

## **CARACTERIZAÇÃO DA VISCOSIDADE DA SUSPENSÃO CERÂMICA $ZrO_2-TiO_2$ ESTABILIZADA COM DEFLOCULANTE ÁCIDO PARA-AMINOBENZOICO PARA OBTENÇÃO DE FILMES DE CERÂMICAS POROSAS**

S. A. Silva<sup>1</sup>, S. L. Mineiro<sup>2</sup>, M. C. A. Nono<sup>2</sup> e R. M. Oliveira<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto Estudos Avançados – IEAv - DCTA

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Trevo Coronel Aviador José Alberto Albano do Amarante, nº1 - Putim, São José dos Campos, SP, Brasil – CEP 12228-001  
lenisoni@uol.com.br

### RESUMO

*O principal objetivo deste trabalho é o estudo da viscosidade da suspensão  $ZrO_2-TiO_2$ , preparada na proporção de 1:1 em massa em meio alcoólico, com adição do defloculante ácido para-aminobenzoico (PABA) e da obtenção de filmes porosos através de suspensões estabilizadas e sinterizadas a 1200° C. As medidas de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro em função da taxa de cisalhamento e da concentração de defloculante adicionado à suspensão. Os resultados mostraram que a viscosidade aparente da suspensão foi influenciada pela quantidade do defloculante PABA adicionado, onde possibilitou um valor mínimo de viscosidade, foi realizada análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) que apresentou uma microestrutura porosa, com poros de vários tamanhos e formas e difratograma de raios X (DRX) para análise de fases cristalinas tetragonal e monoclinica da  $ZrO_2$  e os picos característicos da  $TiO_2$  nas fases cristalinas anatásio em quantidade minoritária e rutílio.*

Palavras-chave: viscosidade, defloculante, filme cerâmico, cerâmica porosa.

### INTRODUÇÃO

Processamento cerâmico requer cada vez mais o estudo das propriedades reológicas de suspensões, sendo que a principal propriedade a ser estudada é a viscosidade, pois descreve a facilidade de escoamento, que é a deformação sob a ação de uma tensão de cisalhamento externa. Suspensões cerâmicas podem apresentar comportamento reológicos de alta complexidade, devido a formação de uma estrutura com diferentes formas e tamanhos; esse comportamento é conhecido como fluido não newtoniano, se caracteriza quando a tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional a taxa de deformação, ou seja, não existe uma viscosidade constante. Esses fluidos apresentam dois tipos de fenômenos os que não são dependentes do tempo e os que são dependentes do tempo conforme podemos ver

na Figura 1. Suspensões cerâmicas consiste de misturas do tipo sólido/líquido, onde as partículas do pó cerâmico são diluídas em um meio líquido, através da força de atração conhecida como força de Van der Waals que ocasiona a interação superficial entre os dipolos elétricos, presentes no interior das partículas. Essas partículas tendem a aglomerar e a formar estruturas tridimensionais, que aprisionam água em seu interior ocasionando o aumento da viscosidade <sup>(1-3)</sup>.

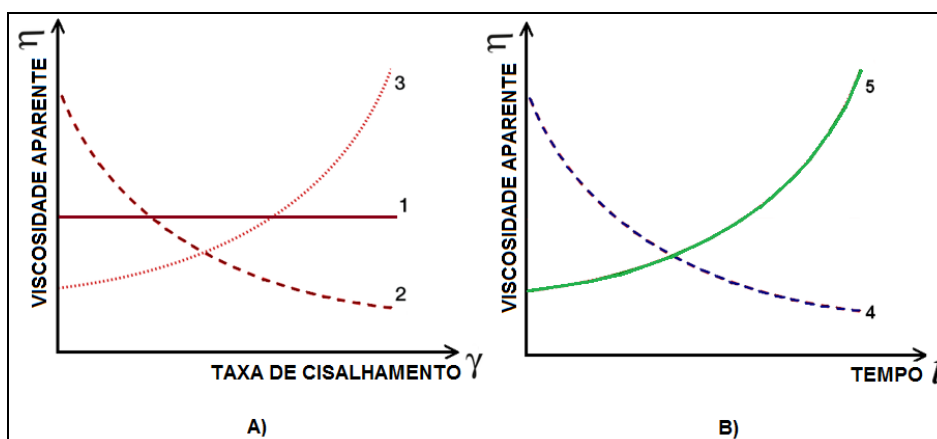


Figura 1 - Comportamento básico dos fluidos: (1a) fluido newtoniano, os demais são fluidos não-newtonianos divididos em comportamento independentes do tempo (2a) pseudoplástico, (3a) dilatante e os dependentes do tempo (4b) tixotropia, (5b) reopexia. Fonte: adaptada <sup>(8)</sup>.

O conhecimento da reologia das suspensões cerâmicas pode garantir qualidades como: homogeneização, elevada estabilidade, maior concentração de sólidos e redução de defeitos, para isso ocorrer é necessário obter suspensões estabilizadas livres de aglomerados. A estabilização das suspensões ou a desaglomeração é consequência de três mecanismos básicos: estabilização eletrostática, estabilização estérica e estabilização eletroestérica. Tais mecanismos de estabilização auxiliam na obtenção de suspensões dispersas, onde as partículas são mecanicamente impedidas de se aproximarem o suficiente para entrar no campo de atuação das forças de van der Waals <sup>(4,5)</sup>. Para tal procedimento, é fundamental o uso de um aditivo químico conhecido como defloculante ou dispersante, que tem por principal função desaglomerar as partículas, diminuindo a interação superficial de atração entre elas e, conseqüentemente, a viscosidade, pois suspensões dispersas apresentam baixa viscosidade, resultando em suspensões homogêneas e estáveis por um período maior de tempo <sup>(5,6)</sup>, esse processo está representado na Figura 2.

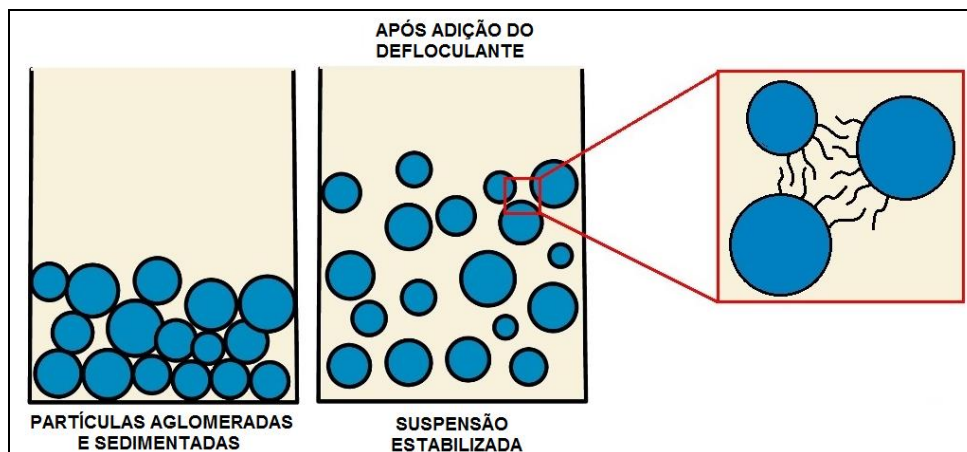


Figura 2 - Representação esquemática da estabilização ocasionada pelo uso de defloculante para prevenir a aglomeração das suspensões.

Diversos estudos sobre o uso de defloculante têm sido efetuados em suspensões cerâmicas, esses aditivos químicos se tornam necessários para evitar os aglomerados e a sedimentação das partículas e, conseqüentemente, a segregação de fases sólida e líquida da suspensão, possibilitando a preparação de suspensões homogêneas com concentração ideal de sólidos. Um fato importante é da influência do defloculante na desaglomeração das partículas, onde o objetivo é encontrar a concentração ideal de defloculante (CID) a ser utilizado na suspensão. Para isso, é necessário adicionar quantidades de concentrações variáveis e crescentes de defloculante, a fim de obter um ponto crítico de defloculação e conduzir a suspensão a um ponto mínimo de viscosidade aparente <sup>(5-7)</sup>.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O defloculante PABA é um composto orgânico com fórmula molecular  $C_7H_7NO_2$ , foi dissolvido na quantidade de 0,5 g em 15 ml de álcool isopropílico, cuja quebra a das partículas foram realizadas no ultrassom. A suspensão de  $ZrO_2-TiO_2$  foi obtida da mistura de pós comerciais de  $ZrO_2$  e de  $TiO_2$ , na proporção de 1:1 (em massa), foram misturados mecanicamente, por 2 horas, em moinho de bolas centrífugo, em meio alcoólico e a secagem da mistura dos pós foi realizada na estufa. Após secagem os pós foram desaglomerados em um almofariz e passados em peneira para a eliminação de aglomerados grandes e para obter melhor grau de homogeneização física e química do pó.

As suspensões de  $ZrO_2-TiO_2$  com 10, 12,5 e 15 %, em massa de sólidos, foram diluídos em álcool isopropílico. Após 30 minutos no agitador, adicionou-se o

defloculante PABA nas seguintes proporções: Para 10 % de sólidos foram adicionadas 0,02; 0,04; 0,06; 0,10 e 0,12 g, para 12,5 % de sólidos foram adicionadas concentrações de 0,06; 0,08 e 0,10 g de defloculante e para 15 % de sólidos foram adicionadas concentrações de 0,08; 0,10 e 0,12 g, a agitação ocorreu novamente por mais 10 minutos, para uma melhor homogeneização do sistema. A eficiência do PABA foi investigada através das curvas de viscosidade, que foram realizadas em um viscosímetro da marca Brookfield, modelo LV D-II. A medida da variação da viscosidade aparente foi realizada em função da taxa de cisalhamento, nas seguintes rotações: 10, 20, 30, 40, 50, 100 rpm, com permanência de 40 s para cada rotação. Para a técnica de deposição de filme via *dip-coating*, a taxa de cisalhamento da suspensão foi da ordem de  $10^1$  a  $10^2$  rpm<sup>(8)</sup>. Os valores de concentrações da massa de sólido foram determinados baseando-se em investigações preliminares, sendo que para valores menores do que 10 %, o filme obtido era muito frágil e com pouca aderência ao substrato e valores maiores que 15 %, ocorreram trincas e/ou delaminação do filme.

Os substratos de  $Al_2O_3$ , foram mergulhados nas suspensões de  $ZrO_2-TiO_2$ , através da técnica de imersão, conhecida por *dip coating*. O equipamento *dip coater* permitiu imergir e emergir o substrato na suspensão através de uma alavanca, cujas velocidades de subida e de descida (do substrato) foram fixadas em  $5\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  a técnica utilizada está representada na Figura 3.

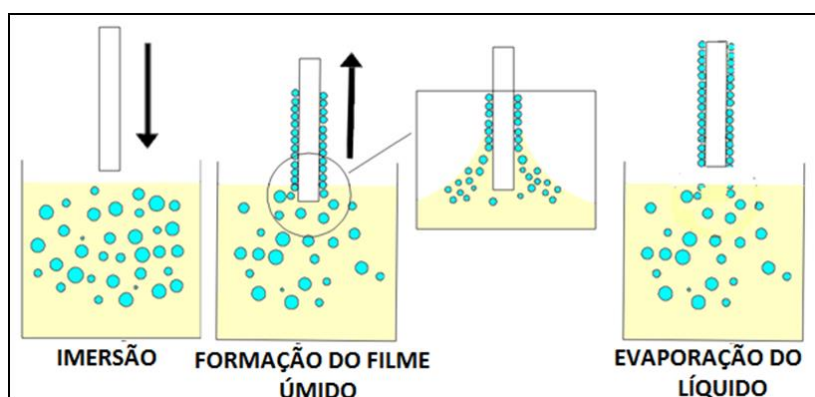


Figura 3 - Representação esquemática das etapas de deposição de filmes por dip coating.

As deposições dos filmes cerâmicos, foram realizadas de forma a se obter filmes aproximadamente com a mesma espessura. Para 10 % (em massa) de sólidos foram depositadas 4 camadas; para 12,5 % foram depositadas 3 camadas e Para 15 % foram depositadas 2 camadas de filmes cerâmicos. Durante o tempo de

secagem entre as camadas, a suspensão era mantida em agitação por um tempo de 20 minutos e a viscosidade era medida novamente a cada deposição. Os filmes de  $ZrO_2$ - $TiO_2$ , foram sinterizados na temperatura de 1200 °C, por 2 h, as amostras foram caracterizadas por MEV, para a análise da morfologia e da espessura obtida e por DRX, para analisar as fases presentes.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de viscosidade pela variação crescente e decrescente da taxa de cisalhamento das suspensões de  $ZrO_2$  e de  $TiO_2$  foram realizadas e o comportamento analisado dizem que são pseudoplásticas e tixotrópicas, pois a viscosidade diminui com o aumento da velocidade de rotação (rpm) e com tempo estabelecido de 1 minuto para cada variação da velocidade. Esse comportamento é consequência da presença de aglomerados das partículas, que foram desfeitos pelo aumento da taxa de cisalhamento. Essas partículas tendem a se orientar numa mesma direção e, com isso, o menor valor de viscosidade e as curvas de ida e volta não coincidem. Portanto, a histerese, observada na Figura 4, foi causada pela diminuição da viscosidade com o tempo, uma vez que as partículas tendem a sedimentar.

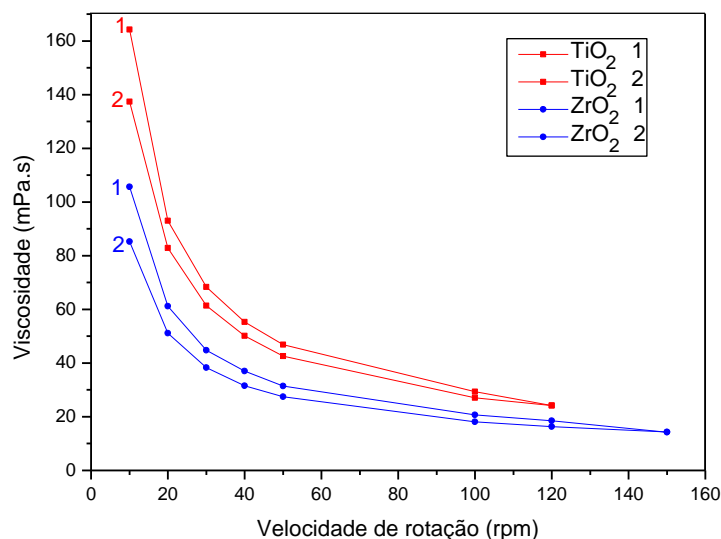


Figura 4 - Curvas de viscosidade pela variação crescente (curva 1) e decrescente (curva 2) da taxa de cisalhamento das soluções de  $ZrO_2$  e  $TiO_2$ .

Para determinar o valor de concentração ideal de defloculante (CID) para a suspensão de  $ZrO_2$ - $TiO_2$ , foi necessário obter curvas de defloculação com diferentes quantidades de defloculante (em massa). O objetivo destes experimentos foi

determinar a quantidade mínima de defloculante necessária para se obter o menor valor de viscosidade.

As suspensões com maiores concentrações de sólidos apresentaram valores maiores de viscosidade, necessitando uma quantidade maior de defloculante. A viscosidade foi medida, com taxa de cisalhamento fixa em 40 rpm, determinando-se as curvas de defloculação para as suspensões de sólidos com 10, 12,5 e 15 % (em massa) da mistura de pós de  $ZrO_2$  e  $TiO_2$ . Dessa forma, para a suspensão com concentração de 10 % de sólidos, o valor mínimo de defloculante foi de 0,06 g, para 12,5 % de sólidos o valor mínimo foi de 0,08 g e para a suspensão com 15 % de sólidos, o valor mínimo de defloculante é 0,10 g conforme ilustrado na Figura 5.

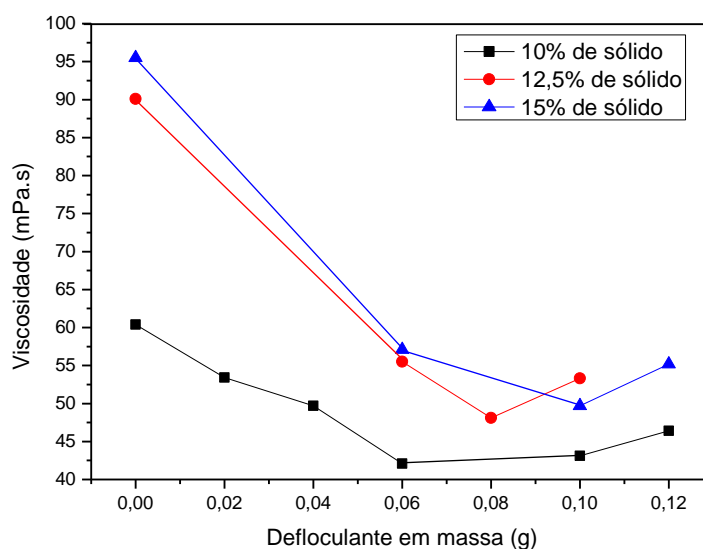


Figura 5 - Curva ideal de defloculação das suspensões com 10, 12,5 e 15 % (em massa) da mistura dos pós de  $ZrO_2$ - $TiO_2$ .

As microestruturas dos filmes cerâmicos de  $ZrO_2$ - $TiO_2$  sinterizados foram caracterizadas utilizando imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) Figura 6. Na Figura 6a, o filme com 10 % de sólidos apresenta uma microestrutura porosa, com poros de vários tamanhos e formas. A microestrutura desta cerâmica mostra que uma parte das partículas estão agregadas com formação de pescoço entre as partículas cerâmicas, tal característica está associada ao primeiro estágio da sinterização do filme cerâmico. As Figuras 6b e 6c, para os filmes com 12,5 e 15 % (em massa) de  $ZrO_2$ - $TiO_2$  respectivamente, mostram imagens muito semelhantes quanto ao estágio de sinterização e à quantidade de poros. Quando comparadas com as imagens da Figura 4.16a, observa-se que a quantidade e o tamanhos de poros são maiores para o filme cerâmico com 10% de

sólidos. É possível observar uma melhor homogeneidade nos tamanhos e formas de poros, assim como dos grãos componentes das microestruturas dos filmes 12,5 e 15 % (em massa) de sólidos.

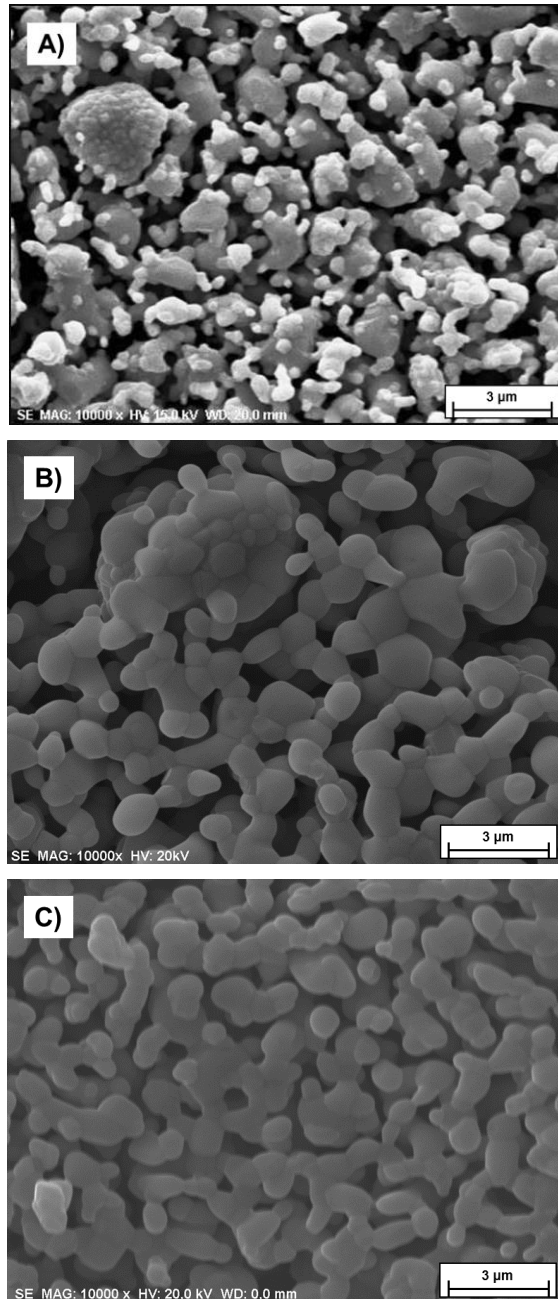


Figura 6 - Imagens obtidas por MEV das superfícies dos filmes de: (a) 10, (b) 12,5 e (c) 15 % (em massa) de  $ZrO_2-TiO_2$ .

Na Figura 7 podem ser observadas as secções transversais mostrando as espessuras dos filmes cerâmicos de  $ZrO_2-TiO_2$ , dos filmes de 10, 12,5 e 15 % (em massa) de sólidos e correspondem às Figuras 7a, 7b e 7c, respectivamente. Apesar dos números diferentes de camadas depositadas para a obtenção de cada filme, as

medições de espessura indicam valores muito próximos, cuja média é de aproximadamente 55  $\mu\text{m}$ . Este valor classifica estes filmes como espessos.

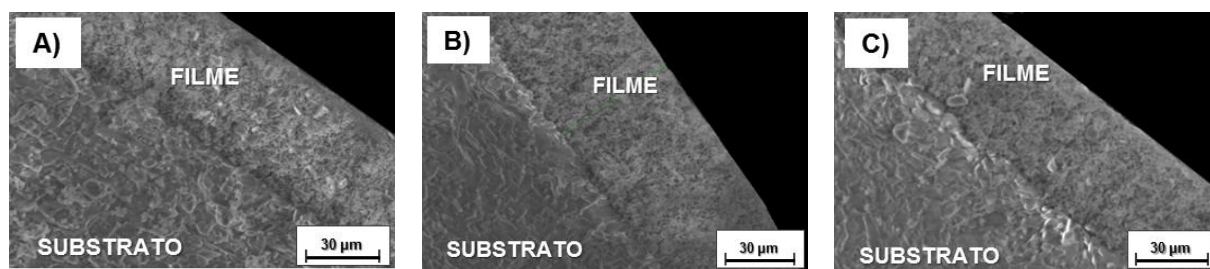


Figura 6 - Imagens obtidas por MEV da seção transversal dos filmes sinterizados com: a) 10, b) 12,5 e c) 15 % (em massa) de sólidos.

A Figura 8 apresenta o difratograma de raios X da superfície do filme de  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ , obtidos a partir das suspensões de 10, 12,5 e 15 % (em massa) de sólidos e sinterizados na temperatura de 1200  $^\circ\text{C}$ . Estes difratogramas de raios X permitiram identificar as fases cristalinas tetragonal e monoclinica da  $\text{ZrO}_2$  e os picos característicos da  $\text{TiO}_2$  nas fases cristalinas anatásio em quantidade minoritária e rutilo. Este resultado indica a formação do composto cerâmico  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ .

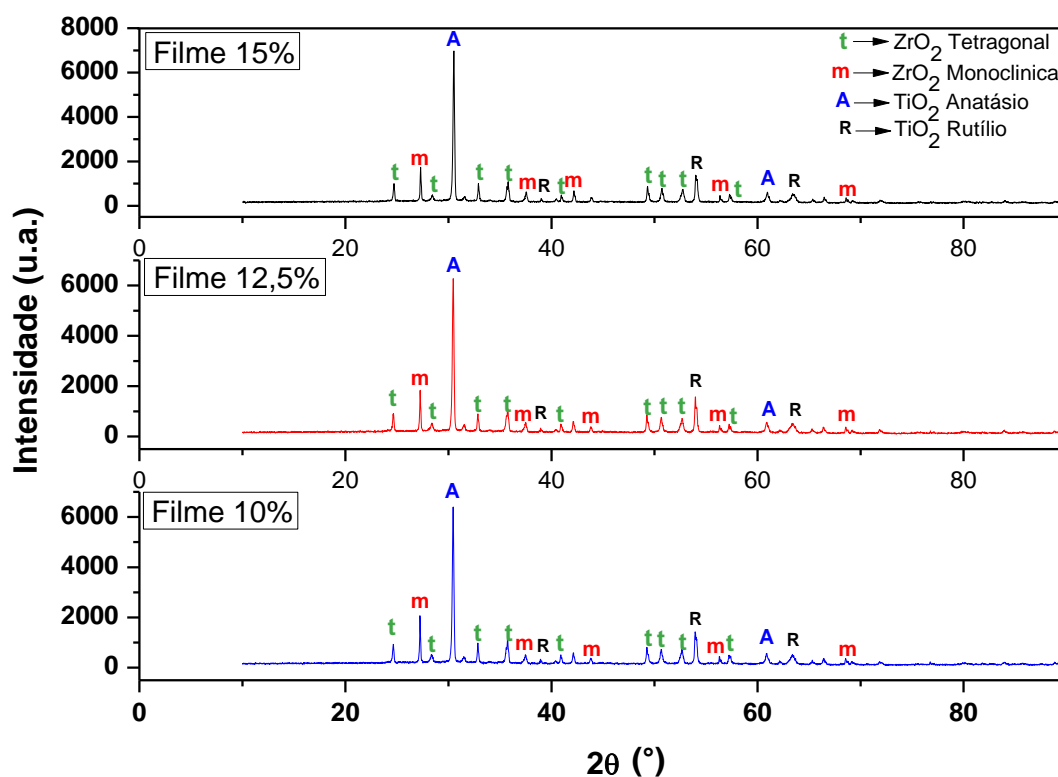


Figura 8 - Difratogramas de raios X dos filmes de: 10, 12,5 e 15 % (em massa) de  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ , sinterizados na temperatura de 1200  $^\circ\text{C}$ .



## CONCLUSÕES

Os resultados foram significantes para a conclusão de que as suspensões analisadas de ZrO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> tem comportamento pseudoplásticas e tixotrópicas isso ocorre devido a diminuição da viscosidade aparente com o tempo e a quebra de uma estrutura organizada no fluido. Concluiu que o defloculante PABA utilizado neste trabalho foi eficiente na desaglomeração das partículas cerâmicas e que as suspensões defloculadas com 12,5 e 15 % (em massa) das misturas de pós de ZrO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> forneceram filmes cerâmicos sinterizados com muito boa homogeneidade de distribuição de poros.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] CARTER, B. C.; GRANT, N. M. (ed.) **Ceramic materials: science and engineering**. Springer Publ., New York, 2007, p. 481-493.
- [2] DE NONI, Jr. A; GARCIA, D. E.; HOTZA, D.A Modified model for the viscosity of ceramic suspensions. **Ceramics International**, v. 28, n. 7, p. 731-735, 2002.
- [3] HOTZA, D. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas. **Cerâmica**. v. 43, n. 7, p. 157- 164, 1997.
- [4] OLIVEIRA, I. R.; STUART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. Fazenda Arte, São Paulo,SP, 2000.
- [5] ORTEGA, F.S., PANDOLFELLI, J.A. Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersante poliacrílicos. **Industrial**, v. 2, n. 5, p. 34-37, 1997.
- [6] DINGER, D.R. Rheology for Ceramists. Clemsom: Dinger Ceramic Consulting Services, 2002. 213p.
- [7] GOMES, C.M., AMORIM, L.V., FERREIRA, H.C., Influência da velocidade de agitação na reologia de dispersões de argilas bentoníticas. **Jornadas SAM**, p. 827-834, 2001.
- [8] Brookfield Engineering Laboratories, More Solutions to Sticky Problems-A/guide to getting more from your Brookfield viscometer. Disponível em: <http://www.brookfieldengineering.com.htm>. Consultada em 2014.

## VISCOSITY CHARACTERIZATION OF CERAMIC SUSPENSION ZrO<sub>2</sub> -TiO<sub>2</sub> STABILIZED WITH PARA-AMINOBENZOIC ACID DISPERSANT FOR OBTAINING CERAMIC POROUS FILMS

### ABSTRACT

The main objective of this work is to study the viscosity of the ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> suspension, prepared in the ratio of 1: 1 in mass in an alcoholic medium, with addition of dispersant para-aminobenzoic acid (PABA) and obtain porous films through stabilized suspensions and sintered at 1200 ° C. the viscosity measurements were performed using a viscosimeter as a function of the rotational speed and the content of dispersant added to the suspension, sedimentation was studied for a period of 2 h. The results showed that the apparent viscosity of the suspension was influenced by the amount of deflocculant PABA added where possible a minimum viscosity value, was conducted analysis of scanning electron microscopy (SEM) which showed a porous microstructure with pores of various sizes and shapes and X-ray diffraction (XRD) analysis for the tetragonal and monoclinic crystalline phases of ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> in anatase and rutile crystalline phases.

Key-words: viscosity, dispersant, ceramic porous