

EFEITO DA TAXA DE CISALHAMENTO NA AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE UMA SUSPENSÃO DE ALUMINA COAGULADA

G. I. Piazon⁽¹⁾; F. S. Ortega⁽¹⁾

⁽¹⁾Centro Universitário da FEI

Av. Humberto de A. C. Branco, 3972. S. Bernardo do Campo - SP 09850-901

gaby_ip18@hotmail.com / ferortega@fei.edu.br

RESUMO

O comportamento reológico de suspensões cerâmicas é uma importante variável nos processos de conformação líquida e, em alguns casos, a pseudoplasticidade associada a uma tensão de escoamento é fundamental. A adição de eletrólitos à suspensão permite controlar a reologia de suspensões cerâmicas, pois causa a compressão da dupla camada elétrica, resultando nas características citadas. Neste trabalho, avaliou-se o potencial zeta e a reologia de suspensões de alumina estabilizadas com poliacrilato de sódio. Em seguida, adicionaram-se solução de $MgCl_2$ ou de $Sr(NO_3)_2$ à suspensão e investigou-se o seu efeito sobre o estado de dispersão. Verificou-se que qualquer das soluções salinas adicionada reduz significativamente o potencial zeta devido à compressão da dupla camada elétrica. No entanto, o comportamento reológico registrado em um teste convencional de tensão x taxa de cisalhamento foi minimamente afetado, contrariando a expectativa de um aumento de viscosidade e da tensão de escoamento. Assim, novos testes foram feitos sob baixas taxas de cisalhamento ($0,34 - 3,4 s^{-1}$), revelando uma suave tendência de aumento da viscosidade ao longo do tempo, que aumenta com a concentração de $Sr(NO_3)_2$. Notou-se ainda que quanto menor a taxa de cisalhamento aplicada, maior é a taxa de aumento da viscosidade, sugerindo que a coagulação resulta em uma estrutura de baixa coesão, facilmente rompida sob um cisalhamento mais intenso. Tal processo de estruturação não pôde ser detectado em testes reológicos convencionais.

Palavras chave: Suspensão, reologia, potencial zeta, alumina, coagulação.

INTRODUÇÃO

Praticamente todos os processos de fabricação de materiais cerâmicos envolvem, em pelo menos uma de suas etapas, a preparação de uma suspensão da matéria-prima em um meio líquido, geralmente aquoso. Tais suspensões podem ser preparadas ainda em etapas preliminares, durante a preparação da massa, sendo submetidas a operações como moagem a úmido e atomização, ou mesmo durante a etapa de conformação, em processos via líquida como colagem de barbotina, tape casting, gel casting, entre outros (1).

A chave para a obtenção de uma microestrutura homogênea, capaz de proporcionar um material com alta densidade de compactação e poucos defeitos, passa pela adequada dispersão das partículas no meio líquido (2). As partículas que compõem as matérias-primas cerâmicas estão sujeitas a uma inevitável força de atração, originada em dipolos atômicos e moleculares, conhecidas genericamente como forças de Van der Waals. Tais forças levam à formação de aglomerados de partículas, que são estruturas com baixa densidade e muitos espaços vazios, sendo normalmente indesejáveis nos produtos cerâmicos. Para reverter a tendência à aglomeração é necessário desenvolver forças repulsivas entre as partículas, frequentemente através da formação de cargas elétricas superficiais que dão origem a uma dupla camada elétrica (3). Se a magnitude e o alcance dessas forças forem suficientemente elevados, superando as forças atrativas de Van der Waals, atinge-se o estado disperso e a formação de flocos e aglomerados é evitada.

A dupla camada elétrica, constituída por uma camada de íons rigidamente adsorvida sobre as partículas e uma segunda camada difusa de íons que são atraídos pela partícula, resulta em um campo elétrico que tem seu valor máximo na superfície das partículas e decai exponencialmente com a distância, conforme descrito pela equação (A).

$$\psi = \psi_0 \cdot e^{-\kappa x} \quad (A)$$

Onde: ψ é o potencial elétrico a uma distância x da superfície, ψ_0 é o potencial elétrico na superfície da partícula e κ^{-1} é denominado o comprimento de Debye, sendo associado à concentração de eletrólitos dissolvidos na fase líquida conforme a equação (B):

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 N_A k_B T}{F^2 \sum N_i Z_i^2} \right)^{1/2} \quad (\text{B})$$

Onde: ε_r é a constante dielétrica relativa do meio, ε_0 é a constante dielétrica do vácuo, N_A é o número de Avogadro, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, F é a constante de Faraday, N_i é a concentração molar de íons com carga elétrica Z_i . Nota-se que um aumento na concentração de íons dissolvidos na solução provoca uma redução no valor do parâmetro κ^{-1} (Eq. B), levando a uma redução no potencial elétrico repulsivo a uma determinada distância x (Eq. A). Ou seja, à medida que aumenta a concentração de eletrólitos em solução, há uma maior tendência à floculação do sistema (4). Embora o potencial de superfície (ψ_0) não possa ser medido diretamente, o potencial repulsivo entre as partículas de um sistema pode ser avaliado através do potencial zeta, que corresponde ao potencial elétrico no plano de cisalhamento que separa a camada rígida da camada difusa. Medidas de potencial zeta são também sensíveis à compressão da dupla camada elétrica decorrente da adição de um eletrólito à solução sendo, portanto, um importante indicador do grau de dispersão de uma suspensão (4).

Além do potencial zeta, o comportamento reológico de uma suspensão é também uma importante ferramenta para avaliar o seu grau de dispersão (5). Suspensões bem dispersas apresentam, geralmente, um comportamento pseudoplástico, independente do tempo, além de não apresentarem tensão de escoamento. Suspensões floculadas, por outro lado, apresentam um comportamento tixotrópico (dependente do tempo) e desenvolvem uma tensão de escoamento. Tais características decorrem da formação de aglomerados de partículas sob efeito das forças atrativas de Van der Waals. Sob cisalhamento, tais estruturas se rompem, liberando o líquido aprisionado em seu interior, causando uma redução da viscosidade do sistema. A maior ou menor facilidade com que isso ocorre depende do grau de coesão das partículas, ou seja, do quanto as forças repulsivas conseguem anular a atração de Van der Waals. Assim, aglomerados formados na ausência de qualquer força repulsiva são mais coesos e requerem maior energia para serem rompidos, resultando em valores elevados de tensão de escoamento e um comportamento altamente tixotrópico (5). Por outro lado, à medida que as forças repulsivas surgem e conseguem se sobrepor às forças de atração, a coesão do

aglomerado diminui, o que resulta em uma redução da tensão de escoamento e um comportamento cada vez menos dependente com o tempo, ou seja, uma redução na tixotropia do sistema. O comportamento reológico de suspensões pode ser avaliado através de curvas de tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de cisalhamento aplicada ($\dot{\gamma}$), conforme ilustrado na Figura 1.

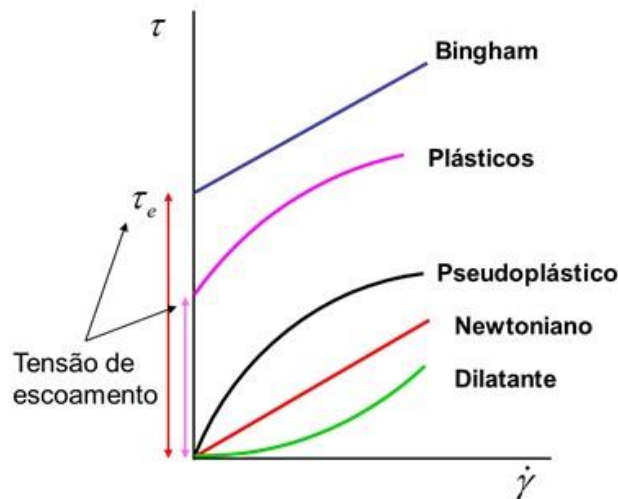


Figura 1 - Curvas de tensão em função da taxa de cisalhamento.

MATERIAIS E MÉTODOS

Estudo do Potência Zeta

Para as medidas de potencial zeta foi utilizado o aparelho ESA9800. Preparou-se uma suspensão de alumina contendo 37,5% em volume de sólidos e 1,5% de poliácrlato de sódio (Dispex N-40, BASF) como dispersante. A suspensão foi desaglomerada em moinho de bolas durante 40 minutos. Em seguida, para cada ensaio, separou-se uma alíquota da suspensão suficiente para ser diluída até um volume de 190 ml com concentração de sólidos de 2% em volume. Colocou-se as soluções de 0,5M de nitrato de estrôncio e 0,5M de cloreto de magnésio, separadamente, em uma bureta digital capaz de adicionar quantidades pré-definidas da solução salina à suspensão, durante o experimento. Assim, avaliou-se o potencial zeta das partículas de alumina em função da concentração de $MgCl_2$ e de $Sr(NO_3)_2$, separadamente. Em seguida, o resultado foi utilizado graficamente para a comparação junto à viscosidade e desta maneira, analisar o comportamento reológico.

Estudo da Viscosidade

Para o estudo do comportamento reológico da suspensão foi preparada uma suspensão de alumina conforme descrito no item anterior a qual, após desaglomeração em moinho de bolas foi separada em alíquotas de 60 mL, pesando aproximadamente 113g cada uma. Para cada amostra foi acrescentada uma quantidade de solução iônicas de 0,5 molar de nitrato de estrôncio ou de cloreto de magnésio sob intensa agitação mecânica em um misturador de alto cisalhamento (Silverson L4RT equipado com rotor tubular de $\frac{3}{4}$ ""). As quantidades adicionadas variaram entre 0,1 e 2,6 ml de solução salina.

Após a homogeneização completa, separou-se 10 mL de cada amostra para serem analisadas no viscosímetro (Brookfield LV DV-II+Pro equipado com o adaptador para pequenas amostras, SSA). Mediu-se a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento aplicada à suspensão, a qual variou entre 2,5 e 52 s^{-1} , retornando gradualmente até 2,5 s^{-1} . Antes de iniciar cada medida a amostra de suspensão foi cisalhada com uma velocidade de 200 RPM por 30 segundos para uniformizar a história de cisalhamento do fluido.

Novos experimentos com a mesma suspensão de alumina foram realizados, porém com apenas 200, 400, 800 e 1300 microlitros de solução de nitrato de estrôncio e com a programação para rotações de 3, 5 e 10 rpm em função do tempo de 180 segundos. Além disso, para cada uma destas amostras foi feita uma análise da viscosidade com a taxa de cisalhamento, na qual a amostra ficava em uma rotação de 200 rpm e depois ficava um minuto em repouso e após isso foi realizado o teste.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudo do Potencial Zeta

À medida que se acrescentam as soluções iônicas à suspensão de alumina, nota-se que o potencial zeta diminui (em módulo) gradualmente (Figura 2), até atingir valores próximos de zero. Isso ocorre porque essas soluções iônicas causam a compressão da dupla camada elétrica formada ao redor das partículas, na presença do polieletrólito aniônico usado como dispersante. Ambas as soluções salinas foram efetivas na redução do potencial zeta. No entanto, tal efeito foi observado com concentrações menores da solução de $Sr(NO_3)_2$. Por exemplo, após

uma adição de 10 μL de solução salina, o potencial zeta era de 15 mV para a solução de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, e cerca de -35 mV para a solução de MgCl_2 .

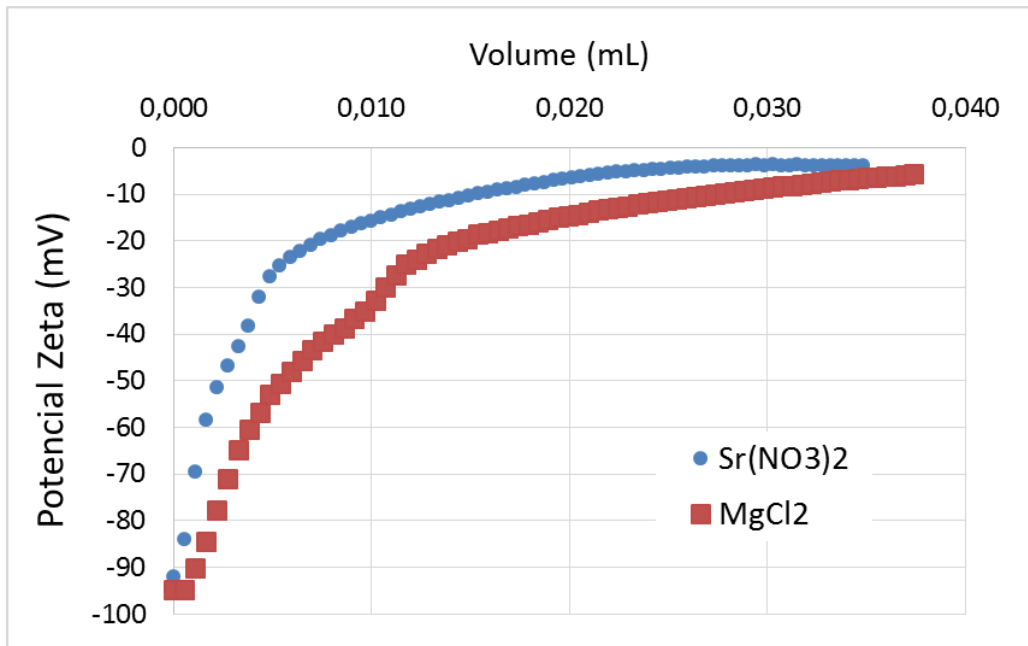


Figura 2 - Variação do potencial zeta em função do volume de solução de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ou de MgCl_2 .

Após esta análise preliminar, avaliou-se o efeito da redução do potencial zeta sobre o nível de coagulação resultante na suspensão, através da caracterização do comportamento reológico das suspensões com diferentes níveis de adição de soluções salinas..

Estudo da Viscosidade

Primeiramente, analisou-se os resultados de comportamento reológico da suspensão, dados pela curva de tensão *versus* taxa de cisalhamento. Os volumes de nitrato de estrôncio e cloreto de magnésio adicionados à suspensão de alumina foram 0, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000, 1300, 1600, 2000 e 2600 μL . A Figura 3 mostra alguns resultados representativos para 4 amostras. Nota-se que a adição de nitrato de estrôncio causa um aumento na viscosidade e ao mesmo tempo aumenta também a área de histerese registrada na curva de carregamento e descarregamento, o que indica a ocorrência de floculação da suspensão.

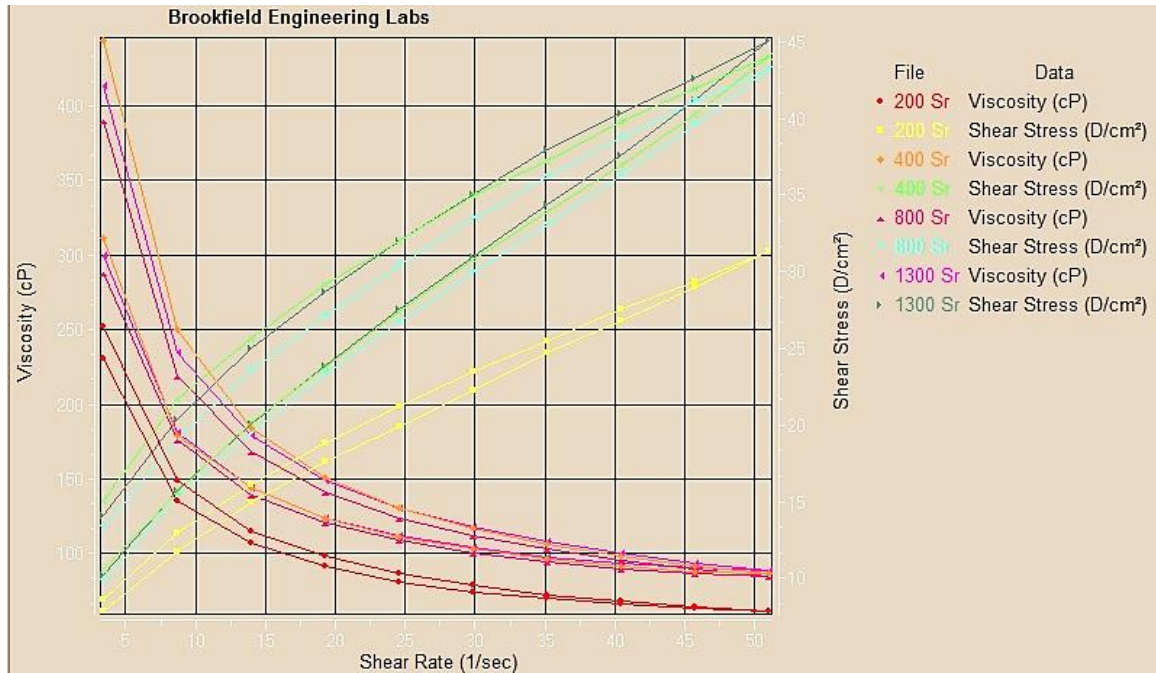


Figura 3 - Gráfico da viscosidade em função da tensão de escoamento para diferentes volumes da solução de nitrato de estrôncio (200, 400, 800 e 1300 microlitros).

Pode-se observar que uma relação direta entre a concentração de nitrato de estrôncio e a viscosidade da suspensão. O mesmo comportamento foi observado com a adição de solução de $MgCl_2$. Utilizando-se o próprio software do equipamento, calculou-se a tensão de escoamento das suspensões através do modelo de Herschel-Bulckley, conforme a equação (A):

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (A)$$

Onde: τ é a tensão de cisalhamento, τ_0 é a tensão de escoamento, K é o índice de consistência, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento aplicada e n é o índice de fluidez.

A partir dos dados obtidos, foram comparados os valores de viscosidade aparente à taxa de $19,27 \text{ s}^{-1}$ do fluido e de tensão de escoamento em função do volume de solução (0,5 Mol/L) adicionada à suspensão, tanto para o nitrato de estrôncio quanto para o cloreto de magnésio, como mostram as figuras 4-a) e 4-b).

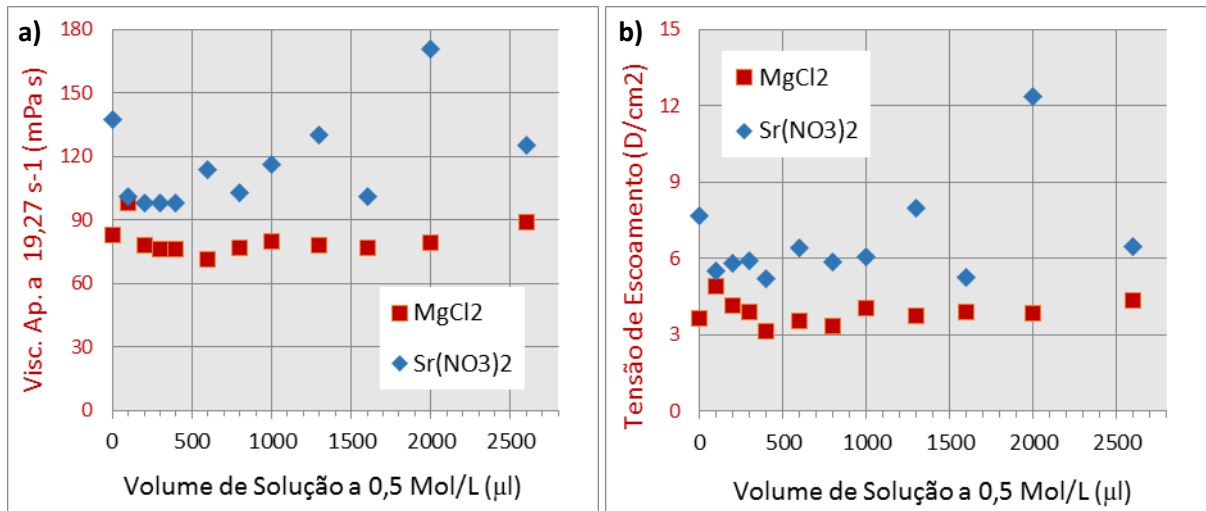


Figura 4 – a) Variação da viscosidade aparente (medida à taxa de 19,27 s⁻¹) e b) variação da tensão de escoamento em função do volume das soluções 0,5 Mol/L de Sr(NO₃)₂ ou de MgCl₂.

Nota-se que não houve uma tendência clara de variação dos parâmetros reológicos analisados à medida que as soluções iônicas foram acrescentadas, ao contrário do que se observou com o potencial zeta. Esta característica fica mais evidente quando se observa o gráfico de tensão de escoamento em função do potencial zeta, como mostram as figuras 5-a) e 5-b).

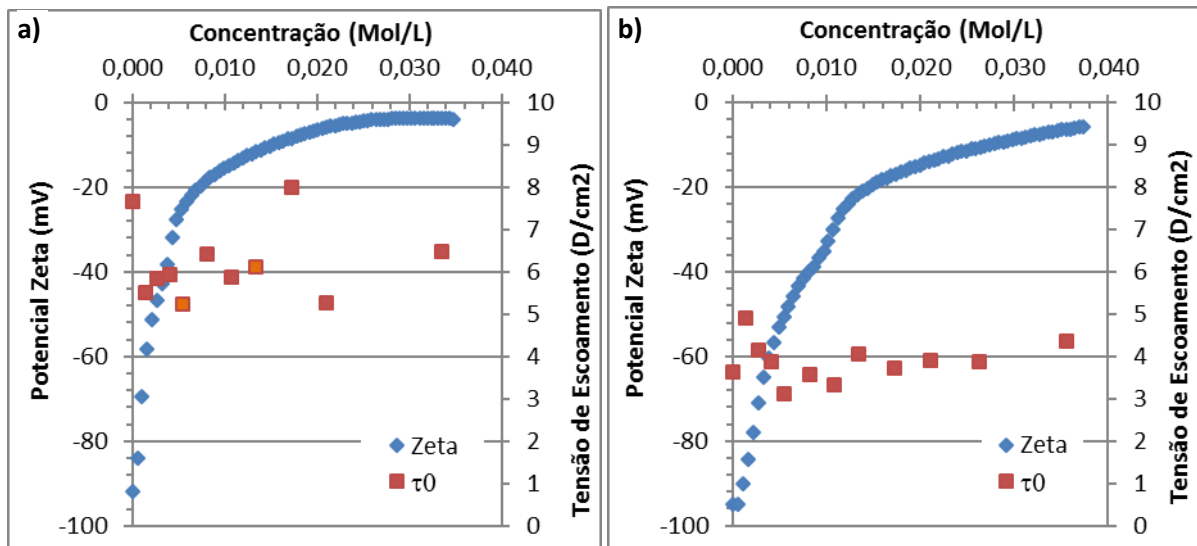


Figura 5 - Variação da tensão de escoamento e do potencial zeta em função a) da concentração de Sr(NO₃)₂ e b) da concentração de MgCl₂.

Pode-se observar que os valores de tensão de escoamento não seguiram a tendência esperada de aumento com a concentração de solução iônica adicionada,

o que deveria ocorrer, pois houve redução no valor do potencial zeta. Assim, concluiu-se que o ensaio realizado não foi sensível o suficiente para captar esta tendência e decidiu-se por efetuar análises adicionais com taxas de cisalhamento menores, causando uma perturbação menor na formação de aglomerados de partículas.

A nova metodologia de ensaio proposta avaliou a variação da viscosidade da suspensão ao longo do tempo após a adição da solução de nitrato de estrôncio e homogeneização no misturador de alto cisalhamento e após 1 minuto no porta-amostra do viscosímetro a 200 RPM. Os experimentos foram feitos com rotação do *spindle* a velocidade constante de 1, 3, 5 e 10 RPM. Como para as diferentes rotações, os gráficos seguiram o mesmo padrão, escolheu-se o gráfico para a rotação de 3 rpm, como mostra a figura 8.

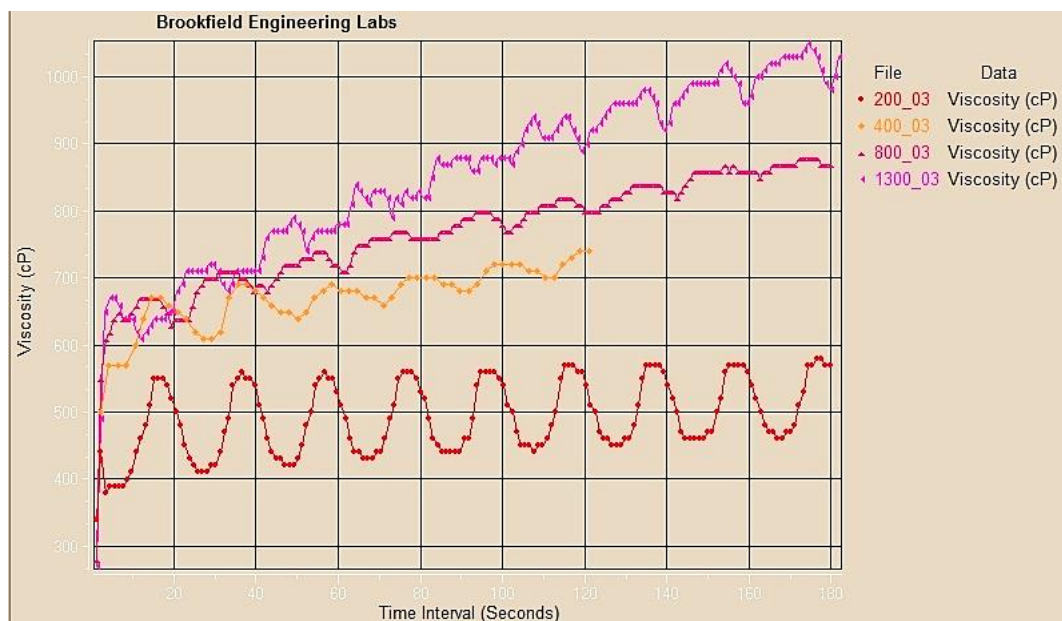


Figura 6 – Variação da viscosidade aparente em função do tempo para adições de 200, 400, 800 e 1300 µl de solução de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 Mol/L) a uma rotação de 3 RPM.

Nota-se que o aumento da concentração de nitrato de estrôncio faz com que a viscosidade da suspensão aumente mais rapidamente, devido a um processo de floculação das partículas causado pela redução do potencial zeta. Devido às baixas taxas de cisalhamento utilizadas, há uma menor perturbação na formação dos aglomerados de partículas e isso permitiu observar melhor o efeito da solução iônica sobre o processo de floculação. A partir da figura 15, selecionou-se os pontos

referentes à viscosidade para o tempo de 120 segundos e fez-se a comparação com o valor do potencial zeta em função da concentração da solução de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, mostrado na figura 9.

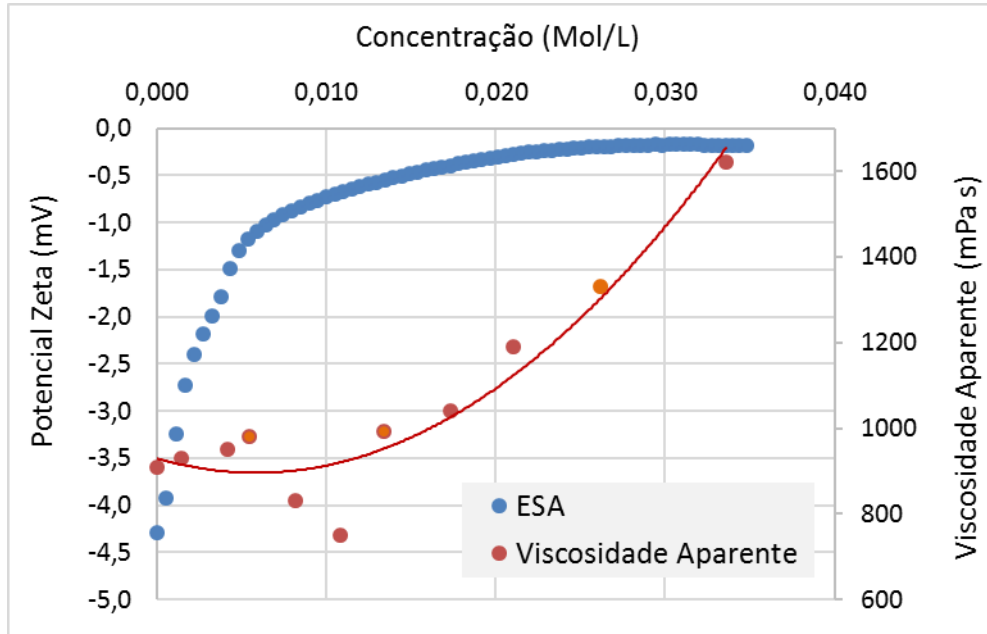


Figura 7 - Gráfico do potencial zeta e da viscosidade aparente da suspensão após 120s a 3 RPM, em função da concentração de solução de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Com esta nova programação do viscosímetro, conseguimos ter um experimento mais sensível em relação a viscosidade e a tensão de cisalhamento e pudemos obter resultados melhores, indicando que conforme aumentamos a concentração da solução há um aumento da viscosidade da suspensão. Isso tende a gerar espumas com maior estabilidade após sua produção, pois são moldadas e permanecem em repouso, de modo que sua viscosidade aumenta ao longo do tempo.

CONCLUSÃO

Nos estudos sobre o potencial zeta, à medida que se aumenta a concentração das soluções iônicas o potencial zeta diminui em módulo até se aproximar de zero. Tal mudança não resultou, entretanto, em alterações significativas no comportamento reológico das suspensões, quando aplicado um teste convencional de variação da curva tensão x taxa de cisalhamento. Esperava-se que um aumento

da tensão de escoamento e da viscosidade aparente das suspensões com a redução do potencial zeta. Em uma nova análise do comportamento reológico, aplicou-se uma taxa de cisalhamento reduzida e constante ao longo do tempo. Este novo ensaio revelou um aumento gradual e contínuo da viscosidade aparente da suspensão ao longo do tempo, causado pela gradual estruturação das partículas dispersas no fluido. A taxa de aumento da viscosidade apresentou uma boa correlação com os valores de potencial zeta, indicando que a coagulação da suspensão realmente ocorre à medida que o potencial zeta é reduzido. Porém, os aglomerados resultantes apresentam baixa coesão, sendo facilmente rompidos sob taxas de cisalhamento mais elevadas. Deve-se destacar que a concentração de sólidos estudada (37,5% vol.) foi relativamente baixa, de modo que a coagulação resultante da adição de soluções salinas resultou em uma estrutura de baixa coesão, facilmente rompida sob cisalhamento. Assim, o efeito da coagulação não pôde ser detectado de maneira satisfatória através de ensaios normalmente empregados na caracterização reológica de suspensões, mas apenas através de um ensaio de caracterização reológica sob baixo cisalhamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro Universitário da FEI pelo apoio através de bolsa de Iniciação Científica oferecida à aluna Gabriela Iervolino Piazon, e pela estrutura de laboratórios disponibilizada.

REFERÊNCIAS

1. REED, J. S. Principles of Ceramics Processing. 2 ed. Wiley, 1995.
2. LEWIS, J. A. Colloidal Processing of Ceramics. J. Am. Ceram. Soc. v.83, n.10, p.2341-2359, 2000.
3. OLIVEIRA, I.R.;STUDART, A.; PILEGGI, R.;PANDOLFELLI, V. Dispersão e Empacotamento de Partículas, p. 1-54, 2000.
4. HIMENZ, P.C. Principles of Colloid and Surface Chemistry. 2nd Ed., Marcel Dekker Inc., 1986.
5. Moreno, R. Reología de Suspensiones Cerámicas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 2005.

EFFECT OF SHEAR RATE ON THE ASSESSMENT OF RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF COAGULATED ALUMINA SUSPENSIONS

ABSTRACT

The rheological behavior of ceramic slurries is an important variable in liquid forming processes and in some cases, shear thinning, associated with yield stress, is crucial. The addition of electrolytes to the suspension allows the control of the ceramic suspensions' rheology because it causes compression of the electrical double layer, resulting in the aforementioned characteristics. In this study, we assessed the zeta potential and the rheology of alumina suspensions stabilized with sodium polyacrylate. Afterwards, a solution of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ was added to the suspension and its effects were investigated on the state of dispersion. It was found that the addition of the saline solution significantly reduces the zeta potential due to compression of the electrical double layer. However, the rheological behavior recorded in a conventional test stress x shear rate was minimally affected, contrary to the expectation of increased viscosity and yield stress. Therefore, further tests were made under low shear rates (0.34 to 3.4 s^{-1}), revealing a smooth trend of increase in viscosity over time, which increases with concentration of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. It is further noted that the lower the shear rate applied, the greater the rate of increase in viscosity, suggesting that the clotting results in a structure of low cohesion, more easily broken under high shear. This structuration process could not be detected in conventional rheology tests.

Keywords: Suspension, rheology, zeta potential, alumina, coagulation.