

# Defloculação e Propriedades Reológicas de Suspensões de Alumina Estabilizadas com Dispersantes Poliacrílicos

**F.S. Ortega, V.C. Pandolfelli, J.A. Rodrigues, P.A. Sepulveda**

*Universidade Federal de São Carlos, DEMa, Via Washington Luis, Km 235, C.P. 676, 13565-905 São Carlos - SP; e-mail vicpando@power.ufscar.br*

**Resumo:** Os poliacrilatos de sódio estão atualmente entre os defloculantes mais utilizados na estabilização de suspensões cerâmicas de alumina. Apesar disso, poucos estudos têm sido efetuados com relação à sua atuação na defloculação, bem como sobre quais são os parâmetros mais importantes na determinação de seu desempenho. Na maioria das vezes, o conhecimento sobre um determinado defloculante restringe-se apenas ao seu nome comercial. Neste trabalho, foram comparados defloculantes de diferentes fabricantes, nacionais e importados, levando-se em consideração o efeito de parâmetros como pH e peso molecular sobre as propriedades reológicas de suspensões cerâmicas à base de alumina, material que é o principal componente de grande parte dos materiais cerâmicos de elevado desempenho. Espera-se com isso poder orientar o usuário quanto aos produtos disponíveis e sua adequada especificação, bem como aumentar o conhecimento acerca dos mecanismos de atuação de polieletrólitos na defloculação.

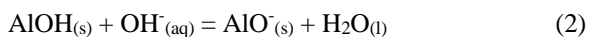
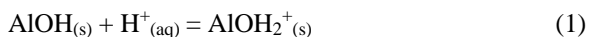
**Palavras-Chave:** *defloculação, reologia, alumina*

## Introdução

O óxido de alumínio é tido como um material liofóbico, ou seja, é um material que possui baixa energia de interação com a água<sup>1</sup>. Assim, ao adicioná-lo à água na forma de pó, as partículas atraem-se mutuamente, resultando em uma suspensão floculada.

A floculação ocorre devido às forças de van der Waals, originadas a partir de dipolos atômicos e moleculares existentes no material, as quais apresentam sempre caráter atrativo<sup>2</sup>.

Uma força contrária à atração de van der Waals é originada a partir da densidade de cargas superficiais, resultante de uma das seguintes reações entre a superfície do óxido e os íons  $[H_3O^+]$  ou  $[OH^-]$ <sup>3</sup>:



A maior ou menor concentração de sítios  $AlOH_2^+$  ou  $AlO^-$  determina a densidade de cargas superficiais, que por sua vez dará origem à dupla camada elétrica. Quanto maior a densidade de cargas superficiais, maior será a espessura da dupla camada elétrica, bem como a energia de repulsão

resultante entre as partículas. Assim, se o pH da suspensão estiver suficientemente distante do ponto isoelétrico (ponto em que as densidades de cargas superficiais positivas e negativas são iguais), a mesma poderá estar dispersa sem o uso de defloculante.

Em concretos refratários, entretanto, o pH não se encontra suficientemente distante do ponto isoelétrico da alumina. Verifica-se que nestes sistemas a energia de repulsão entre as partículas é baixa, não sendo suficiente para superar as forças de atração de van der Waals. Além disso, a alta concentração de íons como o  $Ca^{++}$  contribui para comprimir a dupla camada elétrica<sup>1,3</sup>, diminuindo ainda mais a energia de repulsão, favorecendo, assim, a floculação do sistema.

Uma vez que a estrutura dos flocos é aberta, grande quantidade de água é aprisionada em seu interior. Esta água não fica disponível para promover o fluxo da suspensão, e assim a viscosidade da suspensão aumenta drasticamente.

Deste modo, torna-se necessária a utilização de um defloculante para promover a dispersão dessas partículas. Com isso, a água aprisionada no interior dos flocos é liberada para promover o fluxo do material, e a viscosidade cai sensivelmente. Isso torna possível ainda a diminuição da quantidade de água necessária para atingir bons níveis

de trabalhabilidade, além de proporcionar uma microestrutura mais densa e homogênea, melhorando portanto as propriedades mecânicas do produto.

Atualmente, os defloculantes mais utilizados na dispersão de alumina são os poliácridatos de amônia ou de sódio, cujo monômero é mostrado na Fig. 1.

Quando em solução aquosa, os grupos  $[\text{COO}^-\text{Na}^+]$  ionizam-se, formando grupos  $\text{COO}^-$ , que podem sofrer protonação, resultando em grupos neutros  $\text{COOH}$ . Em pHs menores que 4, a fração dissociada é praticamente nula, e as cadeias adquirem uma conformação enovelada. Mas quando o pH é maior que 8, ou seja, na faixa de pH encontrada nos concretos aluminosos de ultra-baixo teor de cimento, a fração dissociada aproxima-se de 100%<sup>4</sup>, e as cadeias adquirem uma conformação estendida. Nesta faixa de pH (acima de 8,0), as moléculas de poliácridato têm grande tendência em ser adsorvidas sobre as partículas de alumina. Assim, cadeias ionizadas adsorvidas sobre estas partículas geram uma dupla camada elétrica com espessura tal que proporciona uma alta energia de repulsão. A esse efeito, soma-se a repulsão estérica devido à presença física das cadeias poliméricas, de modo que as forças de atração de van der Waals são superadas, e o sistema, defloculado.

Neste trabalho, buscou-se investigar o efeito do peso molecular de defloculantes poliácridílicos sobre seu desempenho na defloculação de suspensões à base de alumina, bem como a influência do pH destas suspensões sobre seu comportamento reológico.

## Materiais e Métodos de Análise

Para a realização dos ensaios reológicos, foram preparadas suspensões de alumina (Alcoa - APC-3017G) com 40% em volume de sólidos (803 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em 249 mL de água destilada e deionizada). A essas suspensões foram adicionadas alíquotas de 0,1 mL de solução de defloculante, a uma concentração de 5% em massa. Após cada adição de defloculante, foi medida a variação da viscosidade aparente em função da velocidade de rotação (viscosímetro Brookfield, modelo LV-DV III), de acordo com o seguinte programa: 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90, 100, 90, 70, 50, 40, 30, 20, 10 rpm, com permanência de 10 segundos em cada rotação. Este método foi escolhido por permitir que seja feito o estudo da variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento (pseudoplasticidade) e com o tempo (tixotropia), simultaneamente.

Em uma primeira etapa, foram testados os seguintes defloculantes: Disperlan LA (Lambra), Darvan-7S (Vanderbilt), Darvan-811D (Vanderbilt), Dow (solução aquosa), e Dow (pó), sendo os dois últimos amostras de um produto em fase de testes, visando o lançamento de um novo defloculante no mercado. Esses defloculantes são todos à base de poliácridato de sódio.

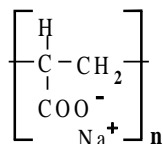


Figura 1. Monômero do poliácridato de sódio.

sa), e Dow (pó), sendo os dois últimos amostras de um produto em fase de testes, visando o lançamento de um novo defloculante no mercado. Esses defloculantes são todos à base de poliácridato de sódio.

Em uma segunda etapa, foram testadas amostras de poliácridatos de sódio com os seguintes pesos moleculares médios: 2.800, 16.000, e 158.000. Foi seguido o mesmo procedimento adotado na etapa anterior. Os pesos moleculares médios das amostras foram avaliados pela técnica de cromatografia de permeação a gel (GPC). Nesta etapa, foi feito apenas um monitoramento do pH, que variou entre 8,8 e 9,4.

A terceira etapa foi idêntica à segunda, com exceção do pH, que foi fixado em 6,0 e 7,0. Nesta etapa foram testados apenas os defloculantes de peso molecular 16.000 e 158.000. O controle do pH foi feito com solução 1,0 N de HCl.

## Resultados e Discussões

A Fig. 2 mostra os comportamentos obtidos com os defloculantes comerciais na redução da viscosidade das suspensões de alumina APC-3017G.

Observa-se que os comportamentos são muito semelhantes, o que pode ser atribuído à semelhança química e de peso molecular dos produtos, que variou entre 2.500 e 5.000, de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de GPC.

Na Fig. 3 observa-se a forte influência que o peso molecular dos defloculantes exerce sobre seu comportamento. Nota-se que a amostra de alto peso molecular (158.000) não é inicialmente capaz de reduzir a viscosidade do sistema ao mesmo nível das demais. Além disso, pequenas adições acima da quantidade mínima são suficientes para causar um súbito aumento na viscosidade, passando por um máximo, e em seguida voltando a diminuir, atingindo por fim um nível próximo ao das demais.

Este comportamento não se verifica com a amostra de baixo peso molecular (2.800), que é bastante eficiente em

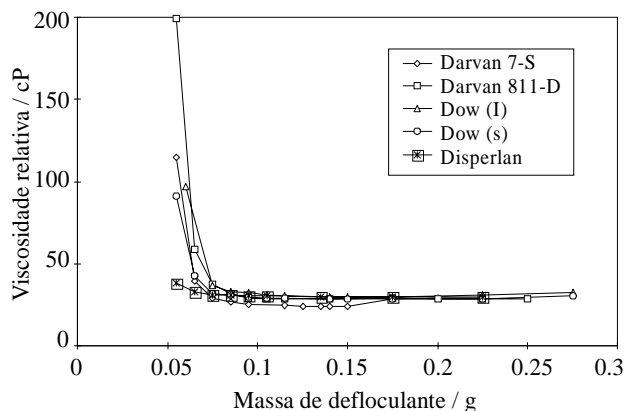


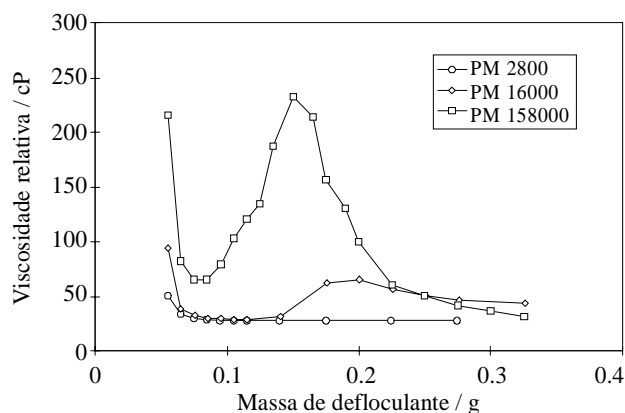
Figura 2. Viscosidade em função da massa adicionada de defloculantes comerciais.

dispersar as suspensões, além de não ser sensível à adição de defloculante em excesso. Para este defloculante, o valor da viscosidade permanece constante mesmo com a adição de uma quantidade três vezes maior do que a necessária para a estabilização. Quanto à amostra de peso molecular 16.000, o comportamento apresentado é intermediário, com o surgimento de um máximo de menor magnitude.

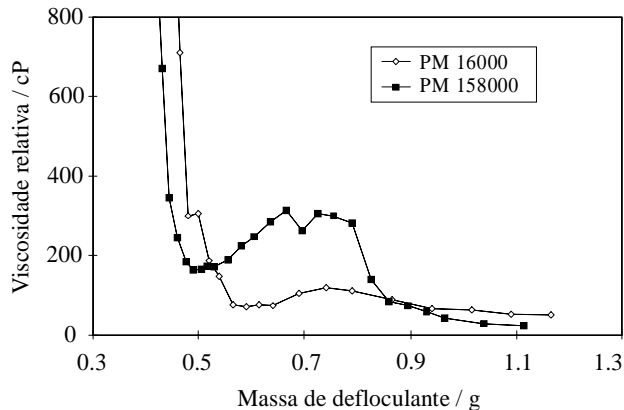
Conforme verificado recentemente por Leong *et al.*<sup>5</sup> em suspensões à base de zircônia, poliacrilatos de alto peso molecular mostram uma maior tendência em apresentar o *bridging effect*. Deste modo, acredita-se que o aumento na viscosidade de suspensões cerâmicas à base de alumina promovido pelo uso de defloculantes de médio e alto peso molecular deve-se à ocorrência deste mecanismo de floculação. Tal fenômeno consiste na ligação de cadeias de alto peso molecular a duas ou mais partículas, constituindo pontes poliméricas que provocam a aproximação das mesmas. Sua ocorrência é favorecida pelo fato de que na faixa de pH em que foram realizados estes ensaios, (entre 8.7 e 9.4), as cadeias poliméricas apresentam uma conformação estendida, o que torna possível a sua ligação a várias partículas<sup>6</sup>, floculando assim a suspensão. Isto explica os aumentos verificados na viscosidade. Entretanto, à medida que se adiciona mais defloculante, a porcentagem da superfície recoberta por moléculas do polieletrólito se aproxima de 100%, condição necessária para ocorrer a defloculação<sup>3,6</sup>. Com isso, as pontes entre as partículas se desfazem, e o sistema volta a tornar-se defloculado, com uma conseqüente queda na viscosidade.

Para confirmar a ocorrência do *bridging effect*, foram feitas curvas de defloculação em pHs mais baixos, nos quais as moléculas apresentam uma conformação mais enovelada. Os resultados são mostrados nas Figs. 4 e 5.

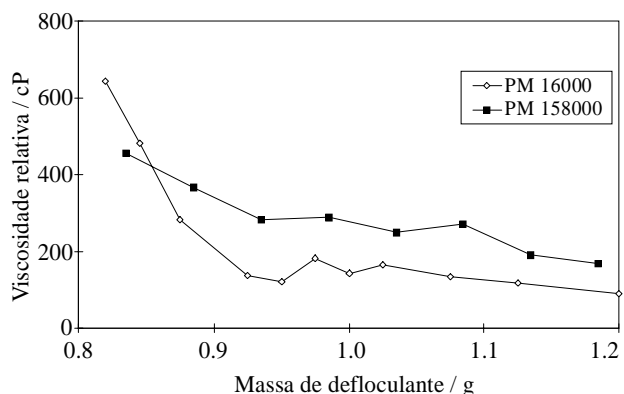
Nota-se, em pH 7, que o aumento na viscosidade, após a passagem por um mínimo, ainda ocorre. Isso mostra que neste pH as moléculas ainda estão suficientemente estendidas para ligar-se a várias partículas, formando flocos responsáveis pelo aumento da viscosidade. Em pH 6,



**Figura 3.** Viscosidade em função da massa adicionada de defloculantes de diferentes pesos moleculares.



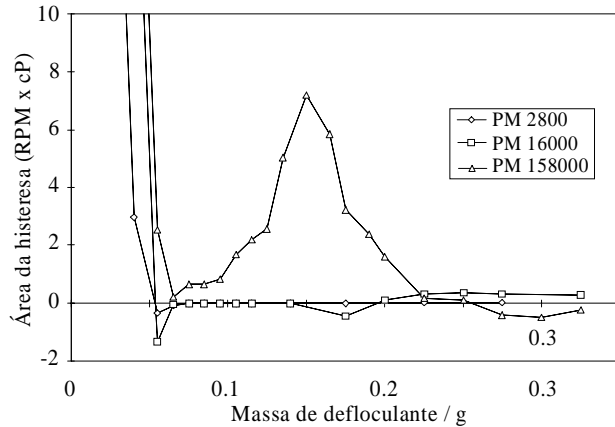
**Figura 4.** Curvas de defloculação em pH 7, com defloculantes de pesos moleculares 16.000 e 158.000.



**Figura 5.** Curvas de defloculação em pH 6, com defloculantes de pesos moleculares 16.000 e 158.000.

entretanto, a viscosidade diminui uniformemente, sem a ocorrência de picos. Uma vez que em pHs menores as moléculas tornam-se mais enoveladas, fica cada vez mais difícil que as mesmas se liguem a duas ou mais partículas. Com isso, o *bridging effect* é inibido, e o pico tende a desaparecer. Tais experiências confirmam, portanto, as suspeitas associadas à ocorrência do *bridging effect*. Nota-se ainda que à medida que o pH diminui, torna-se necessário uma maior quantidade de defloculante para reduzir a viscosidade. Novamente, isso se deve ao enovelamento das moléculas, que passam a recobrir uma área projetada menor, sendo necessário, portanto, uma maior quantidade de defloculante para recobrir toda a superfície das partículas.

Na Fig. 6 é mostrada a variação da tixotropia (avaliada através da área da curva de histerese obtida nos reogramas) em função da quantidade de defloculante adicionada. Uma área positiva significa que os valores de viscosidade obtidos quando a velocidade de rotação foi crescente (variando de 10 para 100 rpm) foram maiores que os obtidos quando a velocidade foi decrescente (variando de 100 a 10 rpm). Nestas condições, o comportamento reológico da suspen-



**Figura 6.** Área da curva de histerese (tixotropia) em função da quantidade de defloculantes, de diferentes pesos moleculares.

são é considerado tixotrópico. Pelo mesmo raciocínio, a área da curva de histerese apresenta valores negativos quando a suspensão apresenta comportamento reopéxico.

Nota-se que enquanto a suspensão não atinge o estado defloculado, apresenta alto grau de tixotropia, a qual desaparece à medida que a defloculação é efetivada. Ainda, para a suspensão com defloculante de alto peso molecular (158.000), o grau de tixotropia acompanha o aumento nos valores de viscosidade (Fig. 3). Este comportamento é o esperado, uma vez que a tixotropia é um comportamento típico de suspensões floculadas<sup>1,3</sup>. Nestas suspensões, a aplicação de uma taxa de cisalhamento é capaz de romper os flocos, liberando água para o sistema, e diminuindo a viscosidade. Como a recuperação da estrutura não é imediata, mas demanda um certo tempo, caracteriza-se o comportamento tixotrópico. No estado defloculado, embora a aplicação de uma taxa de cisalhamento provoque quebra no arranjo tridimensional das partículas, a estrutura recupera-se imediatamente após a diminuição da mesma. Assim, a área da curva de histerese torna-se igual a zero, embora o comportamento reológico não seja newtoniano, mas pseudoplástico.

## Conclusões

O poliacrilato de sódio é um eficiente defloculante para suspensões de alumina com alta concentração de sólidos.

Sua eficiência, entretanto, é fortemente influenciada pelo peso molecular médio das cadeias, as quais podem se ligar a várias partículas ao mesmo tempo, induzindo a floculação. Enquanto o sistema não atinge o estado defloculado, a tixotropia é uma característica reológica marcante, seja devido a uma quantidade insuficiente de defloculante, seja pela ocorrência do *bridging effect*. Quando defloculadas, as suspensões apresentam comportamento reológico praticamente independente do tempo. Testes realizados com defloculantes comerciais resultaram em desempenhos semelhantes, mostrando que estes produtos são adequados para a dispersão da alumina contida na matriz dos concretos refratários de alto desempenho.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio recebido pelo CNPq, Fapesp, Alcoa Alumínio S.A. e Empresas Dow na execução deste trabalho.

## Bibliografia

- Hiemenz, P.C. In *Principles of Dispersion of Powders in Liquids*; Second Edition, Revised and Expanded; editado por Marcel Dekker, Inc. 1986.
- Horn, R.G. "Surface forces and their Action in Ceramic Materials", *J. Am. Cer. Soc.* **1990**, 73 [5] p. 1117-35.
- Sacks, M.D. In *Principles of Dispersion of Powders in Liquids*; apostila do curso oferecido ao PPG-CEM da UFSCar em novembro de 1995.
- Cesarano III, J.; Aksay, I.A. "Processing of Highly Concentrated  $\alpha$ -Alumina Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes", *J. Am. Cer. Soc.* **1988**, 71 [12] p. 1062-67.
- Leong, Y.K., Scales, P.J., Healy, T.W., Boger, D.V. "Interparticle Forces Arising from Adsorbed Polyelectrolytes in Colloidal Suspensions", *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1995**, 95, p. 43-52.
- Napper, D.H. In *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*; Academic Press, 1983.