



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

PMT 596: Trabalho de Formatura II

**Tema: Preparação de Membranas Cerâmicas à Base de SnO_2 por
Eletrodeposição**

Aluno:

Bruno Bastos da Silva Murad

Nº USP: 394192

Orientador:

Prof. Dr. Douglas Gouvêa

Novembro de 1999

ÍNDICE

OBJETIVOS	3
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1.1: Introdução Teórica	4
1.2: Conformação: A deposição por eletroforese (EPD)	4
1.3: Cinética de deposição	5
1.4: Suspensões cerâmicas	6
1.5: O potencial zeta	8
1.6: Medidas do potencial zeta	8
1.7: Medidas de viscosidade	9
2. MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE	11
2.1: Determinação do PCN do SnO ₂ em meio aquoso	11
2.2: Estudo da cinética de eletrodeposição (EPD)	11
2.3: Determinação da influência do pH sobre o potencial zeta da dispersão	12
2.4: Análise da influência de cada dispersante	13
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES:	14
3.1: Determinação do PCN do SnO ₂ em água	14
3.2: Cinética de deposição a partir de uma dispersão em meio aquoso	14
3.3: Variação do potencial zeta em função do pH	18
3.4: Influência do dispersante sobre o pH da suspensão	19
4. CONCLUSÕES	23
5. TRABALHOS PUBLICADOS:	24
AGRADECIMENTOS	25

Objetivos

O objetivo do presente trabalho é a obtenção de uma membrana cerâmica estável à base de SnO_2 , através do método de eletrodeposição.

1. Revisão Bibliográfica

1.1: Introdução Teórica

Os métodos de separação de sistemas e suas respectivas tecnologias têm sido desenvolvidos de acordo com as necessidades de cada setor. Os sistemas de filtragem com membranas cerâmicas constituem uma técnica recente, que apresenta muitas vantagens: resistência mecânica e à abrasão, baixa reatividade química, possibilidades de uso a temperaturas elevadas (acima de 1000°C) e sob altas pressões (acima de 30 atm).

Tal processo tem alcançado considerável progresso como uma técnica adaptada a preocupações de economia de energia e de proteção ao meio-ambiente.

1.2: Conformação: A deposição por eletroforese (EPD)

Dentre as diversas formas de conformação de materiais cerâmicos com formas complexas a eletrodeposição (*Electrophoretic Deposition-EPD*) a partir de uma dispersão apresenta vantagens como a possibilidade de preparação de peças com grande relação comprimento / diâmetro.

A EPD pode ser descrita como a união de 2 processos distintos: a eletroforese, onde partículas em suspensão movem-se no interior de um líquido quando submetidas a uma tensão externa; e a deposição, onde as partículas formam um corpo compacto⁽¹⁾.

1.3: Cinética de deposição

Um modelo de cinética de deposição proposto por Zhang e colaboradores⁽ⁱⁱ⁾ leva em consideração a conservação da massa. Desta forma, a massa depositada durante a EPD, representada por w , é igual à variação da massa da dispersão e pode ser escrita como:

$$\frac{dw}{dt} = w_0 k e^{-kt} \quad (A)$$

onde w_0 é a massa inicial de sólido; t , o tempo de deposição; e k é igual a:

$$k = \frac{A}{V} \frac{\epsilon \xi}{4\pi\eta} (E - \Delta E) \quad (B)$$

onde A é a área do eletrodo; V , o volume da dispersão; ϵ , a constante dielétrica do meio líquido; ξ , o potencial zeta; η , a viscosidade do meio líquido; E e ΔE , o campo elétrico e a queda de campo elétrico devido à camada depositada, respectivamente.

Para tempos muito curtos, podemos simplificar a equação (A) para:

$$w = w_0 k t \quad (C)$$

obtendo uma relação linear entre a massa depositada e o tempo de deposição. Sarkar e Nicholson⁽ⁱ⁾ introduzem ainda um fator de eficiência f , menor ou igual a 1, que multiplica a constante de velocidade k . Se todas as partículas que alcançam o eletrodo se depositam, então $f = 1$.

Reescrevendo as equações (B) e (C), desprezando-se a queda de campo ΔE e introduzindo o fator de eficiência f , obtém-se uma expressão para a densidade linear de massa depositada (w/L) em função do tempo:

$$\frac{w}{L} = f \rho_{SnO_2} \frac{V_0}{V} \frac{R_E \varepsilon \xi}{2\eta} E t \quad (D)$$

ou ainda

$$\frac{w}{L} = C t \quad (E)$$

com:

$$C = f \rho_{SnO_2} \frac{V_0}{V} \frac{R_E \varepsilon \xi}{2\eta} E \quad (F)$$

onde ρ_{SnO_2} é a densidade do dióxido de estanho (6,95 g/mL); V_0 , o volume de óxido presente na dispersão; e R_E , o raio do eletrodo.

1.4: Suspensões cerâmicas

Para garantir bom controle e melhores resultados sobre a deposição por eletroforese, é necessário uma dispersão (ou suspensão) cerâmica concentrada, estável e bem fluida.

Uma suspensão cerâmica é constituída principalmente por um pó cerâmico, um solvente e um dispersante. Dependendo do método de conformação utilizado pode ser necessária ainda a utilização de ligantes,

plastificante ou outros aditivos. A otimização de uma dispersão, ou barbotina, passa pela compreensão do papel de cada um dos constituintes.

As principais características de um pó cerâmico que influenciam a preparação de uma dispersão são a distribuição granulométrica e as propriedades físico-químicas da superfície do material. A distribuição granulométrica, principalmente a fração inferior a $0,5\ \mu\text{m}$ influencia de forma determinante a reologia das suspensões. O estado da superfície, pela alterações no número de hidroxilas formadas devido a hidratação e em consequência modificação no ponto isoelétrico (IEP) e nas isotermas de adsorção dos surfactantes.

A utilização de solventes é necessária para se fornecer fluidez ao sistema e ao mesmo tempo para possibilitar a homogeneização dos aditivos. Os solventes podem ser classificados como polares e não-polares, onde a água é o solvente polar mais utilizado. Os solventes polares apresentam uma forte interação com a superfícies de óxidos devido à característica iônica da interface óxido/solvente.

O tipo de conformação utilizado é que determina na maior parte o tipo de solvente. A pressão de vapor é um outro critério muito importante na seleção do solvente. Sua eliminação é facilitada pela alta pressão de vapor e de preferência a temperaturas inferiores às da queima dos ligantes. Paredes ou partes finas do produto influenciam também a seleção do solvente apropriado. Em peças com paredes muito finas a alta volatilidade pode levar a formação de uma tensão excessiva no interior da peça cerâmica se os poros forem muito pequenos e tortuosos. Um alto ponto de ebulição pode ser desejável para evitar-se a formação de bolhas durante o estágio de eliminação do solvente.

Dispersantes são necessários para obter uma boa desaglomeração e dispersão das partículas cerâmicas no solvente com uma alta taxa de volume de sólido. Uma dispersão estável de partículas desaglomeradas a um empacotamento denso e uma microestrutura homogênea. A natureza e a quantidade otimizada de dispersante pode ser determinada em função da viscosidade e do comportamento com relação a sedimentação. Dois mecanismos principais podem agir para gerar forças para a repulsão entre as partículas: eletrostáticas e/ou estéricas. A repulsão eletrostática é devido a formação, em um solvente polar, de uma dupla camada elétrica em torno de cada partícula. A estabilização é controlada pelo potencial de superfície das partículas e pela espessura da dupla camada formada pelos contra-íons (por exemplo íons que apresentam cargas opostas àquela da superfície). O estudo do potencial de superfície é feito através da determinação do potencial zeta

1.5: O potencial zeta

O potencial zeta, ζ , é o potencial elétrico no plano de cisalhamento quando a partícula está em movimento sob ação de um campo elétrico. Os valores de potencial zeta são relacionados a estabilidade das dispersões. Um potencial de aproximadamente 30 mV, em valor absoluto e à temperatura ambiente, é necessário para assegurar a estabilização eletrostática de suspensões.

1.6: Medidas do potencial zeta

Para medir o potencial zeta da dispersão, será utilizada a técnica ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude) que permite a determinação do potencial zeta

para dispersões com até 50 % em volume de sólidos, ou seja, em condições reais de preparação de dispersões cerâmicas. O sistema permite medidas simultâneas de pH, condutividade da dispersão, temperatura e potencial zeta durante a introdução de aditivos (titulação, por exemplo).

A técnica ESA é baseada no efeito eletro-acústico que se produz quando um campo elétrico alternado de alta frequência é aplicado sobre dois eletrodos imersos em uma suspensão de partículas carregadas. As forças devido ao campo aplicado deforma de forma periódica a distribuição das cargas móveis da dupla camada elétrica de cada partícula criando um movimento alternado entre a partícula e a dupla camada elétrica. Este deslocamento alternado de cargas produz uma variação de pressão nas vizinhanças da superfície dos eletrodos, criando assim uma onda sonora de mesma frequência que o campo elétrico. A amplitude dessa onda sonora é função das cargas deslocadas por cada partícula, da concentração das partículas e do campo elétrico aplicado. A amplitude relativa da onda sonora gerada por essa técnica é chamada de ESA. A ESA é detectada graças a um sensor piezoelétrico que fornece um sinal elétrico proporcional a amplitude da onda sonora medida.

1.7: Medidas de viscosidade

O acompanhamento da viscosidade em função do pH, eletrólitos, dispersantes utilizados, bem como da faixa de granulometria e da fração volumétrica do sólido será realizada através de um viscosímetro rotacional digital em célula específica com controle de temperatura. Será analisado o comportamento reológico em função das condições de estabilização das dispersões obtidas através de medidas de potencial zeta. Esta técnica é

bastante complementar às medidas de potencial zeta e também pode ser realizado em meios concentrados equivalentes às condições reais.

2. Materiais e Métodos de Análise

2.1: Determinação do PCN do SnO₂ em meio aquoso

O processo de dispersão em meio aquoso envolve a formação de cargas iônicas e a análise do pH do meio. Então, torna-se fundamental conhecer o ponto de carga nula (PCN) do material, ou seja, o pH onde as cargas na superfície das partículas em suspensão se anulam. Este valor pode ser medido através do método descrito por Mullar e Roberts⁽ⁱⁱⁱ⁾, que consiste no ajuste do pH de uma dispersão aquosa em uma dada força iônica (pH_0), normalmente fraca. Em seguida, a força iônica é bruscamente alterada pela adição de determinada concentração de um eletrólito. Esta modificação está associada a um novo pH de equilíbrio (pH_{Final}). O PCN do material é obtido para $\Delta pH=0$.

Para determinação do PCN do SnO₂ em meio aquoso, foi usada uma dispersão com 1g de SnO₂ em 80 mL de água destilada. A força iônica foi ajustada inicialmente para 10^{-4} N de KNO₃ e o pH com solução de KOH ou HNO₃. Após o equilíbrio foi anotado o valor do pH (pH_0) e introduzida a massa de KNO₃ necessária para elevar a concentração a 10^{-2} N de KNO₃. Alcançado o equilíbrio, foi medido o pH_{Final} e calculado o ΔpH .

2.2: Estudo da cinética de eletrodeposição (EPD)

Para preparação da suspensão cerâmica, foi utilizado um pó de SnO₂ (Minasolo - 99,9% mín. - área de superfície específica = 7,3 m²/g), como solvente água destilada e como dispersante o poli(acrilato de amônio) IQAPAC - Industrias Químicas Arujá.

A aparelhagem utilizada pode ser visualizada na figura abaixo:

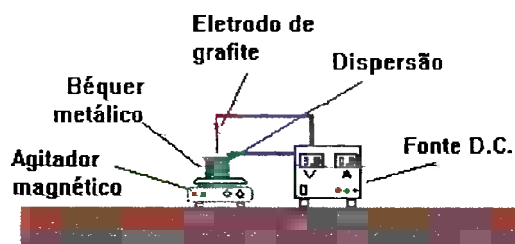


Figura 2.2.1 - Esquema da aparelhagem utilizada para EPD.

Foram estudadas as cinéticas de deposições em suspensões com 5 e 10% em volume de sólido e analisando a deposição em função do tempo, foi possível levantar as curvas e compará-las ao modelo adotado..

Para avaliar a influência da concentração de dispersantes sobre a cinética de eletrodeposição, preparou-se uma suspensão aquosa contendo 10% em volume de material cerâmico e, variando-se a concentração de dispersante, foi possível levantar as curvas.

As deposições foram realizadas em tensões constantes e inferiores a 4,0 V. Para tensões superiores a 4,0 V foi observado o início da eletrólise da água

2.3: Determinação da influência do pH sobre o potencial zeta da dispersão

Foi utilizado o dióxido de estanho (Minasolo - 99,9% mín. - área de superfície específica = $7,3 \text{ m}^2/\text{g}$), como solvente água.

Para análise da influência do pH sobre o potencial zeta da dispersão, considerou-se uma dispersão em água contendo 2% em volume de SnO_2 , sem a presença de nenhum dispersante. Partindo do pH inicial (aproximadamente 4), variou-se o pH até 13 através da titulação com uma solução 2N de hidróxido de

potássio. De 4 a 1,5, o pH foi alterado através da titulação com uma solução 2N de ácido nítrico. Tratamento idêntico foi realizado para uma suspensão aquosa de alumina A1000SG, contendo 5% em volume de material cerâmico, para efeito de comparação.

2.4: Análise da influência de cada dispersante

Foi utilizado o dióxido de estanho (Minasolo - 99,9% mín. - área de superfície específica = $7,3 \text{ m}^2/\text{g}$), como solvente água destilada e como dispersantes o poli(acrilato de amônio) IQAPAC C - Industrias Químicas Arujá, Duramax D - 3005, Duramax D - 3007 (polímeros acrílicos), Duramax - 3021 (policarboxilatos).

Para a análise da influência de cada um dos dispersantes separadamente, partiu-se de uma suspensão inicial idêntica à descrita no parágrafo anterior, adicionando-se uma solução de dispersante com concentração 1:5. O aparelho registrou, então, a variação do potencial zeta em função da variação do pH induzido pela ação dos tituladores e dispersantes. Tais dados foram lançados em gráficos para posterior análise.

3. Resultados e discussões:

3.1: Determinação do PCN do SnO_2 em água

Os resultados de ΔpH e função de pH_0 estão representados na figura abaixo:

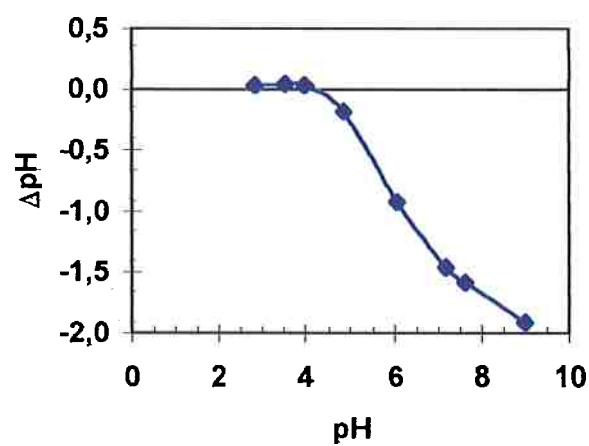


Figura 3.1.1 - Determinação do PCN do SnO_2 em água.

O PCN para o SnO_2 em água é de aproximadamente 4,5 e está de acordo com os valores apresentados na literatura^[iv].

3.2: Cinética de deposição a partir de uma dispersão em meio aquoso

O estudo da cinética de deposição em um meio aquoso limita-se a tensões baixas, onde não há eletrólise da água. Tal fenômeno provoca a formação de bolhas de gases que causam defeitos na superfície da membrana.

O efeito da concentração de sólido na cinética de deposição as SnO_2 contendo 1 % de dispersante e depositado a tensão constante e igual a 3,0 V é mostrado na figura 3.2.1.

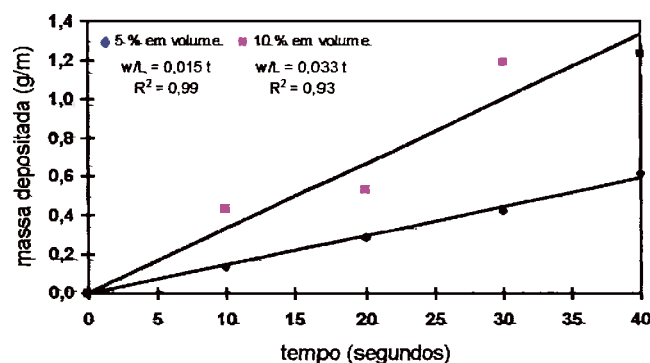


Figura 3.2.1 - Efeito da concentração de sólido sobre a massa depositada em função do tempo.

Foi observado um comportamento linear entre a massa depositada e o tempo de deposição para suspensões contendo 5 e 10 % em volume de SnO_2 . O aumento de 2 vezes na concentração de SnO_2 leva à duplicação do valor de C ($C=0,015$ para 5 % e $C=0,033$ para 10 %). Este resultado está de acordo com o modelo representado pela equação (D).

Para avaliar o efeito da concentração de um dispersante poli(acrilato de amônio) foi preparada uma dispersão aquosa com 10 % em volume de SnO_2 e ajustamos o pH para 11 (semelhante ao pH do dispersante) com hidróxido de amônio. A deposição foi realizada sob uma tensão de 3,0V. Os resultados para dispersões contendo 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 % em massa são demonstrados na figura seguinte.

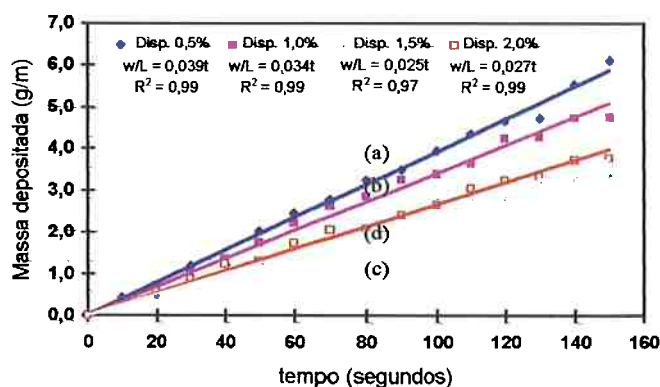


Figura 3.2.2 - Efeito da concentração de dispersante sobre a massa depositada para dispersões contendo 10 % em volume de SnO_2 com 0,5 (a); 1,0 (b); 1,5 (c) e 2,0 (d) % em massa de poli(acrilato de amônio).

Novamente é observado um comportamento linear entre a massa depositada e o tempo de deposição. A partir da concentração de 1,5 % em massa de poli(acrilato de amônio), a adição de mais dispersante não surte mais efeito na massa depositada devido, provavelmente, à saturação da superfície do material.

O aumento da concentração de dispersante, entretanto, levou a uma diminuição da constante C - equação (E). O fenômeno pode estar associado a uma modificação do potencial zeta (ξ).

O potencial foi calculado a partir das inclinações das retas da figura 3.2.2 e da equação (F) substituindo os valores da constante dielétrica da água ($\epsilon = 80$), de sua viscosidade a 25°C ($\eta = 0,01 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[4] e do raio do eletrodo de grafite ($R_E = 0,025 \text{ cm}$).

Os resultados de potencial zeta calculados em função da concentração da poli(acrilato de amônio) é mostrado na figura 3.2.3.

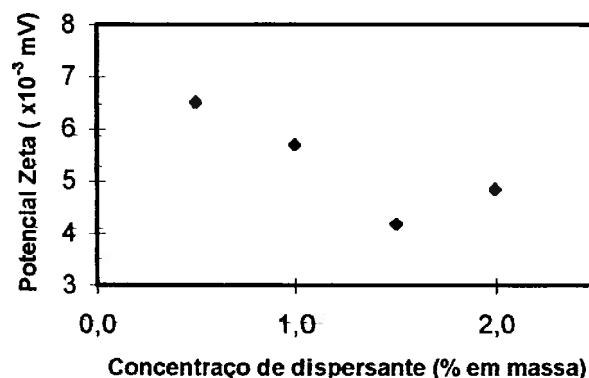


Figura 3.2.3 - Efeito da concentração de dispersante no potencial zeta das partículas, considerando $f=1$ e $\Delta E=0$.

Os valores de potencial zeta calculados diminuem com a concentração de dispersante. No entanto, estes valores são muito baixos, cerca de 3 ordens de grandeza menores, quando comparados com aqueles normalmente citados na literatura (entre 10 e 25 mV) para dispersões estáveis^(vi).

Deve-se levar em conta que para o cálculo de ξ foram considerados $\Delta E = 0$ e $f = 1$. Possivelmente, o fator que pode modificar os valores de zeta em algumas ordens de grandeza seja o fator de eficiência, f .

Os valores de viscosidade da dispersão medidos em função da concentração, mostrados na próxima figura, revelam um aumento da viscosidade com a concentração do poli(acrilato de amônio). Este resultado está de acordo com a diminuição do potencial zeta. Além disso, os baixos valores de viscosidade observados para concentração de poli(acrilato de amônio) inferiores a 0,4 % em massa, sugerem que os potenciais zeta devem ser maiores do que os calculados. Assim, o fator de eficiência deve ser muito pequeno. A comprovação desta hipótese será realizada posteriormente através da medida direta do potencial zeta.

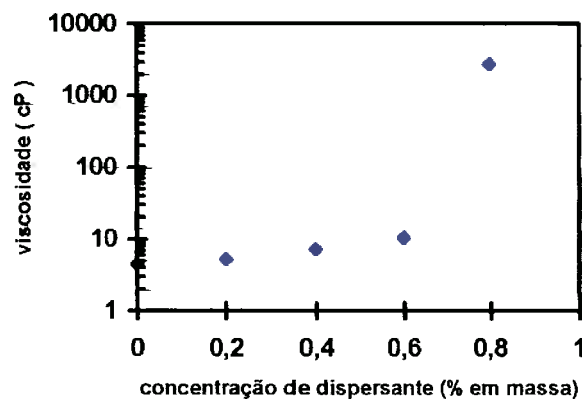


Figura 3.2.4 - Efeito da concentração de dispersante sobre a viscosidade da dispersão.

3.3: Variação do potencial zeta em função do pH

As curvas de variação do potencial zeta em função do pH comparativas entre o SnO_2 e a alumina são mostradas na Figura 3.3.1.

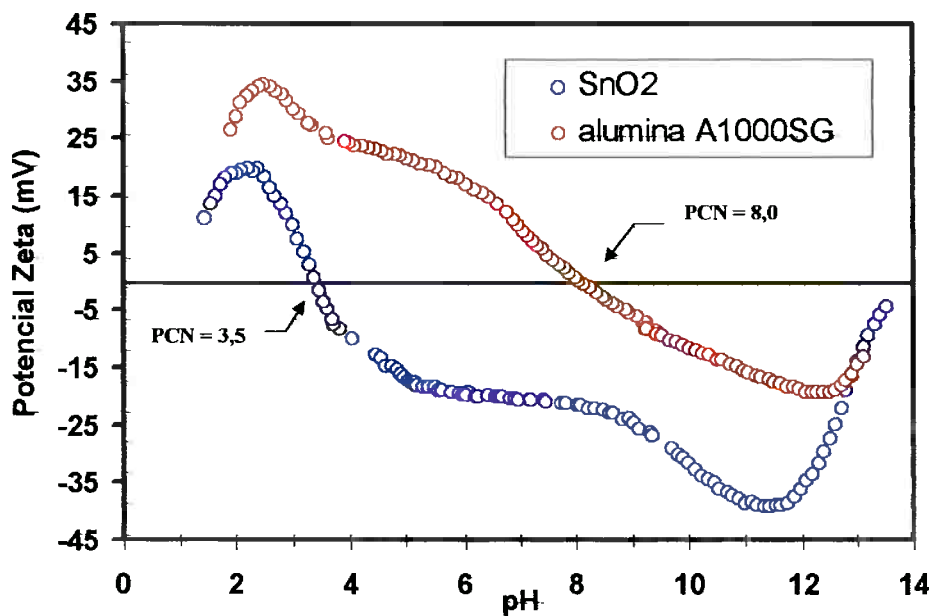


Figura 3.3.1 - Curvas comparativas entre a alumina e o dióxido de estanho.

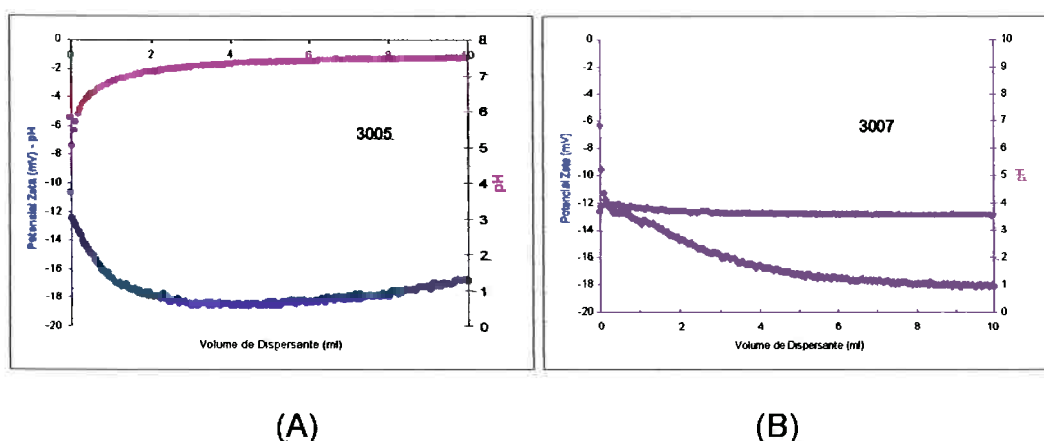
Os valores de carga nula (PCN) são de aproximadamente 8,0 e 3,5, conforme apresentado na literatura.

Conforme pode ser visto no gráfico acima, a curva da alumina possui apenas uma inflexão ($\text{pH} \approx 8$), correspondente à estabilização de um tipo e ligação entre a superfície do óxido e um grupo de íons OH^- da água. Para o dióxido de estanho, além dessa inflexão inflexão ($\text{pH} \approx 9$), vê-se uma outra mudança inflexão ($\text{pH} \approx 3,5$). Provavelmente, essa inflexão corresponde a um outro tipo de interação superfície/íon OH^- , que será estudada em posterior etapa do trabalho através de análise por infravermelho.

As curvas apresentam dois valores máximos (em módulo) de potencial zeta: um relativo à saturação iônica da superfície partícula cerâmica em suspensão, e outro a partir do qual ocorre a redução do mesmo devido à compressão da dupla camada elétrica.

3.4: Influência do dispersante sobre o pH da suspensão

A análise de cada um dos dispersantes separadamente é mostrada na seqüência de curvas abaixo:



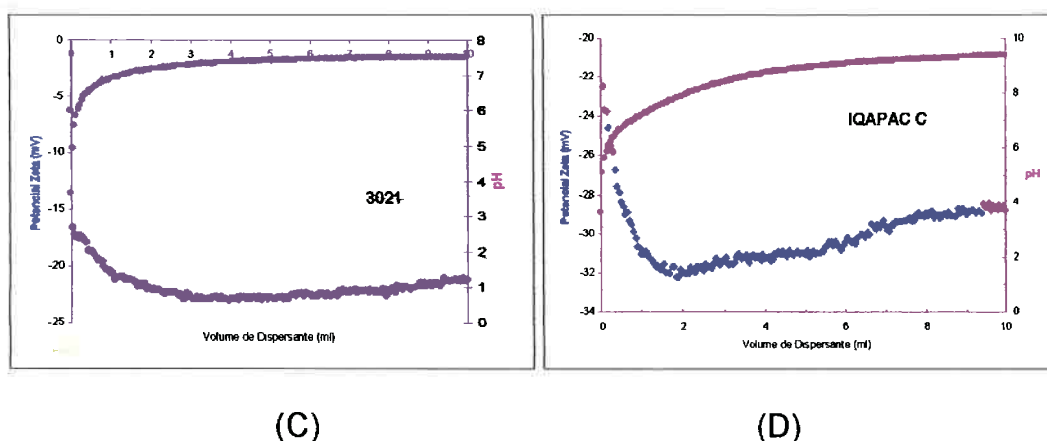


Figura 3.4.1 - Comparação entre os dispersantes: (A) 3005, (B) 3007, (C) 3021 e (D) IQAPAC C.

Todos os dispersantes, excepto o 3007, foram responsáveis pelo aumento do pH do sistema, evidenciando seu carácter básico. O maior potencial zeta (em módulo) foi causado pelo dispersante IQAPAC.

Analizando a variação do potencial zeta do sistema em função do pH (Figura 3), verifica-se que os maiores valores são obtidos através do processo de titulação, i.e., os valores de potenciais zeta são modificados pela variação do pH provocada pela adição dos dispersantes. Apenas o 3007 age, de fato, como um dispersante, pois provoca uma mudança de potencial sem que haja grande variação de pH. Entretanto, essa variação é insuficiente para estabilizar o sistema, pois os valores de ξ são, em módulo, muito baixos (inferiores a 20 mV).

Outro fator a ser observado é que o potencial zeta para de aumentar em módulo quando atinge-se o pH do dispersante (3005 e 3021, $\text{pH} \approx 7$; IQAPAC C, $\text{pH} \approx 9$).

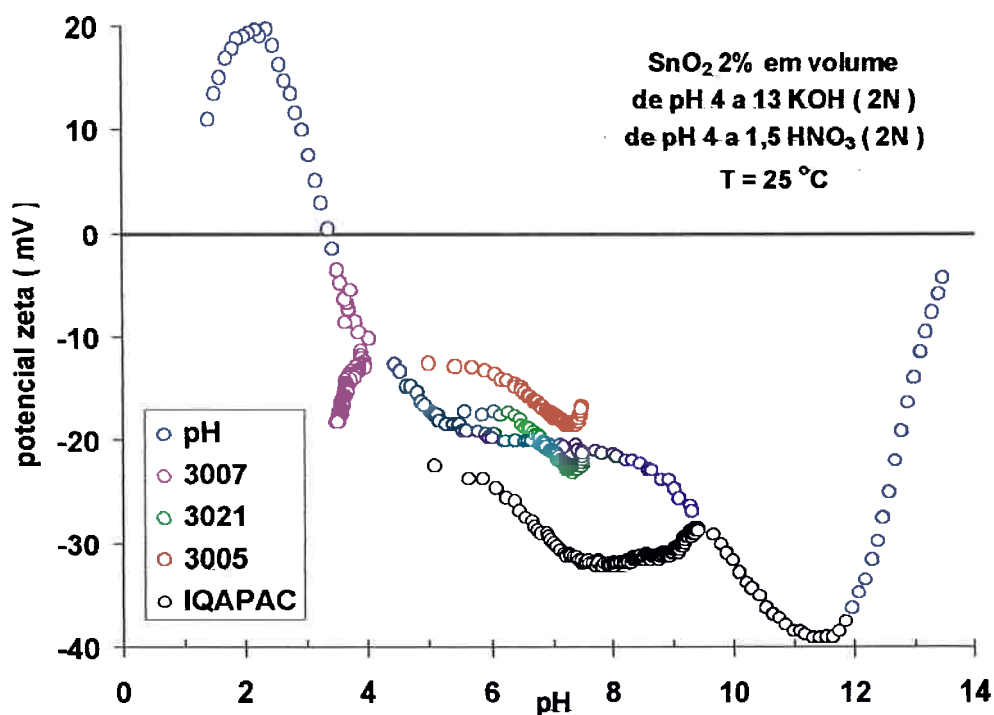
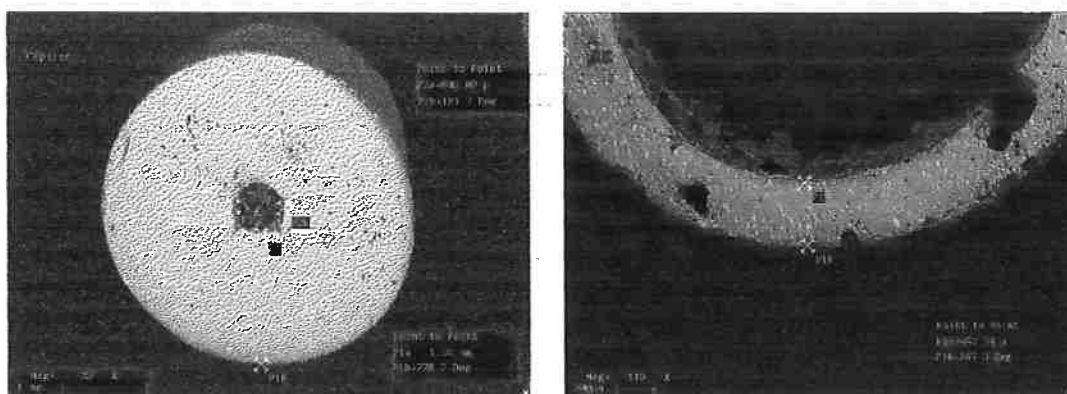


Figura 3.4.2: Variação do potencial zeta em função do pH para os dispersantes.

No pH próximo a 11, encontram-se os maiores valores de potencial zeta, o que significa maior fluidez e maior carga superficial no sistema. Assim, torna-se possível a preparação de uma dispersão com maior concentração de sólido e por exemplo, a deposição por eletroforese. A deposição, então, é mais uniforme, com menos problemas durante a secagem (trincas e retração) devido ao menor volume relativo de água (Figura 3.4.3). O aumento da concentração de sólido na barbotina também diminui a tensão necessária para deposição da massa considerada, conforme o modelo adotado^[4]. As trincas também podem ter sido causadas pela evaporação rápida da amônia resultante da decomposição do hidróxido de amônio. Tal possibilidade deverá ser estudada em posterior etapa do trabalho.



(A)

(B)

Figura 3.4.3: Aspecto da deposição com $\text{pH} \approx 11$: (A) Capilar; (B) Tubo.

4. Conclusões

O PCN do SnO_2 em água medido pelo método de Mullar e Roberts foi de aproximadamente 4,5 de acordo com os resultados apresentados na literatura.

A deposição de SnO_2 por EPD foi realizada a baixas tensões para evitar a eletrólise da água e a formação de defeitos no material depositado.

O modelo de conservação de massa adotado para a deposição em função do tempo parece representar satisfatoriamente o sistema analisado.

O poli(acrilato de amônio) não é um dispersante adequado ao sistema estudado, levando à diminuição do potencial zeta das partículas em suspensão e por consequência ao aumento da viscosidade da dispersão. A partir de determinada concentração (1,5 % em massa), a adição de dispersante não exerce efeito sobre a massa depositada. Os dispersantes analisados, devido ao caráter básico, não conseguiram estabilizar o sistema. De fato, o efeito do pH continua predominando sobre os efeitos dispersantes dos compostos.

A curva de variação do potencial zeta em função do pH sugere a presença de dois tipos diferentes de interação entre a superfície da partícula cerâmica dispersa e os íons OH^- .

Corrigindo-se o pH da dispersão para 11, é possível conseguir uma suspensão mais concentrada, resultando em uma deposição eletroforética mais uniforme e estável, com menos problemas de secagem (retração e trincas). A tensão necessária para a deposição por eletroforese também diminui, conforme o modelo adotado em trabalho anterior.

5. Trabalhos Publicados:

- 3 a 5/11/1997 5º Simpósio de Iniciação Científica da USP. Trabalho apresentado: **Preparação de Membranas Cerâmicas à Base de SnO₂ por Eletrodeposição.**
- 5 e 6/11/1998 6º Simpósio de Iniciação Científica da USP. Trabalho apresentado: **Preparação de Membranas Cerâmicas à Base de SnO₂ por Eletrodeposição.**
- 3 a 6/06/1998 42º Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica. Trabalho apresentado: **Preparação de Membranas Cerâmicas à Base de SnO₂ por Eletrodeposição.** Em co-autoria com o Prof. Dr. Douglas Gouvêa.
- 3 a 6/05/1999 43º Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica. Trabalho apresentado: **Determinação do Potencial Zeta em Função do pH para o SnO₂.** Em co-autoria com o Prof. Dr. Douglas Gouvêa.

DOUGLAS GOUVÊA, BRUNO MURAD; “Estudo sobre a influência da concentração de sólido e de um dispersante sobre a cinética de deposição por eletroforese de SnO₂”. *Trabalho publicado na REVISTA CERÂMICA (Vol. 45, 292/293 – Mar/Abr/Mai/Jun).*

Agradecimentos

O autor agradece ao Prof. Dr. Douglas Gouvêa, pela orientação, ao apoio da FAPESP (projetos nºs. 95/9244-0 e 97/06152-2) e do CNPq (Bolsa PIBIC – Agosto 1997/Julho 1998), e também a todos do Laboratório de Caracterização de Suspensões Cerâmicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (EPUSP) pela imensa colaboração na realização do trabalho.

Referências Bibliográficas

- ⁱSARKAR, P.; NICHOLSON, P.S. Electrophoretic deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and applications to ceramics, J. Am. Ceramic Soc., 79 (8), p. 1987 - 2002, 1996.
- ⁱⁱ ZHANG, Z.; Huang, Y.; JIANG, Z. Electrophoretic deposition forming of SiC - TZP composites in nonaqueous sol media, J. Am. Ceramic Soc., 77 (7); p. 1946 - 49, 1994.
- ⁱⁱⁱ MULLAR, A.L.; ROBERTS, R.B. A simplified method to determine isoelectric points of oxides; Trans. Canadian Institute of Mining and Metallurgy, p. 438 -9, 1966.
- ^{iv} PHELPS G.W.; MAGUIRE S.G.; KELLY W.J.; WOOD R.K. Rheology and rheometry of clay-water systems; Cyprus Mines Corporation, p. 60.
- ^v Handbook of chemistry and physics; CRC Press; Boca Raton, Florida; E - 50 / 51, F - 19, 1988.
- ^{vi} ADAMSON A.W. Physical chemistry of surfaces - Vol. 1; John Wiley and Sons, New York, p. 208 - 214; 1976.

ANEXO

Artigo publicado na Revista Cerâmica (Vol. 45, 292/293 –
Mar/Abr/Mai/Jun 1999)

Estudo sobre a influência das concentrações de sólido e de um dispersante sobre a cinética de deposição por eletroforese do SnO_2

(Influence of powder and dispersant concentrations on the kinetics of SnO_2 deposition by electrophoresis)

D. Gouvêa, B. B. da S. Murad

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP
Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária, S. Paulo, SP, 05508-900
e-mail : dgouvea@usp.br

Resumo

Os métodos de separação e suas respectivas tecnologias têm sido desenvolvidos de acordo com as necessidades de cada setor. A filtragem utilizando membranas cerâmicas constitui uma técnica recente e apresenta vantagens como: resistência mecânica e à abrasão, baixa reatividade química, altas temperaturas de trabalho (acima de 1000°C) e sob altas pressões (acima de 30 atm). Dentre as diversas formas de conformação de materiais cerâmicos, a eletrodeposição a partir de uma dispersão permite a preparação de materiais com a maior relação comprimento/diâmetro e desta forma possibilita a preparação de sistemas com grande área de filtragem em pequenos volumes. O óxido de estanho foi o material utilizado devido à característica não densificante de sua sinterização. O crescimento de grãos e poros sem densificação facilita o controle da microestrutura. Será verificada a influência da concentração de dispersante, pH, da tensão e tempo de eletrodeposição na massa depositada nos eletrodos. A massa depositada diminui com a concentração de dispersante - poli(acrilato de amônio) devido à diminuição do potencial zeta e por consequência do aumento da viscosidade da dispersão.

Palavras-chave: membranas cerâmicas, óxido de estanho, eletrodeposição.

Abstract

Separation methods and their technologies have been developed according to technological necessities. Ceramic membrane is a new method which presents valuable advantages such as mechanical and abrasion resistance, low chemical reactivity, high working temperatures (over 1000°C) and pressures (over 30 atm). Among different methods of membrane forming, electrophoretic deposition on a graphite electrode results in great length / diameter ratio creating systems with a large filtering surface in small volumes. In the present study SnO_2 has been chosen because its grains and pores grow without densification. The influence of dispersant concentration, pH and time of deposition on the deposited mass is also analyzed. The deposited mass decreases with higher dispersant concentrations due to the increase in the dispersion viscosity.

Keywords: ceramic membranes, tin oxide, electrodeposition.

INTRODUÇÃO

Os métodos de separação de sistemas e suas respectivas tecnologias têm sido desenvolvidos de acordo com as necessidades de cada setor. Os sistemas de filtragem com membranas cerâmicas constituem uma técnica recente, que apresenta muitas vantagens: resistência mecânica e à abrasão, baixa reatividade química, possibilidades de uso a temperaturas elevadas (acima de 1000°C) e sob altas pressões (acima de 30 atm). Tal processo tem alcançado considerável progresso como uma técnica adaptada a preocupações de economia de energia e de proteção ao meio-ambiente.

Dentre as diversas formas de conformação de materiais cerâmicos com formas complexas a eletrodeposição (*Electrophoretic Deposition* - EPD) a partir de uma dispersão apresenta vantagens como a possibilidade de preparação de peças com grande relação comprimento / diâmetro.

A EPD pode ser descrita como a união de dois processos

distintos: a eletroforese, onde partículas em suspensão movem-se no interior de um líquido quando submetidas a uma tensão externa; e a deposição, onde as partículas formam um corpo compacto [1].

Um modelo de cinética de deposição proposto por Zhang e colaboradores [2] leva em consideração a conservação da massa. Desta forma, a massa depositada durante a EPD, representada por w , é igual à variação da massa da dispersão e pode ser escrita como:

$$\frac{dw}{dt} = w_0 k e^{-kt} \quad (A)$$

onde w_0 é a massa inicial de sólido; t , o tempo de deposição; e k é igual a:

$$k = \frac{A}{V} \frac{\epsilon \zeta}{4\pi \eta} (E - \Delta E) \quad (B)$$

onde A é a área do eletrodo; V , o volume da dispersão; ϵ , a constante elétrica do meio líquido; ζ , o potencial zeta; η , a viscosidade do meio líquido; E e ΔE , o campo elétrico e a queda de campo elétrico devido à camada depositada, respectivamente.

Para tempos muito curtos, podemos simplificar a equação (A) para:

$$w = w_0 kt \quad (C)$$

Obtendo uma relação linear entre a massa depositada e o tempo de deposição. Sarkar e Nicholson [1] introduzem ainda um fator de eficiência f , menor ou igual a 1, que multiplica a constante de deposição k . Se todas as partículas que alcançam o eletrodo se depositam, então $f = 1$.

Reescrevendo as equações (B) e (C), desprezando-se a queda de campo ΔE e introduzindo o fator de eficiência f , obtém-se uma expressão para a densidade linear de massa depositada (w/L) em função do tempo:

$$\frac{w}{L} = f \rho_{\text{SnO}_2} \frac{V_0}{V} \frac{R_E \epsilon \zeta}{2 \eta} E t \quad (D)$$

ou ainda

$$\frac{W}{L} = C t \quad (E)$$

onde:

$$C = f \rho_{\text{SnO}_2} \frac{V_0}{V} \frac{R_E \epsilon \zeta}{2 \eta} E \quad (F)$$

onde ρ_{SnO_2} é a densidade do dióxido de estanho ($6,95 \text{ g/cm}^3$); V_0 , o volume de óxido presente na dispersão; e R_E , o raio do eletrodo. Foi utilizada a densidade linear, w/L , para a medida de quantidade de massa depositada devido à facilidade e precisão nas medidas de massa, determinada pelo peso da amostra, e do comprimento medido com paquímetro digital.

Neste trabalho foi verificada a influência da concentração de SnO_2 e de poli(acrilato de amônio) sobre a cinética de deposição do material.

MATERIAL UTILIZADO E MÉTODOS DE ANÁLISE

Foi utilizado um pó de SnO_2 (Minasolo - 99,9% mín. - área e superfície específica = $7,3 \text{ m}^2/\text{g}$), como solvente água destilada como dispersante o poli(acrilato de amônio) IQAPAC - Indústrias Químicas Arujá.

O processo de dispersão em meio aquoso envolve a formação de cargas iônicas e a análise do pH do meio. Então, torna-se fundamental conhecer o ponto de carga nula (PCN) do material, ou seja, o pH onde as cargas na superfície das partículas em suspensão se anulam. Este valor pode ser medido através do método descrito por Mullar e Roberts [3], que consiste no ajuste do pH de uma dispersão aquosa em uma dada força iônica (pH_0),

normalmente fraca. Em seguida, a força iônica é bruscamente alterada pela adição de determinada concentração de um eletrólito. Esta modificação está associada a um novo pH de equilíbrio (pH_{Final}). O PCN do material é obtido para $\Delta \text{pH} = 0$.

Para determinação do PCN do SnO_2 em meio aquoso, foi usada uma dispersão com 1g de SnO_2 em 80 mL de água destilada. A força iônica foi ajustada inicialmente para 10^{-4} N de KNO_3 e o pH com solução de KOH ou HNO_3 . Após o equilíbrio foi anotado o valor do pH (pH_0) e introduzida a massa de KNO_3 necessária para elevar a concentração a 10^{-2} N de KNO_3 . Alcançado o equilíbrio, foi medido o pH_{Final} e calculado o ΔpH .

APARELHAGEM UTILIZADA PARA EPD

A aparelhagem utilizada pode ser visualizada na Fig. 1.

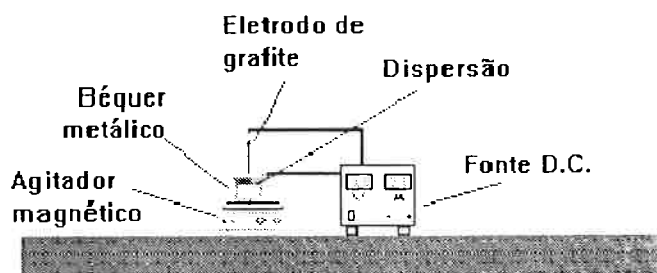


Figura 1: Esquema da aparelhagem utilizada para EPD

As deposições foram realizadas em tensões constantes e inferiores a 4,0 V. Para tensões superiores a 4,0 V foi observado o início da eletrólise da água.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação do PCN do SnO_2 em água

Os resultados de ΔpH e função de pH_0 estão representados na Fig. 2.

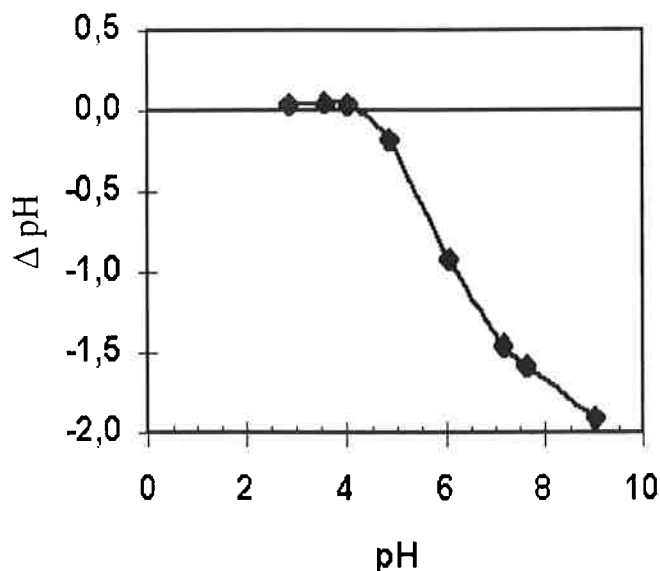


Figura 2: Determinação do PCN do SnO_2 em água pelo método Mullar e Roberts [3].

O PCN para o SnO_2 em água é de aproximadamente 4,5 e está de acordo com os valores apresentados na literatura [4]. Este valor de PCN é bastante diferente daquele da alumina (PCN = 9). Os dispersantes que foram utilizados neste trabalho são empregados industrialmente para a preparação de dispersões de alumina.

Cinética de deposição a partir de uma dispersão em meio aquoso

O estudo da cinética de deposição em um meio aquoso limita-se a tensões baixas, onde não há eletrólise da água. Tal fenômeno provoca a formação de bolhas de gases que causam defeitos na superfície da membrana.

O efeito da concentração de sólido na cinética de deposição do SnO_2 contendo 1% de dispersante e depositado à tensão constante e igual a 3,0 V é mostrado na Fig. 3.

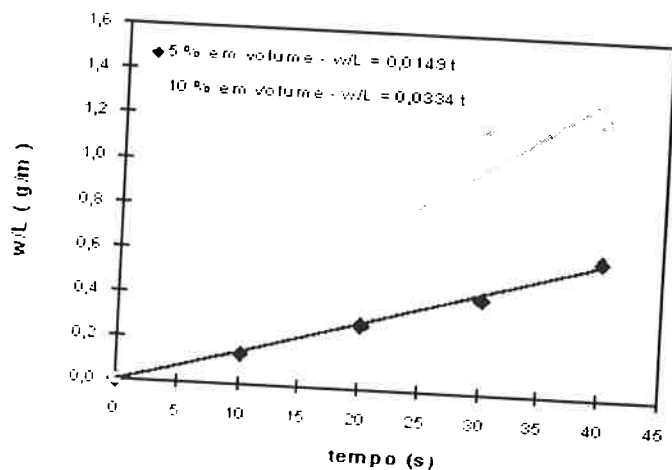


Figura 3: Efeito da concentração de sólido sobre a massa depositada em função do tempo.

Foi observado um comportamento linear entre a massa depositada e o tempo de deposição para suspensões contendo 5 e 10% em volume de SnO_2 . O aumento de 2 vezes na concentração de SnO_2 leva à duplicação do valor de C ($C=0,015$ para 5% e $C=0,033$ para 10%). Este resultado está de acordo com o modelo representado pela equação (D).

Para avaliar o efeito da concentração de um dispersante [poliacrilato de amônio] foi preparada uma dispersão aquosa com 10% em volume de SnO_2 e ajustamos o pH para 11 (semelhante ao pH do dispersante) com hidróxido de amônio. A deposição foi realizada sob uma tensão de 3,0 V. Os resultados para dispersões contendo 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% em massa são demonstrados na Fig. 4.

Novamente é observado um comportamento linear entre a massa depositada e o tempo de deposição. A partir da concentração de 1,5% em massa de poli(acrilato de amônio), a adição de mais dispersante não surte mais efeito na massa depositada devido, provavelmente, à saturação da superfície do material.

O aumento da concentração de dispersante, entretanto, levou a uma diminuição da massa depositada e por consequência da constante C - equação (E). O fenômeno pode estar associado a uma modificação do potencial zeta (ζ).

O potencial foi calculado a partir das inclinações das retas da Fig. 4 e da equação (F) substituindo os valores da constante dielétrica da água ($\epsilon = 80$), de sua viscosidade a 25 °C ($\eta = 0,01 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [5] e do raio do eletrodo de grafite ($R_E = 0,025 \text{ cm}$).

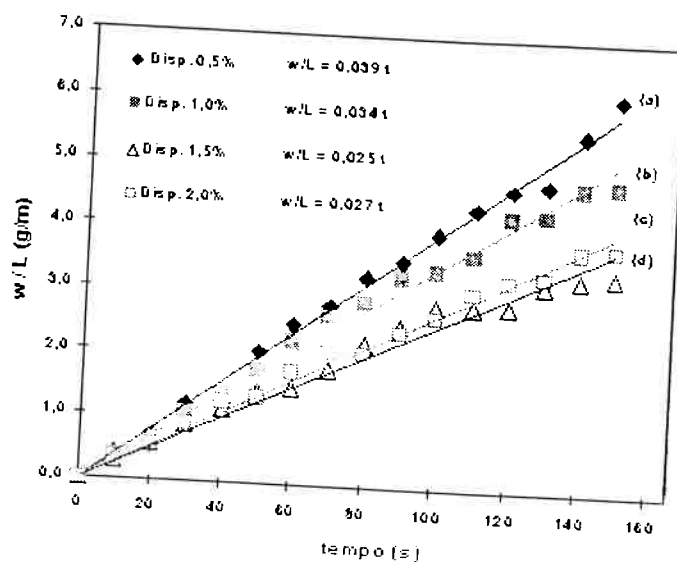


Figura 4: Efeito da concentração de dispersante sobre a massa depositada para dispersões contendo 10% em volume de SnO_2 com 0,5 (a); 1,0 (b); 1,5 (c) e 2,0 (d) % em massa de poli(acrilato de amônio).

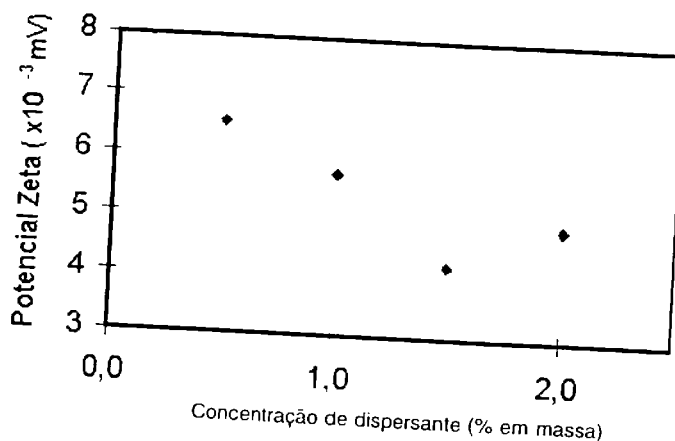


Figura 5: Efeito da concentração de dispersante no potencial zeta das partículas, considerando $f=1$ e $\Delta E=0$.

Os resultados de potencial zeta calculados em função da concentração da poli(acrilato de amônio) são mostrados na Fig. 5.

Os valores de potencial zeta calculados diminuem com a concentração de dispersante. No entanto, estes valores são muito baixos, cerca de 3 ordens de grandeza menores, quando comparados com aqueles normalmente citados na literatura (entre 10 e 25 mV) para dispersões estáveis [6]. Deve-se levar em conta que para o cálculo de ζ foram considerados $\Delta E = 0$ e $f = 1$. Possivelmente, o fator que pode modificar os valores de zeta em algumas ordens de grandeza seja o fator de eficiência, f . Os valores de viscosidade da dispersão medidos em função da concentração, mostrados na Fig. 6, revelam um aumento da viscosidade com a concentração do poli(acrilato de amônio). Este resultado está de acordo com a diminuição do potencial zeta. Além disso, os baixos valores de viscosidade observados para concentração de poli(acrilato de amônio) inferiores a 0,4% em massa, sugerem que os potenciais zeta devem ser maiores do que os calculados. Assim, o fator de eficiência deve ser muito pequeno. A comprovação desta hipótese será realizada posteriormente através da medida direta do potencial zeta.

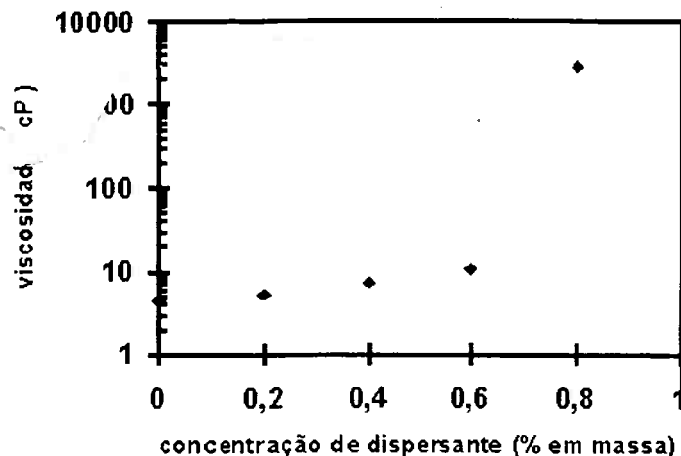


Figura 6: Efeito da concentração de dispersante sobre a viscosidade da dispersão.

CONCLUSÕES

O PCN do SnO_2 em água medido pelo método de Mullar e Roberts foi de aproximadamente 4,5 de acordo com os resultados apresentados na literatura.

O modelo de conservação de massa adotado para a deposição em função do tempo parece representar satisfatoriamente o sistema analisado.

O poliacrilato de amônio não é um dispersante adequado ao sistema estudado, levando possivelmente à diminuição do potencial zeta das partículas em suspensão e, por consequência, ao

aumento da viscosidade da dispersão. A partir de determinada concentração (1,5% em massa), a adição de dispersante não exerce efeito sobre a massa depositada devido, provavelmente, a saturação.

Os valores de ζ calculados a partir do modelo utilizado são baixos, provavelmente devido ao fator de eficiência.

AGRADECIMENTOS

FAPESP projeto nº 95/9244-0 e bolsa pós-doc nº 96/7695-7
CNPq bolsa de IC PIBIC

REFERÊNCIAS

- [1] P. Sarkar, P. S. Nicholson, "Electrophoretic deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and applications to ceramics", J. Am. Ceram. Soc. **79**, 8 (1996) 1987-2002.
- [2] Z. Zhang, Y. Huang, Z. Jiang, "Electrophoretic deposition forming of SiC-TZP composites in nonaqueous sol media", J. Am. Ceram. Soc. **77**, 7(1994) 1946-49.
- [3] A. L. Mullar, R. B. Roberts, "A simplified method to determine isoelectric points of oxides", Trans. Can. Inst. Mining and Metallurgy (1996) 438-9.
- [4] G. W. Phelps, S. G. Maguire, W. J. Kelly, R. K. Wood, "Rheology and rheometry of clay-water systems", Cyprus Mines Corporation, p. 60.
- [5] Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, Florida, E-50/51, F-19, (1988).
- [6] A. W. Adamson, Physical chemistry of surfaces, Vol. 1, John Wiley and Sons, New York (1976) 208-214.

(Rec. 16/04/99, Rev. 07/06/99, Ac. 15/06/99)

(Publicação financiada pela FAPESP)