

## **ANÁLISE REOLÓGICA DE SUSPENSÕES CERÂMICAS COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS**

**L.F.G. Setz<sup>1</sup>, L. Koshimizu<sup>1</sup>, S.R.H. Mello-Castanho<sup>2</sup>, M.R. Morelli<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, Rodovia Washington Luís, km 235, S. Carlos, SP 13565-905.*

<sup>2</sup>*Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo, SP 05508-900. lfsetz@yahoo.com.br*

### **RESUMO**

*A produção de massas cerâmicas de óxidos “puros” (íttria, zircônia, titânia, alumina, etc), a partir de suspensões concentradas é interessante, pois diferentemente das massas cerâmicas plásticas (argilas), que tem seus comportamentos avaliados muitas vezes de modo empírico, possuem comportamentos reológicos bem compreendidos. Sendo assim, controlando os parâmetros reológicos das suspensões concentradas, é possível estender estas análises para melhor compreensão e controle de produção de massas cerâmicas plásticas, fornecendo subsídios para se obter ao final de processos de conformação, como extrusão e calandragem, produtos íntegros e adequados à aplicação desejada. Neste sentido, buscou-se conhecer o comportamento reológico de suspensões de alumina, adequadamente estabilizadas, com altas concentrações de sólidos (>50 %vol.) conformadas inicialmente por colagem em moldes porosos. Suspensões com concentrações de sólidos até 60 %vol. apresentam fluidez adequadas para adições de elementos espessantes/plastificantes para produção de massas cerâmicas plásticas.*

Palavras-chave: Processamento coloidal, reologia, alumina.

### **INTRODUÇÃO**

A conformação plástica envolve a produção de peças a partir de uma mistura de pós e aditivos que proporcionam uma massa plástica coerente,

deformável e que também tem alguma capacidade de manter a sua forma determinada. Estes processos são extensivamente utilizados na fabricação de cerâmicas tradicionais como telhas, vasos e tijolos. Nas argilas, a plasticidade é conseguida somente com a adição de uma pequena quantidade de água <sup>(1)</sup>. Aos sistemas de “óxidos puros”, como alumina, ítria, zircônia, etc, como não possuem plasticidade, materiais orgânicos (ligantes e plastificantes) são adicionados com um solvente para proporcionar a necessária plasticidade e elasticidade. Geralmente, cerca de 25 a 50% de material orgânico, em volume, é necessário para se conseguir a adequada plasticidade para conformação <sup>(2)</sup>.

O comportamento plástico de uma pasta cerâmica extrudável é controlado por diversos fatores <sup>(3)</sup>: (i) fração volumétrica, forma e distribuição de tamanho das partículas, (ii) tipo de forças interpartículas dominantes, (iii) química de superfície, (iv) densidade de empacotamento e (v) comportamento reológico da fase líquida. O controle das propriedades da fase líquida (contínua) é crítica para o sucesso do processo. Como regra geral, a pasta deve ser a mais viscosa possível com a mínima taxa de deformação (ou cisalhamento).

A medição e controle da plasticidade são essenciais para alcançar boas condições de fabricação (formas corretas e baixos tempos de processamento). No entanto, a prática comum é empírica, devido ao grande número de parâmetros existentes, e da falta de meios sensíveis de quantificação para a avaliação da relação complexa entre as características de fluxo e as propriedades dos componentes como extrudados <sup>(4)</sup>, sendo geralmente o comportamento plástico das massas previsto por curvas tensão-deformação de compressão <sup>(5, 6)</sup>.

Por outro lado, tem-se que o comportamento reológico de suspensões cerâmicas é bem compreendido. Sendo a reologia uma das ferramentas fundamentais na definição das condições de processamento a partir de suspensões, e capaz de minimizar heterogeneidades inerentes ao processamento cerâmico <sup>(7-9)</sup> pode-se, estendendo-se as análises reológicas de suspensões com alta concentração de sólidos, para adequada produção e controle de massas cerâmicas plásticas, se obterem subsídios para se atingir de forma controlada ao final do processo, produtos íntegros e adequados à aplicação desejada <sup>(4)</sup>.

Neste sentido, buscou-se neste estudo, conhecer o comportamento reológico de suspensões de alumina para se obter suspensões estáveis com alta concentração de sólidos, porém fluidas o suficiente para serem adicionados, posteriormente, aditivos espessantes/plastificantes capazes de promover massas plásticas coerentes para serem conformadas por rolos a frio (calandragem).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se neste estudo  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinada (A1000, Almatís, EUA), com as seguintes características: D<sub>50</sub> 0,67  $\mu$ m, área de superfície específica de 8,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, densidade de 3,99 g m<sup>-3</sup> e 99,8% de pureza. A morfologia das partículas foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV - Quanta 600FEG, FEI Company, EUA).

O potencial Zeta ( $\zeta$ ) das partículas de alumina foi determinado com um zetâmetro ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation, EUA). As medidas de mobilidade eletroforética foram realizadas em suspensões aquosas diluídas; 3,9.10<sup>-3</sup> g L<sup>-1</sup> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (água pura Milli-Q). Utilizou-se como eletrólito indiferente KNO<sub>3</sub>, com concentração fixa de 10<sup>-3</sup> M. O ajuste de pH, no intervalo de 2 a 12, foi realizado adicionando-se KOH e HNO<sub>3</sub>.

As suspensões de pós de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparadas utilizando-se água deionizada com concentrações de sólidos de 75-85 % em massa (correspondente a 42-60 % em volume) e ácido cítrico (P.A. Synth, Brasil), como dispersante, na concentração de 0,2%, de acordo com trabalhos existentes<sup>(10, 11)</sup>. As suspensões foram homogeneizadas, em moinho de bolas utilizando esferas de alumina como elementos de moagem, por 24 horas. O comportamento reológico foi avaliado utilizando-se um reômetro (Haake RS600, Thermo, Alemanha) operando no modo de velocidade controlada (*Control Rate* - CR). O sensor utilizado consistiu de um rotor duplo cone e uma placa estacionária, correspondendo a um sistema de medição do tipo *Searle*. O sensor é ainda, protegido com uma tampa-placa para minimizar problemas de evaporação.

O comportamento reológico das suspensões foi determinado pelas curvas de fluxo executadas no modo de velocidade controlada (CR). As medidas de fluxo foram realizadas elevando-se a velocidade de cisalhamento de 0 a 1000

$s^{-1}$  em 300 segundos, mantendo-se a  $1000 s^{-1}$  for 120 segundos e retornando a  $0 s^{-1}$  em 300 segundos. Nas suspensões contendo 55 e 60 %vol., devido às altas resistências sob cisalhamento, a elevação da velocidade foi limitada, porém os parâmetros foram avaliados proporcionalmente. A temperatura foi mantida constante a  $25^{\circ}C$  durante todo o experimento. Todos os parâmetros reológicos, como os valores de tixotropia e os ajustes dos modelos matemáticos adequados, foram extraídos a partir das curvas de fluxo obtidas no modo CR para todas as suspensões produzidas, utilizando-se o *software* Haake RheoWin 3.61.0004.

As suspensões ensaiadas no reômetro foram conformadas na forma de pequenos discos cerâmicos com diâmetro de 1,5 cm, por colagem em molde de gesso <sup>(12)</sup>. As amostras conformadas foram secas por 48 horas em temperatura ambiente e posteriormente determinou-se a densidade em verde pelo método de intrusão de mercúrio (modelo Poresizer 9320, Micromeritics, EUA). As peças foram sinterizadas a  $1600^{\circ}C/1$  h em forno elétrico (BF 51524C, LindbergBlue, EUA) e as densidades finais foram determinadas pelo método de imersão em água baseado no princípio de Arquimedes. Os resultados são expressos em porcentagem relativa à densidade teórica ( $D_t$ ) da  $\alpha-Al_2O_3$  ( $3,99 g cm^{-3}$ ).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, é apresentada uma micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da  $\alpha-Al_2O_3$  utilizada neste estudo onde se observa partículas lamelares e com alguma variação na distribuição de tamanho das partículas. A morfologia é importante, pois, influenciam diretamente o comportamento das suspensões concentradas <sup>(13)</sup>.

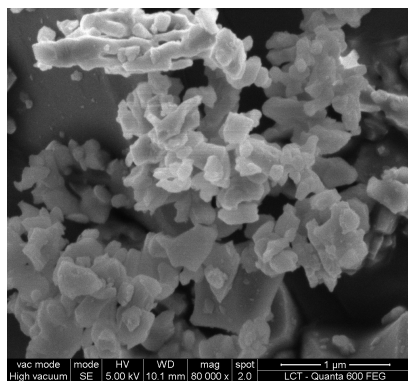


Figura 1. Micrografia (MEV) dos pós de  $\alpha-Al_2O_3$ .

A Figura 2 apresenta a curva de potencial Zeta da alumina em água. Como esperado, o valor do ponto isoelétrico ocorreu a  $\sim$ pH 9,0<sup>(13)</sup> e os melhores valores de estabilidade ( $|\zeta| > 20\text{mV}$ ) foram observados abaixo de pH 7,0 e acima de pH 11,0. Para a produção das suspensões adicionou-se 0,2% m. de ácido cítrico, como dispersante. Esta adição, baseada em trabalhos existentes<sup>(10)</sup>, leva em conta uma série de fenômenos superficiais envolvidos para adequada estabilidade das suspensões aquosas de alumina, porém, por simples observação da curva de estabilidade apresentada na Figura 2, e sabendo que a adição de 0,2% m. de ácido cítrico, em uma suspensão concentrada, promove um valor de pH de aproximadamente 5,0 verifica-se que nesta condição já há um valor de potencial Zeta adequado para produção de suspensões estáveis.

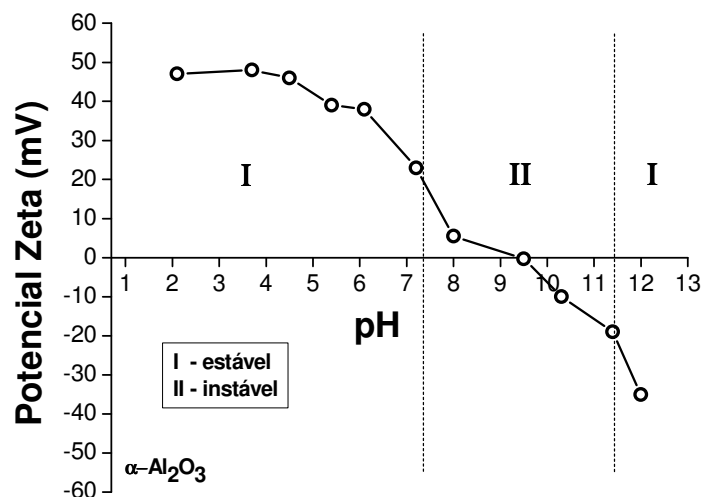


Figura 2. Curva de potencial Zeta da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  em água.

As curvas de fluxo das suspensões de alumina com diversas concentrações de sólidos são apresentadas na Figura 3. Observa-se que, além do esperado aumento na resistência ao fluxo em suspensões mais concentradas, há uma mudança no comportamento das suspensões de fluidificante para espessante com o aumento na concentração de sólidos das suspensões.

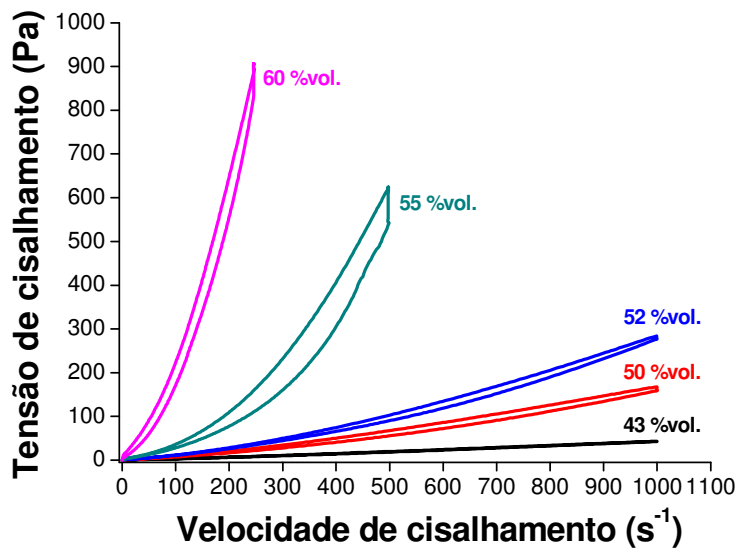


Figura 3. Curvas de fluxo obtidas no modo de velocidade controlada (CR) de suspensões de alumina com diversas concentrações de sólidos.

Essa transição, à medida que a concentração de sólidos aumenta, é deslocada a velocidades de cisalhamento cada vez menores (Figura 4) e na concentração de 55%vol., mostrada em detalhes na Figura 5, se inicia a  $50 \text{ s}^{-1}$ .

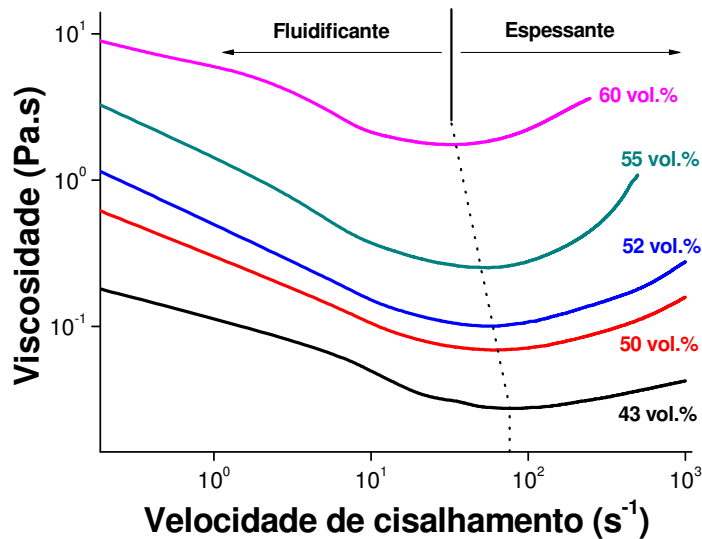


Figura 4. Curva de viscosidade em função da velocidade de cisalhamento, mostrando o deslocamento da transição do comportamento fluidificante para espessante em suspensões de alumina com diversas concentrações de sólidos.

Essa mudança de comportamento é semelhante à transição observada em suspensões concentradas de caulim <sup>(14)</sup>. O aumento na viscosidade a partir

de  $400 \text{ s}^{-1}$  nas suspensões de caulim é atribuído a formação de uma estrutura do tipo “castelo de cartas” em função da interação, devido à diferença eletrostática existente, entre as bordas e as faces das partículas de caulim, na suspensão de alumina este comportamento é atribuído a morfologia lamelar das partículas de alumina, semelhante a do caulim e mostrada na Figura 1, e também ao tamanho das partículas ( $0,67 \text{ }\mu\text{m}$ ) <sup>(13)</sup>, associados à alta concentração de sólidos. Esta transição não está totalmente esclarecida, porém, Boersma et al., <sup>(15)</sup> estudaram este fenômeno e propuseram uma expressão que define um número adimensional ( $N_D$ ) que relaciona o efeito das forças viscosas atuantes sobre as partículas com as forças repulsivas entre elas, conforme apresentado na equação (A), onde  $\eta_s$  é a viscosidade do meio,  $d$  é o tamanho médio de partícula,  $\epsilon_0\epsilon_r$  é a constante dielétrica e  $\psi_0$  é o potencial superficial.

$$N_D = \frac{6\pi\eta_s d^2 \dot{\gamma}}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r \psi_0^2} \quad (\text{A})$$

Na condição de espessamento por cisalhamento ( $N_D > 1$ ) e devido ao fato de que este comportamento ocorre naturalmente, geralmente uma dependência com o tempo acompanha o fenômeno, como pode ser observado na Figura 3, onde há o aumento na área contida entre as curvas de fluxo de subida e descida nas diversas concentrações de sólidos (tixotropia).

O modelo de Cross foi utilizado neste estudo, pois pode prever convenientemente a forma geral das curvas de fluxo, introduzindo os valores de viscosidade limite extrapolados a velocidade zero ( $\eta_0$ ) e à velocidade infinita ( $\eta_\infty$ ) fornecendo informações importantes e precisas do comportamento nas condições de altas e muito baixas velocidades de cisalhamento, próximas as condições de repouso <sup>(13)</sup>.

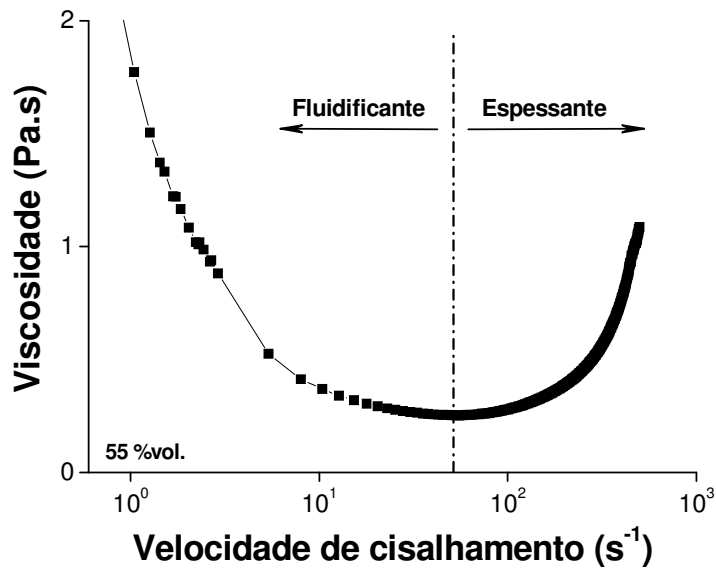


Figura 5. Curva de viscosidade em função da velocidade de cisalhamento, mostrando em detalhes a transição do comportamento fluidificante para espessante à  $50 \text{ s}^{-1}$  em uma suspensão contendo 55 %vol. de sólidos.

A Figura 6 apresenta a curva de concentração máxima de sólidos, através dos valores de viscosidade relativa em função da fração de volume de sólidos (curvas  $\eta_r - \phi$ ) das suspensões estáveis. A curva foi calculada considerando a região de alta velocidade de cisalhamento, ajustando os dados experimentais obtidos (símbolos) com o modelo de Krieger–Dougherty (linha tracejada) <sup>(16)</sup>, onde se encontrou o valor  $\phi_{\text{máximo}}$  acima de 60, muito próximo à concentração máxima de sólidos utilizada neste trabalho.

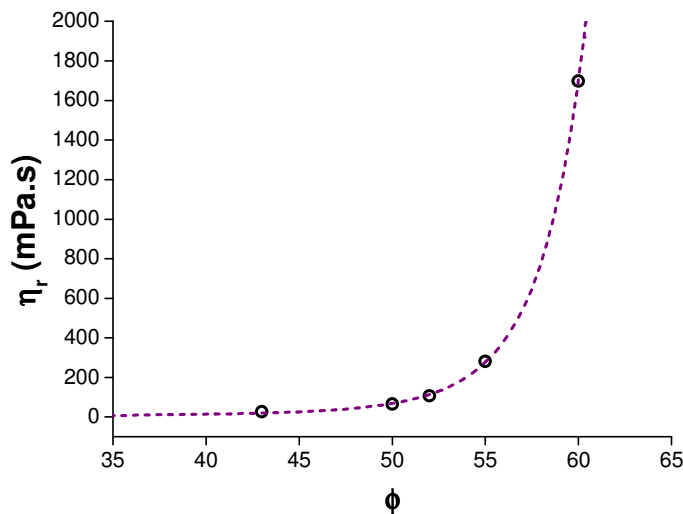


Figura 6. Curva de viscosidade relativa em função fração volumétrica de sólidos.

As análises reológicas para todas as suspensões estudadas são apresentadas na Tabela I. Nesta tabela, observa-se um aumento em todos os parâmetros com o aumento na concentração de sólidos, conforme esperado. Os valores de tixotropia, calculados através do *software* do reômetro, consideram as diferenças entre toda a variação de velocidade estudada e, portanto, uma pequena variação entre as curvas de 1 unidade, por exemplo, em uma extensão de 0 a 1000 s<sup>-1</sup>, dá uma diferença desta ordem de grandeza. Desta maneira, estes valores calculados são relativos e somente nos dão uma idéia do comportamento das suspensões analisadas. Entretanto, devido à tendência das suspensões ao espessamento (dilatância) a partir da velocidade de cisalhamento de 50 s<sup>-1</sup>, evidenciada em maiores concentrações de sólidos, conforme ilustrada na Figura 5 para uma concentração de 55 %vol., explica os valores negativos (anti-tixotropia), geralmente associados ao espessamento frente ao fluxo <sup>(13)</sup>. Os valores de viscosidade dinâmica de 10 s<sup>-1</sup> são considerados devido a que, geralmente, este é o valor alcançado na conformação por colagem em moldes porosos (*slip casting*) <sup>(13)</sup>.

Como objetivo deste trabalho, suspensões com a máxima concentração de sólidos utilizada (60 %vol.), são adequadas à produção de massas cerâmicas plásticas, por adição de aditivos espessantes/plastificantes, como o hidroxipropil metilcelulose (HPMC) <sup>(17)</sup>, por exemplo, com valores de viscosidades da ordem de 2000 mPa.s à 10 s<sup>-1</sup>, ou seja, suficientemente fluidas para adequada conformação <sup>(2, 6)</sup>.

Tabela I - Propriedades reológicas de suspensões de alumina com diversas concentrações de sólidos.

Conc. sólidos (%vol.)	Conc. sólidos (%m.)	Parâmetros do modelo		Tixotropia (Pa s <sup>-1</sup> )	Viscosidade a 10 s <sup>-1</sup> (mPa.s)
		Cross			
		Viscosidade a 0 s <sup>-1</sup> (mPa.s)	Viscosidade limite (mPa.s)		
43	75	54,8	26,3	-889,5	48,5
50	80	17010,0	65,7	-8761,0	103,4
52	81	28550,0	106,5	-8742,0	150,1
55	83	49570,0	280,6	-20460,0	383,9
60	85	4841,0	1698,0	-24320,0	2183,0

A densidade relativa a verde de todas as peças coladas em moldes de gesso apresentaram valor em torno de 70 %D<sub>t</sub>, ou seja, independente da concentração de sólidos da suspensão, é possível se obter produtos semelhantes. A diferença nos conteúdos de sólidos influencia diretamente a velocidade de conformação e os processos de secagem então, busca-se sempre um meio termo, uma rápida conformação, porém suficiente para possibilitar um adequado controle dimensional do produto.

Os valores de densidade relativa após sinterização (1600°C/1 h), conforme esperado em função dos bons valores alcançados de densidades a verde, são elevados. Refletidos em produtos íntegros, densos e homogêneos.

Tabela II - Densidades das peças coladas em molde de gesso a partir de suspensões de alumina com diferentes conteúdos sólidos e sinterizadas a 1600°C/1 h.

Concentração de sólidos (%m.)	Concentração de sólidos (%vol.)	Densidade a verde (%D <sub>t</sub> )	Densidade sinterizada (%D <sub>t</sub> )
75	43	70,0 ± 0,6	98,9 ± 0,1
80	50	70,1 ± 4,2	99,0 ± 0,1
81	52	70,4 ± 0,7	99,2 ± 0,2
83	55	70,4 ± 1,8	98,8 ± 0,2
85	59	70,4 ± 3,8	98,7 ± 0,2

## CONCLUSÕES

As suspensões com alta concentração de alumina apresentam uma transição de comportamento fluidificante a espessante na velocidade de cisalhamento próxima de 50 s<sup>-1</sup>, atribuída à morfologia lamelar e ao tamanho das partículas (0,67µm) de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A viscosidade alcançada em suspensões aquosas com concentrações de 85% em massa é adequada à adição de elementos espessantes/plastificantes para produção de massas cerâmicas plásticas coerentes.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pela bolsa de Pós-Doutorado de Luiz Fernando Grespan Setz, ao CNPq pela bolsa de doutorado de Laís Koshimizu e à CAPES.

## REFERÊNCIAS

- (1) SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. vol. 1, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1989.
- (2) REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.
- (3) BENBOW, J. J., OXLEY, E. W., BRIDGWATER, J. The extrusion mechanics of pastes - the influence of paste formulation on extrusion parameters. **Chem. Eng. Sci.**, v. 42, n.9, p. 2151-2162, 1987.
- (4) RIBEIRO, M. J., FERREIRA, J. M., LABRINCHA, J. A. Plastic behaviour of different ceramic pastes processed by extrusion. **Ceram. Int.**, v. 31, n.4, p. 515-519, 2005.
- (5) REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.
- (6) RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design**. Marcel Dekker, 1992.
- (7) LANGE, F. F. Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 72, n. 1, p. 3-15, 1989.
- (8) LEWIS, J. A. Colloidal Processing of Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 83, n. 10, p. 2341-2359, 2000.
- (9) RASTEIRO, M. G., SALGUEIROS, I. Rheology of Particulate Suspensions in Ceramic Industry. **Particul. Sci. Technol.**, v. 23, p. 145-157, 2005.
- (10) HIDBER, P. C., GRAULE, T. J., GAUCKLER, L. J. Citric Acid - A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, n. 7, p. 1857-1867, 1996.
- (11) OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas - Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. Fazenda Arte Editorial, São Paulo, 2000.
- (12) CARVAJAL, A., MORENO, R. Estudio de algunas propiedades de los moldes de escayola para el colaje de materiales no arcillosos. **Bol. Soc. Esp. Ceram. V.**, v. 27, p.11-15, 1988.
- (13) MORENO, R. **Reología de Suspensiones Cerámicas**. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2005.
- (14) FERRARI, B., MORENO, R., LANGE, F. F. Comportamiento coloidal de un caolín deshidratado. **Bol. Soc. Esp. Ceram. V.**, v. 39, n. 2, p. 229-235, 2000.
- (15) BOERSMA, W. H., LAVEN, J., STEIN, H. N. Shear thickening (dilatancy) in concentrated dispersions. **AIChE J.**, v. 36, n. 3, p. 321-332, 1990.

(16) SETZ, L. F. G., SANTACRUZ, I., COLOMER, M. T., MELLO-CASTANHO, S. R. H., MORENO, R. Tape Casting of Strontium and Cobalt Doped Lanthanum Chromite Suspensions. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 30, n. 14, p. 2897-2903, 2010.

(17) PARDO, A. R. F., MORELLI, M. R. *Processamento Viscoplastico e Conformação Cerâmica por Rolos a Frio a Partir de Suspensões Concentradas de Alumina*. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

## **RHEOLOGICAL ANALYSIS OF CERAMICS SUSPENSIONS WITH HIGH SOLIDS LOADING**

### **ABSTRACT**

*The “pure” oxides (yttria, zirconia, titania, alumina, etc.) pastes ceramics production by concentrate suspensions is interesting because differently than plastic ceramics (clays), where these behaviours are often empirical available, the rheological suspensions behavior are extensively studied. Thus, controlling the concentrate slips rheological parameters, is possible extend these analysis for better understand and control the plastic pastes production, providing subsidies to obtain after shaping process, such as extrusion and calendaring, suitable products for the desired application. Thus, alumina suspensions rheological behavior, with high solids loading (> 50 vol.%) adequately stabilized, slip cast shaped are available in this work. High solids loading suspensions, up to 60 vol.%, presents adequate flow for thickeners/plasticizers elements adds to produce ceramic plastic pastes.*

*Key-words: Colloidal processing, rheology, alumina*