



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS DE
DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA**

CLAUDEMIR JOSÉ PAPINI

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

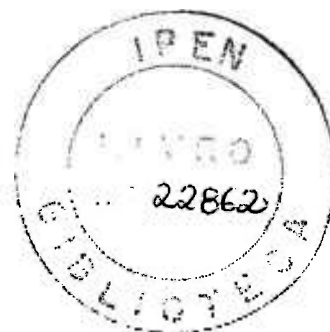
**Orientador:
Dr. Ricardo Mendes Leal Neto**

**São Paulo
2003**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS DE
DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA**

CLAUDEMIR JOSÉ PAPINI



Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador:

Ricardo Mendes Leal Neto

São Paulo

2003

**A meus pais,
Paulo (in memorian) e Valnice**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ricardo Mendes Leal Neto, pelo seu apoio, orientação, confiança e amizade, sem o que este trabalho não teria sido realizado.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, pela oportunidade de realização desta Dissertação de Mestrado.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro (bolsa) durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Roberto Martinelli, pelo apoio e pela liberação da utilização do Laboratório de Análise Granulométrica do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM-IPEN).

A Ione Vidotto França e a Rosa Maria da Rocha, pelo auxílio no uso dos equipamentos do CCTM.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas e ao Msc. Wagner Aldeia, pelo uso de um de seus equipamentos de determinação do tamanho de partícula.

Ao Prof. Dr. Henrique Kahn, pelo apoio e liberação de alguns equipamentos do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP (LCT-EPUSP).

Ao Prof. Dr. Michelangelo Durazzo pela liberação de equipamento de análise de imagem do Centro de Combustíveis Nucleares (CCN-IPEN), e a Gilberto Hage Marcondes e Reinaldo Pereira da Costa pelo auxílio na realização destas análises.

A Jonny Krepsky, pelo uso do equipamento de determinação do tamanho de partícula do Laboratório de Agroquímicos da Basf S/A e pela doação do padrão de microesferas de vidro.

A Dario Bonna Júnior da empresa Micronal S/A, pela utilização de um dos equipamentos de tamanho de partícula usados neste trabalho e pela doação do padrão trimodal.

A Celso Vieira de Moraes, Nildemar Aparecido Messias Ferreira e Renê Ramos de Oliveira, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) e pelas análises de área de superfície específica.

A Walter Kenji Yoshito, pelo auxílio nas análises de potencial zeta.

A Felipe Bonito Jaldim Ferrufino e a Jorge Clementino dos Santos, pelas análises de densidade por picnometria de hélio.

Ao Prof. Dr. Douglas Gouvêa, pela assistência nos estudos de dispersão.

A Luciana Ghussn pelas inúmeras conversas e discussões a respeito do trabalho, além do treinamento para a utilização do equipamento Cillas.

Aos amigos, Fabiana Buracovas, Glauson Aparecido Ferreira Machado, Hebert Jakstas Toth, Leonardo Lima, José A. Pereira, Valeria de Sá Gonçalves e Walter Ussui pelo incentivo e convívio sempre bem-humorado nos laboratórios.

À minha esposa Sílvia e ao meu filho Leonardo, pela compreensão nos momentos de ausência e de presença mal-humorada.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram na realização deste trabalho.

ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

Claudemir José Papini

RESUMO

Neste trabalho são apresentados e discutidos os resultados de análises de tamanho de partícula de três materiais diferentes (microesferas de vidro, alumínio e alumina). Inicialmente, o efeito das condições de dispersão nas medidas da alumina foi estudado, uma vez que este pó possui as partículas mais finas. Água deionizada pura e com aditivos (ácido cítrico e Duramax D-3005[®]) foi empregada como líquido dispersante. O tempo de aplicação de ultra-som também foi variado. Três técnicas foram usadas para medir o tamanho de partícula: microscopia quantitativa ou análise de imagem, sedimentação gravitacional e espalhamento de laser com a utilização de quatro equipamentos. As microesferas de vidro, adotadas com o intuito de evitar erros devidos à suposição de esfericidade assumida pelas técnicas, foram consideradas como amostras de referência. Alguns padrões comerciais também foram analisados. Os resultados demonstraram que a ação eletroestérica do Duramax D-3005[®] é mais eficiente que a força eletrostática do ácido cítrico (que depende do potencial zeta ou, por conseqüência, do pH da suspensão). A aplicação do ultra-som, embora seja muito útil para separar os aglomerados, não foi suficiente para assegurar uma dispersão ideal. A análise de imagem mostrou-se realmente importante como ferramenta de auxílio na avaliação das partículas. A técnica de sedimentação, embora seja menos reprodutiva e mais demorada e trabalhosa, apresentou bons resultados para todos os tipos de pós. Os equipamentos de espalhamento de laser forneceram resultados diferentes para o mesmo material. As discrepâncias foram maiores para o pó fino de alumina, fato que foi devido essencialmente às diferenças nos limites de detecção e nos projetos dos equipamentos.

COMPARISON STUDY OF PARTICLE SIZE MEASURING METHODS

Claudemir José Papini

ABSTRACT

In this work the results from particle size measurements of three different powders (glass beads, aluminum and alumina) are reported and discussed. At first, the effect of dispersion conditions on the measurements was studied for the alumina powder since it contains the finest particles. Distilled water was used as dispersant liquid in the pure state and with additives (citric acid and Duramax D-3005[®]). The time of ultrasound application was also varied. The dispersion condition was evaluated through zeta potential. Three techniques were applied to measure the particle size: quantitative microscopy or image analysis, gravitational sedimentation and laser scattering, the last one being carried out on four equipments. Glass beads (spherical particles), utilized in order to avoid mistakes due to the assumption of spherical shape by the particle sizing techniques, were considered the reference sample. Some commercial standards were also analyzed. It was found that the electrosteric action of the Duramax D-3005[®] is more efficient, than citric acid's electrostatic force (which depends on zeta potential or, consequently, on pH of the suspension). Although useful to separate agglomerates, the ultrasonic application was not good enough to assure an optimal dispersion. Image analysis is really important as an auxiliary tool in the particle evaluation. Sedimentation technique; despite being hard to work with, slower and less reproductive than the others, still showed good results for all kinds of powders. Laser scattering equipments gave different results for the same material. The discrepancy was higher for the fine alumina powder and it was mainly due to differences on detection limits and design of the equipments.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	9
1.1 A importância da tecnologia do pó	9
1.2 A importância da caracterização para a tecnologia do pó	10
1.3 Objetivo.	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 Análise do tamanho de partículas	13
2.1.1 Preparação das amostras	16
2.1.1.1 Amostragem	17
2.1.1.2 Dispersão	18
2.2 Técnicas de análise de tamanho de partícula.....	19
2.2.1 Microscopia	19
2.2.1.1 Análise de imagem e tipos de microscópios	21
2.2.2 Espalhamento (ou difração) de luz	21
2.2.3 Método da sedimentação gravitacional (lei de Stokes)	23
2.3 Comparação entre as técnicas de análise de tamanho de partícula	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Materiais particulados utilizados	36
3.1.1 Esferas de vidro	37
3.1.2 Alumínio	37
3.1.3 Alumina	38
3.1.3.1 Dispersão	38
3.2 Procedimentos de análises	40
3.2.1 Análise de imagem	40
3.2.2 Sedimentação	43
3.2.3 Laser	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Esferas de vidro	46
4.1.1 Análise de imagem	46
4.1.2 Sedimentação	53
4.1.3 Laser	56

4.1.4 Comparação entre as técnicas	56
4.2 Alumínio	71
4.2.1 Análise de imagem	71
4.2.2 Sedimentação	78
4.2.3 Laser	79
4.2.4 Comparação entre as técnicas	82
4.3 Alumina	84
4.3.1 Dispersão	84
4.3.2 Tamanho de partícula.....	97
4.3.2.1 Análise de imagem	97
4.3.2.2 Sedimentação	102
4.3.2.3 Laser	103
4.3.2.4 Comparação entre as técnicas	109
5 CONCLUSÕES	116
5.1 Dispersão	116
5.2 Comparação entre as técnicas	117
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	118
APÊNDICE	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

1. INTRODUÇÃO

1.1. - A importância da tecnologia do pó

As origens da tecnologia do pó confundem-se com os primórdios da civilização humana (Goetzel, 1949). Desde então, ela tem evoluído de maneira lenta, porém ininterrupta. No decorrer dos milênios, a maioria dos metais e quase todas as peças cerâmicas foram primeiramente feitas a partir de pós. Entretanto, apenas há pouco mais de um século é que a tecnologia do pó se tornou uma técnica de produção industrial. Durante as últimas décadas, verificou-se um amplo progresso técnico denotado pela disponibilidade de uma série de produtos, tais como filamentos de tungstênio para iluminação elétrica, compósitos de elevada dureza, empregados em ferramentas de corte de peças metálicas sob altas velocidades, ímãs permanentes, combustíveis nucleares, bem como pela melhoria de custo associada à produção de peças produzidas em larga escala, notadamente na indústria automotiva e eletrônica. A propósito, o mercado de automóveis representa indubitavelmente a grande força motriz para o crescimento da tecnologia do pó. As grandes montadoras de automóveis estão especificando cada vez mais peças obtidas por tecnologia do pó, aplicadas em novos motores e sistemas de transmissão. A busca pela melhoria da eficiência dos motores e pela redução das emissões de escapamento, por exemplo, levaram ao recente desenvolvimento da injeção direta de gasolina, o que aumentou a demanda por peças produzidas por tecnologia do pó. O controle de injeção é muito importante nestes motores e o controle elétrico de aceleração possui várias pequenas engrenagens produzidas por tecnologia do pó (Fujiki, 2001).

A tecnologia do pó tem desempenhado um papel de importância crescente na tecnologia moderna. Isto se deve tanto ao seu potencial de conservação de energia e de materiais, quanto à sua capacidade de produzir materiais que, de outro modo, seriam processados a um custo maior e ou com qualidade inferior.

As cerâmicas ditas avançadas, enquanto campo de pesquisa tecnológica, têm desenvolvimento relativamente recente quando comparada à metalurgia do pó. A expansão observada nesta área foi tão proeminente, que mesmo o campo da condutividade elétrica, domínio tradicional dos metais, tem sido compartilhado pelos supercondutores cerâmicos de alta temperatura.

O interesse pela nanotecnologia vem aumentando em muito o campo de aplicação da tecnologia do pó. A premissa é que todo material, quer seja metálico, cerâmico, polimérico, semiconductor, vidro, compósito, etc, pode ser sintetizado para formar estruturas de blocos em nanoescala. Estes blocos tipicamente possuem tamanho menor que 100 nm (Davies, 2001), cujas aplicações possíveis incluem: aumentar espetacularmente a capacidade de armazenamento e processamento de dados dos computadores; criar novos mecanismos para entrega de medicamentos, mais seguros e menos prejudiciais ao paciente; criar materiais mais leves e mais resistentes para prédios, automóveis, aviões, etc (da Silva, 2002). Com isso, até mesmo aplicações magnéticas, eletrônicas, biológicas e farmacêuticas estão sendo alcançadas pela tecnologia de partículas.

Além da demanda crescente por produtos com desempenho superior contendo especificações cada vez mais restritas, o desenvolvimento da tecnologia do pó tem sido impulsionado pela evolução verificada nos equipamentos e técnicas de síntese e processamento de pós (Kaiser, 1993) como, por exemplo, a atomização gasosa (atomizadores), a moagem de alta energia (moinhos), a mecanossíntese, a síntese por combustão, o “spray drying”, a compactação hidráulica uniaxial e a compactação isostática a frio e a quente (prensas), a moldagem por injeção (extrusoras), a conformação por “spray”, a sinterização em temperaturas elevadas sob atmosfera controlada (fornos, sistema de vácuo), etc.

Para o futuro, as expectativas são de que os materiais gerados por tecnologia do pó exerçam uma função preponderante em termos globais como materiais de alto desempenho para aplicações críticas envolvendo produtos tecnologicamente avançados. Desta maneira, estar-se-á contribuindo para que a ciência e a tecnologia cumpram o seu papel de prover a melhoria do bem estar da humanidade.

1.2. – A Importância da caracterização para a tecnologia do pó

Há dois modos no qual as propriedades de uma peça obtida por tecnologia do pó podem refletir as características do pó de origem (Bannister, 1973). No primeiro caso, as propriedades resultam da interação entre as características do pó e a técnica de fabricação. Por exemplo, pós finos geralmente permitem sinterização a temperaturas menores. Se assim for, os pós mais finos resultarão numa microestrutura mais fina. Alternativamente, as propriedades do pó podem influenciar as propriedades da peça fabricada a despeito da técnica de fabricação. Como exemplo, considere-se um pó com agregados persistentes, os

quais causarão uma densificação não uniforme, conduzindo eventualmente à formação de vazios internos, o que limita a densificação e a resistência do material sinterizado.

Obter e classificar um pó com características adequadas a cada situação é a fase mais importante de qualquer processo baseado na tecnologia do pó. A distinção entre um pó adequado ou não, e mesmo o controle da sua qualidade e do processo envolvido, requerem a caracterização química e física precisa com custos aceitáveis. A seguir, serão abordados apenas os aspectos referentes à caracterização física dos pós, escopo deste trabalho.

Um dos requisitos fundamentais de qualquer pó, cerâmico ou metálico, é a sinterabilidade, aqui entendida como a densificação que ocorre quando do aquecimento a temperaturas abaixo da fusão. Dentre as características físicas que afetam a sinterabilidade, são relevantes o tamanho da partícula, a área de superfície específica, o tamanho de cristalito, e em menor grau a densidade. Outra característica não tão significativa para a sinterabilidade é a forma da partícula. Partículas esféricas apresentam um comportamento que pode ser previsível por modelos relativamente simples. Desvios da forma esférica ou formas difíceis de serem descritas por figuras geométricas simples têm um desempenho mais difícil de ser previsto. Isso, no entanto, não elimina a necessidade de caracterizá-la, pois a forma das partículas é um indicador de reprodutibilidade de um processo.

Apenas para exemplificar o que foi dito, tome-se o caso do combustível nuclear fabricado no IPEN, para o reator IEA-R1. A concepção de combustíveis para reatores de teste de materiais MTR, baseia-se na dispersão de uma fase físsil dispersa numa fase não físsil (dispersante). Das várias características importantes, pode-se destacar duas (Leal Neto, 1989):

a) Forma da partícula:

As partículas esféricas são almejadas por atenderem às características de uma dispersão ideal e por terem um comportamento superior do ponto de vista de deformação mecânica. Durante a laminação das placas combustíveis, partículas esféricas têm menor probabilidade de ruptura diminuindo os efeitos indesejáveis do “stringering” (alinhamento dos fragmentos de partículas).

b) Tamanho de partícula

O tamanho de partícula determina a distância entre elas numa dispersão. A distância será menor quanto menor o tamanho mantendo-se a fração volumétrica. Estabelece-se então um limite inferior de tamanho, a fim de que as partículas guardem uma

certa distância que assegure a estabilidade do combustível sob irradiação. O limite superior é determinado por razões de fabricação. De qualquer forma, estabelece-se uma faixa de tamanho que, no caso, é estreita (44 a 88 μm).

Outro fator que tem aumentado a importância da caracterização das partículas é a possibilidade do modelamento teórico de materiais. Com o atual avanço nos computadores modernos, cada vez mais é possível a previsão teórica do comportamento e das propriedades dos novos materiais almejados, o que diminui e facilita os procedimentos experimentais para o seu desenvolvimento (Davies, 2001). Para tanto, porém, os dados e as informações que alimentam os modelos propostos devem ter a maior exatidão possível, fazendo com que haja uma maior necessidade no aprimoramento dos equipamentos, métodos de análise e dos profissionais envolvidos nestes processos.

Sobre este último aspecto, há que se considerar também que a demanda científica e tecnológica por novos materiais (notadamente em nanotecnologia) tem provocado uma síntese nos conhecimentos relacionados a todas as áreas relacionadas a materiais, incluindo ciência dos materiais, química, física, biologia, ciência dos colóides e de interfaces e engenharias. Tal fato tem aumentado a dificuldade na compreensão dos fenômenos atuantes nestes materiais, exigindo a formação de grupos de pessoas diferentes nas organizações de pesquisas e o desenvolvimento de técnicas novas de trabalho e de caracterização de materiais (Davies, 2001). Há portanto, uma necessidade crescente da formação de profissionais altamente especializados na caracterização e, principalmente, na interpretação dos resultados obtidos nestas caracterizações. É neste contexto que o presente trabalho se insere.

1.3. – Objetivo

O objetivo é estudar alguns métodos de determinação do tamanho de partícula (microscopia quantitativa, espalhamento de laser e sedimentação gravitacional), comparando os resultados obtidos em diferentes pós. Pretende-se aprimorar os conhecimentos relativos a cada um destes métodos e avaliar suas vantagens, desvantagens, dificuldades e limitações. Espera-se com isso dar uma importante contribuição para a melhoria do senso crítico de novos e antigos usuários, bem como de operadores dos equipamentos envolvidos.

Os materiais utilizados são microesferas de vidro (utilizado com o intuito de evitar erros devidos a suposição de esfericidade adotada pelas técnicas), pós de alumina e de alumínio, ambos comumente empregados em tecnologia do pó.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. - Análise do tamanho de partícula

O conhecimento do tamanho e da distribuição do tamanho de partícula é um pré-requisito fundamental para muitas operações de produção e processamento envolvendo sistemas de materiais particulados. A distribuição do tamanho de partícula influi de maneira significativa em várias etapas de produção (transporte, compactação, sinterização, etc.) e na microestrutura do material, afetando a resistência mecânica, a densidade e as propriedades térmicas e elétricas dos produtos acabados. Portanto a sua determinação é uma etapa crítica em todos os processos que de alguma maneira envolvam materiais na forma de pós. Caso realizada incorretamente, podem ser geradas perdas econômicas decorrentes de produtos de baixa qualidade e de altas taxas de rejeição (Jillavenkatesa et al., 2001).

Com o crescente aumento das aplicações de materiais particulados, diversas técnicas de caracterização física de pós têm sido desenvolvidas. Especificamente para tamanho de partícula, é grande a variedade de técnicas disponíveis. Na TAB.2.1 são apresentadas diversas técnicas (Iacocca e German, 1997) e na FIG. 2.1 estão as faixas de tamanho em que algumas delas são recomendadas (Vasconcellos, 2003). Estas faixas são aproximadas e referem-se a limites extremos de análise. Dependem do material analisado e podendo variar significativamente entre diferentes equipamentos.

A determinação de valores exatos de tamanho de partícula é extremamente difícil e encontra obstáculos diferentes para cada uma das técnicas. Por esta razão, para medidas de controle de processo a reprodutibilidade passa a ser mais importante, porém no desenvolvimento de novos produtos, a exatidão da análise pode ser fundamental (Allen, 1997).

Como cada técnica de análise é baseada em princípios físicos diferentes, os resultados obtidos por estas análises podem também ser diferentes. Além disso, os fabricantes de equipamentos de análise usam projetos de construção distintos, o que também pode acarretar em resultados diferentes mesmo entre equipamentos que utilizam o mesmo princípio físico básico (Jillavenkatesa, et al. 2001).

TABELA 2.1 - Técnicas de Análise do Tamanho de Partícula (Iacocca e German, 1997).

Peneiramento

Microscopia Quantitativa

Espalhamento de luz; Turbidimetria (espalhamento de luz de pequeno ângulo)

Contadores ópticos de partículas

Velocimetria

Espalhamento de nêutrons/raios X

Cromatografia por exclusão de tamanho; Cromatografia hidrodinâmica

Fracionamento de campo de fluxo (FFF)

FFF elétrico; FFF por sedimentação

Sensoriamento de zona elétrica

Centrifugação/Ultra centrifugação/Sedimentação

Tempo de voo aerodinâmico

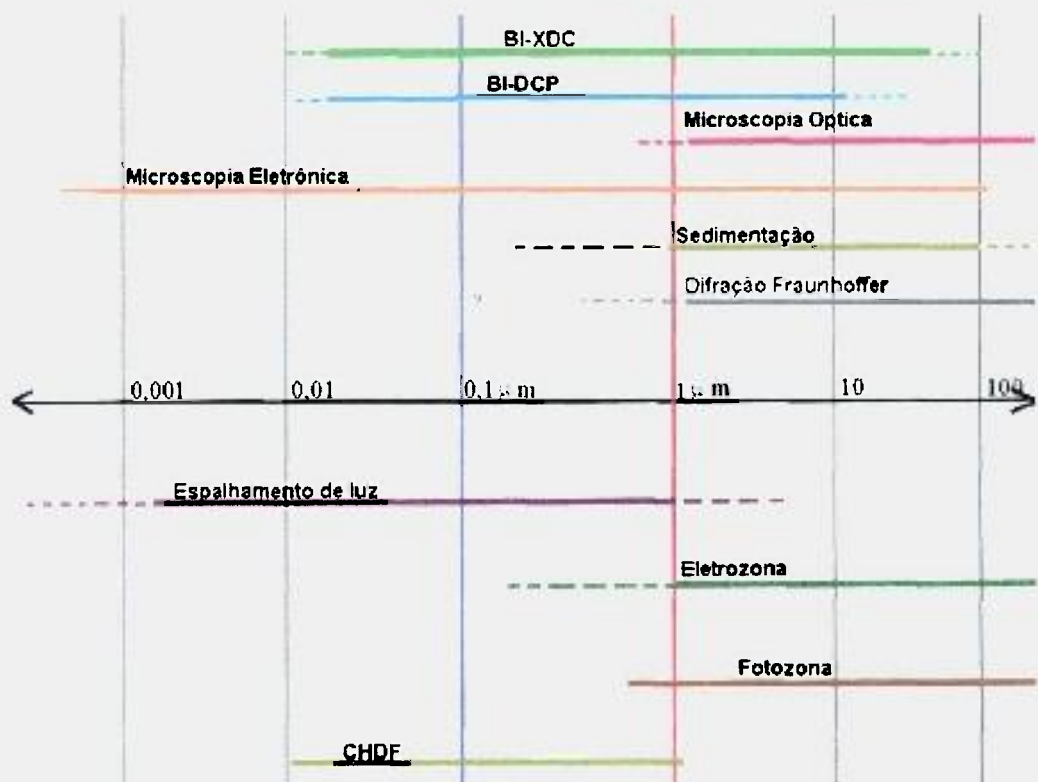


FIGURA 2.1 - Técnicas de análise de tamanho de partícula com faixas limites de medidas.

BI: Disco centrífugo (DCP – detecção óptica; XDC – detecção por raios X). CHDF: Fracionamento por capilar hidrodinâmico (Vasconcellos, 2003).

Outro fator de grande importância a ser considerado na determinação da distribuição do tamanho de partícula é qual dimensão da partícula está sendo medida. Uma esfera pode ter o seu tamanho definido por um único valor: o diâmetro. Porém partículas com formatos irregulares necessitam de mais de uma medida para a quantificação do seu tamanho. Para expressar este valor em um único número, normalmente adota-se o valor de uma esfera equivalente. Dependendo do que é medido (maior ou menor comprimento, volume, massa, área projetada, velocidade de sedimentação, etc.) o diâmetro desta esfera equivalente apresenta valores diferentes. A FIG. 2.2 ilustra alguns dos diferentes diâmetros médios equivalentes que podem ser gerados a partir de um grão de areia com forma irregular (Rawle, 2002) e a FIG. 2.3 exemplifica algumas formas possíveis de partículas (German, 1994).

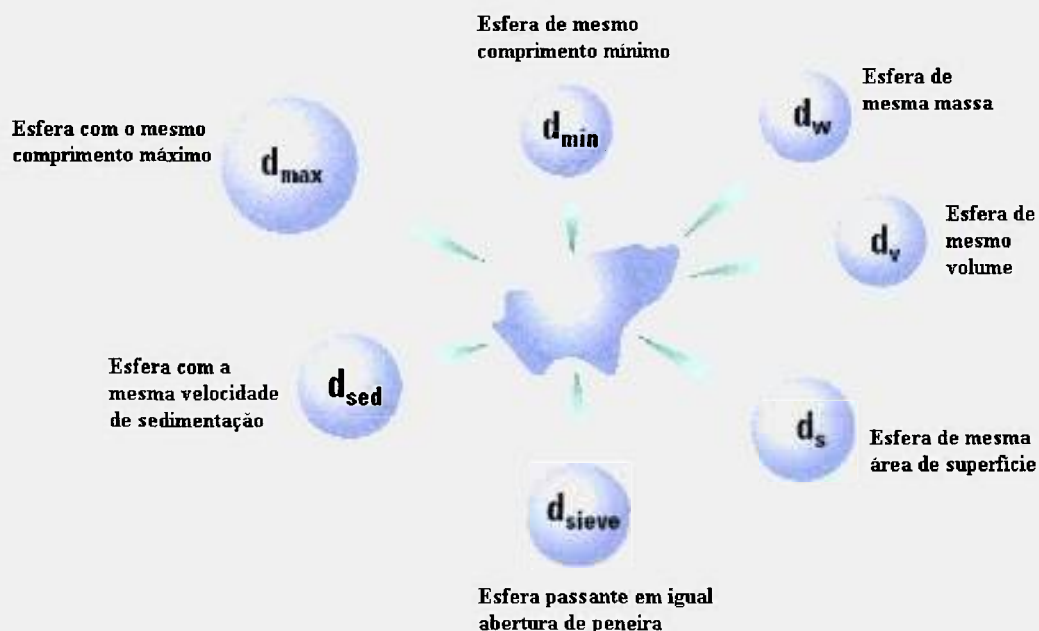


FIGURA 2.2 – Diferentes diâmetros de esferas equivalentes gerados a partir de uma partícula irregular (Rawle, 2002).

O diâmetro médio, porém, não pode ser apresentado como única informação referente ao tamanho do material particulado. Como já mencionado, deve-se obter informações com respeito à distribuição granulométrica do pó, pois materiais com diâmetros médios idênticos podem apresentar diferentes distribuições. Um pó, por exemplo, com distribuição de tamanho de partícula entre 0,1 e 200 μm e outro com partículas entre 10 e 100 μm podem ter o mesmo diâmetro médio, mas o comportamento

destes pós durante o processamento, e as propriedades finais dos produtos gerados a partir de cada pó serão completamente diferentes (Hausner, 1981). Os dados mais comumente usados são os gráficos de distribuição de frequência acumulada e incremental e os decis D_{10} , D_{50} e D_{90} que correspondem, respectivamente, aos valores que 10, 50 e 90% da distribuição das partículas apresentam diâmetros menores.

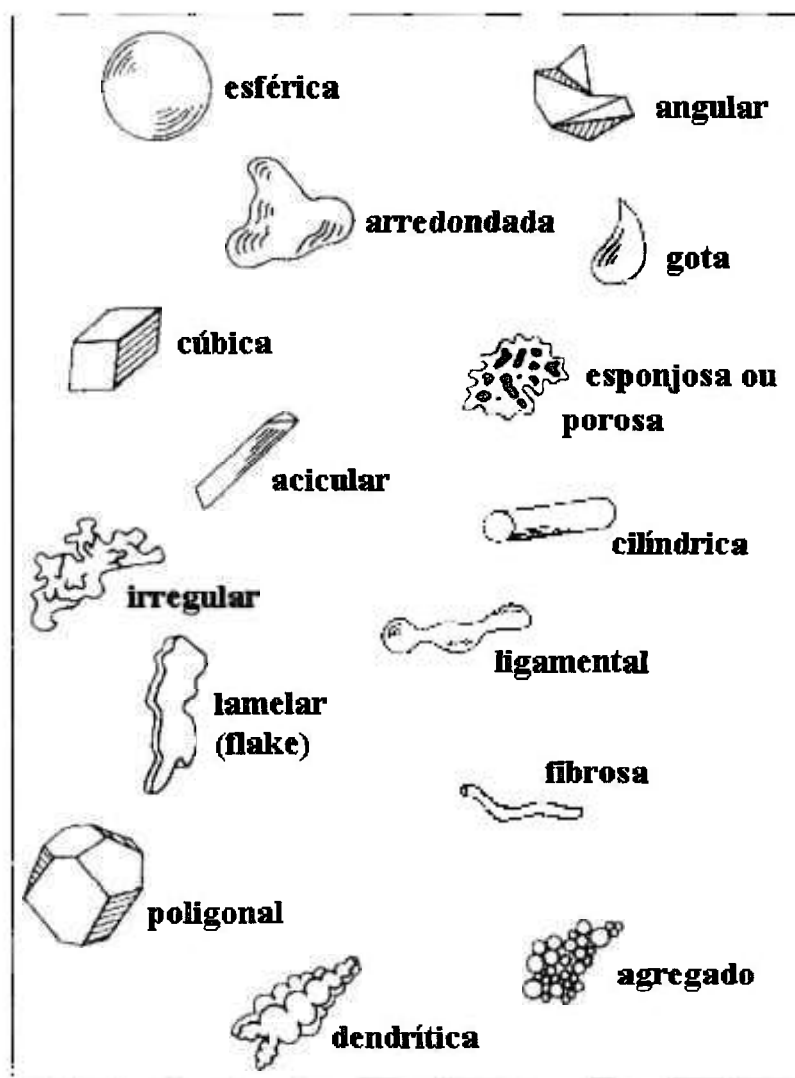


FIGURA 2.3 – Formas possíveis de partículas (German, 1994).

2.1.1 - Preparação das amostras

A amostragem e a dispersão das amostras são etapas cruciais para uma análise representativa e reprodutiva do tamanho de partícula. É fundamental que se tenha uma amostra que efetivamente represente o lote de material e que esta amostra esteja bem dispersa.

2.1.1.1 - Amostragem

Normalmente, ao se controlar uma matéria-prima ou um processo de produção, dificilmente é possível a análise da massa total utilizada. Por isso, é necessária uma retirada de amostras que representem, da melhor forma possível, o lote completo do material a ser utilizado.

A amostragem pode ser um processo probabilístico ou não probabilístico. Amostragem probabilística ocorre quando todos os elementos de um lote têm a mesma probabilidade (diferente de zero) de serem escolhidos. Caso contrário, a amostragem será não-probabilística ou determinística. A amostragem probabilística é preferível (Iacocca, 1998).

Dois tipos de erros de amostragem são possíveis (Sommer, 1981):

- Erros devido à segregação de massa, que dependem do histórico do pó e podem ser minimizados misturando-se apropriadamente o material, e colhendo-se a amostra por um grande número de incrementos.
- Erros estatísticos que não podem ser previstos. Mesmo para uma mistura de pós ideal, a igualdade de características de amostras de mesma magnitude não é garantida, pois estas amostras estão sujeitas a flutuações aleatórias. Este é um erro de amostragem que não pode ser suprimido e ocorre em amostragens ideais. Tal erro pode ser previamente estimado e reduzido pelo aumento do tamanho da amostra.

Vários autores, como Allen (1993) e Jilavenkatesa et al. (2001), descrevem diversas técnicas de amostragem. A TAB. 2.2 apresenta algumas destas técnicas com seus erros para uma mistura de areia grossa com areia fina.

TABELA 2.2 – Confiabilidade dos métodos de amostragem para uma mistura de areia grossa e fina (60:40) (Allen, 1993).

Método	Erro máximo estimado (%)
Pilha cônica	22,7
Amostrador tipo concha	17,1
Mesa de amostragem	7,0
Amostrador tipo Jones	3,4
Amostrador centrífugo	0,42

Como a amostragem é um processo de seleção ao acaso, sempre haverá um erro intrínseco ao processo. A escolha do melhor método e a definição de um planejamento adequado de amostragem podem minimizar este erro, tornando a análise o mais representativa possível.

2.1.1.2 - Dispersão

Nas análises de tamanho de partícula a dispersão é muito importante para que agregados ou aglomerados fracos não sejam interpretados como partículas individuais (German, 1996). Além disso, pós bem dispersos tendem a apresentar uma maior estabilidade, o que melhora a reprodutibilidade da análise.

Vários métodos podem ser usados para a desaglomeração das partículas (banho ou sonda de ultra-som, agitação, etc.). Estes processos são utilizados para fornecer energia suficiente para separar partículas aderidas por forças superficiais. Como o ultra-som facilita o choque entre as partículas, esta energia pode também provocar a aglomeração em alguns materiais (se as partículas apresentarem forças de atração).

Pós finos, com partículas de dimensões coloidais (entre 1 μm e 0,001 μm), apresentam uma forte tendência à aglomeração, permanecendo unidos por atrações de origem eletrostática. Quando estas partículas são colocadas em um meio líquido, sua elevada área de superfície específica acentua a atuação das forças superficiais, afetando diretamente o estado de dispersão das partículas (Oliveira et al., 2000).

Para evitar a aglomeração destas partículas, é necessário que haja no sistema forças de repulsão que superem as forças de atração. Estas forças de repulsão podem ser criadas, basicamente, por meio do desenvolvimento de cargas elétricas nas partículas - devido à interação entre sua superfície e o meio líquido, formando a dupla camada elétrica (estabilização eletrostática) - e/ou pela adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que impedem mecanicamente a aproximação das partículas (estabilização estérica) (Oliveira et al., 2000; Gouvêa e Murad, 2001)

O estado de dispersão de uma suspensão pode ser controlado pelo potencial elétrico da superfície das partículas e pela espessura da dupla camada elétrica composta pelos íons de cargas opostas àquelas da superfície (contra-íons). O estudo do potencial de superfície é feito por meio da determinação do potencial zeta (ψ_z), que corresponde ao potencial elétrico no plano de cisalhamento (limite de separação entre os contra-íons que conseguem ou não se manter ao redor da partícula em movimento, devido à aplicação de um campo elétrico) (Pugh e Bergstrom, 1994). A estabilização eletrostática de uma suspensão pouco

concentrada é assegurada a partir de um potencial de aproximadamente 20mV, em módulo, à temperatura ambiente (Gouvêa e Murad, 2001).

Alguns equipamentos possuem acessórios que permitem a realização das análises a seco (por fluxo de ar). Este procedimento é adequado para partículas que se dispersam com facilidade e não apresentam a possibilidade de se fragmentar pelo atrito causado pelo fluxo de alta velocidade. Deve ser usado preferencialmente quando há dúvidas quanto à solubilidade e/ou estabilidade da dispersão líquida ou quando o usuário apenas pretenda usar o pó em meio seco (Pugh, 1997). Quanto mais fino o pó, maior será a dificuldade de análise por fluxo de ar devido a sua tendência de aglomeração. Partículas muito grossas (> 1 mm), ou muito densas, também são difíceis de serem analisadas a seco, necessitando de um dispositivo de queda livre. Materiais tóxicos, perigosos, venenosos ou explosivos devem ser analisados por via úmida, pela maior facilidade de descarte (Kahn, 2000).

2.2 – Técnicas de análise de tamanho de partícula

A multiplicidade de técnicas de análise é muito grande, como já foi mencionado anteriormente. Apenas três serão estudadas neste trabalho, escolhidas devido ao seu fácil acesso e por serem técnicas bem populares (exceto microscopia que foi usada como método de referência). As descrições resumidas destas técnicas são apresentadas seguir.

2.2.1 - Microscopia

A microscopia é a única técnica de medida direta. Por esta razão é freqüentemente utilizada como método padrão (Iacocca e German, 1997). É possível a realização de medidas relativas não só ao tamanho, mas também à forma das partículas, fornecendo uma quantidade maior de informações do que as outras técnicas convencionais (King, 1984). Para a observação ao microscópio, as partículas são depositadas sobre uma lâmina, não havendo a necessidade de embutimento.

Quando partículas não esféricas são observadas por meio de um microscópio, vários métodos podem ser utilizados para o seu dimensionamento, resultando em valores diferentes em termos de uma partícula esférica equivalente. Estas medidas (FIG. 2.4) incluem (Kaye, 1998):

- Diâmetro de Feret (F): O máximo comprimento de uma partícula medida em uma direção fixa (distância entre tangentes).
- Diâmetro de Martin (M): O comprimento da linha que bissecciona a área da imagem da partícula sendo todas as partículas medidas em uma mesma direção.

- Diâmetro da área projetada (d_a): O diâmetro de um círculo com a mesma área da imagem bidimensional da partícula.
- Dimensão mais longa: O diâmetro de Feret máximo de cada partícula em qualquer direção.
- Diâmetro do perímetro (d_p): O diâmetro de um círculo com o mesmo perímetro da partícula.
- Intercepto horizontal máximo: O comprimento da maior corda inserida na partícula em uma direção fixa.

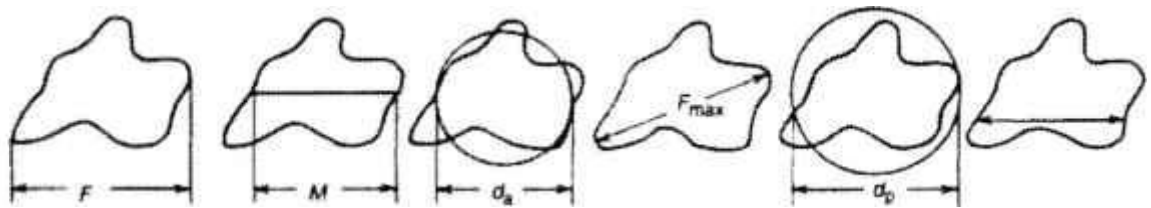


FIGURA 2.4 – Métodos de medida de tamanho de partícula com formato irregular (Kaye, 1998)

As imagens projetadas nos microscópios são bidimensionais e dependem da orientação das partículas (Turbitt-Daoust et al., 2000). Partículas em uma orientação estável tendem a apresentar sua área máxima, fazendo com que as medidas realizadas por microscopia tenham valores maiores do que aqueles apresentados por outros métodos, ou seja, as menores dimensões das partículas são desprezadas. Uma única partícula irregular tem um grande número de dimensões lineares, por isso, se um dimensionamento for realizado aleatoriamente, esta medida dependerá da orientação da partícula na lâmina do microscópio. As medidas que são dependentes da orientação são chamadas de diâmetros estatísticos, aceitos apenas quando o número de determinações pode representar uma distribuição e quando a orientação é aleatória, isto é, a distribuição de diâmetros medidos em uma direção deve apresentar a mesma distribuição de tamanho quando medida em outra direção. Os diâmetros estatísticos aceitáveis são: o diâmetro de Martin (M), o de Feret (F) e o da área projetada (d_a) (Allen, 1997).

Recomendações, limitações e fontes de erro:

- o número de partículas analisadas deve ser representativo estatisticamente. Por exemplo, uma única partícula de 10 μm equivale a mil partículas de 1 μm , em análises com base em volume;
- em análises de pós com uma faixa de tamanho muito extensa, as partículas de menor

tamanho tendem a ser ignoradas.

- as análises por microscopia demandam um tempo maior que as outras técnicas convencionais, além de exigir uma cuidadosa preparação de amostra.
- as leituras são realizadas em duas dimensões, sendo a menor dimensão normalmente desprezada.
- as análises dependem da habilidade e experiência do operador e da correta calibração do aumento do microscópio.

2.2.1.1 - Análise de imagem e tipos de microscópios

Como as partículas são em grande número e medidas individualmente, esta técnica requer a análise de um número de partículas estatisticamente significativo, o que tem demandado a utilização de programas automáticos de análise de imagens (realizados com o auxílio de microcomputadores). Este processo inclui várias etapas: (1) formação da imagem, (2) aquisição e digitalização da imagem, (3) pré-processamento e realce, (4) segmentação, (5) pós-processamento, (6) realização das medidas (formato, tamanho, contagem ou outro parâmetro selecionado) e (7) processamento, análise e apresentação dos dados.

Na formação da imagem podem ser usados microscópios ópticos (luz refletida ou transmitida) ou eletrônicos (varredura ou transmissão). As faixas de tamanho apropriadas para cada tipo de microscópio são (Allen, 1997):

- Óptico: 3 μm a 1 mm.
- Eletrônico de varredura: 20 nm a 1 mm.
- Eletrônico de transmissão: 2 nm a 1 μm .

Normas aplicáveis: ASTM E175-82 (1995), ASTM E766-98 (1998), BS 3406: Part 4 (1998), NF X11-661, NF X11-696, ISO/CD 13322 (1996) (Jillavenkatesa et al., 2001).

2.2.2 - Espalhamento (ou difração) de luz

Faz parte de um conjunto de técnicas, onde as partículas são dispersas num fluido em movimento. As partículas de pó causam descontinuidades no fluxo do fluido, que são detectadas por uma luz incidente, e correlacionadas com o tamanho de partícula. Ao atingir uma quantidade de partículas, a luz incidente sofre uma interação segundo quatro diferentes fenômenos (difração, refração, reflexão e absorção) (Hildebrand, 1999) formando um invólucro tridimensional de luz (FIG. 2.5). O formato e o tamanho deste

invólucro é afetado pelo índice de refração relativo da partícula no meio dispersante, pelo comprimento de onda da luz e pelo tamanho e formato da partícula. Detectores estrategicamente posicionados medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada. O sinal dos detectores é então convertido para a distribuição de tamanho de partícula através de algoritmos matemáticos (Allen, 1997).

O conceito fundamental desta técnica é a teoria de espalhamento Mie que apresenta uma solução matemática para o espalhamento de luz incidente sobre partículas esféricas (Pohl, 1998) e pode ser aplicada para partículas com diferentes formatos e razões de aspecto. Para a sua aplicação, porém, é necessário um conhecimento prévio dos índices de refração do material que está sendo analisado e do meio em que ele se encontra.

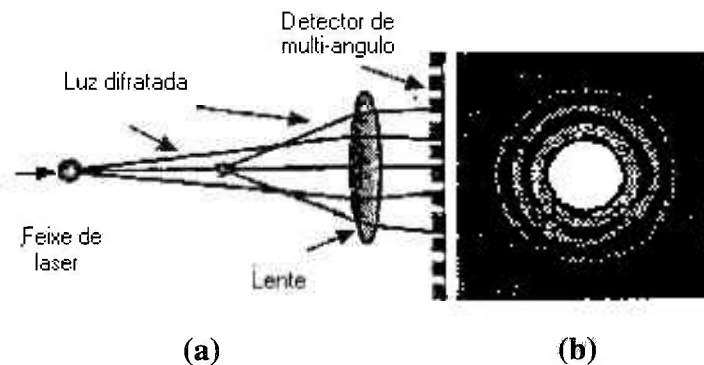


FIGURA 2.5: Interação do raio de luz com uma partícula esférica, (a) ângulos difratados determinados pelo tamanho da partícula e (b) um padrão de difração (Allen, 1997).

Nos casos em que as partículas são opacas e maiores que o comprimento de onda da luz, pode ser usada a aproximação de Fraunhofer (também chamada de teoria de difração de Fraunhofer). O tamanho de partícula altera a intensidade e o ângulo do feixe de luz espalhado. Com a utilização de luz monocromática (coerente), ou seja, laser, o ângulo de espalhamento é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula (assume-se a forma esférica). O menor tamanho de partícula passível de detecção deve ser pelo menos duas vezes o comprimento de onda do laser. A limitação do tamanho máximo surge do fato de que o ângulo do feixe difratado se torna muito próximo daquele de um feixe não espalhado. A faixa típica de trabalho vai de 0,1/1 a 200/300 μm , porém o seu uso é mais difundido para partículas maiores que 1 μm ou 2 μm (Jillavenkatesa et al., 2001). Na FIG 2.6 estão representadas as interações da luz com uma partícula e os modelos adotados

para cada caso (Puckhaber e R othele, 1999).

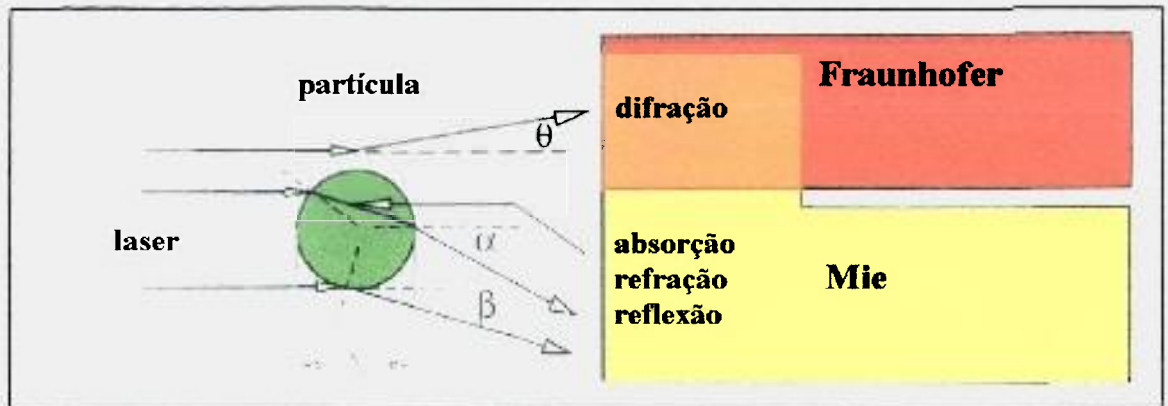


FIGURA 2.6: Intera o física entre a luz e a partícula (Puckhaber e R othele, 1999).

Recomenda es, limita es e fontes de erro:

- p s finos, quando   usada a teoria Mie, exigem o conhecimento ou a determina o dos índices de refrac o real e imaginário do meio e do material a ser analisado;
- partículas não esféricas são medidas em todas as orienta es, causando um alargamento na distribui o de tamanhos;
- deve ser usada uma baixa concentra o da amostra, para evitar o espalhamento múltiplo do laser (Guardani, 2002);
- partículas com a superfície muito rugosa tendem a apresentar um aumento na faixa fina da distribui o;
- o projeto do equipamento (por exemplo: fontes de laser com diferentes comprimentos de ondas, quantidade e disposi o de detectores de laser) e o cálculos teóricos adotados influenciam nos resultados obtidos (Jillavenkatesa, et al., 2001).

Normas aplicáveis: ASTM B822-97 (1997), ASTM E1458-92 (1992), BS 3406: Part 7 (1998), ISO/FDIS 13320 (1999) (Jillavenkatesa et al., 2001).

2.2.3 - Método da sedimenta o gravitacional (Lei de Stokes)

  uma técnica de medida baseada na lei de Stokes da fluidodinâmica, onde as partículas do p , dispersas num fl ido (líquido ou gasoso), sofrem decanta o pela aço da gravidade. A lei de Stokes estabelece que, em baixas velocidades, a força de atrito F (“drag force”) num corpo esférico, se movendo com velocidade v constante através de um fl ido,   proporcional ao produto da velocidade v , da viscosidade η do fl ido e do diâmetro D da esfera. A velocidade com que a partícula se move   resultante do equilíbrio entre as forças

de atrito e de empuxo, que agem no sentido oposto ao movimento, e a força peso (FIG. 2.7). Se a altura H e o tempo t de decantação são conhecidos, o diâmetro D da partícula pode ser expresso como:

$$D = \{ 18 H \eta / [g t (\rho_m - \rho_f)] \}^{1/2} \quad (1)$$

onde g é a aceleração da gravidade, ρ_m é a densidade da partícula e ρ_f é a densidade do fluido.

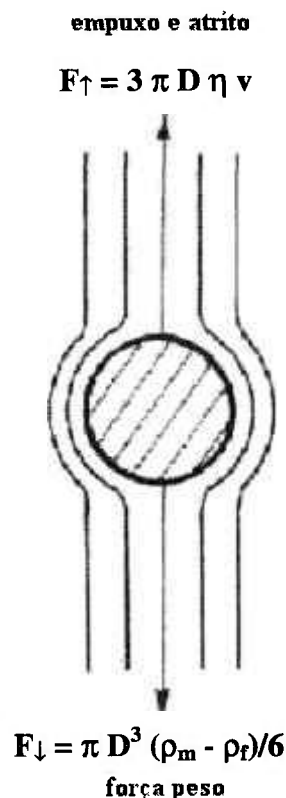


FIGURA 2.7 - Equilíbrio de forças durante a sedimentação de uma partícula em um fluido Newtoniano com fluxo laminar (Reed, 1988).

Há várias técnicas de sedimentação. A mais comum é a chamada turbidimetria de luz ou de raios X. A técnica inicia-se com a suspensão (dispersão) de um pó num líquido. A suspensão é colocada numa célula de vidro para decantar. Um feixe colimado de luz ou de raios X é direcionado sobre a célula numa altura conhecida. No início do ensaio, as partículas de todos os tamanhos estão homogeneamente distribuídas em todo o volume da célula. À medida que a sedimentação ocorre, as partículas maiores decantam mais rapidamente que as menores. A intensidade do feixe transmitido (que atravessa a célula) é alterada (aumentada) e proporcional à superfície projetada (luz) ou à massa das partículas

(raios X) de pó ainda em suspensão (German, 1994).

Recomendações, limitações e fontes de erros:

- dificuldades para análises de misturas de pós com partículas de diferentes densidades;
- partículas muito pequenas ($< 1 \mu\text{m}$) (Ferraris et al., 2002) possuem uma velocidade muito baixa de decantação e estão sujeitas ao movimento Browniano e não sedimentam de acordo com a lei de Stokes;
- partículas muito grandes ou muito pesadas violam a lei de Stokes, pois a velocidade de decantação não é mais controlada pela viscosidade do líquido. Na verdade, a lei não é mais válida quando o número de Reynolds, R_N , se torna maior do que 0,2 ($R_N = v D \rho_f / \eta$).
- turbulência e correntes de convecção no fluido alteram a velocidade de sedimentação;
- a porosidade reduz a velocidade de decantação das partículas, que são portanto confundidas com partículas menores (o tamanho é subestimado);
- partículas de forma irregular: podem não ter uma trajetória retilínea;
- variações de temperatura alteram a viscosidade e a densidade do fluido, alterando o equilíbrio do sistema.

Normas aplicáveis: ASTM B761 (1998), ASTM C958 (1997), BS 3406: Part 2 (1998), ISO/WD 13317-1(1996), ISO/WD 13317-3 (1996) (Jillavenkatesa et al., 2001).

2.3 – Comparação entre as técnicas de análise de tamanho de partícula

Como cada técnica utiliza princípios de análises distintos, tornando os resultados obtidos diferentes (em função da forma das partículas e dos algoritmos matemáticos utilizados) há uma necessidade de adaptá-los para que uma comparação ou uma correlação dos resultados possa ser feita. Diversos trabalhos têm sido publicados neste sentido. A seguir serão apresentados, em ordem cronológica, algumas destas principais publicações.

Já no final dos anos 60 (quando ainda não havia equipamentos de análise de imagem, e as análises por microscopia eram realizadas com medidas manuais), Hunt e Woolf (1969) se preocuparam em comparar os resultados de diferentes métodos (contador Coulter, peneiras eletroformadas, pipeta de Andreasen e decantação ao ar, além de medidores de área de superfície específica – aparelho Lea-Nurse) com as análises realizadas por microscopia óptica. Para estas comparações os autores usaram contas de vidro com diâmetros entre 5 e 30 μm .

As análises mostraram que as diferenças entre os resultados obtidos por microscopia e contador Coulter, aparato Lea-Nurse e pipeta de Andreasen foram comparáveis com as variações estatísticas inerentes aos próprios métodos. Porém, pequenos desvios sistemáticos foram notados. Os resultados de sedimentação ao ar (analisador Roller) tiveram uma boa semelhança com a microscopia, embora o primeiro esteja sujeito a maiores incertezas do que os outros equipamentos estudados. As maiores diferenças entre os resultados com ocorreram entre a microscopia e as peneiras eletroformadas, que apresentaram maior quantidade de material passante do que o previsto pela distribuição por microscopia.

A partir da década de oitenta, com o aumento da automatização e do número de técnicas e equipamentos disponíveis, surgiu um maior interesse no estudo e na comparação dos resultados obtidos por estas novas e diferentes técnicas.

Tausk et al. (1980) desenvolveram um equipamento simples de determinação de tamanho de partícula por transmissão de luz para o estudo de propriedades químicas de emulsões coloidais. Os resultados obtidos por este equipamento foram comparados com um contador Coulter, que utiliza a técnica de sensoriamento de zona elétrica, e apresentaram uma boa semelhança nos valores.

Hostomsky et al. (1986) compararam as técnicas de foto-sedimentação e microscopia, analisando pós de diferentes formas: prismas triclinicos de sulfato de cobre pentahidratado, cristais monoclinicos com formas de agulhas de ácido acetilsalicílico e pó moído de silicato de zircônio. Concluíram que, para a correlação dos resultados, há a necessidade de se adotar formas de partículas mais parecidas com as originais, em detrimento da forma esférica. Calculando-se o diâmetro de Stokes das partículas com estas formas, os resultados foram compatíveis.

Davies e Collins (1988) analisaram quatro pós de boro de diferentes granulometrias em equipamentos de espalhamento de laser (Malvern Instruments System 2600D) e de sensoriamento de zona elétrica (Coulter Electronics Ltda, Model TA). Também foram testados diferentes líquidos e métodos de dispersão. O espalhamento de laser apresentou valores aproximadamente 30% maiores do que o sensoriamento, fato que foi atribuído à falta de esfericidade das partículas. Também foram encontrados problemas de estabilidade de dispersão e de reprodutibilidade de análise principalmente nos pós mais finos e de faixa de tamanho mais ampla. Isto foi atribuído à limitação dos instrumentos quanto à análise de faixas largas e/ou à baixa molhabilidade dos pós. Adições de agentes surfactantes, em altas concentrações, minimizaram estes problemas.

Valery Junior et al. (1990) compararam os métodos de peneiramento, sedimentação (Sedigraph e Pipeta de Andreasen) e espalhamento de luz (Malvern e Microtac) em diversos tipos de materiais com granulometrias e propriedades distintas (cimento, caulim, fosfato, biotita, galena e esferas de vidro) e concluíram que se pode obter resultados bem diferentes para uma mesma amostra, dependendo do princípio físico do método utilizado. Os autores recomendaram então a utilização deste ou daquele método dependendo do tipo de material a ser analisado, além da vinculação do método de análise à especificação granulométrica dos produtos.

Davidson et al. (1992) estudaram uma série de sete resinas de PVC pelos métodos de microscopia óptica (análise de imagem), peneiramento, tempo de voo aerodinâmico e contadores de partículas, e determinaram a importância e a utilidade da análise de imagem na interpretação dos dados de tamanho de partícula obtidos por outros métodos, principalmente no que concerne a resultados enganosos oriundos de aglomeração de partículas.

Guardani et al. (1993) analisaram a distribuição granulométrica de pós com diferentes formas (catalizador FCC – forma elipsoidal; mica – lamelar e fosfogesso – acicular) pelas técnicas de difração de laser e análise de imagem (foram observadas, em média, apenas 600 partículas). Os autores chegaram às seguintes conclusões:

- Há uma tendência ao aumento da dispersão dos valores medidos por difração de laser com a diminuição da circularidade das partículas.
- O diâmetro medido por difração de laser de partículas não esféricas não corresponde ao diâmetro de uma esfera com o mesmo volume, aproximando-se da maior dimensão projetada da partícula.
- Aparentemente, o diâmetro medido por difração de laser tende a representar o valor médio para uma partícula orientada aleatoriamente em relação ao feixe de luz.

Santos et al. (1993) estudaram a utilização do método de Saltykov na análise de tamanho de partícula em seções metalográficas polidas de microesferas de vidro utilizando análise de imagens. Este método foi comparado com sedimentação e espalhamento de laser. Os autores concluíram que o método Saltykov é oportuno e que a sedimentação apresentou resultados um pouco discrepantes em relação às outras técnicas. A explicação para este fato foi atribuída à faixa que pode ser medida pelo aparelho (0,1 a 100 μm), implicando em valores menores pois algumas partículas de valores maiores, que têm grande influência na distribuição em volume, não foram levadas em conta.

A Sociedade de Tecnologia do Pó do Japão tem se preocupado em comparar princípios e equipamentos de análises desde a década de 60. Três grupos de trabalho, denominados “Particle Size Analysis Working Group” (1961, 1983 e 1989), já foram criados (Yamamoto e Matsuyama, 1995). Os dois primeiros grupos estudaram partículas maiores que 1 μm , enquanto que o mais recente analisou amostras sub-micrométricas. Neste último trabalho, foram envolvidos 64 membros de 22 universidades e institutos públicos de pesquisa, 15 usuários de empresas e 14 fabricantes e revendedores. Todos os membros foram divididos em dez grupos menores separados por princípio de análise, totalizando 33 equipamentos diferentes. Seis tipos de pós comuns foram usados: dois abrasivos (WA#10000 e WA#8000), óxido de ferro (Fe_2O_3 : α -hematita) e três tipos de sílica esférica monodispersa com tamanho médio de partícula de aproximadamente 0,5, 0,9 e 1,4 μm . Para facilitar as comparações, os vários resultados obtidos foram classificados em três grupos: a) características geométricas (métodos de sensoriamento de zona elétrica, de bloqueio óptico e análise de imagem); b) características dinâmicas (todos os métodos envolvendo sedimentação) e c) características ópticas (métodos de espalhamento e difração de laser e fotocorrelação). Devido ao número limitado de páginas do artigo, não foram apresentados todos os dados, sendo recomendada a leitura da publicação original (Nikkan, 1994). Mesmo assim, com os resultados demonstrados, pode-se notar algumas observações interessantes:

- Os equipamentos separados por características geométricas apresentaram diferenças que variaram de um material para outro, fato atribuído ao pequeno número de partículas medido (análise de imagem) e às diferentes condições de preparação de amostra.
- Os equipamentos de sedimentação por raios X apresentaram uma excelente reprodutibilidade, enquanto que a semelhança com os outros equipamentos de sedimentação foi dependente da granulometria: pós mais grosseiros apresentaram melhor semelhança e nos pós mais finos as diferenças aumentaram. No caso de sedimentação por extinção de luz, os autores ressaltaram a necessidade de uma correlação do coeficiente de extinção para partículas sub-micrométricas, pois o tamanho destas partículas é similar ao comprimento de onda da luz visível.

- Os equipamentos de difração de laser apresentaram as maiores diferenças (ainda mais acentuadas para os pós mais finos), demonstrando a influência do projeto de construção do equipamento, do software utilizado e dos índices de refração adotados (em alguns equipamentos não foram utilizados índices de refração pois, na época de realização das análises, esta opção não era disponível nestes equipamentos) nos resultados obtidos por esta técnica.

Os autores ressaltaram ainda a necessidade da discussão entre os usuários das diversas técnicas.

Etzer e Sanderson (1995), em um primeiro estudo, analisaram quatro pós secos de materiais diferentes (uma droga médica experimental, lactose de 200 mesh, microesferas de vidro de 10 a 95 μm e sílica gel de 100 a 200 mesh¹). Os métodos de análise utilizados foram o tempo de vôo, sensor de zona óptica e três equipamentos diferentes de difração de laser (baseados no modelo de difração Fraunhofer), além da análise de imagem (microscopia óptica). Os resultados indicaram que os vários instrumentos apresentaram uma distribuição de tamanho de partícula significativamente diferente para o mesmo material e que o método que mais se aproximou dos resultados obtidos por microscopia foi o tempo de vôo (os resultados de microscopia foram tomados como referência). Os pesquisadores observaram ainda, que os três equipamentos diferentes de difração laser, apesar de utilizarem o mesmo método de análise, não apresentaram resultados semelhantes para os mesmos materiais.

Etzer e Deanne (1997), num trabalho posterior, a partir dos mesmos pós, compararam os resultados dos equipamentos de difração de laser, usando desta feita o modelo de Mie na análise dos dados. Os resultados obtidos mantiveram as conclusões do primeiro estudo, ou seja, o método Mie não foi capaz de corrigir as diferenças apresentadas entre as análises por difração laser e tempo de vôo ou microscopia, por esta razão, os autores recomendam extrema cautela no uso de difração de laser para caracterizar pós finos.

Barreiros et al. (1996) analisaram três pós de diferentes formatos – contas de vidro (esféricas), vidro moído (moderadamente irregular) e mica (lamelar) – a fim de avaliar a influência da forma nos resultados das análises de tamanho de partícula. Quatro técnicas de análise foram comparadas: difração de laser, sedimentação gravitacional, sensoriamento de

¹ No artigo citado não há nenhuma referência a qual norma foi utilizada.

zona elétrica e microscopia. As observações relatadas por estes autores são muito interessantes:

- O diâmetro médio e a distribuição de tamanho das partículas esféricas (contas de vidro) não apresentaram diferenças significativas entre as diferentes técnicas.
- Os pós irregulares (vidro moído e mica) apresentaram diâmetro médio e distribuição de tamanho diferentes dependendo da técnica utilizada, sendo que no pó mais irregular (mica) as discrepâncias foram maiores.
- Para pós irregulares, a técnica de microscopia apresentou os maiores valores e as técnicas de sedimentação gravitacional e sensoriamento de zona elétrica resultaram nos menores valores obtidos, porém semelhantes. Os valores da técnica de difração de laser foram intermediários.

Estas observações mostram claramente que os resultados obtidos pelas diferentes técnicas são fortemente afetados pelo formato das partículas. Um dado bastante contundente é que as diferenças nos valores de diâmetro médio foram maiores que 200 % para as partículas lamelares, justamente a forma que mais se afasta da esférica.

Knösche et al. (1997) compararam os resultados obtidos pelo equipamento AcoustoSizer (Matec Applied Sciences), que trabalha com concentrações moderadas, com equipamentos de concentração mais diluída em análises de tamanho de partícula e de propriedades eletrocinéticas. Os autores encontraram uma alta reprodutibilidade nas análises eletrocinéticas de pós de alumina e titânia, realizadas nos equipamentos ESA 8000 (Matec Applied Sciences), Zetamaster (Malvern Instruments) e Particle Charge Detector 03-pH (Mütek). Com relação ao tamanho de partícula, foram comparadas as seguintes técnicas e equipamentos: difração de laser (Mastersizer S – Malvern Instruments), espalhamento dinâmico de luz (Ultra Fine Particle Analyser – Leeds and Northrup), sedimentação (Sedigraph 5000 D – Micromeritics) e microscopia eletrônica de varredura. Os pós utilizados foram: microesferas de sílica monodispersa e titânia. Na visão dos autores a concordância entre os resultados foi excelente. Apenas a técnica de sedimentação apresentou valores maiores que as demais, fato que foi justificado pela diferente preparação de amostras.

Iacocca e German (1997) analisaram diversos materiais (alumina, cobre, aço carbono, níquel, nitreto de silício, aço inoxidável, tungstênio e carvão de tungstênio) a fim de avaliar os efeitos das características dos pós na determinação do tamanho de partícula. Várias técnicas diferentes de análise foram aplicadas: difração de raios laser com dispersão

via úmida e seca, tempo de vôo aerodinâmico, sensoriamento de zona elétrica, espectroscopia de foto correlação e microscopia óptica (análise de imagem). Após a avaliação dos dados obtidos, concluíram que a precisão e a reprodutibilidade dos resultados dependem mais da correta dispersão dos pós do que da técnica de medida usada:

- Pós bem dispersos e com formas regulares apresentaram resultados semelhantes independentemente da técnica usada.
- Pós muito finos tendem a formar mais aglomerados o que dificulta a dispersão e, conseqüentemente, a análise do tamanho das partículas.
- Não há um método “correto” para a medida do tamanho das partículas. O equipamento a ser usado deve ser escolhido com base nas características e aplicações dos pós em particular.

Kaye et al. estudaram o efeito da forma nos resultados das análises de tamanho de partícula. Foram usados quatro pós metálicos com diferentes tamanhos e formas. Em um primeiro trabalho (1997) foram comparadas as técnicas de peneiramento, análise de imagem e difratometria. Posteriormente (1999), foram utilizados, além da difratometria e da análise de imagem, equipamentos de espectrometria de aerossóis e sensoriamento de zona elétrica. Os autores ressaltaram que as diferenças entre os resultados obtidos dependem da forma das partículas, além de que o tamanho médio determinado pelos vários métodos pode fornecer informações importantes a respeito da forma das partículas.

Hayakawa et al. (1998) realizaram experiências visando a avaliação das condições de preparação das amostras nas análises de tamanho de partícula. Estudaram a desaglomeração de um pó de dióxido de titânio com o uso de almofariz e pistilo, o efeito do meio de dispersão de um material não óxido (nitreto de alumínio), utilizando etanol e água com hexametáfosfato de sódio, e verificaram a influência das propriedades físicas (densidade e índices de refração) da amostra a partir de misturas de dióxido de titânio com titanato de bário. As técnicas de análise de tamanho de partícula foram a sedimentação monitorada por raios X (SediGraph 5100 – Micromeritics), a foto-sedimentação (SA-CP3 – Shimadzu e CAPA-700 – Horiba) e a difração de laser (MasterSizer – Malvern, SALD-2000 – Shimadzu e LA-700 – Horiba). Segundo os autores:

- A operação de desaglomeração com almofariz e pistilo é efetiva. A distribuição do pó desaglomerado é mais fina (manteve-se a mesma área de superfície específica) e mais estável. Além disso, com a desaglomeração diminuiu a diferença entre os resultados das várias técnicas de medida.

- O uso do etanol é vantajoso como meio de dispersão, apresentando uma melhor reprodutibilidade para as análises do nitreto de alumínio. Em água, devido à reatividade do pó, houve a formação de bolhas.
- As distribuições de tamanho das misturas de pós, analisadas pelos três diferentes métodos, não coincidiram com as distribuições calculadas a partir da relação de massa das amostras originais, reflexo da influência da densidade nos resultados de sedimentação e do índice de refração nas análises por difração de laser. Entretanto, as distribuições obtidas com a técnica de sedimentação monitorada por raios X coincidem razoavelmente com a distribuição calculada com base na razão de absorção de raios-X de cada amostra original, visto que a porcentagem de massa cumulativa neste método é calculada com base na relação entre a razão de transmitância de raios X e a concentração da suspensão, ambas dependentes dos materiais da amostra.

Com os mesmos pós do estudo anterior foi realizado ainda um estudo comparativo (*round robin test*) entre 33 organizações, envolvendo sete equipamentos de difração de laser, cinco de foto-sedimentação, três de sedimentação por raios X, um de obscurecimento de luz e um de sensoriamento de zona elétrica. Os autores apenas apresentam os valores médios e os coeficientes de variação para cada técnica, não discutindo os resultados. Nota-se, no entanto, que há grandes diferenças entre as técnicas e que a difração de laser apresentou os maiores coeficientes de variação.

Os mesmos autores, em um outro trabalho (Naito et al., 1998), realizaram uma série de análises, em laboratórios e equipamentos diferentes, para investigar a influência da forma da partícula nos resultados das análises de distribuição de tamanho de partícula. Os pós utilizados foram o óxido de alumínio e o titanato de bário, ambos com partículas poligonais, o nitreto de boro, constituído por partículas lamelares (*flakes*) irregulares (plano basal entre 1 e 10 μm) e o nitreto de silício com partículas na forma de fibras (*whiskers*) cilíndricas com comprimento de vários micra e largura de aproximadamente 1 μm . No total, foram usados 12 equipamentos de difração de laser, sete de foto-sedimentação, três de sedimentação por raios-X, três de sensoriamento de zona elétrica e um de obscurecimento de luz. As dispersões foram preparadas com base na medida do potencial zeta das suspensões. Comparando-se todos os resultados, os pesquisadores concluíram:

- Nas medidas de partículas anisotrópicas, como as lamelares e as cilíndricas, o efeito da forma da partícula nas análises de tamanho é muito maior do que no caso das partículas poligonais.
- A faixa da distribuição de tamanho das técnicas de difração de laser e de foto-sedimentação, é muito mais afetada pela forma da partícula do que nas técnicas de sedimentação e de obscurecimento de luz.
- A distribuição de tamanho de partículas anisotrópicas, segundo a técnica de difração de laser, é mais larga em razão da orientação dinâmica das partículas durante a análise.
- O efeito da forma da partícula nas medidas pela técnica de sedimentação de raios X é pequeno.
- Nas análises pelo método de foto-sedimentação, o efeito da forma da partícula nos resultados é extraordinariamente grande na faixa mais grosseira da distribuição. Este fato se deve à orientação das partículas durante o estágio inicial da sedimentação, que provoca uma turbulência no líquido, produzindo uma flutuação na intensidade de luz transmitida.
- O efeito da forma das partículas não é claramente observado nas análises de obscurecimento de luz pois as partículas anisotrópicas são dispersas aleatoriamente pela agitação da suspensão.

Bowen et al (2002) analisaram partículas anisotrópicas utilizando pós lamelares de mica nas faixas de >100, 100-250, 250-400 e <400 μm (classificação realizada por meio de peneiramento por via úmida) e pós cilíndricos de oxalato de cobre. As técnicas utilizadas foram difração de laser (Malvern Mastersizers E e S), fotocentrifugação (Horiba CAPA-700) microscopia óptica para a análise da mica (mais de 2000 partículas medidas) e microscopia eletrônica de varredura para o oxalato de cobre (mais de 200 partículas avaliadas). Foi encontrada uma boa correlação entre os resultados de análise de imagem e foto-sedimentação para os pós cilíndricos de oxalato de cobre, enquanto que, para as lamelas de mica, os resultados de difração de laser foram semelhantes aos de análise de imagem.

O National Institute of Standards and Technology (NIST) avaliou uma série de testes (patrocinados pela ASTM, a fim de se estabelecer uma norma), envolvendo 21 organizações, para uma comparação de resultados de análise de tamanho de partícula de quatro amostras de cimento Portland (Ferraris et al., 2002). As técnicas utilizadas foram:

difração de laser com dispersão úmida e seca, sensoriamento de zona elétrica, microscopia eletrônica de varredura, sedimentação e peneiramento. Foram observadas grandes diferenças entre os resultados de cada técnica. Duas possíveis causas para estas diferenças foram propostas:

- Os participantes podem ter usado parâmetros (como índice de refração ou densidade) diferentes ou incorretos (estes parâmetros não foram padronizados).
- As condições experimentais (como método de dispersão) também podem ter variado de um participante para outro.

Comparando-se os vários métodos utilizados, as diferenças são ainda maiores e não há uma coerência nos resultados. Ou seja, para um determinado pó, por exemplo, o sensoriamento de zona elétrica apresenta os maiores valores, enquanto que para outro pó, esta técnica possui os menores resultados. Este fato foi ser observado em todas as técnicas.

Com o objetivo de preparar padrões de referência para partículas, Yoshida et al. (2003) analisaram duas amostras de microesferas de vidro de diferentes tamanhos. Uma amostra de 1 a 10 μm e outra de 10 a 100 μm . As técnicas utilizadas foram sensoriamento de zona elétrica (SD-2000; Sysmex), balança de sedimentação (KY-type Autosedi; Sankyo Piotech) e microscopia eletrônica de varredura (JSM-5600; Nippon Electric). Foram analisadas mais de 10.000 partículas. Os resultados obtidos por sensoriamento de zona elétrica foram semelhantes aos de microscopia, enquanto que a balança de sedimentação apresentou desvios máximos de até 5 %.

A partir deste levantamento bibliográfico, percebe-se que a comparação entre os diferentes métodos de análise de tamanho de partícula tem sido objeto de trabalhos que remontam há várias décadas, porém o tema ainda é atual e bastante controverso. Enquanto em alguns casos houve uma boa semelhança entre os resultados de técnicas diversas, em outros houve grandes disparidades. Em razão da grande diversidade de técnicas, equipamentos e materiais estudados, há um campo vasto de investigação, fértil de interrogações.

A influência da forma das partículas está bem caracterizada: quanto mais irregulares forem as partículas, maiores serão as discrepâncias entre os resultados provenientes de técnicas diferentes. Outro fator consensual e de grande importância é o estabelecimento de boas condições de preparação das amostras (dispersão), pois de outra maneira as bases de comparação serão muito tênues. De qualquer modo, a partir do levantamento bibliográfico realizado, fica salientada a necessidade de um profundo

conhecimento dos princípios de análise de cada técnica empregada, bem como das características dos pós que se pretende analisar, quando a intenção for obter um resultado confiável, preciso e reprodutivo. Tal aspecto não raro é negligenciado, tanto por usuários como por operadores e responsáveis pelas análises, apesar da determinação do tamanho ser uma das medidas mais freqüentes no âmbito da tecnologia de partículas.

Comparar técnicas (mesmo que muitas vezes não seja possível a determinação de qual método fornecerá resultados mais fidedignos) é, portanto, um exercício muito enriquecedor, por demandar um aprofundamento das noções básicas operacionais dos equipamentos e técnicas, e também oportuno, enquanto necessário para uma correta avaliação das partículas de materiais diversos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As técnicas e equipamentos de análise comparados neste trabalho foram assim denominadas:

- a) **Análise de imagem:** Equipamento de microscopia óptica, composto por um microscópio de luz refletida e platina invertida Olympus modelo PME3 (adquirido em 2000), acoplado a um microcomputador e operado pelo software Buehler Omnimet Interprice. Foi usado também o microscópio eletrônico de varredura modelo XL 30 da Philips (adquirido em 1995).
- b) **Sedimentação:** Equipamento de análise por sedimentação gravitacional monitorada por turbidimetria de raios X, modelo Sedigraph 5100 (Micromeritics Instruments Corporation – adquirido em 1990). Faixa de medida: 0,1 a 300 μm (diâmetro de uma esfera com a mesma velocidade de sedimentação).
- c) **Laser A:** Equipamento de análise por espalhamento de laser, modelo Granulometer 1064 (Cilas, Compagnie Industrielle des Lasers – adquirido em 1995). Faixa de medida: 0,04 a 500 μm .
- d) **Laser B:** Equipamento de análise por espalhamento de laser, modelo Mastersizer 2000 (Malvern Instruments – adquirido em 2000). Faixa de medida: 0,02 a 2000 μm .
- e) **Laser C:** Equipamento de análise por espalhamento de laser, modelo Mastersizer S (Malvern Instruments – adquirido em 98). Faixa de medida: 0,05 a 900 μm .
- f) **Laser D:** Equipamento de análise por espalhamento laser, modelo LSTH 13 320 (Beckman Coulter Particle Characterization – adquirido em 2001). Faixa de medida: 0,04 a 2000 μm .

O trabalho foi dividido em três etapas, detalhadas a seguir: 1) determinação da distribuição de tamanho de esferas de vidro; 2) determinação da distribuição de tamanho de partícula de pó de alumínio e 3) determinação da distribuição de tamanho de partícula de pó de alumina.

3.1 – Materiais particulados utilizados

Todas as técnicas de análise de tamanho de partícula utilizadas assumem, em seus algoritmos, a forma esférica. Para se evitar possíveis erros devidos a esta suposição foram realizadas análises com microesferas de vidro. Para comparar as técnicas com materiais de

uso mais comum, ou seja, com formas irregulares, foram utilizados dois pós de procedência e tamanho diferentes: um pó metálico (alumínio) com tamanho de partícula acima de 10 μm , e um pó cerâmico (alumina) com tamanho abaixo de 5 μm .

3.1.1 – Esferas de vidro

As microesferas foram fabricadas pela empresa Potters Industrial Ltda com massa específica de 2,4 g/cm^3 (determinada pelo equipamento Accupyc 1330 da Micromeritics Instruments Cooperation) e área de superfície específica de 0,52 m^2/g determinada pelo método BET no equipamento ASAP 2000 também da Micromeritics.²

Com o intuito de melhorar a qualidade destas esferas, foi executado um tratamento que consistiu em peneiramento à seco e via úmida em malhas Tyler 170 e 400 (abertura de 90 μm e 37 μm respectivamente). As esferas retidas em malha 170 e as que passaram pela malha 400 foram excluídas.

Após este peneiramento as esferas foram lavadas com água e permaneceram em repouso por 24 horas. Algumas esferas continuaram em suspensão após este período de decantação. Estas esferas foram separadas e descartadas pois possivelmente são ocas ou apresentam poros fechados que modificam a sua densidade e que poderiam provocar erros nas análises, notadamente as realizadas pelo método de sedimentação gravitacional. O procedimento de lavagem e decantação foi repetido por três vezes, pois na terceira operação, a massa de esferas sobrenadantes foi considerado desprezível. O ganho de qualidade alcançado nestes procedimentos foram avaliados por meio de microscopia eletrônica de varredura. A amostragem das esferas foi realizada com um amostrador centrífugo (FIG. 3.1), separando seis amostras. Para as análises foram utilizadas quatro destas amostras.

3.1.2 – Alumínio

O pó de alumínio analisado foi de pureza comercial, produzido por atomização gasosa (ALCOA, tipo 123). A massa específica deste pó é 2,7 g/cm^3 e a área de superfície específica é 6,6 m^2/g . A amostragem deste pó foi feita por quarteamento, e todas as análises foram efetuadas com uma mesma amostra.

² Estes equipamentos foram utilizados em todas as análises de massa específica e área de superfície específica realizadas neste trabalho.



FIGURA 3.1 – Amostrador Centríflugo similar ao utilizado.

3.1.3 – Alumina

O pó de alumina de uso comercial utilizado foi a A1000-SG da Alcoa que apresenta área de superfície específica de $9,2 \text{ m}^2/\text{g}$ e massa específica de $3,91 \text{ g}/\text{cm}^3$. Todas as análises foram realizadas em uma amostra do material disperso em água e $0,04 \text{ mL}/\text{g}$ de Duramax D-3005[®].

3.1.3.1 – Dispersão

Como foi comentado anteriormente (item 3.1), o pó de alumina utilizado nas comparações apresenta uma distribuição granulométrica fina (abaixo de $5 \mu\text{m}$). Para materiais com essa faixa granulométrica, há a necessidade de um estudo de dispersão mais específico, por isso foi avaliada a influência das condições de dispersão nas análises de tamanho de partícula.

As condições de dispersão da alumina já são muito estudadas e bem conhecidas (Gouvêa e Murad, 2001; Hidber et al., 1996; Studart et al., 1999), porém, em nenhum dos artigos encontrados, estas condições foram relacionadas a análises de tamanho de partícula.

A fim de se estudar a influência da adição de dispersantes nas curvas de distribuição de tamanho de partícula, foram preparadas diferentes dispersões com água deionizada: uma dispersão sem adição de dispersante, duas dispersões com concentrações diferentes de ácido cítrico, $0,14$ e $0,28 \text{ mg}/\text{m}^2$ (miligramas de ácido cítrico por área de

superfície específica do pó) e uma dispersão com 0,04 mL/g de dispersante Duramax D-3005[®] (sal de amônio de um poli eletrólito), fornecido pela Rohm & Haas. O tempo de estabilização das dispersões foi de no mínimo 24 horas. Para facilitar a identificação, as amostras receberam respectivamente, as denominações de Pura ,14, 28 e Duramax.

As condições de dispersão destas amostras foram estabelecidas a partir da determinação da curva de variação do potencial zeta em função do pH. As análises de distribuição de tamanho de partícula foram realizadas em condições de alto potencial zeta e próximo ao ponto isoelétrico (IEP) – ponto em que o potencial zeta é nulo. Foi utilizado um tempo de 3 minutos de aplicação de ultra-som para estas análises.

As concentrações de alumina nas suspensões foram determinadas pelas condições de operação dos equipamentos utilizados:

- 0,7 mg/mL para as análises de potencial zeta;
- 0,2 a 0,3 mg/mL para as análises de tamanho de partícula.

O pH das dispersões foi acertado através da adição de soluções aquosas de KOH e HNO₃.

O equipamento usado para as medidas do potencial zeta (ZetaPlus da Brookhaven Instruments Corporation) emprega a técnica do espalhamento eletroforético de luz (electrophoretic light scattering - ELS) baseada em um feixe óptico (laser modulado) e um sistema eletrolítico (solução aquosa de KNO₃ 10⁻³ M). A técnica de análise de tamanho de partícula adotada foi o espalhamento de laser, e o equipamento utilizado foi o Laser A.

Ainda visando o estudo da influência das condições de dispersão nas análises de tamanho de partícula, foram feitos testes com a alumina pura e com adição de dispersante, variando-se o tempo e o momento da aplicação do ultra-som. As condições estabelecidas foram: nenhuma aplicação, aplicação apenas durante as leituras das análises, aplicação antes de se iniciar as leituras da análise por 30 segundos, 1, 2 e 3 minutos. . Estes testes foram denominados, respectivamente, US - 0, US – Durante, US – 30 Seg e US – 1, 2, e 3 Min. O equipamento de ultra-som utilizado foi o incluído no equipamento Granulometer 1064 (potência de 14W). A adição do dispersante, nestes testes, foi imediatamente antes do início das análises, não sendo dado nenhum tempo de estabilização (condição freqüentemente adotada pelos laboratórios de análise).

3.2 – Procedimentos de análises

3.2.1 – Análise de imagem

O roteiro de procedimento estabelecidos para as microesferas de vidro e para o pó de alumínio foi o seguinte:

- Aquisição de imagens por meio de um microscópio de luz refletida e platina invertida Olympus modelo PME3.
- Montagem da lâmina pelo método “lâmina temporária” (Allen, 1997).
- Dispersão em glicerina na proporção de 0,6g de pó em 20 mL de glicerina.
- Utilização de filtro de luz.
- Utilização de rotina de multicampo (avanço e foco automático possibilitando uma maior agilidade de análise).
- Colocação de um espelho por cima da lâmina para melhorar o contraste entre as esferas e o fundo de campo, facilitando o “thresholding”, etapa onde são selecionados os objetos de interesse a serem avaliados.
- Calibração do analisador de imagem por meio de uma escala padrão (Stage Micrometer) Olympus de 25 mm, com menor divisão de 20 μm .

- Programa de rotina utilizado:

```
001 Delineate for 2 cycles
002 LUT
003 Pause, Threshold
004 Fill Bitplane1
005 Separate Bitplane1
006 Border Elim Bitplane1
007 Trap 10 X 10 Image Pixels from Bitplane1 to none
008 Pause, Edit Pausa para edição
009 Trap 10 X 10 Image Pixels from Bitplane1 to none
010 Feature Bitplane1 with Aspect Ratio, Diameter,Circular, Sphericity, Feret 0°,
Feret 45°, Feret 90°, Feret 135°, Feret,Avg, Perimeter
011 <end>
```

Na FIG. 3.2 estão exemplos de campos de imagem antes e após a utilização do programa de rotina do analisador de imagem. Foram analisadas 10.145 microesferas de vidro presentes em 1472 campos de imagem distintos e 10.259 partículas de alumínio presentes em 113 campos.

Como as partículas do pó de alumina possuem dimensões muito pequenas, para a aquisição das imagens foi necessária a utilização de um microscópio eletrônico de varredura (modelo XL 30 da Philips). As amostras foram preparadas dispersando-se o pó em água com 0,04 mL/g de Duramax D-3005[®]. Algumas gotas desta solução foram

colocadas sobre o porta-amostra do microscópio e secas em estufa à 100°C. Os porta-amostras assim montados foram recobertos com ouro. As imagens foram obtidas com elétrons secundários.

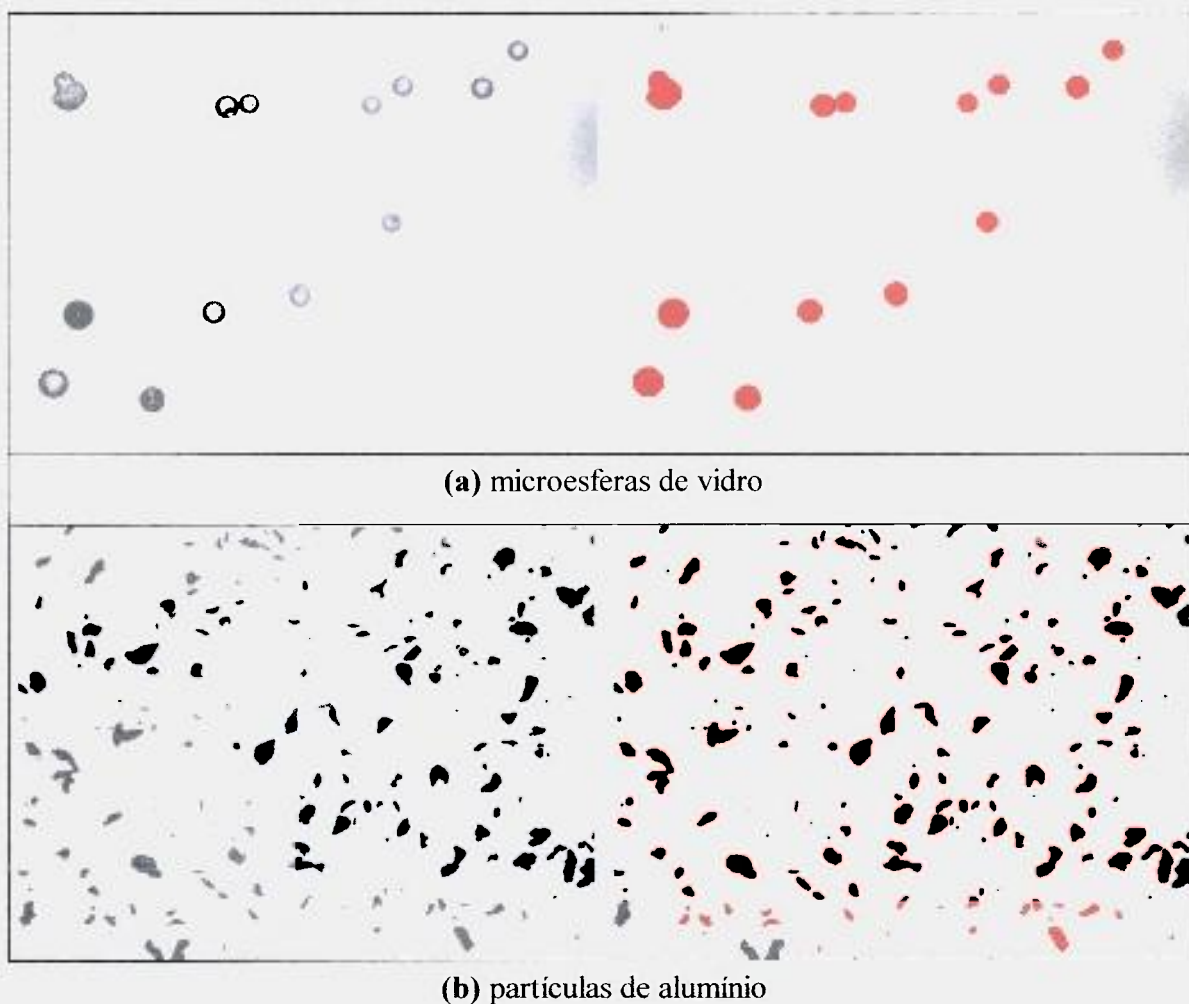


FIGURA 3.2 – Exemplos de campos de imagem antes (esquerda) e após o processamento (direita) pelo analisador de imagem.

As imagens assim obtidas apresentaram aglomeração, o que dificultou a individualização das partículas na análise de imagem. Para que tal distinção fosse feita, as partículas dos aglomerados foram separadas digitalmente (operação manual) com o auxílio de um software editor de fotografias (Adobe Photoshop 4.0). Após esta etapa, as imagens foram processadas pelo mesmo analisador dos outros pós, sendo a calibração realizada por meio das escalas de tamanho de cada uma das micrografias. Na FIG. 3.3 está um exemplo de campo analisado com as imagens originais, após tratamento manual e após

processamento pelo analisador de imagem. No total, foram analisados 25 campos de imagem e 2789 partículas.

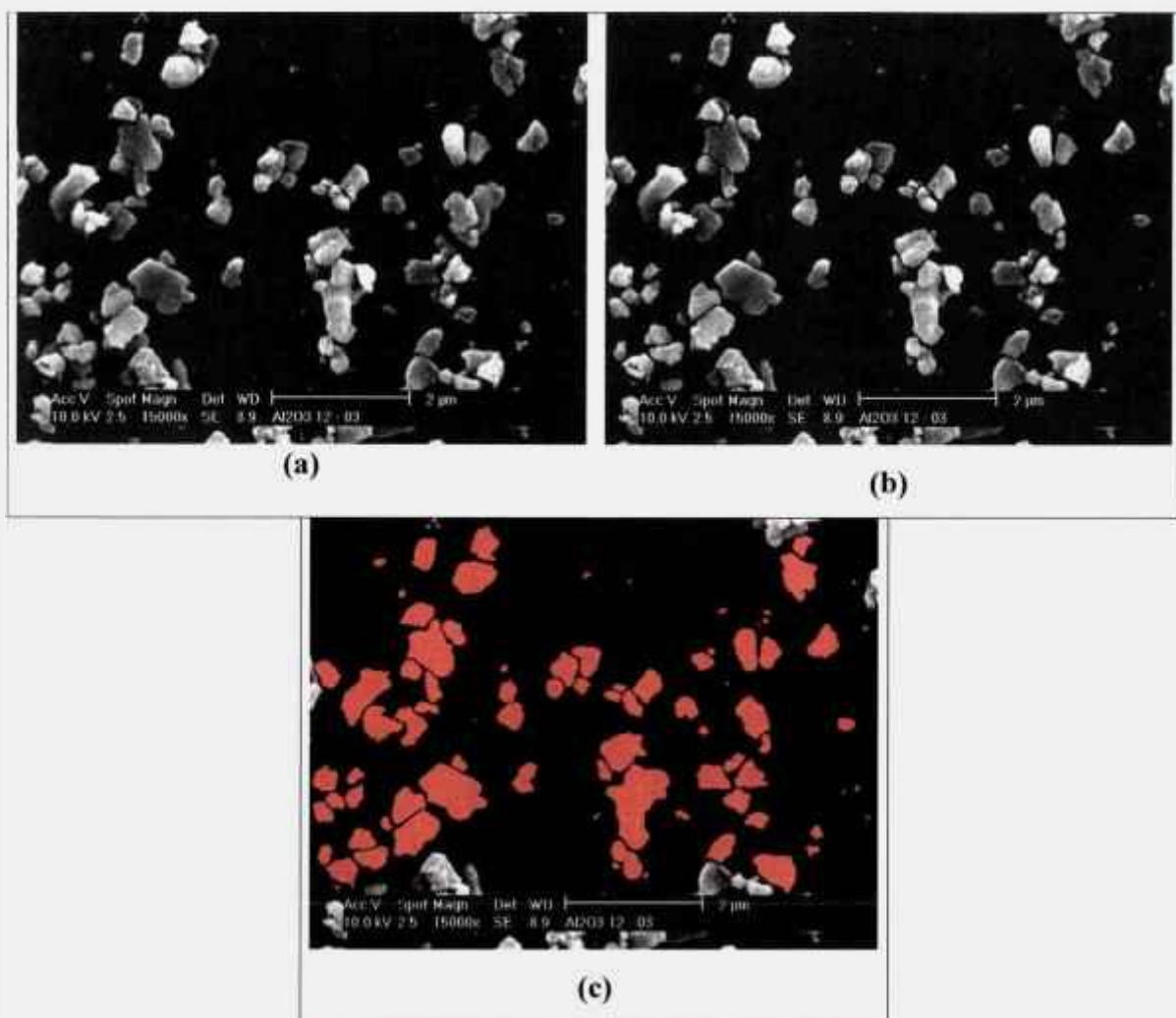


FIGURA 3.3 – Exemplo de campo de imagem analisado do pó de alumina: (a) imagem original; (b) após tratamento manual; (c) após processamento no analisador de imagem.

As medidas realizadas para todos os pós foram as seguintes:

- Razão de aspecto: é um fator de forma dado pela relação entre o comprimento (maior corda) e a largura (menor corda) da partícula.
- Circularidade: outro fator de forma que relaciona a área com o perímetro da partícula:

$$\text{Circularidade} = 4\pi A/P^2 \quad (3)$$

onde: A= área da partícula

P= perímetro da partícula;

- Diâmetro da área projetada: é o valor do diâmetro de um círculo de área equivalente ao da partícula analisada:

$$\text{Diâmetro da área projetada} = (4A/\pi)^{1/2} \quad (4)$$

- Diâmetro de Feret medido à 0°, 45°, 90°, 135° e valor médio.
- Perímetro da partícula que foi utilizado para calcular o diâmetro de um círculo de mesmo perímetro:

$$\text{Diâmetro do perímetro} = P/\pi \quad (5)$$

Na técnica de microscopia quantitativa os resultados são apresentados em distribuições de frequência numérica de partículas. Por isso, para a comparação destes dados com os valores obtidos pelas outras técnicas, foi necessária a conversão destes valores numéricos em distribuições com base na massa das partículas. Esta conversão foi calculada por (Barreiros, et al., 1996):

$$W_i = (n_i d_{ai}^3) / (\sum n_i d_{ai}^3) \quad (6)$$

onde W_i e n_i são, respectivamente, a massa e o número de partículas de tamanho na classe i e d_{ai} corresponde ao diâmetro equivalente da área projetada.

Com o intuito de uma comparação mais e precisa entre as técnicas, os dados obtidos pela análise microscópica foram agrupados em classes idênticas às utilizadas pelo equipamento Laser A e os valores incrementais foram obtidos pela mesma equação usada também por este equipamento:

$$H_i = (C_i - C_{i-1}) / (LD_i - LD_{i-1}) \quad (7)$$

Onde:

H_i = valor de incremento da classe i .

C_i = valor cumulativo para o diâmetro da classe i .

LD_i = Log_{nep} do diâmetro da classe i .

3.2.2 – Sedimentação

Para as microesferas de vidro foram realizadas análises de sedimentação com três líquidos dispersantes diferentes: etileno glicol; glicerol 50% e glicerol 80% (porcentagem

em massa de glicerol diluído em água). O pó de alumínio foi disperso em água deionizada e a alumina foi dispersa em água com 0,4 mL/g de Duramax D-3005[®]. Os valores de densidade e viscosidade destes líquidos estão apresentados na TAB. 3.1.

TABELA 3.1 – Densidades e viscosidades dos líquidos utilizados em função da temperatura (Sedigraph, 1989).

Líquido ou solução	Temperatura (°C) ³	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (mPa.s)
Etileno glicol	25	1,1100	16,10
	32	1,1051	12,18
	40	1,0995	9,13
Glicerol 50%	25	1,1238	5,041
	30	1,1211	4,247
	35	1,1182	3,540
Glicerol 80%	25	1,2057	45,86
	32	1,2013	30,98
	40	1,1963	19,57
Água	26	0,9968	0,8737
	32	0,9951	0,7679
	38	0,9930	0,6814

3.3.3 – Laser

Os líquidos utilizados para as análises das microesferas de vidro com o Laser A foram: etileno glicol, glicerol 40% e glicerol 60% (concentrações volumétrica de glicerol em água destilada). Não foi possível a realização de análises com água como dispersante neste equipamento, pois as microesferas de vidro sedimentaram na cuba de análise do aparelho. No Laser B foram utilizados água e etileno glicol e nos Lasers C e D apenas água deionizada.

³A densidade e a viscosidade dos líquidos adotadas na análise são definidas por meio de interpolações entre os valores da tabela e a temperatura no momento da execução (Sedigraph, 1989).

O alumínio foi disperso em água deionizada e a alumina foi dispersa em água com 0,4 mL/g de Duramax D-3005[®].

Os índices de refração reais e imaginários, respectivamente, utilizados nas análises com modelo Mie foram os seguintes: 1,52 e 1,0 para as microesferas de vidro; 2,5 e 3,0 para o alumínio, 1,76 e 0,1 para a alumina e 1,33 para a água (Malvern, 1996; Beckman Coulter, 1999).

A concentração dos materiais ficou dentro dos parâmetros estabelecidos pelos equipamentos.

Observações:

- 1) Testes de dispersão monitorados pelo Laser A, mostraram que a adição de dispersantes ou mesmo a ação do ultra-som são insignificantes para as esferas de vidro e para o alumínio. Este fato se deve à granulometria mais grosseira dos pós. Mesmo assim o ultra-som foi usado com um tempo mínimo de 1 minuto em todas as análises.
- 2) Todas as análises realizadas (exceto análise de imagem) foram confirmadas pelo menos três vezes em todos os equipamentos. As diferenças entre estas análises, quando ocorreram, foram desprezíveis, mostrando que as amostragens foram adequadas e os equipamentos são reprodutíveis. Nos resultados está apresentado apenas um dos valores de cada material e equipamento.
- 3) Em algumas etapas, no decorrer das discussões dos resultados, algumas curvas de distribuição granulométricas apresentaram aspecto visual bastante irregular. Por isso (para melhorar a visualização e facilitar as comparações) foram adotados procedimentos de alisamento nestas curvas utilizando o software Microcal Origin. O método utilizado foi o das médias adjacentes (adjacent averaging) que consiste no cálculo das médias de cada valor (i) no intervalo compreendido entre $i - (n-1)/2$ e $i + (n-1)/2$, sendo n um número ímpar correspondente ao número de pontos (ou ordem) que controla a intensidade do alisamento (OriginLab, 1999; Spiegel, 1993). A ordem adotada em cada etapa do trabalho foi estabelecida pelo número de pontos de cada gráfico, sendo o menor possível que manteve um bom aspecto visual do respectivo gráfico.
- 4) As casas decimais dos resultados das análises foram adotadas para possibilitar uma melhor comparação entre os valores, não devendo ser consideradas como referência do alcance, da exatidão ou da precisão do método.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2 - Esferas de vidro

Na FIG. 4.1 são apresentadas micrografias eletrônicas de varredura das microesferas de vidro antes e após o tratamento a que foram submetidas (item 2.2). É nítida a melhora resultante dos procedimentos de lavagem e peneiramento.

O pó antes do tratamento (FIG. 4.1a) apresenta diversos aglomerados e a quantidade de partículas com formas irregulares é bem maior do que o observado no pó após o beneficiamento (FIG. 4.1c). Além disso, as partículas que foram descartadas no tratamento (FIG. 4.1b) apresentam uma concentração muito elevada de partículas irregulares, além de outras que, embora aparentemente sejam esféricas, possuem uma dimensão muito reduzida em relação ao restante do pó. Portanto, ainda que o tratamento não tenha conseguido eliminar totalmente as partículas defeituosas e/ou irregulares (nas FIGS. 4.1e e 4.1f estão exemplificadas algumas partículas irregulares encontradas no pó após o tratamento), a melhora na qualidade do pó é significativa, tanto com relação à eliminação de partículas irregulares, quanto no estreitamento da faixa de tamanho das partículas.

4.1.1 – Análise de imagem

Na TAB. 4.1 estão os resultados obtidos por análise de imagem.

Os fatores de forma (razão de aspecto e circularidade) confirmam que as partículas não são esferas perfeitas. Este desvio de regularidade foi coerentemente refletido nos diâmetros médios obtidos pelos diferentes parâmetros, sendo o diâmetro da área projetada o menor valor e o diâmetro do perímetro o maior (caso as partículas fossem esferas perfeitas os fatores de forma tenderiam a 1 e os valores dos diâmetros seriam idênticos). Deve-se lembrar que o desvio-padrão apresentado nos diâmetros refere-se à própria distribuição de tamanho verificada na amostra, e não a um desvio-padrão da análise.

Para avaliar se a quantidade de partículas analisadas foi estatisticamente suficiente, foram obtidos gráficos dos diâmetros da área projetada com diferentes quantidades de partículas em relação ao total analisado. Nas FIGS. 4.2 e 4.3 estão apresentados estes gráficos traçados com valores incrementais e cumulativos, respectivamente.

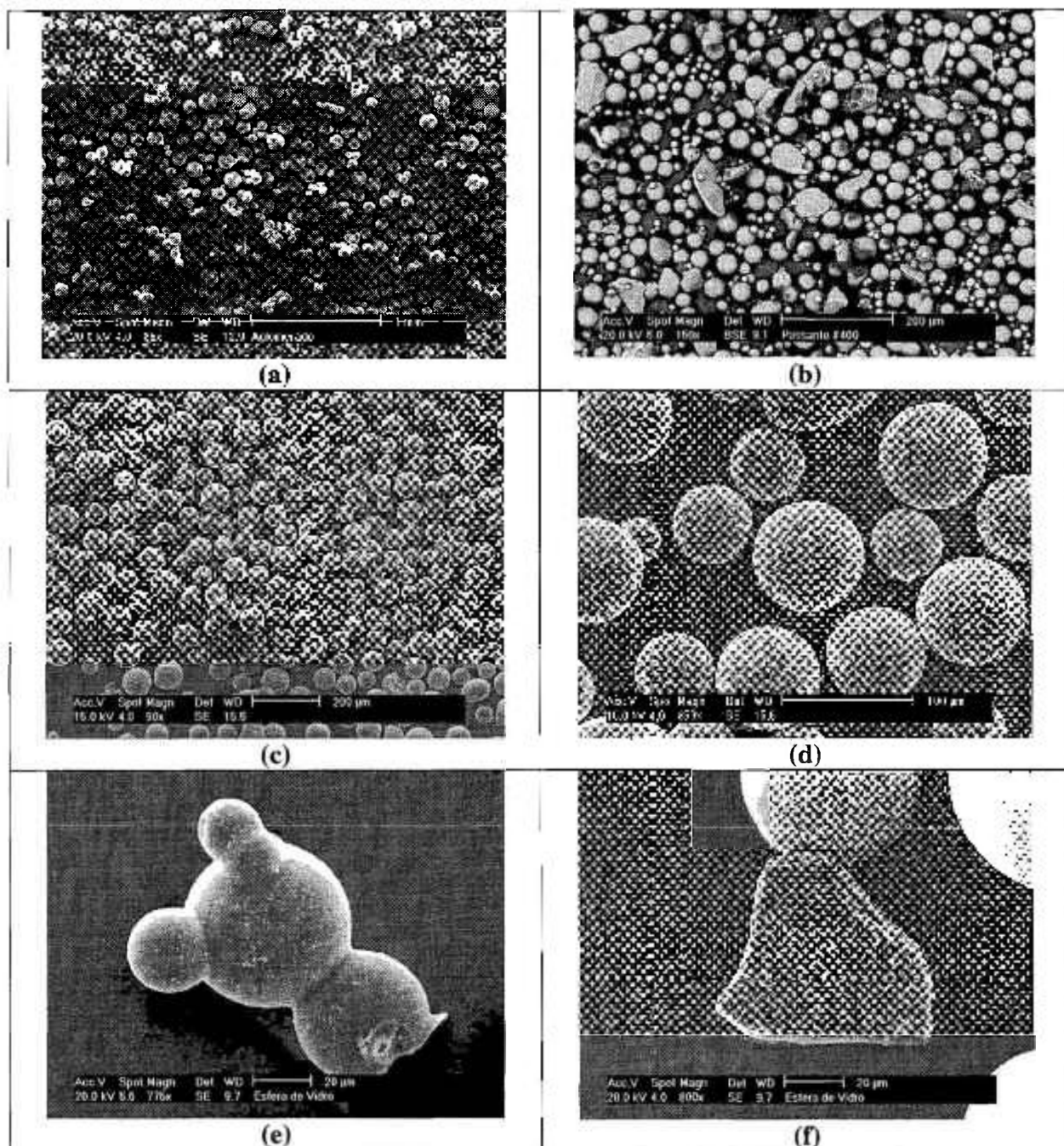


FIGURA 4.1 – Micrografias eletrônicas de varredura das esferas de vidro. (a) antes do tratamento; (b) partículas descartadas; (c) visão geral das partículas selecionadas; d) esferas; (e) e (f) partículas irregulares

TABELA 4.1 – Resultados das análises por microscopia das esferas de vidro.

	Média	D₁₀	D₅₀	D₉₀
Razão de Aspecto	1,1 ± 0,2	--x--	--x--	--x--
Circularidade	0,9 ± 0,1	--x--	--x--	--x--
Diâmetro da área projetada (µm)	72,2 ± 13,3	54,0	71,7	89,3
Diâmetro de Feret médio (µm)	75,1 ± 14,2	55,3	74,0	96,1
Diâmetro do perímetro (µm)	82,2 ± 16,1	58,5	79,0	110,3

A observação dos gráficos incrementais (FIG. 4.2) torna claro o fato de que, com o aumento do número de partículas medidas, ocorre um ajuste nas curvas. Este efeito é mais nítido até a quantidade de aproximadamente 5.000 partículas. A partir de 6.000 partículas as diferenças entre as curvas são praticamente desprezíveis, de onde se depreende que o número total de partículas medido está acima do mínimo necessário, ou seja, a realização de medidas em um número maior de partículas não deve afetar de maneira significativa os resultados obtidos. Nos gráficos com valores acumulados (FIG 4.3) o efeito do número de partículas medido não é tão nitidamente notado.

Na FIG.4.4 estão apresentadas as curvas de distribuição de tamanho de partícula dos diâmetros da área projetada, de Feret médio e do perímetro (10.145 partículas).

As curvas estão próximas e apresentam perfis semelhantes, porém a curva de menor distribuição é a do diâmetro da área projetada, e os maiores valores são observados na curva do perímetro. Estes resultados são coerentes com o desvio de esfericidade já discutido anteriormente.

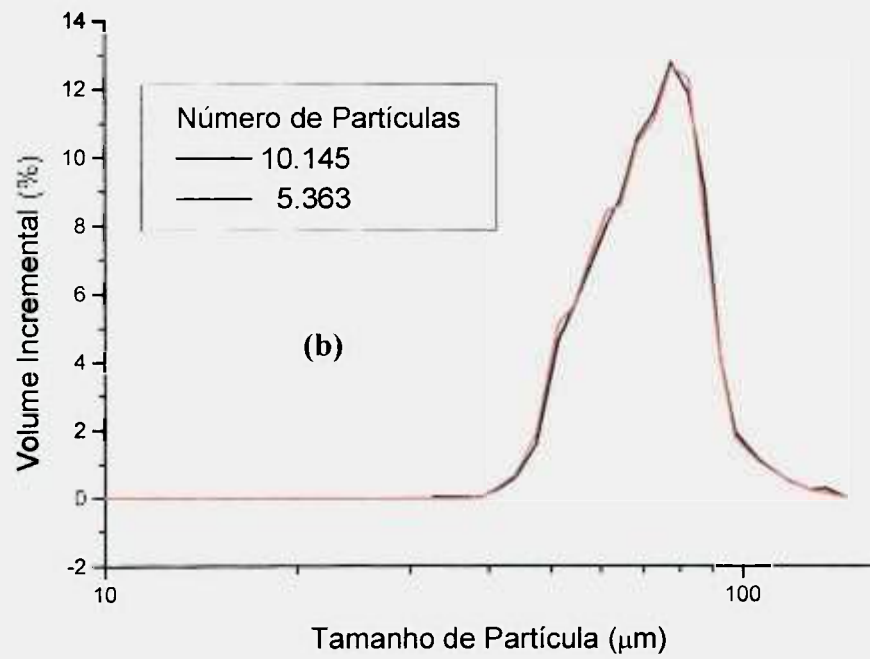
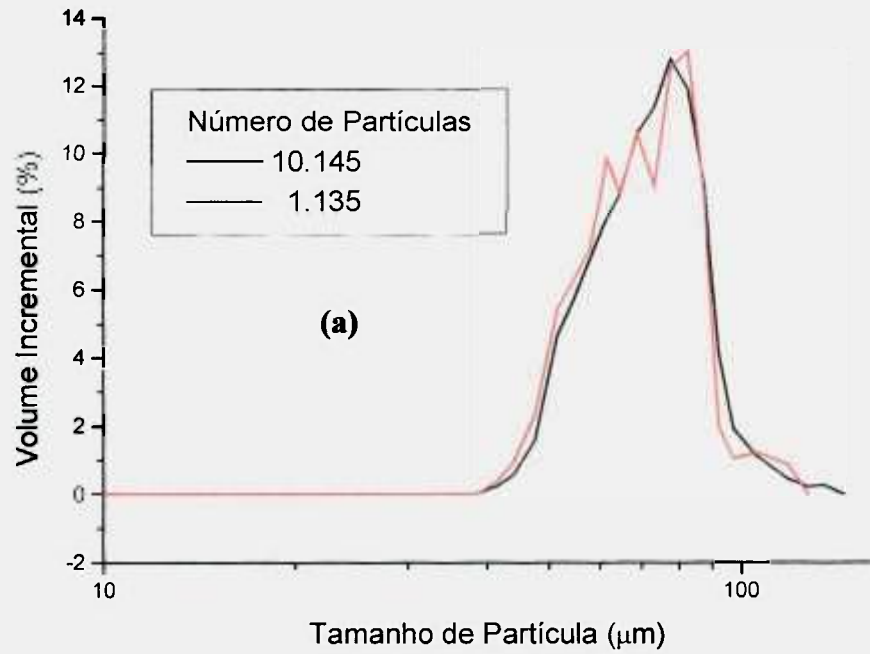


FIGURA 4.2 – Curvas incrementais de distribuição granulométrica por análise de imagem das esferas de vidro – comparação com o total de partículas analisadas: (a) aproximadamente 1000 partículas; (b) aproximadamente 5000 partículas.

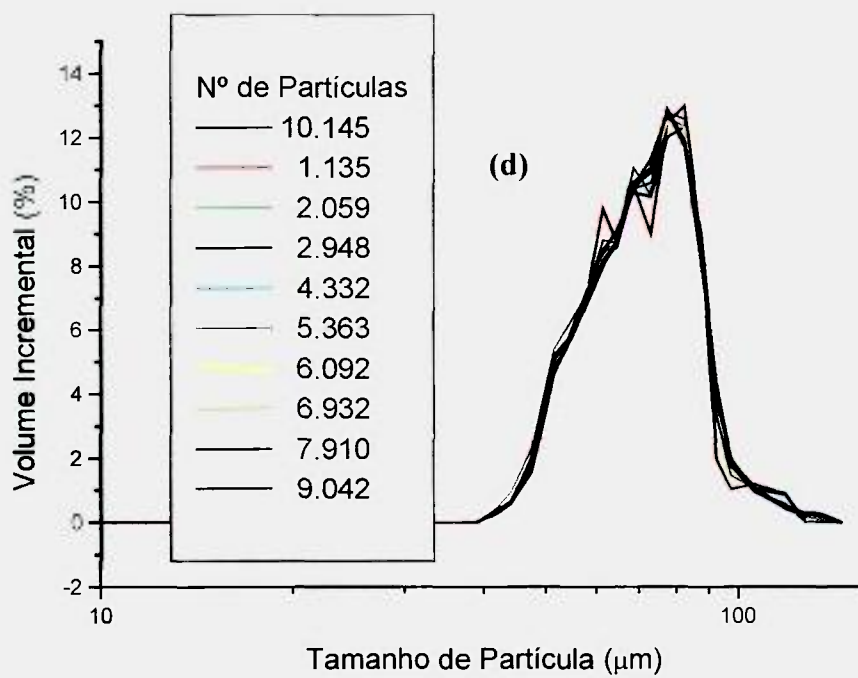
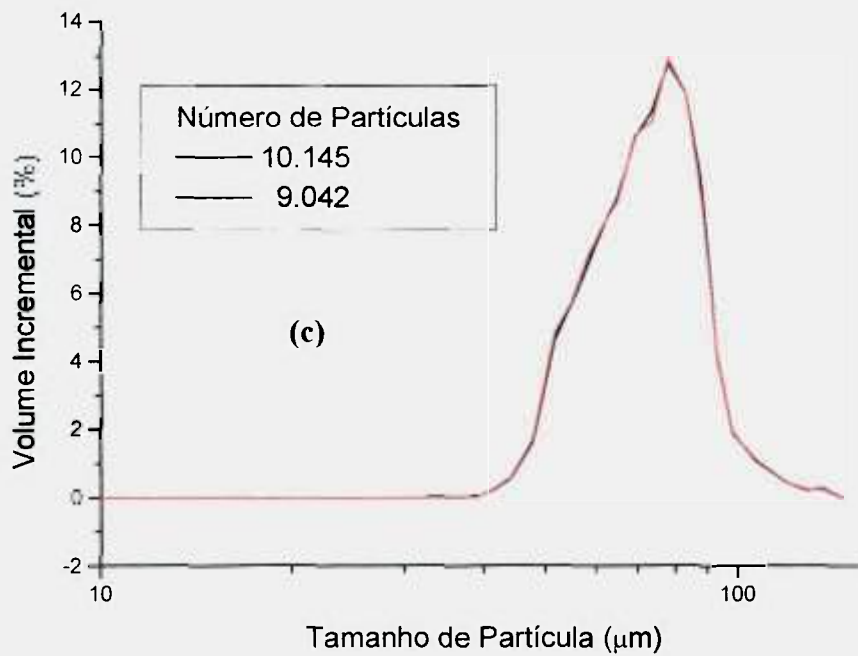


FIGURA 4.2 (Cont.) – (c) aproximadamente 9000 partículas; (d) evolução das curvas de acordo com o número de partículas analisadas.

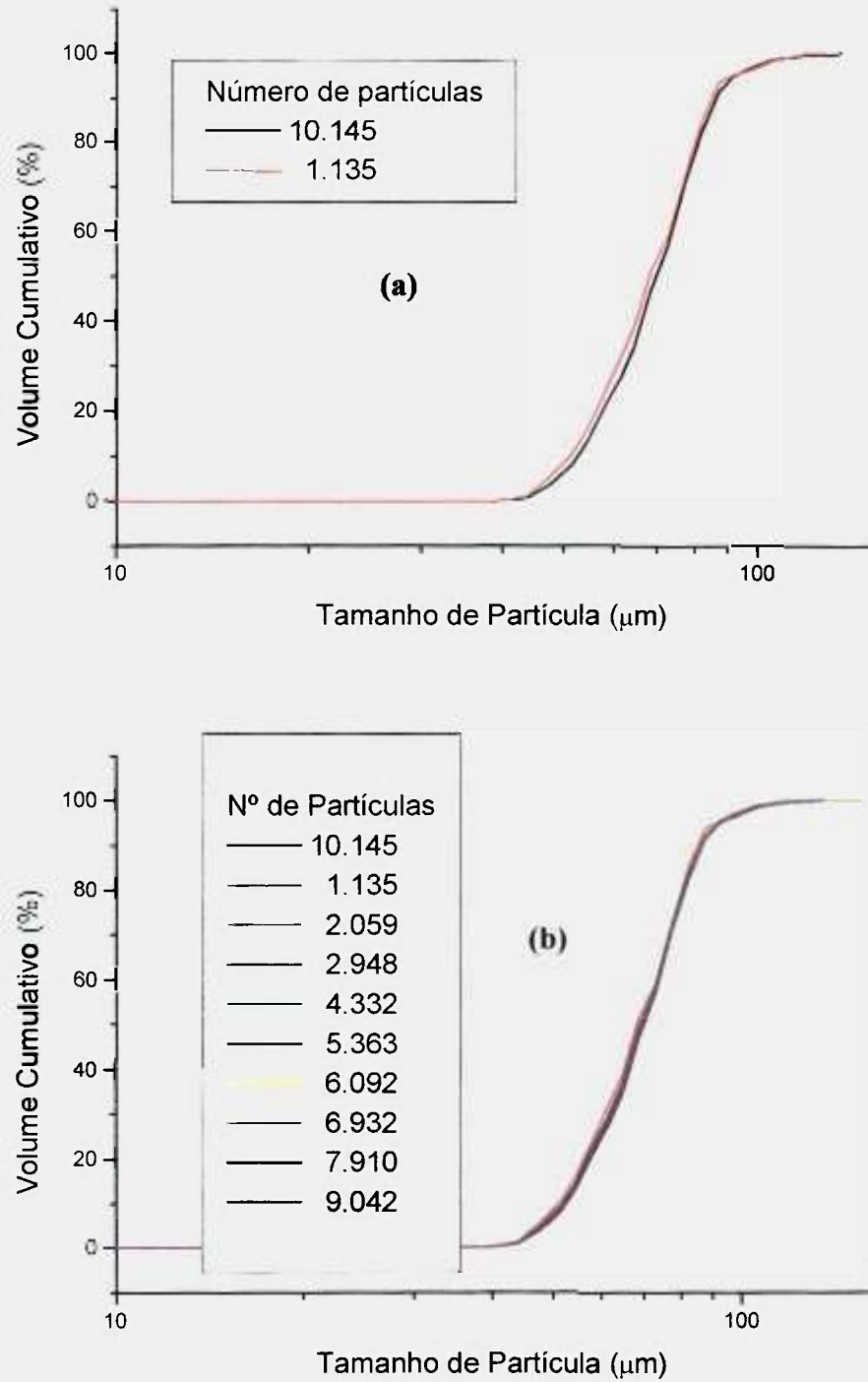


FIGURA 4.3 – Valores acumulados de distribuição granulométrica por análise de imagem das esferas de vidro – comparação com o total de partículas analisadas: (a) aproximadamente 1000 partículas; (b) evolução das curvas de acordo com o número de partículas analisadas.

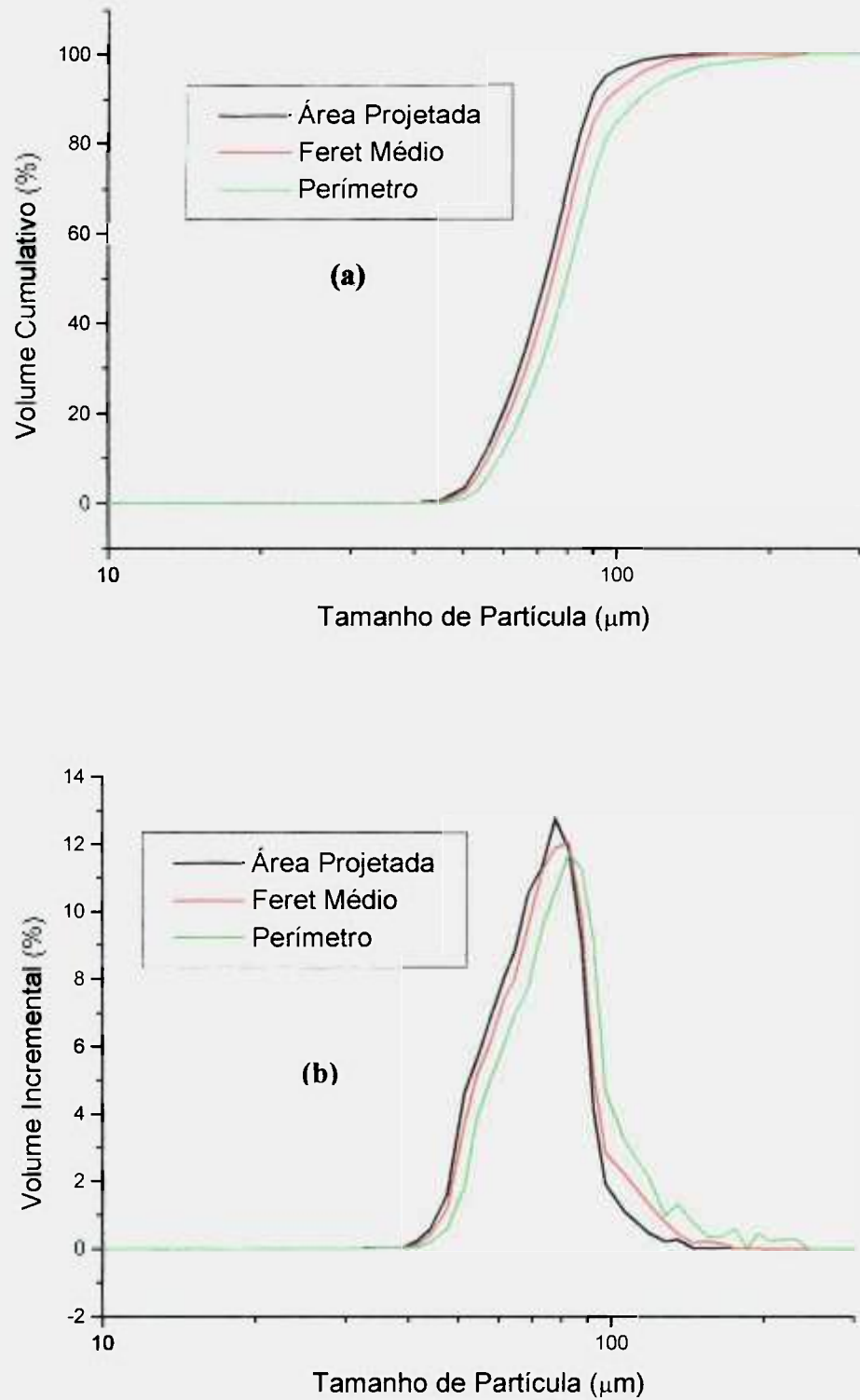


FIGURA 4.4 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula dos diâmetros da área projetada, de Feret médio e do perímetro para as esferas de vidro: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

4.1.2 – Sedimentação

O equipamento utilizado para as análises de sedimentação fornece dois tipos de resultados: dados completos (*unsmoothed* ou brutos) e dados alisados automaticamente pelos algoritmos de aparelho por meio de um método de alisamento de nove pontos (*smoothed*) (SediGraph, 1989). As curvas de distribuição de tamanho de partícula obtidas com os valores alisados estão apresentadas na FIG. 4.5. Nas curvas acumuladas (FIG. 4.5a) nota-se uma diferença entre os valores obtidos pelos diferentes líquidos. Isto pode ser explicado pela menor reprodutibilidade da técnica proveniente da forte dependência de propriedades dos líquidos utilizados (densidade e viscosidade). Pode-se perceber também que as curvas dos líquidos etileno glicol e glicerol 80% não atingem o valor acumulado de 100%. As curvas incrementais (FIG. 4.5b) mostram uma certa semelhança entre os resultados obtidos com os líquidos etileno glicol e glicerol 50%. A curva do líquido glicerol 80% está um pouco deslocada para a direita e possui uma oscilação maior nos extremos do gráfico. Este fato pode ser explicado pela alta viscosidade deste líquido, fazendo com que haja uma possibilidade maior de formação e/ou retenção de bolhas de ar no meio.

Na FIG. 4.6 são apresentadas as curvas obtidas pelos três líquidos com os dados completos (brutos), alisados automaticamente pelo aparelho e alisados externamente pelo método de médias móveis (nove pontos). É interessante a observação de que o alisamento realizado automaticamente pelo equipamento difere de operações do mesmo tipo realizadas externamente. Além disso, os dados tratados externamente apresentam valores que graficamente se ajustam melhor aos dados completos. Constata-se então que os algoritmos matemáticos adotados pelo aparelho podem afetar os resultados finais, um aspecto pouco explorado e mesmo desconhecido de muitos usuários da técnica/equipamento.

A partir da avaliação de todas as curvas nota-se de que a curva de distribuição com o líquido glicerol 50% apresenta os melhores resultados, pois o seu aspecto está mais regular, além de ser a única curva que atinge o valor acumulado de 100%. Ademais, por possuir os menores valores de viscosidade, este líquido foi escolhido para as análises comparativas entre as diferentes técnicas (4.2.4).

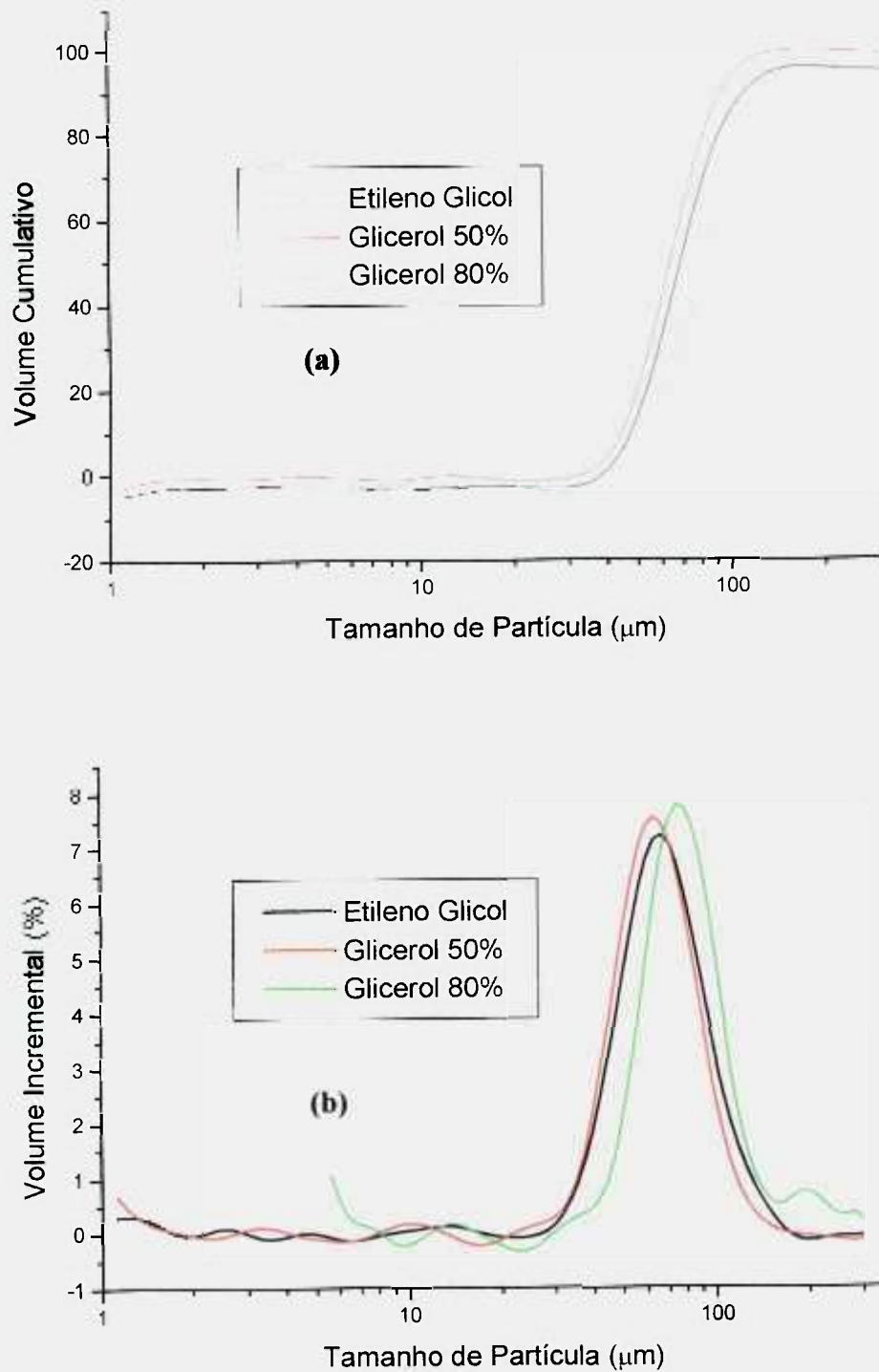


FIGURA 4.5 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula obtidas pela técnica de sedimentação (dados alisados): (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

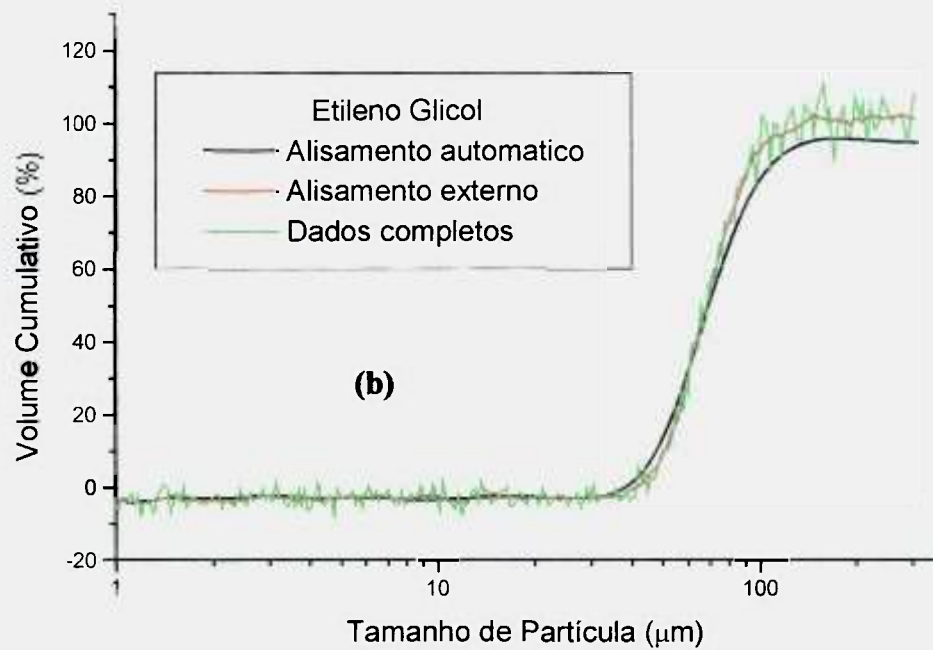
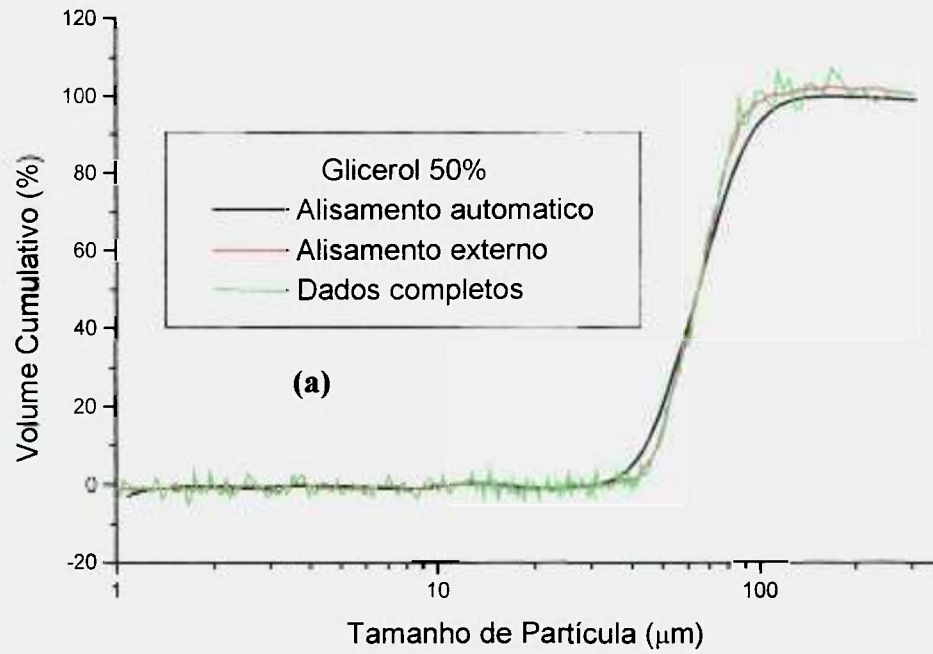


FIGURA 4.6 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula obtidas pela técnica de sedimentação (dados alisados automaticamente, alisados externamente e dados completos): (a) etileno glicol; (b) glicerol 50%.

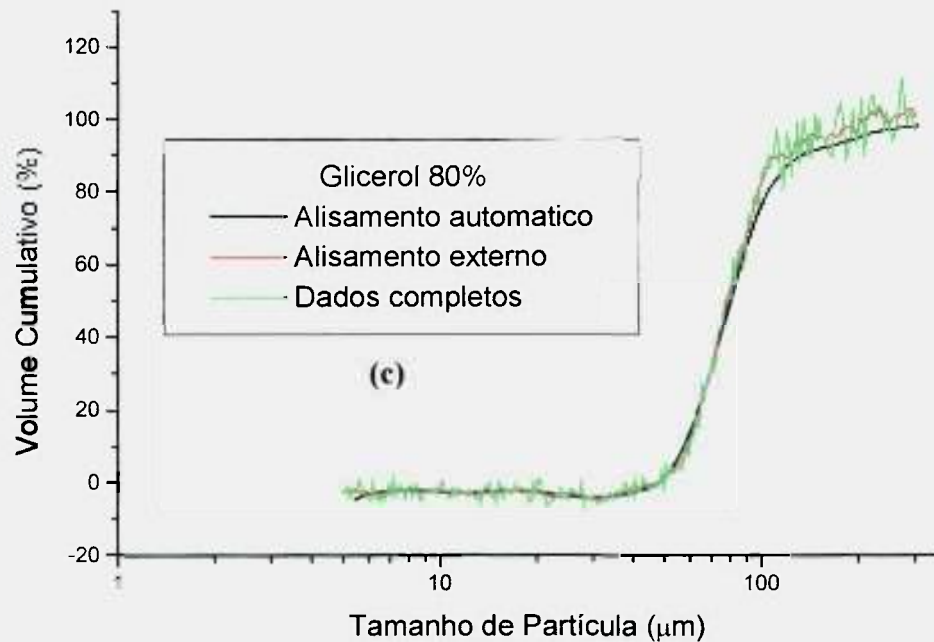


FIGURA 4.6 (cont.) – (c) glicerol 80%.

Na TAB. 4.2 são apresentados os valores dos diâmetros médios referentes a cada um dos líquidos utilizados. Nota-se que os valores são diferentes reafirmando a dependência dos líquidos utilizados nos resultados obtidos por este equipamento.

TABELA 4.2 – Resultados de sedimentação para as esferas de vidro com os diferentes líquidos utilizados

Líquido	Nº de Reynolds ⁴	D médio (µm)	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
Etileno glicol	0,016	68,5	47,5	69,7	112,4
Glicerol 50 %	0,147	65,5	44,7	64,0	94,1
Glicerol 80%	0,003	80,7	57,6	80,3	133,0

4.1.3 – Laser

Os resultados do equipamento laser A são mostrados na FIG. 4.7 e na TAB 4.3. A utilização de diferentes líquidos ocasionou pequenas diferenças nas curvas de distribuição de tamanho, porém esta variação é menor do que a encontrada na sedimentação, fato que

⁴ Os números de Reynolds apresentados neste trabalho foram calculados adotando-se valores de diâmetro de partícula ligeiramente superiores aos maiores valores medidos para cada pó.

confirma a maior dependência dos líquidos utilizados neste último método. Os resultados para o glicerol 60% são ligeiramente menores, o que pode ser uma influência da maior viscosidade deste líquido.

TABELA 4.3 – Resultados das esferas de vidro com o equipamento Laser A, em diferentes líquidos dispersantes.

Líquido	D médio (μm)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
Etileno Glicol	61,2	44,6	61,2	82,8
Glicerol 40 %	61,4	44,2	59,7	80,9
Glicerol 60 %	60,2	42,8	58,6	79,6

Na FIG. 4.8 e na TAB. 4.4 observam-se os resultados referentes ao equipamento Laser B, onde foi usada a água e o etileno glicol como líquido dispersante. As diferenças nas curvas, neste caso, são semelhantes às apresentadas pelo Laser A, demonstrando que tais variações podem realmente depender das propriedades físicas dos líquidos (densidade, viscosidade, propriedades ópticas, etc.) e possivelmente não são oriundas dos algoritmos matemáticos ou da disposição dos detectores de laser de cada equipamento. Esta dependência, embora pequena, existe e não foi mencionada em nenhum dos trabalhos revistos nesta pesquisa.

TABELA 4.4 – Resultados das esferas de vidro com o equipamento Laser B, em diferentes líquidos dispersantes.

Líquido	D médio (μm)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
Água	67,3	47,3	65,3	89,9
Etileno Glicol	68,7	47,8	66,4	92,5

Os resultados utilizados para a comparação das técnicas foram os dos líquidos etileno glicol, para o Laser A (devido à impossibilidade do uso de água, conforme mencionado no item 3.3.3), e água, para laser B, pois os valores são muito próximos e estes líquidos têm uma maior facilidade de manuseio e obtenção.

Nas FIGS. 4.9 e 4.10 são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica obtidas pelos equipamentos laser C e D, respectivamente,. Na TAB. 4.5 estão os resultados dos diâmetros médios medidos por estes equipamentos. Estas análises foram realizadas apenas com água pois foram efetuadas após os testes de líquidos já estarem concluídos.

TABELA 4.5 – Resultados das esferas de vidro com os equipamentos Laser C e Laser D.

Equipamento	D médio (μm)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
Laser C	65,3	49,1	65,0	84,3
Laser D	65,0	45,3	60,3	77,2

Pela observação das curvas de todos os equipamentos (FIG 4.11), nota-se que as curvas são semelhantes, apresentando pequenas diferenças (discutidas a seguir). Deve-se destacar que o equipamento laser A apresentou uma maior dificuldade de realização das análises devido à sedimentação do material. Algumas características da cuba de análise do aparelho podem explicar o fato: fundo plano e cavidade de captação de material ao lado da hélice de agitação. Este desenho favorece a decantação das esferas maiores, as quais são excluídas da avaliação. Tal problema é percebido inclusive pela necessidade do uso de líquidos com densidade e viscosidade maiores (etileno glicol e soluções aquosas de glicerol) que a água - líquido utilizado pelos outros equipamentos. Portanto uma atenção especial deve ser dada às análises realizadas neste equipamento (Laser A), pois seus resultados podem estar comprometidos devido à sedimentação de parte das amostras (principalmente em materiais grosseiros e/ou com alta massa específica).

As curvas referentes aos equipamentos laser A e C apresentam uma classe de material muito fino (abaixo de 10 micra). Alguns autores atribuem este fenômeno (aparecimento de partículas "fantasmas") à utilização do modelo Fraunhofer, porém, como mostra a FIG. 4.12a, os testes utilizando o modelo de Mie apresentaram resultados idênticos. Portanto, esta aproximação (ou seja, a utilização do modelo Fraunhofer) é eficiente para o sistema e não influi no aparecimento de tais partículas. Nos equipamentos laser B e C há três modelos de ajuste da curva de distribuição de tamanho de partícula: modelo independente (polidisperso), multimodal e monomodal. Na comparação destes modelos (FIG.4.12b) verificou-se o surgimento de uma pequena classe de partículas "fantasmas" apenas no modelo multimodal. Variando-se também o índice de refração imaginário do vidro, percebe-se que ocorre uma alteração na identificação desta classe de

partículas . Estes fatos sugerem que tal ocorrência deve-se ao modelo matemático utilizado pelos equipamentos, ou a algum distúrbio óptico que só é considerado em determinados modelos.

Deve-se ressaltar que os gráficos da FIG. 4.12b estão traçados com os valores de diâmetro entre 0,03 e 10 μm e porcentagem volumétrica até 0,5 %. Nos demais gráficos os valores partem de 10 μm , pois na escala de porcentagem volumétrica utilizada nestes gráficos, os valores das esferas “fantasmas” são desprezíveis.

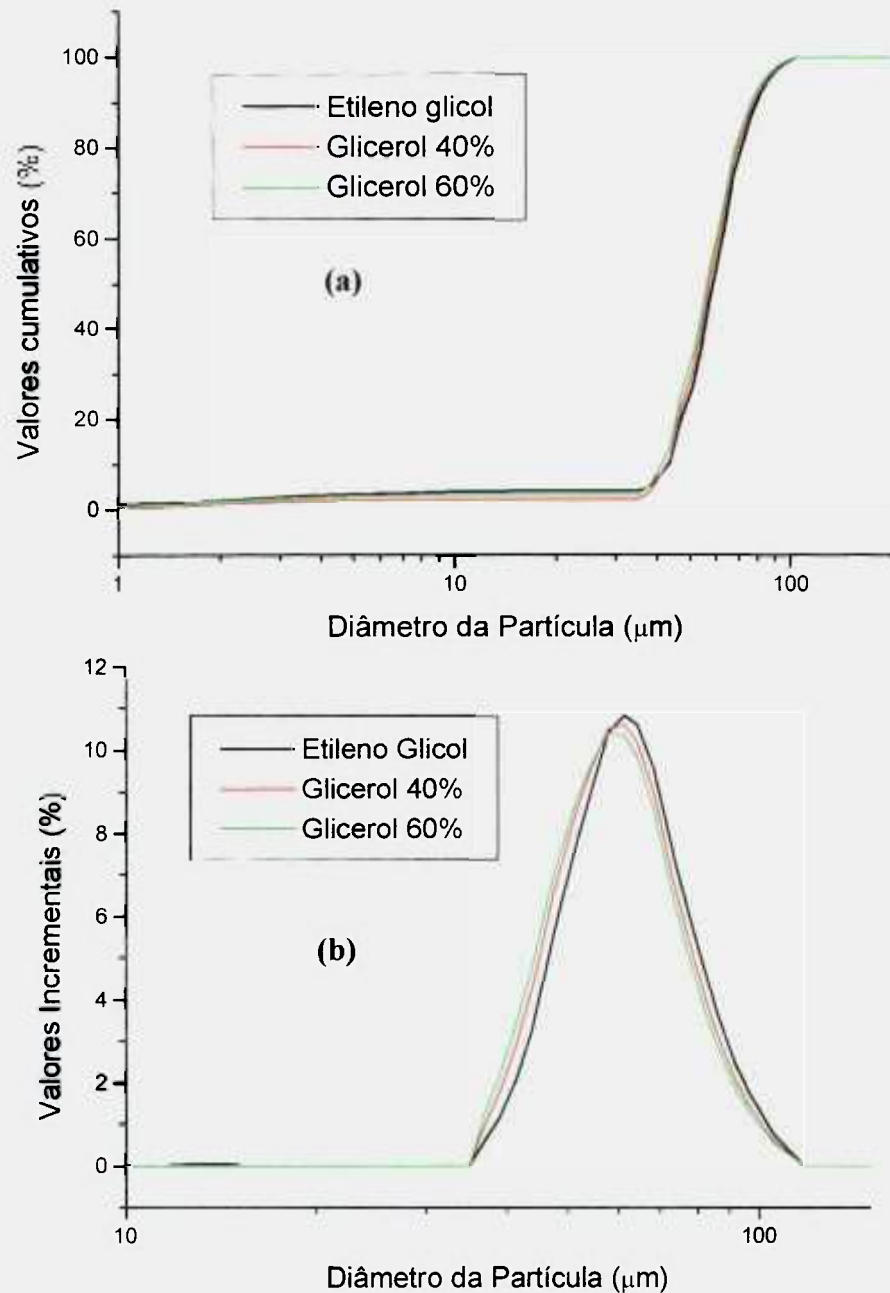


FIGURA 4.7 – Distribuição do tamanho de partícula no equipamento Laser A nos diferentes líquidos dispersantes: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

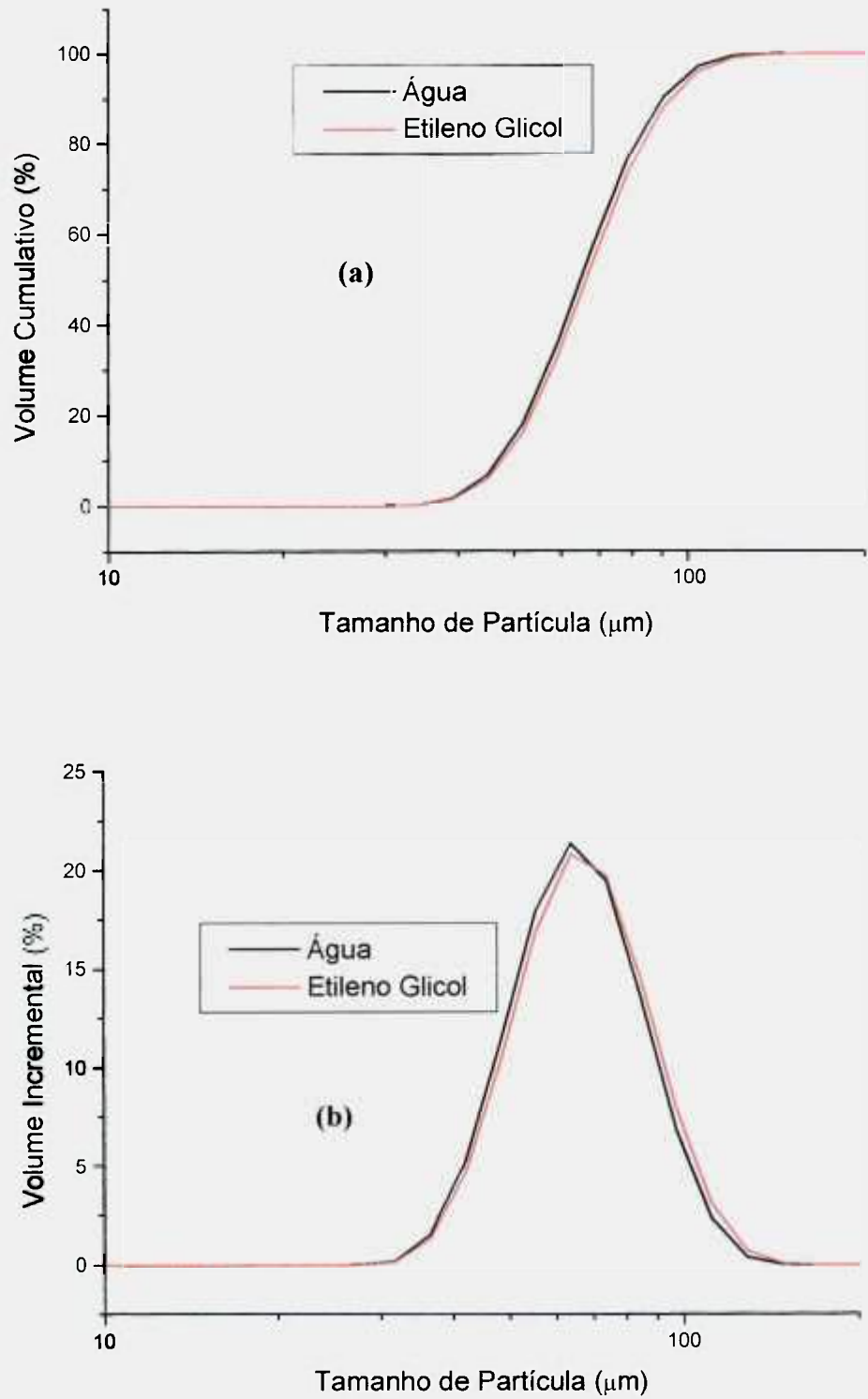


FIGURA 4.8 – Distribuição do tamanho de partícula no equipamento Laser B em diferentes líquidos dispersantes: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

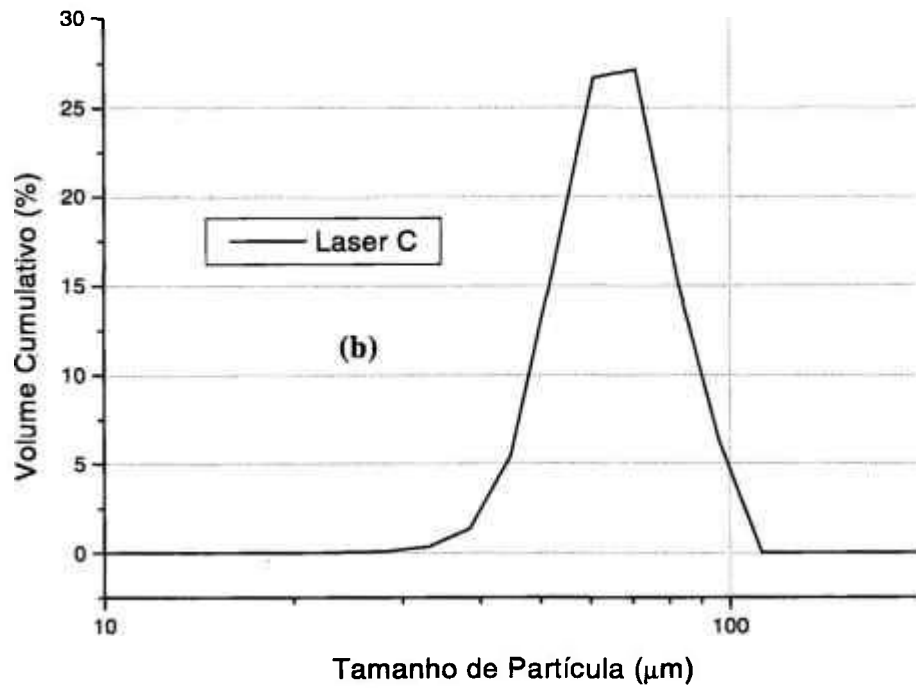
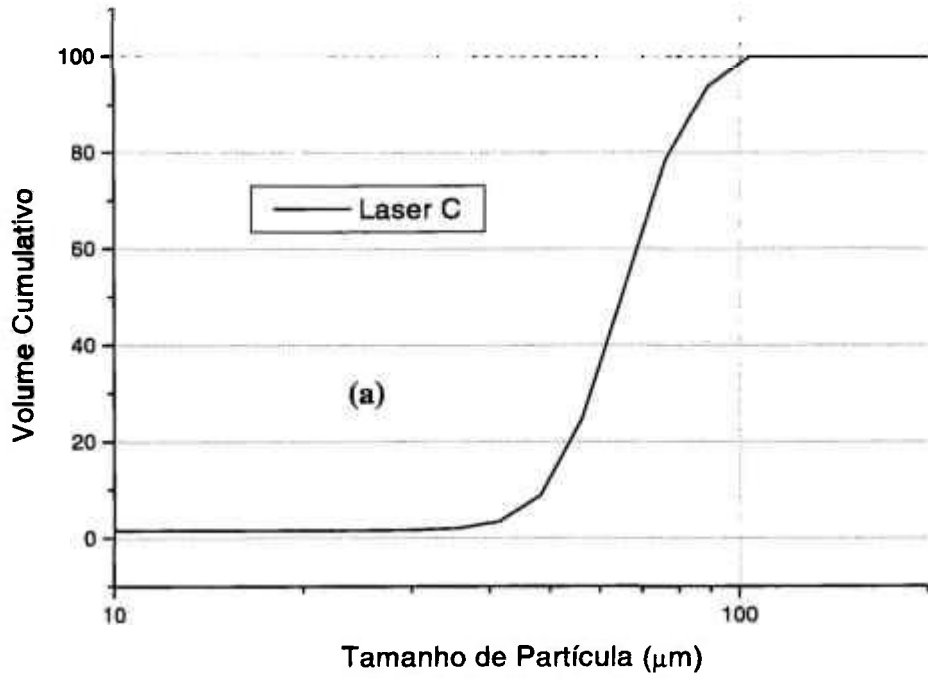


FIGURA 4.9 – Distribuição do tamanho de partícula no equipamento Laser C: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

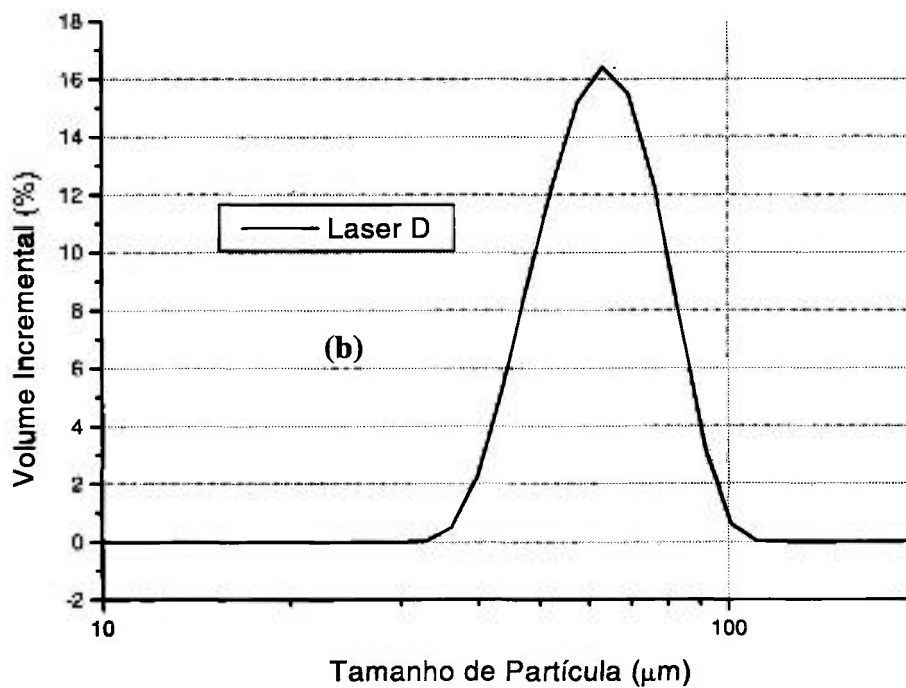
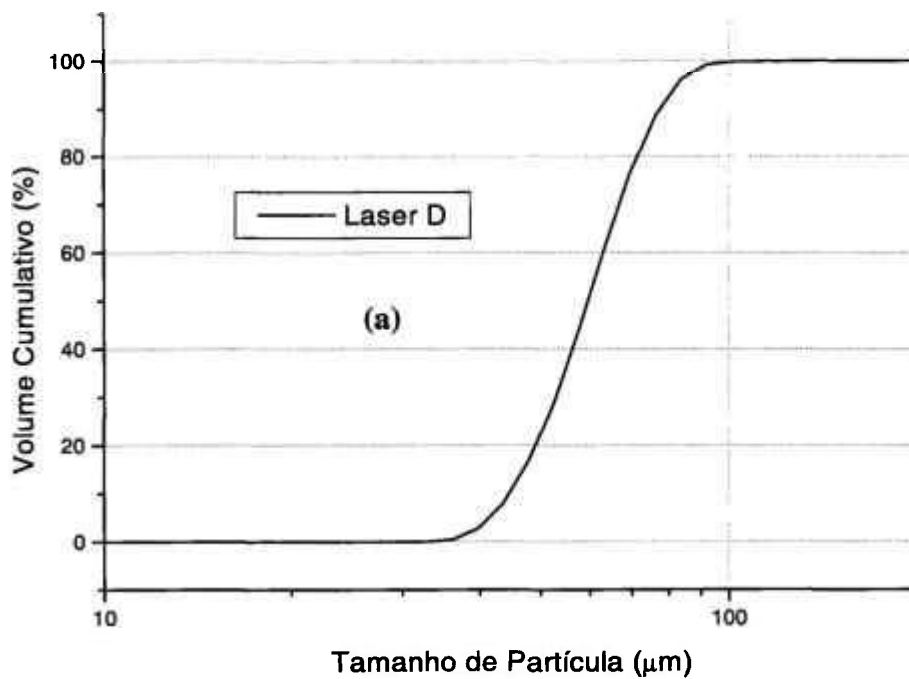


FIGURA 4.10 – Distribuição do tamanho de partícula no equipamento Laser D: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

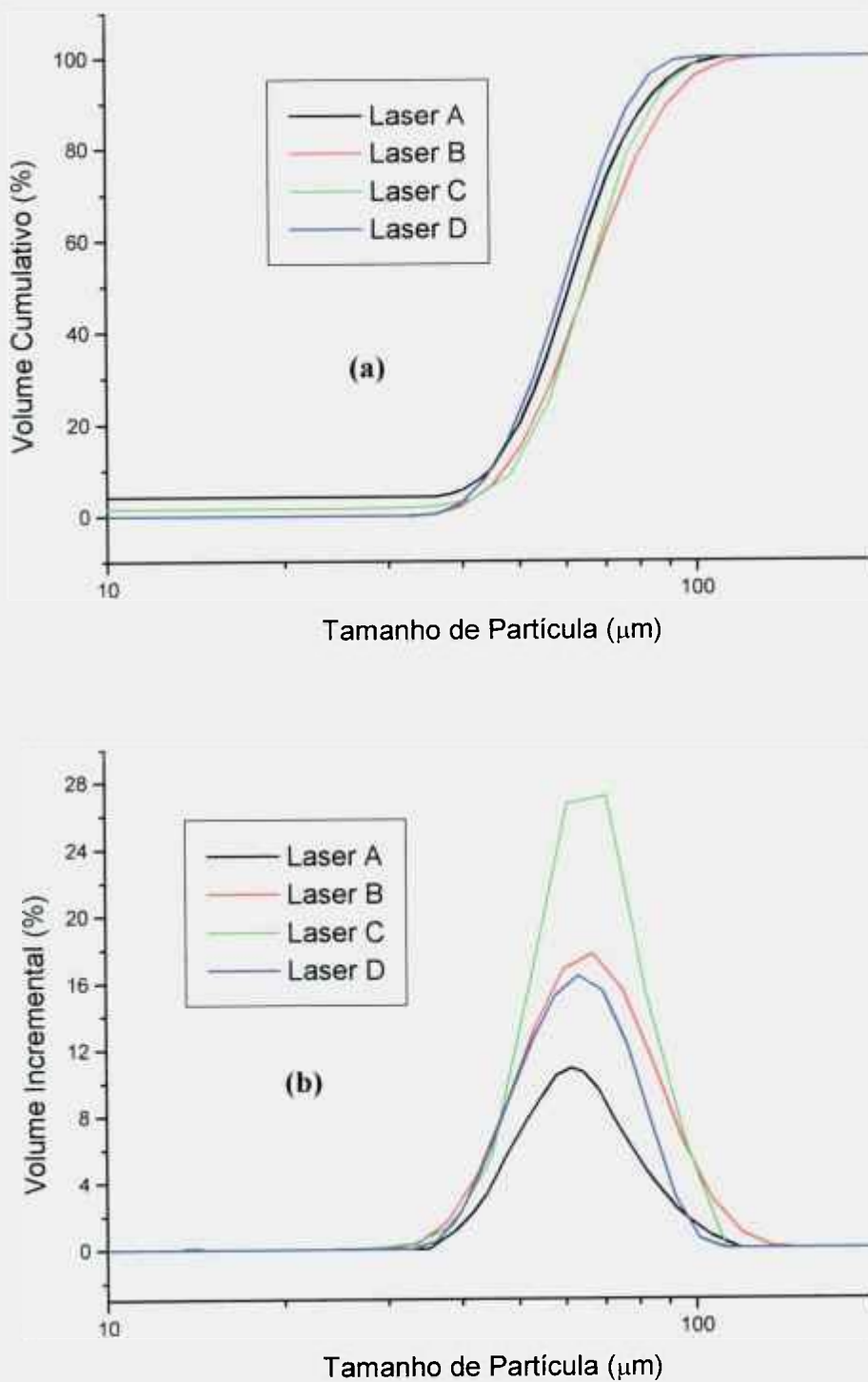


FIGURA 4.11 – Distribuição do tamanho de partícula nos diferentes equipamentos laser: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

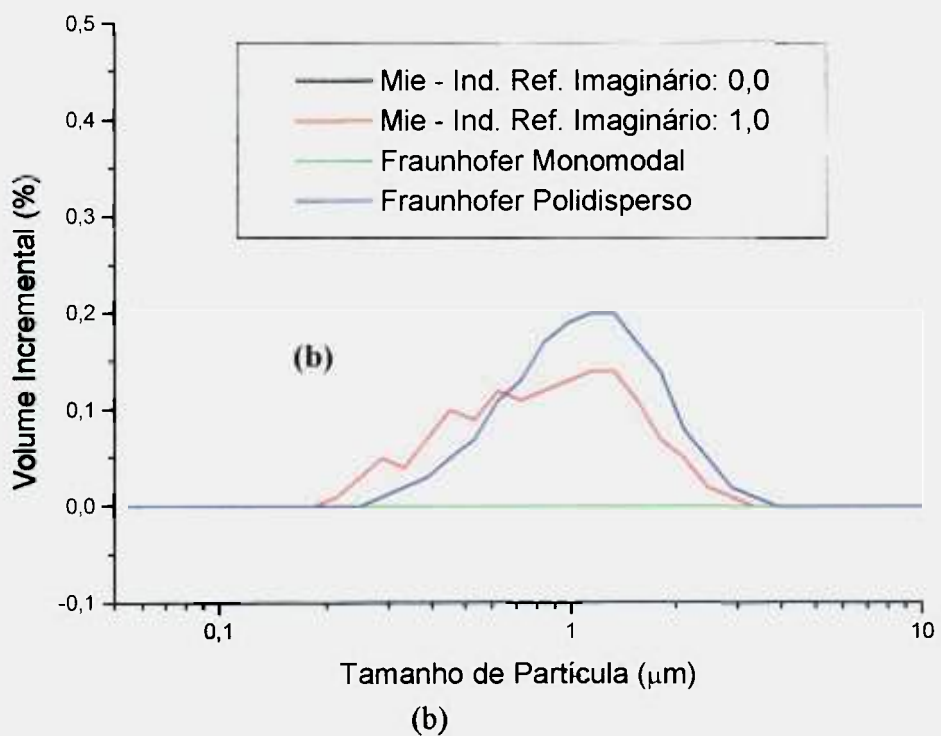
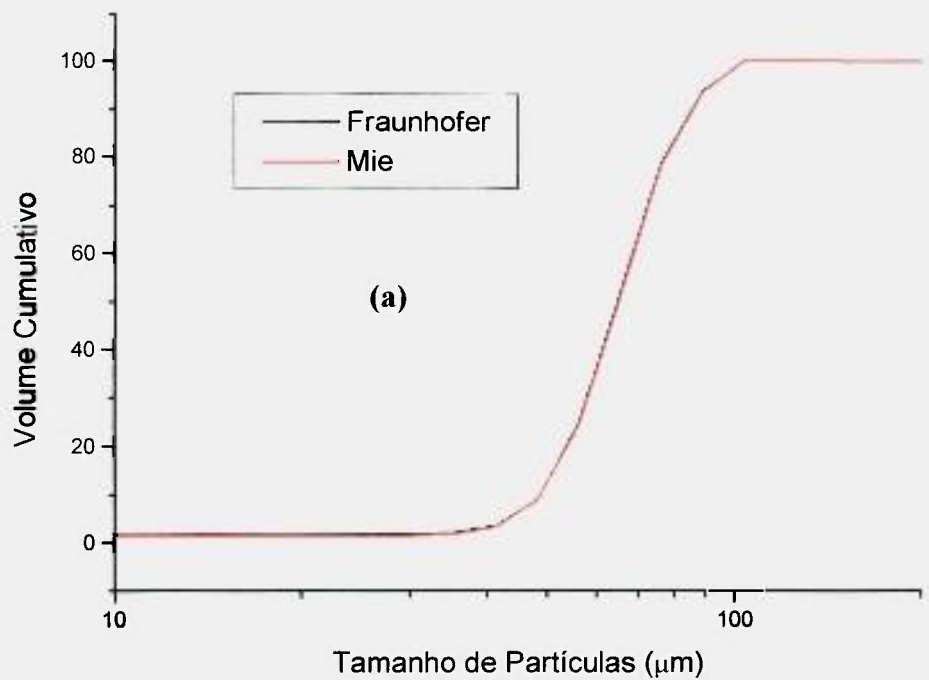


FIGURA 4.12 – Distribuição do tamanho de partícula com diferentes modelos de cálculo (equipamento laser C): (a) valores acumulados; (b) detalhe de partículas “fantasmas” (valores incrementais).

4.1.4 – Comparação entre as técnicas

Na comparação das curvas cumulativas de todas as técnicas estudadas (FIG. 4.13a) pode-se observar que há diferenças entre todos os métodos. Os valores de análise de imagem (diâmetro da área projetada) são os maiores, e a faixa de distribuição é a mais estreita.

As curvas incrementais (FIG. 4.13b) mostram os perfis de distribuição medidos por cada equipamento. Deve-se lembrar que a altura de cada pico é dependente do número de classes utilizado. Como cada equipamento utiliza classes diferentes (apenas análise de imagem e laser A possuem as mesmas classes – Apêndice 1), as curvas devem ser comparadas com mais cuidado, levando-se este aspecto em consideração. Pode-se notar, porém, que as modas das análises estão semelhantes (exceto análise de imagem).

Esta diferença da análise de imagem levantou suspeitas quanto aos procedimentos de medida adotados para esta técnica. Para confirmar a boa qualidade destes procedimentos foram analisadas microesferas certificadas (Malvern Validation Initiative 2000). A TAB. 4.6 apresenta a faixa certificada e os valores obtidos por análise de imagem (circularidade e diâmetro da área projetada) com procedimento de análise idêntico ao adotado com as esferas de vidro (5172 partículas medidas). A FIG. 4.14 apresenta as curvas de distribuição granulométrica medida para o padrão e a FIG. 4.15 mostra a micrografia referente a um campo medido, ilustrando o aspecto das partículas antes e após o tratamento de imagem empregado pelo analisador. Percebe-se com clareza, na curva incremental (FIG. 4.14b), que a distribuição é bimodal.

TABELA 4.6 – Resultados das análises por microscopia em comparação às faixas certificadas para o padrão.

	Faixa Certificada (μm)	Valores medidos (μm)
Circularidade	--x --	0,7
D₁₀	26,79 – 30,21	31,8
D₅₀	46,07 – 48,92	50,2
D₉₀	73,32 – 82,68	84,6

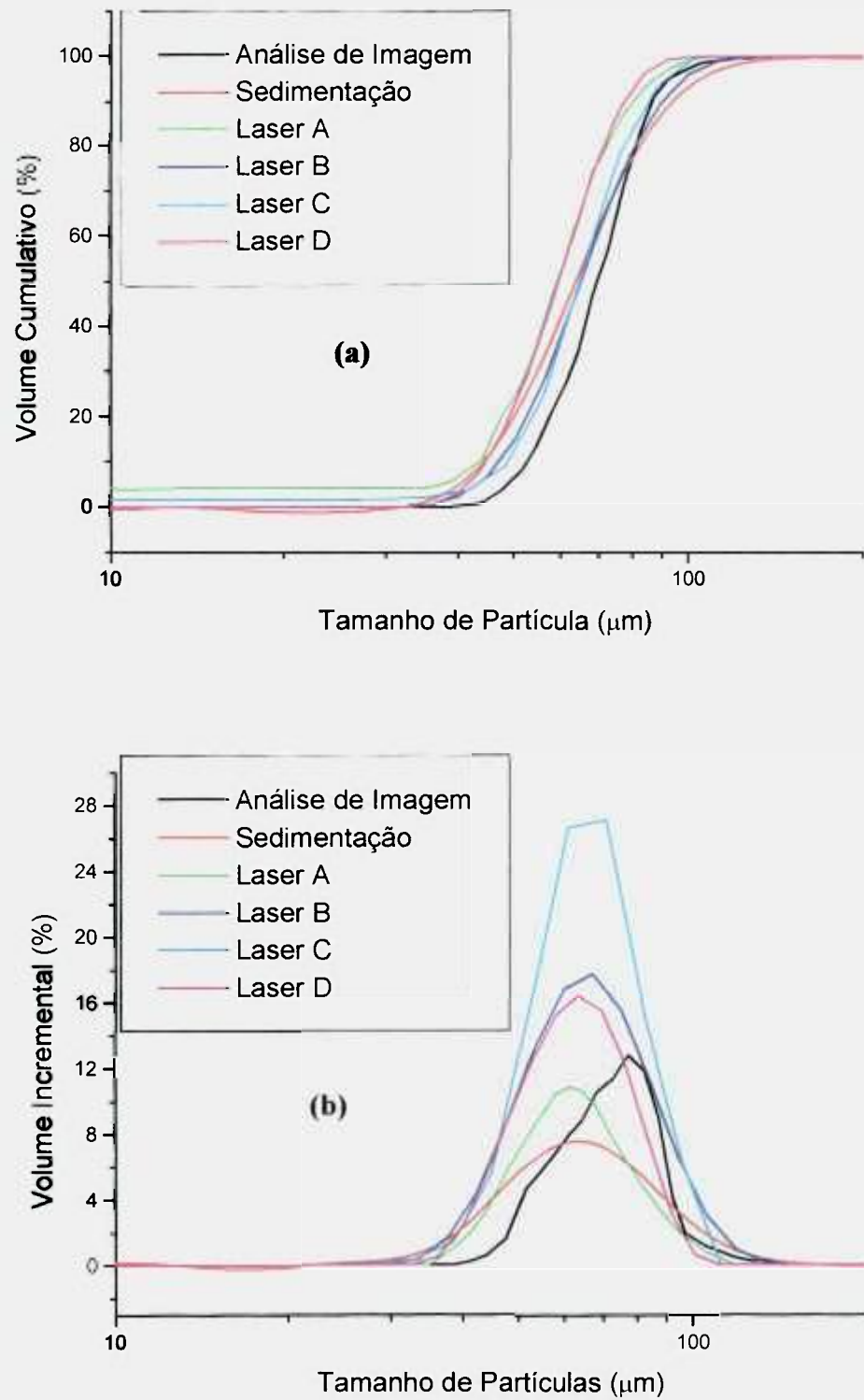


FIGURA 4.13 – Distribuição do tamanho de partícula das microesferas de vidro em todos os equipamentos: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

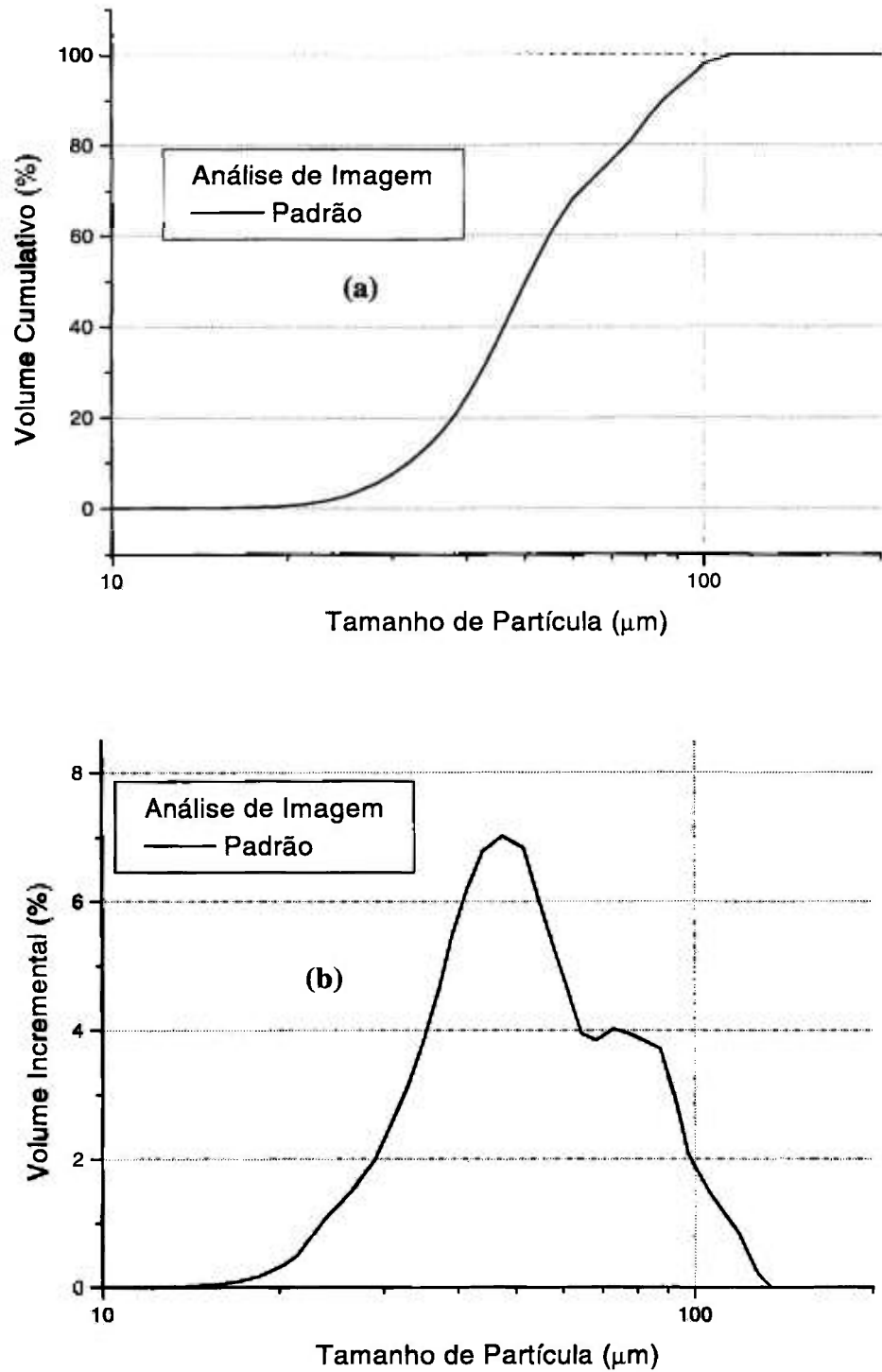


FIGURA 4.14 – Distribuição do tamanho de partícula do padrão pela técnica de análise de imagem – diâmetro da área projetada: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

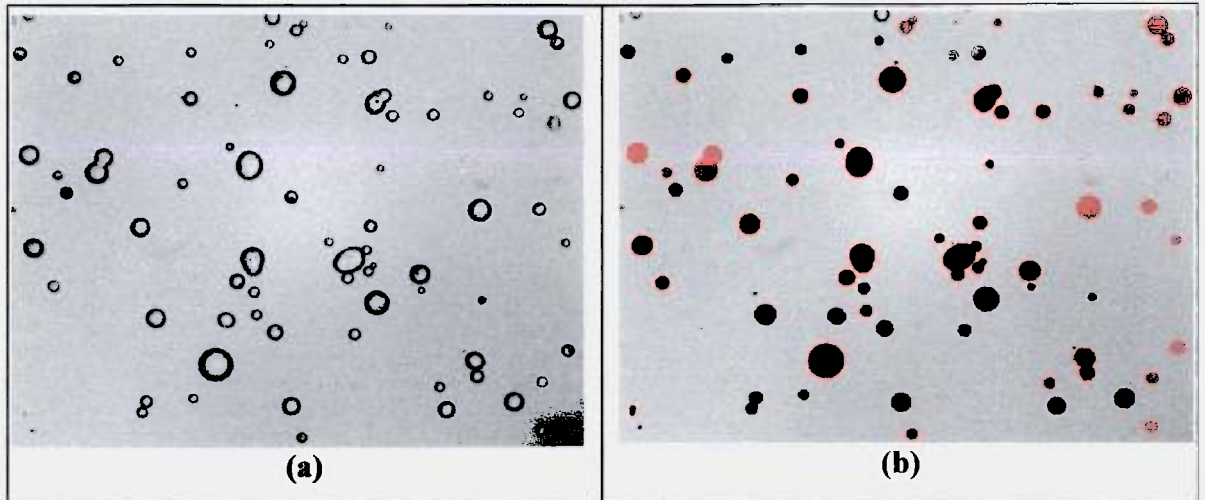


FIGURA 4.15 – Micrografias ópticas de partículas do padrão: (a) vista original; (b) partículas após processamento pelo analisador de imagem.

Nota-se também, que os valores obtidos são levemente superiores aos certificados. Como o certificado refere-se a equipamentos laser (marca Malvern), esta diferença mostra-se coerente com os valores obtidos com as esferas de vidro, pois parte destas diferenças pode ser explicada pelo desvio de esfericidade das partículas (circularidade de $0,86 \pm 0,08$ para as esferas de vidro e $0,66 \pm 0,08$ para o padrão).

Suporta esta observação a investigação conduzida por Barreiros et al. (1996) que demonstraram que quanto mais irregulares forem as partículas do pó, maiores são as diferenças encontradas entre as técnicas, e que a microscopia tende a ter valores maiores (FIG.4.16). Esta maior diferença a favor da microscopia deve-se ao fato de a medida ser realizada em duas dimensões e depois ser convertida matematicamente para três dimensões. Como ocorre um acomodamento das partículas nas lâminas de análise, há a tendência de se analisar a maior área das partículas não esféricas.

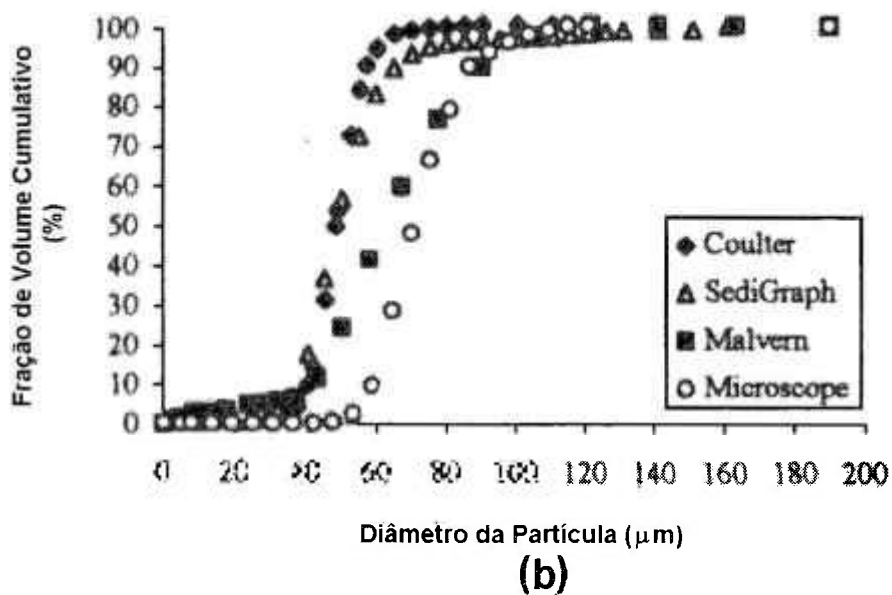
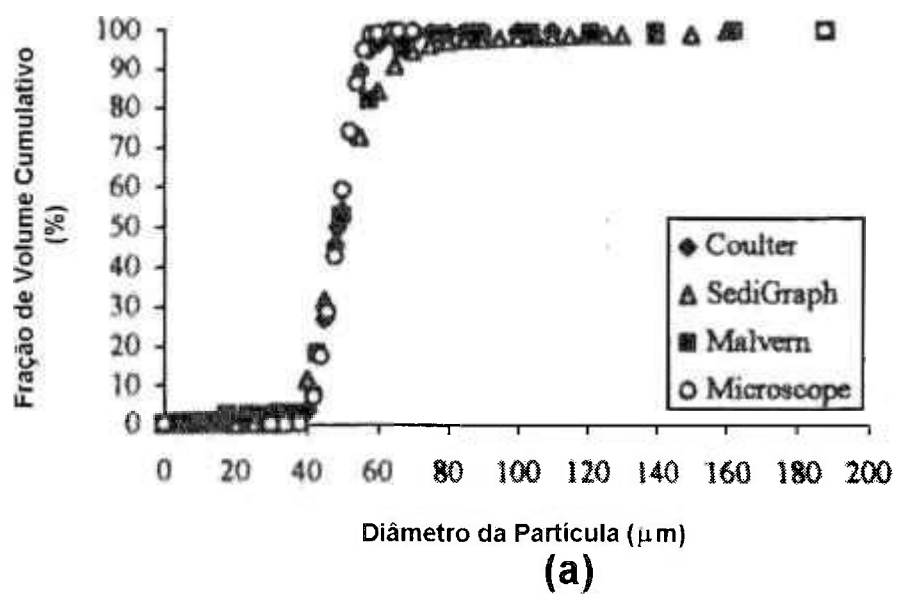


FIGURA 4.16 – Distribuição do tamanho de partícula de pós com diferentes formas: (a) gotas de vidro – esféricas (circularidade: 0,96); (b) vidro moído – irregulares (circularidade: 0,72)

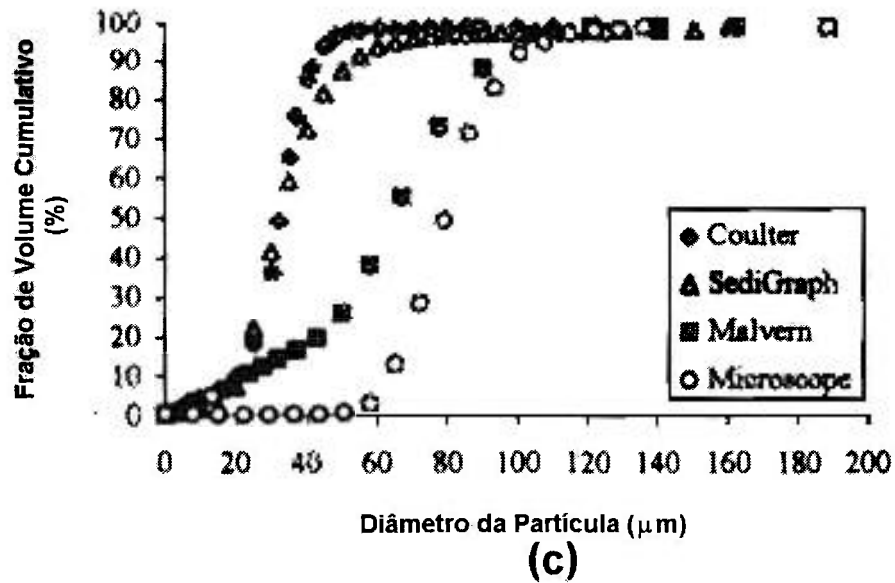


FIGURA 4.16 (cont.) – (c) mica – lamelar (circularidade: 0,68) (Barreiros et al., 1996).

A TAB. 4.7 apresenta os valores de diâmetro médio para cada um dos equipamentos, confirmando os resultados observados por meio dos gráficos.

TABELA 4.7 – Resultados das análises das esferas de vidro nos diversos equipamentos.

Equipamento	D médio (µm)	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
Análise de imagem	72,2	54,0	71,7	89,3
Sedimentação	65,5	44,7	64,0	94,1
Laser A	61,2	44,6	61,2	82,8
Laser B	67,3	47,3	65,3	89,9
Laser C	65,3	49,1	65,0	84,3
Laser D	65,0	45,3	60,3	77,2

Fato interessante de ser ressaltado, são as diferenças encontradas entre os equipamentos laser (aproximadamente 10%). Como a técnica utilizada por estes equipamentos é a mesma, e as partículas (embora não sejam perfeitas) possuem uma boa esfericidade, esperava-se uma maior semelhanças entre os valores. Se as diferenças não estão associadas às partículas, estão, portanto, associadas aos equipamentos utilizados. Diferentes sistemas de coletas de dados (quantidade e disposição de detectores de laser) e

modelos matemáticos distintos adotados pelos diversos fabricantes podem explicar o observado. A boa semelhança entre os resultados dos equipamentos laser B e C – equipamentos de um mesmo fabricante – reforçam esta possibilidade.

Outro fator que pode explicar estas diferenças é a possibilidade de sedimentação de partículas maiores, durante as análises. Os equipamentos laser A e D apresentam curvas semelhantes, o que pode indicar uma boa correlação entre os algoritmos utilizados. Porém, como foi mencionado anteriormente, no laser A há a possibilidade de sedimentação do material mais grosseiro na cuba de análise, e ambos equipamentos apresentam valores menores para partículas mais grossas. Isto pode indicar um possível depósito de partículas grossas durante a análise por estes equipamentos. Deve-se ressaltar que no laser A, a sedimentação foi constatada visualmente com a utilização de água como meio dispersante, havendo a necessidade do uso de líquidos mais densos e viscosos. No laser D foi usada a água e não foi observada nenhuma sedimentação visual.

Os valores de sedimentação estão bem próximos da média dos resultados das demais técnicas, porém apresentam uma faixa mais larga de tamanho. Não está claro até o momento a razão deste comportamento.

4.2 - Alumínio

Na FIG. 4.17 estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura do pó de alumínio em diferentes aumentos. O pó apresenta partículas alongadas, arredondadas e também algumas com formas achatadas (flakes).

4.2.1 – Análise de imagem

Como pode ser observado pelas micrografias, o pó de alumínio é mais irregular do que o vidro. Esta maior irregularidade é também constatada pelos valores de razão de aspecto e de circularidade e também pela maior diferença entre os resultados dos diâmetros da área projetada, de Feret e do perímetro (TAB. 4.8).

Os gráficos referentes à distribuição granulométrica, calculados para os diferentes diâmetros (FIG. 4.18), também apresentam comportamento coerente com o desvio de circularidade, exibindo diferenças significativamente maiores do que o apresentado pelas esferas de vidro. O aspecto irregular das curvas incrementais (FIG. 4.18b) demonstra que não foi atingido um ajuste definitivo da curva (comprovado na FIG 4.19, onde são apresentados os gráficos com diferentes números de partículas). Tal fato pode decorrer da maior irregularidade do pó, da menor quantidade de campos medidos ou do menor

tamanho, provocando a necessidade de um número maior de partículas para uma melhor representatividade estatística.

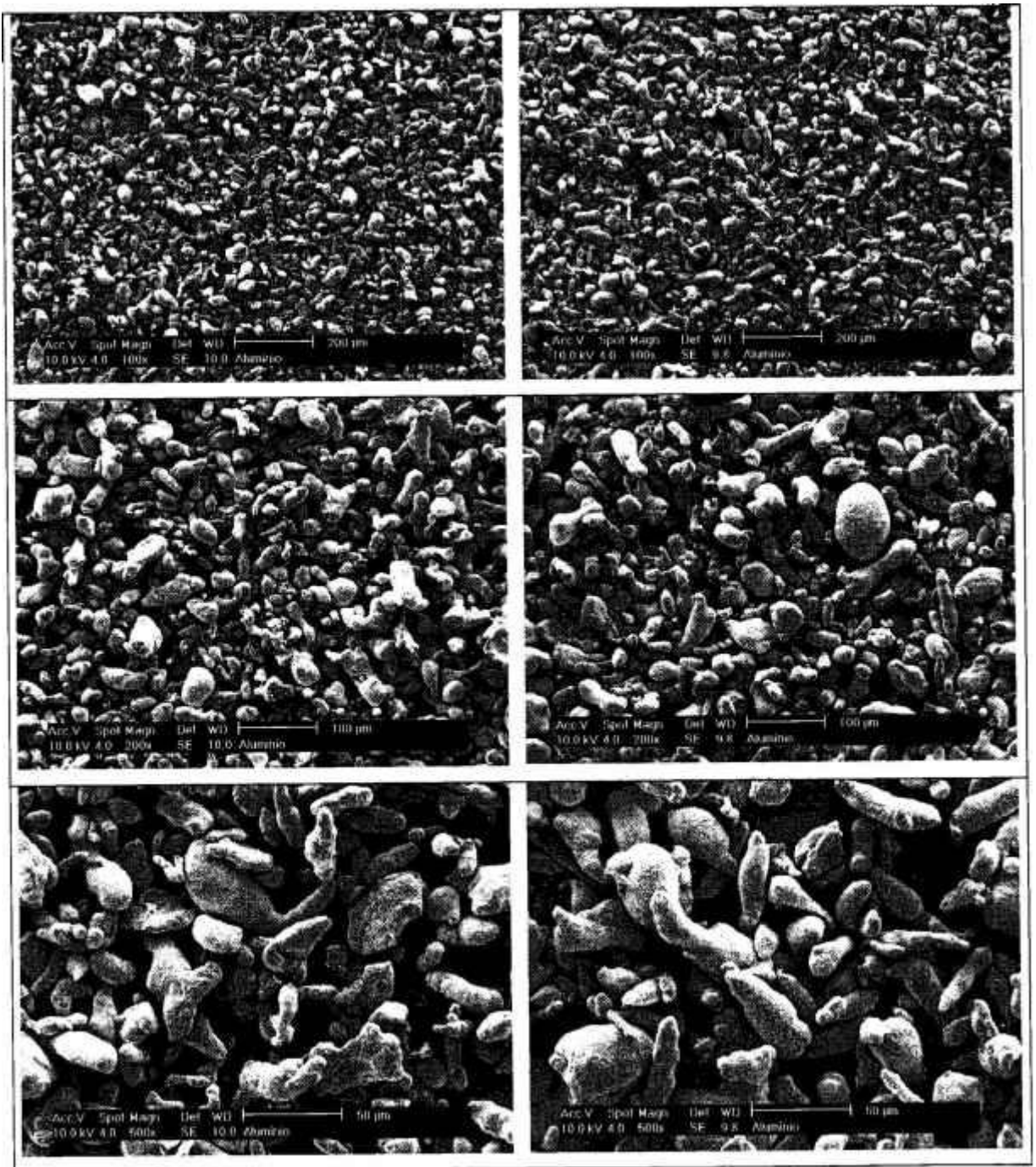


FIGURA 4.17 – Micrografias eletrônicas de varredura do pó de alumínio com diferentes magnificações.

TABELA 4.8 – Resultados da análise de imagem do pó de alumínio.

	Média	D₁₀	D₅₀	D₉₀
Razão de Aspecto	1,8 ± 0,5	--x--	--x--	--x--
Circularidade	0,7 ± 0,1	--x--	--x--	--x--
Diâmetro da área projetada (µm)	48,1 ± 14,0	25,0	46,0	70,6
Diâmetro de Feret médio (µm)	59,8 ± 17,3	30,3	57,4	92,6
Diâmetro do perímetro (µm)	71,2 ± 19,5	33,4	66,2	121,5

Apesar desta baixa representatividade, o aumento do número de partículas não acarretaria uma grande alteração no aspecto geral da distribuição. O que ocorreria seria um maior ajuste, eliminando-se os picos e acertando-se o aspecto da curva incremental, Por isso, e para facilitar a comparação com as outras técnicas, foi realizado um alisamento da curva por meio do método das médias móveis (5 pontos). Estas curvas estão representadas na FIG. 4.20.

Outro fato importante a ser ressaltado é a transformação da base numérica para volumétrica (equação 6, página 43). Nesta transformação os valores de diâmetros de base numérica são elevados ao cubo. Porém, para partículas irregulares (principalmente partículas com uma das dimensões – comprimento, altura ou largura – muito diferente das demais, como as alongadas e achatadas) esta transformação não é correta, pois não considera formas diferentes da esférica, de modo que outras equações devem ser empregadas (Barreiros et al., 1996; Hostomsky et al., 1986). Como as partículas do pó em questão apresentam formas diversas, torna-se difícil a adoção de uma forma em particular, razão pela qual escolheu-se a equação usada para esferas.

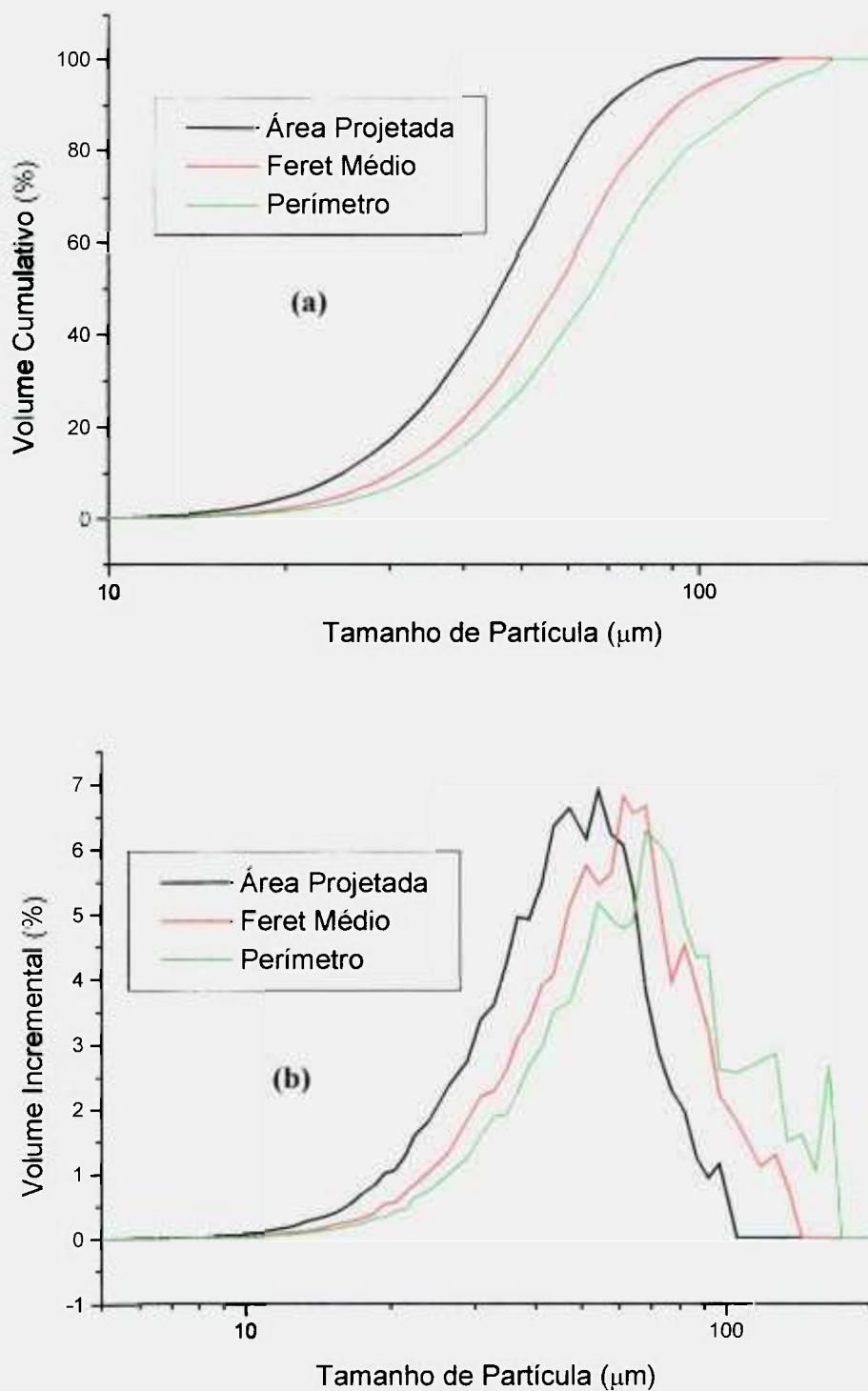


FIGURA 4.18 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula dos diâmetros da área projetada, de Feret médio e do perímetro para o pó de alumínio: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

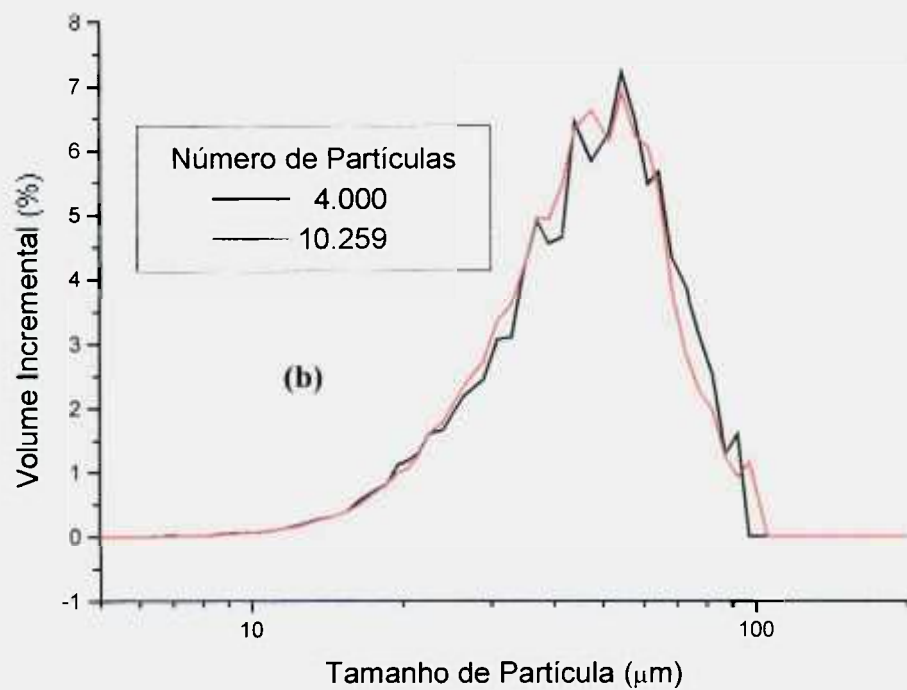
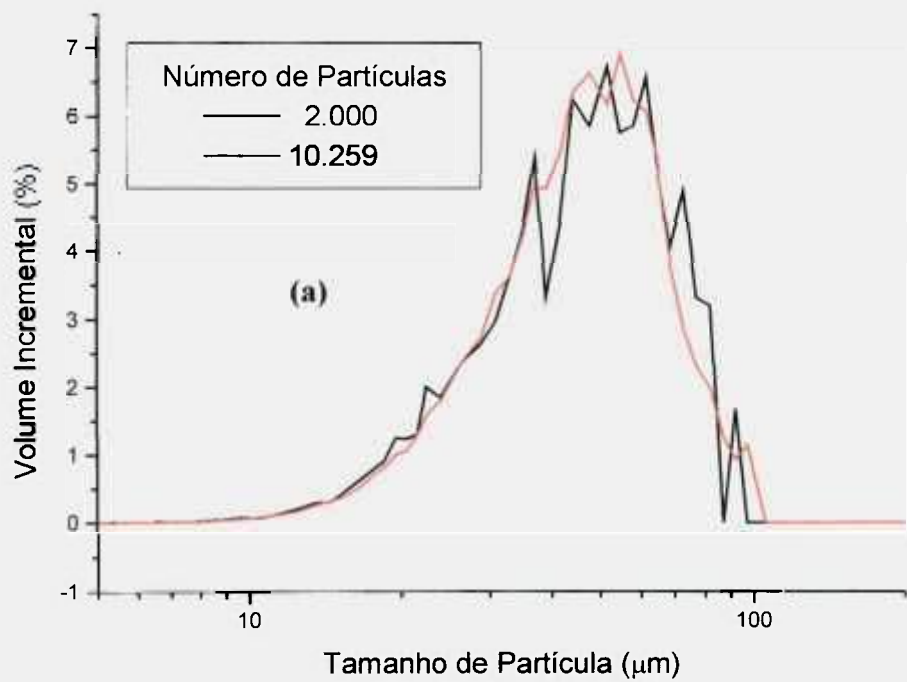


FIGURA 4.19 – Curvas incrementais de distribuição granulométrica por análise de imagem do pó de alumínio – comparação com o total de partículas analisadas: (a) 2000 partículas; (b) 4000 partículas.

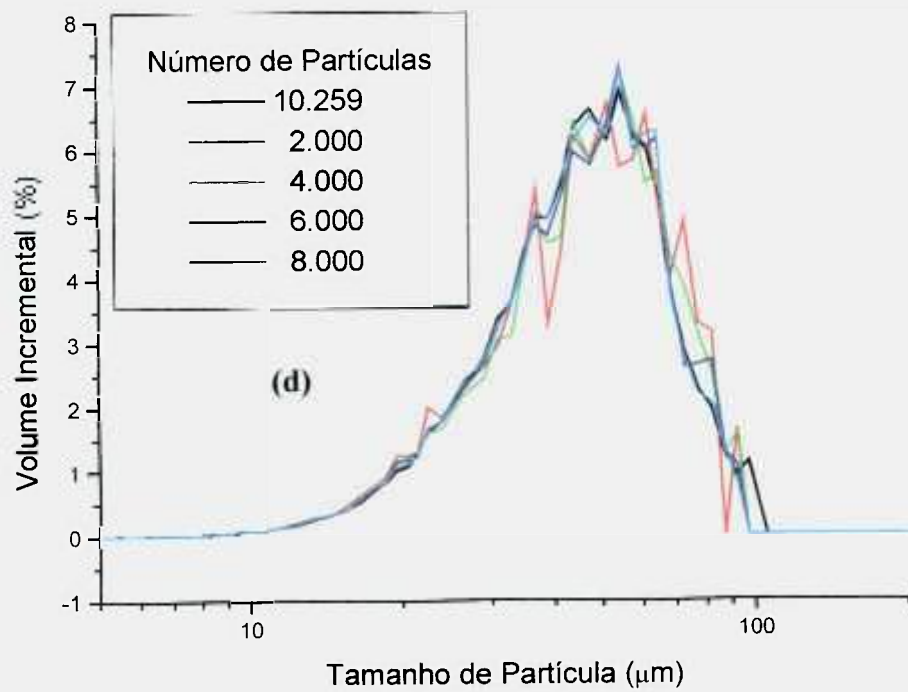
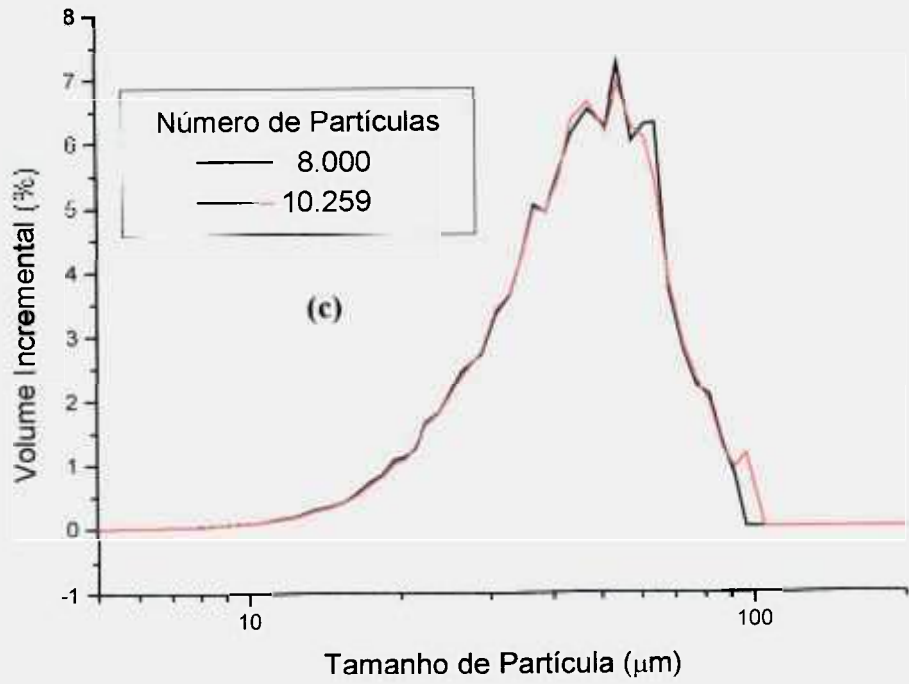


FIGURA 4.19 (Cont.) – (c) 8000 partículas; (d) evolução das curvas de acordo com o número de partículas analisadas.

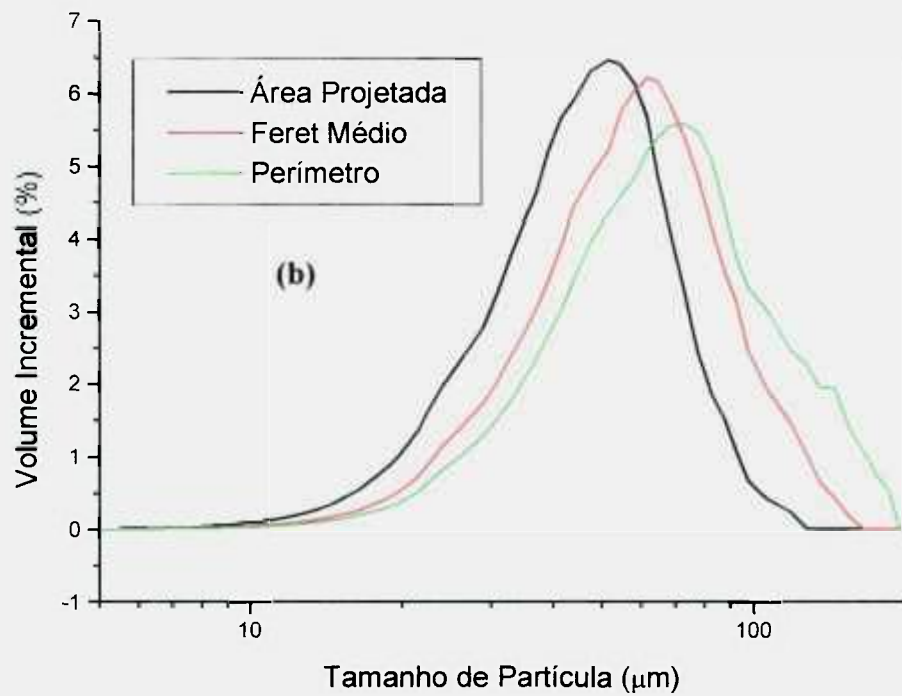
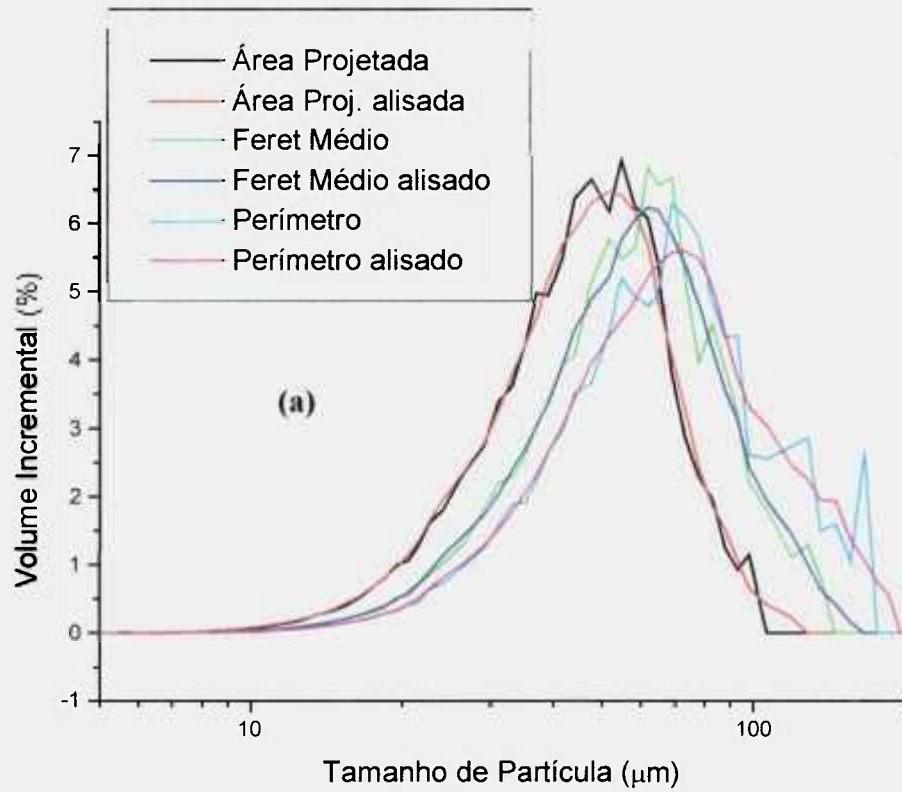


FIGURA 4.20 – Curvas de distribuição dos diâmetros da área projetada, de Feret médio e do perímetro das partículas do pó de alumínio: (a) valores normais e alisados; (b) valores alisados.

4.2.2 – Sedimentação

Na TAB. 4.9 e a FIG. 4.21 estão os resultados obtidos pela análise do pó de alumínio na técnica de sedimentação. Nota-se claramente na curva de distribuição granulométrica com valores acumulados (FIG. 4.21a) que a porcentagem não atinge o valor de 100%. Este fato não é incomum neste equipamento, o que demonstra uma certa instabilidade no “background” realizado pelo aparelho. Outra possibilidade é que ocorra uma pequena sedimentação no intervalo de tempo entre o “background” (realizado sob agitação) e o início da análise.

TABELA 4.9 – Resultados da análise por sedimentação do pó de alumínio.

Nº de Reynolds	D médio (μm)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
0,001	32,0	15,2	29,2	52,00

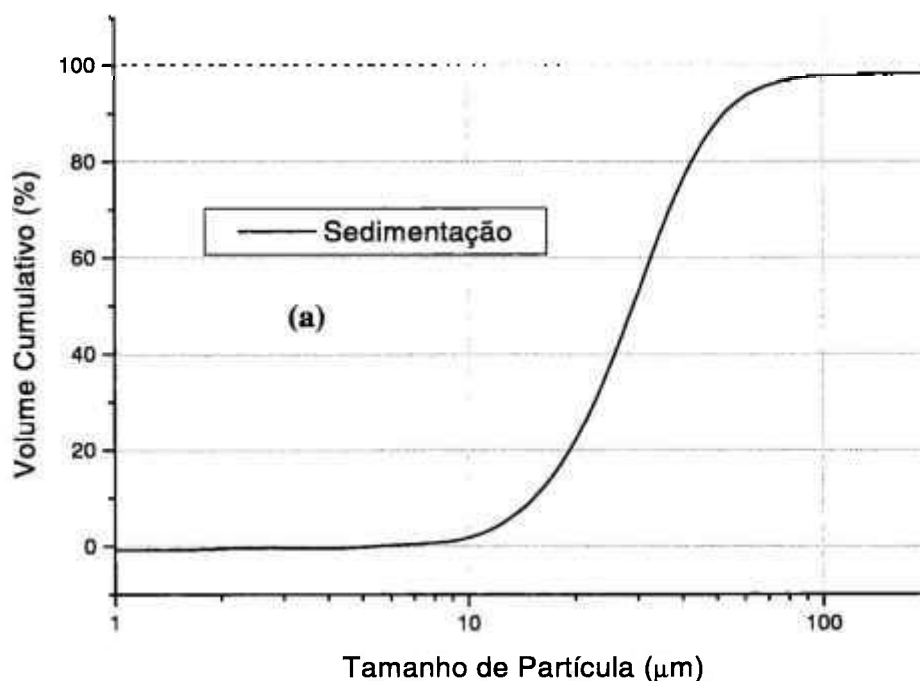


FIGURA 4.21 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula pela técnica de sedimentação do pó de alumínio: (a) valores acumulados.

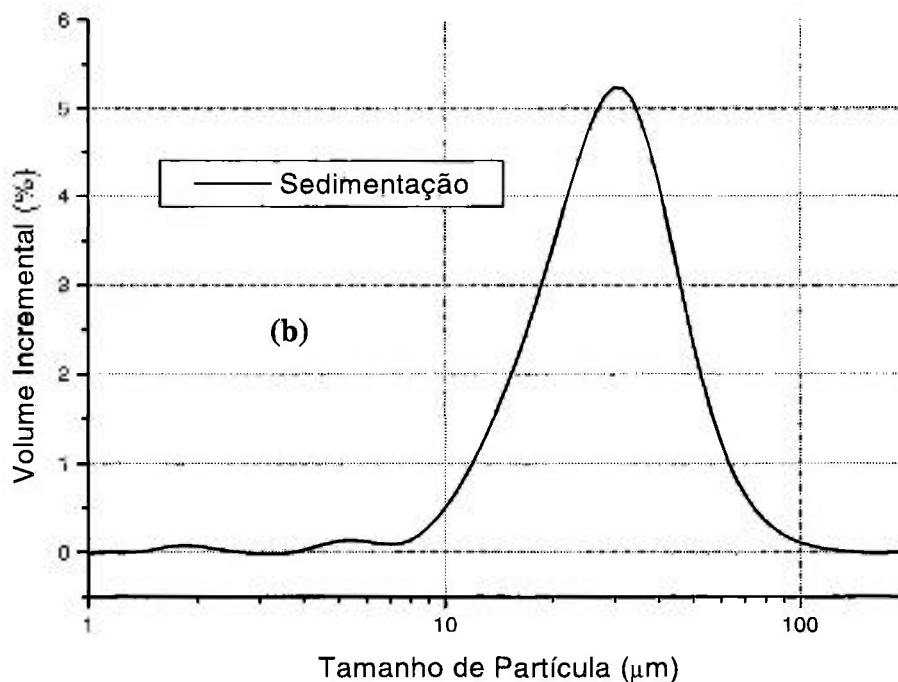


FIGURA 4.21 (Cont.) – (b) valores incrementais.

4.2.3 – Laser

A utilização da aproximação de Fraunhofer é bastante eficiente para o pó de alumínio (como pode ser observado pela proximidade das curvas na FIG. 4.22 onde estão impressos os gráficos incrementais calculados pelas teorias de Mie e Fraunhofer nos equipamentos Laser B e C) já que as partículas deste material possuem dimensões bem maiores que o comprimento de onda do laser utilizado e são opacas à luz.

Comparando-se todos os equipamentos de análise por difração de laser (FIG. 4.23 e TAB. 4.10) percebe-se que o perfil de distribuição é semelhante, havendo apenas pequenas diferenças nas classes de tamanho. Os valores apresentados pelo Laser A são os menores, enquanto que os dos Lasers B e C são os maiores e estão bem próximos. Tal proximidade deve estar associada ao fato destes equipamentos serem do mesmo fabricante, que, provavelmente, adota os mesmos algoritmos matemáticos. Sendo assim, possíveis diferenças entre resultados dependerão do número e disposição dos detectores de laser, que podem variar de modelo para modelo.

TABELA 4.10 – Resultados das análises do pó de alumínio nos equipamentos Laser.

Equipamento	D médio (μm)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
Laser A	35,6	15,0	33,1	59,9
Laser B	40,7	17,1	36,3	70,9
Laser C	39,9	16,9	36,5	67,9
Laser D	38,0	15,9	34,7	64,3

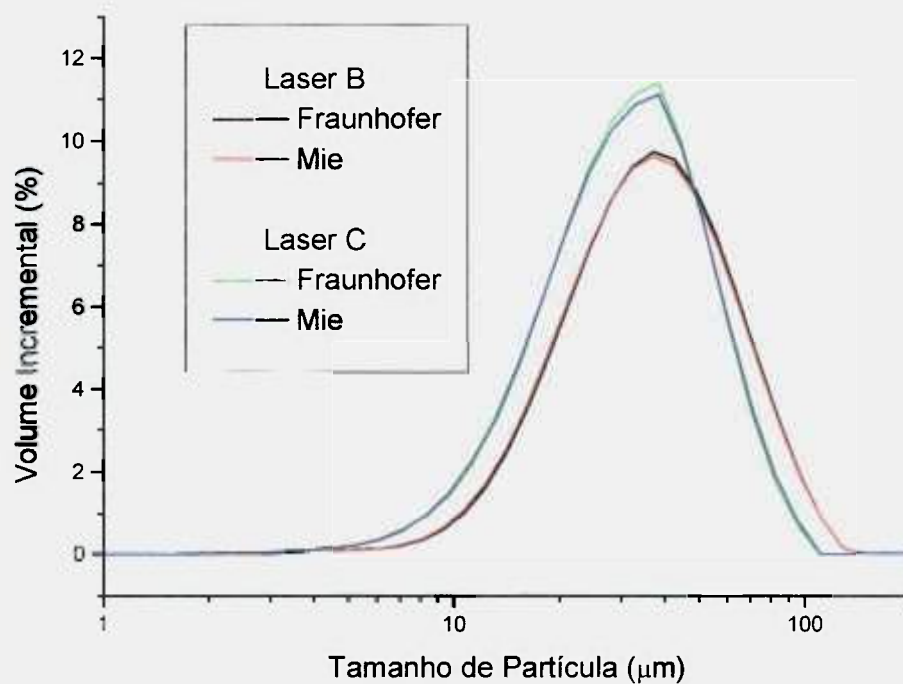


FIGURA 4.22 – Comparação entre as teorias de Mie e Fraunhofer do pó de alumínio nos equipamentos Laser B e C.

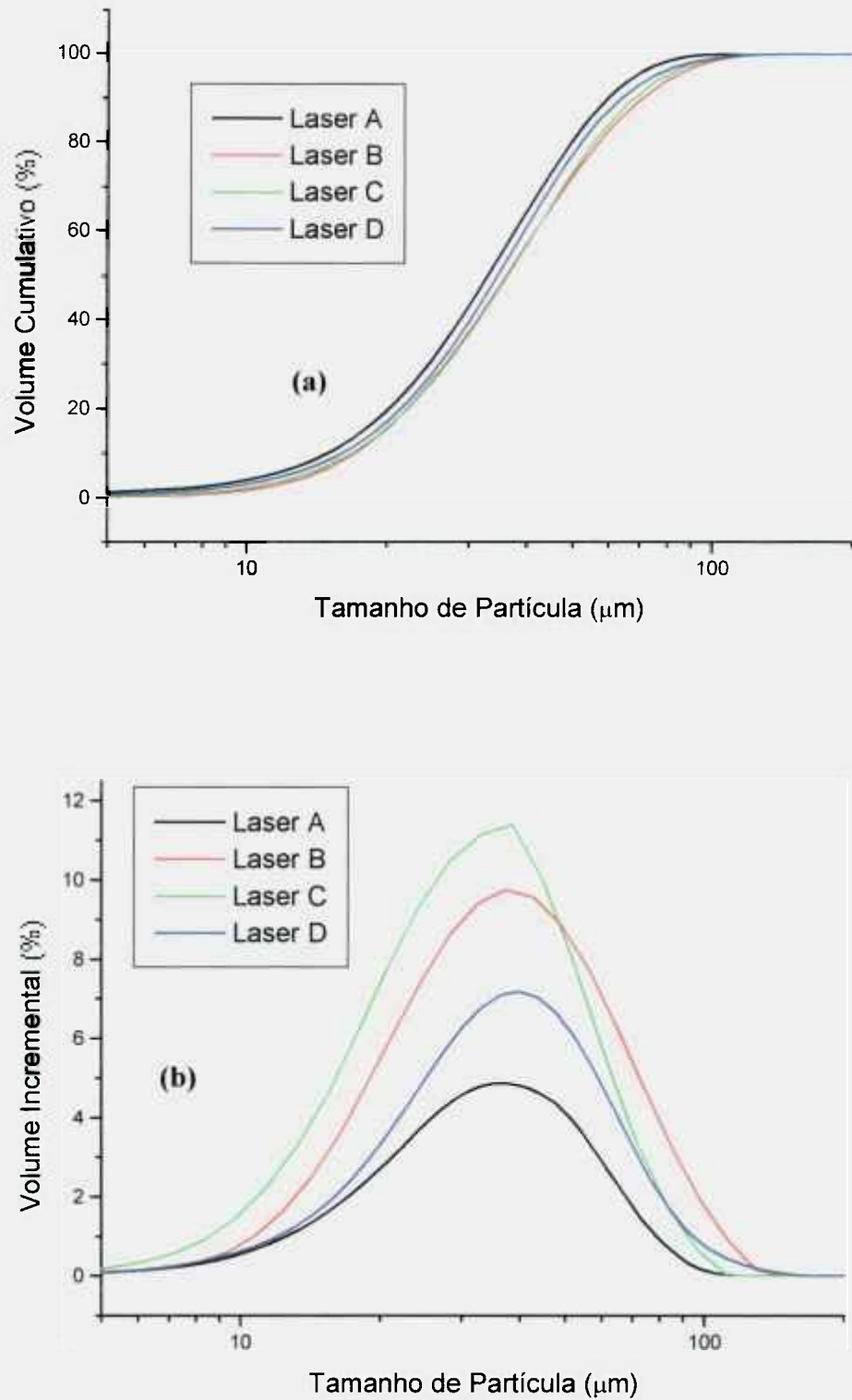


FIGURA 4.23 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula dos equipamentos de difração laser do pó de alumínio: (a) valores acumulados (b) valores incrementais.

4.2.4 – Comparação entre as técnicas

Comparando-se todas as técnicas e equipamentos de análise de tamanho de partícula utilizados (FIG. 4.24) nota-se claramente que há grandes diferenças entre os resultados. Os valores de análise de imagem são os maiores e a diferença desta análise para as demais é maior do que a apresentada para as esferas de vidro. Este fato confirma as considerações, já discutidas anteriormente, a respeito da influência da forma das partículas nos resultados de cada método de análise. Ou seja, quanto maior for a irregularidade das partículas do material particulado, maiores serão as diferenças entre as análises.

Outra observação importante diz respeito à análise por sedimentação. Esta técnica apresentou os menores valores de diâmetro, o que se explica pela presença de partículas com formas achatadas. Este tipo de partícula tende a sedimentar não em linha reta, mas sim descrevendo uma trajetória oscilante. Tal fenômeno faz com que a velocidade de sedimentação destas partículas seja menor do que a velocidade de esferas com o mesmo volume, sendo interpretado como partículas de menor diâmetro de esfera equivalente.

Os resultados das análises por difração de laser estão bem próximos e possuem valores intermediários entre a análise de imagem e a sedimentação.

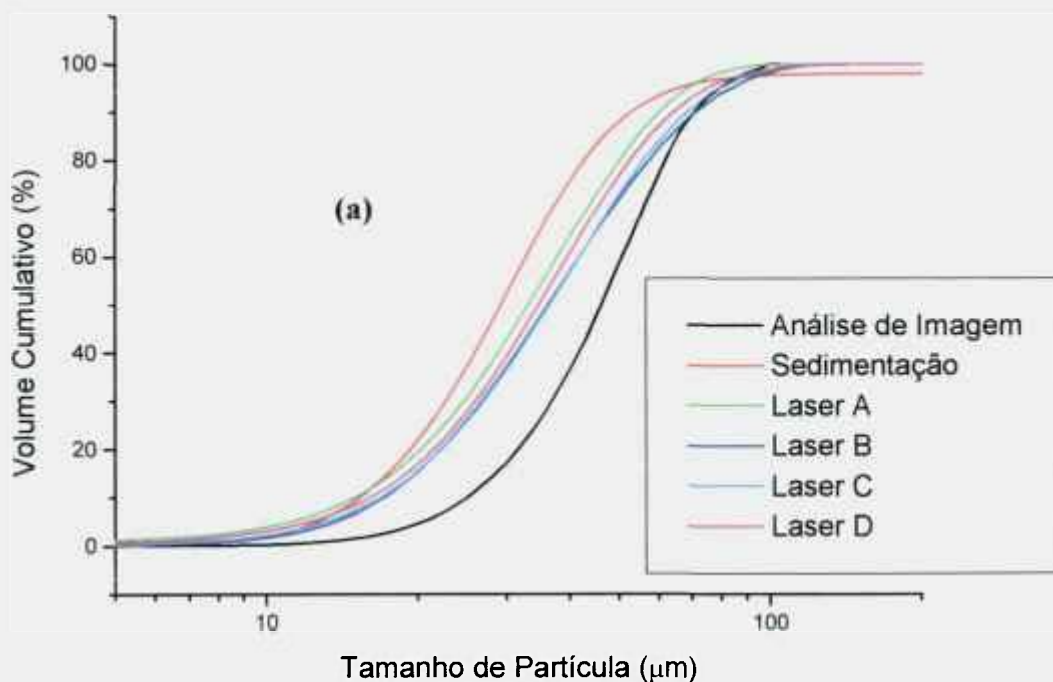


FIGURA 4.24 – Distribuição do tamanho de partícula do pó de alumínio em todos os equipamentos: (a) valores acumulados.

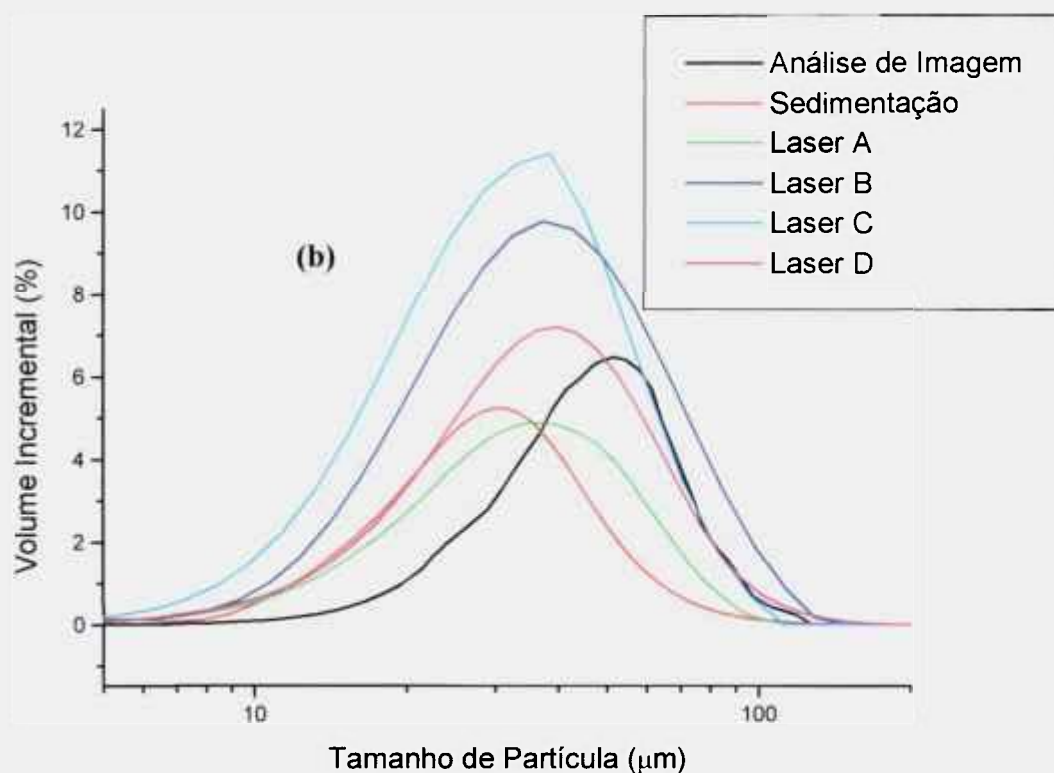


FIGURA 4.24 (Cont.) - (b) valores incrementais.

Para facilitar a comparação, os valores dos diâmetros médios de todas as técnicas e equipamentos estão apresentados na TAB. 4.11. Os dados corroboram as afirmações anteriores.

TABELA 4.11 – Resultados das análises do pó de alumínio nos diversos equipamentos.

Equipamento	D médio (μm)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
Análise de imagem	48,1	25,0	46,0	70,6
Sedimentação	32,0	15,2	29,2	52,0
Laser A	35,6	15,0	33,1	59,9
Laser B	40,7	17,1	36,3	70,9
Laser C	39,9	16,9	36,5	67,9
Laser D	38,0	15,9	34,7	64,3

4.3 - Alumina

4.3.1 - Dispersão

A FIG. 4.25 apresenta as curvas de potencial zeta em função do pH para a alumina pura e com as diferentes adições de dispersante.

O ponto isoelétrico (IEP) da alumina pura encontra-se aproximadamente no pH 8, estando de acordo com a literatura (Oliveira et al., 2000). Com as adições de ácido cítrico, ocorreu um deslocamento do pHIEP para 7.

O Duramax provocou um aumento significativo nas cargas negativas das partículas e o IEP foi fortemente deslocado para a região de pH ácido (pHIEP \cong 3).

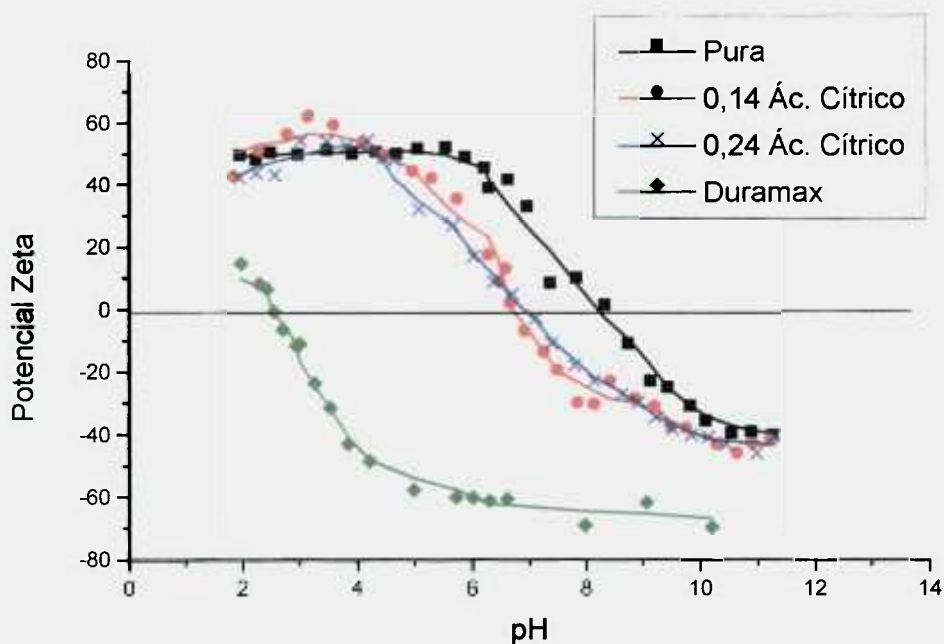


FIGURA 4.25 – Curvas de potencial zeta em função do pH da alumina pura e com as diferentes adições de dispersantes (meio de dispersão: água deionizada). As linhas servem apenas como referência visual.

A partir da identificação dos pontos isoelétricos, foram realizadas análises da distribuição granulométrica, para cada amostra, com o pH próximo a este ponto e ajustado para uma condição em que o potencial zeta possui um valor elevado (em módulo). As FIG. 4.26 a 4.29, apresentam estas distribuições.

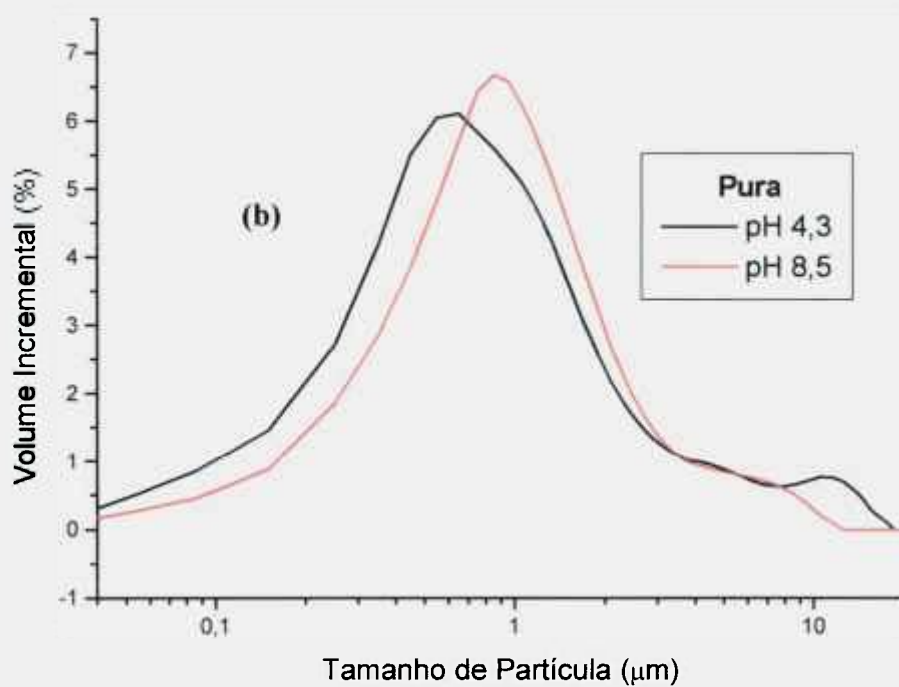
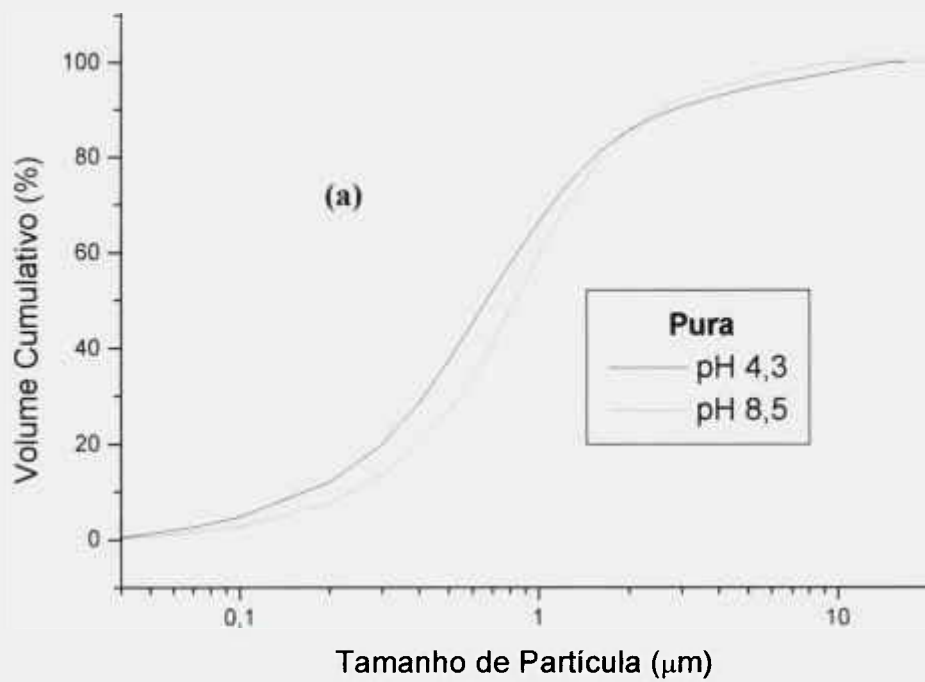


FIGURA 4.26 – Distribuições granulométricas da alumina pura com pH próximo ao IEP e com potencial zeta elevado: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

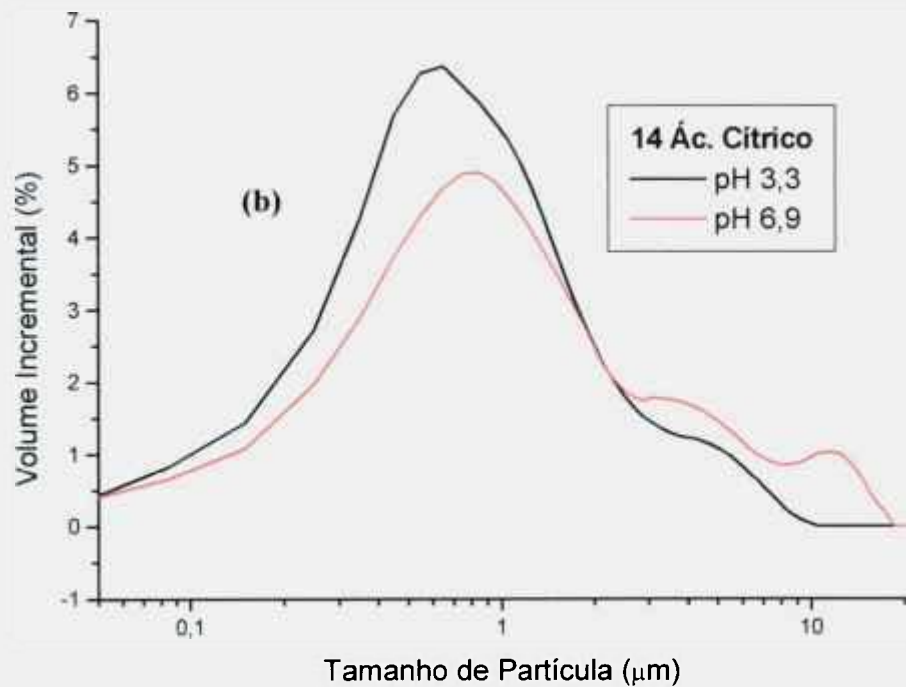
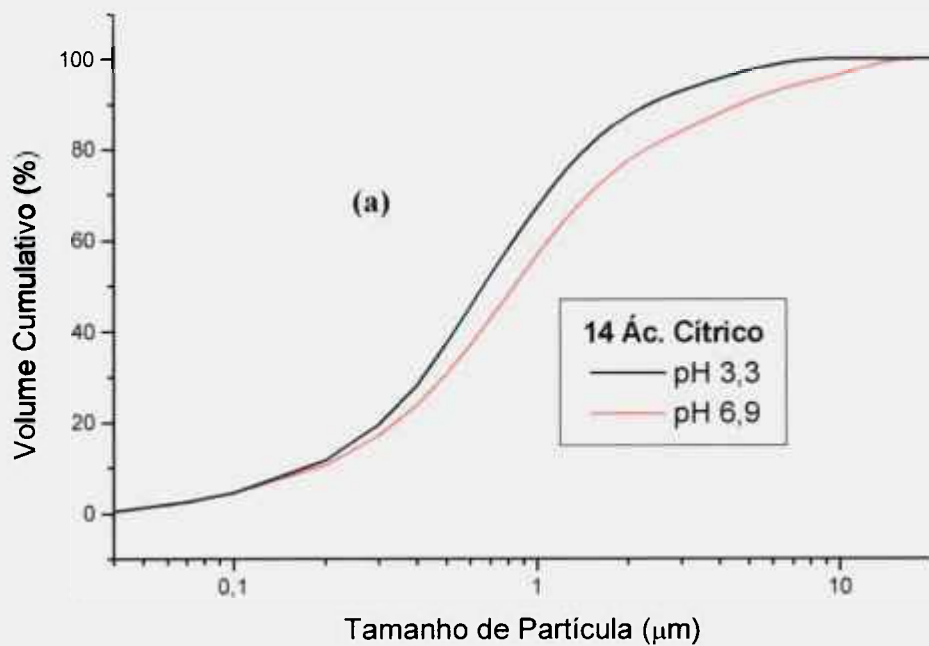


FIGURA 4.27 – Distribuições granulométricas com pH próximo ao IEP e com potencial zeta elevado da alumina dispersa com $0,14 \text{ mg/m}^2$ de ácido cítrico: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

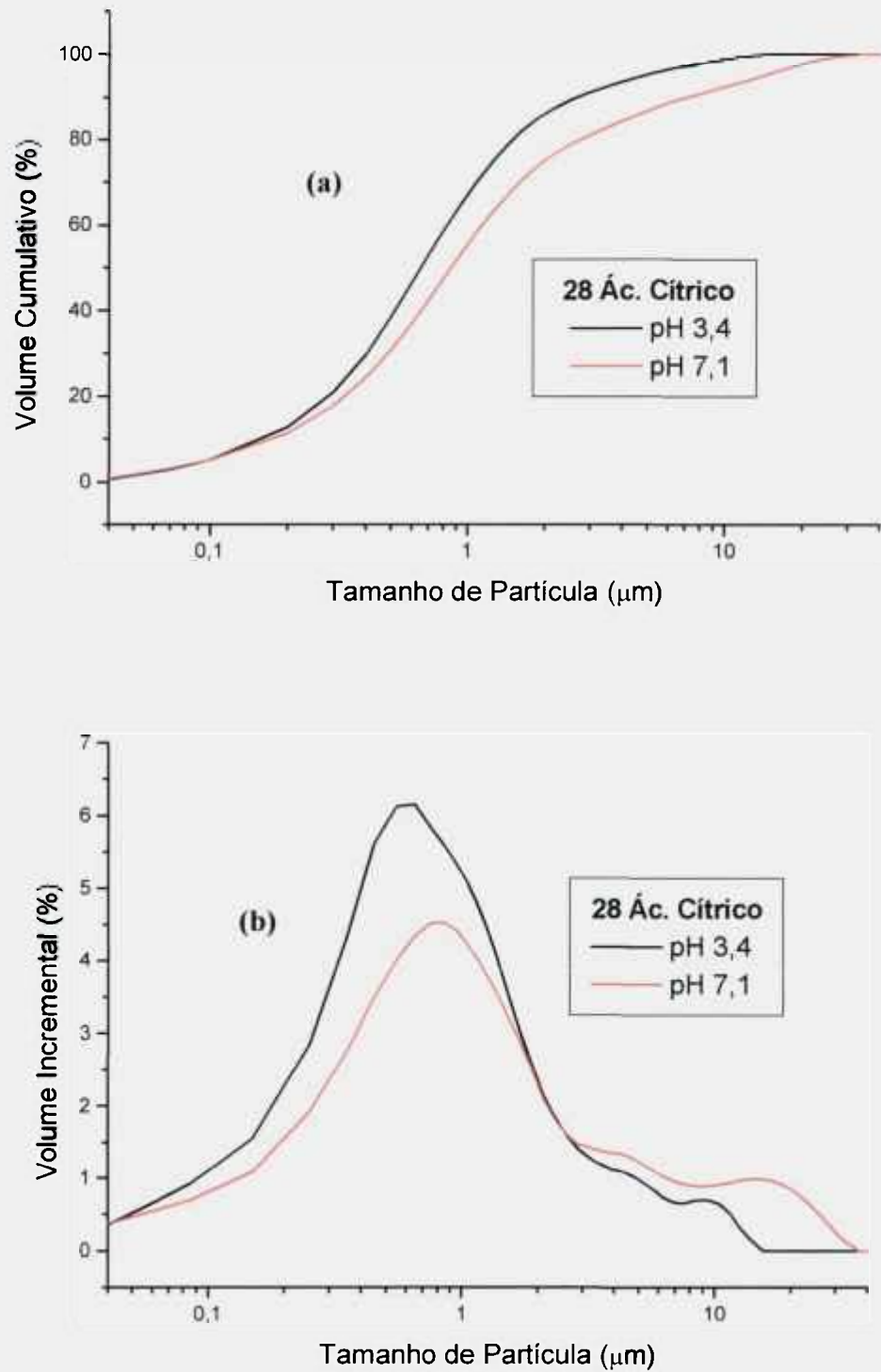


FIGURA 4.28 – Distribuições granulométricas com pH próximo ao IEP e com potencial zeta elevado da alumina dispersa com 0,28 mg/m² de ácido cítrico: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

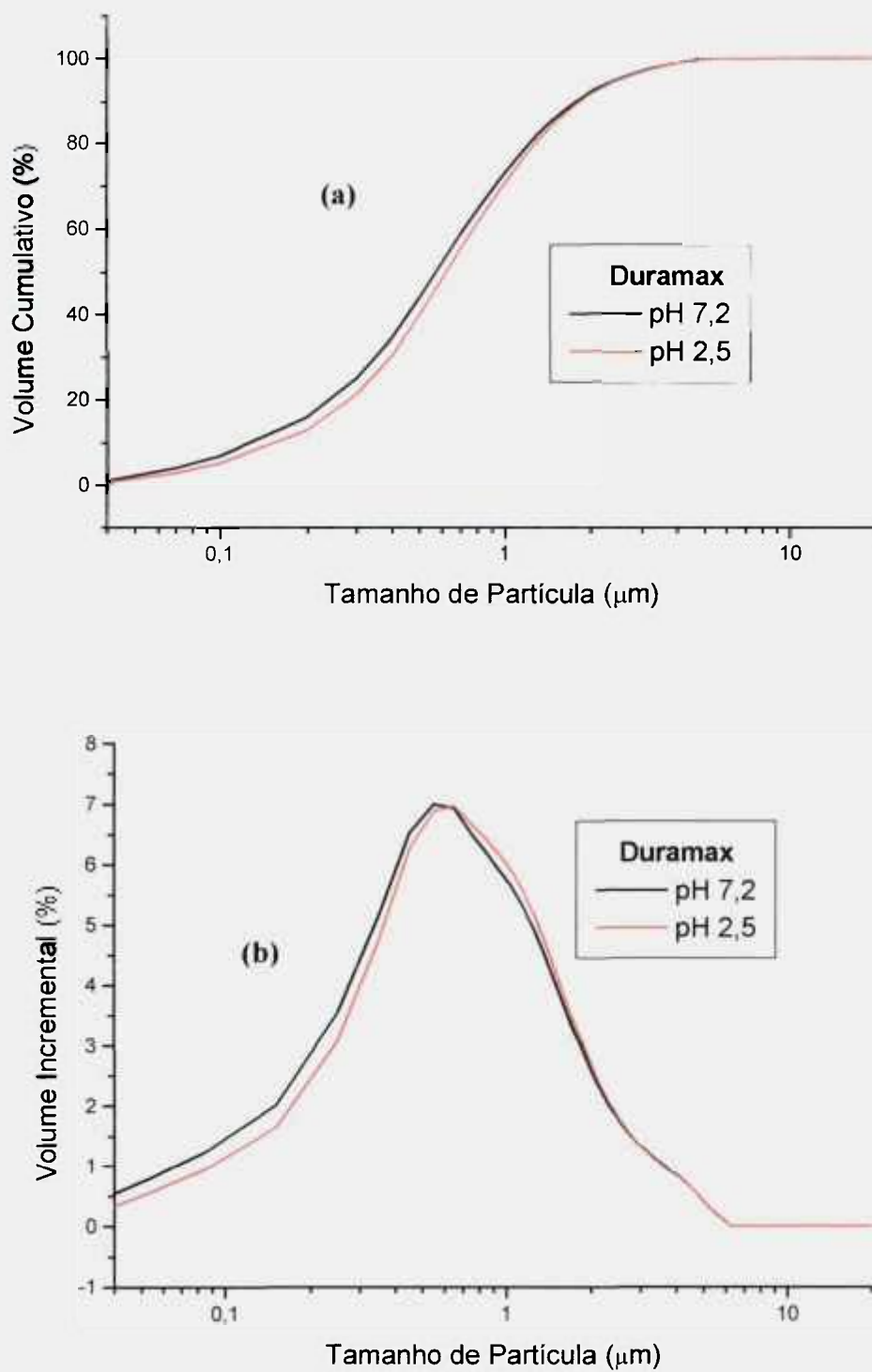


FIGURA 4.29 – Distribuições granulométricas com pH próximo ao IEP e com potencial zeta elevado da alumina dispersa com Duramax: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

Nas distribuições de tamanho de partícula (realizadas pela técnica Laser A) da alumina pura e com adições de ácido cítrico, é nítida a diferença entre as curvas obtidas com pH próximo ao IEP e com alto potencial zeta. Próximo ao IEP, as distribuições apresentam valores maiores, o que se deve à aglomeração das partículas ocasionada por baixas cargas elétricas superficiais. Com a adição de Duramax, a diferença não é tão acentuada, já que este dispersante acarreta o impedimento estérico, que dificulta a aproximação das partículas, mesmo com baixas cargas superficiais.

Nas FIG. 4.30 e 4.31 são apresentadas as curvas de análise granulométrica agrupadas em função do pH. A FIG. 4.30 apresenta os resultados obtidos em condições próximas ao ponto isoelétrico. Percebe-se que há divergências entre as curvas, referentes aos diferentes estados de aglomeração. Na FIG. 4.31 estão agrupados os resultados das análises realizadas com acerto de pH para condições de alto potencial zeta. É interessante notar a proximidade dos resultados entre as análises da amostra pura e com ácido cítrico, enquanto que a distribuição de tamanho para a amostra Duramax está levemente deslocada para a esquerda. Isto indica que, para este sistema, o impedimento eletroestérico do Duramax alcançou uma condição melhor de dispersão que a ação eletrostática do ácido cítrico, e que a adição deste último não é relevante para a análise de tamanho de partícula, se esta for efetuada em condições de alto potencial zeta ($> 20\text{mV}$ em módulo). Nas curvas incrementais notam-se classes de tamanho mais elevado (acima de $5\ \mu\text{m}$) para a alumina pura e com ácido cítrico, confirmando a aglomeração. Isto comprova a melhor eficiência do Duramax, uma vez que não é observada a ocorrência desta aglomeração nas curvas de distribuição obtidas com este dispersante, nem mesmo na condição onde o potencial zeta é baixo (pH 2,5).

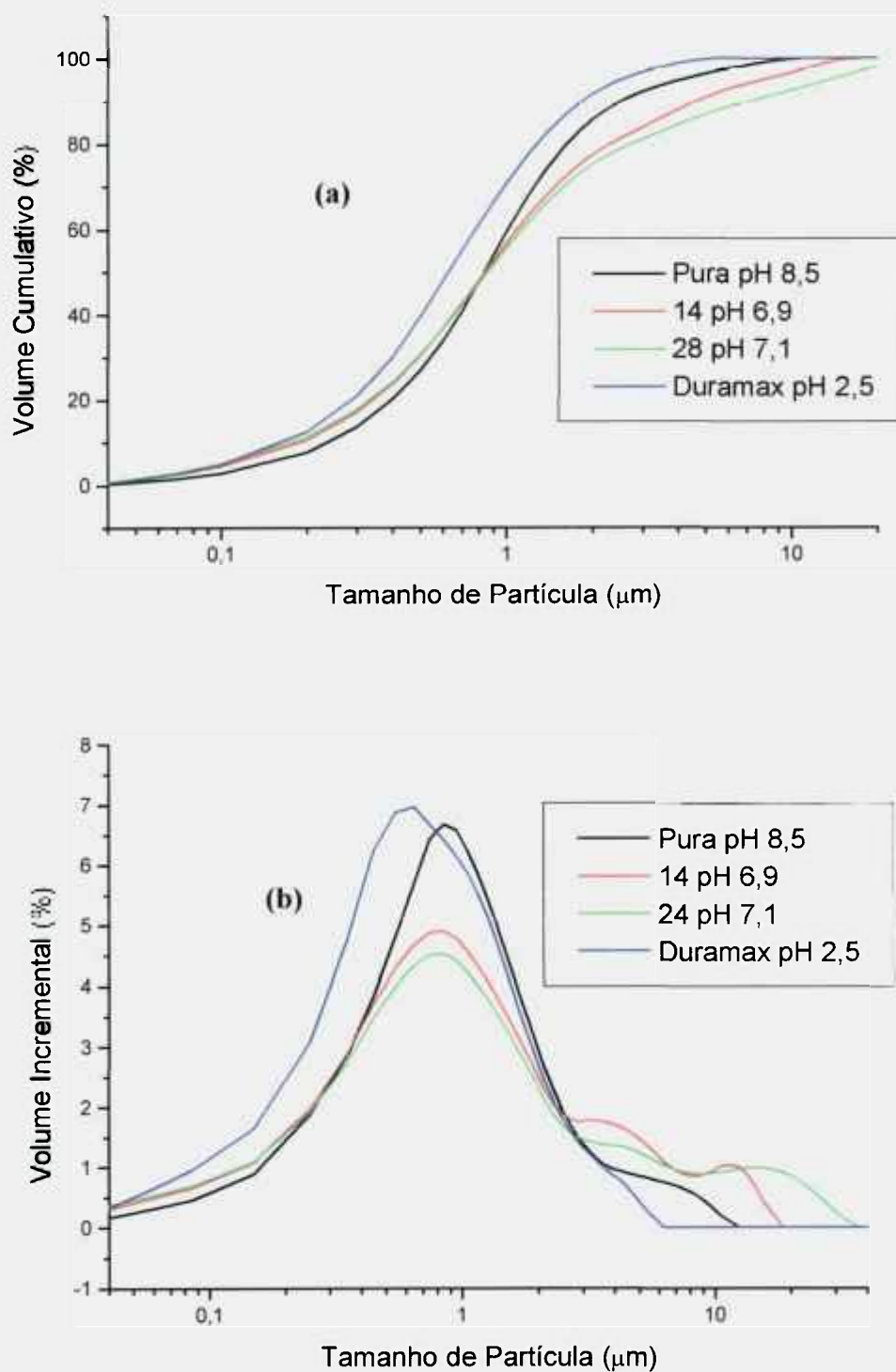


FIGURA 4.30 – Distribuições granulométricas com pH próximo ao IEP: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

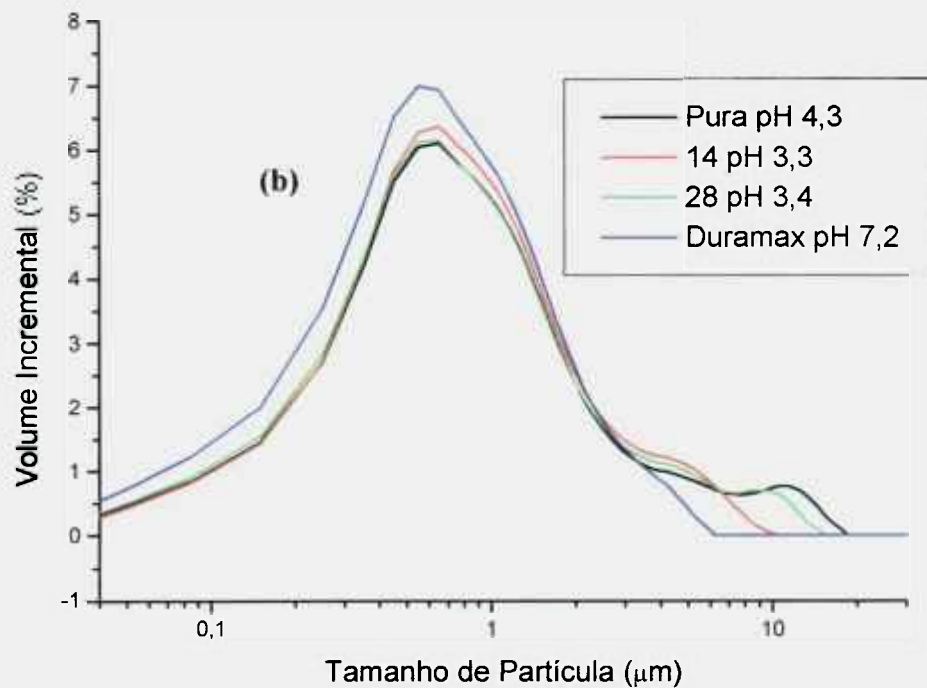
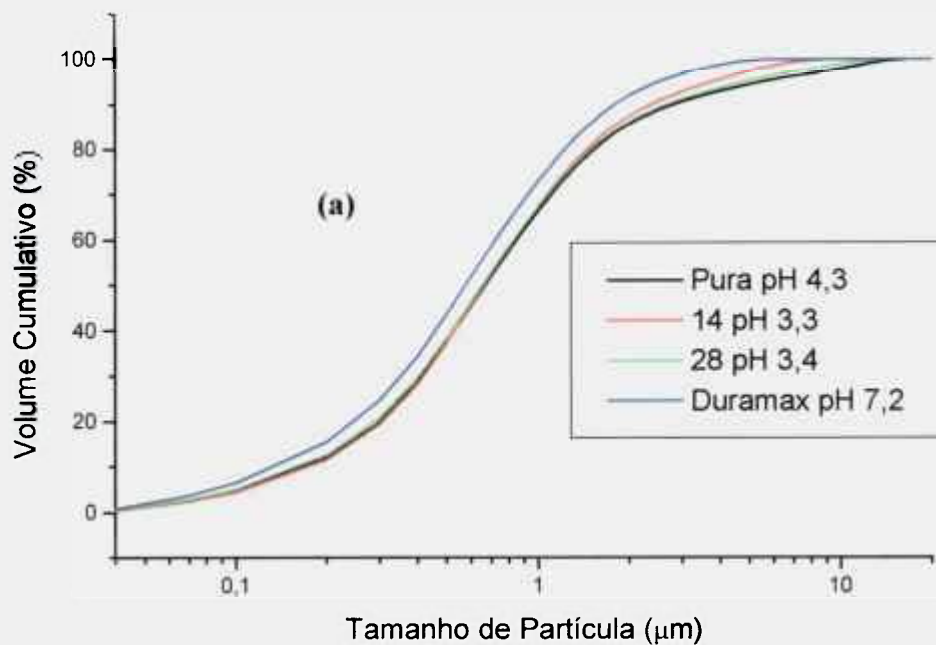


FIGURA 4.31 – Distribuições granulométricas com potencial zeta elevado : (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

Nas TABS. 4.12 e 4.13 são apresentados os diâmetros médios e os decis agrupados segundo as análises realizadas em condições próximas do ponto isoelétrico (TAB. 4.12) e com potencial zeta alto (TAB. 4.13). Os resultados complementam e corroboram as observações gráficas anteriores.

TABELA 4.12 – Diâmetros médios ($D_{\text{médio}}$) e decis (D_{10} , D_{50} e D_{90}) determinados pelas análises nas condições próximas ao ponto isoelétrico.

Condição	D médio (μm)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
Pura pH 8,5	1,26	0,23	0,84	2,55
14 pH 6,9	1,83	0,19	0,84	4,71
28 pH 7,1	2,61	0,17	0,86	7,20
Duramax pH 2,5	0,88	0,16	0,63	1,85

TABELA 4.13 – Diâmetros médios ($D_{\text{médio}}$) e decis (D_{10} , D_{50} e D_{90}) determinados pelas análises sob potencial zeta elevado.

Condição	D médio (μm)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
Pura pH 4,3	1,37	0,17	0,67	2,85
14 pH 3,3	1,07	0,17	0,66	2,37
28 pH 3,4	1,24	0,16	0,65	2,69
Duramax pH 7,2	0,83	0,13	0,58	1,80

Os testes com ultra-som (FIG. 4.32 a 4.34) mostram que a ação desta energia é bastante eficiente e que a sua utilização é fundamental para as análises de tamanho de partícula da alumina. Nota-se que o uso de ultra-som na alumina pura não foi capaz de atingir um estado de dispersão tão eficiente quanto o Duramax (conforme se observa na FIG. 4.34, onde os resultados foram comparados) pois as curvas com Duramax apresentam valores ligeiramente menores. Estas observações levam à conclusão de que o uso de ultra-som, embora importante, não é suficiente para garantir uma completa dispersão. Além disso, a alteração dos resultados obtidos com a variação de seu tempo de aplicação pode ser uma indicação de que a condição de dispersão da amostra não é a ideal. A alumina com Duramax também apresenta uma melhor estabilização nas suas curvas de distribuição.

Uma explicação para o fato da não dispersão do material com o uso de Duramax sem ultra-som, está na necessidade do uso desta energia para a primeira quebra dos aglomerados, possibilitando a adesão do dispersante na superfície das partículas. Após a aderência, o dispersante dificulta a reaproximação das partículas, provocando uma maior estabilidade da dispersão.

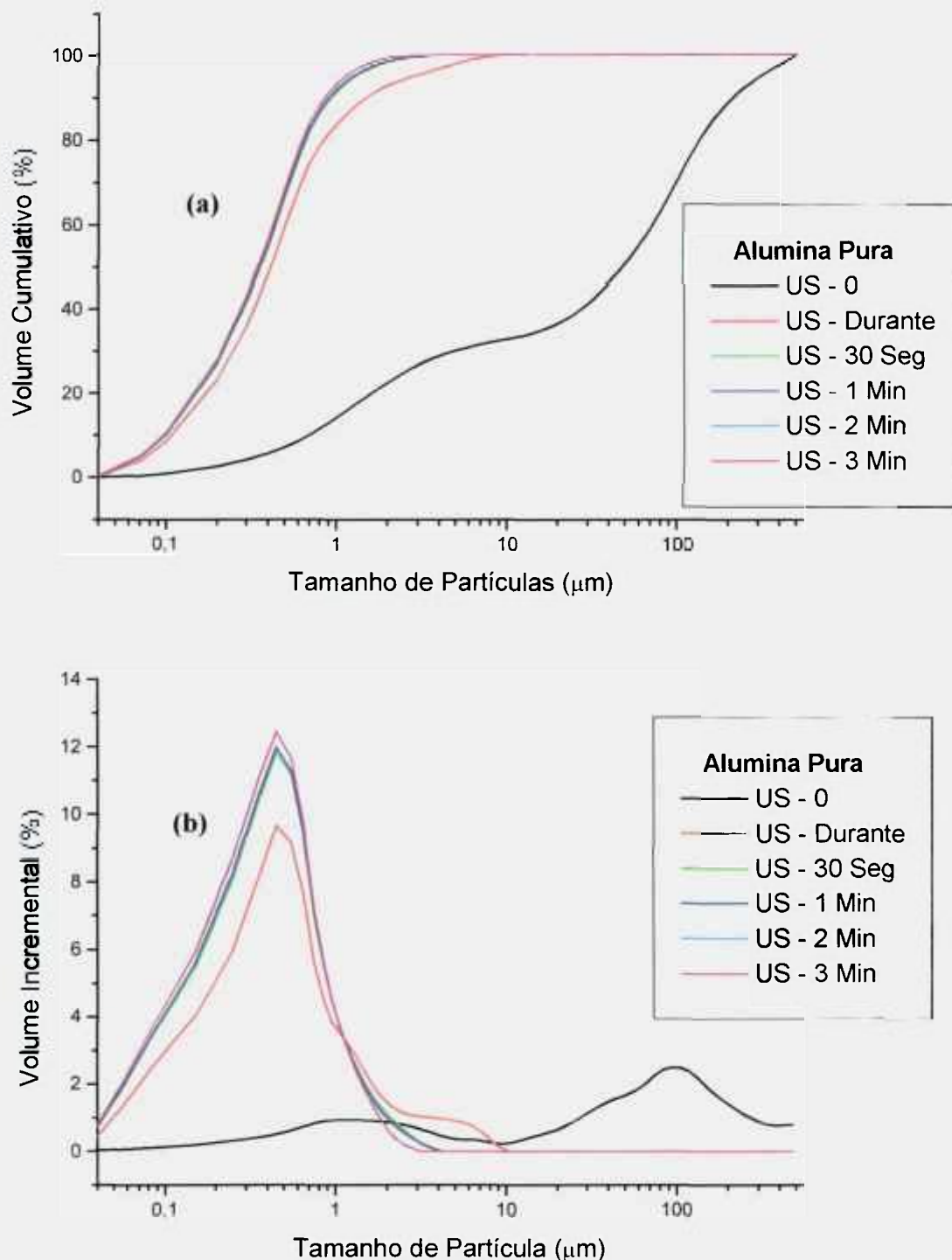


FIGURA 4.32 – Distribuições granulométricas da alumina pura, variando-se o tempo de ultra-som : (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

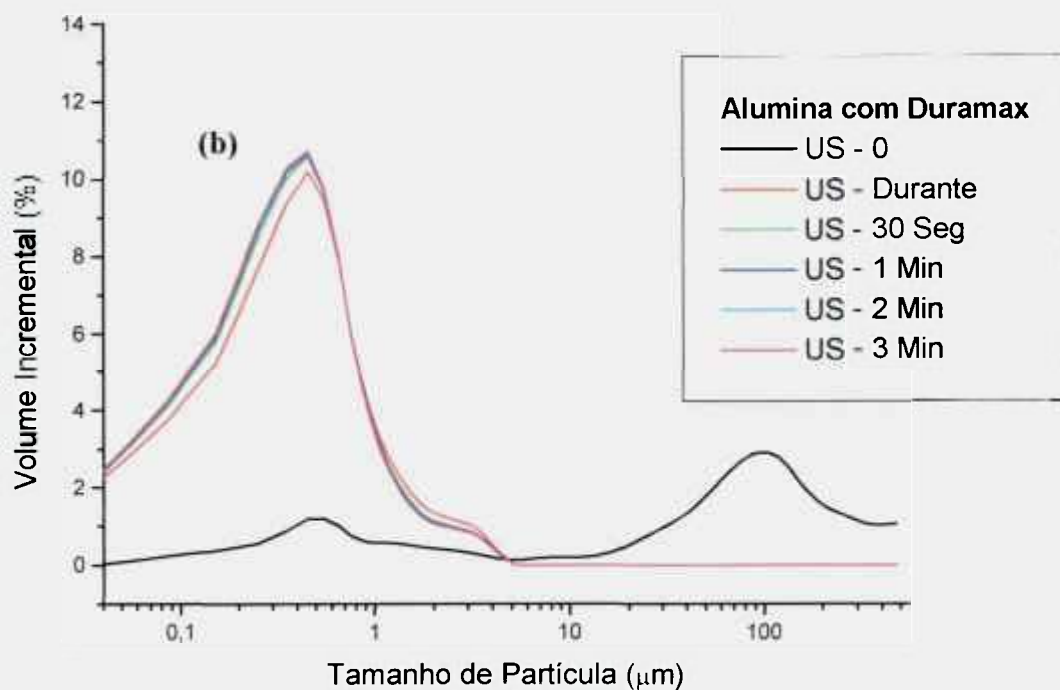
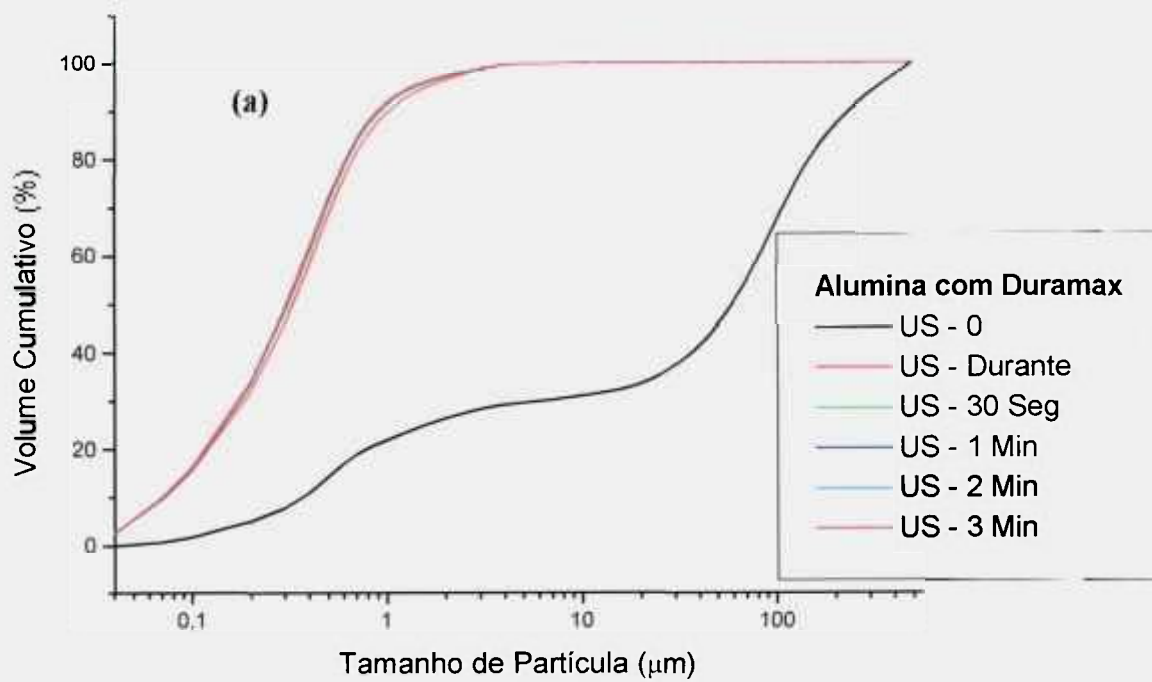


FIGURA 4.33 – Distribuições granulométricas da alumina com Duramax, variando-se o tempo de ultra-som : (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

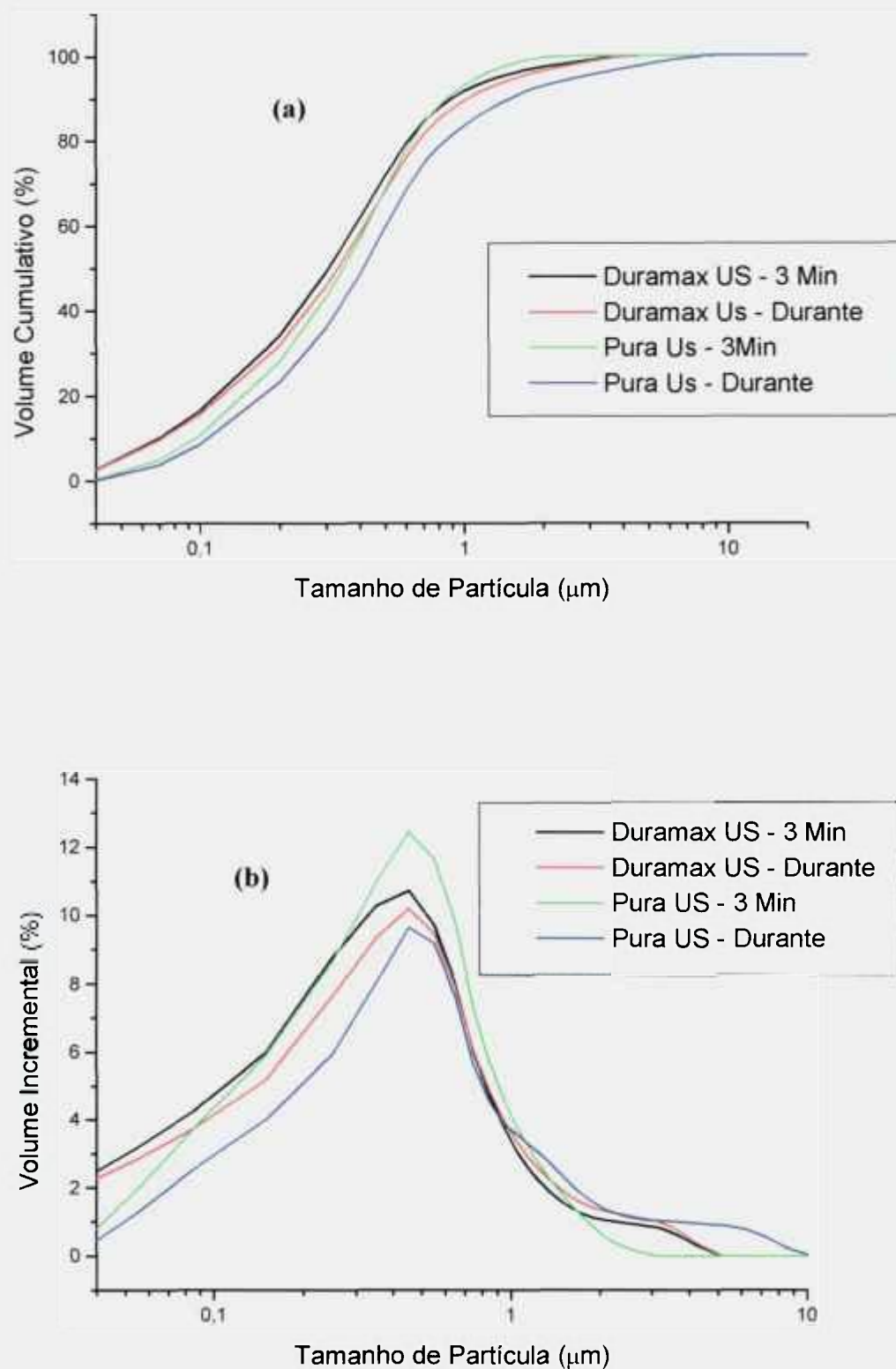


FIGURA 4.34 – Distribuições granulométricas da alumina pura e com Duramax, com tempos de ultra-som de 3 minutos e apenas durante as leituras da análise: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

Nas TAB. 4.14 e 4.15 estão reunidos os resultados dos diâmetros médios obtidos com os testes de ultra-som da alumina pura e da alumina com o dispersante Duramax, respectivamente. Os valores estão muito próximos (com exceção dos valores de US-0). Pode-se perceber, no entanto, que o Duramax atingiu menores valores para D_{10} e D_{50} , enquanto que os dados de D_{90} (após 30 segundos) estão mais próximos, indicando que a aglomeração ainda existente na amostra pura é mais atuante nas menores partículas.

TABELA 4.14 – Resultados dos testes de ultra-som da alumina pura.

Condição	D médio (μm)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
US - 0	81,65	0,69	48,09	215,55
US - Durante	0,73	0,11	1,41	1,49
US – 30 seg	0,47	0,10	0,36	0,94
US – 1 Min	0,46	0,10	0,36	0,91
US – 2 Min	0,43	0,10	0,35	0,86
US – 3 Min	0,43	0,10	0,35	0,86

TABELA 4.15 – Resultados dos testes de ultra-som da alumina com o dispersante Duramax.

Condição	D médio (μm)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
US - 0	90,67	0,37	60,00	241,17
US - Durante	0,50	0,07	0,33	1,03
US – 30 seg	0,46	0,07	0,31	0,93
US – 1 Min	0,46	0,07	0,31	0,91
US – 2 Min	0,45	0,07	0,31	0,90
US – 3 Min	0,45	0,07	0,31	0,89

4.3.2 – Tamanho de partícula

Na FIG. 4.35a e b estão as micrografias eletrônicas de varredura do pó de alumina. Nota-se que as partículas são muito pequenas, o que provoca uma aglomeração, dificultando a visualização mais perfeitas das partículas individualmente. Por isso foi realizada também uma análise em microscópio eletrônico de transmissão (JEM 200 C – Jeol Ltda), mas mesmo nestas micrografias (FIG. 4.35c) a visualização não é a ideal pois há uma sobreposição de partículas. Pode-se perceber, no entanto, que o pó apresenta partículas levemente arredondadas e com formas achatadas.

4.3.2.1 – Análise de imagem

Como o pó de alumina possui partículas muito pequenas, foi necessário o uso de microscopia eletrônica de varredura para a geração das imagens a serem analisadas, conforme já foi mencionado no item 3.3.1. Tal procedimento dificultou em muito a realização das análises, provocando uma menor quantidade de partículas medidas (2789 partículas) e, conseqüentemente, uma pior amostragem do pó. Os resultados dos diâmetros médios e dos fatores de forma são apresentados na TAB. 4.16.

Na FIG. 4.36 estão os gráficos referentes a estas análises, onde a pequena amostragem é constatada na irregularidade das curvas incrementais e nas oscilações no final das curvas acumuladas. A irregularidade na forma das partículas também é confirmada pela diferenças nas curvas, sendo os menores valores encontrados no diâmetro da área projetada e os maiores no diâmetro do perímetro.

Para melhorar o aspecto e a visualização das curvas e facilitar a comparação, foi adotado um procedimento de alisamento (nas curvas incrementais) idêntico ao utilizado para o pó de alumínio (médias móveis – 5 pontos). As curvas assim obtidas estão na FIG. 4.37.

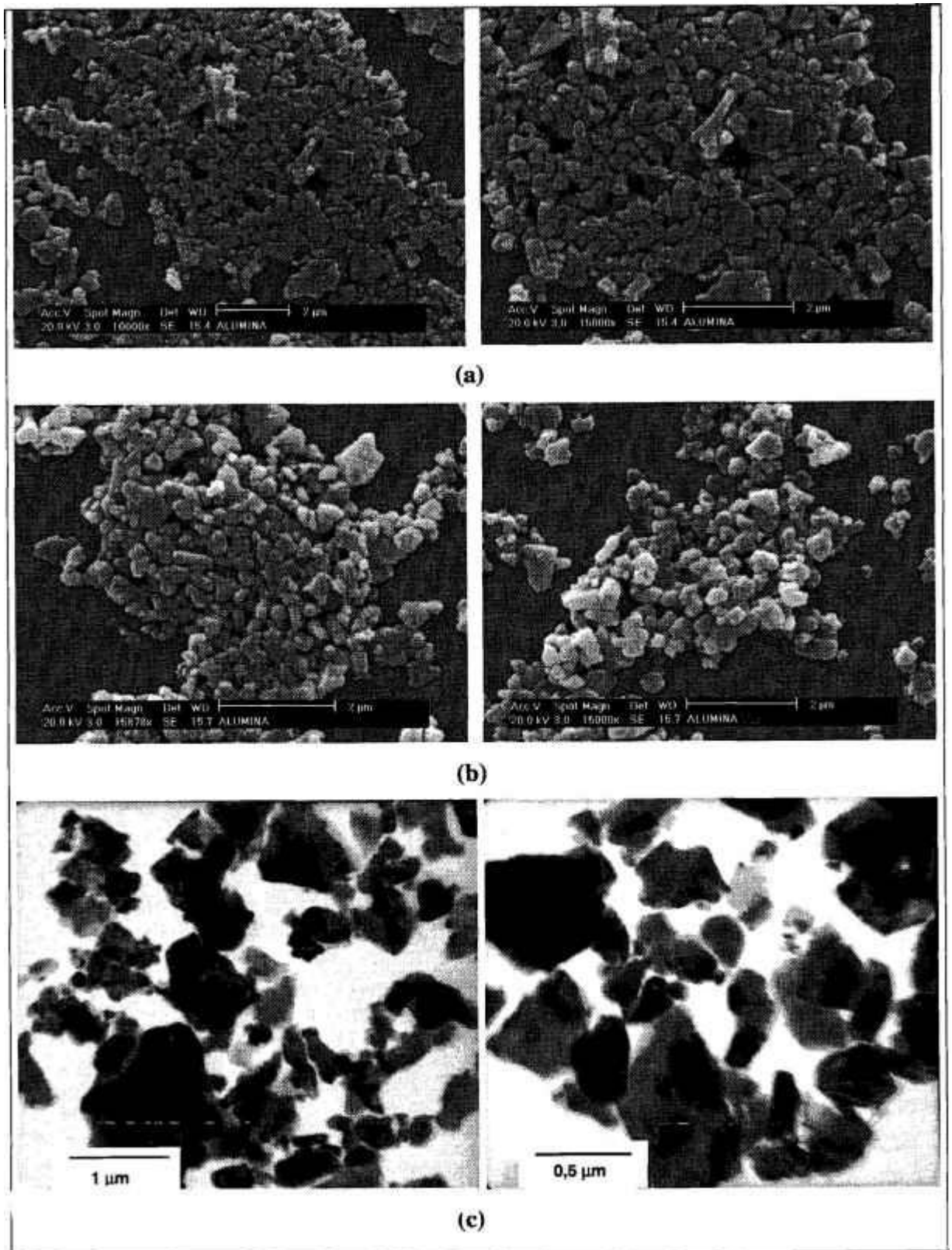


FIGURA 4.35 – Micrografias eletrônicas do pó de alumina: (a) e (b) microscópio eletrônico de varredura; (c) microscópio eletrônico de transmissão.

TABELA 4.16 – Resultados das análises de imagem do pó de alumina.

	Média	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
Razão de Aspecto	1,49 ± 0,29	--x--	--x--	--x--
Circularidade	0,66 ± 0,11	--x--	--x--	--x--
Diâmetro da área projetada (µm)	0,70 ± 0,17	0,30	0,53	0,96
Diâmetro de Feret médio (µm)	0,81 ± 0,29	0,34	0,62	1,11
Diâmetro do perímetro (µm)	1,03 ± 0,23	0,40	0,77	1,50

É claro que com a menor amostragem a precisão da análise é menor. A faixa de tamanho medida também é bem estreita, fazendo com que o número de classes de tamanho seja também pequeno (foram adotadas as mesmas classes usadas para as esferas de vidro e alumínio – classes adotadas pelo equipamento Laser A) ocasionando uma maior alteração no alisamento. Deve-se lembrar também que, devido à aglomeração das partículas, houve um pré-processamento nas análises (item 3.3.1) que também pode ter afetado a exatidão da análise.

Todas estas constatações não invalidam as análises. Deve-se, no entanto, levá-las em consideração, principalmente nas comparações entre as técnicas que serão feitas mais a seguir. No caso dos outros materiais comparados (esferas de vidro e alumínio), a análise de imagem foi uma referência, e as diferenças entre as outras técnicas foram relacionadas com o desvio de esfericidade dos pós. No caso da alumina, a adoção da análise de imagem como referência é temerosa, servindo apenas como mais um parâmetro de comparação.

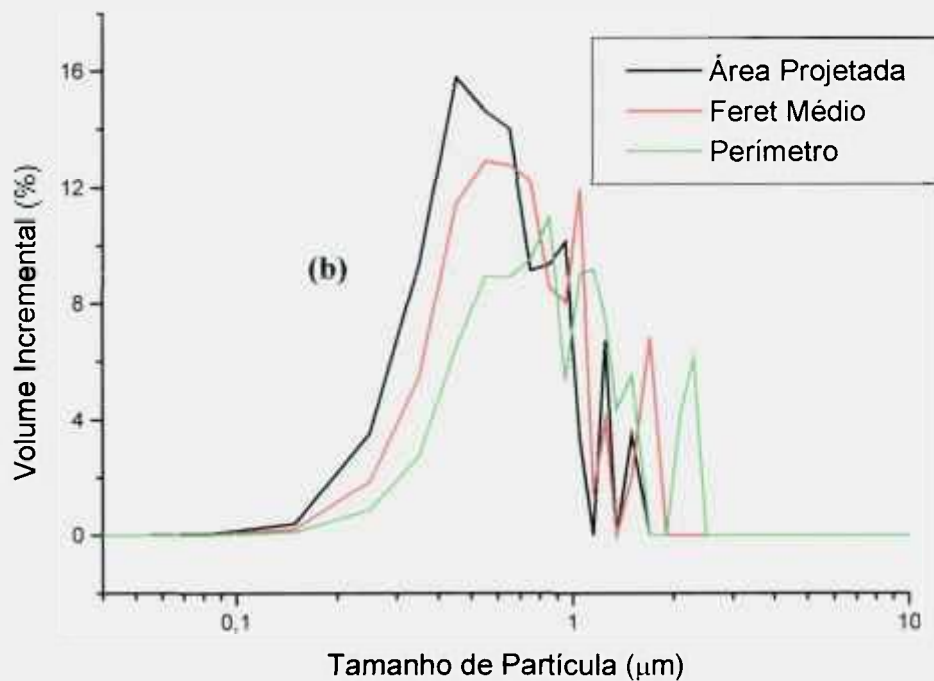
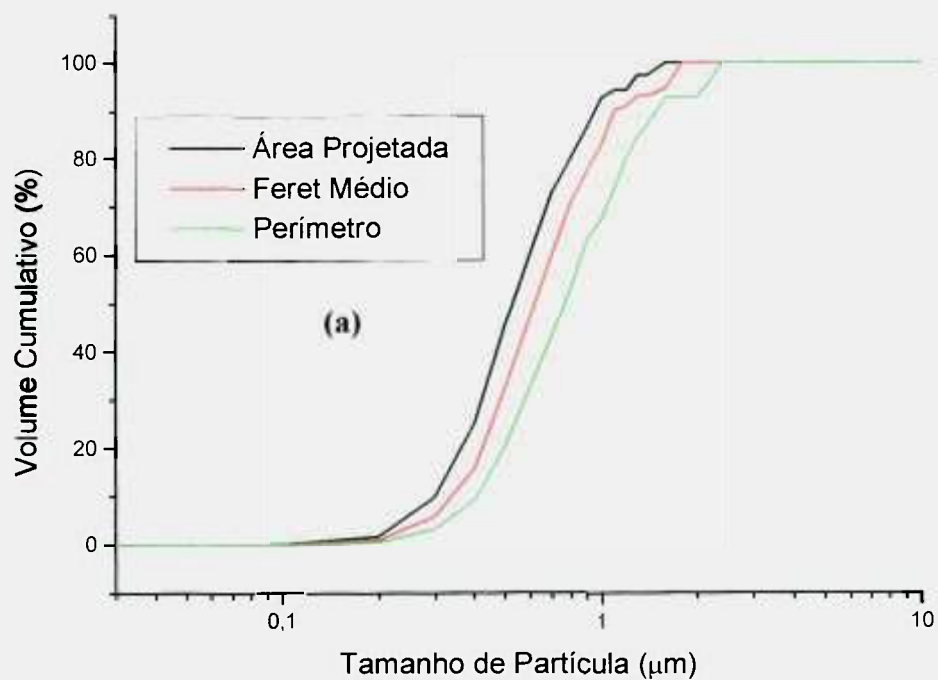


FIGURA 4.36 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula dos diâmetros da área projetada, de Feret médio e do perímetro para o pó de alumina: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

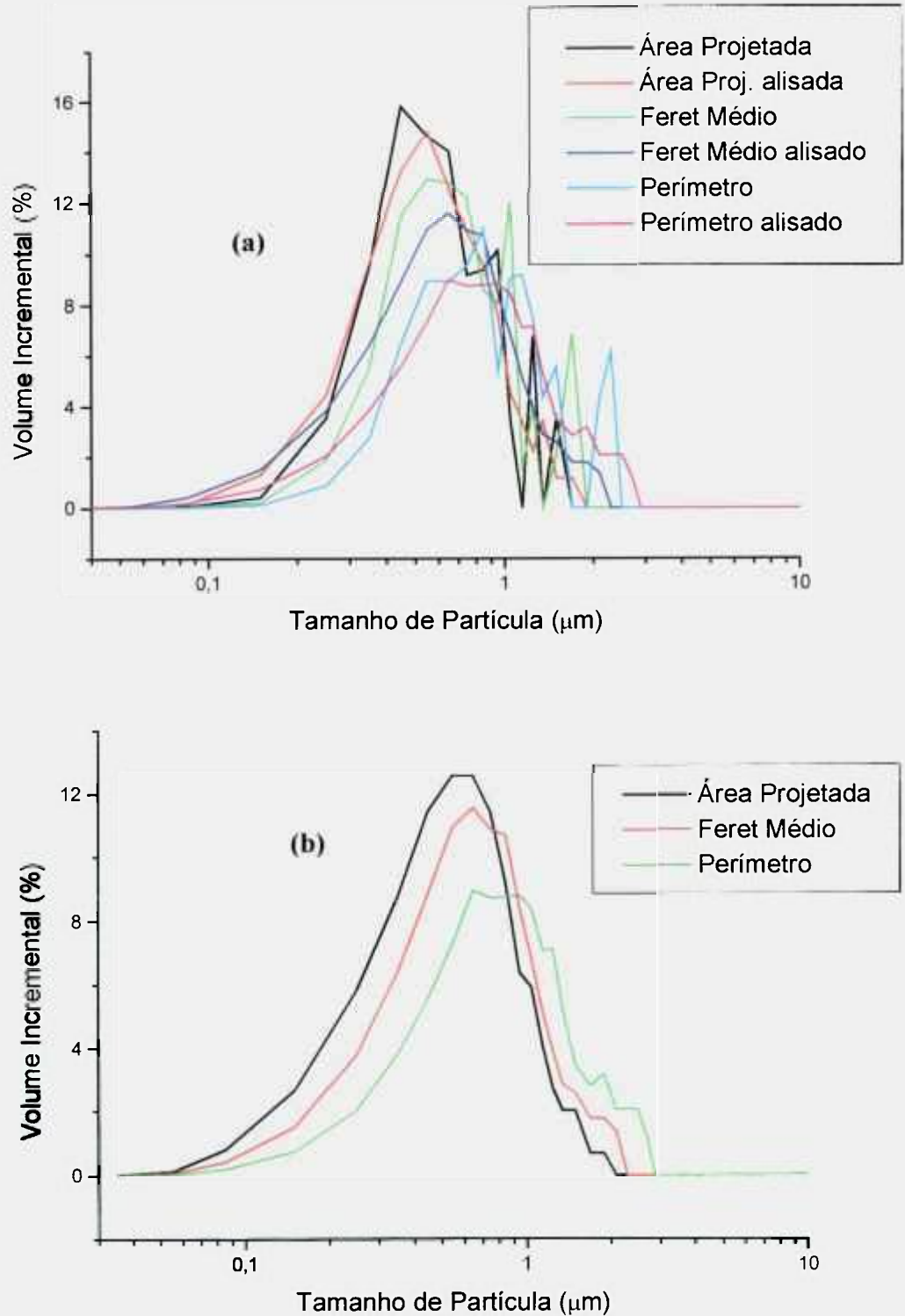


FIGURA 4.37 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula dos diâmetros da área projetada, de Feret médio e do perímetro para o pó de alumina: (a) valores normais e alisados; (b) valores alisados.

4.3.2.2 – Sedimentação

Na TAB 4.17 e na FIG. 4.38 estão os resultados obtidos com o pó de alumina pela técnica de sedimentação. Nota-se que, devido ao limite inferior leitura do equipamento ($0,1 \mu\text{m}$), os valores dos gráficos de distribuição granulométrica acumulada e incremental não partem de zero. Este fato, além de impossibilitar a aquisição do valor para o D_{10} pois não foi atingido o valor de 10%, indica que, mesmo sendo fora da capacidade de leitura do equipamento, existe uma pequena fração de partículas com tamanho menor que $0,1 \mu\text{m}$.

TABELA 4.17 – Resultados da análise por sedimentação do pó de alumina.

Nº de Reynolds	D médio (μm)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
0,003	0,58	-- x --	0,39	1,31

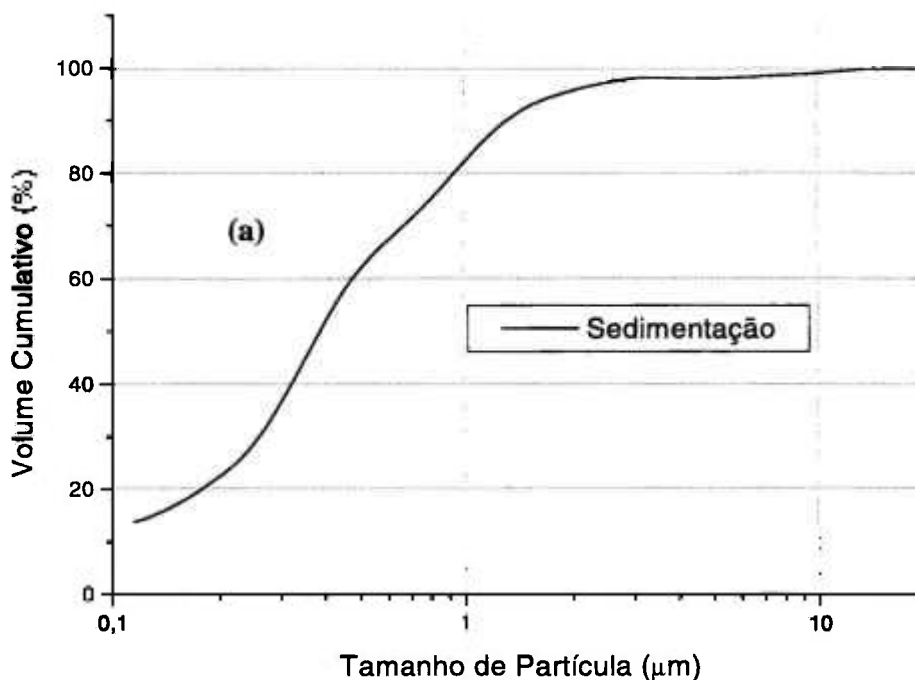


FIGURA 4.38 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula pela técnica de sedimentação do pó de alumina: (a) valores acumulados.

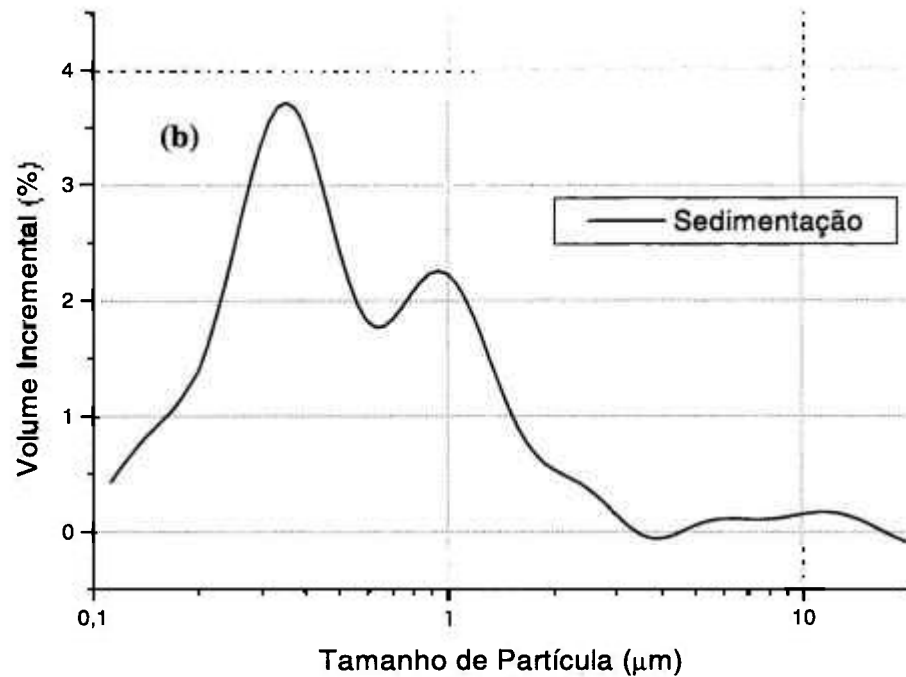


FIGURA 4.38 (Cont.) – (b) valores incrementais.

4.3.2.3 – Laser

Nas FIGS 4.39 e 4.41 estão as curvas referentes aos modelos Mie e Fraunhofer comparados nos equipamentos Lasers A, B e C. Como este pó é muito fino, ocorreram diferenças nestes resultados. As curvas de modelo Mie apresentam distribuições mais finas. Isto se deve ao fato de estar ocorrendo refração de luz nas partículas, gerando ângulos menores que são interpretados, pelo modelo Fraunhofer, como partículas de maior dimensão.

Nas curvas incrementais também é possível notar que nos Lasers A e C o modelo Mie apenas deslocou a curva para a esquerda, sem grandes alterações no perfil de distribuição. Já no equipamento B houve uma mudança significativa no perfil das curvas. No modelo de Fraunhofer a curva é monomodal, enquanto que no modelo Mie há um perfil de distribuição bimodal. No Laser D apenas foram realizadas análises no modelo Mie.

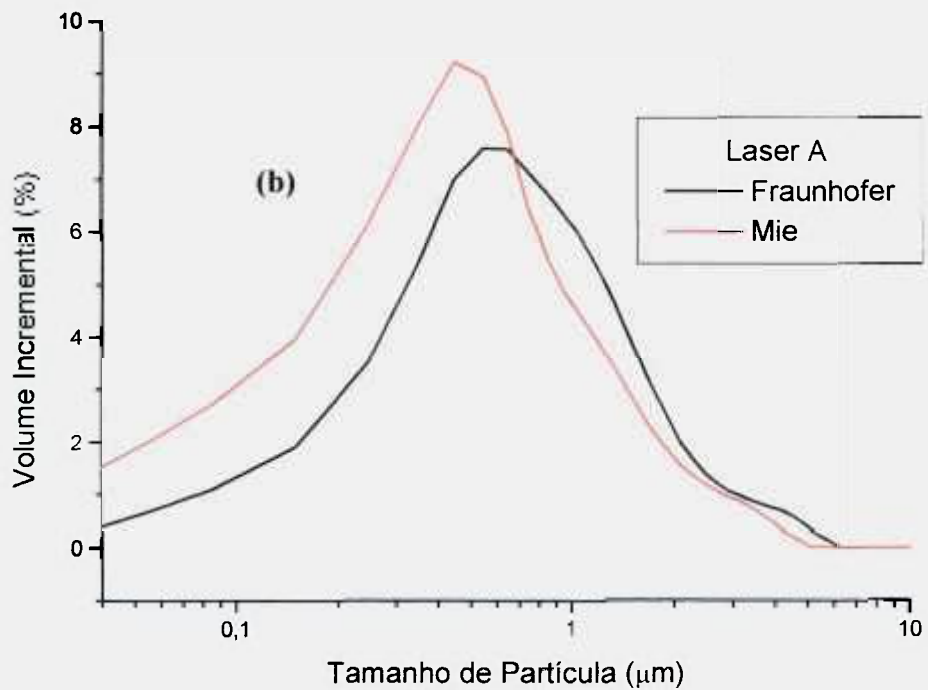
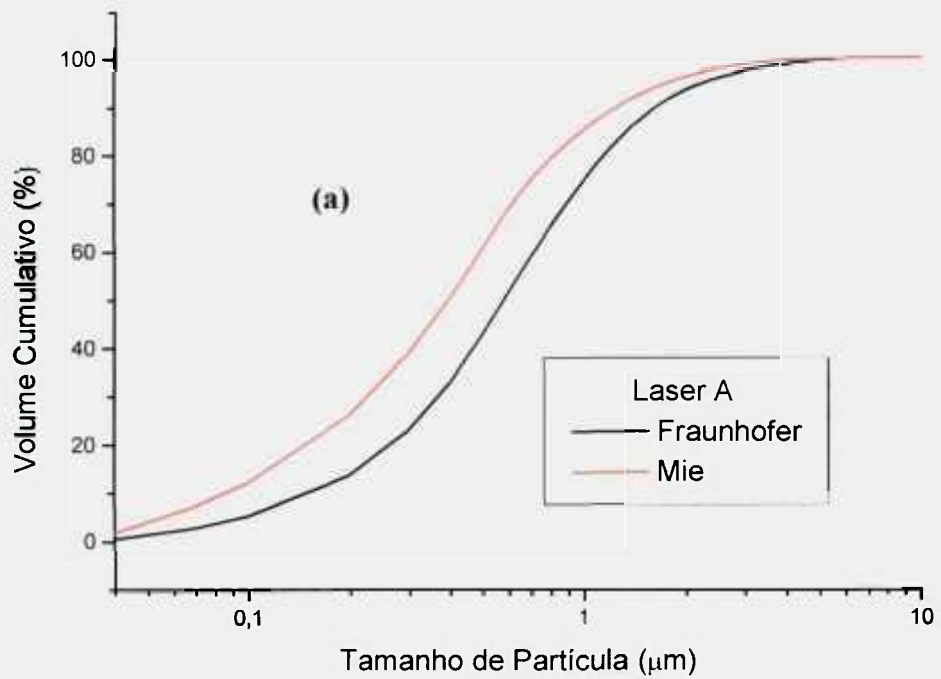


FIGURA 4.39 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula do pó de alumina no equipamento Laser A nos modelos de Fraunhofer e Mie: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

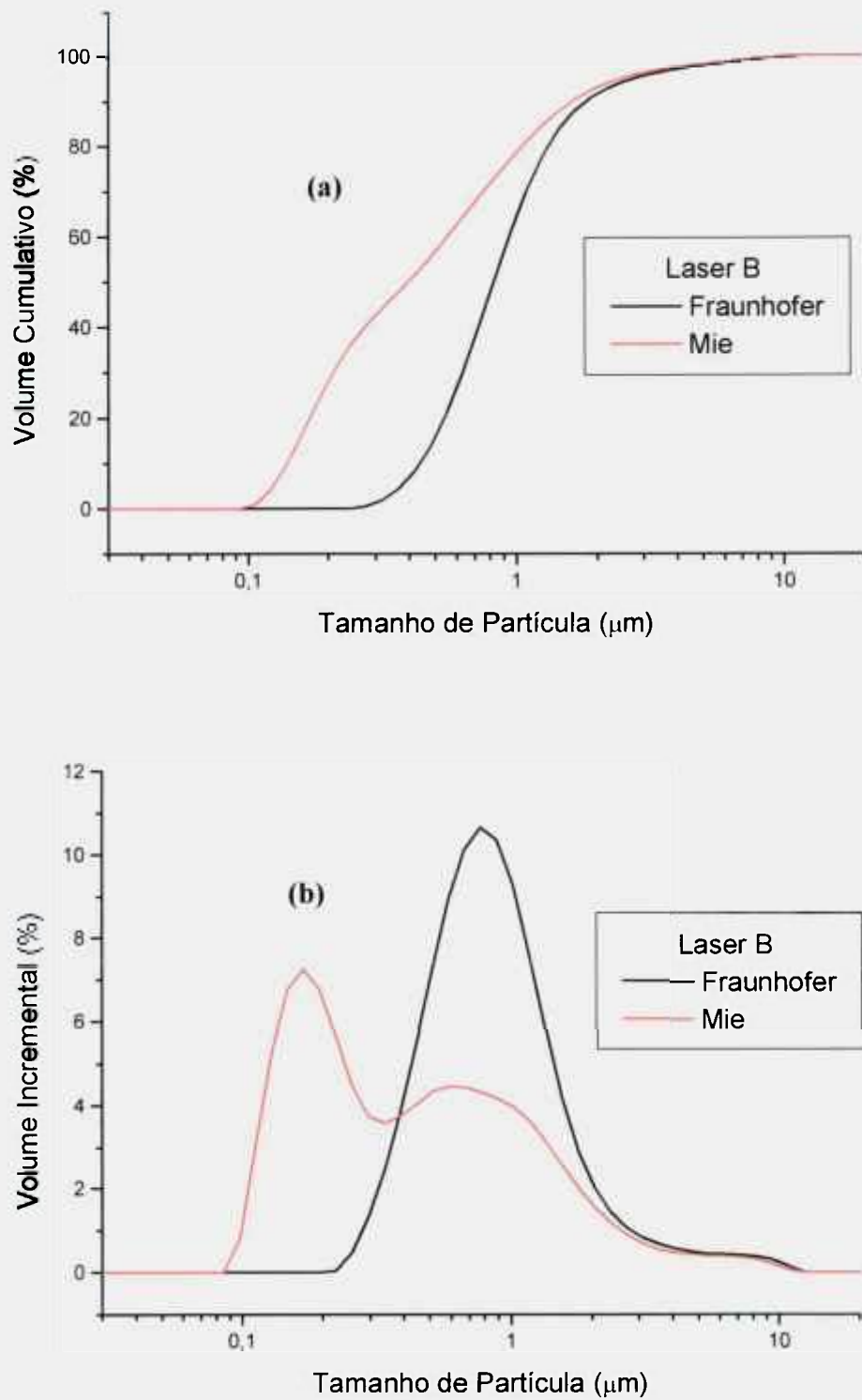


FIGURA 4.40 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula do pó de alumina no equipamento Laser B nos modelos de Fraunhofer e Mie: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

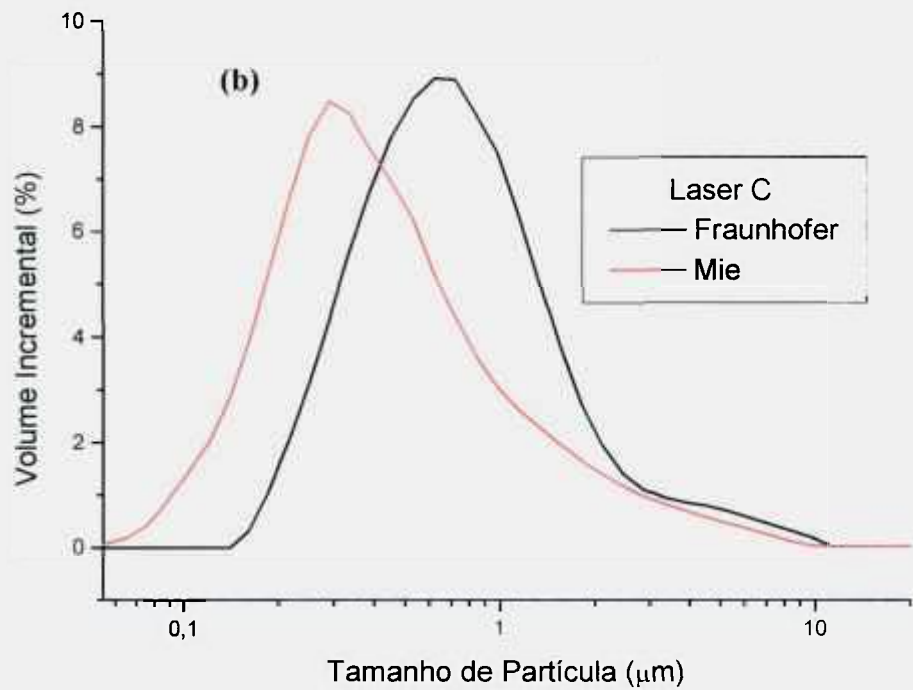
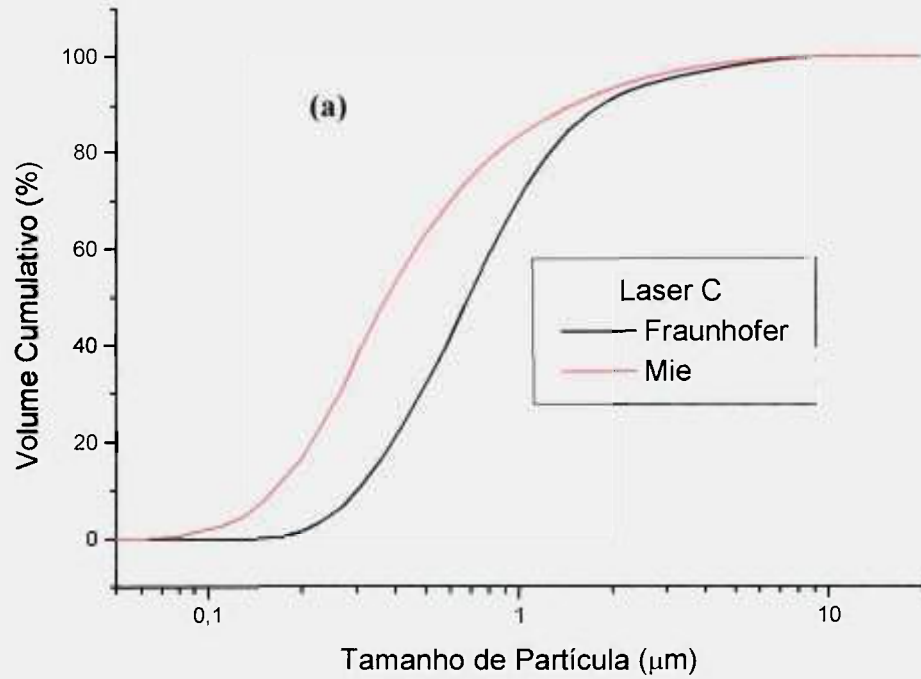


FIGURA 4.41 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula do pó de alumina no equipamento Laser C nos modelos de Fraunhofer e Mie: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

Na FIG 4.42 foram agrupadas as curvas de distribuição de tamanho de partícula obtidas nos quatro equipamentos laser (modelo Mie).

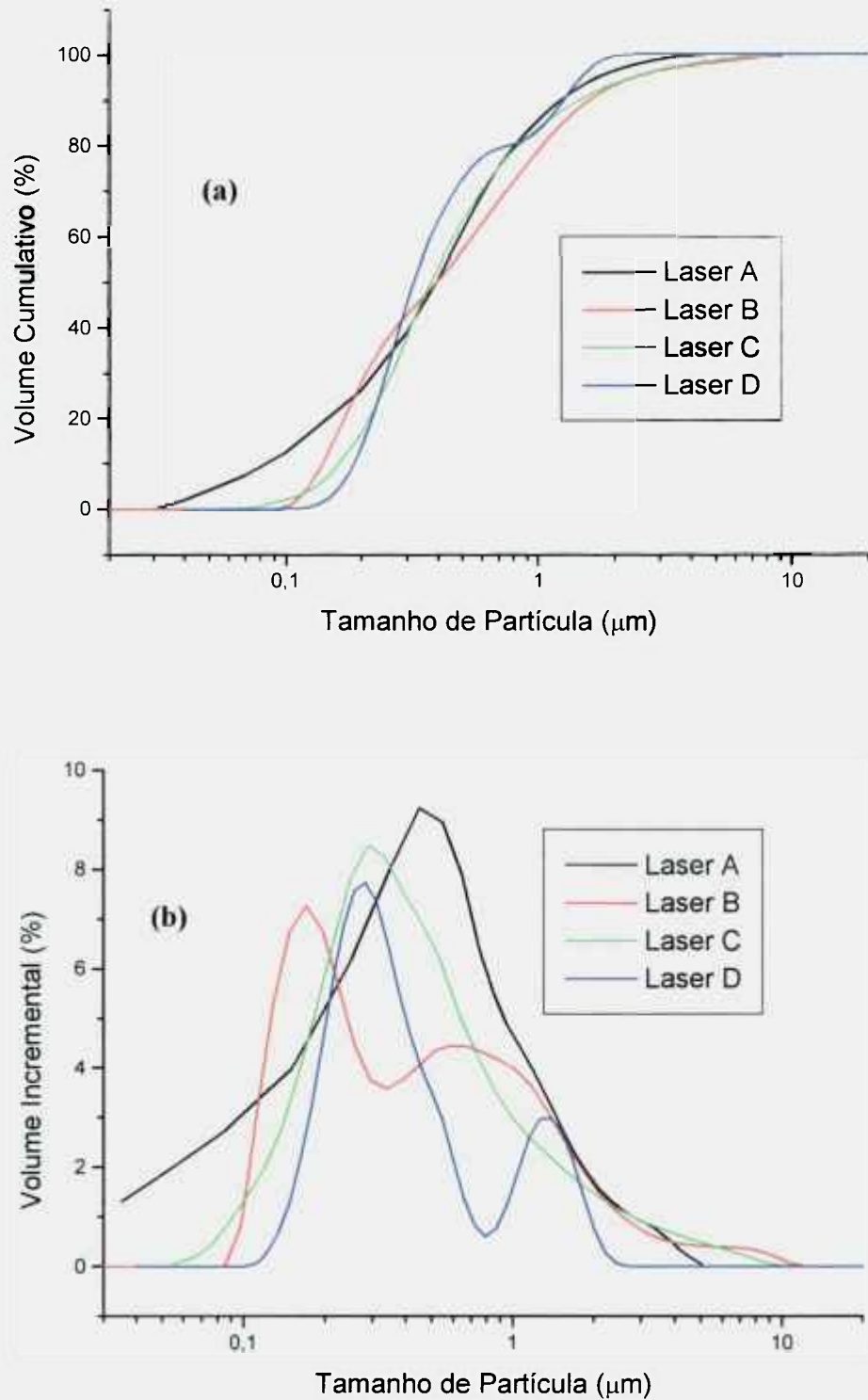


FIGURA 4.42 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula do pó de alumina nos equipamentos laser: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais

As curvas acumuladas estão relativamente sobrepostas, o que dificulta uma boa percepção das diferenças entre os equipamentos. Porém, estas diferenças estão bem definidas no perfil das curvas incrementais. Os equipamentos Lasers A e C apresentam curvas monomodais, enquanto que para os equipamentos B e D, os perfis são bimodais. Este fato será discutido no próximo item - Comparação entre as técnicas.

Na TAB. 4.18 estão os resultados dos diâmetros médios dos equipamentos. Nota-se que o Laser A possui valores menores para o D_{10} , o que pode ser percebido também pelo fato de que as curvas de distribuição granulométrica não partem de zero, indício da presença de partículas abaixo de $0,04 \mu\text{m}$. Nota-se também que o Laser B tem os maiores valores para D_{90} . Outro fato importante a ser destacado refere-se ao diâmetro médio do Laser C. O valor encontrado automaticamente pelo equipamento é $1,02 \mu\text{m}$ (valor entre parênteses). Nesta média está incluída uma pequena classe de valores com diâmetros muito elevados que foram medidos, mas que certamente são devidos apenas a ruídos ou distúrbios ópticos (FIG. 4.43). Estes valores não afetaram visualmente os gráficos, porém, alteraram de maneira significativa o diâmetro médio. Eliminando-se estes distúrbios, obtém-se o valor de $0,69 \mu\text{m}$. Tal constatação reforça a necessidade de uma avaliação completa dos dados fornecidos pelos equipamentos de medida de tamanho de partícula, pois ao se adotar apenas os diâmetros médios, pode-se estar assumindo valores incorretos.

TABELA 4.18 – Resultados das análises do pó de alumina nos equipamentos Laser.

Equipamento	D médio (μm)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
Laser A	0,57	0,08	0,40	1,25
Laser B	0,77	0,14	0,40	1,61
Laser C	0,69 (1,02)	0,16	0,38	1,48
Laser D	0,51	0,19	0,32	1,28

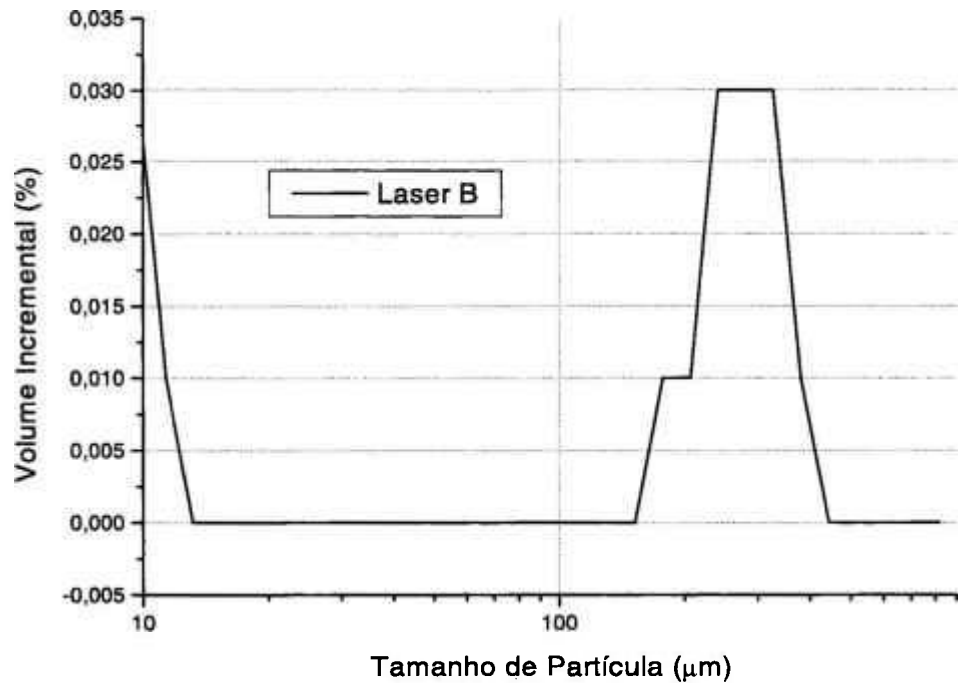


FIGURA 4.43 – Detalhe da curva incremental do equipamento Laser C mostrando a pequena classe (abaixo de 0,04 %) de partículas de tamanho elevado (entre 150 e 400 μm).

4.3.2.4 – Comparação entre as técnicas

Comparando-se todas as técnicas e equipamentos (TAB 4.19 e FIG.4.44) percebe-se que não há muita coerência entre os resultados, ocorrendo variação máxima de 50 %, aproximadamente, nos valores do diâmetro médio.

TABELA 4.19 – Resultados das análises do pó de alumina nos diversos equipamentos.

Equipamento	D médio (μm)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
Análise de imagem	0,70	0,30	0,53	0,96
Sedimentação	0,58	-- x --	0,39	1,31
Laser A	0,57	0,08	0,40	1,25
Laser B	0,77	0,14	0,40	1,61
Laser C	0,69	0,16	0,38	1,48
Laser D	0,51	0,19	0,32	1,28

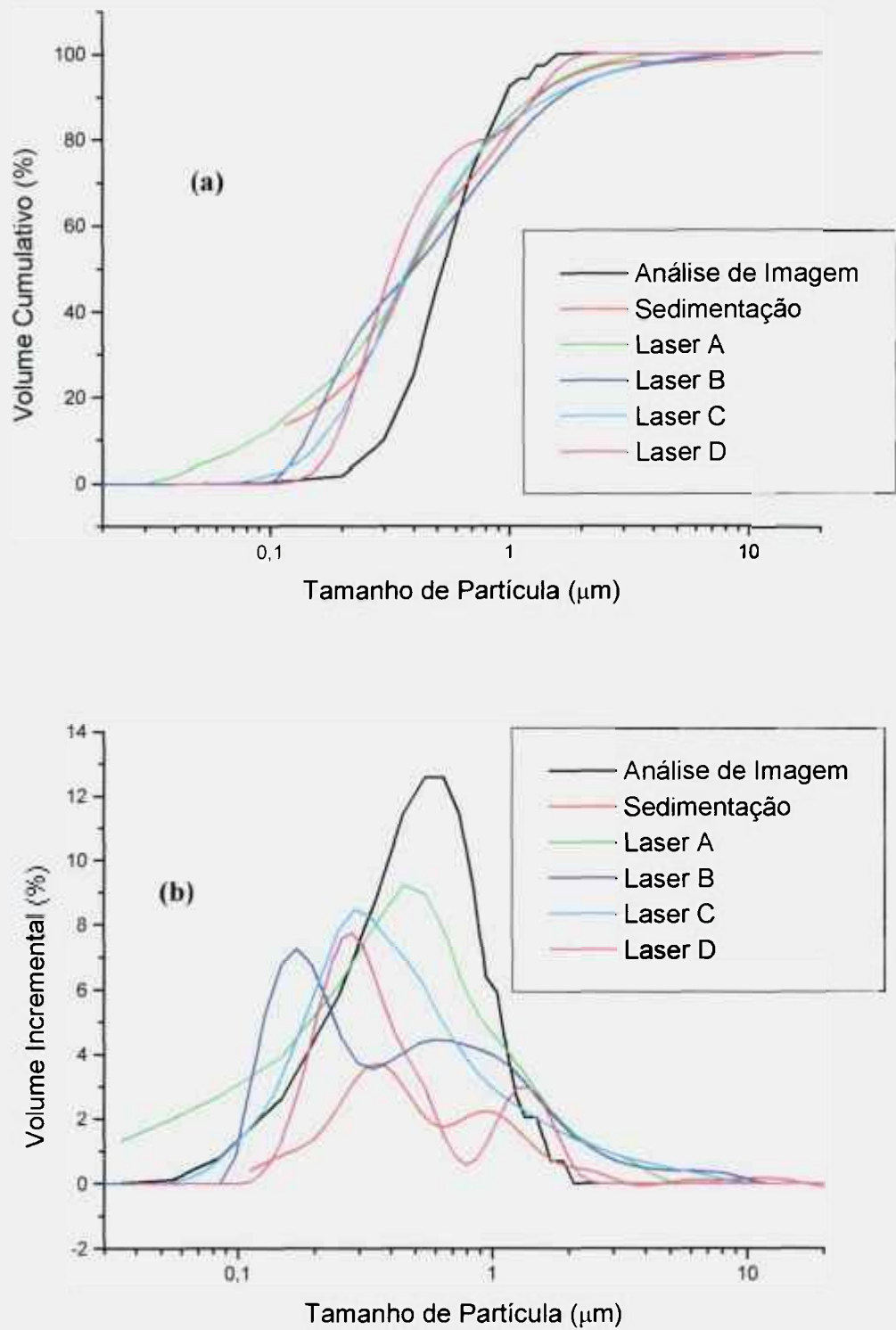


FIGURA 4.44 – Distribuição do tamanho de partícula do pó de alumina em todos os equipamentos: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

A análise de imagem apresenta a distribuição mais estreita, enquanto que a distribuição mais larga foi encontrada no Laser A. A principal diferença entre os resultados está no perfil de distribuição incremental, onde os Lasers B e D e sedimentação apresentaram padrão bimodal, e os Lasers A e C e análise de imagem são monomodais.

Como já foi mencionado no item 4.4.1, a análise de imagem não pode ser adotada como referência. Por isso, e para auxiliar nas comparações entre as técnicas, um padrão trimodal de microesferas da Duke Scientific Corporation (com faixa de tamanho semelhante à alumina) foi analisado nos equipamentos Lasers A, B e D. Estes equipamentos foram escolhidos devido a maior disponibilidade para a realização das análises e também porque os seus perfis de distribuição são os mais diferentes representando, respectivamente, distribuições monomodal, bimodal mais suave e bimodal mais acentuada.

Este padrão é uma mistura de nanoesferas poliméricas com diâmetros médios nominais de 80, 200 e 500 nanômetros (nm) dispersas em água. A certificação foi realizada em microscópio eletrônico de varredura, de acordo com metodologia determinada pelo National Institute of Standards and Technology (NIST). Os valores certificados e outras especificações técnicas deste padrão são as seguintes:

80 nm:	Diâmetro Médio Certificado:	81 nm
	Incerteza:	2,7 nm
	Desvio Padrão:	5,8 nm
	Coefficiente de Variação:	7,2 %
	Concentração:	0,5 % de sólidos.
200 nm:	Diâmetro Médio Certificado:	199 nm
	Incerteza:	6 nm
	Desvio Padrão:	3,4 nm
	Coefficiente de Variação:	1,7 %
	Concentração:	0,25 % de sólidos.
500 nm:	Diâmetro Médio Certificado:	499 nm
	Incerteza:	5 nm
	Desvio Padrão:	6,5 nm
	Coefficiente de Variação:	1,3 %
	Concentração:	0,25 % de sólidos.

Composição das Microesferas:	Poliestireno
Densidade do Polímero:	1,5 g/cm ³
Índice de Refração:	1,59 a 589 nm
Concentração Total:	1,0 % de sólidos.

Este padrão foi observado em microscópio eletrônico de varredura. Na FIG. 4.45 estão as micrografias obtidas em diferentes aumentos. É claro que as partículas estão aglomeradas devido ao procedimento de secagem necessário para a realização da análise, porém é possível a observação da forma regular das partículas e das três classes diferentes de tamanho.

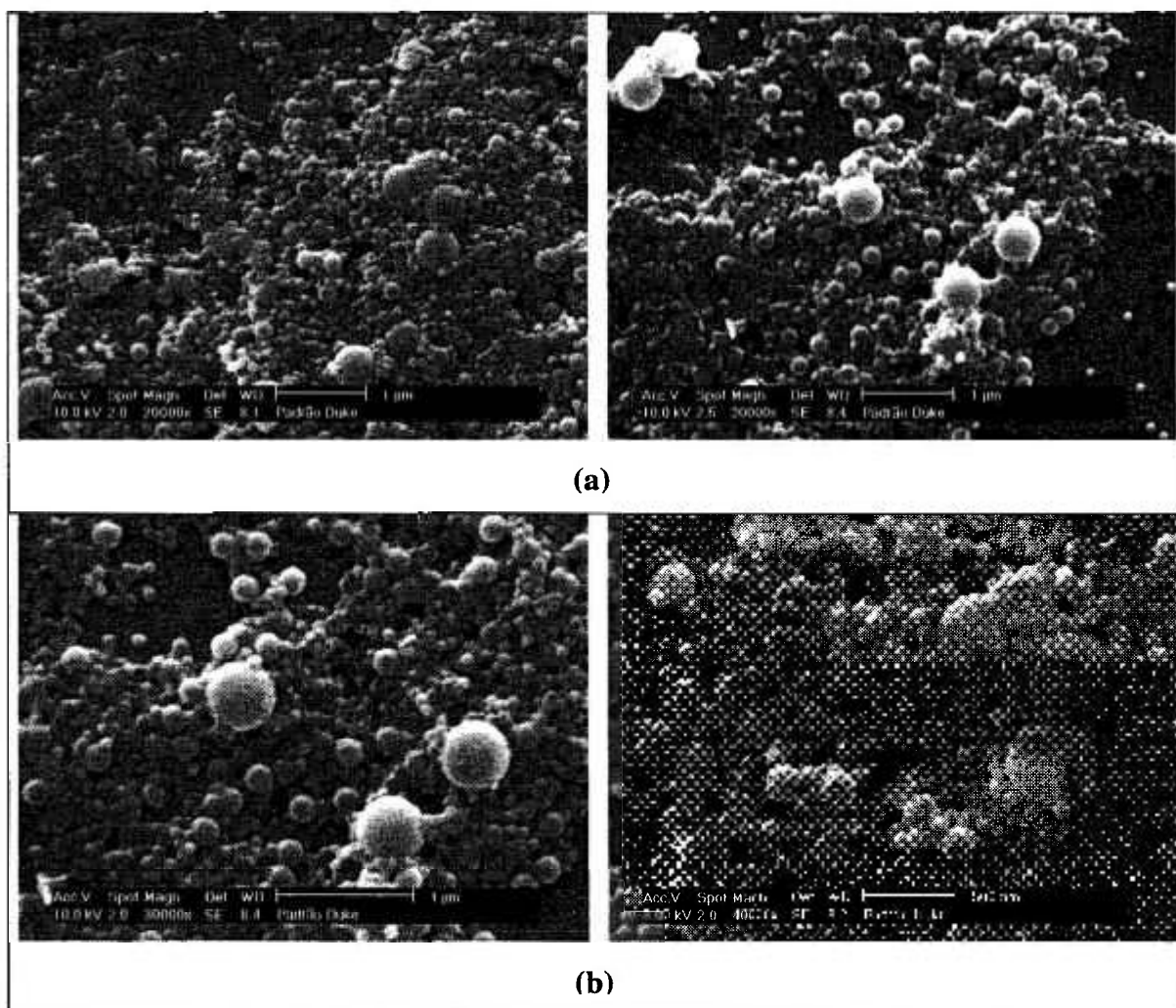


FIGURA 4.45 – Micrografias eletrônicas de varredura do padrão trimodal em diferentes aumentos: (a) menores magnificações; (b) maiores magnificações.

Na FIG. 4.46 estão os gráficos de distribuição de tamanho de partícula do padrão obtidos pelos Lasers A, B e D, seguindo-se todas as instruções de operação do certificado. Na TAB. 4.20 estão os resultados dos diâmetros médios destas análises (no laser C esta análise não foi realizada).

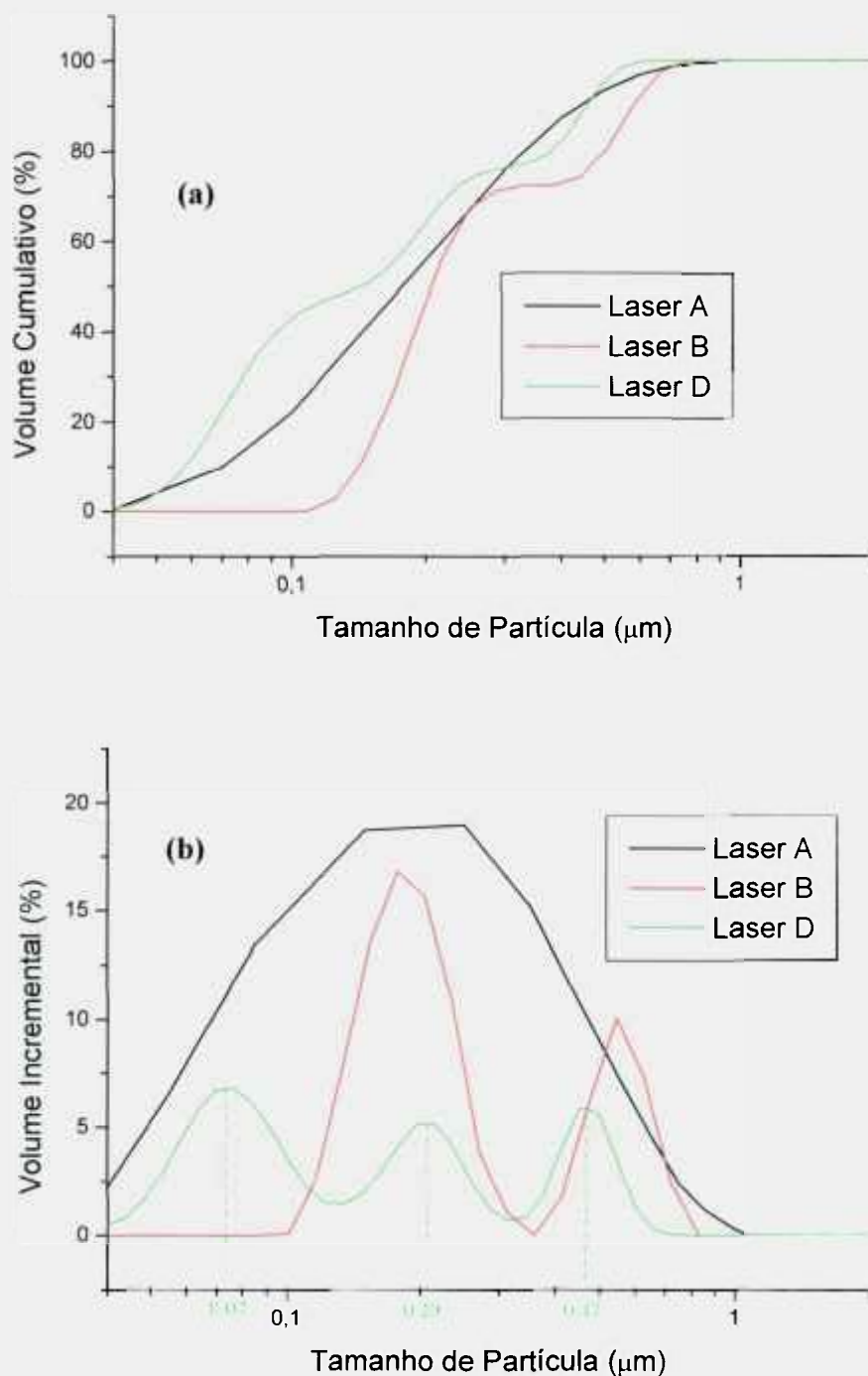


FIGURA 4.46 – Distribuição do tamanho de partícula do padrão trimodal nos equipamentos Lasers A, B e D: (a) valores acumulados; (b) valores incrementais.

TABELA 4.20 – Resultados das análises do padrão trimodal nos Lasers A e B.

Equipamento	D médio (μm)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
Laser A	0,23	0,07	0,18	0,44
Laser B	0,29	0,14	0,20	0,58
Laser D	0,16	0,06	0,16	0,50

Os resultados estão próximos e coerentes com os valores certificados. Porém nas curvas de distribuição incremental (FIG. 4.46b) nota-se que os Lasers A e B não conseguiram identificar as três modas. Já no Laser D estas classes estão bem distintas e com valores dentro da incerteza da certificação. Conclui-se, portanto, que o Laser D é mais preciso para esta faixa de tamanho. Sendo assim, pode-se inferir que os resultados alcançados pelo Laser D para a alumina, também são mais precisos do que os dos Lasers A e B ou C, embora o B também tenha sido capaz de detectar as duas modas da alumina. É oportuno lembrar que a técnica de sedimentação também apresentou uma distribuição bimodal para a alumina, corroborando as afirmações anteriores e indicando a boa resolução deste equipamento.

As explicações para tais diferenças estão possivelmente na configuração dos detectores de laser, nos sistemas de coleta de dados e/ou nos algoritmos e modelos matemáticos adotados. Deve-se lembrar que o Laser B no modelo Fraunhofer também apresentou perfil monomodal.

Outro dado que pode reforçar estas conclusões é a análise de imagem. Examinando-se as curvas incrementais sem o alisamento (FIG. 4.36), pode-se perceber uma tendência de perfil bimodal que foi eliminada no alisamento. Ou seja, se um maior número de partículas tivesse sido medido por análise de imagem, talvez também por esta técnica, o perfil de distribuição granulométrica da alumina fosse bimodal.

Há ainda uma consideração importante que pode ser feita a respeito do Laser B. Este equipamento não mediu partículas inferiores a $0,1 \mu\text{m}$ e portanto não detectou a menor moda do padrão trimodal ($0,08 \mu\text{m}$). Isto sugere uma menor sensibilidade deste equipamento para partículas muito finas (abaixo de $0,1 \mu\text{m}$). No Laser A, que não distinguiu as três modas, houve ao menos a constatação da presença de tais partículas. É claro que, para a confirmação da menor sensibilidade do Laser B, seriam necessários testes com outros materiais finos, já que nas curvas incrementais do pó de alumina (Fig. 4.44b)

não é possível a comprovação deste fato, pois este material também de acordo com o Laser D, não possui partículas abaixo de 0,1 μm .

De qualquer modo, embora a repetibilidade de todas as técnicas e equipamentos seja bastante satisfatória, a análise de pós com partículas muito finas (abaixo de 0,1 μm) sempre é mais difícil, mesmo porque esta faixa aproxima-se muito dos limites ideais de aplicação das técnicas indiretas aqui investigadas (German, 1994; Reed, 1988). Por isso, os cuidados com a execução e principalmente na avaliação dos resultados destas análises devem ser intensificados.

5. CONCLUSÕES

Uma série de questões aqui levantadas comprovou a complexidade do tema e a necessidade de aprofundamento no entendimento dos princípios envolvidos em cada técnica de análise e das particularidades de cada equipamento utilizado, muitos deles não considerados em trabalhos realizados anteriormente.

Fica enfatizada a necessidade de associação dos resultados de distribuição de tamanho de partícula ao método (técnica, equipamento e condições de análise) utilizado.

Conclusões específicas sobre os dois grandes assuntos abordados são apresentadas a seguir.

5.1. – Dispersão

Com o impedimento eletroestérico (mais eficiente) há uma melhor reprodutibilidade nas análises, enquanto que, com o impedimento eletrostático, esta reprodutibilidade pode depender do potencial zeta e, conseqüentemente, do pH em que estas análises estão sendo realizadas.

O uso de ultra-som, embora importante, não é suficiente para garantir uma completa dispersão quando aplicado isoladamente. Além disso, a alteração dos resultados obtidos com a variação de seu tempo de aplicação pode ser uma indicação de que a condição de dispersão da amostra não é a ideal.

No desenvolvimento de novos procedimentos de análise de tamanho de partícula, é conveniente estudar as condições de dispersão da amostra. Se nenhum dispersante for utilizado, ou se a ação específica deste dispersante na amostra não é conhecida, é aconselhável que sejam feitas análises variando-se o pH da dispersão. Este procedimento pode prover informações úteis quanto ao estado de aglomeração e eficiência do dispersante usado.

Para que as análises de tamanho de partícula (pós finos) sejam reprodutíveis, é necessária uma boa condição de dispersão. Se algum tipo de dispersante for utilizado, deve-se conhecer o tipo de mecanismo de estabilização deste dispersante.

5.2. – Comparação entre as técnicas

A análise de imagem, devido à possibilidade de avaliação dos fatores de forma, mostrou-se muito importante como ferramenta de comparação entre as técnicas.

A técnica de sedimentação, apesar de ser mais demorada e trabalhosa, apresentou bons resultados em todos os materiais. Suas limitações são a menor reprodutibilidade, a dependência de propriedades dos líquidos dispersantes utilizados e o menor alcance para materiais finos (0,1 μm). Deve-se considerar também o ajuste (alisamento) automático do equipamento, que altera, ainda que levemente, a curva original. Entretanto, no equipamento aqui empregado é possível adotar ou não tal procedimento.

Os equipamentos da técnica laser apresentaram resultados coerentes entre si e reprodutíveis para materiais grosseiros (microesferas de vidro e pó de alumínio). Atente-se para o fato de que as análises de pós muito grossos (como as microesferas de vidro) ou densos no equipamento da técnica Laser A devem ser conduzidas com cuidado em razão do desenho de sua cuba de análise, favorável à decantação. Nas análises com material mais fino (alumina), os resultados destes equipamentos, embora reprodutíveis, foram divergentes, apresentando dois tipos de dispersão, monomodal (Lasers A e C), e bimodal (Laser B e D), esta última sendo considerada mais correta.

Quanto aos modelos de Mie e Fraunhofer, constatou-se que este segundo modelo realmente é aplicável para pós mais grossos. Análises de pós mais finos são afetadas por este modelo, apresentando (para o caso da alumina) valores maiores que o modelo de Mie, que é o indicado para este caso. Nos equipamentos Lasers A e C o perfil de distribuição foi apenas deslocado para a direita pelo modelo de Fraunhofer. No equipamento B houve uma considerável alteração nos perfis de distribuição.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estender as comparações aqui realizadas com outros materiais e equipamentos, inclusive estudando a reprodutibilidade entre equipamentos de mesmo modelo.
- Avaliar os resultados levando-se em consideração as incertezas das técnicas.
- Desenvolver modelos matemáticos que permitam correlacionar medidas entre técnicas de partículas com formato diferente da esférica.

APÊNDICE – Classes de tamanho utilizadas por cada equipamento de tamanho de partícula estudados neste trabalho.

Classes	Análise de Imagem (μm)	Sedimentação (μm)*	Laser A (μm)	Laser B (μm)	Laser C (μm)	Laser D (μm)
1	0,03	0,109	0,03	0,02	0,05	0,04
2	0,04	0,115	0,04	0,022	0,06	0,044
3	0,07	0,122	0,07	0,025	0,07	0,048
4	0,1	0,130	0,1	0,028	0,08	0,053
5	0,2	0,137	0,2	0,032	0,09	0,058
6	0,3	0,145	0,3	0,036	0,11	0,064
7	0,4	0,154	0,4	0,04	0,13	0,07
8	0,5	0,163	0,5	0,045	0,15	0,077
9	0,6	0,173	0,6	0,05	0,17	0,084
10	0,7	0,183	0,7	0,056	0,2	0,093
11	0,8	0,194	0,8	0,063	0,23	0,102
12	0,9	0,205	0,9	0,071	0,27	0,112
13	1	0,217	1	0,08	0,31	0,122
14	1,1	0,230	1,1	0,089	0,36	0,134
15	1,2	0,244	1,2	0,1	0,42	0,148
16	1,3	0,258	1,3	0,112	0,49	0,162
17	1,4	0,274	1,4	0,126	0,58	0,178
18	1,6	0,290	1,6	0,142	0,67	0,195
19	1,8	0,307	1,8	0,159	0,78	0,214
20	2	0,325	2	0,178	0,91	0,235
21	2,2	0,345	2,2	0,2	1,06	0,258
22	2,4	0,365	2,4	0,224	1,24	0,284
23	2,6	0,387	2,6	0,252	1,44	0,311
24	2,8	0,410	2,8	0,283	1,68	0,342
25	3	0,434	3	0,317	1,95	0,375
26	3,2	0,460	3,2	0,356	2,28	0,412
27	3,4	0,487	3,4	0,399	2,65	0,452
28	3,6	0,516	3,6	0,448	3,09	0,496
29	3,8	0,546	3,8	0,502	3,6	0,545
30	4	0,579	4	0,564	4,19	0,598
31	4,3	0,613	4,3	0,632	4,88	0,656
32	4,6	0,649	4,6	0,71	5,69	0,721
33	5	0,688	5	0,796	6,63	0,791
34	5,3	0,729	5,3	0,893	7,72	0,868
35	5,6	0,772	5,6	1,002	9	0,953
36	6	0,817	6	1,125	10,48	1,047
37	6,5	0,866	6,5	1,262	12,21	1,149
38	7	0,917	7	1,416	14,22	1,261
39	7,5	0,972	7,5	1,589	16,57	1,384
40	8	1,029	8	1,783	19,31	1,52

* Para o equipamento de sedimentação, os limites de classe inferiores e superiores foram definidos para cada material analisado. Neste tabela são apresentadas todas as classes, compreendidas entre 300 e 0,1 μm , que podem ser adotadas pelo equipamento.

41	8,5	1,090	8,5	2	22,49	1,668
42	9	1,155	9	2,244	26,2	1,832
43	10	1,223	10	2,518	30,53	2,011
44	11	1,296	11	2,825	35,56	2,207
45	12	1,372	12	3,17	41,43	2,423
46	13	1,454	13	3,557	48,27	2,66
47	14	1,540	14	3,991	56,23	2,92
48	15	1,631	15	4,477	65,51	3,205
49	16	1,728	16	5,024	76,32	3,519
50	17	1,830	17	5,637	88,91	3,863
51	18	1,939	18	6,325	103,58	4,24
52	19	2,053	19	7,096	120,67	4,655
53	20	2,175	20	7,962	140,58	5,11
54	21	2,304	21	8,934	163,77	5,61
55	22	2,441	22	10,024	190,8	6,158
56	23	2,585	23	11,247	222,28	6,76
57	25	2,738	25	12,619	258,95	7,421
58	28	2,901	28	14,159	301,68	8,147
59	30	3,072	30	15,887	351,46	8,943
60	32	3,255	32	17,825	409,45	9,818
61	34	3,447	34	20	477,01	10,78
62	36	3,652	36	22,44	555,71	11,83
63	38	3,868	38	25,179	647,41	12,99
64	40	4,097	40	28,251	754,23	14,26
65	43	4,340	43	31,698	878,67	15,65
66	45	4,597	45	35,566		17,18
67	50	4,870	50	39,905		18,86
68	53	5,158	53	44,774		20,71
69	56	5,464	56	50,238		22,73
70	60	5,788	60	56,368		24,95
71	63	6,131	63	63,246		27,39
72	66	6,494	66	70,963		30,07
73	71	6,879	71	79,621		33,01
74	75	7,286	75	89,337		36,24
75	80	7,718	80	100,237		39,78
76	85	8,175	85	112,468		43,67
77	90	8,660	90	126,191		47,94
78	95	9,173	95	141,589		52,62
79	100	9,716	100	158,866		57,77
80	112	10,292	112	178,25		63,41
81	125	10,902	125	200		69,61
82	130	11,548	130	224,404		76,42
83	140	12,232	140	251,785		83,89
84	150	12,957	150	282,508		92,09
85	160	13,725	160	316,979		101,1
86	170	14,538	170	355,656		111
87	180	15,400	180	399,052		121,8
88	190	16,312	190	447,744		133,7
89	200	17,278	200	502,377		146,8
90	212	18,302	212	563,677		161,2
91	224	19,386	224	632,456		176,9

92	240	20,535	240	709,627	194,2
93	250	21,752	250	796,214	213,2
94	280	23,041	280	893,367	234
95	300	24,406	300	1002,374	256,9
96	315	25,852	315	1124,683	282,1
97	355	27,384	355	1261,915	309,6
98	400	29,007	400	1415,892	339,9
99	425	30,726	425	1588,656	373,1
100	450	32,546	450	1782,502	409,6
101	500	34,475	500	2000	449,7
102		36,517			493,6
103		38,681			541,9
104		40,973			594,8
105		43,401			653
106		45,973			716,8
107		48,697			786,9
108		51,582			863,9
109		54,639			948,3
110		57,876			1041
111		61,306			1143
112		64,938			1255
113		68,786			1377
114		72,862			1512
115		77,179			1660
116		81,752			1822
117		86,596			2000
118		91,728			
119		97,163			
120		102,920			
121		109,018			
122		115,478			
123		122,320			
124		129,569			
125		137,246			
126		145,378			
127		153,993			
128		163,117			
129		172,783			
130		183,021			
131		193,865			
132		205,352			
133		217,520			
134		230,409			
135		244,062			
136		258,523			
137		273,842			
138		290,068			
139		307,256			
140		325,462			

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, T. *Particle Size Measurement*, 4th edition, London: Chapman and Hall, 1993.

ALLEN, T. *Particle Size Measurement*, 5th edition, v.1, London: Chapman and Hall, 1997.

ASTM B822-97 Standard Test Method for Particle Size Distribution of Metal Powders and Related Compounds by Light Scattering, *American Society for Testing and Materials*, West Conshohocken, PA, 1997.

ASTM B761 Standard Test Method for Particle Size Distribution of Refractory Metals and Their Compounds by X-ray Monitoring of Gravity Sedimentation, *American Society for Testing and Materials*, West Conshohocken, PA, 1998.

ASTM C958 Test Method for Particle Size Distribution of Alumina or Quartz by X-ray Monitoring of Gravity Sedimentation, *American Society for Testing and Materials*, West Conshohocken, PA, 1997.

ASTM E175-82(1995) Standard Terminology of Microscopy, *American Society for Testing and Materials*, West Conshohocken, PA, 1995.

ASTM E766-98 Standard Practice for Calibrating the Magnification of a Scanning Electron Microscope, *American Society for Testing and Materials*, West Conshohocken, PA, 1998.

ASTM E1458-92 Standard Test Method for Calibration Verification of Laser Diffraction Particle Sizing Instruments Using Photomask Reticles, *American Society for Testing and Materials*, West Conshohocken, PA, 1992.

BANNISTER, M. J. Particles, Powders and Crystallites – Their Characterization for Fabrication, *Metals Australia*, v. 3, p. 127-33, 1973.

BARREIROS, F. M.; FERREIRA, P. J.; FIGUEIREDO, M. M.; Calculating Shape Factors from Particle Sizing Data, *Part. Part. Syst. Charact.*, v. 13, p. 368-373, 1996.

BECKMAN COULTER *Some Physical Constants Used in Particle Characterization*, Miami: Beckman Coulter Inc., 1999.

BOWEN, P.; SHENG, J.; JONGEN, N. Particle Size Distribution Measurement of Anisotropic – Particle Cylinders and Platelets – Practical Examples, *Powder Technol.* v. 128, p. 256-261, 2002.

BS 3406: Part 2: 1984 British Standard Methods for Determination of Particle Size Distribution; Part 2: Recommendations for Gravitational Liquid Sedimentation Methods for Powders and Suspensions, *British Standards Institute*, London, 1984.

BS 3406: Part 4 British Standard Methods for Determination of Particle Size Distribution; Part 4: Guide to Microscopy and Image Analysis Methods, *British Standards Institute*, London, 1983.

BS 3406: Part 7 British Standard Methods for Determination of Particle Size Distribution; Part 7: Recommendation for Single Particle Light Interaction Methods, *British Standards Institute*, London, 1998.

DA SILVA, C. G. O que é nanotecnologia? Com ciência – Nanociência e Nanotecnologia. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano10.htm>>. Acesso em: 13 nov. 2002.

DAVIDSON, J. A.; ETTER, A. A.; THOMAS, M.; BUTLER, R. S. A Comparison of Image Analysis With Other Methods of Particle Size Measurement for General Purpose PVC Resins, *Part. Part. Syst. Charact.* v. 9, p. 94-104, 1992.

DAVIES, J. A.; COLLINS D. L. Comparison of the Size Distribution of Boron Powders as Measured by Malvern Diffractometer and Coulter Counter, *Part. Part. Syst. Charact.* v. 5, p. 116-121, 1988.

DAVIES, R. Particle science and technology - a view at the millennium, *Powder Technol.* v. 119, p. 45-57, 2001.

ETZER, F. M.; DEANNE, R. Particle Size Analysis: A Comparison of Various Methods II, *Part. Part. Syst. Charact.* v. 18, p. 278-282, 1997.

ETZER, F. M.; SANDERSON, M. S. Particle Size Analysis: A Comparative Study of Various Methods, *Part. Part. Syst. Charact.* v. 12, p. 217-224, 1995.

FERRARIS, C. F.; HACLEY V. A.; AVILÉS, A. I.; BUCHANAN JR., C. E. Analysis of the ASTM Round-Robin Test on Particle Size Distribution of Portland Cement: Phase I – NISTR 6883, *NIST*, Bakersville, 2002.

FUJIKI, A. Present state and future prospects of powder metallurgy parts for automotive applications, *Materials Chemistry and Physics* v. 67, p. 298-306, 2001.

GERMAN, R. M. *Powder Metallurgy Science*, 2nd ed., Princeton, NJ: MPIF, 1994.

GERMAN, R. M. A Measure of the Number of Particles in Agglomerates, *Int. J. Powder Metall.*, v. 32, n. 4, p. 365-373, 1996.

GOETZEL, G. C. *Treatise on Powder Metallurgy*, Interscience, New York, v.1, 1949

GOUVÊA, D.; MURAD, B. B. S.; Influência das Características Ácido-básicas da Superfície de Suspensões Cerâmicas de Al₂O₃ ou SnO₂ com Dispersantes Comerciais, *Cerâmica*, v. 47, p. 51-56, 2001.

GREIL, P. Opportunities and Limits in Engineering Ceramics, *Powder Metall. Int.*, v. 21, n. 2, p. 40-45, 1989.

GUARDANI, R.; SKRUZDELIAUSKAS, A. T.; DERENZO, S.; GIOIELLI L. A. Efeito da Forma de Partícula Sobre a Distribuição Granulométrica Medida por Difração de Laser, . In: XX ENEMP – ENCONTRO NACIONAL DE MEÍOS POROSOS, São Carlos, 1993. *Anais...* Univ. Fed. S. Carlos, v. 2, p. 369-380, 1993.

GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O.; ONIMARU, R. S. Use of Neural Networks in the Analysis of Particle Size Distribution by Laser Diffraction: Tests with Different Particle Systems, , *Powder Technol.* v. 126, p. 42-50, 2002.

HAUSNER, H. H. Powder Characteristics and their Effect on Powder Processing, *Powder Technol.* v. 30, p. 3-8, 1981.

HAYAKAWA, O.; NAKAHIRA, K.; NAITO, M.; TSUBAKI, J. Experimental Analysis of Sample Preparation Conditions for Particle Size Measurement, *Powder Technol.* v. 100, p. 61-68, 1998.

HIDBER, P. C.; GRAULE, T. J.; GAUCKLER, L. J. Citric Acid – A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.* v. 79, p. 1857-1867, 1996.

HILDEBRAND, H. Refractive Index Considerations in Light Scattering Particle Size Measurements in Advances in Process Control Measurements for the Ceramic Industry, A. Jillavenkatesa and G. Onoda, ed., *American Ceramic Society*, Westerville, OH p. 379, 1999 apud JILLAVENKATESA, A.; DAPKUNAS S. J.; LUM L.H. GOETZEL, G. C. *Particle Size Characterization*, NIST Recommended Practice guide – Special Publication 960-1, Washington, 2001.

HOSTOMSKY, J.; HALÁSZ, Z.; LISZI, I; NÝVLT, J. Size Analysis of Non-Spherical Particles – A Correlation Between the Results of Photosedimentation Technique and Microscopy, *Powder Technol.*, v. 49, p. 45-51, 1986.

HUNT, C. M.; WOOLF, A. R. Comparison of Some Different Methods for Measuring Particle Size Using Microscopically Calibrated Glass Beads, *Powder Technol.*, v. 3, p. 9-23, 1969.

IACOCCA, R. G. Particle Size and Size Distribution, *ASM Handbook*, v. 7, p. 234-338, 1998.

- IACOCCA, R. G.; GERMAN, R. M. A Comparison of Powder Particle Size Measuring Instruments, *Int. J. Powder Metall.*, v. 33, n. 8, p. 35-48, 1997.
- ISO/CD 13322 Particle Size Analysis – Image Analysis Methods, *International Organization for Standardization*, Geneva, 1996.
- ISO/FDIS 13320-1 Particle Size Analysis – Laser Diffraction Methods – Part 1: General Principles, *International Organization for Standardization*, Geneva, 1999.
- ISO/WD 13317-1 Determination of Particle Size Distribution by Gravitational Liquid Sedimentation Methods – Part 1: General Principles and Guidelines, *International Organization for Standardization*, Geneva, 1996.
- ISO/WD 13317-3 Determination of Particle Size Distribution by Gravitational Liquid Sedimentation Methods – Part 3: The X-ray Gravitational Technique, *International Organization for Standardization*, Geneva, 1996.
- JILLAVENKATESA, A.; DAPKUNAS S. J.; LUM L.H. GOETZEL, G. C. *Particle Size Characterization*, NIST Recommended Practice guide – Special Publication 960-1, Washington, 2001.
- KAHN, H. II *Difração Laser*. In: Seminário Malvern de Técnicas de Caracterização de Partículas, 7-8 out.,2000, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- KAISER, W. A. Powder Metallurgy and Sintered Materials, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, v. A22, p. 105-42, 1993.
- KAYE B. H.; ALLIET D.; SWITZER, L.; TURBITT-DAOUST, C. The Effect of Shape on Intermethod Correlation of Techniques for Characterizing the Size Distribution of Powder. Part 1: Correlating the Size Distribution Measured by Sieving, Image Analysis, and Diffractometer Methods, *Part. Part. Syst. Charact.* v. 14, p. 219-224, 1997.

KAYE B. H.; ALLIET D.; SWITZER, L.; TURBITT-DAOUST, C. The Effect of Shape on Intermethod Correlation of Techniques for Characterizing the Size Distribution of Powder. Part 2: Correlating the Size Distribution Measured by Diffractometer Methods, TSI – Amherst Aerosol Spectrometer, and Coulter Counter, *Part. Part. Syst. Charact.* v. 16, p. 266-272, 1999.

KAYE, B. H. Particle Image Analysis, *ASM Handbook*, v. 7, p. 259-273, 1998.

KING, R. P. Measurement of Particle Size Distribution by Image Analyser, *Powder Technol.*, v. 39, p. 279-289, 1984.

KNÖSCHE, C.; FRIEDRICH, H.; STINTZ, M. Determination of Particle Size Distribution and Electrokinetic Properties with the AcoustoSizer in Comparison with Other Methods, *Part. Part. Syst. Charact.* v. 14, p. 175-180, 1997.

LEAL NETO, R. M. *Estudo de Processos de Obtenção de pó de U3O8 Empregado em Elementos Combustíveis do Tipo MTR*. São Paulo: 1989. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

MALVERN INSTRUMENTS *Sample Dispersion & Refractive Index Guide*, Spring Lane South: Malvern Instruments Ltd., 1996.

NF X11 – 661 Test Method for Particle Size Analysis – Determination of Particle Size of Powders – Optical Microscope, *Normalization Francaise* (AFNOR), Paris.

NF X11 – 696 Test Method for Particle Size Analysis Through Image Analysis, *Normalization Francaise* (AFNOR), Paris.

NAITO, M.; HAYAKAWA, O.; NAKAHIRA, K.; MORI, H.; TSUBAKI, J. Effect of Particle Shape on the Size Distribution Measured with Commercial Equipment, *Powder Technol.*, v. 100, p. 52-60, 1998.

NIKKAN KOGYO SHINBUNSHA *Particle Size Analysis and Technology*, The Society of Powder Technology, Japan, 1994 apud YAMAMOTO H.; MATSUYAMA, T.

Comparative Study of Particle Size Analyses Using Common Samples, *KONA*, n. 13, p. 57-66, 1995.

OLIVEIRA, R.; STUDART, A. R.; PILEGGI R. G.; PANDOLFELLI, V. C. *Dispersão e Empacotamento de Partículas*, Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico: Fazendo Arte Editorial, São Paulo, 2000.

ORIGINLAB, AUTHOR CORPORATION *Microcal Software Origin: Scientific Graphing and Analysis Software*, v. 4 User's Manual Version 6, 1999.

POHL, M.C. Light Scattering, *ASM Handbook*, v.7, p. 250-255, 1998.

PUCKHABER, M.; RÖTHELE, S. Laser Diffraction – Millenium-Link for Particle Size Analysis, *Powder Handling & Processing*, v. 11, n. 1, 1999 [reprint].

PUGH D. Dry Particle-Size Analysis – Do's, Don'ts and Data Endorsement, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 76, n. 7, p. 42-44, 1997.

PUGH R. J., BERGSTROM L. *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing – Surfactant science series*, v.51, Edited by, New York (1994) p. 104.

RAWLE, A. Basic Principles of Particle Size Analysis. Disponível em <http://www.malvern.co.uk>. Acesso em 17 de maio de 2002.

REED, J. S. *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, New York: John Wiley & Sons, 1988.

SANTOS, N. A.; LEITÃO JR., C. B.; ROSSI, J. L.; RIELLA, H. G. Uso de uma Planilha de Cálculo na Determinação da Distribuição de Tamanho de Partículas, In: 48º CONGRESSO BRASILEIRO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, Rio de Janeiro, 1993. *Anais...* São Paulo: ABM, p. 725-741, 1993.

SEDIGRAPH 5100 *Particle Size Analysis System*, Operator's Manual v. 2.02, 1989.

SOMMER, K. *Aufbereit Tech.*, v. 22, p. 96-105, 1981 apud ALLEN, T. *Particle Size Measurement*, 5th edition, v.1, p. 1, London: Chapman and Hall, 1997.

SPIEGEL, M. R. *Estatística*, 3. ed., São Paulo: Makron Books. Tradução de Pedro Comentino, 1993.

STUDART, A. R.; ZHONG, W; PANDOLFELLI, V. C. Rheological Design of Zero-Cement Self-Flow Castables, *Am. Ceram. Soc. Bull.* v. 78 p. 65-73, 1999.

TAUSK, R. J. M.; VENSELAAR, H. C. J.; CORBET H. C.; WILSON P. N.; Light Transmission Instrument for Particle Size Analysis of Colloidal Dispersions, *Powder Technol.*, v. 27, p. 215-218, 1980.

TURBITT-DAOUST, C.; ALLIET, D. F.; KAYE B. H.; MATCHETT, A. J. Orientation Effects in the Evaluation of Populations of Irregularly Shaped Particles by Image Analysis, *Part. Part. Syst. Charact.* v. 17, p. 159-166, 2000.

VALERY JUNIOR, W.; EVELIN, S. S.; OLIVEIRA, R. N. Comparação de Técnicas de Análise Granulométrica de Partículas Finas e Ultrafinas. In: SIMPÓSIO EPUSP DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA NA ENGENHARIA E INDÚSTRIA MINERAL, São Paulo, 1990. *Anais...* São Paulo: EPUSP, p. 179-209, 1990.

VASCONCELLOS, H. Como Escolher um Analisador de Tamanho de Partículas. Disponível em: <<http://www.instrutec.com.br/represen/bic/partiweb.htm>>. Acesso em: 14 abr. 2003.

YAMAMOTO H.; MATSUYAMA, T. Comparative Study of Particle Size Analyses Using Common Samples, *KONA*, n. 13, p. 57-66, 1995.

YOSHIDA, H.; MASUDA, H.; FUKUI, K.; TOKUNAGA, Y.; TAKARADA, K.; SAKURAI, T.; MATSUMOTO, H. Particle Size Measurement of Standard Reference Particle Candidates with Improved Size Measurement Devices, *Advanced Powder Technol.*, v. 14, n. 1, p. 17-31, 2003.