

Bruno Giannecchini de Oliveira

N°USP – 5606787

Estudo da reologia de suspensões de ZnO e SnO₂

Orient.: Douglas Gouveia

Universidade de São Paulo

Departamento de Metalurgia e Materiais

São Paulo

2010

A Idade deve vir acompanhada da experiência, não da velhice.

Resumo

Este trabalho estudou suspensões à base de água com diferentes proporções de SnO₂ e ZnO (30:70, 50:50 e 60:30 em volume), em diferentes pH, e procurou estudar e identificar as características reológicas de cada suspensão. Como estes óxidos apresentam ponto isoelétricos respectivamente em pH igual a 4.0 e 9.2, para determinadas condições de acidez as dispersões apresentam fenômenos de auto-coagulação com mudanças drásticas de reologia. Foram realizados ensaios de potencial zeta para a determinação do ponto isoelétrico de cada uma das suspensões e ensaios reológicos para se estudar o comportamento viscoso delas. Verificou-se uma correlação entre a reologia, o pH e os pontos isoelétricos das suspensões.

Abstract

This study was realized in water based suspensions of SnO₂ and ZnO in volumetric proportions 30:70, 50:50 and 70:30 and at different pH conditions and to determinate the rheological characteristics. The isoelectrical point of each pure oxide was determined by the Zeta potential analysis and rheological tests were performed in strategic pH values. It was verified a correlation between the rheology of suspensions, the pH and the isoelectrical point.

Índice de figuras

<i>Figura 1 – Modelo de placas paralelas utilizado por Newton para explicar a viscosidade de um liquido.</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2 – tipos de comportamentos dos fluidos.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 3 – comportamento dos fluidos os quais a reologia é dependente do tempo</i>	<i>12</i>
<i>Figura 5 – Foto do ESA9800 utilizado no trabalho.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 6 – Advanced Rheometer AR550</i>	<i>18</i>
<i>Figura 7 – gráfico de análise de potencial zeta e condutividade elétrica para determinação de ponto isoelétrico do SnO₂</i>	<i>21</i>
<i>Figura 8 – gráfico 2 de análise de potencial zeta e condutividade elétrica para determinação de ponto isoelétrico do ZnO</i>	<i>22</i>
<i>Figura 9 - Potencial zeta das suspensões em função do pH</i>	<i>23</i>
<i>Figura 10 – Gráfico da condutividade dos sistemas em função do pH.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 11 – Tabela com cargas dos óxidos para os pHs selecionados</i>	<i>24</i>
<i>Figura 12 – Gráfico dos resultados das análises de viscosidade para a suspensão 70ZnO-30SnO₂.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 13 – Gráfico dos resultados das análises de viscosidade para a suspensão 50ZnO-50SnO₂.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 14 – Gráfico dos resultados das análises de viscosidade para a suspensão 30ZnO-70SnO₂.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 15 – Tabela com dados calculados para parâmetros reológicos de todas as amostras</i>	<i>29</i>

Sumário

1	Objetivos	8
2	Introdução	9
2.1	Comportamento reológico dos fluidos	10
2.1.1	Fluidos Newtonianos	11
2.1.2	Fluidos Não-Newtonianos	11
2.1.3	Fluidos com comportamento reológico dependentes do tempo	11
2.2	Reologia	12
2.3	Fatores que influenciam a reologia das suspensões	13
2.4	Potencial Zeta	15
2.5	Suspensões Aquosas Multifásicas	17
3	 Materiais e métodos empregados	18
3.1	SnO₂	19
3.2	ZnO	19
4	Resultados e Discussões	20
4.1	Estudo Eletrocinético das Suspensões de SnO₂-ZnO	20
4.1.1	Potencial zeta dos materiais isolados	20
4.1.2	Dispersões de misturas de ZnO e SnO ₂	22
4.1.3	Estudo reológico das suspensões	25
5	Conclusão	30
6	Nomenclaturas empregadas	31

6.1	Termos primários	31
6.2	Estados de subdivisão	32
6.2.1	Definições baseadas em tamanho	32
6.2.2	Definições baseadas na estrutura	32
6.3	Estabilidade	33
6.4	Propriedades de interface, elétricas e cinéticas	33
7	<i>Bibliografia</i>	36

1 Objetivos

O objetivo do trabalho foi verificar os efeitos do pH na reologia de suspensões de misturas de SnO_2 e ZnO com diferentes proporções volumétricas.

2 Introdução

A reologia é o estudo do fluxo e deformação de materiais quando submetidos a uma determinada tensão ou sollicitação mecânica externa.

Em sólidos e líquidos perfeitos, onde a deformação independe da direção de aplicação da sollicitação mecânica (materiais isotrópicos), a relação entre tensão e deformação é relativamente simples, porém outros materiais possuem relações intermediárias mais complexas. Hooke propôs que os materiais ditos elásticos se deformam proporcionalmente à carga aplicada, enquanto Newton redefinia o comportamento dos líquidos perfeitos, dizendo que seria proporcional tanto à tensão quanto ao tempo de aplicação dessa tensão [4].

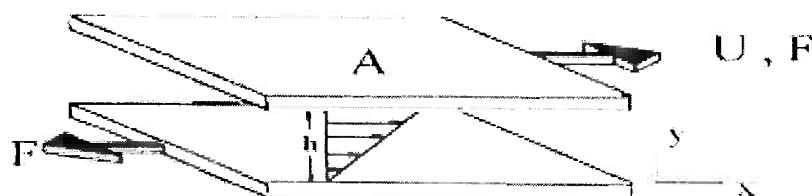


Figura 1 – Modelo de placas paralelas utilizado por Newton para explicar a viscosidade de um líquido.

Há ainda materiais que possuem comportamentos distintos desses materiais, e geralmente muito mais complexos. Um dos ramos da ciência dos materiais é estudar estes comportamentos com o intuito de conhecer melhor a interação desses materiais e conseguir aperfeiçoar seu uso nas diversas aplicações tecnológicas possíveis.

Independente do grau de complexidade, o comportamento reológico é usualmente descrito numa relação entre a tensão aplicada e a deformação e suas derivadas temporais. O presente trabalho tem como objetivo discutir a físico-química e a reologia de sistemas de suspensões de partículas cerâmica. Desta forma, outros fatores devem ser levados em conta, tal como a carga da superfície das partículas, que afetam diretamente as características reológicas da suspensão e são muito importantes para o empacotamento final do material, bem como da homogeneidade química final dos sistemas de partículas.

2.1 *Comportamento reológico dos fluidos*

Os fluidos, e por consequência as suspensões, podem ser classificados como fluidos Newtonianos, fluidos não-Newtonianos e fluidos com comportamentos reológicos dependentes do tempo.

A figura abaixo mostra os diferentes tipos de comportamento dos fluidos, bem como sua classificação. As informações sobre cada um deles serão dadas em seguida.

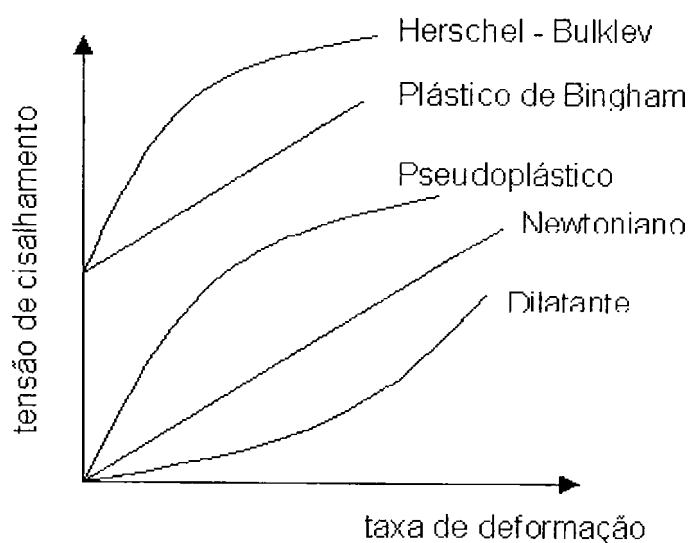


Figura 2 – tipos de comportamentos dos fluidos

2.1.1 Fluidos Newtonianos

São os fluidos que apresentam uma relação linear entre a taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento. Possuem um coeficiente linear de deformação e sua viscosidade se mantém sempre constante.

2.1.2 Fluidos Não-Newtonianos

Não apresentam relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento.

A viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento nos fluidos pseudoplasticos. Um exemplo desse material são algumas emulsões e suspensões. Já no caso contrário, os dilatantes, a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. Um exemplo seriam suspensões com alta percentagem de sólidos.

Os fluidos plásticos são os que necessitam de certa tensão (tensão de escoamento) para “ganharem” fluidez. O material alterna comportamento sólido e líquido, dependendo da tensão aplicada no sistema. Um exemplo desse material seria uma suspensão pseudo-homogeneas de partículas finas.

2.1.3 Fluidos com comportamento reológico dependentes do tempo

Existem dois tipos de fluidos dentro dessa classificação, os tixotrópicos, cuja viscosidade diminui com o passar do tempo, se submetido a uma taxa de cisalhamento constante, e os reopéticos, que apresentam um aumento da viscosidade com o passar do tempo.

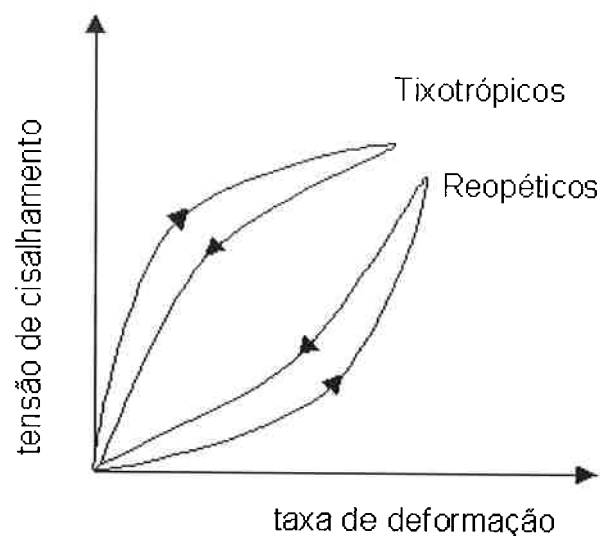


Figura 3 – comportamento dos fluidos os quais a reologia é dependente do tempo

2.2 Reologia

A reologia (*rheos* = fluxo, *logos* = estudo) é a ciência que estuda as propriedades físicas que influenciam o transporte de quantidade de movimento num fluido. É o ramo da ciência da mecânica dos fluidos que estuda a elasticidade, viscosidade, plasticidade e escoamento da matéria.

As propriedades reológicas se comportam de maneira diferente em dispersões e suspensões, em relação aos fluidos sem partículas dispersas, pois são influenciadas pelas partículas contidas e pelas relações entre elas.

Suspensões de alta concentração de sólidos devem ser diluídas para que se consiga fazer a caracterização. Entretanto, a diluição delas pode alterar a estabilidade e a estrutura da mesma. Além disso, a diluição adiciona um fator de incerteza nas medidas obtidas. Em contraste a isso, a reologia pode caracterizar dispersões concentradas e prover informações diretamente relacionadas com as propriedades que vemos na prática. O comportamento da

suspensão sobre cisalhamento é fator crucial no uso das dispersões em termos industriais. Um bom exemplo disso são dispersões que são bombeadas.

A reologia é muito importante no estudo teórico do comportamento das dispersões pelo fato de que a viscosidade é muito sensível a quaisquer mudanças, ainda que pequenas, nas interações entre suas partículas. No presente estudo, com a mudança do pH das suspensões, é esperado que haja alguma mudança na reologia dos sistemas.

As medidas de reologia podem ser classificadas de duas formas. Medidas envolvendo apenas uma pequena deformação do sistema (essas medidas não alteram as condições estruturais iniciais do sistema, provendo informações sobre estruturais e de interação entre as partículas) ou medidas de grande deformação do sistema (essas medidas descrevem o sistema em condições de fluxo e refletem as condições reais em situações práticas).

No presente trabalho utilizaremos a primeira opção, realizando as medidas em um reômetro de placas paralelas.

2.3 Fatores que influenciam a reologia das suspensões

A definição utilizada para uma suspensão é a de que se constitui de um sistema de sólidos e líquidos, onde as partículas sólidas possuem uma distribuição relativamente uniforme por todo o meio, sem que haja dissolução do particulado sólido através do tempo.

A inserção de partículas sólidas no meio líquido exerce grande influência na fluidez do mesmo. As linhas de fluxo do fluido são atrapalhadas pela partícula, como observado na figura 4 a seguir, que atua como uma barreira, impedindo o deslocamento perfeito do mesmo. Isto gera um substancial aumento da viscosidade do sistema, tornando-se um fator essencial nas propriedades do sistema.

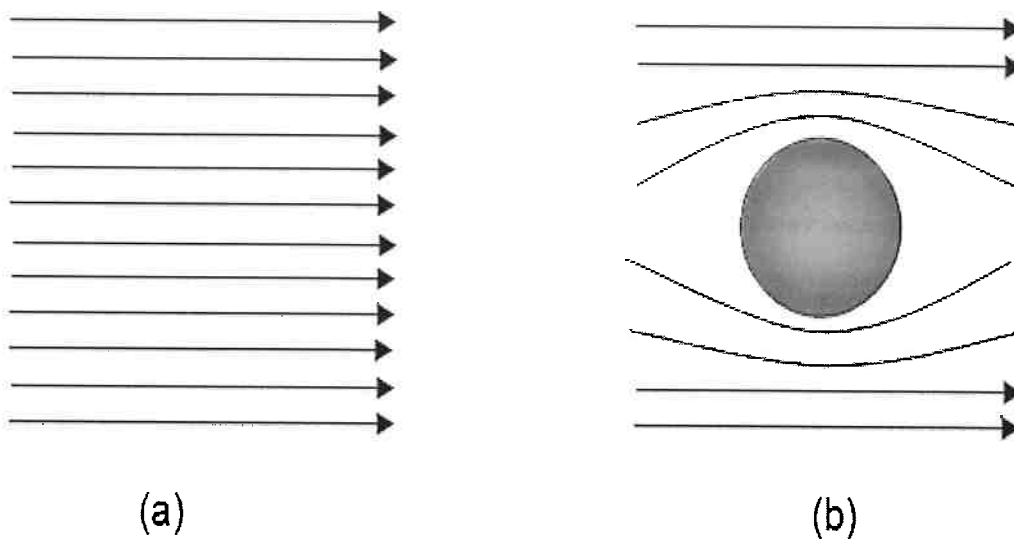


Figura 4 – Desenho esquemático indicando o efeito da presença de uma partícula esférica sobre as linhas de fluxo de um fluido submetido ao cisalhamento. Fluido (a) isento e (b) contendo a partícula.

Sabendo-se que a viscosidade pode ser interpretada como uma medida de resistência que o fluido oferece ao escoamento, é bastante notável a influencia das partículas sólidas na viscosidade do sistema.

Enquanto mantemos uma concentração relativamente baixa de sólidos na suspensão (< 5% em volume), a taxa de colisão entre as partículas dentro da suspensão ainda é relativamente baixa, logo a viscosidade é normalmente constante em função da tensão de cisalhamento, ou seja, o fluido tem um comportamento Newtoniano. Nessas condições, os principais fatores que afetam a viscosidade do sistema são:

- a) A concentração volumétrica dos sólidos;
- b) As características do meio, tais como viscosidade, densidade, etc, e;
- c) A temperatura do sistema

Com o aumento da concentração volumétrica de sólidos, as partículas começam a interagir entre si e o modelo passa a não mais possuir as características de um fluido

Newtoniano. Nessas condições, outros fatores passam a ter mais influência na viscosidade do sistema, tais quais:

- a) Características físicas da partícula, como área superficial específica, formato, densidade, rugosidade superficial, distribuição granulométrica, etc, e;
- b) O tipo de interação entre as partículas, por exemplo, atração ou repulsão.

Nesses casos mais complexos, o domínio dos efeitos das inter-relações entre as partículas torna-se essencial no manuseio e uso dos fluidos. A escolha dos materiais corretos devido ao resultado das interações entre suas características passa a ter um papel importantíssimo. Um bom exemplo são as cargas superficiais das partículas nas condições de uso. Suspensões onde as partículas possuam a mesma carga elétrica podem fluir melhor, porém sua distribuição pode não ser a mais uniforme possível, gerando propriedades no material final que não são desejadas.

2.4 Potencial Zeta

O potencial zeta é o potencial elétrico da camada localizada ao redor da partícula, camada esta que é gerada por cargas de superfícies das partículas, as quais se movimentam por movimentos Brownianos. Seu valor é constantemente correlacionado com a estabilidade do sistema. Valores absolutos maiores que 40 mV em módulo e a temperatura ambiente provêem boa estabilidade eletrostática.

Num sistema bifásico, o potencial zeta ganha ainda mais importância, pois as cargas superficiais de cada componente interagem entre si, e dessa forma resultados diferentes na estabilidade da suspensão podem ser adquiridos. Seu valor é afetado por variações no pH, pela condutividade da suspensão e pela concentração dos componentes da formulação.

Sua medida é realizada pela relação da mobilidade eletroforética (velocidade de cada partícula atraída para o campo oposto através de um eletrólito) com a equação de Henry:

$$U_E = \frac{2 \times \varepsilon \times z \times f(\kappa a)}{3\eta}, \text{ onde } U_E \text{ é a mobilidade eletroforética, } z \text{ é}$$

o potencial zeta, ε é a constante dielétrica, η é a viscosidade e $f(\kappa a)$ é a função de Henry.

A eletroforese é amplamente usada na caracterização de estabilidade de suspensões cerâmicas. A taxa de migração de uma partícula submetida a um campo elétrico conhecido pode ser medida.

A medida do potencial zeta pode ser feita por uma técnica baseada na eletroacústica. Eletrodos são inseridos na amostra e geram campos elétricos alternados de alta frequência (1 Mhz). O campo aplicado deforma a distribuição da dupla camada de cada partícula da suspensão e produz uma variação de pressão acústica com a mesma frequência do campo elétrico gerado pelos eletrodos. A amplitude da deformação da dupla camada elétrica pode ser medida e é correlacionada com o potencial zeta da partícula / sistema.

O teste em laboratório é realizado em um aparelho ESA9800, medindo o potencial zeta através da técnica eletroacústica e sua variação através da mudança de pH por titulação de ácido ou base. O aparelho deve ser calibrado antes de utilizado, e a amostra deve ser preparada previamente em condições pré-estabelecidas. Todas as amostras foram preparadas individualmente para o teste. A preparação consistiu em moagem dos componentes por cerca de 30 minutos em moinho de bolas, e em seguida a amostra era produzida com a composição desejada, em proporção volumétrica de 2%, com água deionizada de laboratório.

2.5 Suspensões Aquosas Multifásicas

Os materiais cerâmicos com tecnologia de ponta são baseados em combinações de características específicas de materiais diferentes, e a combinação delas pode gerar novas e interessantes propriedades para novos materiais.

As suspensões multifásicas são preparadas pela diluição dos diferentes materiais simultaneamente no meio líquido, obtendo-se uma suspensão homogênea e estável. Porém, devido às diferentes propriedades físicas e interações entre as partículas, a homogeneização não é simples de se alcançar. A natureza de cada material exerce grande influência no comportamento da suspensão. Propriedades tais como: densidade, natureza química, granulometria e ponto isoelétrico devem ser muito bem estudados e escolhidos para se conseguir uma suspensão homogênea e estável.

Diferenças entre a densidade e o tamanho de partícula podem levar a diferentes tempos de sedimentação, comprometendo a estabilidade e homogeneidade. Da mesma forma, pontos isoelétricos muito diferentes, combinados a um pH específico da suspensão, podem levar a viscosidades difíceis de se manusear.

No presente estudo, escolheu-se os óxidos de zinco (ZnO) e de estanho (SnO_2) como um modelo ideal. Foram escolhidos dois pós com tamanhos de partículas muito próximos, mas com propriedades de superfície muito diferentes. O SnO_2 apresenta ponto isoelétrico em torno de 7 enquanto que o ZnO em torno de 9,5. Assim, pretende-se mostrar como, para determinados pH, o sistema pode coagular e quais são as propriedades reológicas do sistema nas diferentes condições

3 Materiais e métodos empregados

Neste trabalho serão preparadas suspensões com diferentes concentrações volumétricas de SnO_2 e ZnO , com diferentes pH.

Foram realizados ensaios para a determinação do potencial zeta de cada material de das suspensões no ESA 9800, com controle da temperatura em 25°C e variação unilateral de pH (foram usados HNO_3 , 2 molar, e KOH , 2 molar).

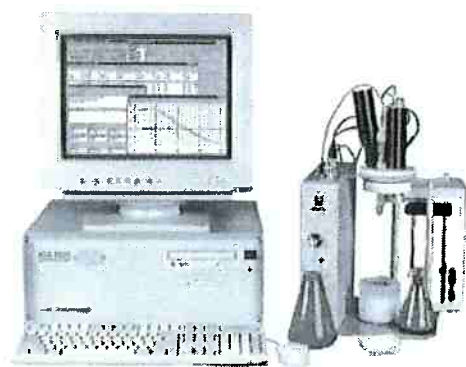


Figura 5 – Foto do ESA9800 utilizado no trabalho.

Para os ensaios de reologia, foi utilizado o Advanced Rheometer AR550.



Figura 6 – Advanced Rheometer AR550

3.1 SnO_2

Neste trabalho, foi utilizado SnO_2 de grau de pureza, gentilmente cedido pela empresa Balestro. As principais propriedades físicas do pó são densidade (ρ) de $6,95 \text{ g/cm}^3$, área específica de $5,34 \text{ m}^2/\text{g}$ e massa molar de $150,71 \text{ g/mol}$, sendo esse um pó insolúvel em água.

O SnO_2 é um material cujo uso na indústria de cerâmica eletrônica vem crescendo de uma maneira muito rápida devido a propriedades muito interessantes do material; e em particular as aplicações como sensor devido aos seus elevados valores de área superficial (mesmo após sinterização), o que permite uma elevada sensibilidade à adsorção de gases e a sua semicondutividade. Estudos mostraram a importância de aditivos de estado de oxidação $5+$, $3+$ e $2+$ na contribuição para o aumento da condutividade eletrônica na rede do SnO_2 , criação de sítios ativos para a adsorção das espécies de oxigênio e conseqüentemente mudanças na barreira de potencial, levando a melhores características varistoras. Do ponto de vista científico e tecnológico, as características eletrônicas e microestruturais observadas para as cerâmicas à base de SnO_2 o torna um forte candidato a substituir os varistores multicomponentes, ZnO , justificando cada vez mais a importância do estudo das propriedades elétricas destes sistemas. [1]

3.2 ZnO

O ZnO utilizado nesse trabalho, de grau de pureza analítica, foi gentilmente cedido pela empresa Balestro. As principais propriedades físicas do material são densidade (ρ) de $5,6 \text{ g/cm}^3$, área específica de $4,95 \text{ m}^2/\text{g}$ e massa molar de $81,408 \text{ g/mol}$.

É um semicondutor amplamente utilizado no ramo da tecnologia devido ao interesse nas propriedades eletrônicas e eletro-ópticas. As propriedades eletrônicas e estruturais são importantes em catálise, sensores químicos, células solares, na

síntese de metanol, fotocatálise, diodos de emissão de luz UV, diodos a laser, microssensores e outros dispositivos. Com o advento da nanotecnologia, seu uso se tornou ainda mais amplo podendo ser empregado na composição de nanopartículas, nanobastões, nanofios, nanotubos, nanodiscos, nanoesferas, entre outros e tem surgido como um material promissor para a fabricação de TCO's (filmes finos transparentes), devido ao baixo custo e abundância do zinco. Além disso, apresenta alta estabilidade química e pode ser obtido em larga escala sobre uma grande variedade de substratos por meio de diversas técnicas de deposição, tais como evaporação por feixe de elétrons, pulverização catódica e ablação a laser (2).

Além das propriedades eletrônicas e estruturais, as propriedades mecânicas do ZnO também possuem grande importância e envolvem vários conceitos como, por exemplo, rigidez, dureza, piezoelectricidade, módulo de Young, bulk modulus e rendimento de força.

4 Resultados e Discussões

4.1 Estudo Eletrocinético das Suspensões de SnO₂-ZnO

4.1.1 Potencial zeta dos materiais isolados

4.1.1.1 SnO₂

A suspensão foi preparada com 2% em volume por aproximadamente 30 minutos de moagem em moinho de bolas. Seu ponto isoelétrico ocorre em pH próximo a um valor de 4,8

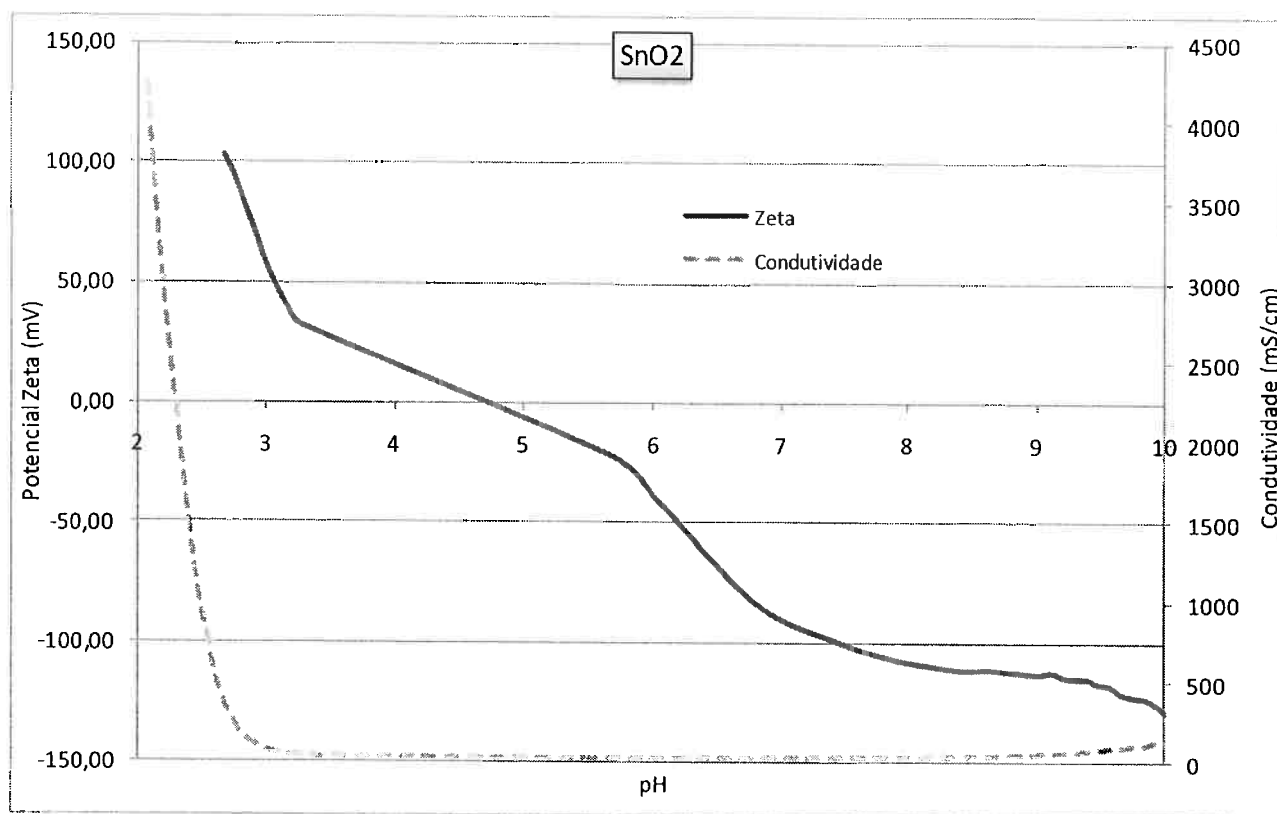


Figura 7 – gráfico de análise de potencial zeta e condutividade elétrica para determinação de ponto isoeletrico do SnO_2

4.1.1.2 ZnO

A suspensão foi preparada com 2% em volume por aproximadamente 30 minutos de moagem em moinho de bolas. Seu ponto isoeletrico ocorre em pH próximo a um valor de 9.2

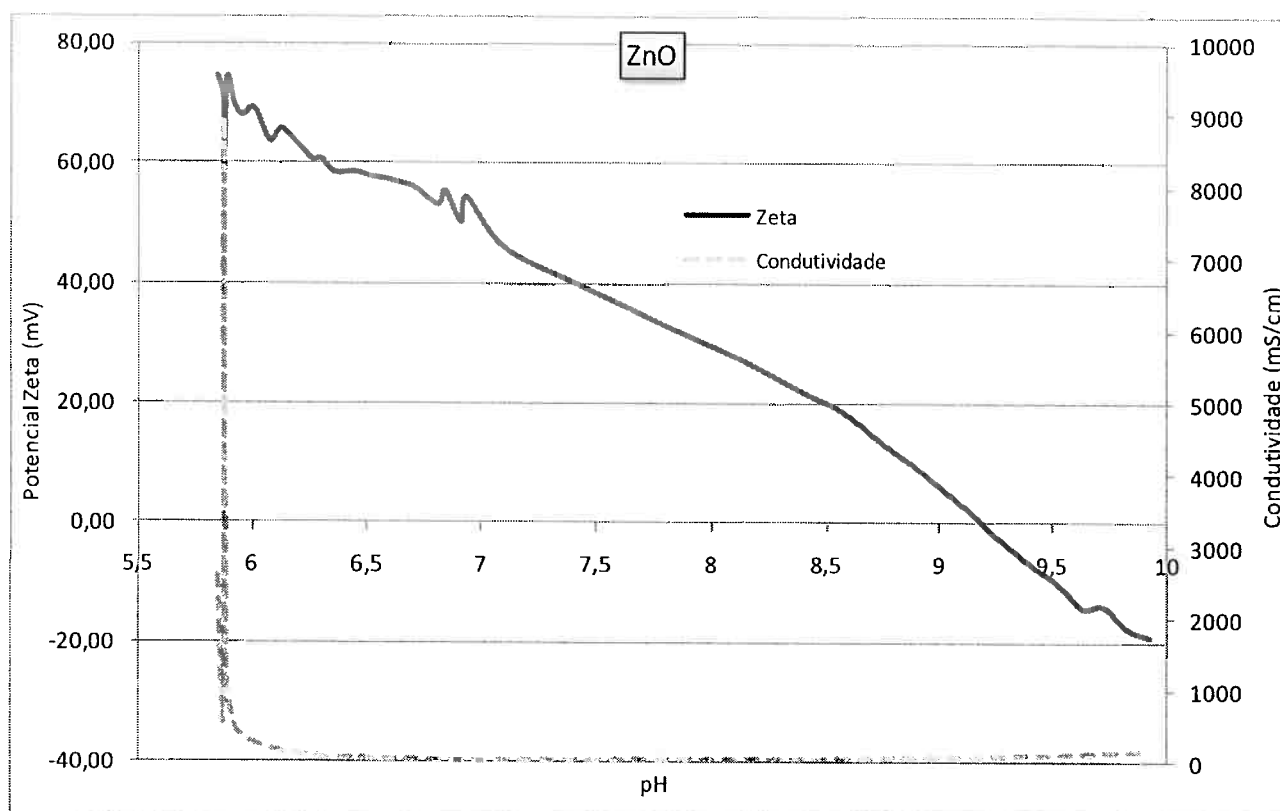


Figura 8 – gráfico 2 de análise de potencial zeta e condutividade elétrica para determinação de ponto isoelétrico do ZnO

4.1.2 Dispersões de misturas de ZnO e SnO₂

As proporções adotadas nesse estudo foram 30ZnO-70SnO₂, 50ZnO-50SnO₂ e 70ZnO-30SnO₂, sempre em volume, e as propriedades eletrocinéticas medidas no ESA9800 demonstradas na Figura 9 e comparadas com a curva da dispersão de ZnO .

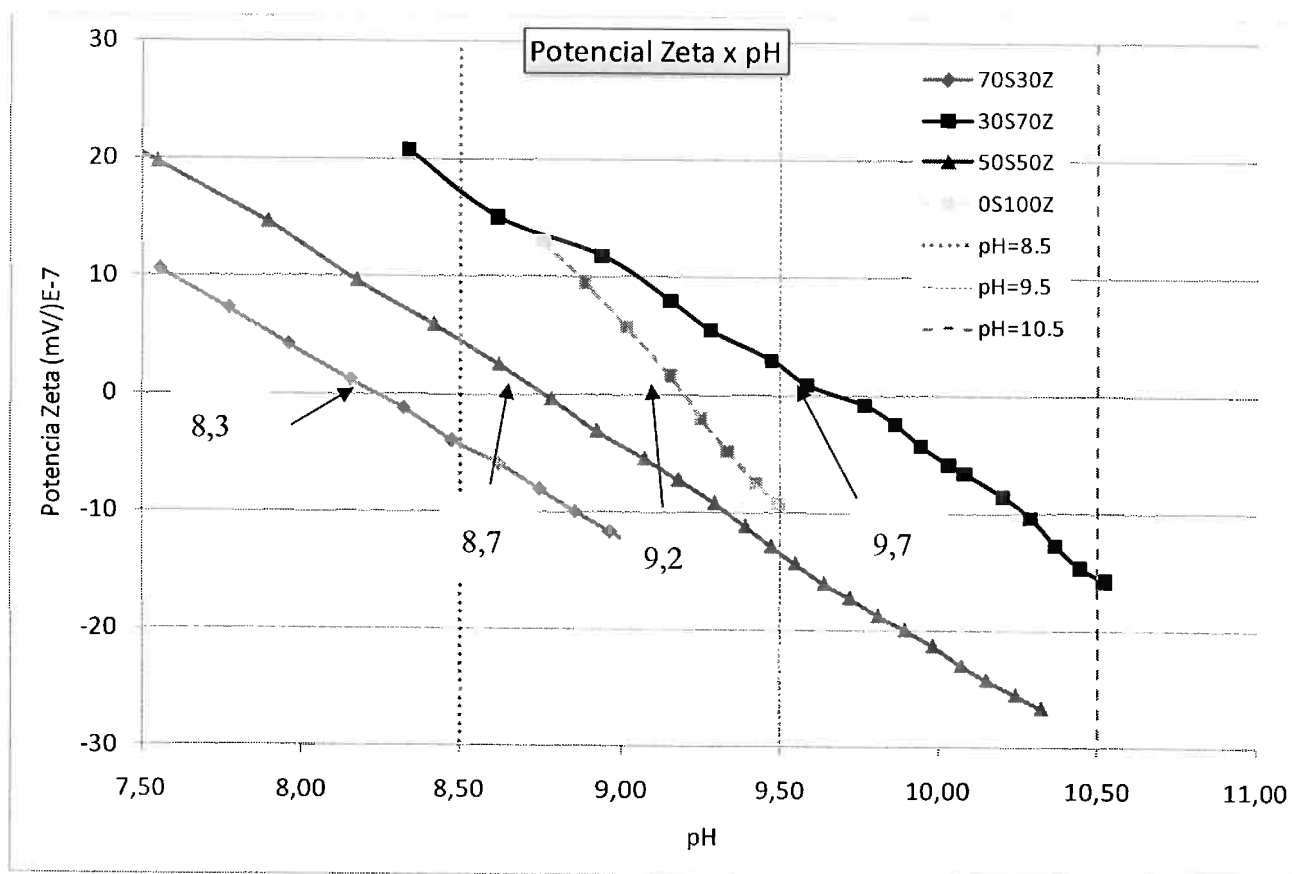


Figura 9 - Potencial zeta das suspensões em função do pH

Observa-se que as misturas bifásicas possuem pontos isoeletrônicos bem distintos umas das outras. A variação do ponto isoeletrônico acompanha o acréscimo de ZnO. Mesmo para dispersões com 50 % em volume de SnO₂ o PIE é prioritariamente estabelecido pela presença da superfície do ZnO. Isto demonstra que o ZnO tem uma basicidade bastante mais forte que a acidez da superfície do SnO₂. O primeiro ponto de interesse é que, mesmo o SnO₂ tendo um ponto isoeletrônico menos que o ZnO puro, a amostra de 30Sn70Zn teve o ponto isoeletrônico maior que o óxido de zinco puro. Ademais, as outras suspensões apresentaram resultados esperados e satisfatórios em relação ao potencial zeta.

Verificou-se, também, como observado no gráfico da Figura 10, que a condutividade de cada sistema não foi um fator determinante em quaisquer alterações dos sistemas, sendo todos bem homogêneos e parecidos nos valores de pH estudados.

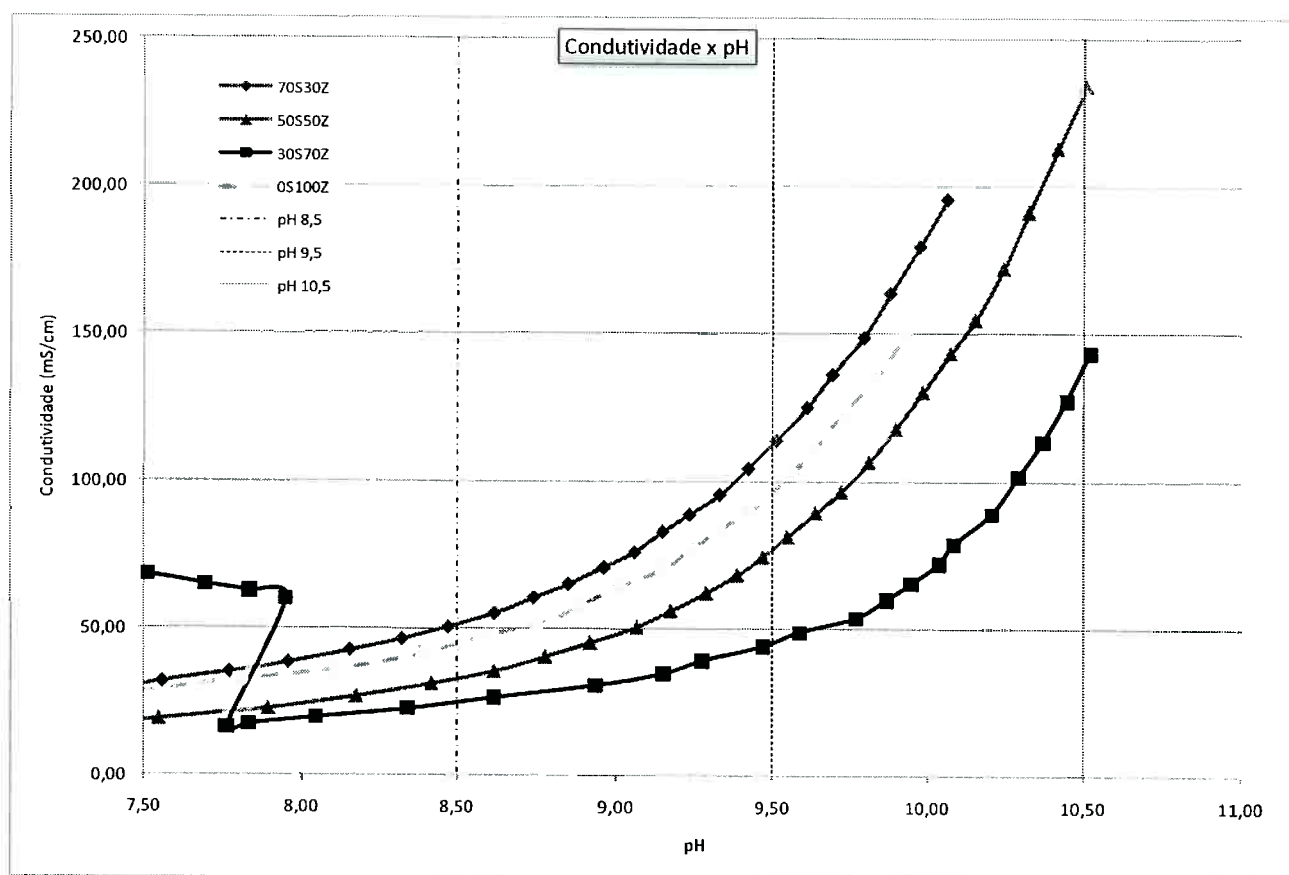


Figura 10 – Gráfico da condutividade dos sistemas em função do pH.

Decidiu-se por trabalhar com os valores de pH 8,5 , 9,5 e 10,5 para se conseguir as condições de carga superficial das partículas a seguir:

	pH 8,5	pH 9,5	pH 10,5
Carga do ZnO	Positiva	Neutra (ou próxima)	Negativa
Carga do SnO ₂	Negativa	Negativa	Negativa

Figura 11 – Tabela com cargas dos óxidos para os pHs selecionados

A princípio havia sido selecionado o pH 6 também, mas pela dissolução do ZnO nesse pH esse valor foi descartado por possível falta de estabilidade da suspensão.

Dessa forma, foram preparadas as amostras iniciando-se pela moagem dos óxidos por proximadamente 30 minutos em moinho de bola. Após a moagem dos pós, estes foram preparadas as amostras de acordo com as proporções volumétricas propostas (30Z70S, 50Z50S e 70Z30S) misturadas à água deionizada, sempre em 15% em volume de sólidos. O pH de cada uma das dispersões foi corrigido com o KOH, 2 molar.

Realizou-se, então, os ensaios de reometria nas amostras. Ressalta-se também que as amostras foram todas preparadas no mesmo dia em que as análises tiveram curso.

4.1.3 Estudo reológico das suspensões

As amostras preparadas segundo a rotina descrita no parágrafo anterior são apresentadas nas figuras a seguir. A rotina de análise foi a seguinte:

1. As amostras foram submetidas a um ciclo de subida e descida de taxa de cisalhamento completa e depois deixa em repouso por 1 minuto. Após o período de repouso os ciclos de subida e descida de taxa de cisalhamento foram repetidos.
2. O ciclo de subida foi feito em intervalos de taxa de cisalhamento de $13s^{-1}$, na média, e deixado em cada valor por 1 segundo.
3. O ciclo de descida foi realizado da mesma maneira que o ciclo de subida.

Vale ressaltar que os dados usados na análise são os realizados pelo segundo ciclo de ensaios. O primeiro ciclo tem como função realizar a desaglomeração do material e prepará-lo para a análise final. O período de 1 minuto de repouso entre o primeiro e o segundo ciclos tem como finalidade deixar que a amostra tenha sua reaglomeração natural. Dessa forma minimizamos a possível aglomeração entre o término da preparação da amostra e o início dos testes.

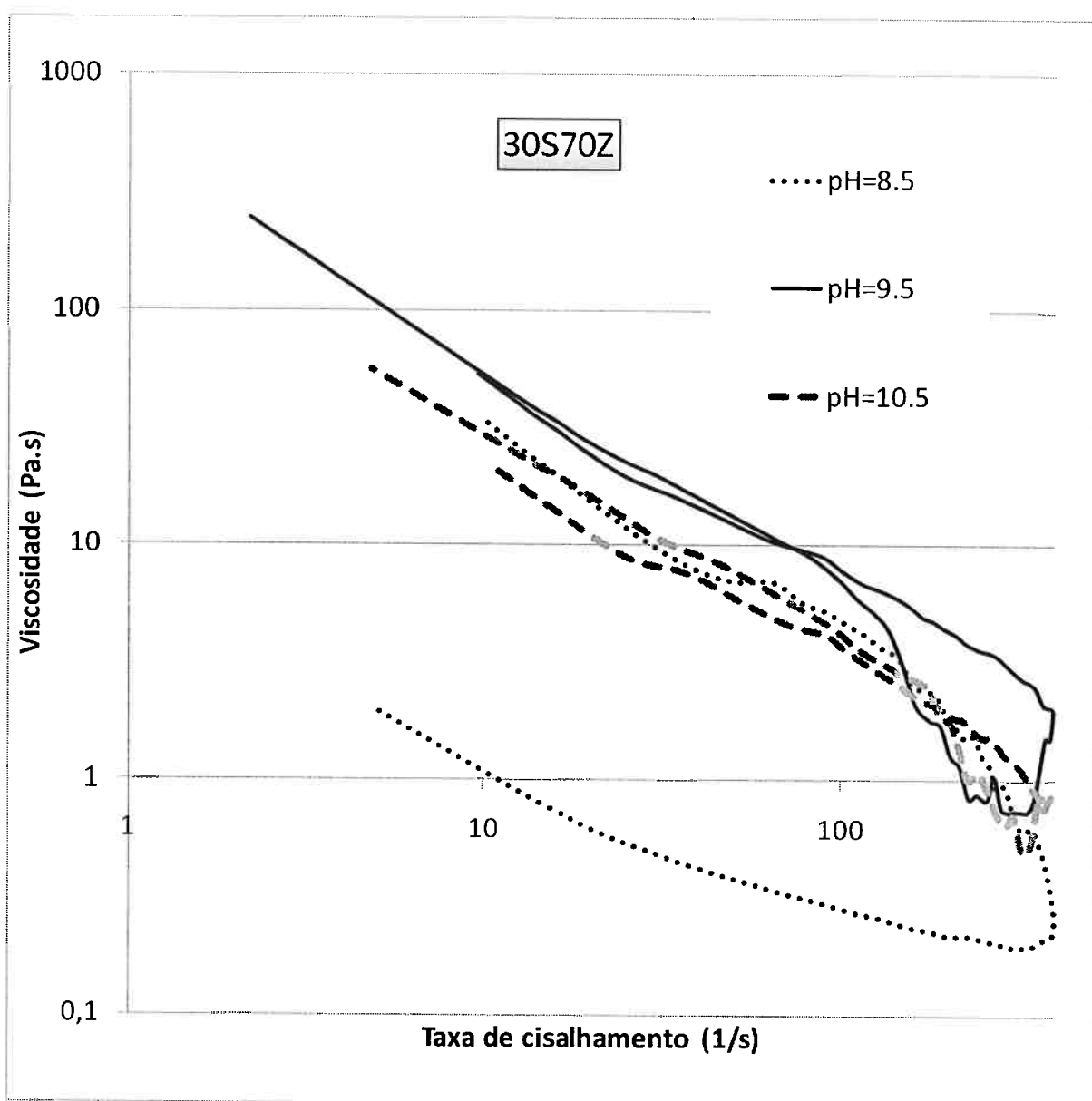


Figura 12 – Gráfico dos resultados das análises de viscosidade para a suspensão 70ZnO-30SnO₂.

Os resultados para a dispersão 30S70Z demonstra uma forte histerese para a amostra a pH 8.5 pequena histerese para amostra a pH 9.5 e quase nenhuma histerese para pH = 10.5. Em todas as condições de pH escolhidas as partículas de SnO₂ apresentam forte carga superficial negativa e praticamente constante no intervalo de 8 a 10 (Figura 7). Por outro lado, em pH 8,5 as cargas na superfície do ZnO são positivas. Neste caso acredita-se que exista uma aglomeração do sistema que gera um ordenamento das partículas que faz com que haja um certo grau de tixotropia. Nota-se um comportamento de rápida reaglomeração na suspensão de

pH 9,5, o mais próximo ao ponto isoelétrico do sistema. A suspensão de pH 10,5 também possui uma reaglomeração, porém com valores de viscosidade inferiores à de pH 9,5. O comportamento mais distinto de todas deu-se na suspensão de pH 8,5. Nota-se que não houve reaglomeração significativa na amostra, de acordo com os valores de viscosidade medidos.

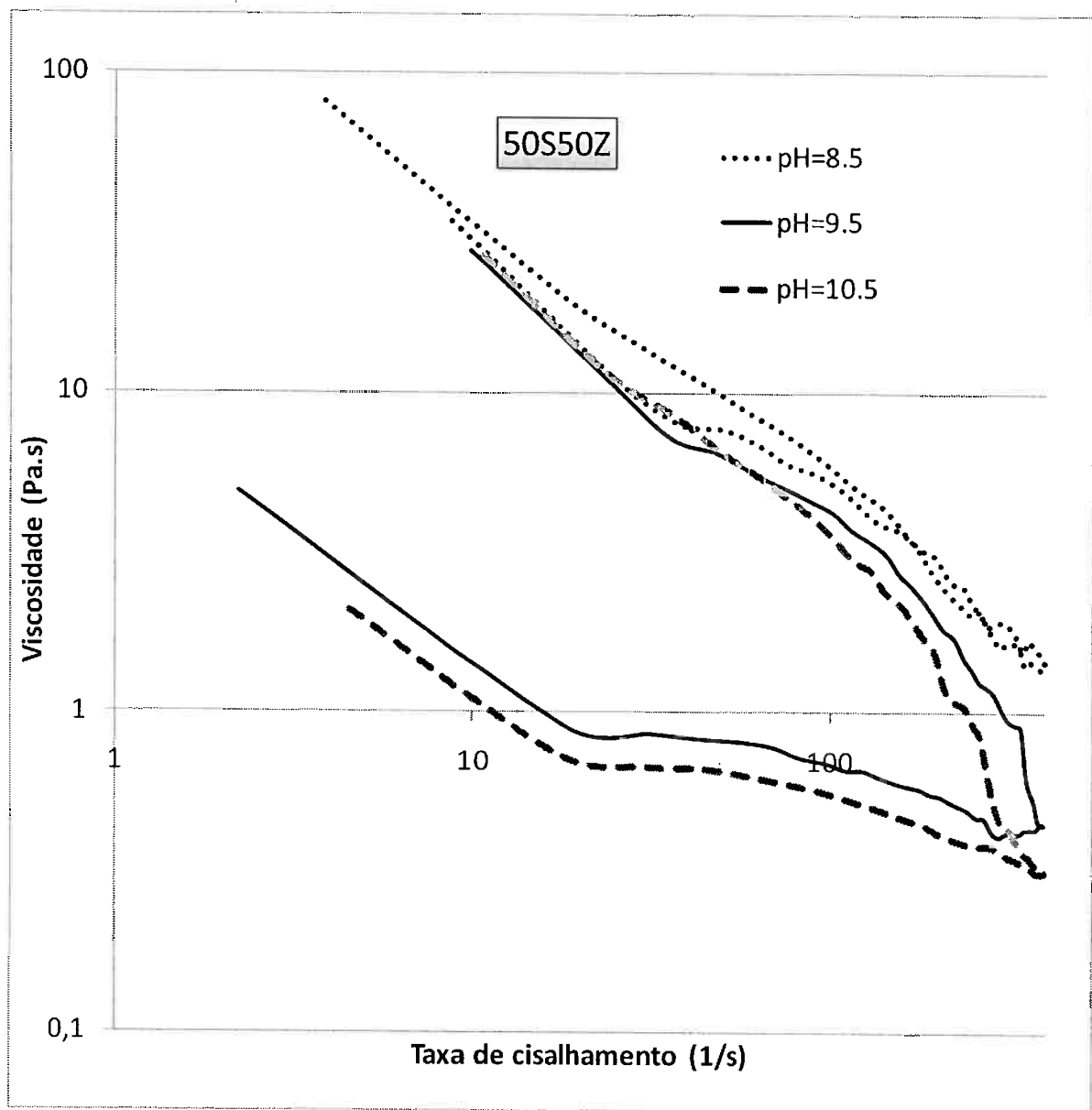


Figura 13 – Gráfico dos resultados das análises de viscosidade para a suspensão 50ZnO-50SnO₂.

Os resultados da análise reométrica da amostra 50S50Z mostraram uma grande histerese nas amostras de pH 9,5 e 10,5, e uma pequena histerese na

amostra de pH 8,5. Da mesma forma que o sistema anterior, notou-se um comportamento de reaglomeração mais rápido na suspensão com o pH mais próximo ao ponto isoelétrico do sistema, nesse caso a de pH 8,5. As outras duas amostras apresentaram comportamento reológico bem próximos, com uma pequena diferença na viscosidade do sistema de pH 10,5, um pouco menor que a de pH 9,5.

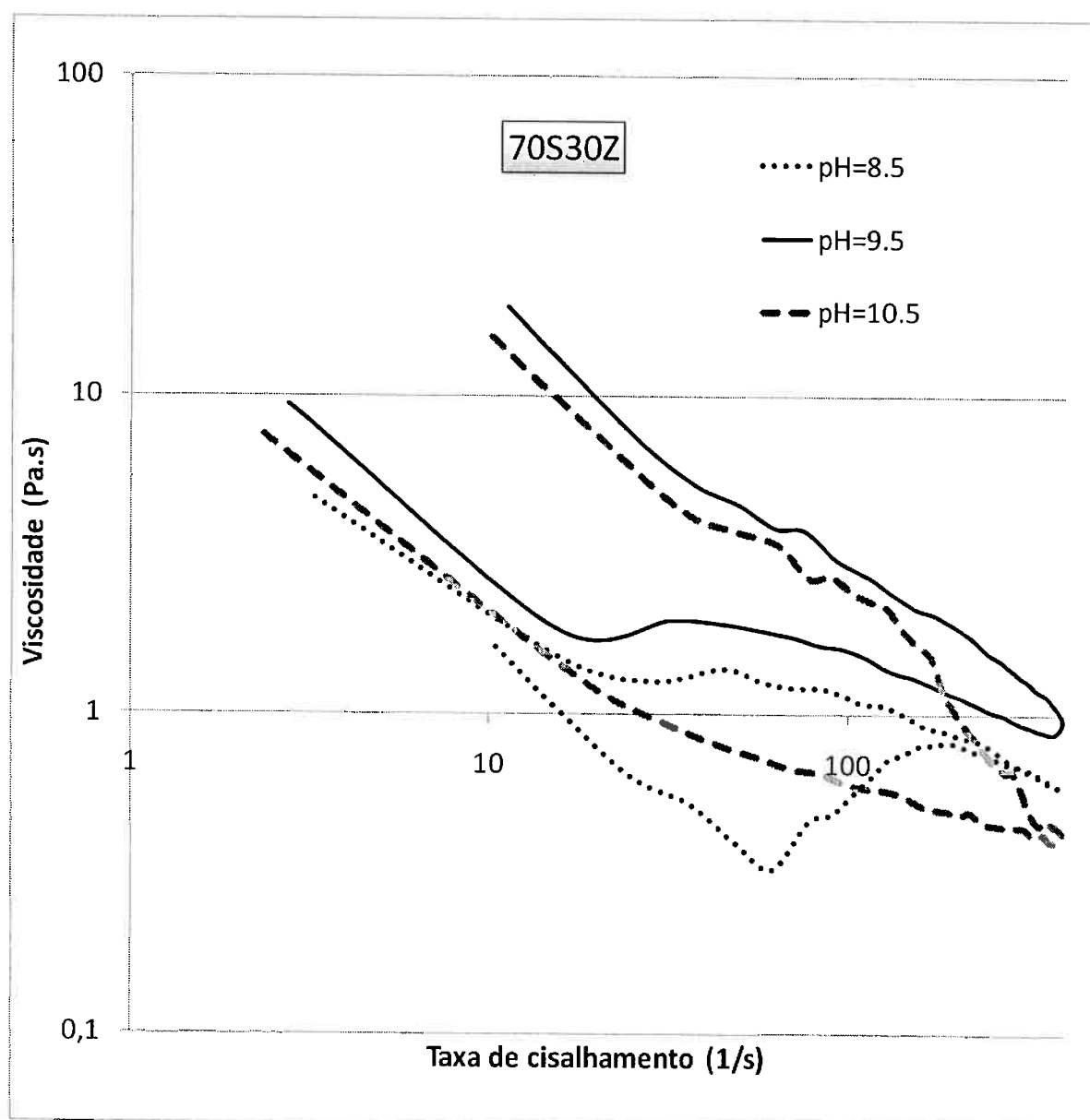


Figura 14 – Gráfico dos resultados das análises de viscosidade para a suspensão 30ZnO-70SnO₂.

A amostra 70S30Z mostrou uma histerese relativamente grande para as misturas de pH 9,5 e 10,5, enquanto que a mistura de pH 8,5 mostrou uma pequena histerese. Como nos sistemas anteriores, nota-se que a suspensão de pH mais próximo ao ponto isoelétrico do sistema obteve a maior reaglomeração, nesse caso também a de pH 8,5, porém nesse caso o comportamento não ficou tão evidente quanto nos sistemas anteriores.

A diferença entre os dados desse sistema e dos anteriores se dá na viscosidade das outras suspensões. Nesse caso, os valores foram superiores ao sistema de pH mais próximo ao ponto isoelétrico

pH \ Proporção		30ZnO-70SnO ₂	50ZnO-50SnO ₂	70ZnO-30SnO ₂
8,5	viscosidade aparente (Pa.s)	0,596	0,9696	0,4251
	Tensão de escoamento - AC (Pa)	16,95	215,2	155,3
	Tensão de escoamento - DESAC (Pa)	15,35	25,98	17,59
9,5	viscosidade aparente (Pa.s)	1,461	0,4482	0,3221
	Tensão de escoamento - AC (Pa)	299,5	272	285,8
	Tensão de escoamento - DESAC (Pa)	310,3	10,81	9,374
10,5	viscosidade aparente (Pa.s)	0,2639	2,01	0,8627
	Tensão de escoamento - AC (Pa)	336,8	511,1	227,5
	Tensão de escoamento - DESAC (Pa)	9,816	532,3	269,9

Figura 15 – Tabela com dados calculados para parâmetros reológicos de todas as amostras

5 Conclusão

Verificou-se a tendência a reaglomeração rápida nas amostras em que o pH estava próximo ao pH do ponto isoelétrico da mesma. Vemos ainda que essas suspensões tendem a ter uma viscosidade maior que as demais amostras, ainda que isso não foi verificado em uma delas.

A viscosidade aparente das amostras variou entre 0.26 e 2.0 Pa.s numa suspensão em 15% em volume, valor esse que as habilita para o uso industrial.

Verificou-se ainda que a condutividade das amostras não desempenha um papel relevante nos resultados obtidos, pois apesar das características diferentes de cada amostra os valores de condutividade de cada amostra eram relativamente parecidos.

Concluimos que os resultados não foram considerados suficientes para qualquer conclusão sólida em relação ao comportamento reológico das suspensões, pois mais amostras seriam necessárias para tais conclusões. Acreditamos que ensaios “fixando” o ZnO em uma carga, positiva no caso, e variando o pH para se conseguir as cargas positiva, neutra e negativa do SnO₂ teremos mais resultados interessantes que poderão mostrar mais sobre o comportamento do sistema como um todo.

Ensaio para descobrir a distribuição dos óxidos, com o material seco ou sinterizado, mostrariam de esta havendo um self-assembly dos óxidos de cargas diferentes.

Finalmente, o trabalho foi direcionado em uma área onde não havia muito coisa na literatura, principalmente com os dois óxidos escolhidos, portanto há espaço para bastante pesquisa e estudos, descobrindo novas características, comportamentos e usos para esse sistema.

6 Nomenclaturas empregadas

O uso de uma nomenclatura correta sempre facilita o entendimento de qualquer assunto, mas para tanto devemos ter um conhecimento do significado de cada termo.

As nomenclaturas e termos que serão adotados são utilizados pelo American Concrete Institute (ACI), o British Standards Institute (BSI), a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) e a Society of Rheology, bem como termos da ASTM e ISO.

6.1 *Termos primários*

Fase contínua – Uma fase que exhibe continuidade por toda a dispersão (ex. o líquido em uma suspensão).

Fase dispersa (fase descontínua) – Numa dispersão, a fase que é distribuída na forma de discretas descontinuidades (partículas, gotas ou bolhas), numa segunda fase imiscível que é contínua.

Dispersão – Em geral, um sistema de duas fases em que descontinuidades de qualquer forma são dispersas em uma fase contínua de diferente composição ou estado; especificamente no campo cerâmico, o termo dispersão é usado para se descrever uma suspensão de partículas sólidas em um meio líquido.

Emulsão – Uma dispersão consistente de duas ou mais fases líquidas.

Fase líquida – Consiste em um fluido condensado.

Fase particulada – consiste nas partículas de uma suspensão, gel ou aerosol.

Suspensão – Um líquido no qual as partículas sólidas estão dispersas.

6.2 Estados de subdivisão

6.2.1 Definições baseadas em tamanho

Nanofase – Um estado especial de subdivisão onde as partículas possuem dimensões menores que 100nm.

Coloidal – Estado de subdivisão em que as partículas possuem pelo menos em uma direção entre 1nm e 1 μ m. Fases colóides são muito afetadas pelos movimentos Brownianos quando suspensas em líquidos.

Ultrafinos – Estado de subdivisão no qual as partículas possuem, em qualquer das direções, dimensões máximas entre 1 μ m e 10 μ m.

Finos – Estado de subdivisão no qual as partículas possuem, em qualquer das direções, dimensões menores que 37 μ m.

Granular – Estado de subdivisão que geralmente se refere a partículas secas com dimensões entre 50 e 200 μ m. Tipicamente, grânulos são agregados de partículas mais finas produzidas por spray-drying.

6.2.2 Definições baseadas na estrutura

Partícula – Qualquer fase condensada tridimensional descontínua em um sistema disperso pode ser considerada uma partícula. Por exemplo, gotas em uma emulsão ou sólidos dispersos em um líquido. O termo é normalmente empregado para materiais sólidos.

Particulado – Composição de partículas distintas.

Aglomerados – Em uma suspensão, é um agregado mantido junto por forças físicas ou eletrostáticas.

Coágulo – Em uma suspensão, é um agregado formado por uma adição de eletrólitos.

Floco – Em uma suspensão, é um agregado formado por adições poliméricas.

6.3 Estabilidade

Estabilidade coloidal – Um estado físico que se caracteriza pela habilidade relativa dos colóides de se dispersarem em um líquido; Suspensões que não se agregam muito são ditas de terem estabilidade coloidal. A conotação precisa depende do tempo em consideração. A estabilidade coloidal é uma forma de estabilidade cinética, e portanto é considerada um estado termodinâmico metaestável. Dessa perspectiva, a agregação pode ser descrita como uma transição de um estado metaestável para um estável.

Estabilidade cinética – A maioria dos sistemas dispersos é instável, no quesito termodinâmico, em relação às suas fases presentes. Entretanto, uma dispersão pode existir por um grande período de tempo e, portanto, exibir estabilidade cinética.

Suspensão estável – Uma suspensão que possui estabilidade cinética suficiente para prevenir a ocorrência de agregação das partículas, mantendo-as suspensas.

Suspensões instáveis – Uma suspensão que não possui estabilidade cinética suficiente para prevenir a agregação das partículas.

6.4 Propriedades de interface, elétricas e cinéticas

Interface – O limite entre duas fases imiscíveis, onde pelo menos uma das fases é condensada.

Região interfacial – Região que existe entre duas fases onde as propriedades variam daquelas da região mássica.

Região da superfície – A região tridimensional, estendida da região de superfície livre de uma fase condensada ao seu interior, onde suas propriedades diferem da região de massa.

Dupla camada elétrica – Matriz de íons em uma interface na qual duas camadas carregadas com cargas opostas coexistem. Para partículas dispersadas em um fluido, a dupla camada elétrica consiste nas cargas da superfície e da solução.

Camada difusa – A região ao redor de uma partícula suspensa na qual íons não absorvidos são acumulados e distribuídos pela ação oposta ao campo elétrica e ao movimento térmico.

Ponto isoelétrico – Para muitos sistemas cerâmicos, é o pH no qual partículas dispersas mostram nenhuma mobilidade elétrica e o potencial zeta tem o valor zero. Mais genericamente, o valor de pI no qual zeta é igual a zero, onde I é o íon determinante do potencial.

Ponto de carga zero – Uma partícula carregando nenhuma carga. A identificação precisa do ponto de zero carga depende da definição adotada para a carga superficial. Tipicamente em sistemas cerâmicos, o pH no qual a hidroxila e a adsorção dos prótons é balanceada apenas para cancelar as cargas; Aqui, as hidroxilas e os prótons são determinantes para a carga das espécies.

Densidade de carga superficial – A quantidade de carga elétrica acumulada na superfície de uma partícula, expressada por unidade de área.

Potencial zeta – A queda do potencial, ξ , através da parte móvel da dupla camada elétrica, é responsável pelo fenômeno eletrocinético. ξ é positivo se o potencial aumenta da porção da fase líquida em direção ao plano de cisalhamento. Deve-se fazer suposições sobre propriedades da dupla camada para se poder calcular ξ de dados

experimentais. É, portanto essencial indicar em todos os casos quais equações foram usadas no cálculo do potencial zeta. Pode ser mostrado, entretanto, que para as mesmas assunções sobre as propriedades da dupla camada, todos os fenômenos eletro-cinéticos devem dar o mesmo valor para ξ .

7 Bibliografia

1. CASSIA-SANTOS, M. R. et al . Cerâmicas eletrônicas à base de SnO₂ e TiO₂. Cerâmica, São Paulo, v. 47, n. 303, Sept. 2001.
2. MARANA, Naiara Letícia; SAMBRANO, Julio Ricardo; SOUZA, Aguinaldo Robinson de. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. Quím. Nova, São Paulo, v. 33, n. 4, 2010.
3. FERREIRA, Eliomar Evaristo et al. Reologia de suspensões minerais: uma revisão. Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 58, n. 1, Mar. 2005.
4. PANDOLFELLI, Vitor Carlos et. Al. Dispersão e empacotamento de partículas. Fazendo Arte, São Paulo, 2000.
5. www.setor1.com.br/analises/reologia, acessado em Novembro de 2010.
6. www.malvern.com/, acessado em Novembro de 2010.
7. KISSA, Erik. Dispersions Characterization, Testing, and Measurement. CRC Press, 1999.
8. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Reologia>, acessado em Novembro de 2010.
9. BOCH, P. and J.-C Niepce. Ceramic materials: processes, properties and applications. 2007, London; Newport Beach, CA: ISTE. XVII, 573p.