

REOLOGIA E PROCESSAMENTO DE SUSPENSÕES CONTENDO FIBRAS NATURAIS DE SÍLICA AMORFA

S. Arcaro¹; J.B. Rodrigues Neto^{1,2}; F. Raupp Pereira¹; J.D. Teixeira¹; F.R.
Cesconeto¹; A.P. Novaes de Oliveira^{1,2}

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
(PGMAT)

²Departamento de Engenharia Mecânica (EMC)
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)
88040-900 Florianópolis, SC, Brasil
sabrinarcaro@yahoo.com.br

Resumo

Suspensões de fibras curtas, de origem mineral, constituídas predominantemente de sílica amorfa, denotadas de FNSA, foram preparadas e analisadas reologicamente e conformadas por slip casting. As suspensões preparadas continham entre 10 e 22,5% de sólidos, poliacrilato de amônia (PAA) entre 0 e 4% como dispersante, e álcool polivinílico (PVA) como ligante entre 2 e 12%. O estudo reológico via viscosimetria rotacional foi utilizado para avaliar a estabilidade das suspensões. Os compactos verdes foram caracterizados com base nas suas densidades. Os resultados indicaram que um teor de sólidos de 20%, 2% de dispersante e 8% de ligante, mantêm as suspensões de FNSA estáveis, além de serem os parâmetros mais adequados para o processamento por slip casting.

Palavras-chave: Sílica, suspensões, reologia, *slip casting*.

INTRODUÇÃO

O processamento de suspensões cerâmicas envolve, em pelo menos uma de suas etapas, a obtenção de um fluido constituído por uma mistura de pós em líquidos. Etapas deste processo, como: moagem, agitação, bombeamento e conformação, tornam o controle reológico uma ferramenta indispensável para o sucesso do processamento cerâmico ⁽¹⁾.

Os métodos de conformação fluida de materiais cerâmicos apresentam vantagens em relação aos demais métodos de conformação, tais como facilidade em conformar geometrias complexas e excelente homogeneidade microestrutural. De fato, o maior controle da uniformidade do empacotamento de pós pode levar a uma melhor homogeneidade de empacotamento no corpo verde o que resulta em materiais com microestrutura bem definida após processo de queima ⁽²⁾.

A escolha de aditivos químicos adequados, bem como, a concentração ideal para cada um deles é de fundamental importância para obtenção de uma suspensão cerâmica estável reologicamente ⁽³⁾. Para estabilizar suspensões de fibras naturais de sílica amorfa (FNSA), torna-se necessário o uso de ligantes, que criam pontes orgânicas entre as fibras, mantendo-as unidas, e de dispersantes, que recobrem as mesmas, aumentando as forças de repulsão entre elas.

As fibras naturais de sílica amorfa (FNSA) são produzidas a partir do beneficiamento do minério espongilito, possuindo formatos cilíndricos, tubulares, com ambas as extremidades afinadas. O espongilito é uma rocha sedimentar biogênica, formada em ambientes lênticos continentais (ambiente aquático de água parada) ⁽⁴⁾. As fibras naturais de sílica amorfa, após o beneficiamento, apresentam comprimentos médios de 200 a 600 μm e diâmetros médios de 10 μm . Apresenta densidade volumétrica de 1,8 g/cm^3 com área superficial de 0,5 a 0,7 m^2/g e sua cor varia de branco a bege claro ⁽⁵⁾.

No Brasil, o espongilito é conhecido como “pó-de-mico” e as suas aplicações dão-se principalmente como reforços em compósitos cimentícios e poliméricos e na produção de filtros catalíticos. A composição, a forma e o tamanho das espículas são características potenciais para várias aplicações ^(4,5,6).

Dentre as técnicas de conformação fluida, a técnica de *slip casting* se destaca pela facilidade de processamento e baixo custo envolvido. A técnica consiste na preparação de uma suspensão com as matérias-primas e aditivos de processamento

dispersos em um líquido adequado, geralmente água, e vertidos em um molde de gesso. O líquido é drenado para o interior do molde por capilaridade, arrastando consigo as partículas cerâmicas dispersas, que se depositam sobre a parede do molde, até que todo o líquido seja absorvido formando, assim, um corpo sólido com o formato do molde de gesso ⁽⁷⁾.

Com o objetivo de estudar o comportamento reológico das suspensões obtidas a partir de FNSA, avaliou-se, neste trabalho, a influência da quantidade de dispersante, quantidade de ligante e concentração de sólido na estabilidade e fluidez das suspensões para o processamento adequado por *slip casting*.

MATERIAIS E MÉTODOS

Diferentes suspensões a base de fibras naturais de sílica amorfa (FNSA - SILEX[®]) foram preparadas variando-se o teor de sólidos entre 10 e 22,5%, poliacrilato de amônia (PAA - Darvan 821A, Vanderbilt,) entre 0 e 4% como dispersante, e álcool polivinílico (PVA - VETEC) como ligante entre 2 e 12%. Os percentuais de aditivos adicionados foram calculados com base na massa de sólido seco da suspensão. Todas as suspensões foram preparadas com água destilada como meio dispersante (condutividade elétrica < 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e pH ~ 7).

A fim de obter curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x gradiente de velocidade), suspensões foram preparadas adicionando-se as FNSA à água destilada com diferentes quantidades de dispersante e ligante previamente misturados. As suspensões foram preparadas com aproximadamente 50 mL e homogeneizadas em agitador mecânico com haste tipo hélice a 500 rpm por 30 minutos. De cada amostra foram retirados 9 mL os quais foram introduzidos em um viscosímetro, (VT550, ThermoHaake) para a realização da medida utilizando geometria de cilindros concêntricos. Os ensaios foram realizados a 25°C com taxas de deformação ascendentes-descendentes variando entre 0 e 1000 s^{-1} . As medidas de viscosidade para a determinação do teor de sólidos e de dispersante foram adquiridas a uma taxa de deformação de 500 s^{-1} .

Para produzir os corpos-de-prova por *slip casting*, as suspensões foram vertidas em moldes de silicone, com 10 mm de altura por 10 mm de diâmetro, acoplados sobre uma base de gesso com espessura de 40 mm, proporcionando uma sucção uniaxial. Os compactos resultantes foram secos a temperatura

ambiente por 72 h, e em seguida desmoldados e secos em estufa a 110°C até massa constante. A densidade aparente foi calculada a partir das dimensões dos corpos-de-prova e de suas massas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com a realização deste trabalho são apresentados e discutidos a partir da dificuldade em manter as FNSA em suspensão e da realização das medidas reológicas sem a adição de aditivos. Com base na literatura ⁽⁸⁾, iniciou-se o desenvolvimento do trabalho com suspensões aquosas com percentual volumétrico de 20% de sólidos.

A Figura 1 mostra os resultados de viscosidade aparente, obtidos para as suspensões variando a concentração de dispersante (PAA) de 0 a 4%.

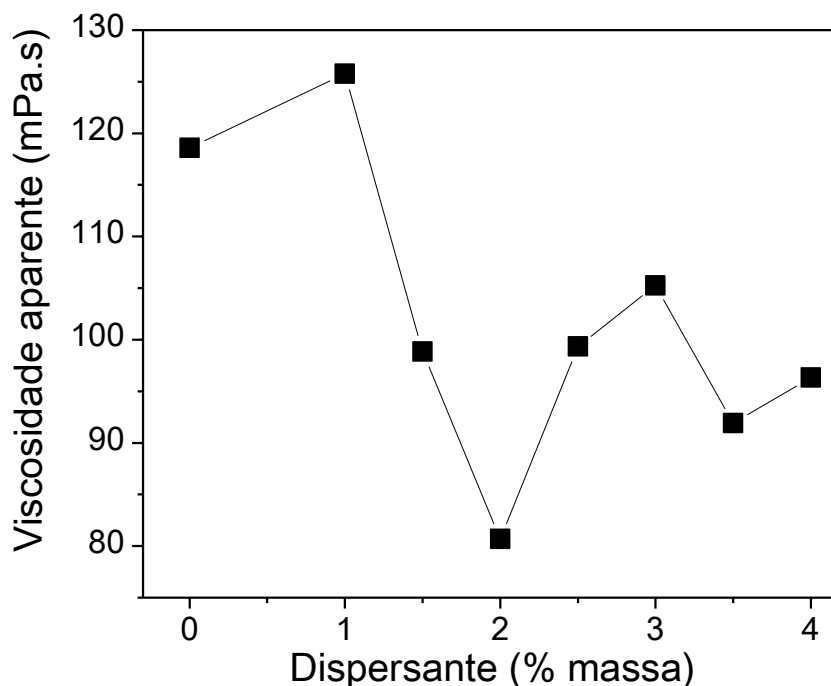


Figura 1: Viscosidade a 500 s^{-1} de suspensões contendo 20% em volume de FNSA com diferentes concentrações mássicas de dispersante.

Observa-se que ocorre um decréscimo nos valores iniciais de viscosidade com o aumento da concentração de PAA até 2% (de cerca de 120 para 80 mPa.s), caracterizando um ponto de viscosidade mínima. Para maiores concentrações de PAA (2,5 a 4%), os valores de viscosidade tendem a aumentar e permanecer

oscilantes, caracterizado, provavelmente, pelo sobre efeito da adição deste dispersante. Este fato é um forte indicativo que, nas condições de superfície deste material, o valor de 2% de PAA adicionado é suficiente para que ocorra o recobrimento das partículas pelo polieletrólito, possibilitando maior movimento das fibras, permitindo, desta maneira, que as mesmas se dispersem evitando a formação de aglomerados.

As suspensões com o teor ótimo de dispersante foram utilizadas para avaliar a influência da concentração de ligante (PVA) sobre a viscosidade. A Figura 2 mostra os resultados das curvas de fluxo em função da concentração de PVA (4 a 10%).

Pode-se observar uma elevação da viscosidade com o aumento da porcentagem de ligante. Esta característica pode ser atribuída ao mecanismo de estabilização estérica desse polímero na superfície das partículas, aumentando o raio hidrodinâmico e dificultando o escoamento conforme descrito na literatura ⁽⁹⁾. O aumento da viscosidade foi observado a partir da adição de 4% de PVA, excedendo após 10%. Ressalta-se que as suspensões preparadas com 2% e 12% de PVA apresentaram um comportamento extremo em termos de viscosidade.

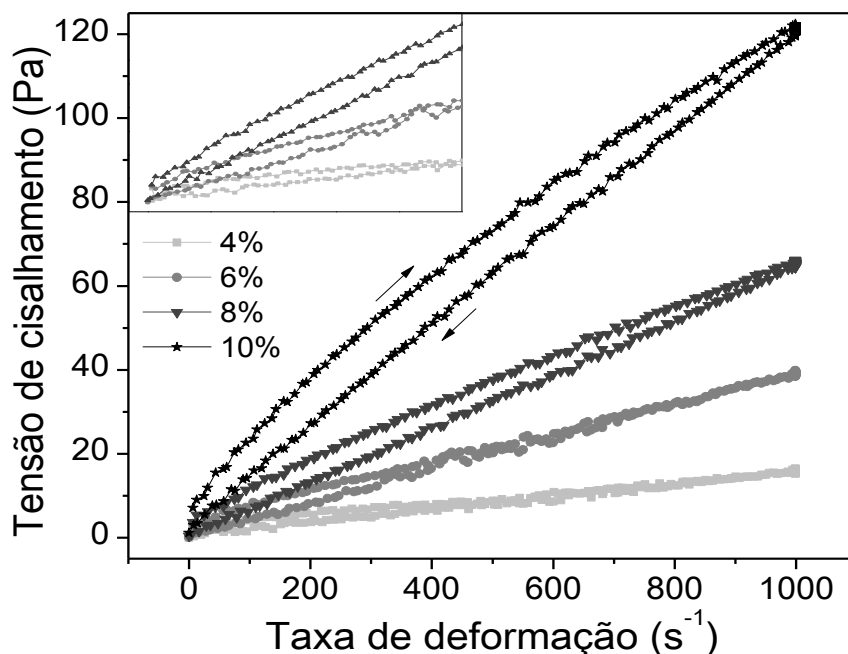


Figura 2: Curvas de fluxo das suspensões de FNSA para concentrações de ligante (PVA) de 4, 6, 8 e 10%. No detalhe são mostradas curvas de 4, 6 e 8% com corte da taxa de deformação a 500 s⁻¹.

Verifica-se, a partir da Figura 2, um comportamento pseudoplástico e a formação de laços de histerese de característica tixotrópica, o qual revela que a interação entre as partículas é dependente do tempo e que o aumento da taxa de cisalhamento destrói os aglomerados, diminuindo a viscosidade da suspensão. Por outro lado, à medida que a taxa de cisalhamento diminui, os aglomerados voltam a se formar. No entanto, eles não se formam com a mesma rapidez com a qual foram destruídos, levando à histerese. Este comportamento tixotrópico mostra que as suspensões não estão completamente defloculadas e que quanto maior a área de histerese, menor a estabilidade das mesmas. Verifica-se que a variação do percentual de ligante, aumenta a tixotropia (concentrações de 8 e 10%). Considerando o vertimento da suspensão no molde e a consequente densificação do corpo (Figura 3), optou-se pela suspensão com 8% de PVA como a mais estável e adequada reologicamente para o processamento por *slip casting*.

A Figura 3 mostra a densidade aparente dos corpos fibrosos à verde com a variação do percentual de ligantes na suspensão.

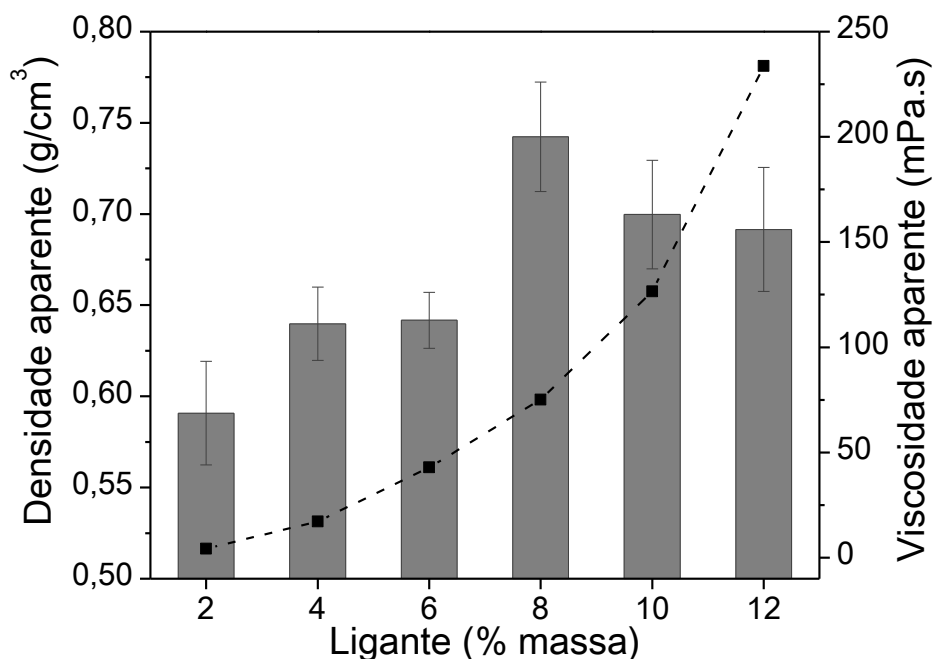


Figura 3: Densidade aparente (geométrica) de corpos-de-prova a verde de FNSA em função da concentração de ligante, e a viscosidade de suspensões com diferentes concentrações mássicas de ligante para taxa de deformação de 500 s^{-1} .

Observa-se, a partir da Figura, um aumento progressivo da densidade com adições de até 8% de ligante, caracterizando, provavelmente, um melhor empacotamento das fibras até este ponto. A partir deste percentual, ocorre uma diminuição progressiva da densidade com o aumento da porcentagem de ligante (10 e 12%). Este fenômeno pode ser atribuído a uma quantidade excessiva de ligante que resulta na formação de pontes entre as cadeias poliméricas, ocasionando espaços vazios durante a colagem. Pode-se também observar na Figura, a variação da viscosidade com as diferentes concentrações mássicas de ligante. Percebe-se, assim como na Figura 2, um aumento da viscosidade, com o aumento do percentual de ligante.

Buscando-se a confirmação da concentração de sólidos ideal da suspensão, sobre teores de aditivos já otimizados, o teor de sólidos foi variado até 22,5%.

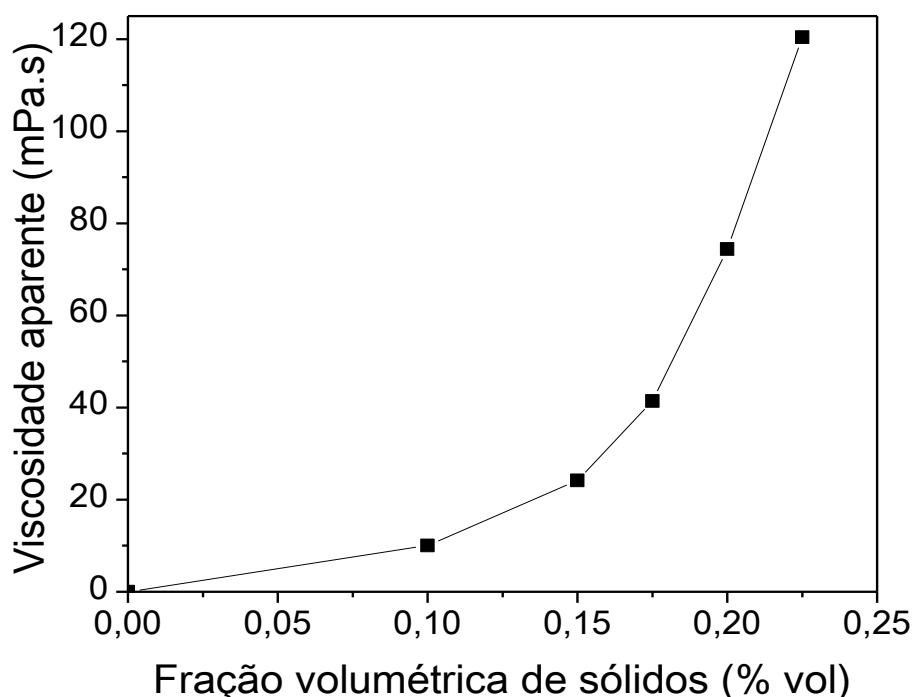


Figura 4: Variação da viscosidade aparente em função da fração volumétrica de sólidos das suspensões aquosas de FNSA para taxa de cisalhamento de 500 s^{-1} .

Pode-se observar (Figura 4) que a viscosidade tende a aumentar significativamente para concentrações acima de 15% em volume de sólidos, impossibilitando o processamento e as medidas de viscosidade. Este volume de sólidos pode ser considerado relativamente baixo para técnicas de conformação que

exigem elevadas concentrações de sólidos, como *slip casting*. Todavia, o que compromete o aumento de concentração de sólidos, neste caso, é a morfologia do sólido a qual origina arranjos estruturais com menores fatores de empacotamento.

CONCLUSÕES

Os resultados mostram que a quantidade de ligante e a quantidade de dispersante são indicadores importantes no controle reológico de suspensões aquosas de FNSA.

O limite de concentração de sólidos definido em 20% pode ser considerado baixo quando comparado à maioria das suspensões cerâmicas, mas adequado quando se leva em consideração a morfologia fibrosa característica das FNSA. Percebeu-se também que os aditivos utilizados (PVA e PAA), são eficientes na estabilização e dispersão das suspensões preparadas. Os valores determinados pela caracterização reológica para estabilidade das suspensões foram de 2% de PAA e de 8%. Nestas condições, pôde-se também observar que o melhor desempenho das suspensões processadas por *slip casting*, ocorreu com um ponto de viscosidade mínima associada a um melhor empacotamento das partículas resultando em corpos no estado verde com maiores densidades ($0,74 \text{ g/cm}^3 \pm 0,03$).

Desta forma, pode-se dizer que as FNSA podem ser utilizadas para a produção de materiais por *slip casting* com propriedades adequadas para uma aplicação específica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESC e o CNPq (PRONEX T.O. nº17431/2011-9)

REFERÊNCIAS

(1) BRITO, S. L. M.; GOUVEA, D. and GANZELLA, R. Comportamento reológico de suspensões aquosas de um sistema varistor à base de ZnO. *Cerâmica* [online]. 2007, vol.53, n.326, pp. 169-174. ISSN 0366-6913.

- (2) MATIAS, et al. Estudo comparativo das características de compactos verde de alumina obtidos por colagem de barbotina e gelcasting. In. 17º CBECIMAT, p.1848-1859. Nov, 2006.
- (3) ISÇI, S., GÜNİSTER, E., ECE, Ö.I., *et al*, The modification of rheologic properties of clays with PVA effect, *Materials Letters*, v. 58, pp. 1975-1978, Jan, 2004.
- (4) DONADEL, K. Processamento e caracterização de filtros cerâmicos catalíticos obtidos a partir de fibras naturais de sílica amorfa. 2010. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina-Florianópolis SC, 2010.
- (5) ESPER, J.U.M.M., Caracterização de espongilito da região de João Pinheiro, MG. 2000.127f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas gerais. 2000.
- (6) SILVA, J.L.L. O espongilito de Três Lagoas MS, registro e caracterização com ênfase em micropalenteologia. 2004.121f. Tese de Doutorado, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo. 2004.
- (7) REED, J. S. Introduction to the Principles of Ceramic Processing. John Willey and sons, 1998.
- (8) MORENO, R.; Reología de suspensiones cerâmicas. Madrid: Consejo Superior de investigaciones científicas, 2005.
- (9) CAVAZZANI, D.R. et. al. Viscosidade de suspensões de alumina fina contendo carboximetilcelulose de sódio. Anais do 13º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, p.3205, Curitiba, PR, 1998.

RHEOLOGY AND PROCESSING OF SUSPENSIONS CONTAINING NATURAL AMORPHOUS SILICA

Abstract

Suspensions of short fibers of mineral origin, consisting predominantly of amorphous silica, denoted FNSA, were prepared and analyzed rheologically and formed by slip casting. The prepared suspensions contained between 10 and 22.5% solids, ammonium polyacrylate (PAA) between 0 and 4% as dispersant and polyvinyl alcohol (PVA) between 2 and 12% as binder. The rheological study by rotational viscosimeter was used to evaluate the stability of the suspensions. The green compacts were characterized based on their density. The results indicated that a solids content of 20%, 2% dispersant and 8% binder, allow obtaining stable FNSA suspensions suitable for slip casting.

Keywords: Silica, suspensions, rheology, slip casting.