

COMPORTAMENTO REOLÓGICO, MECÂNICO E MICROESTRUTURAL DE COMPÓSITOS HEMATITA-SÍLICA PRODUZIDOS POR COLAGEM DE BARBOTINA

L.E. Vieira Jr.^{1*}; R.F. Scirea¹; J.B. Rodrigues Neto¹; A.P.N. Oliveira¹; D. Hotza²
Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC
¹Departamento de Engenharia Mecânica (EMC); ²Departamento de Engenharia
Química (EQA)

*Autor para correspondência: eloi_junior@hotmail.com

RESUMO

Suspensões com concentração de 15% vol. de hematita foram produzidas. O controle da estabilidade das suspensões se deu com a adição de 2,0% em massa de poliacrilato de sódio e o pH em 10 utilizando hidróxido de sódio. Avaliou-se o comportamento reológico das suspensões com curvas de fluxo tipo CR em taxas de cisalhamento de $3000s^{-1}$, colados em moldes de gesso e desmoldados após 24 h. Mesmo em taxas elevadas, as suspensões não apresentaram comportamento dilatante e as adições de nanopartículas de sílica atuaram como defloculante em todas as concentrações estudadas. O material obtido alcançou densificações satisfatórias a verde e elevada porosidade após sinterização a $1000^{\circ}C$. Os compósitos sinterizados atingiram a valores de microdureza Vickers superiores a 300 HV.

Palavras-chaves: reologia, colagem de barbotina, hematita, CMC

1 INTRODUÇÃO

Suspensões coloidais estabilizadas possuem a vantagem de promover uma maior quantidade de sólidos na sua formulação e, portanto, uma maior produtividade industrial.¹ Portanto, para se obter um produto de boa qualidade, é necessário inicialmente o entendimento dos mecanismos de estabilização e das características reológicas da barbotina. O mecanismo de estabilização de suspensões é baseado no balanceamento de forças repulsivas e atrativas. Nas suspensões dispersas, as forças repulsivas entre as partículas precisam sobrepor as atrativas. Essas forças de repulsão podem se originar basicamente através de: (a) desenvolvimento de cargas elétricas na partícula em decorrência da interação da sua superfície com o meio líquido (eletrostático), (b) adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico (estérico), ou ainda (c) adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas (eletroestérico), no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico.^{2,3}

O óxido de ferro é abundante na natureza e utilizado num vasto campo tecnológico. Há três formas de óxidos de ferro: óxido de ferro (II), FeO (wustita); óxido de ferro (II,III), Fe₃O₄ (magnetita); óxido de ferro (III), Fe₂O₃ (hematita, fases α , β , γ , ou ϵ).⁴ A hematita α é usada principalmente como pigmento para tintas e vidros⁵⁻⁹, tratamento de água e sensores eletroquímicos.¹⁰⁻¹² Quando dopada com metais nobres, como por exemplo, platina e ouro, a hematita pode ser aplicado na produção de hidrogênio e na fabricação de anodos¹³ pelas suas propriedades de estabilidade térmica e estrutural. Outras formas de óxido de ferro como a magnetita e a maghemita (Fe₂O₃ γ), possuem características importantes como biomateriais magnéticos (ferrites) aplicados na medicina e farmácia. Na medicina, a magnetita é usada como forma de transporte de fármacos e contrastes em ressonância magnética.¹⁴

A reologia da hematita, aplicada na formulação de pigmentos em industriais como tintas e polímeros, tem sido investigada.⁸ Neste trabalho, o objetivo é avaliar a influência da presença de nanopartículas de sílica sobre o

comportamento reológico de suspensões aquosas concentradas, bem como na sinterabilidade dos compactados verdes e seu comportamento mecânico.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram usados como materiais de partida pó comercial de hematita (Colorminas, Brasil) com tamanho médio de partícula de 680 nm e densidade de 4,40 g/cm³ e suspensão aquosa de sílica amorfa nanométrica (40% de sólidos, EKA Chemicals, Brasil) com tamanho médio de partícula de 15 nm e densidade de 1,5 g/cm³. Suspensões destes pós foram preparadas em água deionizada, a uma concentração de sólidos de 15,0 vol.%. Para estabilizar as suspensões, adicionou-se 1,0% em massa do dispersante poliácrlato de sódio (Miracema Nuodex, Brasil). Às suspensões foram adicionados NaCl (1 M) e NaOH (0,25 M) para efetuar as medições de potencial zeta na faixa de pH de 2 a 12. Para controlar a estabilidade do pH de suspensões foi ajustado para 10,0, adicionando NaOH. Às suspensões foram adicionadas concentrações diferentes em volume de nanopartículas de SiO₂ (0%, 1%, 3%, 5%, 10).

O comportamento reológico foi medido com um viscosímetro rotacional com geometria de cilindros concêntricos Rheomex (Haake, Alemanha) a uma taxa de cisalhamento de 1 a 3000 s⁻¹ por 3 min, mantendo-se a 3000 s⁻¹ durante 1 min e volta a 0 em 3 min. As suspensões foram coladas dentro de um molde cilíndrico com 10 mm de diâmetro para garantir a drenagem direcional do líquido e desmoldadas após 24 h. As curvas de retração térmica linear das misturas foram obtidas com um dilatômetro óptico (Misura ODHT, Itália) com temperatura de operação até 1500°C. Os corpos-de-prova foram aquecidos até 1350°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/min, em atmosfera oxidante (ar). A sinterização foi realizada a 1000°C por 1 h em atmosfera de O₂. A microestrutura das peças foi observada pela análise de microscopia eletrônica de varredura (Phillips XK30). As densidades foram avaliadas pelo método de Arquimedes. Microdureza (HV 0,010 N) foi determinada em um microdurômetro Vickers (Shimadzu HMV-2, Japão).

3 RESULTADOS OBTIDOS

A Fig. 1 mostra os resultados de potencial zeta em função do pH. A curva referente aos materiais mostra que a superfície das partículas de hematita exibem cargas predominantemente negativas, com o ponto de carga zero situado em pH aproximadamente 6. O potencial zeta alcança um valor mínimo no pH 10 e então aumenta novamente em virtude da compressão da dupla camada elétrica, devido a saturação de cargas elétricas ao redor das partículas. Admite-se que suspensões que tenham o pH ajustado para potenciais superiores a 30 mV são estáveis para o processamento; logo, suspensões de Fe_2O_3 podem ser facilmente estabilizadas. Por outro lado, o comportamento superficial das nanopartículas de sílica não exibe uma ampla extensão de pH com elevados potenciais. Porém, há a possibilidade do manuseio na faixa de pH básico, devido ao distanciamento do ponto de carga zero em aproximadamente 3,4. Como as nanopartículas de sílicas usada estão na forma de suspensão comercial, os aditivos usados para promover a sua dispersão podem estar interferindo nos resultados.

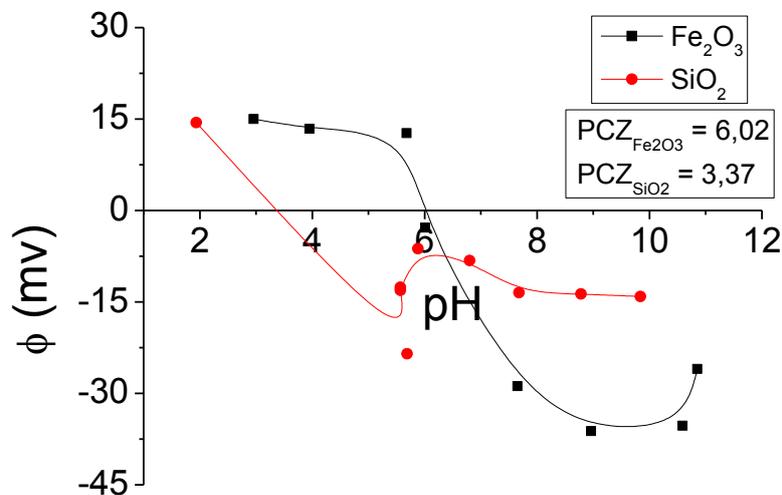


Figura 1: Medição de potencial zeta do óxido de ferro e as nanopartículas de sílica.

3.1 CURVAS DE FLUXO DE Fe_2O_3 - SiO_2

A Fig. 2 mostra as curvas de fluxo dos compósitos Fe_2O_3 - SiO_2 . Para a melhor visualização dos resultados, ajustaram-se os valores ao modelo de Casson (Equação 1). Para identificar as variáveis, utilizou-se o software

Rheocalc[®]. Os resultados revelam que as nanopartículas de sílica deflocularam a suspensão em todas as concentrações usadas, com o efeito mais pronunciado a partir de 3% vol. e a sua saturação se deu com concentração de 10% vol. de nanopartículas. Esses resultados indicam boa interação entre as nanopartículas de sílica com as moléculas do dispersante usado na sua adsorção sobre as partículas de hematita.

$$\tau^{0,5} = \tau_0^{0,5} + (\eta_c \cdot \dot{\gamma})^{0,5} \quad (1)$$

onde: τ_0 é a tensão cisalhante de escoamento e η a viscosidade ajustados ao modelo de Casson.

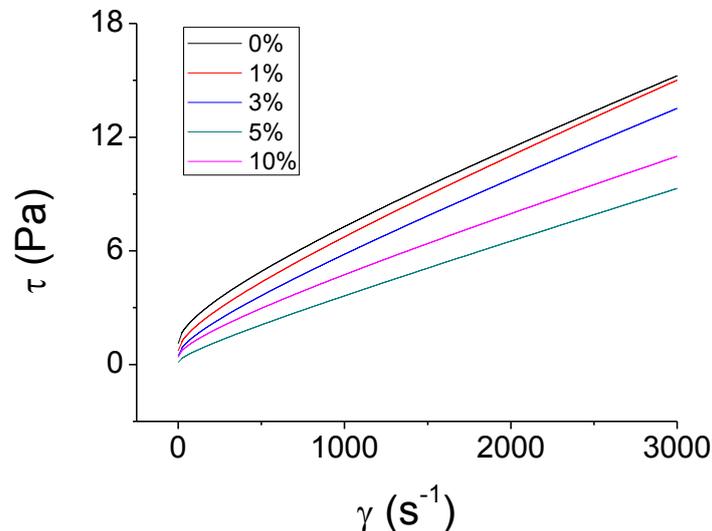


Figura 2: Curvas de fluxo em função da concentração de nanopartículas das suspensões $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ajustadas segundo o modelo de Casson.

3.2 SINTERIZAÇÃO, DENSIDADES E MICRODUREZA

O comportamento das amostras durante a sinterização é mostrado na Fig. 3 sob a forma de gráfico e os dados mais importantes são mostrados na Tab. 1. As curvas mostram que a presença das nanopartículas de sílica promoveu a aceleração dos eventos de formação de *necks* de sinterização. A velocidade de retração e o valor final de retração em si foram mais elevados nas composições com 5 e 10% vol. SiO_2 , onde se tem um efeito mais pronunciado de

sinterização por fluxo viscoso característico da sílica amorfa. Na curva de retração linear da composição com 10% vol. foi visualizado um pico característico da fusão do material na temperatura de ~1304°C.

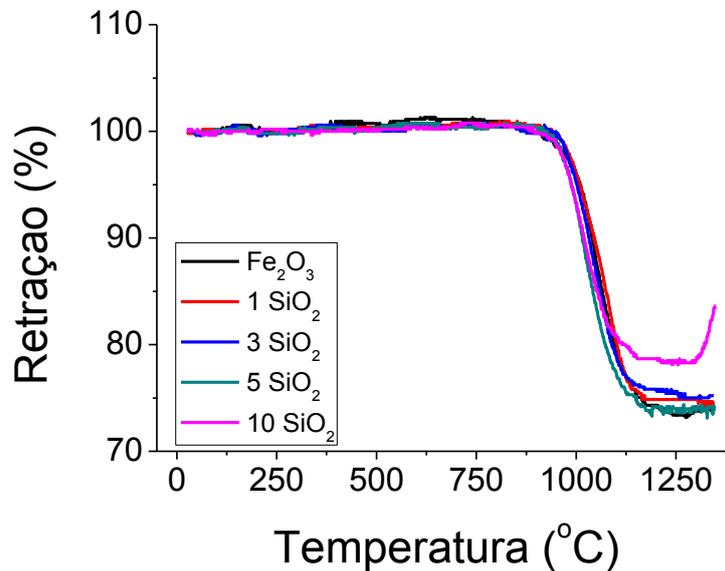


Figura 3: Comportamento térmico do compósito Fe₂O₃-SiO₂ durante a sinterização.

Tabela 1: Dados de temperaturas dos compósitos Fe₂O₃-SiO₂.

SiO ₂ (% vol.)	Início da Sinterização (°C)	Maior Taxa de Difusão (°C)	Retração Linear (%)
0	991,56	1053,00	26,25
1	974,30	1077,01	25,12
3	965,88	1045,00	24,24
5	963,41	1022,30	23,25
10	950,53	1019,97	21,72

Os valores obtidos de densidades e microdureza nas amostras coladas nas condições a verde e sinterizadas são vistos na Tab. 2. Os resultados mostram que a adição das nanopartículas promoveu a defloculação das suspensões, como visto na Fig. 2. Durante a colagem, quanto mais fluidas as suspensões, melhores são as condições de empacotamento das partículas no decorrer da drenagem do líquido, resultando em compactados verdes com maiores valores de densidades e menos dispersão. Observa-se na tabela que

os valores crescem até a concentração de 5%vol. e diminuem em 10%vol. As amostras foram sinterizadas em 1000°C, correspondente à primeira etapa de sinterização onde se tem a formação dos *necks*. Esta informação é correlacionada com os valores de microdureza obtidos nos compactados sinterizados. Observando a ampla variação nas durezas, se supõe que aumentando a temperatura de sinterização proporcione uma melhora nas amostras.

Tabela 2: Valores obtidos de densidades e microdureza para os compósitos Fe-SiO₂.

SiO₂ (% vol.)	ρ_{Verde} (g/cm³)	$\rho_{\text{Sint.}}$ (g/cm³)	Microdureza (HV)
0	1,880 ± 0,002	4,140 ± 0,004	234 ± 24
1	2,030 ± 0,008	4,000 ± 0,011	267 ± 26
3	2,270 ± 0,001	4,310 ± 0,003	288 ± 28
5	2,390 ± 0,006	4,130 ± 0,010	282 ± 21
10	2,270 ± 0,002	3,950 ± 0,001	261 ± 26

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Fig. 4 apresenta a fratura de um compactado colado a verde. As partículas de hematita possuem morfologia com aspecto de bastonetes finos com diâmetros e comprimentos médios da ordem de 0,20 e 0,60 µm respectivamente. Esse tipo de morfologia com levada razão de aspecto pode comprometer a produção de suspensões com elevadas concentrações de sólidos. Na Fig. 5 são mostradas as superfícies de fratura dos compactados sinterizados. Percebe-se que, à medida que se aumenta a quantidade de nanopartículas de sílica, diminui a quantidade de defeitos de colagem e se distribui melhor a porosidade.

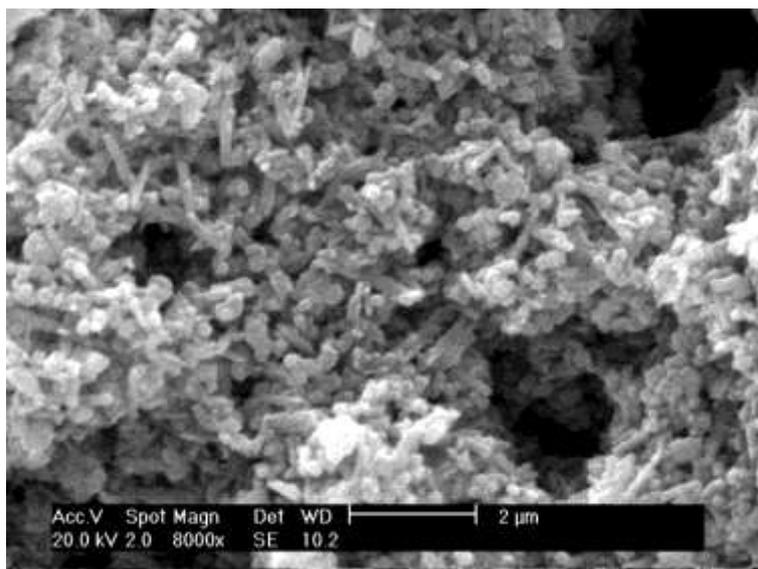


Figura 4: Micrografia do empacotamento das partículas de hematita processadas por colagem de barbotina.

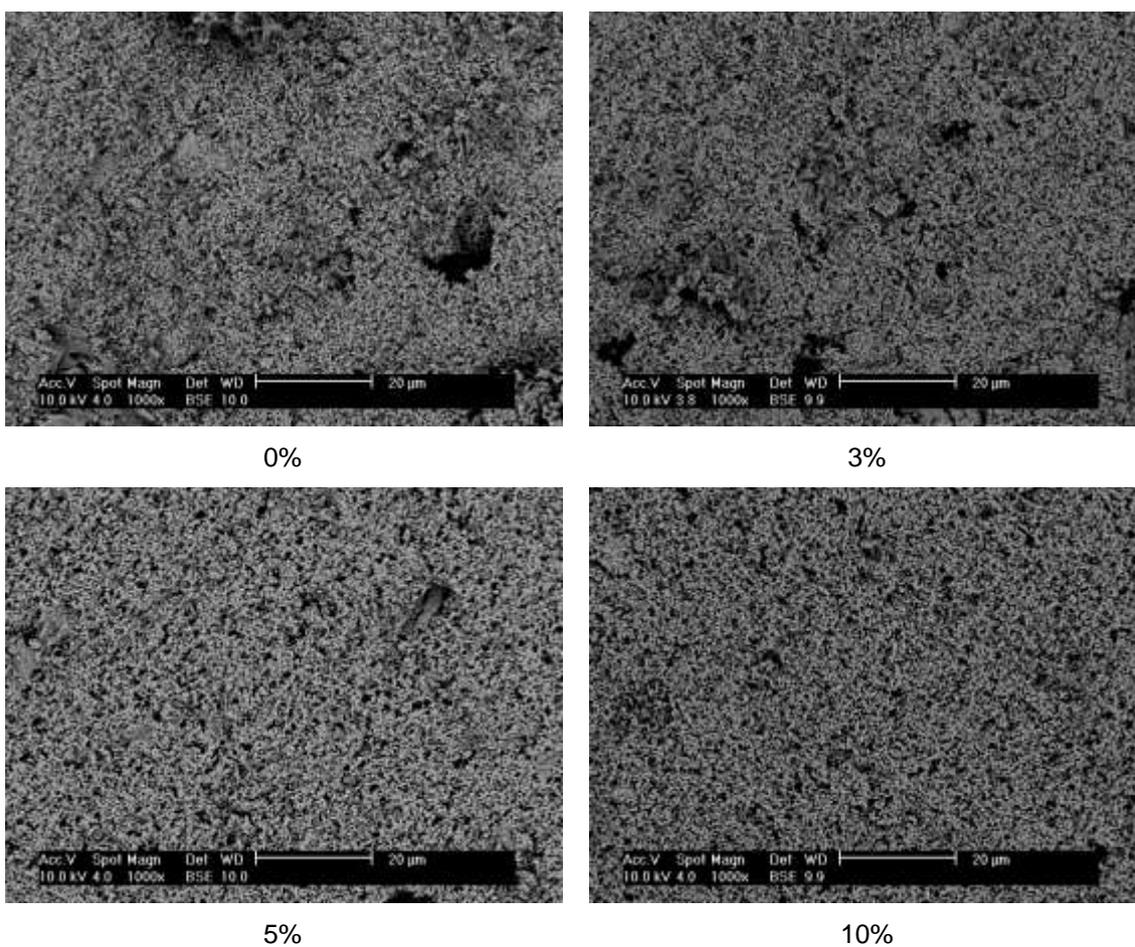


Figura 5: Micrografias dos compostos Fe₂O₃-SiO₂.

4 CONCLUSÕES

Um breve estudo de dispersão de nanopartículas de sílica numa matriz de hematita foi realizado. Os resultados mostraram que as nanopartículas deflocularam as suspensões devido às interações existentes entre as moléculas de dispersante e as nanopartículas que geraram compactados com valores satisfatórios. Após a sinterização, os compactados obtiveram melhor distribuição da porosidade aumentando a quantidade de nanopartículas. Por último, os valores de microdureza Vickers foram diretamente influenciados pela temperatura de sinterização dos compósitos.

5 AGRADECIMENTOS

Este trabalho teve suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SALES, L. L. M. et al. Influência do pH sobre a estabilidade de suspensões de alumina estabilizadas eletrostericamente. **Química Nova**, v. 30, p. 70 - 74, 2007.
- 2 ORTEGA, F. S. et al. Artigo revisão: Aspectos de reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte III: Mecanismo de estabilização eletrostérica de suspensões de alumina. **Cerâmica**, v. 43, p. 112 - 118, 1997.
- 3 TOMBÁ CZ, E. et al. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and oxide particles. **Organic Geochemistry**, v. 35, p. 257 - 267, 2004.
- 4 FIGUEROLA, A. et al. From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications. **Pharmacological Research**, v. 62 , p. 126 – 143, 2010.
- 5 ALY, M. H.; ISMAEL, I. S.; BONDIOLI, F. Synthesis of coloured ceramic pigments by using chromite and manganese ores mixtures. **Cerâmica** , v. 56, p. 156 - 161, 2010.

- 6 ESCARDINO, A. et al. Synthesis mechanism of an iron–chromium ceramic pigment. **Journal of the American Ceramic Society** , v. 83 , p. 29 – 32 , 2000.
- 7 ESCARDINO, A. et al. Kinetic study of black Fe₂O₃–Cr₂O₃ pigment synthesis: I, influence of synthesis time and temperature. **Journal of the American Ceramic Society** , v. 86, p. 945 – 950 , 2003.
- 8 ZHENG, S.; ZHANG, Q. Surface-modification of fine red iron oxide pigment. **China Particuology**, v. 1, p. 176 - 180, 2003.
- 9 NSIB, F.; AYED, N.; CHEVALIER, Y. Dispersion of hematite suspensions with sodium polymethacrylate dispersants in alkaline medium. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** , v. 286 , p. 17 – 26, 2006.
- 10 KANDORI, K.; HORI, N.; ISHIKAWA, T. Preparation of mesoporous hematite particles by a forced hydrolysis reaction accompanying a peptide production reaction. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** , v. 290 , p. 280 – 287, 2006.
- 11 LINDGREN, T. et al. Aqueous photoelectrochemistry of hematite nanorod array. **Solar Energy Materials & Solar Cells** , v. 71 , p. 231 – 243, 2002.
- 12 GUO, P. et al. Controlled synthesis, magnetic and sensing properties of hematite nanorods and microcapsules. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** , v. 380, p. 234 – 240, 2011.
- 13 HU, Y. et al. Pt-doped α -Fe₂O₃ thin films active for photoelectrochemical water splitting. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 3803 – 3805, 2008.
- 14 VERA, P. et al. Adsorption of a corticoid on colloidal hematite particles of different geometries. **Journal of Colloid and Interface Science** , v. 187, p. 429 – 434 , 1997.
- 15 RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1992.

ABSTRACT

Hematite suspensions with solid content of 15vol.% have been produced. The control of stability was made by adding 2.0 wt% sodium polyacrylate and the pH 10 using sodium hydroxide. The rheological behavior of suspensions was evaluated by CR flow curves in shear rate of 3000s^{-1} . Even at high rates, the suspensions did not show a dilatant and the additions of silica nanoparticles acted as a dispersant in all concentrations. The green compacts achieved a satisfactory densification green and high porosity after sintering at 1000°C . The sintered composites reached microhardness greater than 300 HV.

Keywords: rheology, CMC, slip casting