada, em seguida, pintar aplicando-se tinta spray, ou com pincel ou, ainda, outro método disponível (BITFAB, 2022).

Por fim, pode-se utilizar o filamento de PVB (Polivinil Butiral) da linha Polysmooth da marca Polymaker, pois este material plástico é solúvel em álcool isopropílico, sendo assim, após obter a peça impressa faz-se o acabamento aplicando-se diretamente o álcool isopropílico ou o uso de vapor (BITFAB, 2022).

3 METODOLOGIA

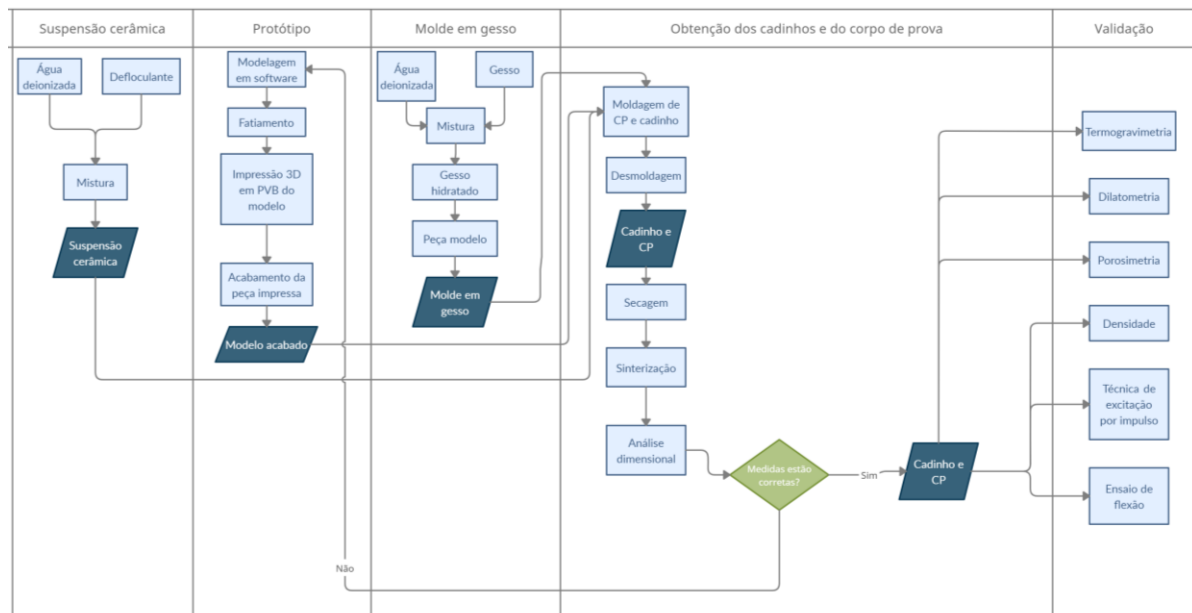
Neste capítulo estão descritos as metodologias adotadas para o desenvolvimento do trabalho, serão divididas em metodologia de pesquisa e de caracterização da matéria-prima.

3.1 Metodologia da pesquisa

O presente trabalho foi desenvolvido, primeiramente, por meio de uma pesquisa exploratória a fim de compreender o comportamento dos cadinhos, as propriedades e especificidades. Em seguida, houve uma parte experimental em laboratório, para observar as variáveis que afetam o fenômeno em estudo (GERHARDT e SILVEIRA, 2009; KAUARK et al., 2010).

Na Figura 6 apresenta-se o fluxograma seguido durante o desenvolvimento do TCC 2. A seguir cada uma das etapas serão comentadas de forma aprofundada, indicando o sequenciamento do ensaio, seu respectivo equipamento, quais as condições de ensaio, e normas utilizadas.

Figura 6 - Fluxograma do desenvolvimento do projeto



Fonte: Autoria própria (2022).

3.2 Suspensão Cerâmica

A suspensão cerâmica foi preparada misturando os pós de SnO₂ e MnO₂ em água deionizada, além de defloculante/dispersante. Esse último serve para dispersar as partículas, além de não permitir a sedimentação ou aglomeração destas. Neste trabalho foi utilizado o defloculante Disperlam LA da marca Lamberti, composto de poli(acrilato de amônio).

A proporção de cada componente a ser empregado na suspensão cerâmica foi calculada seguindo o apresentado por Cerri (1998), no qual considerava-se 60% de sólidos (pós de SnO₂ e de MnO₂), e 40% de líquidos (água deionizada). Além do defloculante de 0,3% em peso de sólidos, conforme indicado por Dos Santos *et al.* (2002),

Primeiramente, calcula-se o volume necessário para fabricar a quantidade de cadinhos e corpos de prova desejados.

Em seguida, para os sólidos pondera-se a densidade dos dois óxidos, pois a porcentagem de utilização de cada um era diferente. Portanto, para o dióxido de estanho a densidade de 6,95 g/cm³ foi multiplicada por 99,5%, e para o MnO₂ a densidade de 5,03 g/cm³ foi multiplicada por 0,5%.

Para encontrar a massa de sólidos e líquidos, considera-se uma massa inicial de 100g, e são realizados os cálculos a seguir.

$$V_{sólidos} = \frac{60\%}{d_{sólidos}}$$

$$V_{líquidos} = \frac{40\%}{d_{líquidos}}$$

Após obter o volume de sólidos e líquidos realiza-se uma regra de 3 para encontrar a massa total da suspensão, representado por x, conforme a seguir.

$$\begin{array}{r} V_{total} \quad - \quad 100g \\ V_{necessário} \quad - \quad x \end{array}$$

Por fim, 40% do valor da massa total representa a massa de líquidos. E a massa de sólidos é representada por 60% do total, sendo 99,5% de SnO₂ e 0,5% de MnO₂. Para o defloculante, basta considerar 0,3% da massa de sólidos obtida.

O equipamento utilizado para fazer a homogeneização dos componentes da suspensão cerâmica foi o Agitador Microprocessado da marca Quimis, conforme mostra a Figura 7.

Figura 7 - Agitador Microprocessado, marca Quimis



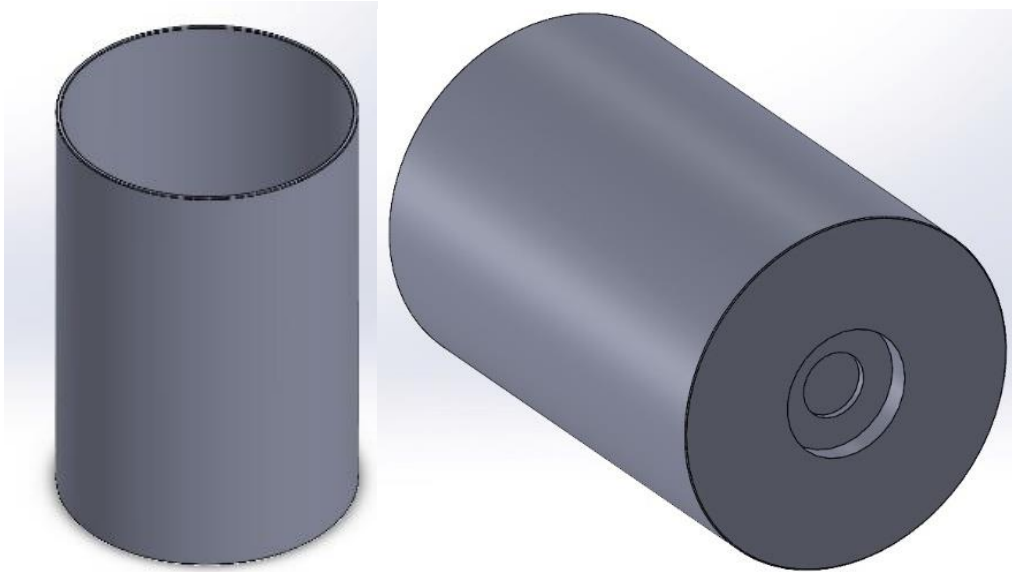
Fonte: Autoria própria (2022).

3.3 Protótipo

O cadinho atual, feito em Ni, foi utilizado como base para a modelagem inicial do projeto. O formato pode ser observado na Figura 8 e as dimensões, indicadas na Figura 10.

Essas foram mantidas inalteradas no primeiro protótipo, pois somente após o processo de sinterização e análise dimensional, e com o cálculo da retração sofrida, que as medidas foram alteradas e a sequência de operações repetidas até constatar igualdade com o cadinho atual.

Figura 8 - Modelo tridimensional do cadinho atual



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o *software* SolidWorks

O rebaixo presente na parte inferior do cadinho de níquel, serve apenas para o encaixe no equipamento de análises térmicas, conforme retratado pela Figura 9, ou seja, não sofre nenhum tipo de esforço mecânico.

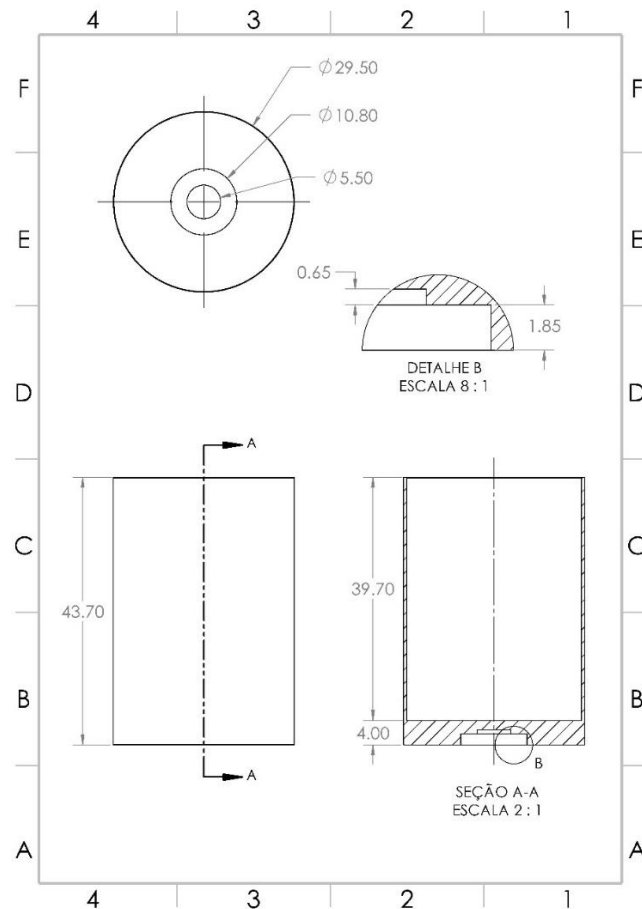
Figura 9 - Detalhe do encaixe do cadinho no equipamento de análises térmicas



Fonte: Autoria própria (2022).

As medidas do cadinho atual foram feitas utilizando um paquímetro da marca Mitutoyo. Portanto, as medidas da Figura 10 estão em mm (milímetros).

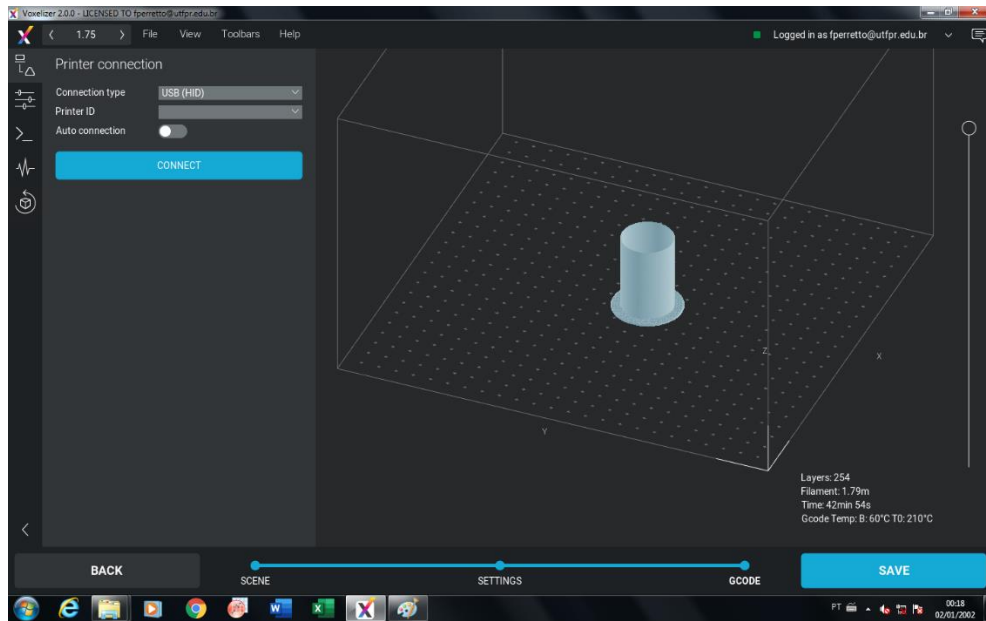
Figura 10 - Desenho técnico cadinho de Ni



Fonte: Autoria própria, utilizando o software SolidWorks.

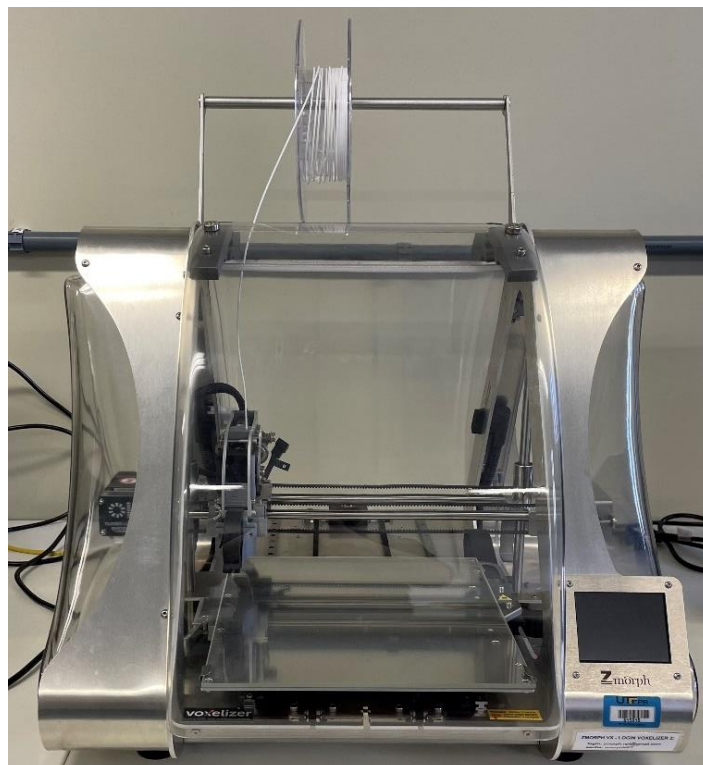
Na vista superior estão cotados os diâmetros externo do cadinho (29,50 mm), e dos dois rebaixos na parte inferior da peça (10,80 mm e 5,50 mm). Na vista frontal tem-se a altura externa (43,70 mm), e na seção A-A estão a altura interna (40,50 mm), e as espessuras das paredes (0,5 mm) e do fundo (4 mm). No detalhe B apresentam-se a altura do rebaixo de maior diâmetro (1,85 mm) e o de menor diâmetro (0,65 mm).

Após criar o modelo 3D do protótipo, foi necessário realizar uma etapa conhecida como fatiamento, o arquivo digital foi carregado no *software* Voxelizer 2, apresentado na Figura 11, o qual é responsável por, literalmente, fatiar a peça em diversas camadas, além de definir as coordenadas que a impressora deverá seguir, a velocidade, a altura das camadas, entre outros parâmetros.

Figura 11 - Tela do software Voxelizer 2.0

Fonte: A autoria própria (2022).

Na sequência, deu-se início a impressão do modelo do cadinho. Portanto, conforme apresentada pela Figura 12, a impressora utilizada foi a Zmorph VX, disponível no laboratório do departamento de construção civil da UTFPR.

Figura 12 - Impressora 3D Zmorph VX

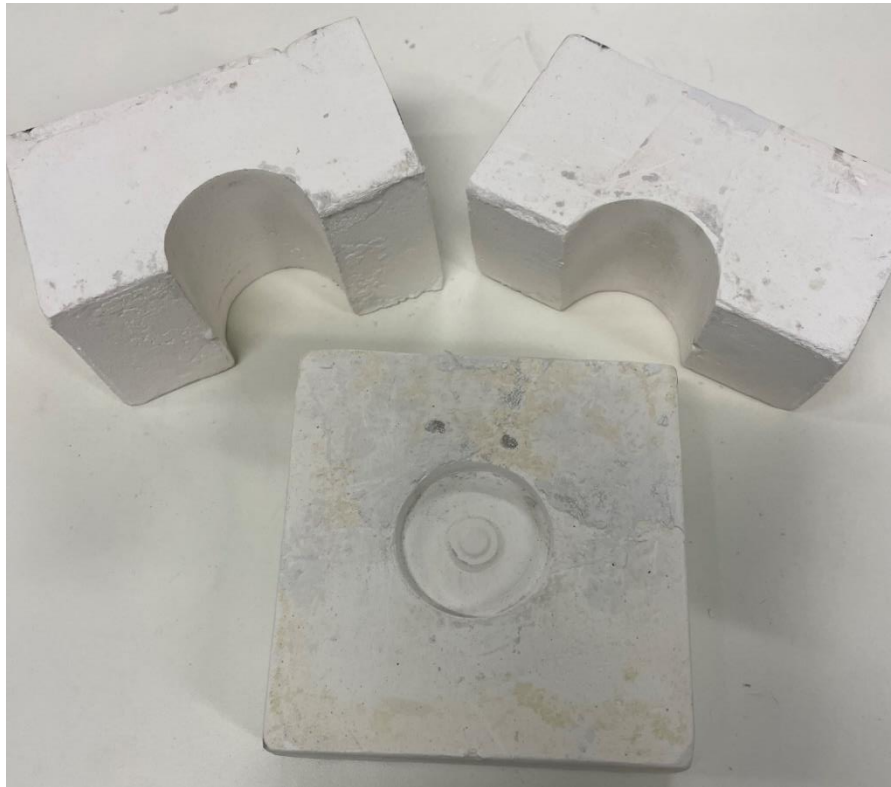
Fonte: A autoria própria (2022).

Para a impressão, o material escolhido foi o filamento de PVB (Polivinil Butiral) da linha *Polysmooth* da marca *Polymaker*, devido à facilidade de acabamento da peça final, conforme explicado anteriormente na seção 2.4.

3.4 Molde de gesso

O molde de gesso para a colagem dos cadinhos foi feito em três partes, pois como há o detalhe na parte inferior para encaixe do termopar no equipamento de análise térmica, foi necessário separá-lo em uma parte específica. Sendo assim, o molde foi dividido em uma contendo o rebaixo, e outras duas dividindo o cadinho ao meio para facilitar a desmoldagem, conforme Figura 13.

Figura 13 - Divisão usada no molde de gesso



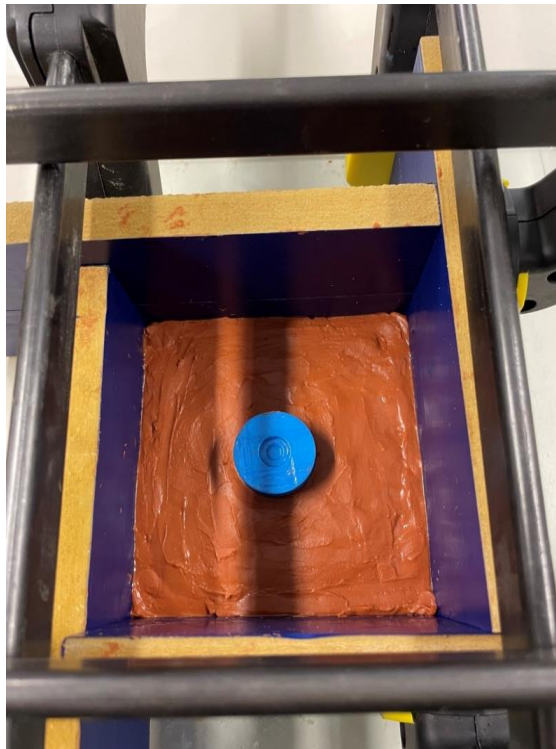
Fonte: Autoria própria (2022).

Para a parte de baixo, coloca-se o modelo impresso em 3D sobre uma base de vidro, com o detalhe do rebaixo voltado para cima, em seguida é feita uma caminha

de argila ao redor do modelo com 2 cm para cada lado, e deixando cerca de 1 cm da peça a mostra, de acordo com a Figura 14.

O molde é fechado em seus quatro lados por madeiras, e para evitar que ocorra o vazamento do gesso, a caixa é fechada com o auxílio de sargentos. Além disso, para evitar que o molde ou a peça fiquem grudadas, aplica-se desmoldante na argila, no modelo e nas peças de madeira.

Figura 14 - Preparação da parte inferior do molde de gesso



Fonte: Autoria própria (2022).

Para a segunda parte do molde, apresentada na Figura 15, é delimitado o meio do modelo com fita crepe, e o mesmo é deixado encaixado na parte inferior recém feita. A caminha de argila é feita até a altura estabelecida pela fita de crepe, e, assim como a parte inferior é fechada com peças de madeiras e sargentos para que o gesso não vaze.

Figura 15 - Preparação da segunda parte do molde de gesso



Fonte: Autoria própria (2022).

A Figura 16, ilustra a terceira parte do molde. O modelo permanece encaixado na parte inferior e na obtida na etapa anterior. O desmoldante é passado nas peças de madeira, no modelo e nas demais partes do molde de gesso já obtidas.

Figura 16 - Preparação da terceira parte do molde de gesso



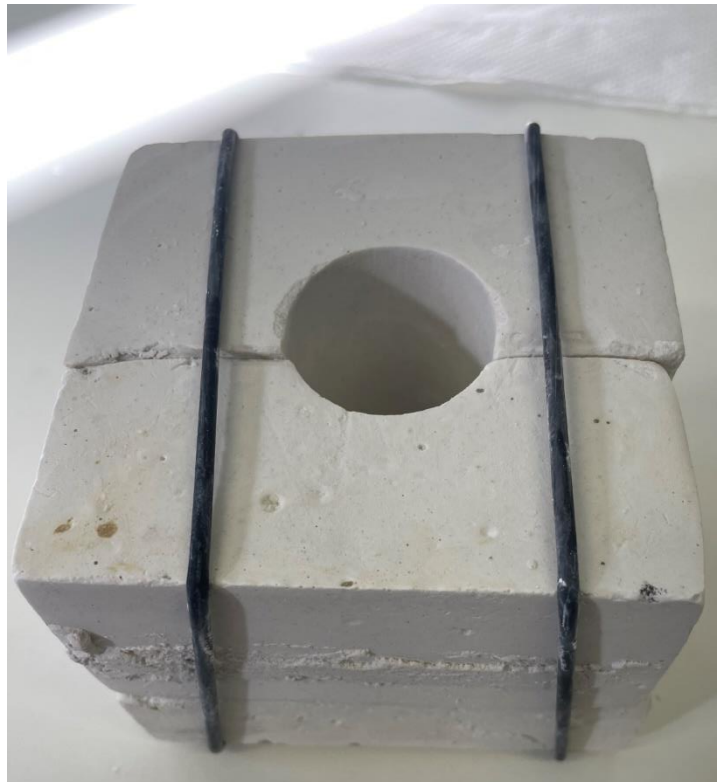
Fonte: Autoria própria (2022).

A proporção utilizada para a mistura de gesso e água foi de 50/50 em peso (CUNHA, 2019). O gesso hidratado é vertido na caixa até estar cerca de 3cm acima do modelo. Após o endurecimento do gesso, a caixa pode ser remontada para a próxima etapa ou desmontada por completa e a base de vidro pode ser retirada,

3.5 Obtenção dos cadinhos

Para garantir que a suspensão cerâmica não vaze pelo molde, o mesmo é preso com elásticos que garantem o posicionamento das três partes, indicado na Figura 17. A suspensão cerâmica foi vertida no interior do molde e gesso até preenchê-lo. A água presente é absorvida, portanto é necessário verter mais vezes a suspensão cerâmica até atingir a espessura desejada, por fim o excesso de suspensão é drenado.

Figura 17 - Molde de gesso preparado para a colagem de barbotina



Fonte: Autoria própria (2022).

Após essa drenagem, a peça junto ao molde foi colocada na estufa a 30°C, por 24h para melhorar o destacamento do cadinho, ilustrado abaixo pela Figura 18.

Figura 18 - Cadinho dentro da estufa a 30°C



Fonte: Autoria própria (2022).

As etapas subsequentes, de secagem e sinterização foram desenvolvidas da mesma forma que Cerri (1998) realizou em sua tese de doutorado, ou seja, o cadinho foi seco por 12 horas a 100°C e sinterizadas por 4 horas a 1300°C.

3.6 Validação

Esta etapa é a última, e mais importante, pois irá atestar se o produto desenvolvido é capaz ou não de desempenhar a função desejada. Para tal, foram realizados diversos ensaios, os quais são detalhados a seguir.

3.6.1 Análise dimensional

A análise dimensional é a etapa mais rápida e simples de se realizar, pois consiste em medir o corpo de prova ou cadinho, com o auxílio de um paquímetro e verificar se as medidas de cada cota estão de acordo com o cadinho atual, de níquel.

Estas medições são feitas após os processos de secagem e de sinterização, pois haverá perda de água e densificação, respectivamente, fazendo com que o produto sofra retração.

Na primeira medição, após o processo de secagem se as medidas estiverem menores que do cadinho atual, o projeto do modelo deverá ser revisado para compensar esta variação. Do contrário, seguem para a etapa de sinterização.

3.6.2 Dilatometria

O ensaio de dilatometria é utilizado para medir e analisar as mudanças dimensionais sofridas por um material em função da temperatura, principalmente nas indústrias metalúrgica e cerâmica. Permite obter informações como o coeficiente de expansão ou retração térmica, transições de fase, expansão volumétrica, influência de aditivos, compatibilidade com outros materiais, entre outros (DINGER, 2005.)

O equipamento a ser utilizado na realização desta análise térmica, é do fabricante BP Engenharia, modelo RB-3000, módulo da esquerda na Figura 19.

Figura 19 - Equipamento de análises térmicas



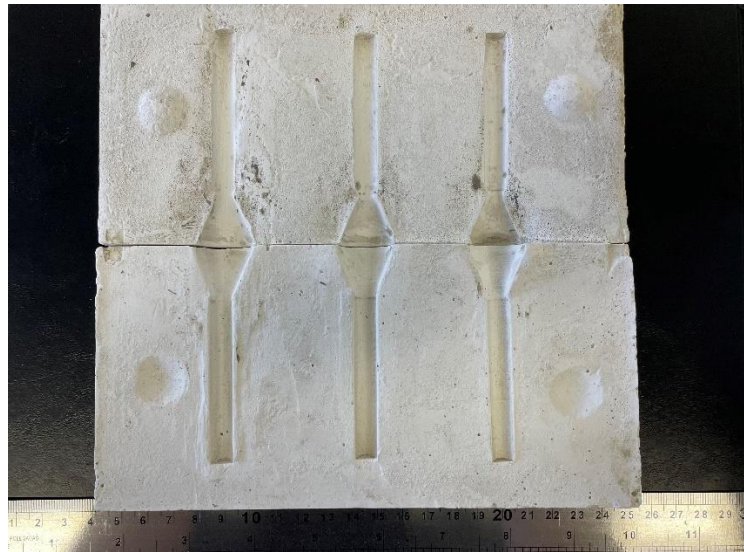
Fonte: Autoria própria (2022).

O módulo de análise dilatométrica é composto de um forno tubular com núcleo de alumina, um sistema de aquecimento por resistência térmica metálica em conjunto com concreto refratário, além de isolamento em fibra cerâmica, podendo alcançar até 1200°C (BP ENGENHARIA, 2004).

A faixa de temperatura indicada pelo fabricante, para utilizar o equipamento é de 25 a 1100°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min (BP ENGENHARIA, 2004).

Para a realização desta análise são utilizados corpos de prova, de 50 mm de comprimento e entre 5 e 8 mm de seção, obtidos no molde da Figura 20.

Figura 20 - Molde de corpo de prova para dilatometria



Fonte: Autoria própria (2022).

3.6.3 Termogravimetria

O ensaio termogravimétrico é utilizado para medir e analisar as alterações de massas das amostras em função da temperatura. Assim como o ensaio anterior, a termogravimetria é realizado no mesmo equipamento da Figura 19, mas o módulo da direita. (DINGER, 2005).

O módulo de análise termogravimétrica é composto por uma balança eletrônica, e um forno similar ao do módulo de análise dilatométrica (BP ENGENHARIA, 2004).

Para a realização desta análise são utilizados os próprios cadinhos após os processos de secagem e queima, obtidos através da colagem de barbotina.

Este ensaio serve para validar a utilização e assertividade do cadinho de óxido de estanho, pois é necessário comparar as curvas obtidas pelo cadinho de níquel com as que serão obtidas com o cadinho proposto, utilizando materias conhecidos.

3.6.4 Porosimetria

A porosimetria por intrusão de mercúrio é uma técnica que permite, numa amostra sólida, quantificar a distribuição de tamanhos de poros abertos, bem como o diâmetro médio e volume total destes. Esta técnica é baseada em fenômenos de

capilaridade a pressões controladas, nos quais o poro é assumido como um capilar, e na pressão necessária aplicar para que o mercúrio seja introduzido e preencha os poros presentes em função do tamanho destes, permitindo assim o cálculo da distribuição de tamanho de poros abertos (INSTITUTO PEDRO NUNES, 2022).

O equipamento para a realização desta análise foi o porosímetro de intrusão de mercúrio do fabricante Quantachrome Instruments, modelo Poremaster 33, conforme Figura 21.

Figura 21 - Porosímetro de Intrusão de Mercúrio



Fonte: Autoria própria (2022).

O mercúrio não entra em contato com a maioria dos materiais devida a sua alta tensão superficial, portanto faz-se necessário o uso de pressão para que penetre nos poros da amostra. Sendo assim, durante o ensaio de porosimetria são avaliados a pressão realizada sob o mercúrio e o volume deste que penetra na amostra (BEPPLER, 2016).

3.6.5 Densidade

A densidade é uma propriedade fundamental, pois facilita a identificação e pureza de materiais. No caso das cerâmicas o mais indicado é se realizar o ensaio de

verificação da densidade real na matéria-prima, ou seja, no pó. Pois, as superfícies das partículas ficam totalmente expostas, diferentemente do produto sólido no qual alguns pedaços ficam inacessíveis (DINGER, 2005).

Existem 4 tipos de densidades mais importantes na área de cerâmicas, são elas a real, a aparente, a de suspensão e a de massa. Para este TCC será analisada a densidade real, no equipamento Multipicnômetro, da fabricante Quantachrome Instruments, modelo MVP-D160-E, apresentado pela Figura 22.

Figura 22 - Multipicnômetro MVP-D160-E



Fonte: Autoria própria (2022).

Este equipamento é o que determina a densidade das amostras por meio do uso do gás Hélio (He). Podendo estas serem sólidas ou em pó, pois a determinação da densidade ocorre pela medição da diferença de pressão quando uma quantidade do gás sob pressão flui de um volume de referência para uma célula de amostra (DINGER, 2005).

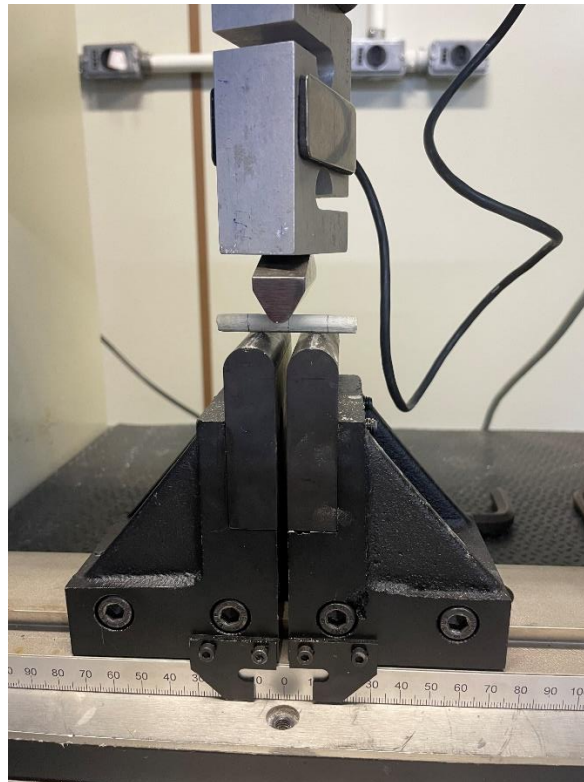
3.6.6 Ensaio Estático de resistência à flexão

Com o intuito de obter um dado relacionado à resistência mecânica, o ensaio de flexão foi o selecionado, e para a realização deste ensaio as normas utilizadas foram ASTM C 1161-02c e a ASTM C 674 – 88.

As amostras foram ensaiadas na máquina universal de ensaios da marca EMIC, disponível no laboratório da UTFPR do departamento acadêmico de construção civil, aplicando-se uma taxa de carregamento uniforme de 0,2 mm/min e utilizando uma célula de carga de 2 kN.

A configuração utilizada foi a de três pontos de apoio, mantendo uma distância entre pontos de 20 mm, conforme Figura 23.

Figura 23 - Configuração de três pontos do mecanismo do ensaio de flexão



Fonte: Autoria própria (2022)

Antes de iniciar o ensaio foram feitas as marcações, em todos os corpos de prova, do meio da amostra, pois é o ponto onde deverá ser aplicado o carregamento.

O módulo de ruptura é calculado automaticamente pelo programa da máquina de ensaios, entretanto é necessário escrever a equação no *script* de ensaio, portanto a Equação 2, retirada da norma ASTM C 674 – 88.8, foi a selecionada, pois contempla os corpos de prova cilíndricos.

$$M = \frac{8PL}{\pi d^3} \quad (2)$$

Na qual:

M = módulo de ruptura (MPa);

P = força de ruptura (N);

L = distância entre suportes (mm);

d = diâmetro do corpo de prova (mm).

3.6.7 Ensaio mecânico dinâmico

Com o intuito de determinar os módulos elástico e de cisalhamento do material, a técnica de excitação por impulso foi a selecionada.

As amostras foram caracterizadas pela técnica de excitação por impulso no equipamento conhecido por Solenastic[®], presente na Figura 24, o qual realiza a medição de forma não-destrutiva. Aplicando-se um leve impacto mecânico no corpo de prova, há a emissão de um som característico, e as curvas de atenuação dessa vibração acústica permite a determinação dos módulos acima citados.

Figura 24 - Equipamento Solenastic[®] da ATCP Engenharia Física

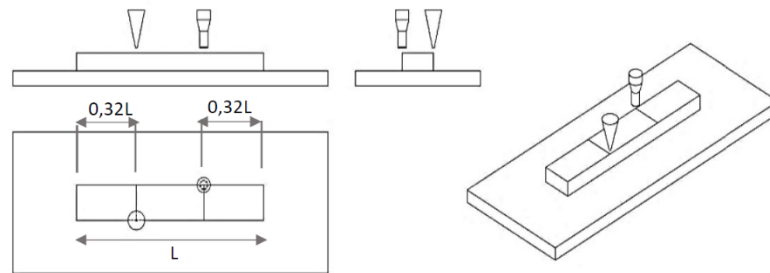


Fonte: Autoria própria (2022)

Para a correta medição dos módulos existem condições de contorno, tanto para o modo somente torcional quanto para o flexional e torcional, para a correta excitação e captura da vibração.

No caso apresentado pela Figura 25, as posições do pulsador e do captador acústico são em lados transversalmente opostos, e a $0,32 L$ da extremidade do corpo de prova, onde L representa o comprimento.

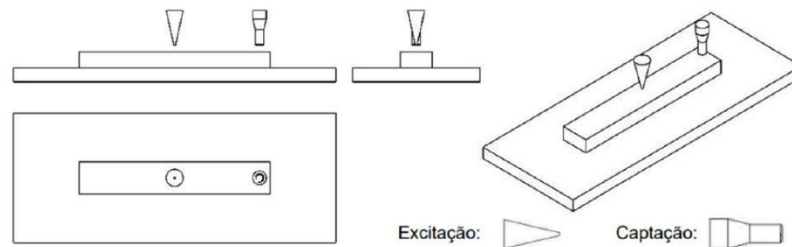
Figura 25 - Condições de contorno para os modos de vibração flexional e torcional



Fonte: ATCP Engenharia Física (2015)

No caso do modo somente flexional, representado na Figura 26, as posições do pulsador e do captador são a $0,224 L$, também a partir da extremidade do corpo de prova. E, são dispostos colinearmente.

Figura 26 - Condições de contorno para o modo de vibração somente flexional



Fonte: ATCP Engenharia Física (2015)

Para realizar o ensaio, basta colocar o corpo de prova sobre a espuma e posicionar o captador e o pulsador de acordo com o modo de vibração que irá ser analisado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos para os ensaios descritos na seção anterior, e comparados com o trabalho feito por Cerri (1998).

4.1 Análise dimensional

A análise dimensional foi parte essencial para o desenvolvimento do trabalho, pois avaliando as medidas do cadinho antes e depois da etapa de sinterização, foi possível calcular a porcentagem de retração sofrida. E, com isso, fazer as alterações necessárias no modelo.

Contudo, para cada novo protótipo era necessário refazer o molde de gesso, uma vez que as medidas já não eram as mesmas. Sendo assim, foram necessários três moldes para chegar ao resultado final. E, a fim de obter um molde com melhor qualidade na última peça, a solução encontrada foi a de levar o protótipo e solicitar para um ceramista confeccioná-lo, conforme Figura 27.

Figura 27 - Molde de gesso feito por ceramista

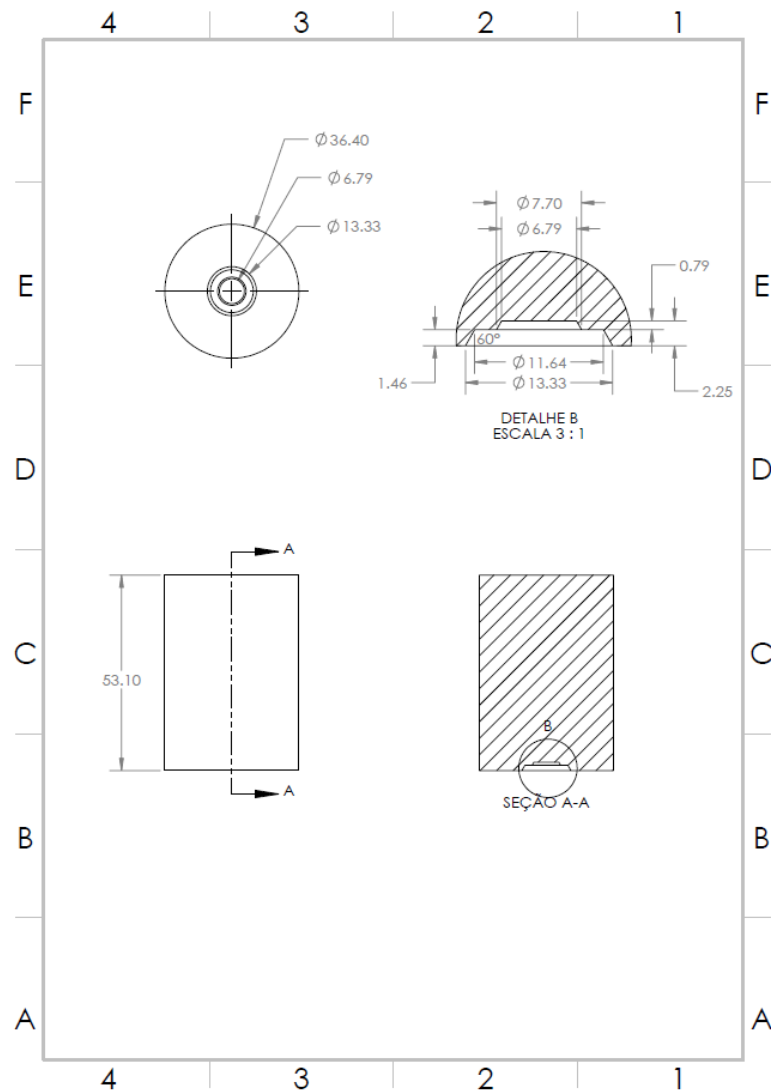


Fonte: Autoria própria (2022).

Para a primeira versão foram utilizadas as medidas do cadinho atual. Entretanto, após a colagem de barbotina, o fundo do cadinho ficou preso ao molde de gesso, e foi possível determinar apenas as retrações no diâmetro e na altura.

No segundo modelo, Figura 28, além da inclusão de um ângulo de saída para facilitar no momento da desmoldagem, foi considerado como um objeto maciço, pois a espessura da parede é determinada pelo tempo da colagem de barbotina. Dessa forma, havia uma garantia estrutural durante o processo de acabamento da peça impressa e da moldagem.

Figura 28 - Segundo protótipo após a correção das cotas



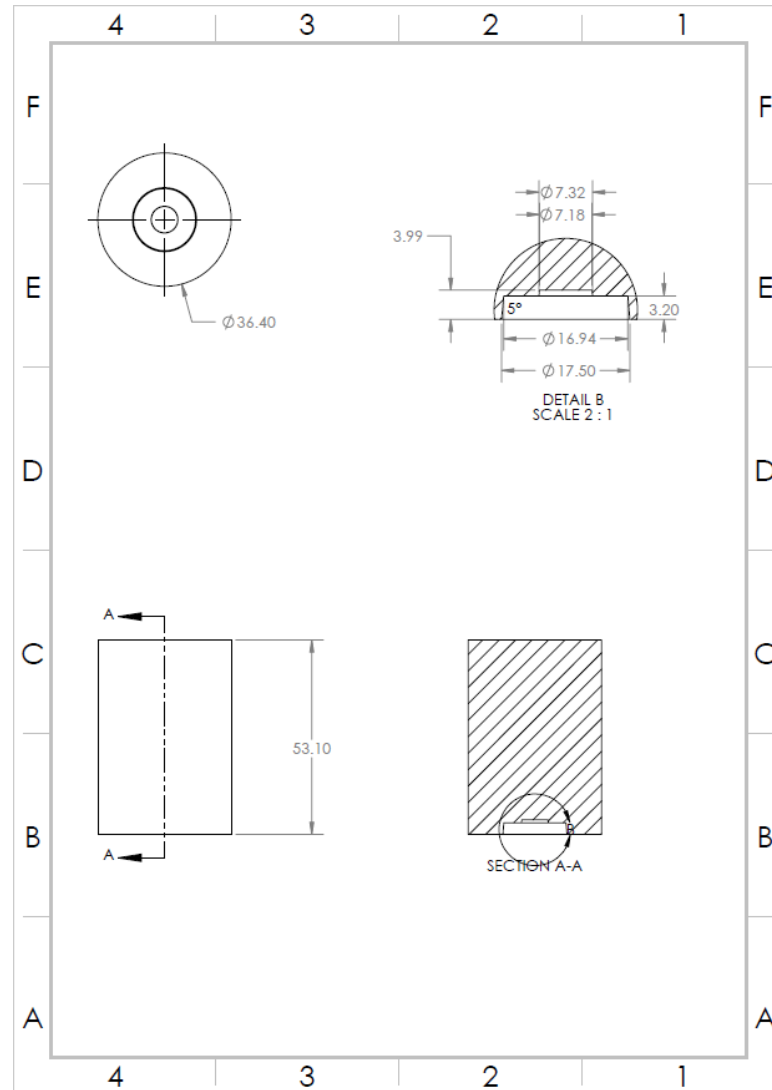
Fonte: Autoria própria, utilizando o software SolidWorks.

Comparando as dimensões da Figura 29, com a do primeiro modelo da Figura 10, obteve-se uma porcentagem de retração térmica para o diâmetro de 23,4%, e na altura de 21,5%.

Entretanto, nesta segunda versão houve um erro de projeto na parte do detalhe inferior do cadinho. E, portanto, não encaixou no equipamento de análises

térmicas. Além disso, o ângulo de saída apresentou-se demasiadamente grande. Sendo assim, foi necessário um terceiro modelo para corrigir estas medidas.

Figura 29 - Terceiro modelo após a correção da parte inferior



Fonte: Autoria própria, utilizando o software SolidWorks.

Conforme ilustrado pela Figura 29 acima, após o cálculo da retração e da mudança do ângulo de saída para apenas 5° , as cotas foram alteradas e com as novas medidas o cadinho encaixou no equipamento de análises térmicas como mostra a Figura 30.

Figura 30 - Cadinho de óxido de estanho



Fonte: Aatoria própria (2022)

Desta forma, as medidas finais do protótipo são: os diâmetros externo do cadinho de 36,40 mm, e dos dois rebaixos na parte inferior da peça de 16,94 mm e 7,18 mm, a altura externa de 53,10 mm. No detalhe B apresentam-se o ângulo de saída de 5° e a altura do rebaixo de maior diâmetro de 3,20 mm e o de menor diâmetro de 0,79 mm.

4.2 Dilatometria

A análise dilatométrica foi feita em um corpo de prova, ilustrado pela Figura 31, e que foi obtido por meio do uso do molde presente na Figura 20.

Comparando o resultado obtido por Cerri (1998), com o encontrado neste trabalho, pode-se concluir que o valor encontrado foi satisfatório.

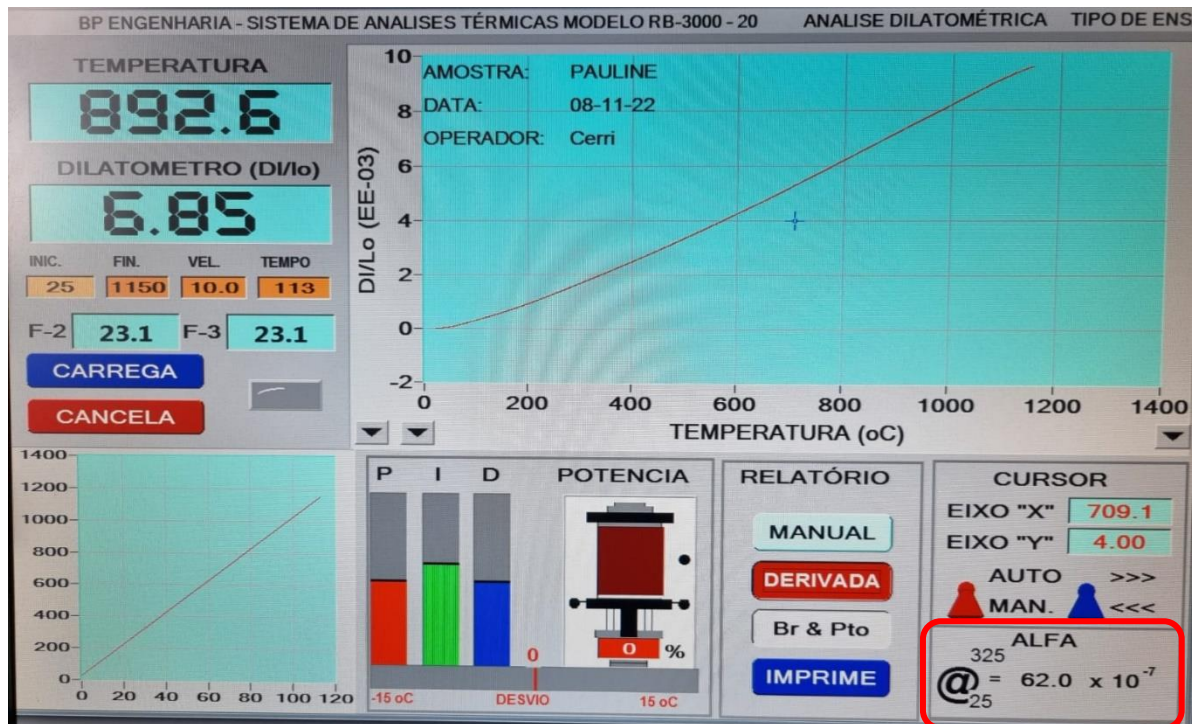
Figura 31 - Corpos de prova obtidos para dilatometria



Fonte: Aatoria própria (2022)

Enquanto Cerri (1998) obteve o valor do coeficiente de expansão térmica de $6,6 (^{\circ}\text{C}^{-1} \times 10^{-6})$, no presente trabalho o resultado obtido foi de $6,2 (^{\circ}\text{C}^{-1} \times 10^{-6})$. Representado na Figura 32 pelo valor de “ALFA” no canto inferior direito do software da BP Engenharia.

Figura 32 - Resultado do coeficiente de expansão térmica



Fonte: Autoria própria (2022)

4.3 Porosimetria

Para a verificação da porosidade do material os corpos de prova da Figura 31, foram quebrados em pedaços menores para poderem ser utilizados no porosímetro de intrusão de mercúrio.

E, ao contrário do ensaio anterior, este obteve um resultado dez vezes maior que o obtido por Cerri (1998). Enquanto, esse encontrou 0,5% de porosidade em seu material, neste trabalho o valor foi de 5,2%.

Uma das hipóteses levantadas para tamanha divergência foi a diferença nos métodos de obtenção da suspensão cerâmica. Enquanto Cerri (1998) fez uso do moinho de bolas com esferas de zircônia por 2 horas, o que pode ter garantido uma homogeneidade melhor. O método utilizado, descrito na seção 3, foi o agitador por 30

minutos. Portanto, é possível que o agente dispersante não tenha sido equalizado, tendo em vista que o mesmo age como uma barreira para o crescimento dos grãos durante o processo de sinterização (CERRI, 1998).

4.4 Densidade

Após o processo de sinterização o cadinho apresentou densidade de 94% da densidade teórica. Entretanto, os resultados obtidos por Cerri (1998) foram superiores a 99%.

A densidade do cadinho pode ser influenciada pela composição química, e há a hipótese de que a homogeneização feita pelo agitador não tenha sido tão eficiente.

Portanto, no momento de verter a suspensão no molde, possa ter ocorrido a separação e acúmulo de determinado componente no fundo do bécher, fazendo com que a composição não tenha sido a esperada.

4.5 Módulos dinâmicos

O ensaio realizado por meio do Sonelastic® obteve como resultado para o módulo de elasticidade o valor de 179 GPa, para o módulo de cisalhamento 66 GPa e, razão de Poisson de 0,33.

Apenas esse último teve uma média maior do que a obtida por Cerri (1998), que foi de 0,29. Para os módulos de elasticidade e de cisalhamento os resultados foram de 252 GPa e 97 GPa, respectivamente.

Contudo, como o cadinho não sofre nenhum tipo de esforço mecânico, essa diferença de resultados não se apresenta como um ponto de preocupação.

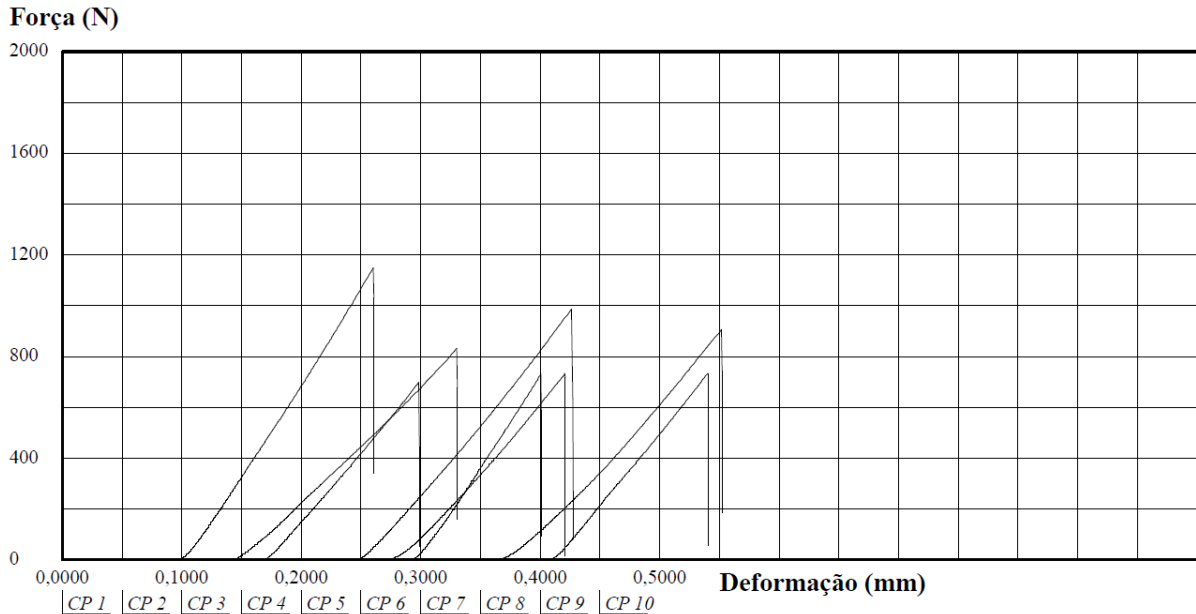
4.6 Ensaio de flexão

O ensaio de flexão foi o único dentre todos que não será feito um comparativo, pois foi feito com o intuito de acrescentar análises na caracterização do material estudado.

Foram usadas 8 amostras, obtidas com o molde da Figura 20, com 50 mm de comprimento e, diâmetro entre 6,4 mm e 6,7 mm.

As curvas apresentadas no gráfico da Figura 33, são características de fratura frágil, na qual há pouca ou nenhuma deformação, e uma ruptura abrupta.

Figura 33 - Gráfico gerado no ensaio de flexão



Fonte: Gerado automaticamente pelo software da máquina universal de ensaios EMIC.

A média obtida para a resistência máxima à flexão foi de de 151,2 MPa. Mas, conforme já mencionado, como o cadinho não sofrerá nenhum tipo de esforço mecânico e este ensaio não foi realizado por Cerri (1998), trabalho o qual está sendo usado como comparativo, o valor obtido se torna uma análise adicional aos demais ensaios realizados.

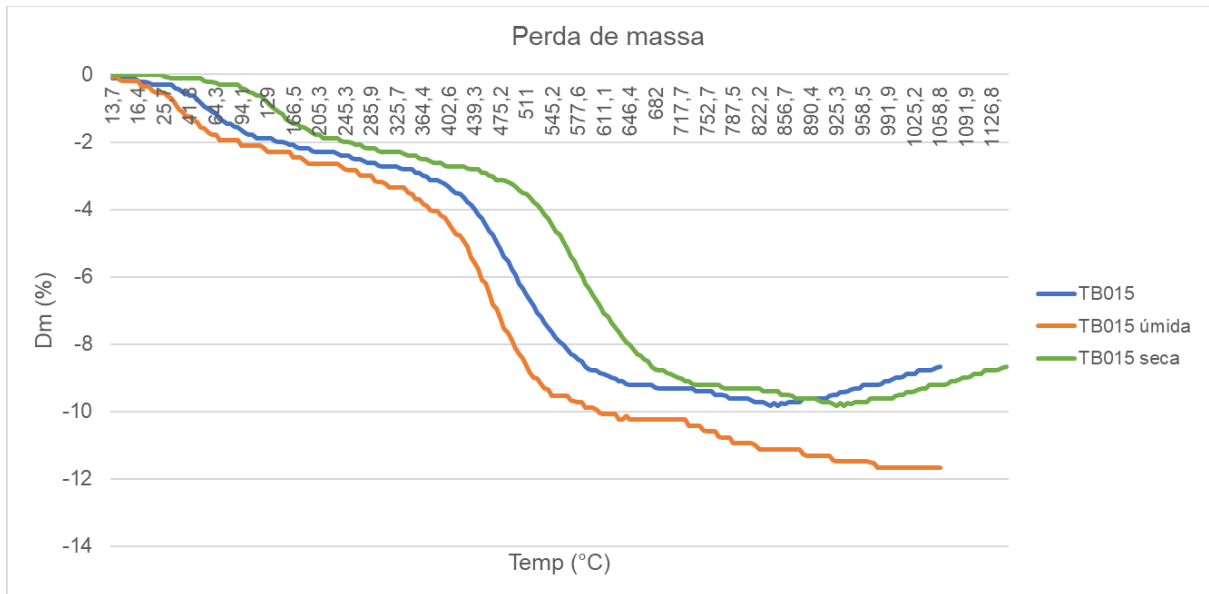
4.7 Termogravimetria

Foram realizados dois ensaios termogravimétricos com o cadinho de óxido de estanho, com o mesmo material, porém em condições diferentes, um com a amostra seca e outro estando úmida. Com isso, foi possível verificar se a curva encontrada com o cadinho proposto foi a mesma ou se haveria um deslocamento da mesma.

Em relação ao material ensaiado, a amostra usada foi a TB015, que de acordo com o fornecedor CERMASSA tem as seguintes características: é uma cerâmica branca menos pura, a temperatura de queima é de 1.100°C, a retração seca – cozido é de 9%, total 12%, e a absorção de água é de 11%.

A curva azul no gráfico da Figura 34 representa a amostra TB015 realizada anteriormente no cadinho de níquel. Em laranja, o mesmo material úmido e realizado com o cadinho óxido de estanho. E em verde, novamente o TB015, seco e, também, ensaiado no cadinho proposto.

Figura 34 - Gráfico comparativo da perda de massa nas três amostras

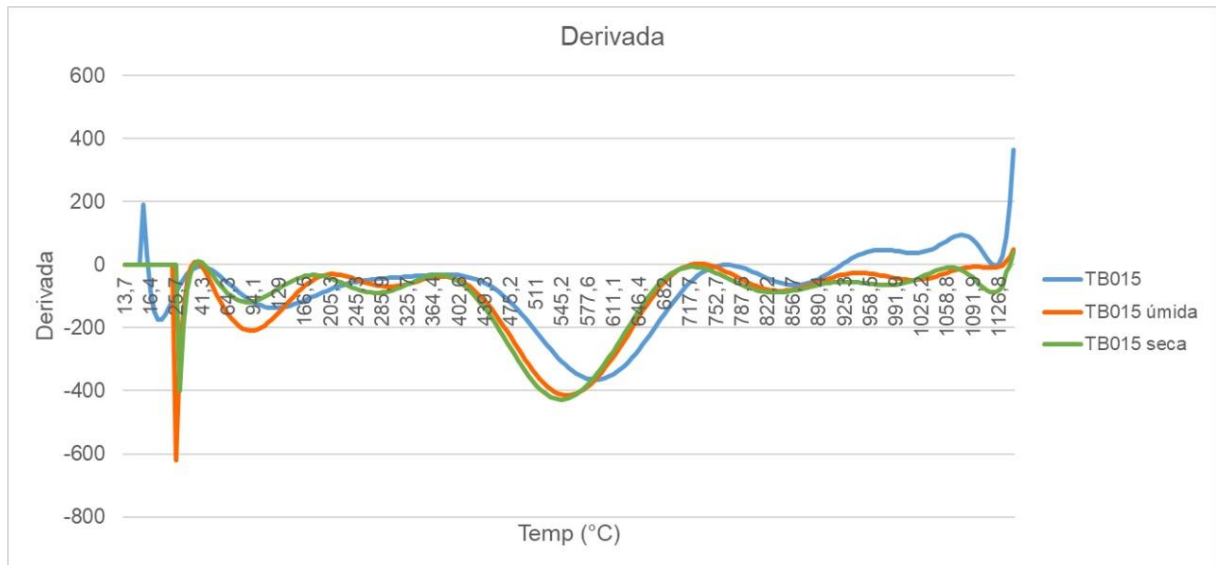


Fonte: Autoria própria, utilizando o software Microsoft Excel.

Conforme pode ser observado houve um deslocamento na curva de perda de massa para as amostras TB015 úmida e seca, no valor de temperatura em que se esperava alguma mudança.

A Figura 36 apresenta as derivadas das curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 35, com elas é possível constatar o deslocamento do pico a 545,2°C para 594,3°C, consequente da maior espessura de parede do cadinho de SnO₂ e menor condutividade térmica do material cerâmico. Apesar disso, o formato da curva da amostra TB015 e TB015 seca estão semelhantes, portanto, entende-se que o material do cadinho não entrou em reação com a amostra que estava sendo ensaiada, conforme apresenta a Figura 37.

Figura 35 – Derivada das curvas apresentadas na Figura 35



Fonte: Autoria própria (2022).

No gráfico acima, da análise termodiferencial, os vales indicam reações endotérmicas, e os picos representam reações exotérmicas. Na amostra TB015 as oscilações ocorridas próximas a 110°C indicam perda de água. Na temperatura próxima a 600°C, ocorre uma reação endotérmica que indica perda de água por desidroxilação. Um pequeno vale a 820°C se deve a liberação de CO₂, e, logo em seguida, a reação exotérmica a 960°C indicam a formação de duas estruturas, o espinelio alumínio-silicato e a nucleação da mulita. (WENG, 2009)

Figura 36 - Cadinho de óxido de estanho e amostra ensaiada após a termogravimetria



Fonte: Autoria própria (2022).

Além disso, após o ensaio termogravimétrico foi possível perceber que não houve aderência nas paredes internas do cadinho, visível na Figura 37. Essa não aderência contribui para uma das características do SnO_2 , já comentada anteriormente, que é a elevada resistência ao ataque químico.

Somado a essa não adesão macroscópica da amostra ensaiada, também na Figura 35 é possível notar que, macroscopicamente não se percebe deformações ou avarias no cadinho de óxido de estanho.

Sendo assim, é factível a realização da calibração do equipamento de termogravimetria para tornar a curva da TB015 seca, encontrada com o novo cadinho, como padrão.

5 CONCLUSÕES

Considerando as comparações feitas com a tese de dissertação de Cerri (1998), os resultados obtidos neste trabalho foram satisfatórios.

Entretanto, o método de obtenção da suspensão cerâmica não se mostrou adequado, tendo em vista que a porosidade ficou 10 vezes maior que o comparativo. Portanto, conclui-se que preparação a barbotina por meio do moinho de bolas com esferas de zircônia os resultados esperados deverão ser mais próximos dos obtidos por Cerri (1998).

Contudo, o desempenho apresentado pelo cadinho de óxido de estanho no equipamento de análises térmicas, foi de acordo com o esperado, que era o de haver um deslocamento na curva, devido a espessura do cadinho ser maior que a do de níquel, tendo uma demora no aquecimento.

Sabendo-se que é possível realizar a calibração da curva obtida para que apresente os valores conhecidos e esperados para cada temperatura, e que o cadinho não reagiu nem danificou após o uso, fica comprovado a sua funcionalidade.

Portanto, é possível fabricar, sempre que necessário, novos cadinhos de forma independente. Ou seja, a dependência de aquisição do porta amostra de único fornecedor foi eliminada.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Diversas foram as dificuldades encontradas no decorrer da parte prática do TCC, principalmente em relação a impressão 3D e a fabricação do molde de gesso.

Em relação a esse primeiro ponto, o material PVB, selecionado por ser fácil de dar acabamento, acabava perdendo qualidade nos detalhes, ou seja, para o que se queria fazer acabou não sendo a melhor opção. Sendo necessário, no último molde, mandar usinar o modelo em poliacetal.

Em relação a fabricação do molde de gesso, a ideia inicial era fazer um molde em três partes porque acreditava-se que seria mais fácil a desmoldagem. Entretanto, pela falta de habilidade e experiência nessa atividade manual, as partes ficavam irregulares, com diversos poros e acabamento mediano. O que fazia com que o cadinho se apresentasse com qualidade regular.

Após conversa com o ceramista entendeu-se que é possível realizar em um molde único, e para que a peça demolsde adequadamente basta secar de cabeça para baixo com um vidro para apoiar.

Apesar de não ter sido observada adesão ou contaminação macroscopicamente, pode ser que devido ao alto valor de porosidade, tenha ocorrido microscopicamente. Portanto, sugere-se que seja feita uma análise por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) do material do cadinho para avaliar.

Os próximos passos seriam: ajustar a curva e testar o cadinho com materiais mais corrosivos.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Sumário Mineral: Estanho**. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/pasta-sumario-brasileiro-mineral-2018/estanho>. Acesso em 25 de abril de 2022.

ARZT, K. **What Is A Crucible?** The Crucible, 2021. Disponível em <https://www.thecrucible.org/what-is-a-crucible>. Acesso em 26 de abril de 2022.

ATCP Engenharia Física. **Manual de Instalação e Operação: Software Sonelastic® 3.0**. Versão 3.1, abril de 2015, 88 páginas.

BEPPLER, A. V. **Porosimetria ao mercúrio**. Doc Player, 2016. Disponível em <https://docplayer.com.br/2014220-Porosimetria-ao-mercurio.html>. Acesso em 25 de maio de 2022.

BORGES, P. D. **Propriedades físicas do SnO₂: defeitos, impurezas, ligas e superredes**. 2011. Tese (Doutorado) – Curso de física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

BP ENGENHARIA. Sistema de Análises Térmicas. Modelo RB-3000-20 BP Engenharia. Manual de instruções. 2004

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9 ed. LTC. Rio de Janeiro, 2016.

CERALTEC. **Cadinhos para alta temperatura**. Disponível em: <https://www.ceraltec.com.br/cadinhos-alta-temperatura>. Acesso em: 23 maio. 2022.

CERALTEC. **Cadinho zircônia**. Disponível em: <https://www.ceraltec.com.br/cadinho-zirconia>. Acesso em: 23 maio. 2022.

CERALTEC. **Cadinho de alumina**. Disponível em: <https://www.ceraltec.com.br/cadinho-alumina>. Acesso em: 23 maio. 2022.

CERALTEC. **Cadinho de porcelana**. Disponível em: <https://www.ceraltec.com.br/cadinho-porcelana>. Acesso em: 23 maio. 2022.

CERRI, J. A. **Sinterização, Propriedades Elásticas, Térmicas e Químicas De SnO₂ Altamente Denso**. 1999. Tese (Doutorado) – Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998.

CHAVARRIA, J. **A cerâmica**. Editorial Estampa. Lisboa, 2004.

CUNHA, Tulio Concolato. **Fabricação de um Cadinho Pelo Método de Colagem de Barbotina**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2019.

DENARI, G. B. **Princípios e aplicações de análise térmica**. IQSC. São Carlos, 2012.

DINGER, D. R. **Characterization techniques for ceramists**. Editora Morris. Kearney, 2005.

DOS SANTOS, Iêda Maria Garcia et al. **Rheological properties of tin oxide suspensions**. Journal of the European Ceramic Society, v. 22, n. 8, p. 1297-1306, 2002.

GERHARDT, T. E.; SILVEIRA, D. T. **Métodos de Pesquisa**. Porto Alegre, 2009. Disponível em <http://www.ufrgs.br/cursopgdr/downloadsSerie/derad005.pdf>. Acesso em 23 de março de 2022.

GREEN, J. **5 Types of Crucible Materials – Good Experimental and Industrial Container**. Stanford Advanced Materials, 2019. Disponível em <https://www.sputtertargets.net/blog/good-experimental-and-industrial-crucible-materials.html>. Acesso em 26 de abril de 2022.

HEINRICH, J. G.; GOMES, C. M. **Introduction to Ceramics Processing**. 2014.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D.P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 643p. 6ª ed., Editora LTC. Rio de Janeiro, 2008.

INSTITUTO PEDRO NUNES. Disponível em: <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/7>. Acesso em: 2 maio. 2022.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 13320:2020** Particle size analysis - Laser diffraction methods. Vernier, p. 20. 2020

KAUARK, F.; MANHÃES, F. C.; MEDEIROS, C. H. **Metodologia da pesquisa: guia prático**. 88p. Editora Via Litterarum. Itabuna, 2010.

KINGERY, W. D; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, c1976. 1032 p. (Wiley series on the science and technology of materials) ISBN 0-471-47860-1

MACIEL, A. P. et al. **Dióxido de estanho nanoestruturado como sensor de NOx**. Cerâmica, v. 49, n. 311, p. 163–167, set. 2003.

NASCIMENTO, E. T. O. et al. **Estudo da corrosão de cadinhos de SnO₂-ZnO, na fusão de vidros contendo metais pesados**. Eclética Química, v. 27, n. spe, p. 45–60, 2002.

NICKEL - ELECTRO LTD. **Nickel Crucibles | Crucibles and Lids**. Disponível em: <https://nickel-electro.co.uk/crucibles-and-lids/nickel-crucibles/#:~:text=High%2Dtemperature%20and%20Corrosion%20Resistance%20properties&text=Nickel%20201%20is%20ideal%20for>. Acesso em: 13 abr. 2022.

ORLANDI, M. O. **Tin Oxide Materials: Synthesis, Properties, and Applications**. Amsterdam: Elsevier, 2020.

SILVA, E. C.; PAOLA, M. V. R. V.; MATOS, J. R. **Análise térmica aplicada à cosmetologia**. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 43, n. 3, set. 2007.

SILVA, S. K. B. M.; ARAÚJO, C. J.; LIMA, A. G. B. **Parameters estimation of the drying process of industrial ceramic bricks via concentrated analysis model.** Research, Society and Development, [S. l.], v. 10, n. 7, p. e57210716913, 2021. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/16913>. Acesso em: 12 abr. 2022.

VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. A.; CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E. **Sintering of tin oxide and its applications in electronics and processing of high purity optical glasses.** Cerâmica [online]. 2001, v. 47, n. 302, pp. 117-123. ISSN 1678-4553. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132001000200010>. Acesso em 25 abr. 2022.

WENG, Leandro Yin. **Adição de amido em massa comercial para Produção de louça de mesa por colagem sob pressão.** Orientador: Márcia Silva de Araújo. 2009. 121. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2009.