



COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES AQUOSAS DE CROMITO DE LANTÂNIO – DETERMINAÇÃO DE POTENCIAL ZETA

L.F.G. Setz e S.R.H. Mello-Castanho

CCTM- Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais
IPEN/SP - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –
Laboratórios de Processamento Cerâmico de Resíduos.
Av. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, CEP 05508-900, São Paulo, SP, Brazil,

RESUMO

O cromito de lantânio (LaCrO_3) é utilizado como interconector em células SOFC. As técnicas normalmente utilizadas na conformação destes dispositivos, geralmente envolvem suspensões com diferentes concentrações de sólidos que variam em função do processo e geometrias finais desejados. Independente do processo, para que se obtenha como resultado final, peças homogêneas e reprodutíveis, é necessário o controle das condições de preparação das suspensões. Assim, os estudos envolvendo mobilidade das partículas em suspensão utilizando-se das determinações do Potencial Zeta fornecem informações importantes do comportamento destas suspensões durante seu processamento. O estudo do comportamento do LaCrO_3 em suspensão aquosa foi realizado utilizando-se como eletrólito o KNO_3 . A influência do tamanho das partículas de LaCrO_3 , para tempos de moagem de até 5 horas, foram avaliadas em função do pH do meio e do Potencial Zeta calculado. Os resultados indicam que a estabilidade suspensões aquosas é influenciada pelo tamanho médio das partículas de LaCrO_3 .

Palavras-chave: Cromito de Lantânio, Reologia, Potencial Zeta

INTRODUÇÃO

O cromito de lantânio (LaCrO_3) atualmente é um dos materiais mais utilizados como interconectores em células a combustível de óxido sólido (SOFC), por ser capaz de suportar as condições de operação das SOFC, que são: resistência a



ambientes redutores e oxidantes e, boa condutividade elétrica em temperaturas da ordem de 1000°C. Na produção dos modelos para estudos de SOFC, muitas são as geometrias utilizadas, entretanto, um predomínio das configurações envolvendo placas finas e tubos têm ocorrido. Para estas e outras configurações mais complexas faz-se necessário o uso de técnicas envolvendo processamento coloidal como colagem, colagem em fita e *screen print* as quais têm demonstrado serem bastante eficientes na obtenção de geometrias complexas com microestruturas controladas reproduzíveis.

Entre os trabalhos envolvendo processamento cerâmico de cromito de lantânio [1, 2, 3, 4, 5], a opção de processamento coloidal é em meio não aquoso. Este trabalho propõe o estudo do comportamento de suspensões utilizando-se as determinações de potencial zeta em soluções aquosas de cromito de lantânio sintetizados pela rota de reação por combustão.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto utilizado neste estudo foi obtido por reação de combustão a partir de nitratos comerciais dos respectivos metais e de uréia, todos com grau de pureza P.A. (VETEC, Brasil). Os pós como obtidos foram moídos em moinho de alto atrito por tempos de até 5 horas e caracterizados.

Os pós de cromito de lantânio dopado tiveram suas estruturas cristalinas identificadas pela técnica de difração de raios X (DRX), os pós nas diversos tempos de moagem tiveram seus tamanhos de partículas determinados utilizando-se o analisador de tamanhos de partículas 90Plus (Brookhaven Instruments Corporation). O potencial ZETA (ζ) das partículas de cromito de lantânio dopado foi determinado com um zetâmetro ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation). As medidas foram realizadas em suspensões aquosas diluídas, 6,5. 10⁻³g/L de LaCrO₃ (água pura Milli-Q). Para determinação do Potencial ζ do LaCrO₃ utilizou-se como eletrólito indiferente KNO₃ com concentração fixa de 10⁻³M. O ajuste de pH, no intervalo de 2 a 12 foi realizado com quantidades apropriadas de KOH e HNO₃. Utilizou-se DURAMAX D3005 (poliacrilato de amônia (PAA), Rohm and Haas Company, Philadelphia, USA) como dispersante.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A FIGURA 1, mostra o espectro de difração de raios X obtido a partir dos pós de LaCrO_3 dopado onde se observa predominantemente os picos característicos de cromito de lantânio (~90%) e alguns picos referentes a formação de fases secundárias identificadas como SrCrO_4 e LaCrO_4 [8, 9].

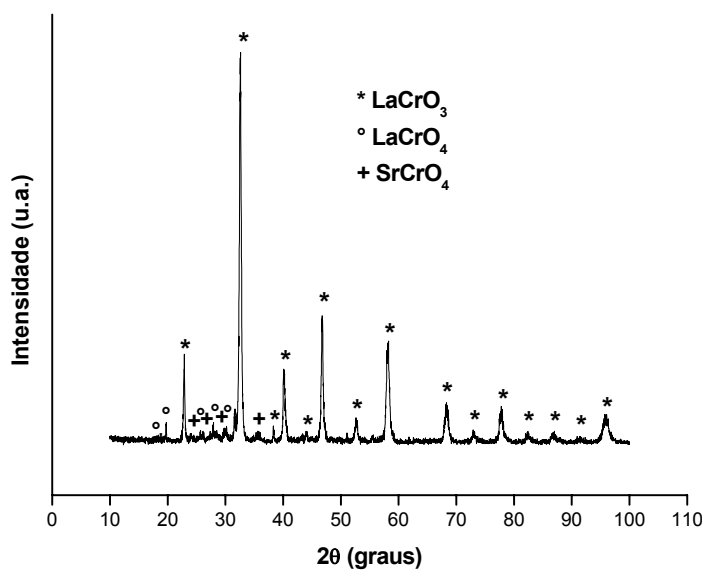


FIGURA 1. Difrátograma obtido a partir do pó de LaCrO_3 .

A distribuição de tamanho de partículas de cromito de lantânio dopado, nos diversos tempos de moagem, foram também medidos no equipamento 90Plus. Observa-se na FIGURA 2 que, aumentando-se o tempo de moagem, os tamanhos médios das partículas, são reduzidos até certo valor, a partir do qual as forças de atração das partículas, infligem aglomeração ou a moagem não demonstra eficiência para maiores tempos.

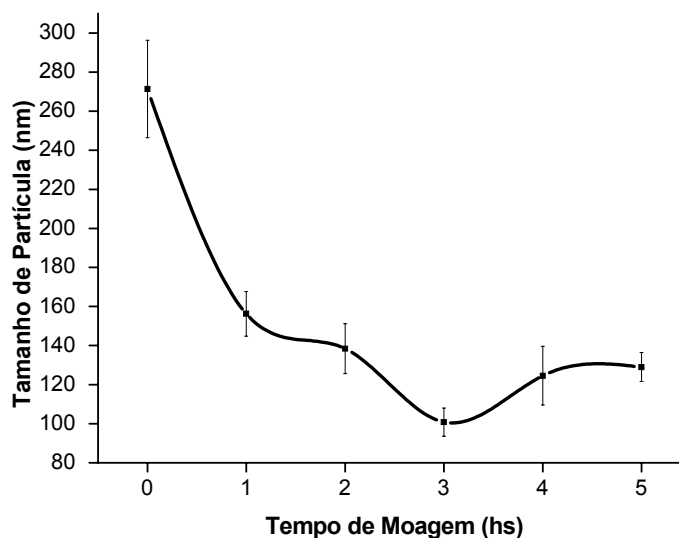


FIGURA 2. Tamanho de partículas de cromito de lantânio dopado, determinados em função do tempo de moagem.

A estabilidade das suspensões de cromito de lantânio dopado, com diferentes tamanhos de partículas, em função do pH foi estudada através das determinações do potencial ζ . Na FIGURA 3 são apresentadas as curvas de potencial ζ utilizando-se como eletrólito indiferente KNO_3 , estas curvas mostram um ponto isoelétrico (PIE) em pH de aproximadamente 8,0 e valores de maior estabilidade em valores de pH abaixo de 5,0 (~27 mV). Os diferentes tamanhos de partículas mantêm com este eletrólito o valor de pH do PIE, somente aumentando os valores do potencial ζ à medida que os tamanhos das partículas são reduzidos. Os valores de estabilidade na condição alcalina apresentam-se baixos. O deslocamento do ponto isoelétrico para valores de pH mais baixos (pH ácido) é possível através da adição de polieletrólitos aniônicos na suspensão [10, 11, 12, 13]. O polieletrólito é composto de unidades de monoméricas como a função carboxílica na qual o grau de dissociação depende do pH da solução [14]. Sob condições alcalinas, a dissociação é favorecida o que facilita muito a adsorção das cadeias poliméricas na superfície das partículas e assim, promovem uma dispersão eficiente através do mecanismo de estabilização eletroestérico [15].

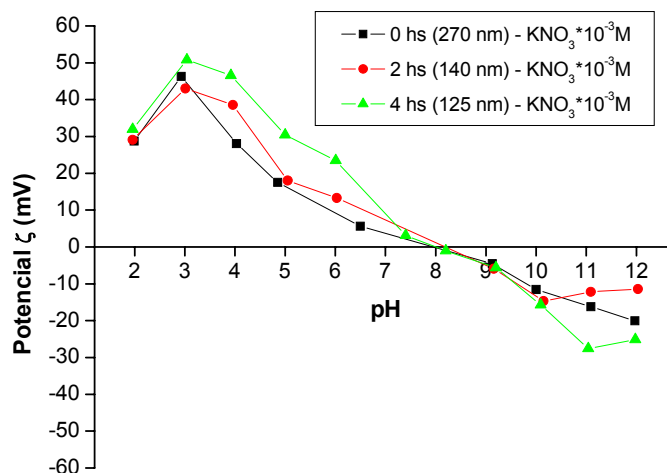


FIGURA 3. Curva de potencial ζ do cromito de lantânio em distintos tempos de moagem, utilizando KNO₃ como eletrólito indiferente.

Na FIGURA 4 é apresentada a curva do potencial ζ em função do pH para adições de um polieletrólito, o poliacrilato de amônia, na concentração de 1% em relação a massa de pó de LaCrO₃ utilizada. Observa-se nesta figura um deslocamento do PIE do pH ~8.0 para um pH ~5.5 e, nesta condição, é possível obter valores de potencial ζ para a produção de suspensões estáveis em pH abaixo de 4,0 (~31 mV) acima de 8,0 (~35 mV). Em relação à suspensão sem dispersante, na condição alcalina, ocorreu um aumento significativo nos valores de potencial ζ em condições bastante satisfatórias para se trabalhar.

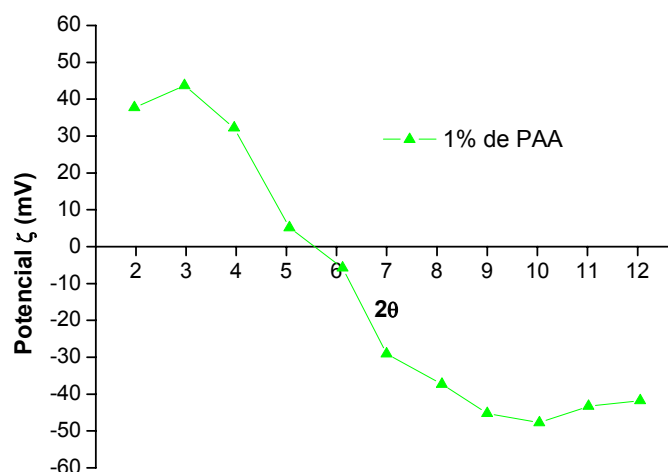


FIGURA 4. Curva de potencial ζ em função do pH, para uma suspensão de LaCrO₃ com adição de 1% e massa de dispersante.



CONCLUSOES

A estabilidade da suspensão aquosa de cromito de lantânio dopado foi estudada através das medidas de potencial ζ e das curvas reológicas. O ponto isoelétrico do cromito de lantânio dopado encontra-se em pH $\sim 8,0$ e decresce com a adição de dispersante polimetacrilato de amônia até valor de pH $\sim 5,5$.

A utilização de eletrólitos distintos, não alterou o comportamento das suspensões preparadas na determinação do potencial ζ .

Valores de potencial ζ adequados para produção de suspensões aquosas estáveis ($\sim 27\text{mV}$) são obtidos em pH inferiores a 5,0 e, com adição do poliacrilato de amônia é possível a obtenção de suspensões aquosas estáveis em valores de pH acima de 8,0.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CNPq, à CAPES, pelas bolsas de doutorado e estágio de doutorado no exterior, do aluno Luiz Fernando Grespan Setz e à FAPESP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SAMMES, N. M; RATNARAJ, R. New process for fabricating interconnect plate for a planar solid oxide fuel cell. **J. Mater. Sci, Lett.**, v.13, p. 678-79, 1994.
- [2] SAMMES, N. M; RATNARAJ, R. Mechanical properties of slip cast $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$. **J. Mater. Sci, Lett.**, v.13, p. 1664-66, 1994.
- [3] SAMMES, N. M; HATCHWELL, C. E. Optimization of slip –cast $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ perovskite material for use as interconnect in SOFC applications. **Mater. Lett.**, v. 32, p. 339-45, 1997.
- [4] MURPHY, M. W.; ARMSTRONG, T. R; SMITH, P. A. Tape casting of lanthanum chromite. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, p. 165-70, 1997.
- [5] BERGFLODT, L.; STAKKESTAD, G. Adsorption behaviour and rheological properties of non-aqueous lanthanum chromite suspension. **J. Disp. Sci. Tech.**, v. 22, n. 2, p. 129-43, 2000.
- [6] KAJI, S; SAKAMOTO, N. Flow properties of aqueous perovskite-type oxide $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ suspension. **Solid. State. Ion.**, v. 108, p. 235-40, 1998.
- [7] BOSCHINI, F; RULMONT, A; CLOOTS, R; MORENO, R. Colloidal stability of aqueous suspension of barium zirconate. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 24, p. 3195-201, 2005.
- [8] SETZ, L. F. G. Obtenção de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ por reação de combustão. 2005, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo



- [9] SETZ, L. F. G; CORRÊA, H.P.S; PAIVA-SANTOS, C. O; MELLO-CASTANHO, S.R.H. Sintering of cobalt and strontium doped lanthanum chromite obtained by combustion synthesis. **Mater. Sci. Forum**, v. 530-531, p. 671-76, 2006.
- [10] FERRARI, B; MORENO, R; LANGE, Y. F. F. Colloidal behavior of a dehydrated kaolin. **Bol. Soc. Esp. Ceram.**, v. 39, n. 2, p. 229-35, 2000.
- [11] ZHAO, L. P; GAO, L. Fabrication and surface characterization of NH₄PAA-stabilized HAZ suspensions. **J. Colloid. Interf. Sci.**, v. 262, n. 2, p. 428-34, 2003.
- [12] BERTRAND, G; FILIATRE, C; MAHDJOUR, H; FOISSY, A; CODDET, C. Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 23, n. 2, p. 263-71, 2003.
- [13] Albano, M. P; Garrido, L. B. Influence of the slip composition on the properties of tape-cast alumina substrates. **Ceram. Int.**, v. 31, n.2, p. 57-66, 2005.
- [14] CESARANO III, J; AKSAY, I. A. Processing of highly concentrated aqueous α -Al₂O₃ suspension stabilized with polyelectrolytes. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 71, p. 1032-67, 1988.
- [15] MORENO BOTELLA, R. **Reología de Suspensiones Cerámicas**. Biblioteca de Ciencias, 17. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005.

RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF LANTHANUM CHROMITE AQUEOUS SUSPENSION – ZETA POTENTIAL DETERMINATION

ABSTRACT

Lanthanum Chromite may be used as interconnect for SOFC's applications due to its particular intrinsic properties as stability in both oxidant and reducing environments and electrical conductivity. However to manufacture these devices that generally present complex shapes as grooved plates and fine pipes, they are necessary the use of the conformation techniques such as screen printing, slip casting, tape casting, extrusion moulding, etc. that are related with colloid processing. Independent of the processing techniques chosen the control of the suspension conditions is important to obtain reproducibility and homogeneous products as final result. In this matter, all contribution to understand the behaviour of the LaCrO₃ fine particles in liquid suspension as the surface state using the Zeta's Potential concepts may supply information by the forecast of the behaviour during the shaped processing. The aqueous suspensions behaviour was studied utilizing doped lanthanum chromite powders, attained by combustion synthesis and 5 hours milled. The electrophoretic mobility measurements of particles in suspension, prepared with the different conditioned powders were made. The KNO₃ electrolyte in pH function was tested. The results indicate that the aqueous suspensions stability is influenced by the average size of LaCrO₃ particles.

Key-words: Lanthanum Chromite, Rheology, Zeta Potential.