

Um modelo para previsão da viscosidade mínima de suspensões cerâmicas

(A new model to predict the minimum viscosity of ceramic suspensions)

R. G. Pileggi, A. R. Studart, V. C. Pandolfelli
Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa
Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar
Rod. Washington Luiz Km 235, S. Carlos, SP, 13565-905
tel.: 0XX-16- 260-8250
e-mail: prgp@iris.ufscar.br

Resumo

Diversas técnicas de processamento de produtos cerâmicos são baseadas em suspensões de partículas. Por isso, o controle de suas propriedades reológicas, em específico da viscosidade, é fundamental para garantir tanto as características e a reprodutibilidade da etapa de processo, quanto o desempenho final do produto. Entretanto, mais importante que controlar é prever a viscosidade das suspensões. A relevância desta abordagem tem levado ao desenvolvimento de diversos modelos que procuram prever a viscosidade de suspensões cerâmicas (Krieger-Dougherty, Agarwalla, etc.) baseados apenas na concentração de sólidos das mesmas. Neste trabalho é proposto um modelo sistêmico para previsão da mínima viscosidade de suspensões, baseado na distribuição granulométrica, na área superficial e na concentração das partículas. Para sua validação foram produzidas suspensões de alumina, as quais foram caracterizadas em um reômetro de cilindros coaxiais. Os resultados mostraram que o modelo proposto é efetivamente capaz de prever a viscosidade de suspensões cerâmicas, constituindo uma importante ferramenta na formulação de barbotinas, com potencial para aplicação em concretos refratários.

Palavras-chave: viscosidade, interferência, reologia.

Abstract

Many of the techniques used today to process ceramics are based on fluid consolidation, which requires preparation of suspensions from ceramic powders. A control of the suspensions rheological properties, more particularly of viscosity, is of fundamental importance to guarantee characteristics and repeatability in every process step, as well as in the final performance of the product. However, even more important than controlling the viscosity is the prediction of this parameter. Several models have been developed with this purpose, including Krieger-Dougherty, Agarwalla, etc., which are fundamentally ground only on the solid concentration. In the present work, a systematic model to predict the minimum viscosity of suspensions is proposed, based on the particles size distribution, surface area and solid content. To validate the model, alumina suspensions were produced and characterized with help of a Brookfield rheometer. The results showed that the model proposed here is able to predict the viscosity of ceramic suspensions with accuracy, providing a very important tool for formulation of slips and refractory castables.

Keywords: viscosity, interference, rheology.

INTRODUÇÃO

Diversas técnicas de processamento de produtos cerâmicos utilizam suspensões de partículas. Em virtude disso, é fundamental que suas propriedades reológicas, em específico a viscosidade, sejam conhecidas e controladas, garantindo as características e a reprodutibilidade do processo além do desempenho final do produto.

A relevância da viscosidade em suspensões tem estimulado a criação de modelos teóricos que a descrevam, como por exemplo, os de Einstein [1], Krieger e Dougherty [1, 2], Mooney [1], Agarwalla e Patterson [3], e outros.

Estes modelos apresentam a viscosidade relativa das suspensões em função da concentração volumétrica de sólidos (ϕ), na ausência de forças de atração e repulsão entre as partículas. Com exceção do modelo de Einstein, os demais comparam ϕ com a máxima concentração de sólidos que a suspensão poderia suportar (ϕ_m). O modelo de Krieger e Dougherty é o que melhor descreve a viscosidade de uma suspensão [2]:

$$\eta_R = \left[1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right]^{-[\eta]\phi_m} \quad (A)$$

onde:

- η_R = viscosidade relativa (adimensional) = viscosidade da suspensão / viscosidade do fluido (água - $\eta_{\text{água}} = 1/\text{mPa.s}$);
- ϕ = concentração volumétrica de partículas na suspensão;
- ϕ_m = máxima concentração volumétrica de partículas que a suspensão pode suportar;
- $\eta = 2,5$ (definido como viscosidade intrínseca da suspensão).

Na equação (A), quanto menor for a razão entre ϕ e ϕ_m , menor será a viscosidade. Originalmente, o valor deduzido para η foi 2,5, mas pesquisas mais recentes [2] indicam que este parâmetro pode variar, dependendo da suspensão.

Entretanto, a questão fundamental a respeito do modelo de Krieger, e dos demais citados, é que tanto ϕ_m como η , não podem ser previstos a partir das propriedades das partículas que se pretende colocar em suspensão, sendo apenas possível calculá-los após a realização de ensaios experimentais. Isto porque ϕ_m e η são os parâmetros de ajuste dos modelos às curvas de viscosidade. Grosseiramente, ϕ_m poderia ser estimado pela porosidade teórica mínima da distribuição ($\phi_m = 1 - \text{porosidade}$).

Uma outra abordagem utilizada para prever a viscosidade de suspensões é o conceito de distância de separação entre as partículas (IPS) proposto por Dinger e Funk [4], o qual estabelece genericamente que, quanto maior for IPS, menor será a viscosidade de uma suspensão:

$$\text{IPS} = \frac{2}{\text{VSA}} \cdot \left(\frac{1}{\phi} - \frac{1}{1 - P_0} \right) \quad (\text{B})$$

onde:

- IPS = distância de separação entre as partículas (μm);
- VSA = área superficial volumétrica das partículas (m^2/cm^3);
- P_0 = porosidade mínima (fração de poros) do sistema de partículas obtida na condição de máximo empacotamento.

O conceito de IPS é contestado por resultados experimentais da literatura (Fig. 1), os quais mostram que apesar da viscosidade aparente relativa (η_R) diminuir com o aumento de IPS, granulometrias distintas (55, 35, 22 e 11 μm) possuem relações próprias de viscosidade com IPS.

Pode-se ainda observar que as curvas de viscosidade relativa (η_R) convergem em uma única para valores de IPS superiores a 65 μm . Ou seja, a partir de um IPS suficientemente elevado, não se distingue mais o efeito da granulometria nas suspensões. Por outro lado, quanto menor for IPS, mais as curvas de η_R divergem, tendendo para valores de η_R mais elevados quanto maior for a partícula.

Uma hipótese que justifica os fatos acima descritos, pode ser compreendida com auxílio da Fig. 2.

Na Fig. 2, supondo que as suspensões possuem o mesmo IPS, na condição (A) a distância entre duas partículas é insuficiente para que uma outra movimente-se livremente entre as mesmas. Entretanto, na condição (B), o mesmo IPS gera espaço para que uma partícula menor movimente-se em relação às outras duas sem interferir em suas posições.

Assim, para que as partículas movimentem-se livremente entre si, o IPS deve ser suficientemente grande, sendo tanto maior quanto maiores forem as partículas. Na Fig. 1, a partir do IPS de 65 μm , todas as suspensões encontram-se na condição acima descrita.

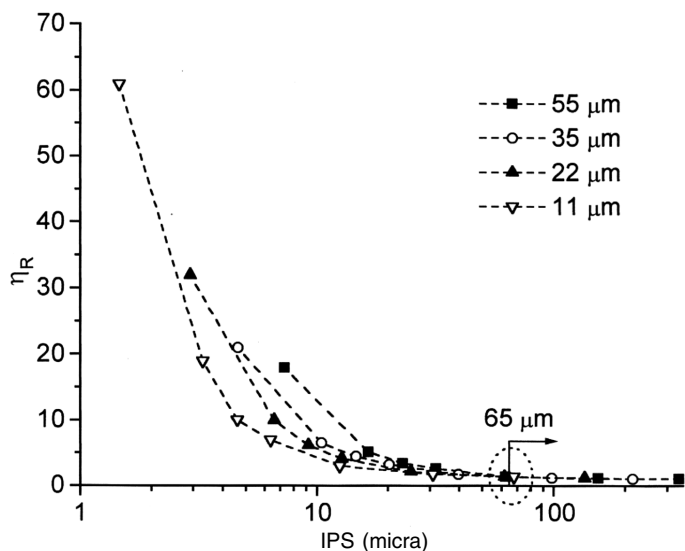


Figura 1: Viscosidade aparente relativa (η_R) em função de IPS para suspensões de partículas esféricas de alumínio, com diâmetros únicos e distintos (55, 35, 22 e 11 μm), imersas em um fluido newtoniano apolar. Obs.: Nestas condições a viscosidade relativa medida é a mínima das suspensões, pois as partículas encontram-se individualizadas. Os cálculos de IPS foram efetuados a partir dos dados fornecidos por Agarwalla e Patterson [3]. As viscosidades foram medidas em um reômetro placa-placa (Carri-Med CS-100).

[Figure 1: Relative apparent viscosity (η_R) as a function of IPS for suspensions containing aluminium spherical particles with distinct monosized diameters (55, 35, 22 and 11 μm) immersed into an apolar newtonian fluid. Obs.: since particles are individualised at these conditions, the relative viscosity obtained corresponds to the suspension minimum viscosity. The IPS evaluation were performed using data established by Agarwalla and Patterson [3]. The viscosity were measured in a plate-plate rheometer (Carri-Med CS-100).]

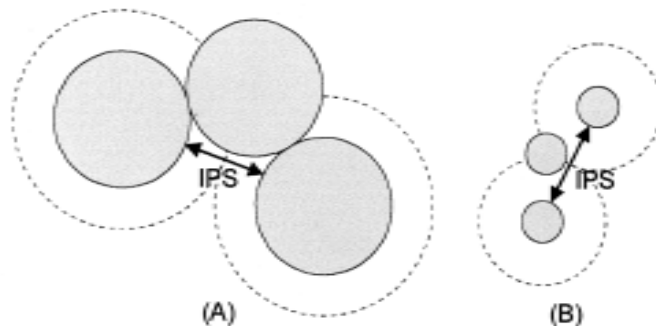


Figura 2: Representação esquemática de suspensões de partículas com diâmetros distintos, mas que possuem o mesmo IPS: (A) partícula grande; (B) partícula pequena. [Figure 2: Schematic illustration of suspensions possessing same IPS, but different particle sizes: (A) large particles; (B) small particles.]

MODELO DE VISCOSIDADE - PARÂMETRO DE INTERFERÊNCIA

Portanto, com base nas considerações acima, pode-se inferir que a viscosidade relativa de uma suspensão não deve estar relacionada apenas com IPS, mas também com a proporcionalidade existente entre o tamanho das partículas e a distância que as separa, a qual pode ser expressa pela razão entre o diâmetro das partículas (D_p) e IPS [5].

No entanto, apenas esta razão não seria suficiente para descrever a viscosidade de uma suspensão. Isto porque a relação D_i/IPS não considera a influência da quantidade de partículas por unidade de volume de suspensão, a qual determina a frequência com que as partículas tendem a trocar de posição e a colidirem entre si.

Esta frequência de colisão pode estar indiretamente relacionada com a área superficial volumétrica (VSA) das partículas. Para duas suspensões que possuam uma mesma razão D_i/IPS , quanto menor o diâmetro, maiores serão VSA e a quantidade de partículas por unidade de volume. Por consequência, a possibilidade de ocorrerem colisões aumenta, dificultando a movimentação entre as partículas.

Considerando-se então o efeito da quantidade de partículas, Pileggi e Pandolfelli [5] analisaram os resultados de η_R obtidos por Agarwalla e Patterson [3] (Fig. 1) e propuseram que a viscosidade relativa deve ser uma função da razão D_i/IPS multiplicada pela raiz das áreas superficiais volumétricas relativas aos diversos diâmetros ($VSA_i^{1/2}$). Como resultado (Fig. 3), as curvas de η_R convergem em uma única, a qual apresenta uma relação exponencial com $VSA_i^{1/2} \cdot D_i/IPS$ (equação (C)). O expoente $1/2$ em VSA foi o que determinou o melhor ajuste com η_R , resultando na seguinte relação de proporcionalidade.

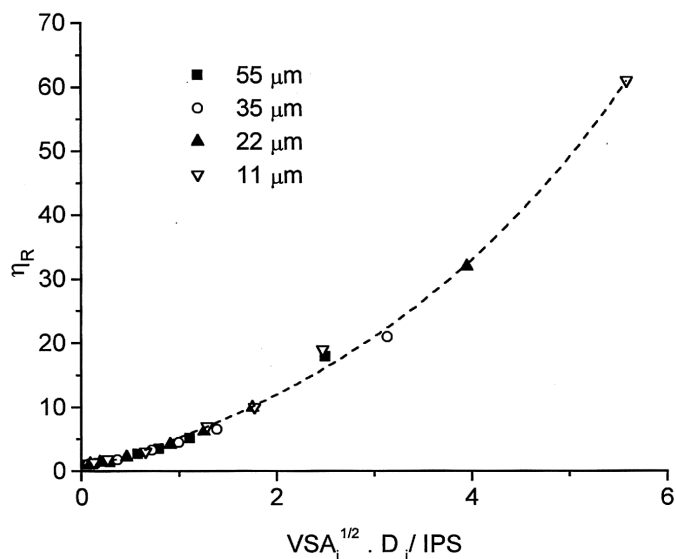


Figura 3: Correlação entre viscosidade relativa (η_R) e o parâmetro de interferência proposto ($VSA_i^{1/2} \cdot D_i/IPS$) [5].
[Figure 3: Correlation between relative viscosity (η_R) and the interference parameter proposed ($VSA_i^{1/2} \cdot D_i/IPS$) [5].

$$\eta_R \propto \exp \left[k \cdot VSA_i^{1/2} \cdot \frac{D_i}{IPS} \right] \quad (C)$$

Para que a equação (C) seja dimensionalmente correta, a dimensão da área superficial volumétrica é anulada pela introdução de uma constante de correção dimensional k. Nesta equação, desenvolvida por Pileggi e Pandolfelli [5], o termo exponencial pode ser entendido como um parâmetro indicativo da interferência à movimentação entre as partículas. Isto porque

incorpora o conceito de relação entre o tamanho das partículas e a distância que as separa, além de considerar sua quantidade presente na suspensão.

Este trabalho possui então o objetivo de verificar se o parâmetro de interferência pode ser aplicado em suspensões cerâmicas compostas por partículas que possuem, ao invés de um único diâmetro, uma distribuição granulométrica ampla. Pretende-se ainda comparar os resultados de viscosidade relativa medidos com aqueles previstos pelo modelo de Krieger e Dougherty e pelo modelo proposto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram formuladas cinco composições, com duas matérias-primas (MP's) distintas: alumina Premalox SG (PSG) e Premalox UNG (PUNG), ambas fornecidas pela Alcoa Alumínio S.A. As granulometrias das MP's foram caracterizadas por sedimentação (Micromeritics - Sedigraph 5100), as áreas superficiais foram determinadas pela técnica BET (Micromeritics - Gemini 2370), e as densidades aparentes por picnometria de hélio (Micromeritics - Accupyc 1330).

Nas combinações de MP's, tais propriedades foram calculadas considerando-se a fração volumétrica (x_i) de cada MP na mistura. As porosidades mínimas (P_0) foram calculadas pelo modelo de Yu e Standish [6]. As composições obtidas e suas características encontram-se na Tabela I e na Fig. 4.

As suspensões foram planejadas em cinco concentrações volumétricas de sólidos (ϕ) distintas (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; e 0,5). Entretanto, nem todas composições puderam ser obtidas nas concentrações desejadas. Os procedimentos experimentais para produção e caracterização das suspensões foram padronizados da seguinte forma:

- pesagem do pó, da água destilada e do defloculante (ácido cítrico anidro no teor de 0,260 mg/m² de alumina);
- mistura sob agitação intensa por 4 horas combinada com dispersão por ultra-som;
- controle da temperatura (21 °C) e do pH (entre 7,8 e 8,2 - faixa ótima para dispersão);
- após mistura, desgaseificação da suspensão com auxílio de uma bomba de vácuo (5 min.);

Tabela I - Características das composições formuladas: fração volumétrica das MP's (x_i); porosidade mínima (P_0); densidade aparente (ρ_{ap}); área superficial específica (SSA) e volumétrica (VSA).
[Table I - Volume fraction of the i^{th} raw-material (x_i); minimum porosity (P_0); apparent density (ρ_{ap}); specific surface area (SSA); volumetric surface area (VSA), of the studied compositions.]

Composição	X_i	P_0	ρ_{ap}	SSA	VSA
PSG/PUNG	PSG PUNG		(g/cm ³)	(m ² /g)	(m ² /cm ³)
100/0	1,00 0,00	0,33	3,94	7,77	30,60
75/25	0,75 0,25	0,28	3,95	7,48	29,56
50/50	0,50 0,50	0,25	3,96	7,19	28,51
25/75	0,25 0,75	0,27	3,98	6,90	27,46
0/100	0,00 1,00	0,33	3,99	6,62	26,41

(e) caracterização reológica em um reômetro de cilindros coaxiais (Brookfield LVDV-III), utilizando o dispositivo para pequenos volumes de amostra e o spindle SC4-18;
 (f) cálculo da viscosidade aparente relativa mínima (viscosidade aparente mínima da suspensão / viscosidade da água) por extrapolação (taxa de cisalhamento = 350 s⁻¹) segundo o modelo de Casson [1].

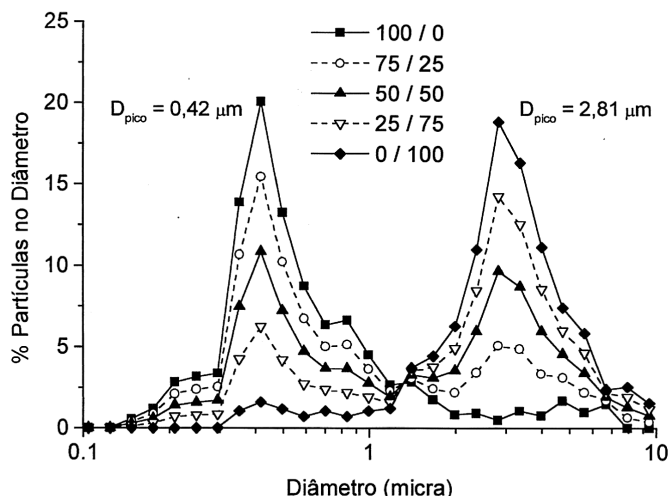


Figura 4: Distribuição granulométrica discreta das composições formuladas. Obs.: Na legenda, o primeiro número indica a fração volumétrica de PSG, e o segundo a de PUNG. Indicam-se ainda os diâmetros característicos dos picos de máxima frequência das partículas nas MP's.

[Figure 4: Discrete particle size distribution of the compositions studied. Obs.: the volume fractions of raw-materials PSG and PUNG are indicated as the first and second numbers of the label, respectively. Also shown are the diameters corresponding to the maximum frequency of particles for each raw-material.]

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 5, apresentam-se os resultados experimentais de viscosidade aparente relativa mínima (η_{Rmin}) em função dos

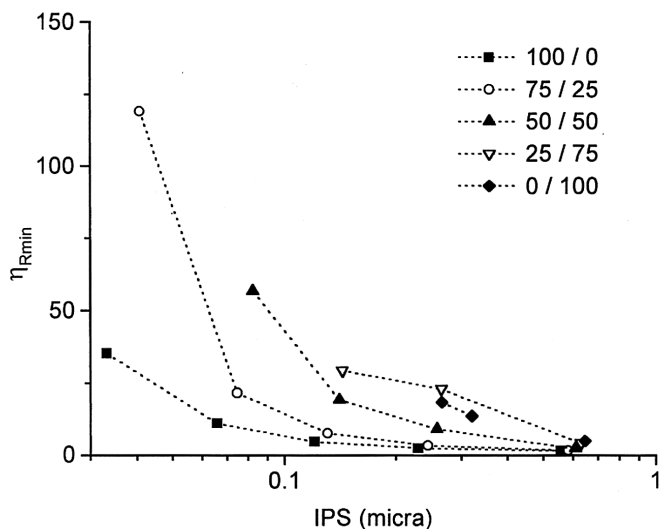


Figura 5: η_{Rmin} das suspensões em função de IPS. Obs.: As viscosidades foram avaliadas em um reômetro de cilindros coaxiais (Brookfield LVDV-III).
 [Figure 5: η_{Rmin} of suspensions as a function of IPS. Obs.: Viscosity data were obtained in a coaxial cylindrical rheometer (Brookfield LVDV-III).]

valores de IPS, sendo este último calculado a partir de ϕ , P_0 e VSA das suspensões, conforme a equação (B).

Analisando-se as granulometrias das MP's utilizadas (Fig. 4), pode ser observado que, apesar de possuírem distribuições granulométricas que as distinguem da condição de um único tamanho de partícula, ambas MP's estão concentradas em torno de seus diâmetros característicos (PSG - $D_{pico} = 0,42 \mu m$; PUNG - $D_{pico} = 2,81 \mu m$), os quais podem ser considerados representativos das suas distribuições individuais. Sendo assim, as composições resultantes das combinações das MP's podem ser consideradas bimodais.

O parâmetro de interferência [5], originalmente desenvolvido para suspensões com um único diâmetro de partícula (equação (C)), teve de ser expandido para que pudesse ser aplicado nestes sistemas, de modo a considerar as diferentes MP's e suas combinações.

O conceito da interferência total à movimentação entre as partículas (equação (C)) foi generalizado, considerando a somatória das contribuições individuais dos n diâmetros característicos ($D_{i(pico)}$) presentes no sistema. A contribuição individual de cada diâmetro deve ser ponderada por sua fração volumétrica (x_i) na suspensão. Na Fig. 6, apresentam-se os valores medidos de η_{Rmin} em função do parâmetro de interferência generalizado calculado.

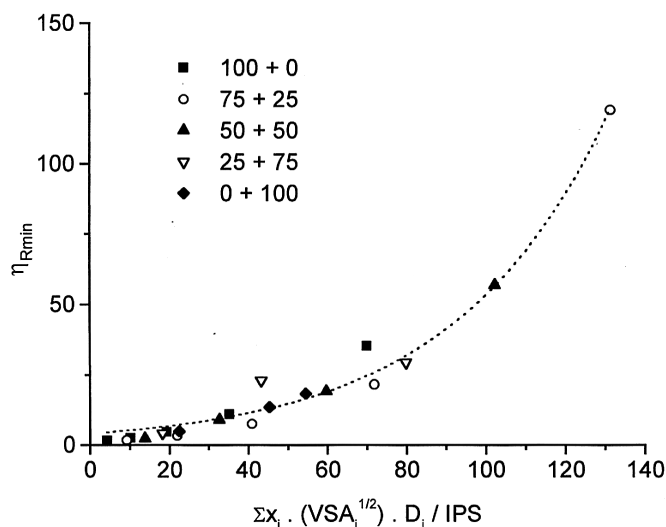


Figura 6: Convergência de η_{Rmin} das suspensões em uma única curva relativa ao parâmetro de interferência proposto.
 [Figure 6: A single curve fitting for suspensions η_{Rmin} as a function of the interference parameter proposed.]

Verifica-se a convergência dos valores de η_{Rmin} das suspensões em uma única curva, a qual mantém a relação exponencial com o parâmetro de interferência generalizado.

$$\eta_{Rmin} \propto \exp \left[k \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot VSA_i^{1/2} \cdot \frac{D_i}{IPS} \right] \quad (D)$$

A efetiva correlação entre os valores de η_{Rmin} e o parâmetro desenvolvido, atesta a suposição que este representa a interferência à movimentação entre partículas em uma

suspensão e que esta interferência está fortemente relacionada com a viscosidade mínima. Tal parâmetro é então definido como interferência das partículas na suspensão (INT), onde:

$$INT = k \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot VSA_i^{1/2} \cdot \frac{D_i}{IPS} \quad (E)$$

O comportamento de uma suspensão com apenas um único diâmetro de partícula (Fig. 3) é um caso particular da equação (D), onde n e x_i são iguais a 1 e $D_{i(pico)}$ é o próprio diâmetro (D_i) da partícula.

No entanto, para que a equação (D) seja absoluta, é necessário que se conheça a técnica de medida da viscosidade. Se uma suspensão for ensaiada em outras condições, os resultados de viscosidade relativa mínima obtidos serão distintos. Por exemplo, a suspensão 0 / 100 ($\phi=0,2$), ensaiada, a uma mesma taxa de cisalhamento, no reômetro Brookfield com o spindle SC4-18 obteve $\eta_{Rmin} = 18,44$, enquanto avaliada com o spindle SC4-25 resultou em $\eta_{Rmin} = 243,53$.

Assim, para cada técnica de caracterização os parâmetros (constantes matemáticas) que transformam a relação exponencial entre η_{Rmin} e INT em uma igualdade serão distintos. Por esta razão, os resultados das Figs. 3 e 6 não podem ser comparados diretamente, e as equações (C) e (D) são apresentadas em termos proporcionais e não absolutos.

A importância deste modelo na previsão da viscosidade de suspensões fica ainda mais evidenciada quando se comparam resultados experimentais, com valores de viscosidade calculados por modelos teóricos, como por exemplo, Krieger e Dougherty. Na Fig. 7, as viscosidades experimentais e teóricas são apresentadas em função da interferência (INT) das suspensões.

Como se observa, os valores de viscosidade calculados pelo

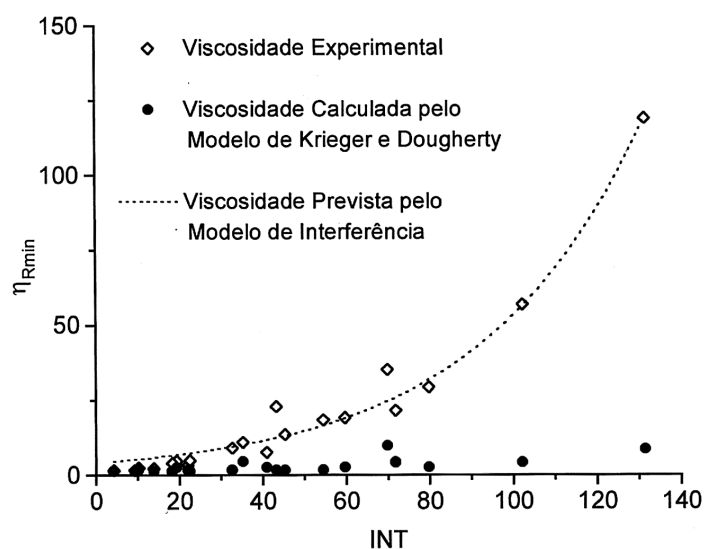


Figura 7: Valores de viscosidade aparente relativa mínima obtidos experimentalmente, calculados pelo modelo de Krieger e Dougherty ($\eta = 2,5$; $\phi_m = 1 - P_0$) e pelo modelo proposto (equação (D)) em função do parâmetro de interferência (INT).

[Figure 7: Relative apparent minimum viscosity (η_{Rmin}) obtained experimentally, by the Krieger-Dougherty model ($\eta = 2,5$; $\phi_m = 1 - P_0$), and estimated by the model here proposed (equation (D)) as a function of the interference parameter (INT).]

modelo de Krieger e Dougherty, são bastante inferiores aos obtidos experimentalmente, aproximando-se apenas em valores baixos de interferência, onde a concentração de sólidos (ϕ) é baixa.

Portanto, a utilização de valores previamente estimados dos parâmetros da equação de Krieger (equação (A)), $\eta = 2,5$ e $\phi_m = 1$ - porosidade, não resulta geralmente em valores corretos de viscosidade. Mas, se as viscosidades forem conhecidas, estes parâmetros podem ser calculados ajustando o modelo aos valores reais de viscosidade. Para a suspensão 100 / 0, os parâmetros de ajuste seriam $\phi_m = 0,69$ e $\eta = 4,01$, enquanto, para suspensão 75 / 25 seriam $\phi_m = 0,58$ e $\eta = 8,54$. Assim demonstrando que, cada composição possui seus próprios parâmetros.

Prever a viscosidade de suspensões, a partir da distribuição granulométrica, área superficial e da concentração de partículas, é a principal vantagem do modelo de interferência em relação aos tradicionais que a descrevem.

Independente do fato dos resultados serem absolutos ou relativos, a interferência permite a comparação entre composições distintas. É portanto, uma importante ferramenta no desenvolvimento e controle de suspensões cerâmicas (barbotinas, matriz de concretos refratários, etc.). No entanto, devido a complexidade dos sistemas, o modelo proposto ainda necessita ser testado intensivamente para que possa ter uma aplicação generalizada em outros sistemas granulométricos.

CONCLUSÕES

Apesar de descreverem o comportamento da viscosidade de uma suspensão, os modelos clássicos não permitem prevê-la. Foi mostrado que os valores de viscosidade calculados pelo modelo de Krieger e Dougherty, a partir de parâmetros previamente estimados de ϕ_m e η , são inferiores aos obtidos experimentalmente.

Por sua vez, o modelo de interferência proposto neste trabalho mostrou-se capaz de prever a viscosidade aparente mínima de uma suspensão a partir da sua distribuição granulométrica, da área superficial e da concentração volumétrica, permitindo que a mesma seja conhecida, mesmo antes da suspensão ser produzida. Os resultados experimentais apresentaram acentuada concordância com o modelo.

Se os fatores de ajuste do modelo em relação à técnica de ensaio forem conhecidos, o valor da viscosidade será o absoluto, caso contrário será comparativo. Isto é, manterá a proporcionalidade na escala de valores em relação às viscosidades calculadas para outras suspensões.

O modelo de interferência apresenta, portanto, grande potencial para ser aplicado no planejamento e controle de barbotinas cerâmicas e da matriz de concretos refratários.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, ao CNPq e a Alcoa Alumínio S.A. pelo apoio na execução do trabalho.

REFERÊNCIAS

[1] H. N. Stein, Encyclopedia of Fluid Mechanics, vol.5, Gulf

Publishing, Houston, USA (1986) 3.

[2] R. K. Gupta, Composite Materials Series, vol.10, Elsevier, USA (1994) 9.

[3] M. K. Agarwalla, B. R. Patterson, J. Rheol. **36**, 2 (1992) 319.

[4] J. E. Funk, D. R. Dinger, Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic

manufacturing, Kluwer Academic Publishers, London, UK (1994) 121.

[5] R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, Relatório interno do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM) (1999).

[6] A. B. Yu, N. Standish, Ind. Eng. Chem. Research **30** (1991) 372.

(Rec. 26/05/99, Ac. 23/12/99)