

LAIZ VALGAS

**INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO SOBRE AS
PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE VARISTORES DE SnO₂
ATOMIZADOS VIA “SPRAY DRYER”**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora do Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE). Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Orientador: Prof. Dr. Rene Robert
Co-Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Co-Orientador: Dr. Kleber Franke Portella

CURITIBA
2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Paraná (PIPE - UFPR), pela aprovação do projeto.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), pelo apoio financeiro.

À Companhia Paranaense de Energia (COPEL), área de Distribuição de Energia, e à Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), pelo apoio financeiro e bolsa de estudo para o desenvolvimento deste projeto.

Ao Prof. Dr. René Robert (PIPE - LACTEC), por aceitar a orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (DEMa - UEPG), pela idealização e co-orientação deste estudo, sobretudo, pelo incentivo e apoio técnico.

Ao Dr. Kleber Franke Portella (PIPE – LACTEC), pela co-orientação e colaboração.

Ao amigo Orlando Baron, por toda ajuda prestada.

Aos colaboradores Douglas Migliorini e Milton Domingos Michél (LIMAC – UEPG), pelas caracterizações prestadas.

Aos alunos de Engenharia de Materiais (UEPG) Juliano Antunes e Fernando Schmidt, pela ajuda na preparação das amostras.

Ao meu cunhado Valfrido e minha irmã Lucimar, pela acolhida, carinho, confiança, incentivo e sustento.

Aos amigos que conquistei e que deixarão saudades.

RESUMO

Neste trabalho, foi estudada a influência de algumas variáveis de processamento sobre as propriedades elétricas de um varistor tradicional de SnO₂. Um diferencial do processo cerâmico convencional de laboratório, foi a secagem via “Spray Dryer” para a produção de pós granulados. Os efeitos do tempo de moagem, da adição de ligante/plastificante, da concentração de dispersante e do aumento da pressão de compactação foram avaliados. Os resultados mostraram que a adição do ligante/plastificante foi a responsável pela formação dos grânulos, e que o aumento da concentração de dispersante elevou o pH das suspensões e alterou a morfologia dos pós de esférica para “donuts”. O aumento da pressão de compactação diminuiu a população de poros intergranulares e, por consequência, o campo elétrico de ruptura E_r . Varistores produzidos a partir de suspensões pouco dispersas apresentaram E_r mais elevados, provavelmente, devido à contribuição resistiva dos poros intergranulares e oclusos, além do efeito das barreiras elétricas de contorno de grão. O maior tempo de moagem produziu grânulos mais finos, promoveu o aumento da cinética de crescimento dos grãos durante sinterização e diminuiu o E_r . O número de sistemas varistores comparáveis para estudar o efeito de cada variável sobre o coeficiente de não-linearidade α não foi suficiente. Entretanto, o estudo mostrou que varistores de SnO₂ oriundos de pós atomizados, apresentaram valores de E_r e α superiores àquele produzido a partir de particulados.

Palavras-chave: varistor, porosidade, propriedades elétricas.

ABSTRACT

This work aims at assessing the influence of some processing variables on the electrical properties of a traditional SnO₂ varistor. One differential in the laboratory conventional ceramic processing was the spray dryer applied for the production of granulated powders. The effects of grinding time, binder/plasticizer addition, dispersant concentration and increase in the compaction pressure were evaluated. Results showed that the addition of binder/plasticizer was responsible for the formation of granules, and the increase in the dispersant concentration raised the suspensions pH and altering the powders morphology, from spherical to donuts shaped. The increase in compaction pressure reduced the inter-granular pores population and consequently the breakdown electrical field E_b . Varistors produced from the flocculated suspensions presented higher E_b , probably due to the inter-granular and occlude pores resistive contribution, besides the effect of the grain boundary electrical barrier. Longer grinding time produced finer granules, promoting increase in grain growth kinetics during sintering, and reduced E_b . The number of comparable varistor systems was not sufficient for the study of each variable effect, on the α non-linear coefficient. However, the study showed that SnO₂ varistors coming from granulated powder present higher E_b values than those produced from particulate.

Key-words: varistor, porosity, electrical properties.

SUMÁRIO

RELATÓRIO DE DEFESA DE DOUTORADO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
SUMÁRIO.....	v
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS VARISTORES.....	5
2.1.1 Coeficiente de não-linearidade.....	5
2.1.2 Tensão ou campo elétrico de ruptura.....	6
2.1.3 Varistor de SnO ₂	7
2.2 SECAGEM VIA “SPRAY DRYER”.....	11
2.2.1 Princípio de funcionamento.....	11
2.2.2 Formulação das suspensões.....	12
2.2.3 Mecanismo de atomização.....	14
2.2.4 Fatores que determinam as morfologias dos aglomerados.....	16
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	18
3.1 COMPOSIÇÃO E MOAGEM.....	19

3.2 ADIÇÃO DE DISPERSANTE E LIGANTE/PLASTIFICANTE.....	19
3.3 ATOMIZAÇÃO VIA “SPRAY DRYER”	20
3.4 CONFORMAÇÃO DE PASTILHAS E SINTERIZAÇÃO.....	21
3.5 PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS PARA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	22
3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	22
3.6.1 Análise Granulométrica.....	22
3.6.2 Picnometria.....	22
3.6.3 Medidas elétricas de <i>corrente x tensão</i>.....	23
3.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E DENSIDADE REAL.....	24
4.2 MORFOLOGIA DOS PÓS ATOMIZADOS.....	27
4.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E MORFOLÓGICA DOS SINTERIZADOS.....	36
5. CONCLUSÕES.....	48
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	49
7. REFERÊNCIAS.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química, propriedades elétricas e aspectos microestruturais de cerâmicas varistoras à base de SnO ₂ e ZnO [9].....	9
Tabela 2 – Tempo de moagem e ordem de adição da solução PVA: EG e do PAA-NH ₄ ⁺ sobre o varistor de SnO ₂	20
Tabela 3 – Tamanho médio de grânulos e densidade real dos pós varistores atomizados via “Spray Dryer”.....	26
Tabela 4 – pH das suspensões varistoras de SnO ₂ atomizadas via “Spray Dryer”.	28
Tabela 5 - Propriedades elétricas em função da pressão de compactação.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação gráfica $J \times E$ da propriedade elétrica de condução não-ôhmica de um varistor [26].....	5
Figura 2 – Representação esquemática do corte transversal de um bloco varistor de espessura D , representando uma microestrutura idealizada com tamanho de grão d [12].....	7
Figura 3 – Dupla barreira Schottky. Modelo de defeito atômico proposto para explicar a formação das barreiras de potencial nos contornos dos grãos do varistor de SnO_2 [30].....	10
Figura 4 – Desenho esquemático de um sistema de “Spray Dryer”. [46].....	12
Figura 5 – Mecanismos de estabilização estérica (a) e eletrostática (b) [48, 49]....	13
Figura 6 – Desenho esquemático do mecanismo de atomização via “Spray Dryer” [56].....	15
Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura de aglomerados de alumina atomizados via “Spray Dryer”, mostrando o efeito da adição de Al_2O_3 calcinado (b) sobre formulação inicial (a) [24].....	16
Figura 8 – Diagrama de blocos sobre as condições de processamento empregadas para a produção do varistor de SnO_2	18
Figura 9 – Mini “Spray Dryer” utilizado para atomizar as suspensões varistoras (limac – uepg).....	21
Figura 10 - Curvas acumulativas de distribuição granulométrica dos pós varistores de SnO_2 atomizados via “Spray Dryer”	24

Figura 11 – MEV do produto atomizado de S1: (a) 500 e (b) 2000x. Suspensão sem ligante/plastificante, com 0,50% em massa de solução dispersante (1:100). Massa moída por 17h.....	31
Figura 12 – MEV do produto atomizado de S2: (a) 500 e (b) 2000x. Suspensão com 3% em massa de PVA: EG e 1,00% em massa de solução dispersante (1:100). Massa moída por 17h.....	32
Figura 13 – MEV do produto atomizado de S3: (a) 500 e (b) 2000x. Suspensão sem dispersante, com 3% em massa de PVA: EG. Massa moída por 4h.....	33
Figura 14 – MEV do produto atomizado de S4: (a) 500 e (b) 3000x. Suspensão com 0,03% em massa de PAA-NH ₄ ⁺ e 3% em massa de PVA: EG. Massa moída por 17h.....	34
Figura 15 – MEV do produto atomizado de S5: (a) 500 e (b) 3000x. Suspensão com 0,03% em massa de PAA-NH ₄ ⁺ e 3% em massa de PVA: EG. Massa moída por 4h.....	35
Figura 16 – Curvas $E \times J$ dos sistemas varistores de SnO ₂ , sinterizados em 1350 °C/2h e compactados à verde em (a) 50 e (b) 100 MPa.....	36
Figura 17 – Curva $E \times J$ dos sistemas varistores de SnO ₂ , sinterizados em 1350 °C/2h e compactados à verde em (a) 150 e (b) 200 MPa.....	37
Figura 18 – Regressão linear da medida $\log J \times \log E$ do varistor S3 compactado a verde em 50 MPa.....	39
Figura 19 – Curvas de tendência mostrando o efeito do aumento da pressão de compactação a verde sobre E_r , para todos os sistemas varistores estudados.....	39
Figura 20 – MEV da superfície fraturada do sistema S1, sinterizado em 1350 °C/2h, e compactado a verde sob pressão de (a) 50 e (b) 200 MPa.....	42
Figura 21 – MEV da superfície fraturada do sistema S2, sinterizado em 1350 °C/2h, e compactado a verde sob pressão de (a) 50 e (b) 200 MPa.....	43

Figura 22 – MEV da superfície fraturada do sistema S3, sinterizado em 1350 °C/2h, e compactado a verde sob pressão de (a) 50 e (b) 200 MPa.....	44
Figura 23 – MEV da superfície fraturada do sistema S4, sinterizado em 1350 °C/2h, e compactado a verde sob pressão de (a) 50 e (b) 200 MPa.....	45
Figura 24 – MEV da superfície fraturada do sistema S5, sinterizado em 1350 °C/2h, e compactado a verde sob pressão de (a) 50 e (b) 200 MPa.....	46

LISTA DE SÍMBOLOS

\bar{d}	- tamanho médio de grão
\bar{n}	- número médio de barreiras elétricas
Co_{Sn}''	- íon de cobalto
Cr_{Sn}'	- íon de cromo
$\text{Nb}_{\text{Sn}}^\bullet$	- íon de nióbio substitucional
Sn^{4+}	- íon de estanho
Φ_B	- altura da dupla barreira schottky
ω	- largura da barreira schottky
α	- coeficiente de não-linearidade do varistor
ρ	- resistividade elétrica
$V_{\text{Sn}}'', V_{\text{Sn}}''''$	- vacâncias de estanho
$V_{\text{O}}^\bullet, V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	- vacâncias de oxigênio
$\text{Sn}_i^{\bullet\bullet}, \text{Sn}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	- átomos de estanho intersticiais
C	- constante relacionada com a microestrutura do varistor
D	- espessura do bloco varistor
d	- diâmetro do grão
E	- campo elétrico
E_b	- breakdown electrical field
EG	- etilenoglicol
E_r	- campo elétrico de ruptura

I	- corrente elétrica
J	- densidade de corrente elétrica
MEV	- microscopia eletrônica de varredura
MPa	- unidade pascal $\times 10^6$
PAA-NH ₄ ⁺	- poliacrilato de amônio
PVA	- álcool polivinílico
S1, S2, S3, S4 e S5	- suspensões, pós, e sistemas varistores
V	- tensão elétrica
v_b	- barreira elétrica
V_r	- tensão de ruptura

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de dispositivos para a proteção de equipamentos eletro-eletrônicos de uso residencial e industrial, tem despertado interesse na pesquisa tecnológica para a promoção de materiais de estado sólido com propriedades distintas para suportar elevadas variações de potencial elétrico, oriundas dos surtos ou transientes das redes de distribuição e transmissão de energia elétrica [1, 2].

As cerâmicas varistoras são exemplos destes materiais, os quais são produzidos a partir de sistemas multicomponentes de óxidos semicondutores policristalinos sinterizados, com propriedades não-ôhmicas (não-lineares), em resposta às solicitações elétricas [3, 4].

As propriedades elétricas das cerâmicas varistoras são governadas por barreiras de potencial localizadas nos contornos dos grãos. As barreiras de potencial são formadas pela adição de elementos dopantes que geram defeitos cristalinos, os quais segregam para as regiões de contorno, por difusão durante a sinterização. A presença dessas barreiras promove ao material grande capacidade de absorção de energia elétrica e o seu escoamento quando submetido a surtos de tensão elétrica, podendo fazê-los repetidamente sem ser destruído [5, 6].

Denominadas "cerâmicas inteligentes", as cerâmicas varistoras agem como resistores variáveis, "**variable resistor**" [7], com comportamento resistivo em baixas voltagens e comportamento condutor a partir de um determinado valor de tensão, conhecido como tensão de ruptura V_r [8], ou campo elétrico de ruptura E_r [9].

Tais respostas elétricas caracterizam as cerâmicas varistoras como elementos principais na fabricação de dispositivos para a proteção de equipamentos submetidos tanto às baixas e médias tensões, aplicadas diretamente como componentes dos circuitos eletro-eletrônicos (de telefonia, computadores, aparelhos medicinais, eletrônica automotiva, sistemas de automação industrial, alarmes, transformadores, etc.) [10], quanto às altas tensões, utilizadas como parte integrante de dispositivos pára-raios, instalados nos terminais das subestações [11].

A característica de um varistor associada a sua qualidade, é o coeficiente de não-linearidade α . Quanto maior o seu valor, maior será a eficiência do varistor [12]. Tal coeficiente pode ser obtido por intermédio de relações empíricas de *corrente x tensão* ($I = CV^\alpha$) [13] ou *densidade de corrente x campo elétrico* ($J = CE^\alpha$) [14], e o

seu significado físico, expressa quanto o material se afasta da resposta ôhmica quando solicitado eletricamente.

Historicamente, os primeiros varistores foram desenvolvidos a partir de carbeto de silício (SiC), com $\alpha \approx 5$ [1]. Nos anos subseqüentes, vários sistemas binários de óxidos foram avaliados como elementos varistores (ZnO-TiO₂, ZnO-Bi₂O₃, ZnO-Al₂O₃) [15], mas foi a partir de 1969, que as cerâmicas varistoras começaram a ser comercializadas em função do estudo de Matsuoka e colaboradores, os quais desenvolveram sistemas cerâmicos multicomponentes à base de ZnO com propriedades não-lineares superiores àquelas obtidas para os sistemas binários [16, 17]. Desde então, os sistemas à base de ZnO, com $\alpha \geq 50$, vêm sendo tradicionalmente estudados e empregados comercialmente, em substituição aos varistores de SiC [12].

Atualmente, os sistemas cerâmicos à base de ZnO são densificados pela presença de Bi₂O₃, e outros dopantes são adicionados com o objetivo de melhorar o coeficiente α e a resistência à degradação (Sb₂O₃, Co₃O₄, Mn₃O₄, Cr₂O₃, NiO) [18]. Porém, tais sistemas apresentam uma microestrutura complexa, formada por diferentes fases cristalinas, dificultando o estudo do papel exato dos óxidos dopantes [2].

Um sistema cerâmico similar às características não-lineares e demais propriedades dos sistemas comerciais, é o sistema óxido à base de SnO₂, patenteado por Pianaro *et al.* [19, 20], cuja densificação se dá pela adição de CoO [21, 22]. Os demais dopantes adicionados (Nb₂O₅ e Cr₂O₃), também têm o objetivo de melhorar o coeficiente α e a resistência à degradação [22, 23].

Tal sistema apresenta uma microestrutura monofásica, mais homogênea e simplificada, o que facilita o estudo do mecanismo de formação de barreira de potencial de natureza Schottky [30], e o estudo da função dos óxidos dopantes da mistura, possibilitando a compreensão dos mecanismos de degradação e da melhoria do desempenho e durabilidade. Outras vantagens que tornam os varistores de SnO₂ muito promissores em substituição aos de ZnO são que, a base óxida de SnO₂ apresenta menor custo do que ZnO, já que o Brasil possui a maior reserva de cassiterita (matéria bruta do SnO₂) do planeta. Os ciclos de tratamento térmico para a produção dos varistores de SnO₂ são menores, o controle das taxas de

aquecimento e resfriamento é menos crítico, necessita de menor quantidade de dopantes e apresenta alta resistência ao ataque químico [2].

O valor de V_r fornece a tensão de aplicação do varistor e é função do tamanho de grão do sinterizado [20]. Se a composição da massa é fixada, a microestrutura passa a ser fortemente dependente das condições de processamento [12]. Partindo deste princípio, resolveu-se estudar a influência de variáveis de processamento sobre as propriedades elétricas do sistema de Pianaro *et al.* [30], usando como etapa diferenciada do processo cerâmico convencional de laboratório, a secagem via “Spray Dryer”, que é um processo muito utilizado na indústria de fabricação de pós [24, 25]. O objetivo desta secagem é a obtenção de grânulos de aglomerados fracos, que durante a compactação a seco, promovem um aumento da densidade a verde, propriedade determinante nos processos de densificação das cerâmicas durante a sinterização.

As variáveis de processamento propostas para este estudo, foram: o tempo de moagem (4 e 17h) e a utilização de aditivos nas dispersões, como o dispersante poliácido acrílico de amônio (PAA – NH_4^+) e solução aquosa de álcool polivinílico (PVA) e etileno glicol (EG), como ligante/plastificante. O efeito da pressão de compactação a verde também foi avaliado (50, 100, 150 e 200 MPa).

Foram fixados: os parâmetros operacionais de “Spray Dryer”, a composição da massa [19] e a etapa de sinterização [12].

A apresentação deste trabalho segue em cinco partes principais.

A FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA está baseada nas propriedades elétricas dos varistores e nas considerações sobre o varistor de SnO_2 estudado, na técnica de “Spray Dryer” e no mecanismo de atomização, nas considerações sobre os aditivos utilizados e como estes influenciam sobre a morfologia dos grânulos atomizados.

No PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL estão descritas as etapas de produção das amostras varistoras resultantes de cinco formulações de suspensões atomizadas via “Spray Dryer”. As técnicas de caracterização procedidas também são apresentadas nessa parte.

Como RESULTADOS, seguem as curvas cumulativas de distribuição de tamanho das partículas e dos grânulos, valores tabelados de densidade real dos atomizados e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós e das superfícies fraturadas dos sinterizados. Estão apresentadas as curvas varistoras

resultantes das medidas elétricas de *corrente x tensão*, e os valores tabelados de α e E_r , como função da pressão de compactação.

A DISCUSSÃO, feita juntamente com a apresentação dos resultados, leva em consideração as variáveis de processamento e o efeito destas sobre a morfologia dos atomizados e das propriedades elétricas dos sinterizados.

As CONCLUSÕES apresentam a contribuição do trabalho em relação a influência de variáveis de processamento sobre as propriedades elétricas de varistores de SnO₂ atomizados via “Spray Dryer”.

Algumas SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS, para aprimoramento do estudo proposto, fecham o corpo textual do trabalho.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS VARISTORES

2.1.1 Coeficiente de não-linearidade

A principal característica de um varistor é o seu grau de não-linearidade α , que expressa o quanto o material se afasta da resposta ôhmica quando solicitado eletricamente. Pode ser obtida pelas relações empíricas de *corrente I x tensão V* (Eq. 1) ou *densidade de corrente J x campo elétrico E* (Eq. 2):

$$I = CV^\alpha \quad (1)$$

$$J = CE^\alpha \quad (2)$$

Onde C , é uma constante relacionada com a microestrutura [13, 14].

O significado físico de α pode ser explicado por uma representação gráfica (Figura) com regiões bem distintas [26].

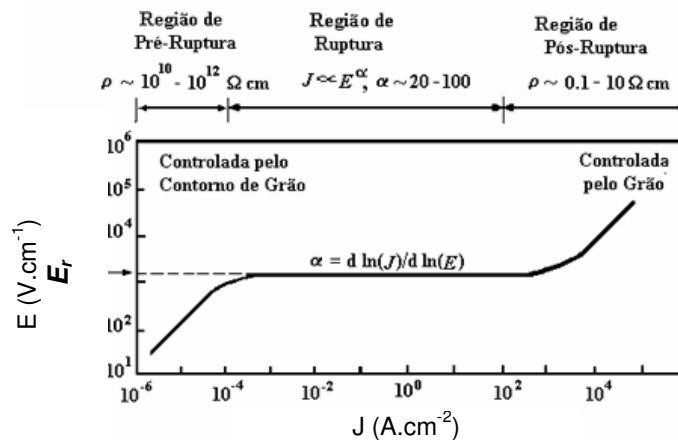


Figura 1 - Representação gráfica $J \times E$ da propriedade elétrica de condução não-ôhmica de uma varistor [26].

Em condições normais de operação da rede elétrica, a resistência efetiva de um varistor é elevada ($\rho = 10^{10}$ a $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$), não permitindo a passagem de

corrente através dele. Assim, a corrente que percorre o circuito, mantém o equipamento a ser protegido em condições normais de funcionamento.

Acompanhando o perfil da curva, este comportamento acontece na região de pré-ruptura, ou região de baixas correntes, onde a resposta elétrica do varistor é ôhmica ou linear ($\alpha = 1$), controlada, apenas, pela resistividade dos contornos de grão do material [6, 12].

Quando surge um transiente de tensão na rede, superior à tensão de alimentação do equipamento, a resistência elétrica do varistor é diminuída em muitas ordens de grandeza ($\rho = 10^2$ a $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$), fazendo com que a corrente em excesso seja absorvida pelo varistor, protegendo o equipamento em questão. Este comportamento é verificado na curva, a partir da tensão limite ou tensão de ruptura indicada, cuja região descreve o comportamento elétrico condutor ou não-linear do varistor ($\alpha \gg 1$). Assim, são considerados bons varistores, àqueles com $\alpha > 40$. Esta condução é regida pelas barreiras de potencial geradas pelos dopantes e defeitos cristalinos nas regiões de contorno dos grãos, durante a sinterização [6, 12].

A terceira região da curva, ou região de pós-ruptura, é verificada somente para elevadas tensões, incomuns às condições normais de operação das redes elétricas. Tal região mostra o retorno do material a uma resposta ôhmica ou linear, regida por uma resistividade elétrica controlada pelo interior dos grãos do material, quando o potencial aplicado é superior à tensão de ruptura [6, 12]. Esta região é pouco estudada, já que altas correntes produzidas podem degradar os varistores pelo "efeito Joule". Normalmente, os valores apresentados para elevadas correntes são resultados de extrapolação.

2.1.2 Tensão ou campo elétrico de ruptura

A aplicação dos varistores está diretamente associada com a quantidade de barreiras efetivas localizadas nos contornos dos grãos. A tensão nominal de um varistor é proporcional à quantidade dessas barreiras [2].

A Figura 2 apresenta esquematicamente, uma microestrutura varistora idealizada com tamanhos de grãos d distribuídos ao longo da espessura D [12].

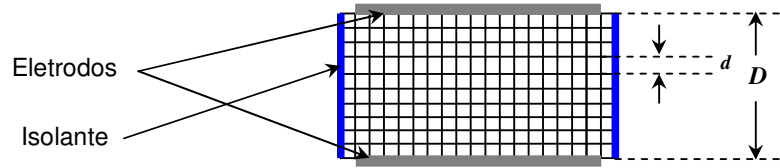


Figura 2 – Representação esquemática do corte transversal de um bloco varistor de espessura D , representando uma microestrutura idealizada com tamanho de grão d [12].

De acordo com Levinson [8], o valor da tensão de ruptura V_r pode ser obtido pela relação mostrada na Eq. 3.

$$V_r = n \cdot v_b \quad (3)$$

Na equação, n é o número de barreiras elétricas v_b no decorrer da espessura D . O valor de v_b (V/barreira) está associado com a tensão necessária para vencer a resistência elétrica do contorno de grão.

Considerando um varistor real, o número médio de barreiras elétricas \bar{n} é proporcional a D/\bar{d} , conforme relação apresentada na Eq. 4 [21]:

$$V_r = v_b \cdot D/\bar{d} \quad (4)$$

Convencionalmente, V_r pode ser obtido de curvas *corrente x tensão*, a partir de densidades de corrente de 1 mA/cm² [17].

2.1.3 Varistor de SnO₂

O SnO₂ é um semicondutor com estrutura cristalina do tipo rutilo (sistema tetragonal) [12], e sua densidade teórica é 6,95 g/cm³ [27]. Apresenta baixa taxa de densificação devido à sua alta difusão superficial em baixas temperaturas e em alta pressão parcial de O₂ a elevadas temperaturas [28].

Quando poroso, o SnO₂ pode ser empregado como sensor de gases [29] e, quando densificado, como varistor [30].

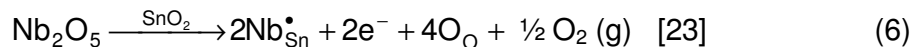
A densificação do SnO₂ sem aditivos é reduzida, mesmo quando sinterizado a elevadas temperaturas por tempos longos [31]. Assim, durante a sinterização, os mecanismos predominantemente observados são: o transporte de massa, a coalescência e o crescimento dos grãos [32].

Pianaro *et al* [33, 34] reportaram que a adição de dopantes com fórmula geral MO conduzem a densificação do SnO₂ [33], e concluíram que a dopagem com CoO aumenta sua sinterabilidade [34].

Pela notação “Kröger-Vink”, mostrada na Eq. 5, pode-se demonstrar a substituição dos cátions Sn⁴⁺ pelos íons do dopante CoO, com a criação de defeitos cristalinos (vacâncias de oxigênio) que facilitam a difusão do dopante e favorecem a densificação.

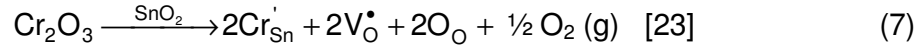


Os demais dopantes adicionados ao varistor de Pianaro *et al.* [19-22], Nb₂O₅ e Cr₂O₃ melhoraram as propriedades varistoras do semiconductor. O Nb₂O₅ contribuiu para o aumento da condutividade elétrica dos grãos, contrastando com os contornos dos grãos altamente resistivos. Essa diferença de condutividade é a responsável pelo transporte eletrônico altamente não-linear nos varistores. O aumento da condutividade elétrica dos grãos é decorrente dos níveis doadores de elétrons desenvolvidos pela solução sólida formada, quando os íons Nb⁵⁺ substituem os íons Sn⁴⁺, conforme a representação a seguir (Eq. 6):



A adição de Cr₂O₃ promoveu um abrupto aumento de α do varistor, contudo, quando em excesso na composição, produz cerâmicas com grãos muito reduzidos com estruturas altamente porosas, degradando as propriedades não-ohmicas [9]. Estudos de Pianaro [9] e de Wang [23] mostraram que o valor de v_b é dependente da

concentração de Cr_2O_3 . O aumento de α é associado com a criação do defeito cristalino Cr'_{Sn} (Eq. 7).



Como resultado, Pianaro *et al.* [9] obtiveram um varistor à base de SnO_2 que apresentou propriedades não-ôhmicas superiores ao varistor comercial de ZnO . Os valores para comparação estão dispostos na Tabela 1 [9]:

Tabela 1 – Composição química, propriedades elétricas e aspectos microestruturais de cerâmicas varistoras à base de SnO_2 e ZnO [9].

Composição química (% em mol)	T_{sint} (°C)	\bar{d} (μm)	Fases presentes	α	E_r (V/cm)
98,9% SnO_2 + 1,00% Co_3O_4 + 0,05% Nb_2O_5 + 0,05% Cr_2O_3	1300	5,4	SnO_2	41	3990
94,9% ZnO + 0,50% Bi_2O_3 + 1,50% Sb_2O_3 + 1,50% CoO + 1,50% MnO_2 + 0,10% Cr_2O_3	1250	10	ZnO β - Bi_2O_3 α - $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	42	2290

A maioria dos sistemas varistores à base de SnO_2 é monofásica. Logo, a propriedade de condução não-ôhmica para estes sistemas é fundamentada num modelo onde se considera apenas o efeito de uma solução sólida formada pelo SnO_2 e seus dopantes [30]. Pianaro propôs esse modelo, chamado dupla barreira Schottky, baseado no modelo de defeito atômico apresentado por Gupta [6], e cujo princípio dita que, para se obter o comportamento varistor, se faz necessária a existência de um contorno de elevada resistividade associado a um grão de elevada condutividade. Quanto maior a diferença, maior α . A dupla barreira Schottky está representada na Figura 3, cujos defeitos são descritos com a notação “Kröger-Vink”:

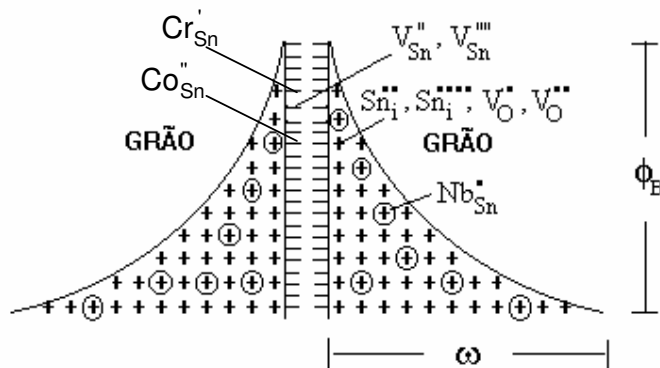


Figura 3 – Dupla barreira Schottky. Modelo de defeito atômico proposto para explicar a formação das barreiras de potencial nos contornos dos grãos do varistor de SnO_2 [30].

Conforme o modelo, cargas negativas se distribuem nas superfícies dos grãos, atribuídas às vacâncias de estanho (V_{Sn}'' , V_{Sn}''') e à substituição de íons de estanho (Sn^{4+}) por íons de cobalto (Co_{Sn}'') ou cromo (Cr_{Sn}'), na interface. Essas cargas negativas são contrabalanceadas por cargas positivas de vacâncias de oxigênio (V_{O}' , V_{O}''), átomos de estanho intersticiais (Sn_i'' , Sn_i''') e defeitos positivos do tipo Nb_{Sn}' , distribuídas por uma distância ω da interface. A altura da barreira é representada por Φ_B . Todos os defeitos cristalinos apresentados pelo modelo resultam das Eqs. 5, 6 e 7.

A pressão parcial de oxigênio, durante a sinterização do varistor, é um fator decisivo nas propriedades elétricas resultantes. Sabe-se que, quanto maior a concentração de espécies de oxigênio (O_2 , O'_2 , O' e O'') adsorvidos sobre as superfícies dos grãos, maior o coeficiente α . Os sítios adsorvedores dessas espécies são criados pelos defeitos Co_{Sn}'' , Cr_{Sn}' , V_{Sn}'' , V_{Sn}''' , localizados nas regiões de contorno dos grãos [1, 12].

2.2 SECAGEM VIA “SPRAY DRYER”

“Spray Dryer” é um processo industrial de secagem de pós a partir de suspensões aquosas ou orgânicas [35], cuja finalidade é a produção de grânulos para posterior compactação a seco [36].

Os grânulos intencionalmente formados são conjuntos de partículas ligadas umas com as outras por forças físicas, por intermédio de um agente ligante (aglomerante) [37].

As vantagens da compactação de grânulos atomizados [24] via “Spray Dryer”, estão relacionadas às propriedades de densidade e resistência à verde do compacto [38-40]. Como resultado desse processo de secagem, uma grande variedade de morfologias dos grânulos pode ser produzida: esferas, do tipo rosca, do tipo agulha, grânulos alongados ou achatados [41].

Essa tecnologia tem sido aplicada em muitas áreas, incluindo nas indústrias alimentícia, farmacêutica, cerâmica, de polímeros e química, e muitos aspectos do processo de “Spray Dryer” têm sido investigados [25].

No caso dos materiais cerâmicos, tais estudos levam em consideração, tanto os parâmetros de secagem (temperatura, pressão, taxa de alimentação, tipo de atomizador) [42-44], quanto às formulações das suspensões (efeito de adição de ligante, dispersante, óxidos iniciantes calcinados, etc) [36, 39, 45].

2.2.1 Princípio de funcionamento

Um sistema de “Spray Dryer” pode ser explicado seguindo o desenho esquemático apresentado pela Figura [46]:

Por um sistema de bombeamento, a suspensão é aspirada até a parte superior, sendo aquecida (2) até uma temperatura (de entrada ou “INLET”), apropriada para atomização. Através de um bocal (ou bico atomizador) (1) com saída para os dois fluídos, a suspensão e o gás (ar ou N₂) são injetados ao mesmo tempo na câmara de secagem (3). O processo de atomização é iniciado quando a massa líquida, sob efeito de compressão do gás, é gotejada pelo pequeno orifício do bocal e é secada pelo efeito de temperatura. Devido ao sistema de sucção (6), o pó

atomizado passa por um reservatório onde o gás se movimenta de forma circular, formando um ciclone (4), que serve para separar partículas finas dos aglomerados. Os aglomerados, mais pesados, se depositam por gravidade no reservatório de produto (7), e os finos seguem o fluxo de sucção até ficarem retidos num filtro (5).

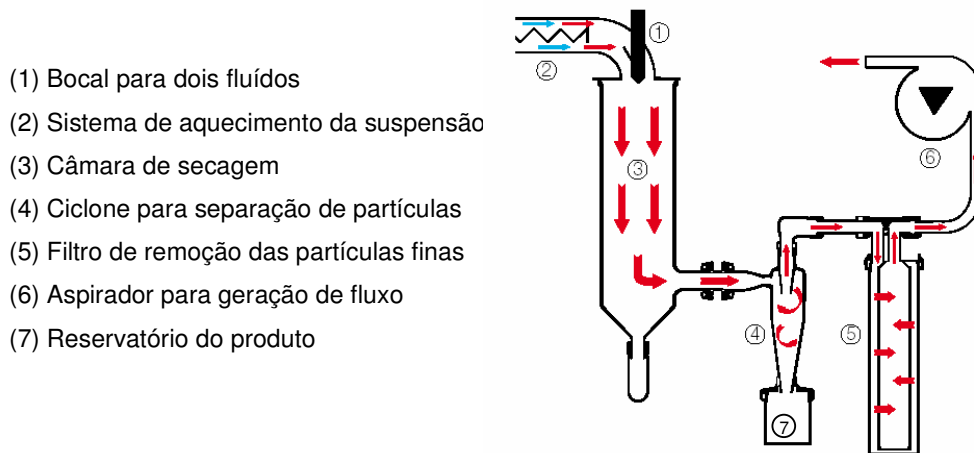


Figura 4 – Desenho esquemático de um sistema de “Spray Dryer” [46].

2.2.2 Formulação das suspensões

Em geral, as suspensões cerâmicas (barbotinas) atomizadas via “Spray Dryer” são constituídas de: óxidos (pós), solvente, dispersante, ligante, plastificante, entre outros [36].

A quantidade de pó cerâmico, usada nas barbotinas varia de 40 a 50% em massa. Os solventes (água ou etanol) utilizados para dissolver os componentes orgânicos devem ser quimicamente inertes em relação aos pós. A água é o solvente mais utilizado porque suas moléculas polares promovem forte interação com a superfície dos óxidos, devido à característica iônica da interface óxido/solvente.

Os dispersantes são necessários para evitar a sedimentação rápida das partículas. São aditivos que promovem interação repulsiva entre elas por meio de mecanismos estéricos e eletrostáticos, dependendo das características físico-químicas dos dispersantes adicionados [47].

A estabilização estérica é consequência da interação física de substâncias poliméricas de cadeia longa, as quais são adsorvidas pelas partículas. Com a aproximação das partículas, as camadas adsorvidas se interpenetram e, por impedimento mecânico, dificultam a aproximação das partículas (Figura 5). Este tipo de repulsão é efetivo tanto em meios aquosos quanto em orgânicos [48].

A repulsão eletrostática é consequência da presença de uma dupla camada de íons adsorvidos em partículas carregadas eletricamente, dispersas em um líquido polar (água). Essa dupla camada consiste de uma camada fixa de íons de carga contrária à da superfície da partícula (camada de Stern) e de uma camada móvel de íons, camada difusa [48, 49] (Figura 5). A estabilização é controlada pelo potencial elétrico entre a superfície das partículas e a dupla camada elétrica formada pelos contra-íons [50].

A combinação dos mecanismos eletrostático e estérico, promove uma estabilização do tipo eletro-estérica [51]. Normalmente, o efeito eletro-estérico é resultado da utilização de polieletrólitos (polímeros que apresentam grupos ionizáveis repetidos) como dispersantes [52]. Os polieletrólitos mais utilizados nas dispersões aquosas são os derivados de ácidos acrílicos como o poliácido acrílico (PAA – NH_4^+), ou polimetacrilato de amônio (PMA – NH_4^+) [36, 53]. A adsorção desses polímeros às partículas ocorre pela formação de pontes de hidrogênio ou por atração eletrostática.

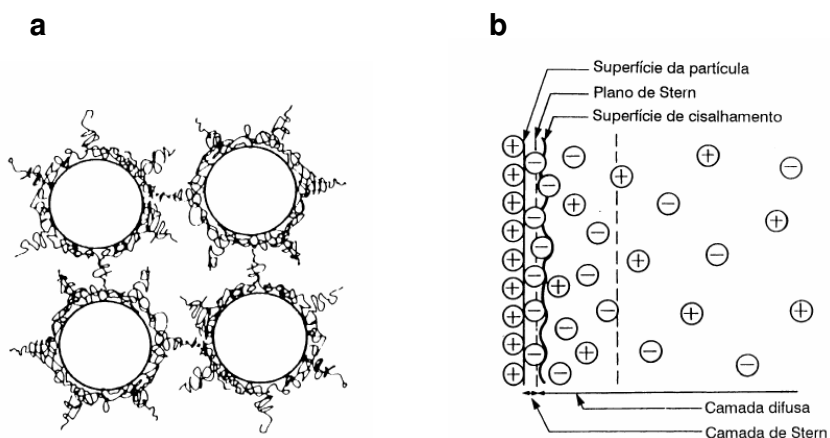


Figura 5 – Mecanismos de estabilização estérica (a) e eletrostática (b) [48, 49].

Os ligantes são adicionados às barbotinas para se obter compactos a verde com resistência mecânica suficiente para permitir a manipulação e a armazenagem. Quando avaliados para secagem em “Spray Dryer”, o critério de escolha de um ligante está na sua habilidade em formar grânulos que deformem durante a compactação, e aumente a densidade à verde [36]. Tal componente forma pontes orgânicas entre as partículas da dispersão, o que resulta numa forte adesão após a evaporação do solvente. Por isso, é o principal componente para uma dispersão que será atomizada. Os ligantes devem se decompor a baixas temperaturas sem deixar resíduos, e serem efetivos às baixas concentrações (abaixo de 10% em massa) [53]. Exemplos de ligantes são: álcool polivinílico (PVA) [54] e ácido poliacrílico (PAA) [55], polietilenoimina (PEI) [56], entre outros.

Os plastificantes, por sua vez, dissolvem os ligantes. O etilenoglicol (EG) é um dos plastificantes mais utilizados em dispersões cerâmicas [57]. A razão ótima ligante/plastificante pode ser determinada experimentalmente para cada sistema, mas, normalmente, a quantidade de plastificante adicionada é menor ou igual à de ligante [48].

Além do efeito dos parâmetros operacionais de secagem via “Spray Dryer” alguns autores têm discutido a importância das formulações das barbotinas sobre as características dos grãos (tamanho e morfologia) [45]. Recentemente, Takahashi *et al.* [58] concluíram que a diminuição do pH de dispersões aquosas de nitreto de silício, produziu grânulos com reduzida densidade. Walker *et al.* [59] apontaram correlações entre as formulações de dispersões de alumina (variando o tipo de ligante, concentração de sólidos e de dispersante) com as características morfológicas dos grânulos.

2.2.3 Mecanismo de atomização

Cao *et al.* [56] propuseram um simples mecanismo que descreve o processo de atomização via “Spray Dryer”. A descrição é baseada em quatro passos esquematicamente apresentados na Figura 6.

Quando a suspensão é ejetada junto com o gás, pelo bocal atomizador dentro da câmara de secagem, ela é separada em pequenas gotas, “droplets” (1), pelo

efeito da compressão do gás. Como a massa está aquecida, a gota formada encolhe devida à rápida evaporação do solvente. Durante a evaporação, o líquido se move em direção à superfície e carrega partículas sólidas na mesma direção, promovendo o “inchaço” da gota pela formação de vácuo em seu interior (2). Quando a pressão interna ultrapassa um limite, a explosão (3) acontece. Devido à presença de ligante/plastificante (que não evaporam com o solvente), a gota é “plastificada” e encolhe continuamente pelo efeito de tensão superficial, até a perda total do solvente. Forma-se o grânulo (4).

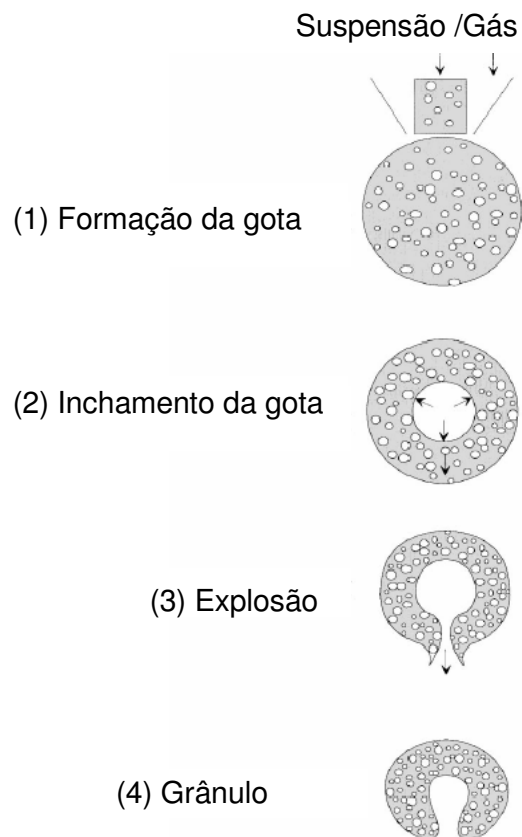


Figura 1 – Desenho esquemático do mecanismo de atomização via “Spray Dryer” [56]

2.2.4 Fatores que determinam as morfologias dos aglomerados

As morfologias de grânulos resultantes da secagem via “Spray Dryer” mais comuns, são esferas (Figura 7a) e “donuts” (Figura 7b).

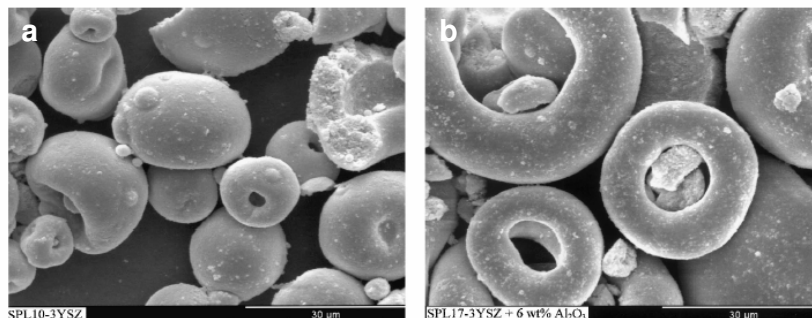


Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura de aglomerados de alumina atomizados via “Spray Dryer”, mostrando o efeito da adição de Al_2O_3 calcinado (b) sobre formulação inicial (a) [24].

Segundo Kim *et al.* [36] o principal fator que determina a predominância de uma ou outra forma, é a concentração do dispersante adicionado. Para Lukasiewicz [60], a morfologia resultante depende da viscosidade da solução de ligante que pode favorecer ou dificultar a migração do ligante até a superfície dos “droplets” durante a secagem. Reed [61] declarou que, além do grau de dispersão das barbotinas, a alta concentração de ligante e a elevada temperatura de entrada do “Spray Dryer” são responsáveis pela morfologia de grânulos com cavidades. Estudos de Bertrand *et al.* [45] mostraram que a morfologia de pós de alumina atomizados via “Spray Dryer” teve influência do pH das barbotinas, caracterizando que, para dispersões alcalinas ($\text{pH} = 9$), a forma predominante dos aglomerados é a do tipo “donuts”. Tal estudo também concluiu, assim como por Cao *et al.* [56], que os parâmetros de secagem em “Spray Dryer” não alteram a morfologia dos aglomerados, mas seus tamanhos e distribuições.

Dentro desse contexto, resolveu-se estudar o efeito de alguns parâmetros de formulação de suspensão do varistor de SnO_2 patenteado por Pianaro [19], para avaliar a influência das morfologias dos grânulos atomizados via “Spray Dryer” sobre as propriedades a verde e as características elétricas. Para tanto, foram preparadas

cinco suspensões (S1-S5), com variação na concentração e ordem de adição do dispersante e do ligante/plastificante. Os parâmetros operacionais de atomização foram fixados. Também, foram avaliados os efeitos do tempo de moagem sobre o tamanho dos aglomerados e o aumento da pressão de compactação sobre o campo elétrico de ruptura do sistema varistor estudado.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A produção das suspensões varistoras de SnO₂ [19] para secagem via “Spray Dryer”, seguiu um processamento cerâmico convencional, conforme o diagrama de blocos apresentado na Figura .

Foram processadas diferentes suspensões, de acordo com a ordem de adição de ligante/plastificante e dispersante (antes ou após moagem), e em relação à concentração de dispersante (concentrado ou diluído). O tempo de moagem também foi uma condição verificada.

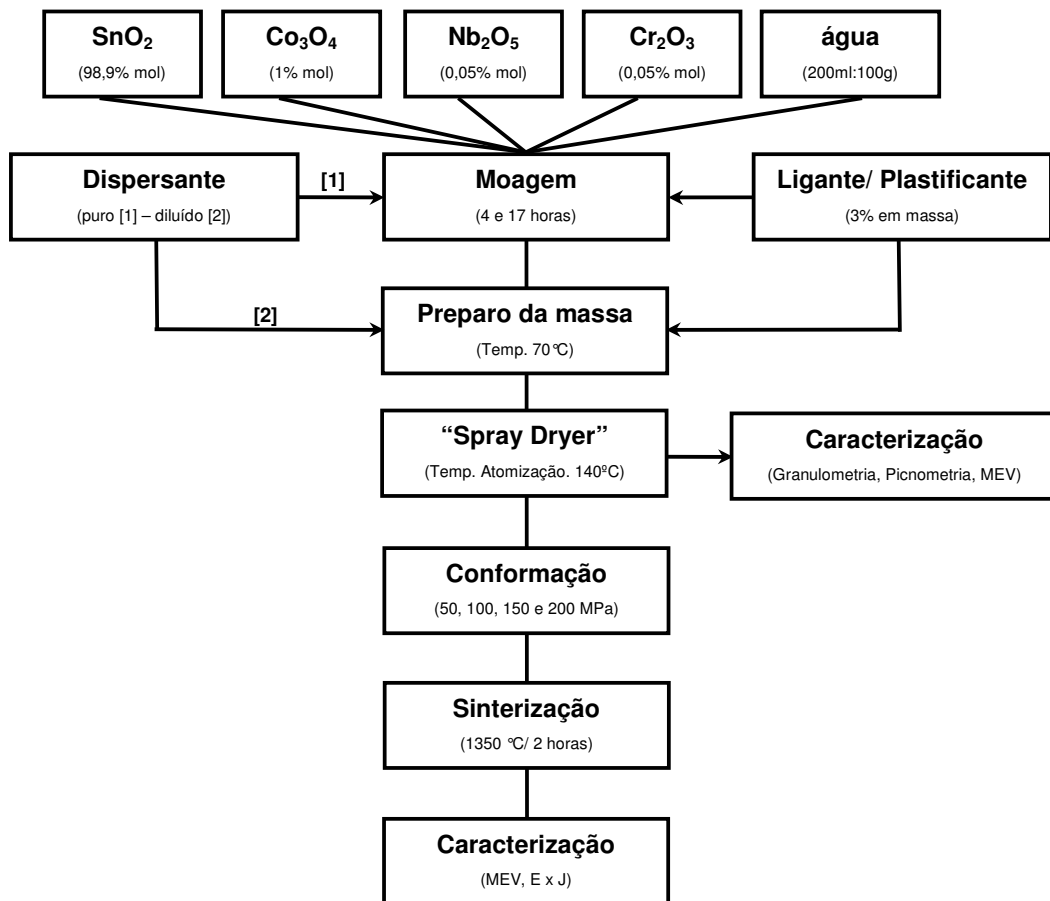


Figura 8 – Diagrama de blocos sobre as condições de processamento empregadas para a produção do varistor de SnO₂.

3.1 COMPOSIÇÃO E MOAGEM

A composição da massa óxida seguiu as proporções molares estudadas por Pianaro [19]: 98,9% SnO₂ + 1,00% Co₃O₄ + 0,05% Nb₂O₅ + 0,05% Cr₂O₃ (% mol).

Todas as massas foram moídas em meio aquoso, numa proporção de 200 ml de água deionizada para cada 100 g de massa. Foram utilizadas bolas de zircônia e jarros de polietileno.

Os tempos de moagem empregados foram de 4 e 17h. O objetivo dessa variável foi de verificar se um maior tempo de moagem promoveria um aumento de finos na distribuição de tamanho dos grânulos produzidos pelo “Spray Dryer”.

3.2 ADIÇÃO DE DISPERSANTE E LIGANTE/PLASTIFICANTE

A adição de ligante/plastificante no início da moagem ou durante o preparo da massa para atomização em “Spray”, também foi uma condição verificada para avaliar alguma diferença na distribuição do tamanho das partículas ou grânulos formados.

Neste trabalho, o ligante e o plastificante utilizados foram: álcool polivinílico (PVA) e o etilenoglicol (EG), respectivamente. A razão em massa foi de 12 g de PVA para cada 8 g de EG, diluídos em 80 g de água deionizada. A quantidade adicionada foi de 3% em massa, ou seja, para cada 100 g de massa foram adicionados 3 g de solução ligante/plastificante. De todas as suspensões atomizadas, somente em S1 não se adicionou solução de PVA:EG (Tabela 2).

O dispersante poliacrilato de amônio (PAA-NH₄⁺) foi adicionado às suspensões sob duas formas: concentrado, antes da moagem, e em solução aquosa (1 g de dispersante para cada 100g de água), durante o preparo das barbotinas para a secagem em “spray”. A adição do dispersante diluído não obedeceu nenhuma proporção em relação às massas cerâmicas. A solução foi adicionada até que a viscosidade ficasse fluida e de forma adequada para a aspiração pela cânula do “Spray Dryer”. Para as suspensões S1 e S2, foram adicionadas 0,50 e 1,00% em massa de solução (1:100) respectivamente, após a moagem. Para as suspensões

S4 e S5, adicionou-se antes da moagem 0,03% em massa de dispersante puro. O dispersante não fez parte da suspensão S3.

A Tabela 2 apresenta a ordem de adição do ligante/plastificante e do dispersante sobre as formulações estudadas. As concentrações dos aditivos e os tempos de moagem também estão especificados.

Tabela 2 – Tempo de moagem, concentração e ordem de adição da solução PVA:EG e do PAA-NH₄⁺ sobre o varistor de SnO₂.

Suspensão	Tempo de moagem (h)	PVA:EG (3% em massa)	PAA-NH ₄ ⁺ (% em massa)
S1	17	ausente	0,5% diluído - após moagem
S2	17	antes da moagem	1,0% diluído - após moagem
S3	4	antes da moagem	ausente
S4	17	após moagem	0,03% concentrado - antes da moagem
S5	4	após moagem	0,03% concentrado - antes da moagem

3.3 ATOMIZAÇÃO VIA “SPRAY DRYER”

O equipamento de “Spray Dryer” utilizado para atomizar as formulações estudadas foi o BÜCHI Mini Spray Dryer B-290 do Laboratório de Materiais Eletro-Cerâmicos do Limac – UEPG (Figura).

Antes da atomização, todas as barbotinas (suspensões) foram aquecidas até 70 °C, sob agitação, para diminuir a viscosidade e evitar o entupimento da cânula de aspiração. A agitação foi promovida para homogeneizar a temperatura das massas aquosas e evitar a decantação de finos.

Todos os parâmetros do processo foram previamente ajustados para a reprodutibilidade de secagem para todas as suspensões:

- Capacidade de Aspiração = 100%,
- Fluxo de ar para “spraying” = 30 mm (comprimento na coluna),
- Temperatura de entrada = 200 °C,
- Temperatura de saída = 140 °C (± 3 °C).

As amostras caracterizadas neste trabalho são resultantes dos pós atomizados que passaram pelo ciclone. Esta escolha foi feita para garantir que o estudo fosse baseado apenas sobre os granulados, visto que, durante as atomizações, uma grande quantidade de finos foi gerada. Essas partículas finas ficaram aderidas às paredes da câmara de secagem. Tal observação foi feita porque os pós, aderidos à câmara, foram caracterizados por análise granulométrica e MEV. Os resultados obtidos mostraram a presença de grânulos e particulados.

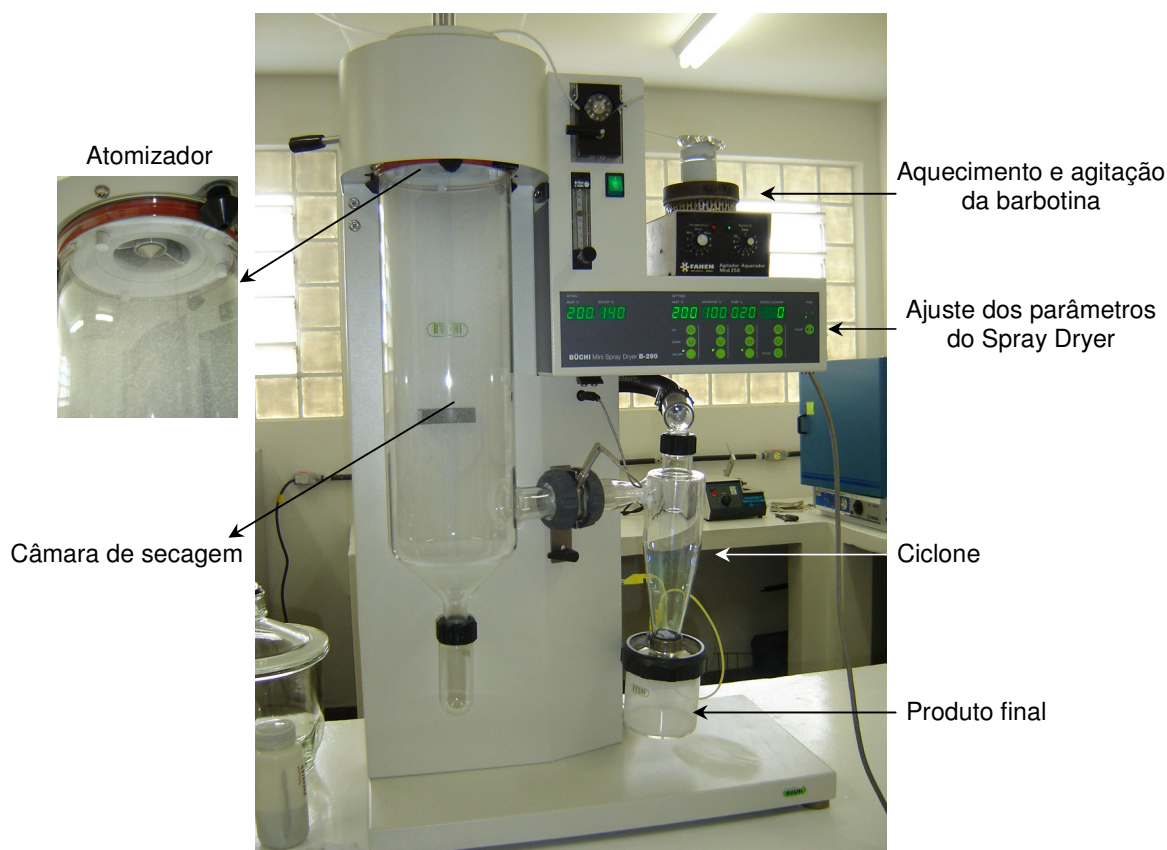


Figura 9 – Mini “Spray Dryer” utilizado para atomizar as suspensões varistoras (LIMAC – UEPG).]

3.4 CONFORMAÇÃO DE PASTILHAS E SINTERIZAÇÃO

Para as caracterizações elétricas, foram confeccionadas pastilhas dos produtos do “Spray-Dryer” utilizando-se um molde de aço inoxidável com 13 mm de

diâmetro. A massa seca utilizada para a compactação de cada pastilha foi suficiente para se obter, após sinterização, espessura próxima a 1 mm. A compactação foi feita por prensagem uniaxial, utilizando-se prensa Shimadzu AG-I 300 kN), com cargas de 50, 100, 150 e 200 MPa. Após desmoldadas, as pastilhas foram sinterizadas em forno de bancada (Jung®) em 1350 °C/2h, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min, e resfriadas até temperatura ambiente sob inércia de resfriamento do forno, após desligamento [12].

3.5 PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS PARA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Todas as pastilhas foram polidas suavemente com lixas de SiC (granulação 400) para eliminar as rebarbas provenientes da prensagem. Eletrodos de ouro (Au) foram depositados sobre ambas as faces, utilizando-se uma metalizadora que produz plasma de íons, marca Shimadzu, modelo IC-50. Para dimensionar a área de depósito, foram aplicadas máscaras adesivas circulares com 5,6 mm de diâmetro exposto.

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.6.1 Análise Granulométrica

A análise granulométrica permitiu quantificar o tamanho médio dos grânulos pelo uso de curvas cumulativas dos seus tamanhos em μm . O equipamento utilizado foi o modelo 1064 - CILAS Versão 3.30 (LIMAC – UEPG), com capacidade de detecção para partículas e grânulos com diâmetro entre 0,3 e 400 μm .

3.6.2 Picnometria

A Picnometria de gás hélio foi utilizada para a determinação da densidade real dos pós. As medidas foram realizadas em equipamento Quantachrome

Ultracycrometer 1000 (LIMAC – UEPG), onde todas as amostras foram pesadas diretamente no porta-amostra previamente aferido.

3.6.3 Medidas elétricas de corrente x tensão

O comportamento varistor dos compactos sinterizados foi caracterizado por medidas de *corrente (I) x tensão (V)* em temperatura ambiente, pela utilização de eletrodos de alumínio que forneceram contato com uma fonte de alimentação em corrente contínua - cc (“Keithley 237 High Voltage Measure Unit”). Os dados foram normalizados em valores de *densidade de corrente (J) x campo elétrico (E)*. As curvas resultantes foram tratadas em escala bilogarítmica para verificação das regiões linear e não-linear, e determinação dos valores de coeficiente de não-linearidade α , pela regressão linear a partir da densidade de 1 mA/cm^2 . Os valores de E_r foram obtidos diretamente sobre as curvas $E \times J$, sendo E_r , correspondente a $J = 1 \text{ mA/cm}^2$.

3.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Pelo uso da técnica de MEV, foi caracterizada a morfologia dos produtos atomizados via “Spray Dryer”. Para o preparo das amostras, uma pequena quantidade dos pós foi diluída em álcool etílico, separadamente. As soluções foram agitadas e gotejadas manualmente sobre lamínulas de vidro. Após a secagem feita em temperatura ambiente, as amostras foram recobertas com Au através de uma metalizadora marca Shimadzu, modelo IC-50.

Pelo uso da técnica, também foram caracterizadas as superfícies das fraturas dos corpos sinterizados, para avaliar o efeito do aumento da pressão de compactação sobre as microestruturas. As fraturas foram efetuadas manualmente e também receberam uma fina camada de Au.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E DENSIDADE REAL

Os perfis das curvas apresentadas na Figura 10, resultantes da análise granulométrica dos pós atomizados, mostraram que houve variação na granulometria dos produtos de “Spray Dryer” em função da adição de ligante/plastificante, da concentração de dispersante adicionado e do tempo de moagem.

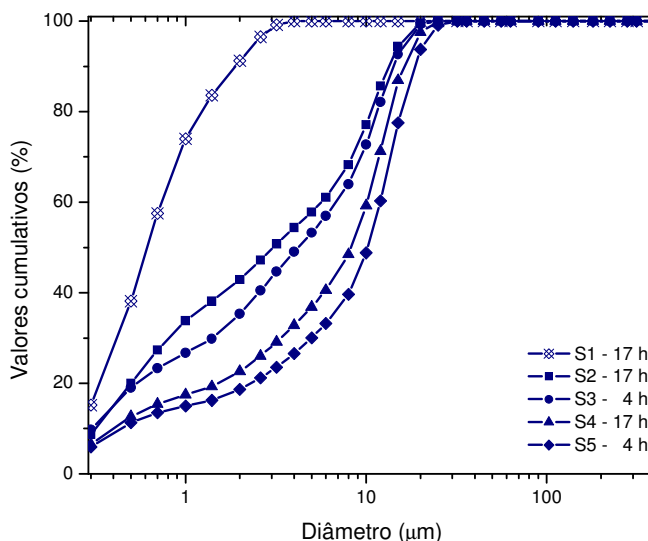


Figura 10 - Curvas acumulativas de distribuição granulométrica dos pós varistores de SnO₂ atomizados via “Spray Dryer”.

Em relação à adição de ligante/plastificante, verificou-se que a suspensão S1 moída em 17h, sem adição de ligante/plastificante e com concentração de dispersante da ordem de 0,5% em massa de solução diluída (1:100), mostrou um perfil diferenciado em relação às demais amostras. A distribuição de tamanho das partículas foi mais estreita, com 100% destas com tamanhos inferiores a 4µm. Considerando o diâmetro igual ou menor que 1 µm, aproximadamente 74% do valor acumulativo apresentou esse valor. Imagens de MEV revelaram a ausência de aglomerados e/ou grânulos (Figura 11), confirmando que a variável que promoveu a

aglomeração dos pós atomizados foi a presença do ligante/plastificante. O tamanho médio das partículas do pó de S1 está apresentado na Tabela 3. Tal valor, comparado ao tamanho médio das partículas do SnO₂ (componente particulado de maior % em mol em todas as massas), indicou que a pequena diferença foi devida ao tempo de moagem.

As distribuições de tamanhos dos grânulos atomizados resultantes das suspensões com 3% em massa de solução aquosa de PVA:EG (S2, S3, S4 e S5), não apresentaram variações de perfis significativas. Os perfis obtidos para S2 e S3 foram similares, assim como os perfis de S4 e S5. A variável que indicou a diferença entre estes dois conjuntos está relacionada com a adição de 0,03% em massa de dispersante concentrado sobre S4 e S5, já que em S3 não houve adição de dispersante, e em S2 a concentração do aditivo foi de apenas 1% de solução diluída (1:100). A pequena variação entre as curvas de S2 e S3 foi resultante dos diferentes tempos de moagem. Avaliando o tamanho dos grânulos, 100% de ambos os pós apresentaram diâmetros inferiores a 25 µm, sendo que para S2, 8,75% do total acumulativo apresentaram tamanho menor que 0,3 µm. Para S3 este valor aumentou para 9,7%. Em relação aos grânulos com diâmetros iguais e/ou menores que 1 µm, o pó S2 apresentou 38,12% de sua porcentagem acumulativa, enquanto que S3 em torno de 26,6%. Tal diferença conferiu uma maior quantidade de finos em S2, visto que o maior tempo de cominuição (17h) promoveu a diminuição do tamanho das partículas e a conseqüente formação de grânulos com diâmetros menores àqueles obtidos para S3, com massa moída em 4h. Os valores do tamanho médio dos grânulos de S2 e S3 estão dispostos na Tabela 3. A presença de uma maior quantidade de finos em S2 foi comprovada pela comparação de imagens de MEV apresentadas pelas Figuras 12 e 13.

O mesmo raciocínio foi feito para a análise das curvas dos pós de S4 e S5, com massas idênticas, mesma ordem de adição e concentração de ligante/plastificante e dispersante, porém, tempos de moagem diferenciados. A massa de S4 foi moída em 17h, enquanto a massa de S5, em 4h. O resultado foi uma granulação mais fina para S4. Em termos de diâmetro dos grânulos, 100% de ambos os produtos apresentaram tamanhos iguais e/ou menores que 32 µm. A diferença na quantidade de finos foi encontrada quando se analisou grânulos com

tamanhos iguais e/ou inferiores a 1 μm . Aproximadamente 17,4% do valor acumulativo de S4 apresentaram esse diâmetro, enquanto que para S5, essa porcentagem caiu para 15%. Os valores do tamanho médio dos grânulos de S4 e S5 também estão dispostos na Tabela 3. Tais resultados puderam ser comprovados pelas micrografias obtidas por MEV apresentadas nas Figuras 14 e 15.

Os valores de densidade real medidos por picnometria de gás hélio e dispostos na Tabela 3, mostraram que as densidades de todos os pós foram próximas ao valor encontrado para o SnO_2 , cuja densidade teórica é $6,95 \text{ g/cm}^3$ [27]. A densidade do pó S1 (considerando a ausência de ligante/plastificante) foi a que mais se aproximou do valor encontrado para o SnO_2 . Para as demais amostras, os valores medidos foram menores devido à presença do composto orgânico. Entre esses valores mais baixos, verificou-se que as massas moídas por 17h (S2 e S4) apresentaram valores de densidade inferiores às massas moídas por 4h (S3 e S5). Isto pode ser justificado pela maior adsorção de polímero sobre as partículas menores. A condição de desmoldagem das amostras foi melhorada pelo maior teor de polímero adsorvido, como no caso de compactos resultantes de S4 e S5.

Tabela 3 – Tamanho médio de grânulos e densidade real dos pós varistores atomizados via “Spray Dryer”.

Pós	Tempo de moagem (h)	Tamanho médio de grão (μm)	Densidade real (g/cm^3)
S1	17	0,86	$6,78 \pm 0,006$
S2	17	5,39	$6,54 \pm 0,022$
S3	4	6,09	$6,63 \pm 0,006$
S4	17	8,23	$6,59 \pm 0,007$
S5	4	9,85	$6,67 \pm 0,001$
SnO_2	sem moagem	1,16	$6,93 \pm 0,023$

4.2 MORFOLOGIA DOS PÓS ATOMIZADOS

As Figuras 11 a 15, apresentam as micrografias obtidas por MEV dos pós atomizados de todas as suspensões processadas.

Pelas imagens obtidas, confirmou-se que a presença de ligante/plastificante foi o fator determinante na formação dos grânulos produzidos via “Spray Dryer”, visto que a morfologia do pó de S1 (Figura 11), que não conteve tal componente, diferiu completamente das morfologias dos pós das demais suspensões, conforme as Figuras 12 a 15.

Dos aglomerados obtidos, resultaram dois tipos de grânulos: esféricos e do tipo “donuts” (roscas). Os pós de S2 e S3, com baixíssimo ou nenhum teor de dispersante (Figuras 12 e 13), apresentaram morfologia esférica, enquanto que a morfologia dos pós de S4 e S5, com maiores teores de dispersante (Figuras 14 e 15), foi do tipo “donuts” para a maioria dos grânulos.

Sobre a morfologia dos atomizados, estudos mostram que a predominância da forma tipo “donuts” acontece para barbotinas com maior concentração de dispersante, e pH mais elevado [36, 45].

Durante o mecanismo de atomização, grânulos formados a partir de suspensões dispersas (como no caso de S4 e S5) desenvolvem uma distribuição uniforme do ligante/plastificante enquanto ocorre a evaporação do solvente. As partículas sólidas são mais facilmente carregadas radialmente pelo solvente até a superfície da gota, aumentando o gradiente de pressão durante sua expansão. Quando a pressão interna da gota alcança um limite, o colapso acontece e a cratera é formada (ver item 2.2.3, Mecanismo de atomização).

Para suspensões com baixa ou nenhuma concentração de dispersante (considerando S2 e S3), as partículas podem estar levemente floculadas, o que diminui a taxa de difusão dos sólidos até a superfície da gota durante a evaporação do solvente, pois os flocos são mais pesados que as partículas livres dos sistemas dispersos. Assim, o gradiente de pressão desenvolvido durante o inchaço da gota não é suficiente para o colapso e a forma final do grânulo se mantém esférica com o interior oco.

Medidas de pH foram efetuadas, através de um pHmeter PHTECH modelo pH-3B, durante o preparo das barbotinas (suspensões) para as atomizações, para

avaliar o efeito de adição de dispersante sobre as propriedades de superfície (ácido-básicas). Os valores obtidos estão dispostos na Tabela 4. Como ponto de partida, mediu-se o pH de uma suspensão aquosa de SnO₂, e o valor encontrado foi de 4,7, um pouco acima do valor apresentado pela literatura (pH = 4) [62]. Este caráter ácido indica que a superfície das partículas de SnO₂ tem uma tendência a adsorver, preferencialmente, grupos hidroxilas (OH⁻) [62]. Os resultados de pH medidos mostraram caráter básico para todas as suspensões, com valores variando entre 7,14 e 9,57. A suspensão com caráter básico mais baixo resultou de S3 (sem dispersante), com morfologia esférica (Figura 13), e o pH mais elevado foi obtido para S4 (com 0,03% em massa de dispersante), com morfologia tipo “donuts” (Figuras 14). De acordo com os valores medidos (Tabela 4), e considerando a suspensão sem dispersante (S3), conclui-se que o caráter básico de uma suspensão varistora à base de SnO₂ pode ser explicado devido à existência de grupos OH⁻, provenientes da dissociação de sais metálicos presentes nas formulações dos óxidos dopantes, além de possíveis impurezas. Brito *et al.* [63] mostraram que o pH dos dopantes numa suspensão cerâmica influencia no pH da suspensão, mesmo em pequenas concentrações. Não foram medidos os pHs dos dopantes separadamente, mas considerando seus efeitos sobre o pH total de cada suspensão, além da possibilidade de impurezas presentes, justifica-se o pH básico das suspensões estudadas.

Tabela 4 – pH das suspensões varistoras de SnO₂ atomizadas via “Spray Dryer”.

Suspensão	Tempo de moagem (h)	PAA-NH ₄ ⁺ (% em massa)	pH
S1	17	0,5% diluído - após moagem	8,06
S2	17	1,0% diluído - após moagem	7,23
S3	4	ausente	7,14
S4	17	0,03% concentrado - antes da moagem	9,57
S5	4	0,03% concentrado - antes da moagem	8,76

Quanto ao efeito de adição de dispersante sobre o pH (Tabela 4), verificou-se que as suspensões com maior concentração de dispersante (S4 e S5) apresentaram valores de pH mais elevados (9,57 e 8,76, respectivamente), enquanto que para as

suspensões com concentração diluída de dispersante (S1 e S2), os valores obtidos foram mais baixos (8,06 e 7,23, respectivamente).

O PAA – NH_4^+ é um polieletrólito formado a partir de reação de neutralização do ácido poliacrílico com hidróxido de amônio (NH_4OH), e sua adsorção acontece, preferencialmente, em suspensões básicas [62, 63]. Assim, quanto maior o caráter básico de uma suspensão, maior o grau de dissociação do polieletrólito e mais estável a dispersão. Na presença de água, tal composto se dissocia e dá origem aos grupos carboxilatos (COO^-) que são adsorvidos pelos sítios ácidos localizados sobre as partículas sólidas. O NH_4^+ presente na suspensão, se liga às hidroxilas (OH^-) adsorvidas às partículas, e aumenta a concentração de (OH^-) na suspensão. Assim, mais polímero (PAA) é adsorvido sobre as partículas, aumentando o grau de repulsão entre elas. Tal afirmação pode explicar os maiores valores de pH para as dispersões S4 e S5, em relação às demais. Porém, a suspensão S5, com mesma concentração de dispersante que S4, mostrou um caráter básico mais baixo (pH = 8,76).

Considerando que a distribuição granulométrica dos pós das suspensões altera o pH, elevando seu valor para àquelas com maior quantidade de finos [62] (porque aumenta o número de sítios adsorvedores resultantes do aumento de área superficial ativa), a diferença entre os valores de pH obtidos para as suspensões S4 e S5 pode ser explicada pelo menor tamanho de partículas oriundas do maior tempo de moagem de S4 (17h).

De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que o fator determinante sobre a morfologia dos aglomerados estudados foi a concentração de dispersante adicionado às suspensões, cujo aumento alterou o pH e o estado de dispersão das partículas, já que foram mantidos fixos os parâmetros de concentração de ligante/plastificante (3% em massa) e da temperatura de entrada de atomização (200 °C).

Em relação ao tamanho dos grânulos (ver Tabela 3), verificou-se a influência do tempo de moagem, visto que massas moídas durante 17h (Figuras 12 e 14), formaram grânulos menores que àquelas moídas por 4h (Figuras 13 e 15).

As micrografias também mostraram uma diferença textural entre os pós caracterizados. Os grânulos resultantes das suspensões S4 e S5 (Figuras 14 e 15) apresentaram superfícies mais suavizadas (lisas) que àquelas dos grânulos

esféricos (Figuras 12 e 13), produzidos a partir das suspensões S2 e S3. A superfície dos “donuts” foi suavizada pela maior coesão entre as partículas, favorecida por maior adsorção e melhor distribuição do ligante/plastificante sobre suas superfícies, pela ação do dispersante durante a atomização.

O efeito da ordem de adição do ligante/plastificante, durante o processamento das massas foi observado apenas em relação à quantidade de espuma gerada. O ligante/plastificante adicionado antes da moagem produziu massas espumantes, o que dificultou a aspiração para a secagem em “spray”.

A adição de dispersante antes da moagem produziu massas mais homogêneas, devido ao maior efeito do dispersante sobre as partículas, o que diminuiu a decantação de finos durante o preparo das massas para a atomização e favoreceu a adsorção do ligante/plastificante sobre as partículas.

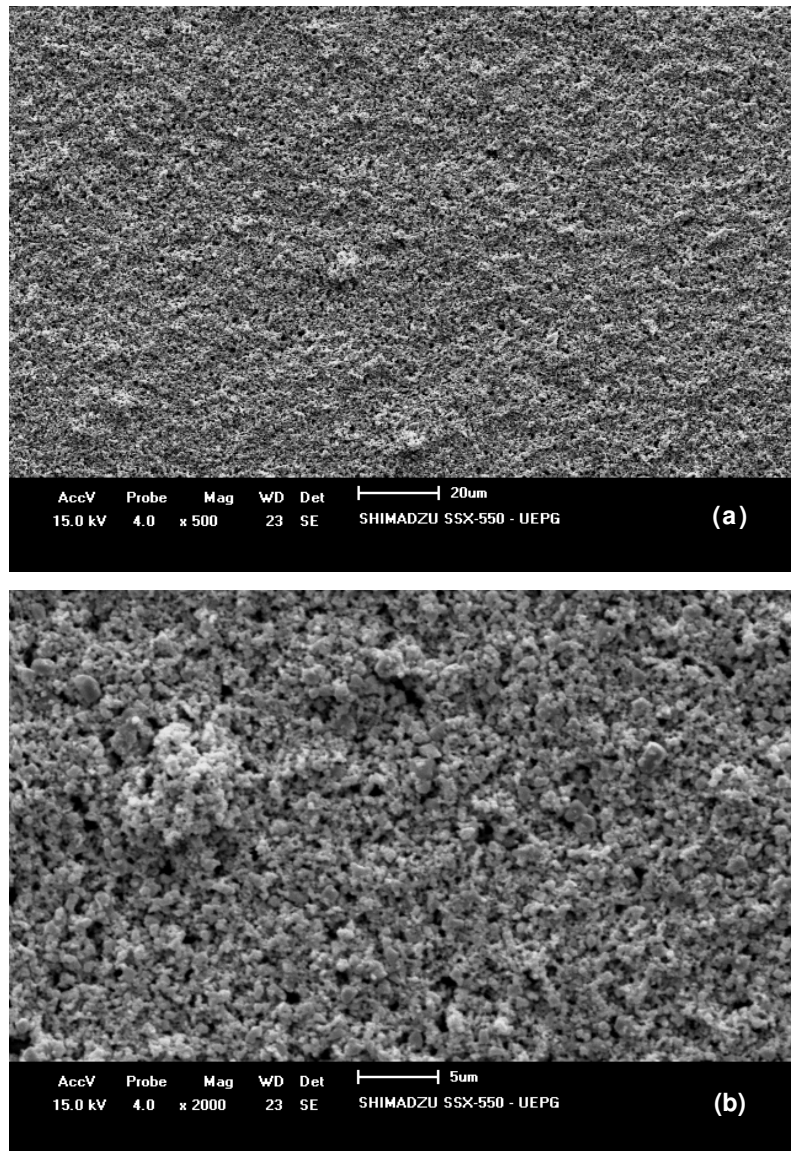


Figura 11 – MEV do produto atomizado de S1: (a) 500 e (b) 2000x. Suspensão sem ligante/plastificante, com 0,50% em massa de solução dispersante (1:100). Massa moída por 17h.

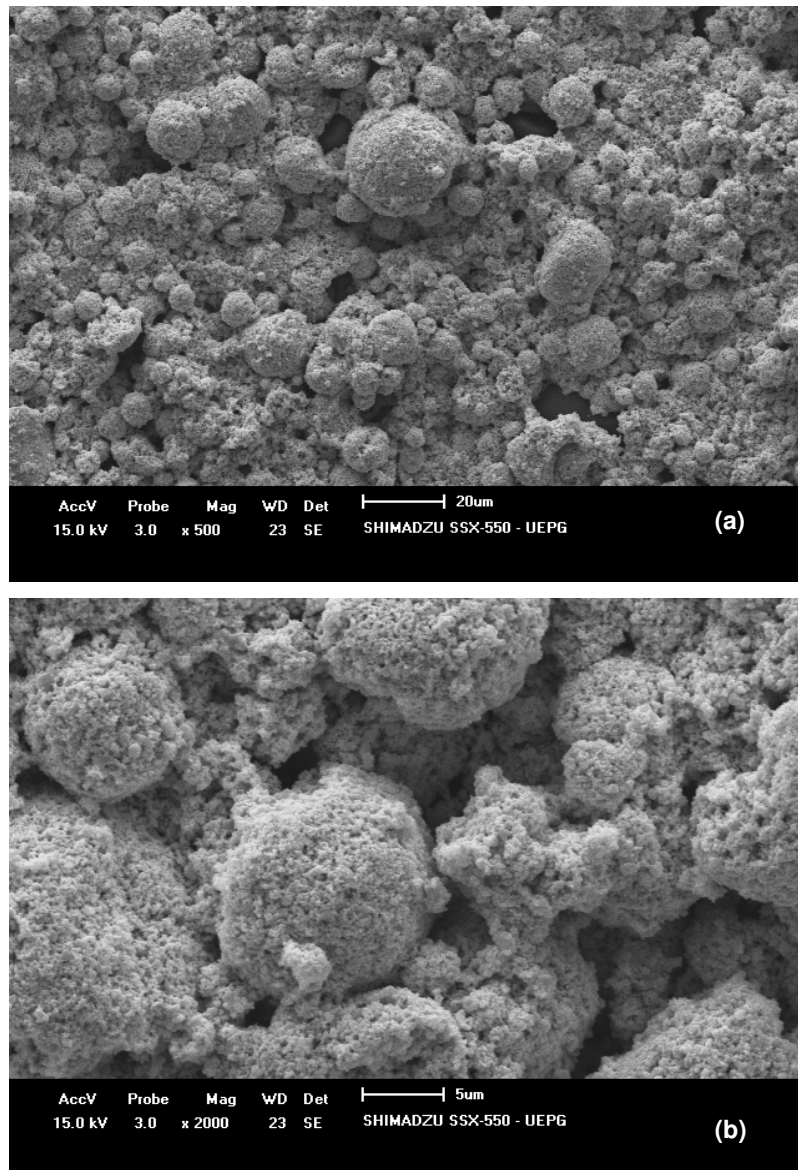


Figura 12 – MEV do produto atomizado de S2: (a) 500 e (b) 2000x. Suspensão com 3% em massa de PVA: EG e 1,00% em massa de solução dispersante (1:100). Massa moída por 17h.

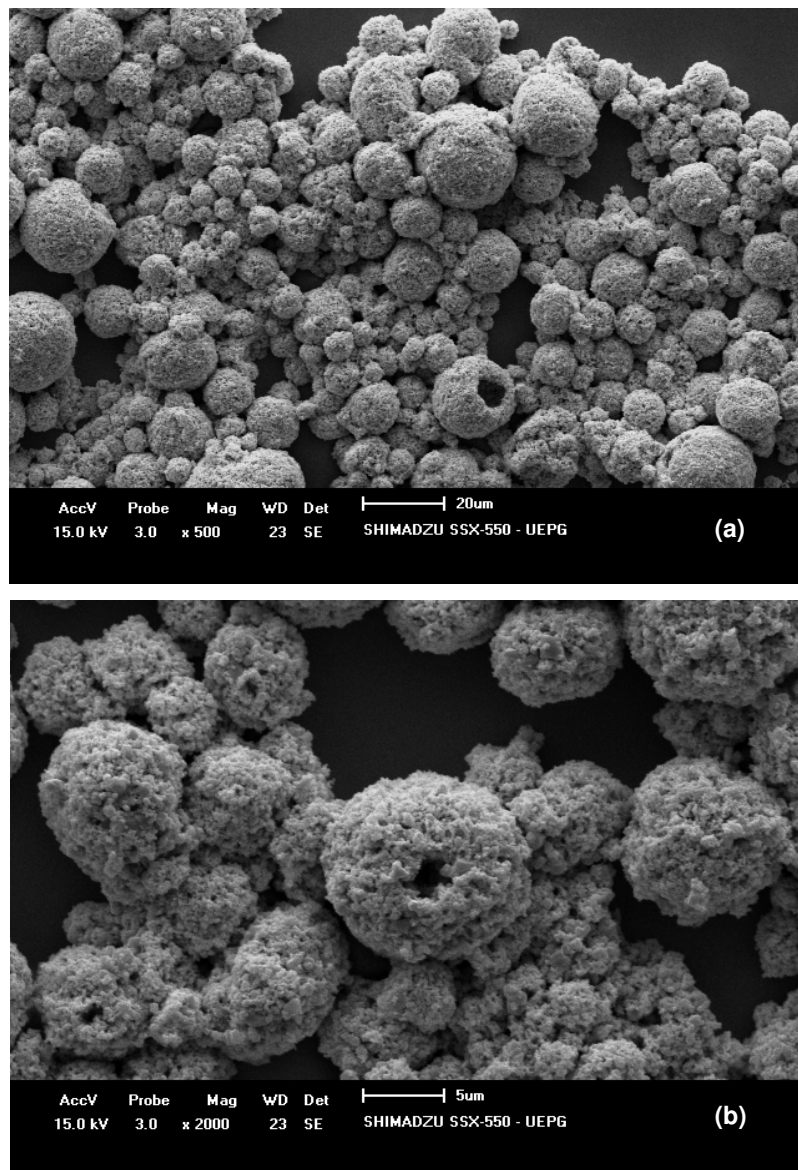


Figura 13 – MEV do produto atomizado de S3: (a) 500 e (b) 2000x. Suspensão sem dispersante, com 3% em massa de PVA: EG. Massa moída por 4h.

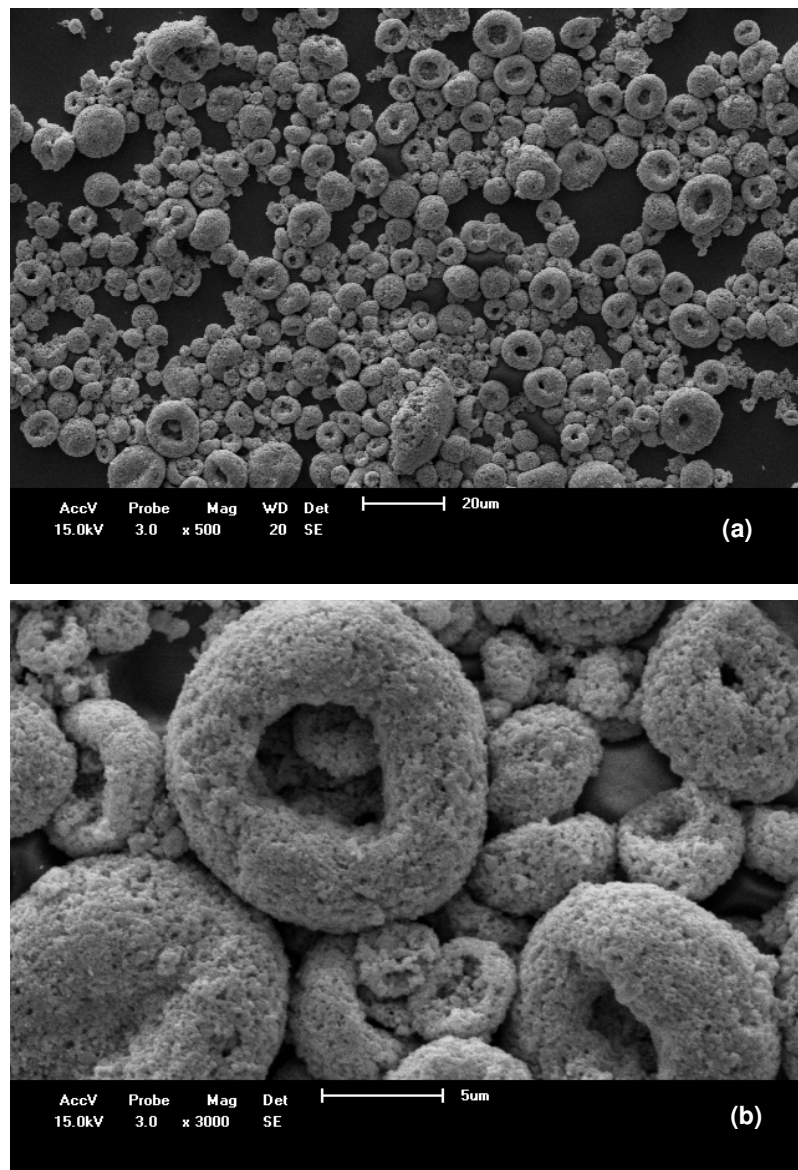


Figura 14 – MEV do produto atomizado de S4: (a) 500 e (b) 3000x. Suspensão com 0,03% em massa de PAA-NH₄⁺ e 3% em massa de PVA: EG. Massa moída por 17h.

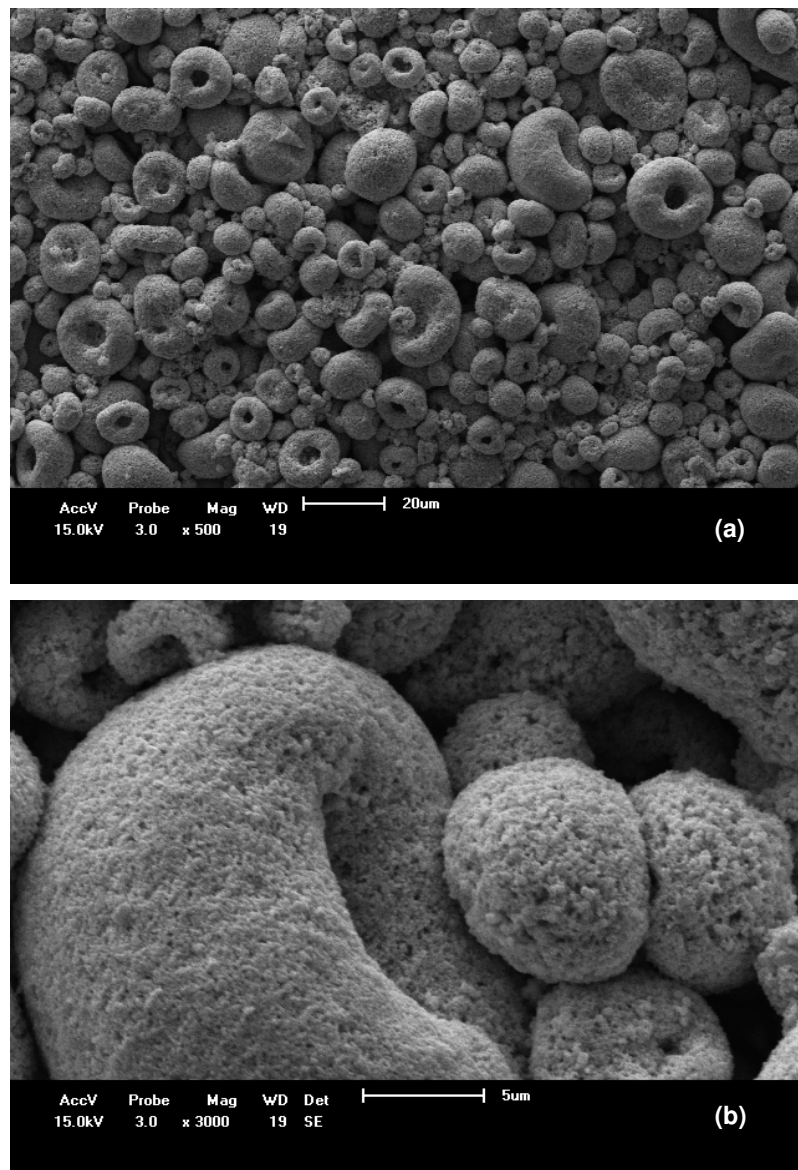


Figura 15 – MEV do produto atomizado de S5: (a) 500 e (b) 3000x. Suspensão com 0,03% em massa de PAA-NH₄⁺ e 3% em massa de PVA: EG. Massa moída por 4h.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E MORFOLÓGICA DOS SINTERIZADOS

As Figuras 16 e 17 apresentam as curvas $J \times E$ resultantes das medidas de $I \times V$ (em temperatura ambiente), de todos os sistemas varistores de SnO_2 atomizados via “Spray Dryer” (S1 – S5) compactados a verde sob pressões de 50, 100, 150 e 200 MPa, e sinterizados em $1350\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$.

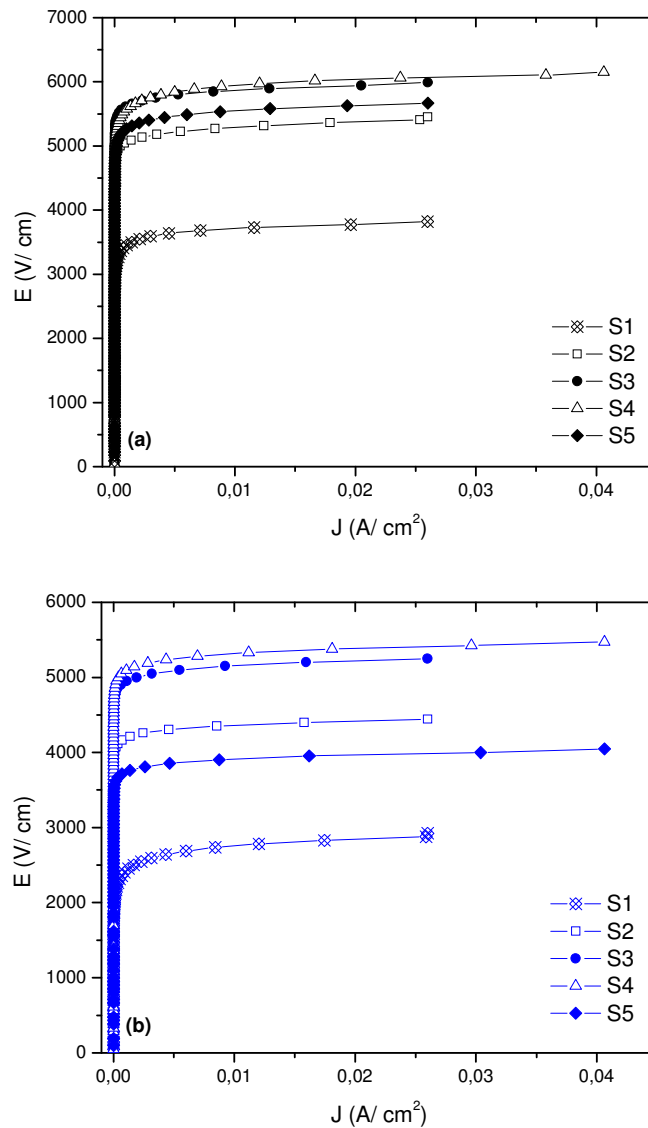


Figura 16 – Curvas $J \times E$ dos sistemas varistores de SnO_2 , sinterizados em $1350\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ e compactados à verde em (a) 50 e (b) 100 MPa.

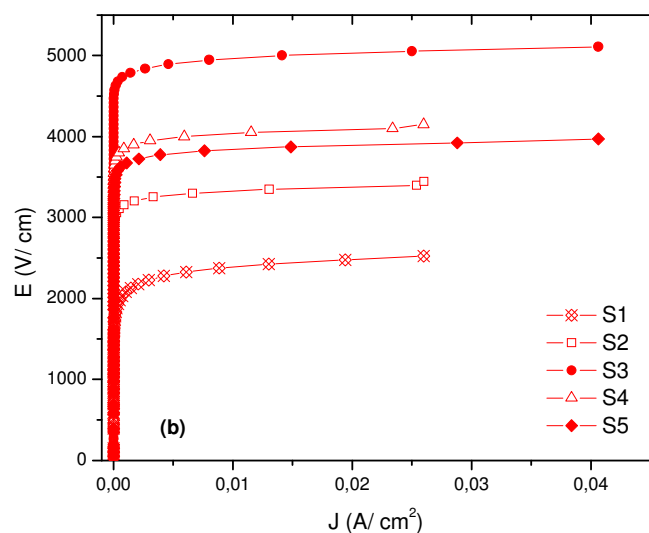
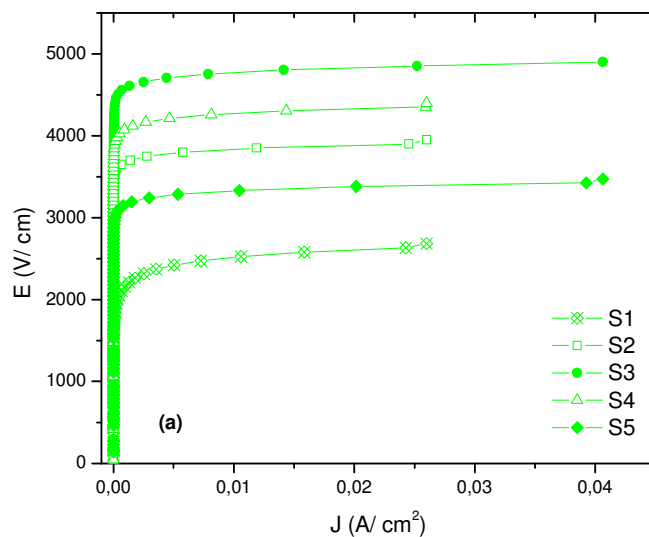


Figura 17 – Curva $J \times E$ dos sistemas varistores de SnO_2 , sinterizados em $1350^\circ\text{C}/2\text{h}$ e compactados à verde em (a) 150 e (b) 200 MPa.

Os valores dos coeficientes de não-linearidade α e do campo elétrico de ruptura E_r para cada sistema varistor, em função da pressão de compactação, estão dispostos na Tabela 5. Verificou-se que as amostras do sistema S1 (sem aglomerados) apresentaram os menores valores de α e E_r em relação aos demais sistemas, para todas as pressões de compactação propostas. Os maiores valores dessas propriedades foram obtidos para o sistema S3, para os níveis de pressão de 50, 150 e 200 MPa. Para o nível de 100 MPa, o valor de E_r de S3 (4950 V/cm) foi inferior ao valor obtido para o sistema S4 (5090 V/cm). Considerando os coeficientes

não-lineares para o mesmo nível pressão (100 MPa), verificou-se que o valor obtido para S3 ($\alpha = 53$) foi inferior àquele encontrado para o sistema S2 ($\alpha = 53$).

Tabela 5 – Propriedades elétricas em função da pressão de compactação.

Sistema	Pressão (MPa)	α	E_r (V/ cm)
S1	50	33	3450
	100	18	2450
	150	16	2210
	200	17	1975
S2	50	45	5090
	100	56	4210
	150	49	3700
	200	40	3200
S3	50	52	5660
	100	53	4950
	150	55	4600
	200	52	4780
S4	50	38	5575
	100	51	5090
	150	46	4120
	200	47	3900
S5	50	44	5260
	100	48	3760
	150	42	3190

Todos os valores de α e E_r apresentados na Tabela 5 foram obtidos por curvas $J \times E$, produzidas a partir dos dados das medidas $I \times V$ efetuadas em temperatura ambiente, considerando as áreas dos eletrodos e espessuras das pastilhas. Os valores de α foram obtidos por regressão linear em escala bilogarítmica ($\ln J \times \ln E$) a partir de 1 mA/cm², e os valores de E_r foram medidos diretamente sobre as curvas $J \times E$, correspondendo ao valor de 1 mA/cm².

A Figura 18 mostra um exemplo de curva $\ln J \times \ln E$ obtida para a amostra do sistema varistor S3, compactada a verde em 50 MPa.

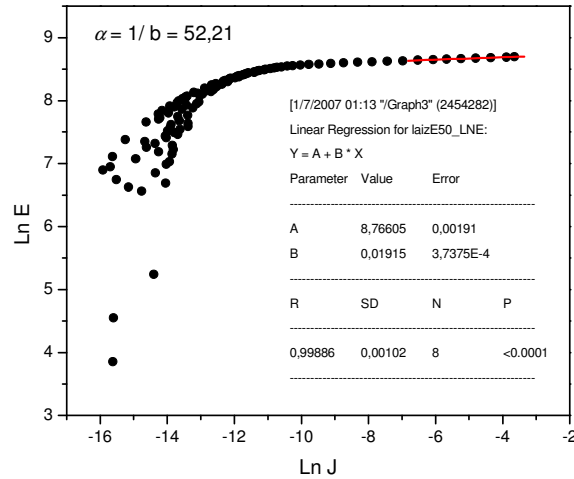


Figura 18 – Regressão linear da medida $\log J \times \log E$ do varistor S3 compactado a verde em 50 MPa.

Os valores tabelados mostram ainda, a tendência da diminuição de E_r como função do aumento da pressão de compactação, para os sistemas S3 e S5 até 150 MPa, e para os demais sistemas em todos os níveis de compressão (ver Figura 19).

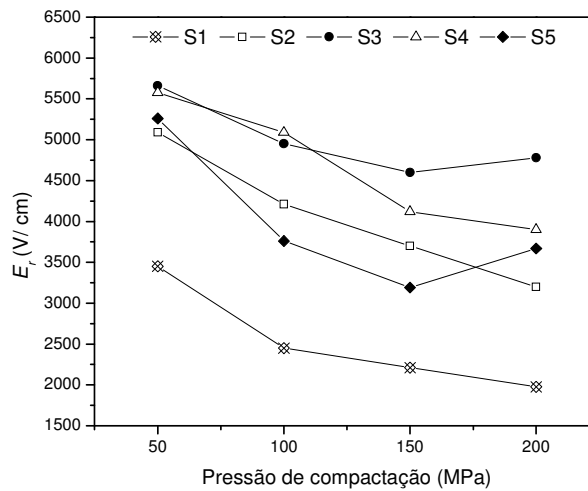


Figura19 – Curvas de tendência mostrando o efeito do aumento da pressão de compactação a verde sobre E_r , para todos os sistemas varistores estudados.

O tamanho médio de grão influencia diretamente sobre E_r , uma vez que tal propriedade elétrica aumenta com a diminuição do tamanho de grão [20]. Assim,

pode-se inferir que os valores de E_r mais elevados sejam resultados de estruturas com grãos menores. Para verificar se houve diferença no tamanho de grão entre amostras compactadas sob diferentes cargas e, se tal inferência pode ser assumida para esse estudo, imagens de MEV foram feitas sobre as superfícies fraturadas das amostras sinterizadas, compactadas a verde sob pressões de 50 e 200 MPa.

As micrografias obtidas para os sistemas S1, S2 e S4 (Figuras 20, 21 e 23), mostraram um aumento significativo no tamanho dos grãos como função do aumento da pressão de compactação. Porém, tal efeito não pôde ser evidenciado com clareza para os sistemas S3 e S5 (Figuras 22 e 24). Essa diferença de tamanho dos grãos para amostras de mesma composição, e sinterizadas sob as mesmas condições de tempo e temperatura, pode ser explicada pela diferença do tempo de moagem das massas.

Maiores tempos de moagem aumentam a reatividade das partículas sólidas que, pelo maior empacotamento durante a conformação sob cargas mais elevadas (devido maior contato grão-grão), aumentam a cinética difusional e de crescimento dos grãos, durante a sinterização. Os sistemas S1, S2 e S4 foram oriundos de massas cerâmicas moídas por 17h, enquanto os sistemas S3 e S5 resultaram de massas cominuídas (moídas) por 4h.

As imagens das fraturas também mostraram que todos os sistemas varistores apresentaram a mesma estrutura densificada e monofásica. Além disso, uma diminuição da população de poros intergranulares foi observada para todas as amostras como função do aumento da pressão. Tal diminuição pode ser atribuída ao fato de que, durante a compressão, sob cargas mais elevadas, mais poros foram colapsados, o que justificaria a menor porosidade para as amostras conformadas sob 200 MPa.

Os poros funcionam como barreiras isolantes e, quando presentes nos contornos dos grãos, aumentam a resistividade elétrica nessas regiões, conseqüentemente, elevam o valor de E_r . Logo, quanto mais porosa a estrutura, como no caso dos compactados a 50 MPa, mais elevado o E_r . Ou, quando o número de poros intergranulares é reduzido, para o caso das amostras conformadas sob pressões de compactação da ordem de 200 MPa, o contato grão-grão é favorecido e a resistividade de contorno é diminuída, pois o caminho de condução elétrica grão-

contorno é reduzido. Assim, o campo elétrico que inicia a condução não-ôhmica (E_r) é mais baixo.

É razoável assumir que os sistemas varistores oriundos de suspensões com baixo grau de dispersão apresentem um E_r mais elevado, provavelmente, devido a uma maior porosidade estrutural. Isso porque a distribuição deficiente do ligante/plastificante durante a atomização, pode gerar poros entre as partículas dos grânulos, favorecendo a um maior número de poros intergranulares e oclusos (não identificados pelas micrografias dos sinterizados) durante sinterização. A presença de poros oclusos no interior dos grãos diminui a condução elétrica, que somado ao efeito resistivo dos poros intergranulares, eleva E_r .

Em relação aos coeficientes de não-linearidade, os valores obtidos não seguiram nenhuma tendência em relação ao aumento de pressão de compactação. Como α é função da distribuição dos dopantes e defeitos gerados por estes nos contornos dos grãos após a sinterização [6], uma pequena variação do seu valor pode ocorrer para amostras de mesma composição, sinterizadas sob as mesmas condições. Desta forma, para que seus valores pudessem ser avaliados, seria necessário um estudo mais aprofundado e detalhado de tal propriedade a partir de um número maior de sistemas varistores, os quais forneceriam condições para comparação do efeito de cada variável de processo, separadamente. Além disso, o efeito da porosidade sobre α poderia ser “melhor” caracterizado por medidas de impedância, desde que tal coeficiente é função da diferença de condutividade elétrica entre o interior dos grãos e os seus contornos. Ou, por medidas elétricas $I \times V$, que gerassem elevadas densidades de corrente para alcançar as regiões de pós-ruptura, onde a condução elétrica no varistor é governada pelo interior dos grãos, afetados pela presença de poros oclusos. As medidas elétricas efetuadas neste trabalho foram limitadas pela fonte de corrente utilizada, que permitiu gerar uma corrente elétrica máxima de 10 mA, insuficiente para avaliar a propriedade de condução elétrica pelo grão.

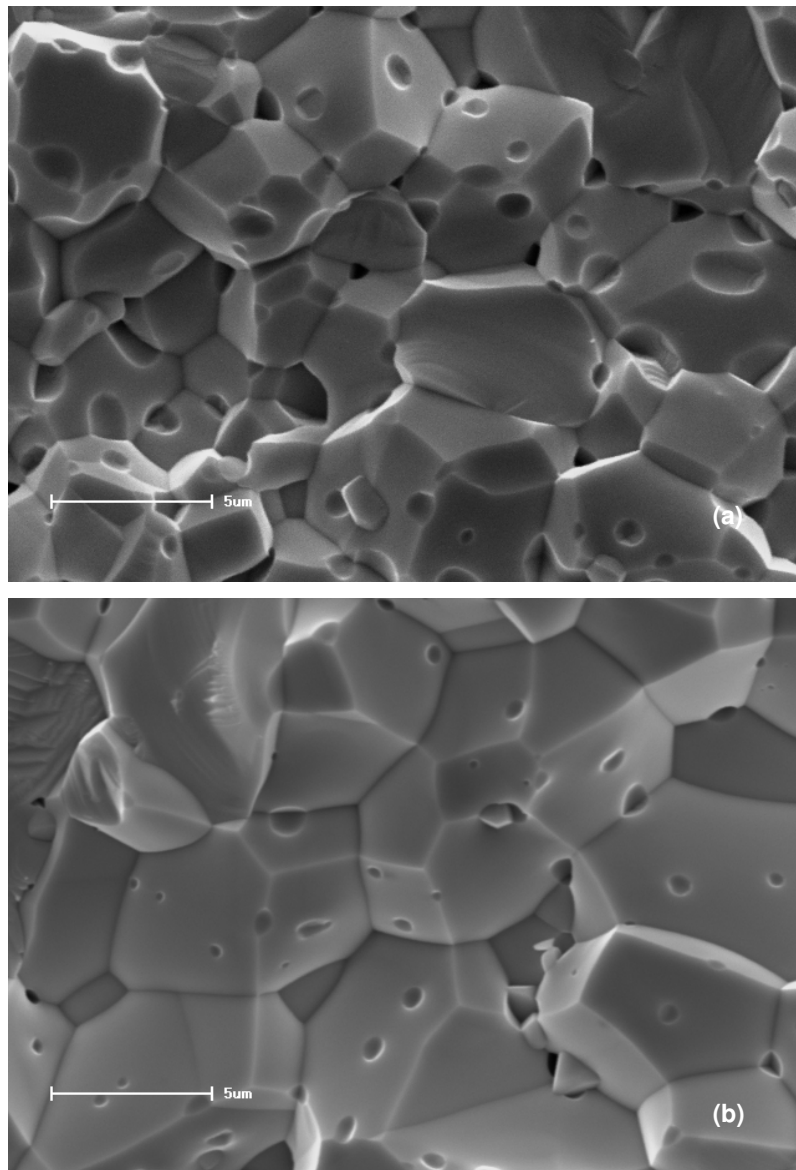


Figura 20 – MEV da superfície fraturada do sistema S1, sinterizado em 1350 °C/2h, e compactado a verde sob pressão de (a) 50 e (b) 200 MPa.

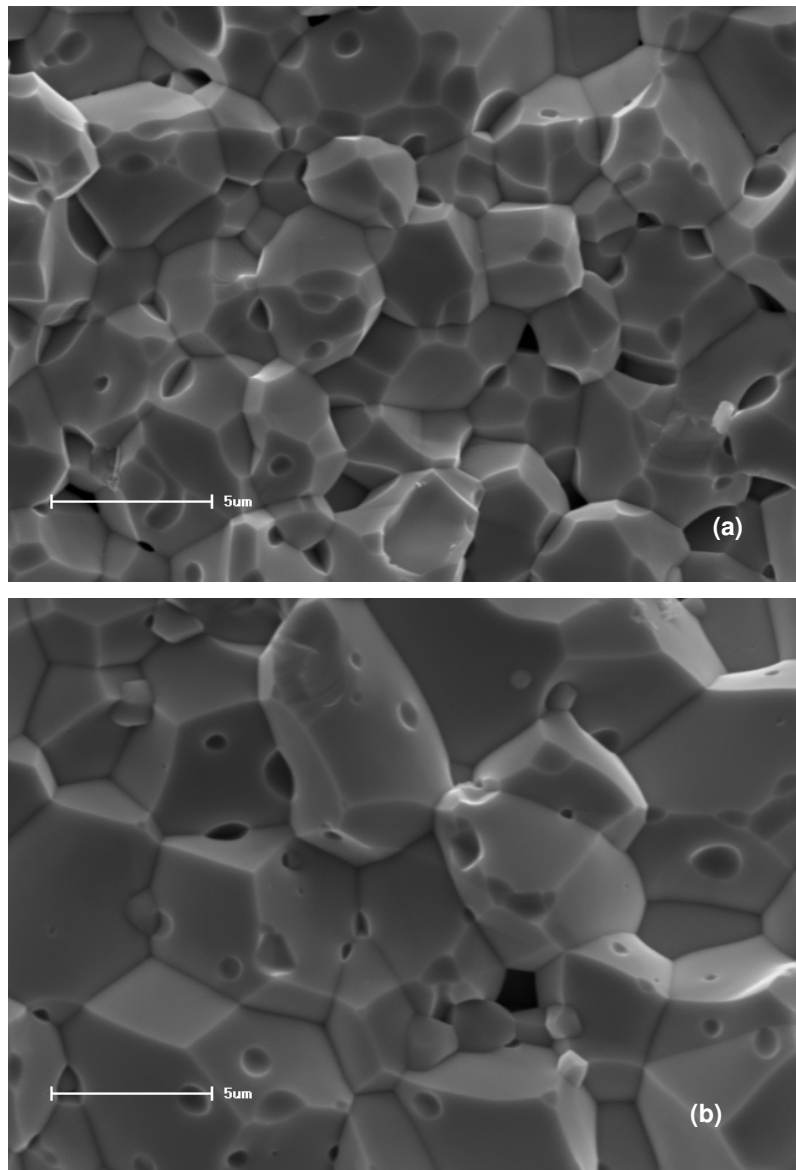


Figura 21 – MEV da superfície fraturada do sistema S2, sinterizado em 1350 °C/2h, e compactado a verde sob pressão de (a) 50 e (b) 200 MPa.

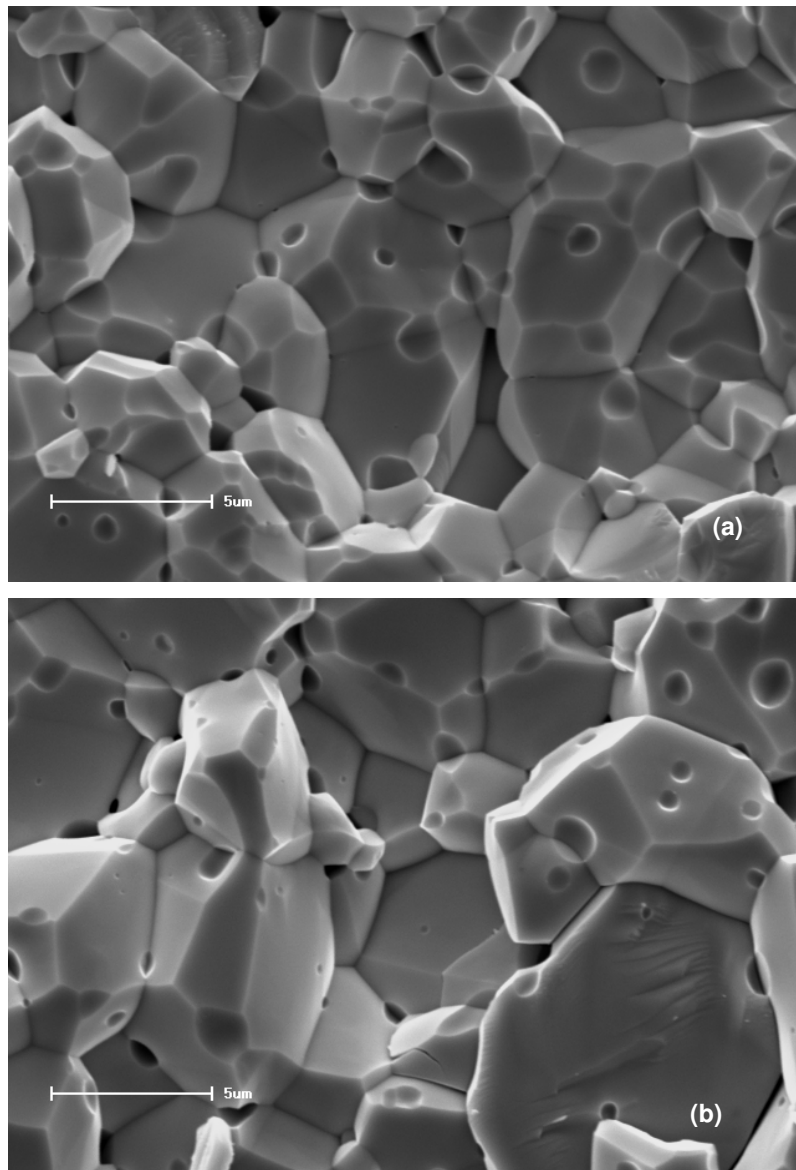


Figura 22 – MEV da superfície fraturada do sistema S3, sinterizado em 1350 °C/2h, e compactado a verde sob pressão de (a) 50 e (b) 200 MPa.

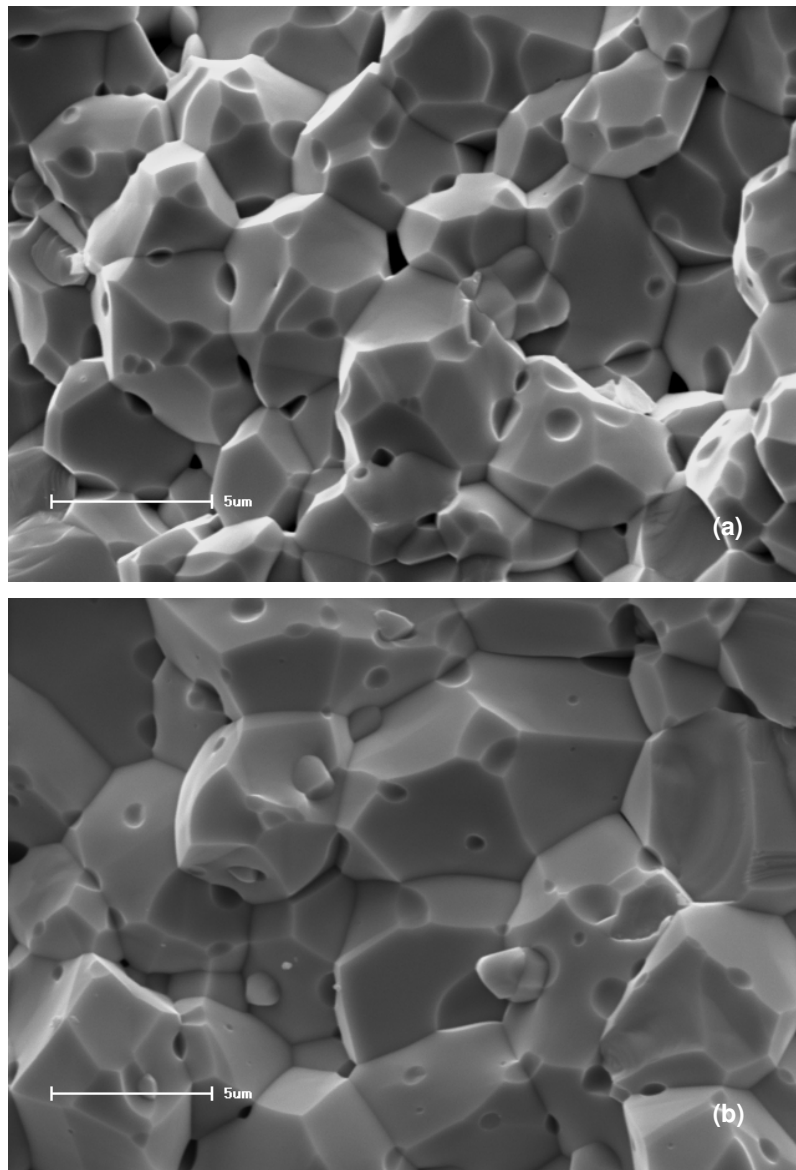


Figura 23 – MEV da superfície fraturada do sistema S4, sinterizado em 1350 °C/2h, e compactado a verde sob pressão de (a) 50 e (b) 200 MPa.

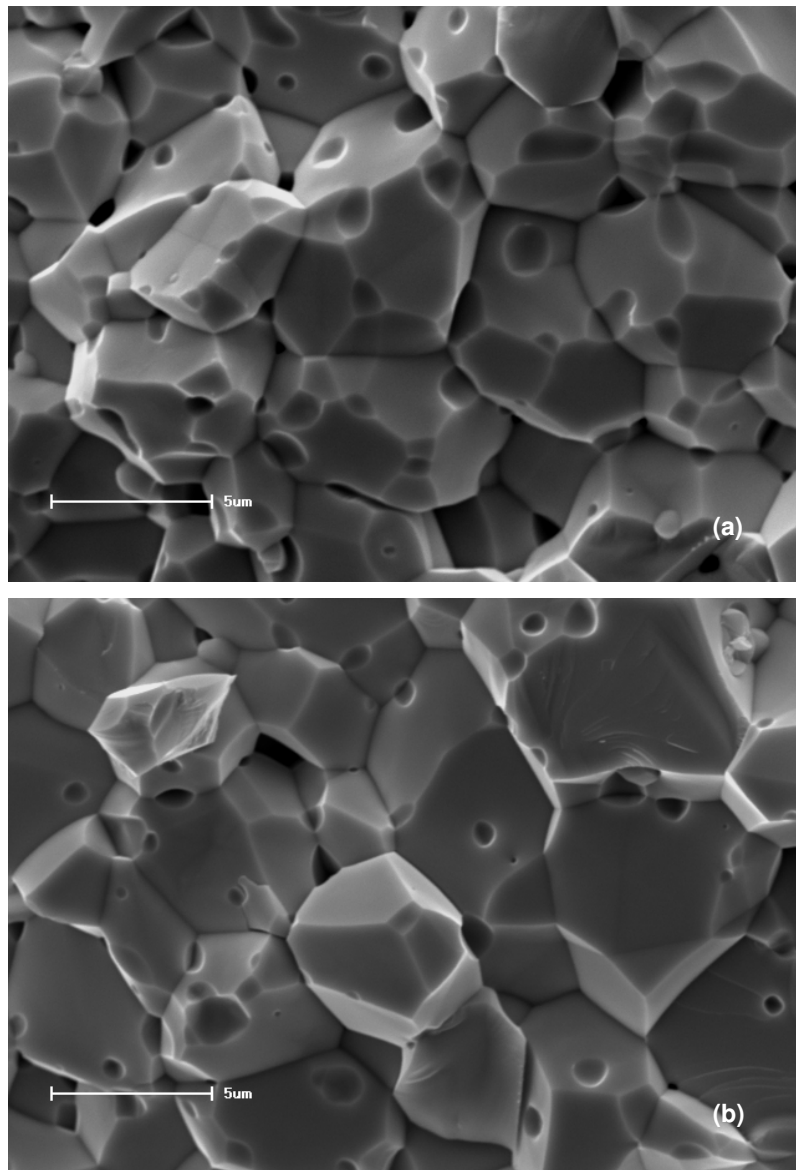


Figura 24 – MEV da superfície fraturada do sistema S5, sinterizado em 1350 °C/2h, e compactado a verde sob pressão de (a) 50 e (b) 200 MPa.

Através dos resultados elétricos caracterizados neste trabalho, verificou-se que a adição do dispersante poliacrilato de amônio (PAA-NH_4^+) não melhorou as

propriedades elétricas do varistor de SnO₂ estudado, visto que o sistema S3, com os maiores valores de α e E_r , não conteve tal composto em sua formulação. A adição do PAA-NH₄⁺ apenas favoreceu a distribuição da solução de ligante/plastificante durante atomização e alterou a morfologia dos grânulos resultantes (ver item 4.2, MORFOLOGIA DOS PÓS ATOMIZADOS).

Em relação ao tempo de moagem, grânulos maiores, oriundos de menores tempos de cominuição (4h), produziram sistemas com α e E_r superiores, quando comparados os sistemas S2 e S3 com baixíssima e/ou nenhuma concentração de dispersante (ver Tabela 2). Para sistemas varistores produzidos a partir de suspensões com maiores níveis de dispersão (S4 e S5), tal conclusão não pôde ser verificada, já que os valores de E_r para o sistema moído por 17h (S4) foram superiores aos valores obtidos para o sistema moído por 4h (S5).

A adição de 3% em massa da solução de ligante/plastificante (PVA:EG) sobre a formulação do varistor de SnO₂ foi o fator determinante na melhoria das propriedades elétricas de α e E_r , lembrando que o sistema S1, cuja formulação da suspensão não conteve o aditivo, apresentou os menores valores dessas propriedades. Isso, porque a presença de tal solução nas demais suspensões (S2, S3, S4 e S5), promoveu a formação de grânulos durante a atomização via “Spray Dryer”, o que não aconteceu para o sistema S1.

Assim, independente da morfologia, ficou evidenciado que varistores de SnO₂ produzidos a partir de grânulos atomizados têm suas propriedades elétricas melhoradas. Desta forma, a presença de dispersante sobre a formulação varistora não se faz necessária, assim como tempos de moagem superiores à 4h.

5. CONCLUSÕES

- A presença de ligante/plastificante na formulação do varistor de SnO₂ foi fator determinante para a obtenção de grânulos via “Spray Dryer”. Sua adição também melhorou a condição de desmoldagem dos compactos a verde.
- O aumento da concentração de dispersante elevou o pH das suspensões e alterou a morfologia dos atomizados de esférica para “donuts”. Suspensões com maior grau de dispersão produziram grânulos do tipo “donuts”, com textura superficial suavizada devido maior distribuição do ligante/plastificante durante a atomização.
- O ligante/plastificante adicionado antes da moagem gerou massas espumantes, o que dificultou a aspiração das massas para a secagem via “Spray Dryer”. A adição de dispersante antes da moagem produziu massas homogêneas, o que diminuiu a decantação de finos durante o preparo das massas para atomização.
- O maior tempo de moagem (17h) diminuiu o tamanho das partículas sólidas e gerou atomizados com diâmetros menores. Além disso, aumentou a reatividade das partículas que, durante a sinterização, devido ao contato grão-grão promovido pela compactação, aumentou a cinética difusional e o crescimento dos grãos.
- O aumento da pressão de compactação a verde mostrou uma tendência da diminuição do E_r para todos os sistemas varistores estudados, para a maioria dos níveis de pressão, devido à diminuição da população de poros intergranulares, os quais se comportam como barreiras isolantes.
- A possível presença de poros oclusos, provavelmente oriundos de porosidade entre partículas dos grânulos esféricos das suspensões pouco dispersas pode ter diminuído a condução elétrica dos grãos, que somado ao efeito resistivo dos poros intergranulares e das barreiras elétricas dos contornos dos grãos, elevou E_r .
- Independente da morfologia, os resultados evidenciaram que varistores de SnO₂ produzidos a partir de grânulos atomizados têm suas propriedades elétricas melhoradas.
- Os melhores valores de α e E_r foram obtidos para o sistema S3, indicando que a presença de dispersante sobre a formulação varistora de SnO₂ não se faz necessária, assim como tempos de moagem superiores à 4h.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para otimizar o processamento do varistor de SnO₂ via “Spray Dryer”, ainda se faz necessário:

- Verificar o efeito das morfologias dos atomizados sobre as propriedades de densidade dos compactos a verde, através de medidas de *Tensão x Deformação*, para verificar a resistência mecânica dos grânulos durante compactação.
- Quantificar a porosidade dos sistemas através de Porosimetria, ademais, caracterizar o efeito da porosidade sobre α por medidas de impedância e por medidas elétricas $I \times V$ que possam gerar densidades de corrente suficientes para alcançar as regiões de pós-ruptura.
- Estudar o efeito de alguns parâmetros operacionais do “Spray Dryer” sobre os tamanhos dos atomizados, considerando que esse estudo não foi feito sobre varistores de SnO₂.

7. REFERÊNCIAS

[1] SANTOS, M. R. C.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO₂-based varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 161-167, 2001.

[2] BUENO, P. R.; OLIVEIRA, M. M.; CASSIA-SANTOS, M. R.; LONGO, E.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. Varistores à base de SnO₂: estado da arte e perspectivas. **Cerâmica**, v. 46, n. 299, p. 124-130, 2000.

[3] DHAGE, S. R.; RAVI, V.; DATE, S. K. Nonlinear I-V characteristics study of doped SnO₂. **Bulletin of Materials Science**, v. 27, n. 1, p. 43-45, 2004.

[4] FAYAT, J.; CASTRO, M. S. Defect profile and microstructural development in SnO₂-based varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 1585-1591, 2003.

[5] BARTKOWIAK, M.; COMBER, M. G.; MAHAN, G. D. Energy handling capability of ZnO varistors. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 11, p. 8629-8633, 1996.

[6] GUPTA, T. K. Application of Zinc Oxide Varistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 1817-1840, 1990.

[7] FRANCO, J. L. **Estudo das propriedades elétricas dos varistores de ZnO na região de baixas tensões aplicadas**. Campina Grande, 1993. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba.

[8] LEVINSON, L. M.; PHILIPP, H. R. ZnO varistors for transient protection. **IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging**, v. 13, n. 4, p. 338-343, 1977.

[9] PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Microstructure and electric properties of a SnO₂ based varistor. **Ceramics International**, v. 25, p. 1-6, 1999.

[10] **MANUAL TÉCNICO EPCOS**. AG 2002. Munich, Germany, p. 19 – 41.

[11] HE, J.; ZENG, R.; CHEN, S.; TU, Y. Thermal characteristics of high voltage whole-solid insulated polymeric ZnO surge arrester. **IEEE Transactions on Power Delivery**, v. 18, n. 4, p. 1221-1227, 2003.

[12] SANTOS, P. A. **A importância do tempo de sinterização sobre as propriedades elétricas de varistores de SnO₂**. Ponta Grossa, 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - LIMAC, Universidade Estadual de Ponta Grossa.

[13] PRISCHING, D.; PECINA, A.H. Temperature behavior of ZnO varistors before and after post sintering heat treatment. **Materials Letters**, v. 43, p. 295-302, 2000.

[14] BUENO, P. R.; PIANARO, S. A.; PEREIRA, E. C.; VARELA, J. A. Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 7, p. 3700-3705, 1998.

[15] <http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/varistores/>

[16] MATSUOKA, M.; MASUYAMA, T.; IIDA, Y. Nonlinear properties of zinc oxide ceramics. **Supplement to the Journal of the Japan Society of Applied Physics**, v. 39, p. 94-101, 1969.

[17] MATSUOKA, M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. **Japanese Journal Applied Physics**, v. 10, n. 6, p. 736-745, 1971.

[18] BERNIK, S.; DANEU, N. Characteristics of SnO₂-doped ZnO-based varistor ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1879-1882, 2001.

[19] PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Composição varistora à base de dióxido de estanho com elevada propriedade não-linear e processamento. **INPI** (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) PI 9600174, 1996.

[20] OLIVEIRA, M. M.; RENGEL, J. H. G.; et al. Desenvolvimento de varistores à base de SnO₂ para aplicação em redes de alta tensão. **Cerâmica**, v.. 54, p. 149-154, 2006.

[21] CASTRO, M. S.; ALDAO, C. M. Characterization of SnO₂-varstors with different additives. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 2233-2239, 1997.

[22] BRANKOVICK, G.; BRANKOVICK, Z.; DAVOLOS, M. R.; CILENSE, M.; VARELA, J. A. Influence of the common varistor dopants (CoO, Cr₂O₃ and Nb₂O₃) on the structural properties of SnO₂ ceramics. **Mater. Charact.**, v. 52, p. 243-251, 2004.

[23] WANG, W. X.; WANG, J. F.; CHEN, H. C.; SU, W. B.;ZHANG, G.-Z. Effects of Cr₂O₃ on the properties of (Co, Nb)-doped SnO₂ varistors. **Materials Science and Engineering B**, v. 99, p. 470-474, 2003.

[24] RING, T. A. Other Ceramic Powder Fabrication Process. In: _____. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. San Diego: Academic Press, 1996. p. 309 - 312.

[25] VEHRING, R., et al. Particle formation in spray drying. **Journal of Aerosol Science** (2007), doi: 10.1016/j.jaerosci.2007.04.005

[26] <http://www.cmdmc.com.br/pesquisa/varistores/page2.php>

[27] **THE OXIDE HAND BOOK**. Ed G. V. Samsonov, Plenum Press, London, 1973.

[28] PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of Bi₂O₃ addition on the microstructure and electrical properties of the SnO₂.CoO.Nb₂O₅ varistor system. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, p. 634-638, 1997.

[29] SHIMIZU, Y.; DI BARTOLOMEU, E.; TRAVERSA, E.; GUSMANO, G.; HYODO, T.; WADA, K.; EGASHIRA, M. Effect of surface modification on NO₂ sensing properties of SnO₂ varistor-type sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 60, p. 118-124, 1999.

[30] PIANARO, S. A. **Propriedades não-ôhmicas de cerâmicas à base de SnO₂**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 1997.

[31] PEREIRA, G. J.; GOUVÊA, D. Densificação rápida de cerâmicas de SnO₂. **Cerâmica**, v. 49, p. 116-119, 2003.

[32] VARELA, J.A.; WHITTEMORE, O. J.; LONGO, E. **Ceram. Int.**, v. 6, p. 177, 1990.

[33] PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Electrical properties of SnO₂ based varistor. **Journal of Materials Science: Materials In Electronics**, v. 09, p. 159-165, 1998.

[34] PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A new SnO₂-based varistor system. **Journal of Materials Science Letters**, v. 14, p. 692-694, 1995.

[35] ARMOR, J. N.; FANELLI, A. J.; MARSH, G. M.; ZAMBRI, P. M. Nonaqueous spray-drying as a route to ultrafine ceramic powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 71, p. 938-942, 1988.

[36] KIM, D-J.; JUNG, J-Y. Granule performance of zirconia/ alumina composite powders spray-dried using polyvinyl pyrrolidone binder. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 3177-3182, 2007.

[37] ONODA, G. Y. Jr. Physical Characterization Terminology. In: _____. **Ceramic processing before firing**. New York: John Wiley & Sons, 1978. p. 36.

[38] SHINOHARA, N.; KATORI, et al. Effect of heat treatment of alumina granules on the compaction behavior and properties of green and sintered bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 2841-2848, 2002.

[39] FREY, R. G.; HALLORAN, J. W. Compaction behavior of spray dried alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 67, p. 199-203, 1984.

[40] DiMILIA, R. A.; REED, J. S. Stress transmission during the compaction of a spray-dried powder in a steel die. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 66, p. 667-672, 1983.

[41] THÜMMLER, F. and OBERACKER, R., In: **Introduction to Powder Metallurgy**; Ed. I. Jenkins and J. V. Wood. Institute of Materials, London, 1993.

[42] DUFFIE, J. A.; MARSHALL, W. R. Jr. Factors influencing the properties of spray-dried materials. **Chem. Eng. Prog.**, v. 49, n. 9, p. 480-486, 1953.

[43] RASMUSSEN, M. D.; AKINC, M.; MILIUS, D.; McTAGGART, M. G. Effect of spray drying on the sintering of Y₂O₃. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 64, n. 2, p. 314-318, 1985.

[44] CROSBY, E. J.; MARSHALL, W. R. Jr. Effects of drying conditions on the properties of spray-dried particles. **Chem. Eng. Prog.**, v. 54, n. 7, p. 53-63, 1958.

[45] BERTRAND, G.; FILIATRE, C.; MAHDJOUR, H.; FOISSY, A.; CODDET, C. Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 263-271, 2003.

[46] <http://www.mybuchi.com/Mini-Spray-Dryer-B-290.1965.0.html>

[47] LIU, D-M. Influence of dispersant on powders dispersion and properties of zirconia green compacts. **Ceramics International**, v. 26, p. 279-287, 2000.

[48] HOTZA, D. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas. **Cerâmica**, v.43, p. 283-284, 1997.

[49] D. J. Shaw, **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4 ed. London, Butherworth-Heinemann, 1992. p. 174-209.

[50] R. Moreno, The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology: Part I -³/₄ Solvents and Dispersants. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 71, n. 10, p. 1521-1531, 1992.

[51] J. Cesarano III, A. Aksay, A. Bleier, Stability of Aqueous α - Alumina Suspensions with Poly (Methacrylic Acid) Polyelectrolyte. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 71, n. 4, p. 250-255, 1988.

[52] R. Bast, **On the Use of Dispersants and Deflocculants**. *cfi/ Ber. DKG*, v. 67, n. 9, p. 395-398, 1990.

[53] R. E. Mistler, D. J. Shanefield, R. B. Runk, Tape Casting of Ceramics. In: G. Y. Onoda, L. L. Hench, (Ed.) **Ceramic Processing Before Firing**. New York, John Wiley, p. 411-48, 1978.

[54] BAKLOUTI, S.; CHARTIER, T.; BAUMARD, J. F. Binder distribution in spray-dried alumina agglomerates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 2117-2121, 1998.

[55] TANAKA, S.; CHIA-PIN, C.; KATO, Z.; UEMATSU, K. Effect of internal binder on microstructure in compacts made from granules. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 873-877, 2007.

[56] CAO, X. Q.; VASSEN, R.; SCHWARTZ, S.; JUNGEN, W.; TIETZ, F.; STÖEVER, D. Spray-drying of ceramics for plasma-spray coating. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 2433-2439, 2000.

[57] VERMA, S. K.; ROBSON, J. H.; ANDERSON, E. M. Amorphous polyethylene glycol in ceramic powder processing. In: Ceramic Transactions, v. 22, Ceramic Powder Science IV, ed. S. Hirano, G. Messing and H. Hauser. Westerville: **Am. Ceramic Soc.**, 1991, p. 264.

[58] TAKAHASHI, H.; SHINOHARA, N.; UEMATSU, K. Influence of spray-dry slurry flocculation on the structure of sintered silicon nitride. **J. Am. Ceram. Soc.**, Japan, v. 104, n. 1, p. 59-62, 1996.

[59] WALKER, W. J. jr.; REED, J. S.; VERMA, S. K. Influence of slurry parameters on the characteristics of spray-dried granules. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 7, p. 1711-1719, 1999.

[60] LUKASIEWICZ, S. J. Spray-drying ceramic powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 72, p. 617-624, 1989.

[61] Reed, J.S., **Principles of Ceramic Processing** (2nd ed.) John Wiley & Sons, Inc, New York, p. 379 – 393, 1995.

[62] GOUVÊA, D.; MURAD, B. B. S. Influência das características ácido-básicas da superfície dos óxidos na estabilidade de suspensões cerâmicas de Al_2O_3 ou SnO_2 com dispersantes comerciais. **Cerâmica**, v. 47, n. 301, p. 51-56, 2001.

[63] BRITO, S. L. M.; GOUVÊA, D.; GANZELLA, R. Estudo da adsorção de dispersante à base de poliácrlato em sistema varistor comercial: caracterização físico-química. **Cerâmica**, v. 51, p. 30-36, 2005.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)