

# PRINCIPAIS FATORES QUE INFLUENCIAM O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES AQUOSAS DE UM SISTEMA VARISTOR À BASE DE ZNO

Silvio Luiz Miranda Brito\*, Douglas Gouvêa\*\*, Renato Ganzella\*\*\*

\* Mestre e Doutorando pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - (EPUSP)

\*\* Doutor, Livre Docente pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - (EPUSP)

\*\*\* Engenheiro e Empresário - Indústria Eletromecânica Balestro LTDA.

## Resumo

O comportamento reológico de suspensões cerâmicas apresenta forte dependência de fatores como pH, quantidade de dispersante e concentração de sólido. Quando dispersões são compostas por diferentes óxidos com diferentes características, o comportamento reológico pode ser afetado de maneira a não se comportar como a simples combinação dos dois materiais. Neste trabalho o método de viscosimetria rotacional com geometria de cilindros concêntricos foi utilizado para avaliar a estabilidade de suspensões cerâmicas de um sistema varistor à base de ZnO (aditivos: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A partir do comportamento reológico avaliado foi possível estabelecer condições de pH e quantidade de dispersante (C<sub>Lativo</sub>) otimizadas, 9,0 e 1,40 mg/g a 1,70 mg/g respectivamente. Com estas condições (pH-9,0, C<sub>Lativo</sub>-1,70 mg/g) foi determinado o limite de concentração de sólido, que foi de 43,4%, valor baixo, que provavelmente deve estar ligado ao fator de empacotamento prejudicado pela distribuição granulométrica do ZnO que se apresenta relativamente fechada.

Palavras-chave: *varistor, ZnO, reologia, pH, estabilização eletro-estérica.*

## Introdução

A grande maioria dos processamentos cerâmicos envolve, em pelo menos uma de suas etapas, a obtenção de um fluido constituído por uma mistura de pós em líquidos. Estas misturas podem ser submetidas, por exemplo, a agitação, bombeamento, filtragem, etc., tornando o controle reológico e o controle das propriedades que influenciam a reologia do sistema uma ferramenta indispensável.

Dentre os principais fatores que influenciam a reologia do sistema, podemos destacar: concentração volumétrica de sólidos; características do meio líquido (como densidade); temperatura; características físicas das partículas (como distribuição granulométrica, densidade, forma, área superficial específica, etc.); tipo de interação entre as partículas (repulsão, atração); concentração de moléculas de dispersante no meio líquido; peso molecular e conformação espacial da molécula de aditivos como dispersantes; espessura

da camada de moléculas de dispersante adsorvidas em torno das partículas. [1,2]

No caso de varistores esta mistura se torna um tanto complexa, principalmente se tratando de homogeneidade, pois normalmente são misturados mais de 4 óxidos com características de superfície diferentes, o que torna ainda mais difícil a não aglomeração de alguns óxidos.

Os varistores de ZnO são componentes eletro-eletrônico aplicados à proteção de circuitos que foram inicialmente desenvolvido por Matsuoka [3,4] na década de 60. Apesar de nos dias atuais serem bem conhecidos a influência de aditivos, o processamento térmico, a microestrutura e as características elétricas [5-14], existe uma carência muito grande de informações a respeito do processamento e da estabilidade desses materiais em meios aquosos, bem como de técnicas de conformação alternativas.

A aplicação destes componentes está relacionada com sistemas de proteção de sobre-tensão por apresentar característica isolante até um determinado valor de tensão (ou tensão de ruptura) a partir da qual passa a apresentar um comportamento condutor. Assim, quando existe um aumento repentino de tensão acima da tensão de ruptura parte da energia é dissipada na forma de calor protegendo o sistema de possíveis danos [15].

O objetivo deste trabalho é o estudo das propriedades reológicas do sistema, avaliando a influência de alguns fatores como pH, quantidade de dispersante e concentração de sólido na estabilidade e fluidez das suspensões, para que por fim, conheça-se condições otimizadas de processamento, tornando viável também técnicas de conformação não convencionais (via úmida) com introdução de aditivos específicos.

Então para a avaliar estes comportamentos, foram feitos estudos de Viscosidade variando o pH, a quantidade de dispersante e a concentração de sólido das suspensões.

## Materiais e Métodos

O trabalho foi desenvolvido para uma formulação semelhante à desenvolvida por Matsuoka, porém adaptada pela empresa Balestro, e utilizada na produção de varistores de alta tensão

conformados por prensagem para sua linha de produtos pára-raios. A Balestro é a única empresa nacional, fabricante de blocos para pára-raios.

As matérias-primas utilizadas neste trabalho são ZnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, todos de origem internacional, porém algumas das principais informações dos óxidos selecionados pela empresa para atender suas necessidades de processo, qualidade e preço (como fabricante e análise química), além da formulação desenvolvida, não serão descritos neste trabalho, pois como, de comum acordo, devem manter sigilo industrial.

Análise de Distribuição Granulométrica do ZnO (óxido que prevalece na mistura varistora, normalmente utilizado em 95 a 98% em peso) foi feita pelo método de espalhamento por Laser com um série 2600 fabricado pela Malvern Instruments Ltd (Worcestershire - United Kingdom).

O comportamento reológico das suspensões foi avaliado utilizando um viscosímetro do tipo RVDV-II+ (Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, U.S.A). A técnica utilizada pelo equipamento é a de viscosimetria rotacional com geometria de cilindros concêntricos [16,17] utilizando o rotor ID: SC4-18 para suspensões com valores de viscosidade aparente relativamente baixas e o rotor ID: SC4-29 para valores de viscosidade aparente mais altas. O equipamento foi acoplado a

um banho termostático, modelo TE-184 (Tecnal, São Paulo, Brasil), para evitar oscilação térmica.

A preparação e as análises das suspensões foram feitas em meio aquoso, usando água bidestilada/deionizada, pH de  $5,7 \pm 0,1$  e condutividade iônica de  $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Todas as medidas de viscosidade foram feitas com controle de temperatura a  $25^\circ\text{C}$ . As dispersões foram preparadas utilizando a mistura de óxidos e um poliácrlato de amônio comercial como dispersante.

## Resultados e Discussões

A análise granulométrica do ZnO mostra uma distribuição bastante estreita, como pode ser visto na Figura 1. Os diâmetros médios foram calculados utilizando médias estatísticas e são apresentados por diâmetro médio *Herdan* ou *De Brouckere* - D[4,3] igual a  $1,69 \mu\text{m}$ , e diâmetro médio de *Sauter* - D[3,2] igual a  $1,68 \mu\text{m}$ . O fato de se trabalhar com um pó de distribuição estreita pode ser considerado como um fator que facilita o controle da sinterização, contudo diminui o fator de empacotamento, que tem como consequência a impossibilidade de se obter dispersões com altas concentrações de sólidos.

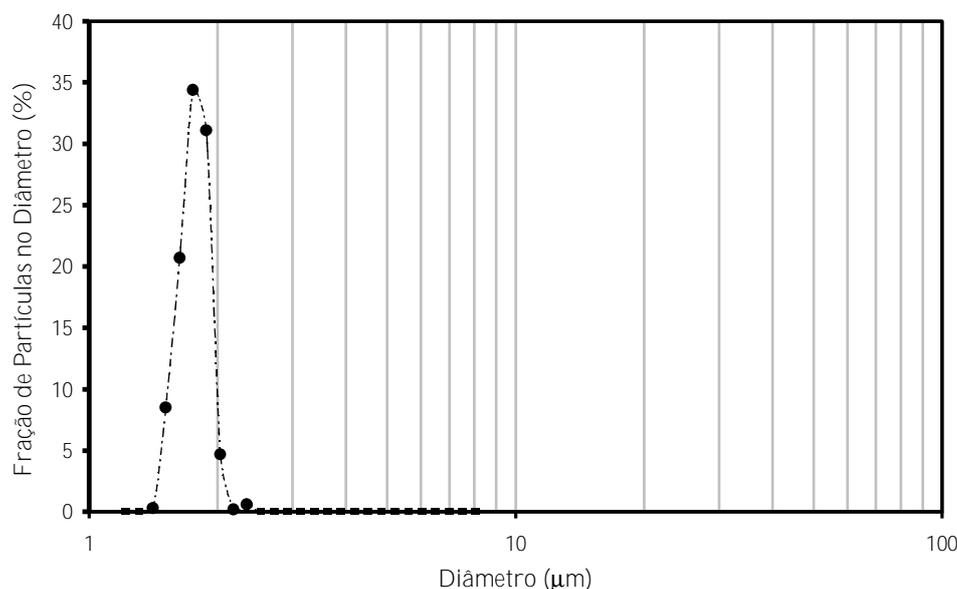


Figura 1 – Distribuição granulométrica do ZnO obtida por espalhamento de Laser.

A análise reológica do sistema compreendeu-se em três etapas:

- Avaliação do comportamento reológico em função da variação da quantidade de dispersante adicionada ( $C_L$  em mg/g) e do tempo de “envelhecimento”, ou seja, a evolução da suspensão.
- Avaliação do comportamento reológico em função do aumento da concentração de sólido;
- Avaliação do comportamento reológico em função da variação do pH da suspensão.

Viscosidade em função da variação da quantidade de dispersante

Para a curva de defloculação as suspensões foram preparadas em duas concentrações de sólidos diferentes: 28,7% em vol. (70% em peso) e 35% em vol. (75,7% em peso). Foram adotadas concentrações iniciais de dispersante de  $C_L$  (total ativo) igual a 1,10 mg/g, para que se atingisse um mínimo de fluidez que permitisse a homogeneização do sistema. As duas suspensões

com volume total de aproximadamente 600 mL, foram preparadas em um recipiente de 1000 mL contendo aproximadamente  $\frac{1}{4}$  do seu volume preenchido com elementos de moagem de alumina, afim de promover a desaglomeração das partículas. Este recipiente foi mantido em moinho de bolas (~30 RPM) durante 24 horas para desaglomeração e homogeneização do sistema. Então foram separadas 8 partes iguais de aproximadamente 150 g de suspensão e colocadas em potes de 100 mL, onde foram adicionadas quantidades diferentes de dispersante e mantidas por mais aproximadamente 3 horas no moinho para estabilização do sistema. A influência do tempo de “envelhecimento” no

comportamento reológico foi feita a partir da suspensão preparada com 28,7% em vol.

A Figura 2 mostra que a utilização de quantidades de dispersante fora dos valores considerados ideais para estabilidade do sistema (valores onde a viscosidade atinge valor mínimo), pode trazer problemas no processamento. As amostras com diferentes quantidades de dispersante foram mantidas sob agitação durante um longo período de tempo e analisadas a seguir. Com isso podemos observar que o “envelhecimento” provocou mudanças na viscosidade do sistema.

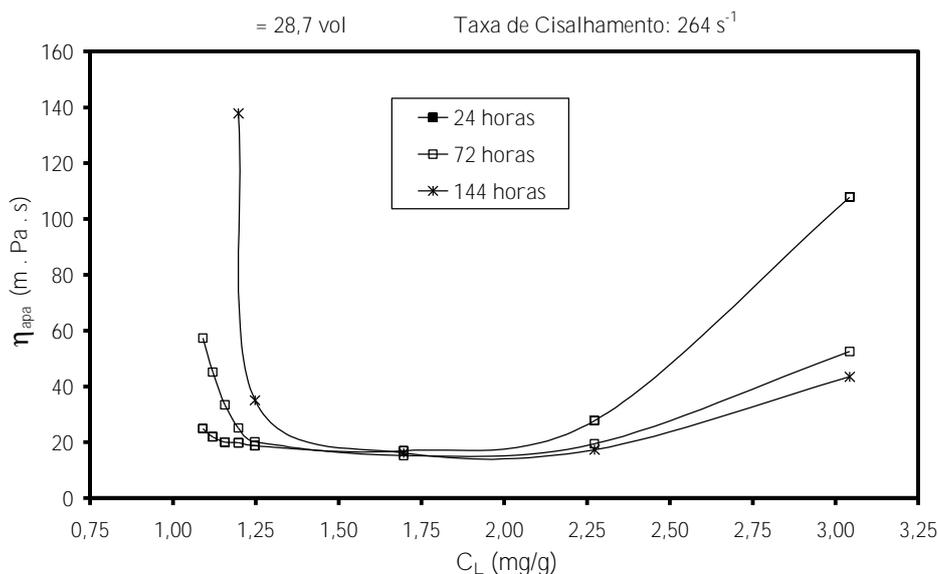


Figura 2 – Variação da viscosidade aparente em função da quantidade de dispersante  $C_L$  adicionado com influência do tempo.

A Figura 2 sugere que quantidades abaixo e acima de valores considerados ideais (que atingem valores muito próximos do limite de saturação da superfície[18]) para desaglomeração e estabilidade do sistema não promovem um balanço de forças repulsivas e atrativas suficiente para manter o sistema desaglomerado, favorecendo a formação de aglomerados aumentando assim a viscosidade com o passar do tempo. A Figura 3 reforça esta sugestão mostrando o estado de aglomeração do sistema para amostras contendo diferentes quantidades de dispersante. Podemos observar distribuições

granulométricas bem abertas (contendo aglomerados) para amostras com  $C_L$  (total ativo) abaixo de aproximadamente  $0,5 \text{ mg/g}$  de dispersante, por exemplo, e desaglomeração do sistema para amostra com  $C_L$  (total ativo) igual a  $1,5 \text{ mg/g}$ .

Analisando ainda os valores de pH das suspensões pode-se observar na Figura 4, que o pH não se mantém constante com o passar do tempo.

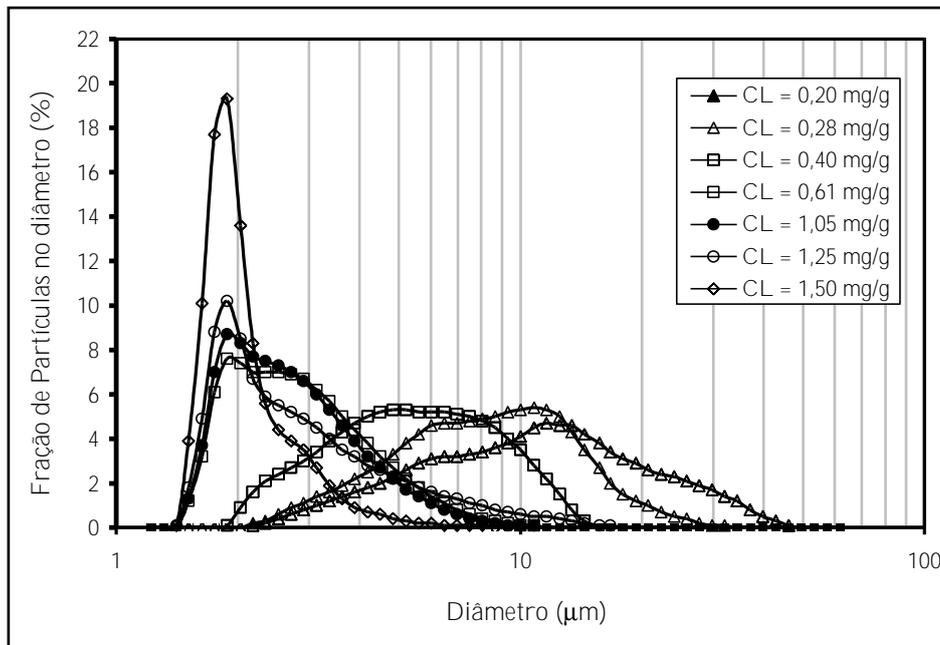


Figura 3 – Distribuição granulométrica (laser) de suspensões com diferentes quantidades de dispersante.

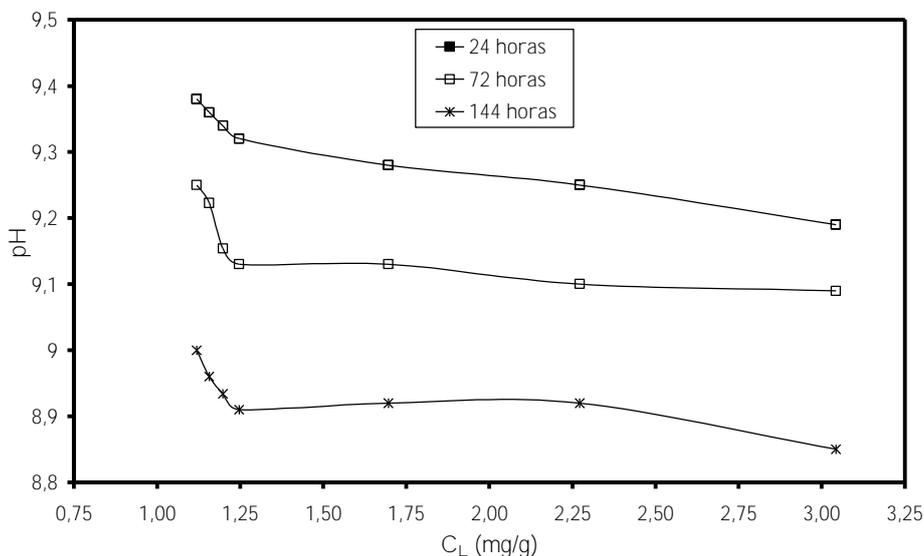
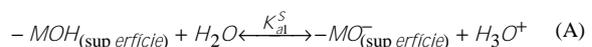


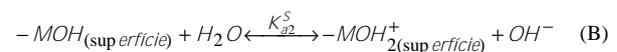
Figura 4 – Variação do pH em função da quantidade de dispersante e do tempo.

Os grupos hidroxila (-OH) presentes na superfície das partículas apresentam um caráter de dissociação podendo assumir tanto características básicas quanto ácidas devido à sua capacidade de receber ou doar um próton. Isto irá depender da densidade eletrônica do átomo de oxigênio presente no grupo -MOH (onde M representa um cátion metálico da superfície do sólido), podendo acontecer duas reações de dissociação distintas na presença de uma molécula de água.

Se a densidade eletrônica for baixa, a intensidade da ligação formada com o átomo de hidrogênio polarizado é atenuada, e a reação de dissociação, mostrada na equação (A), pode ocorrer:

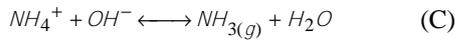


Por outro lado, se a densidade eletrônica do átomo de oxigênio é elevada, a intensidade da ligação formada com o átomo de hidrogênio será intensificada e os prótons podem se tornar ligados aos grupos -MOH, provocando uma dissociação como mostra a equação (B):



A distribuição de cargas na superfície das partículas, conforme demonstrado pelas equações (A) e (B), é afetada principalmente pelo pH e pela força iônica do meio.

Portanto a variação de pH observada na Figura 4, juntamente com um forte cheiro de amônia observado, sugere uma possível perda de  $NH_{3(g)}$ . Com isso podemos admitir uma variação no balanço da equação (C).



A variação no equilíbrio da equação (C) desencadeia um desequilíbrio no balanço de íons  $OH^-$  e  $H^+$ , gerando um excesso de íons  $H^+$  em solução. Estes íons  $H^+$ , no entanto, promovem ainda a variação no equilíbrio das equações (A) e (B), além da possível neutralização das cargas negativas

das cadeias poliméricas que têm a função de manter as partículas dispersas. Estes fatores têm influência direta no grau de estabilidade da dispersão.

A Figura 5 mostra uma curva de desaglomeração em função da quantidade de desaglomerante adicionado. A partir desta ilustração reforçamos a idéia de que existe uma faixa bem definida onde o sistema atinge uma viscosidade mínima e nesta faixa a variação no equilíbrio das equações (A) e (B) e (C) tem menor influência na viscosidade.

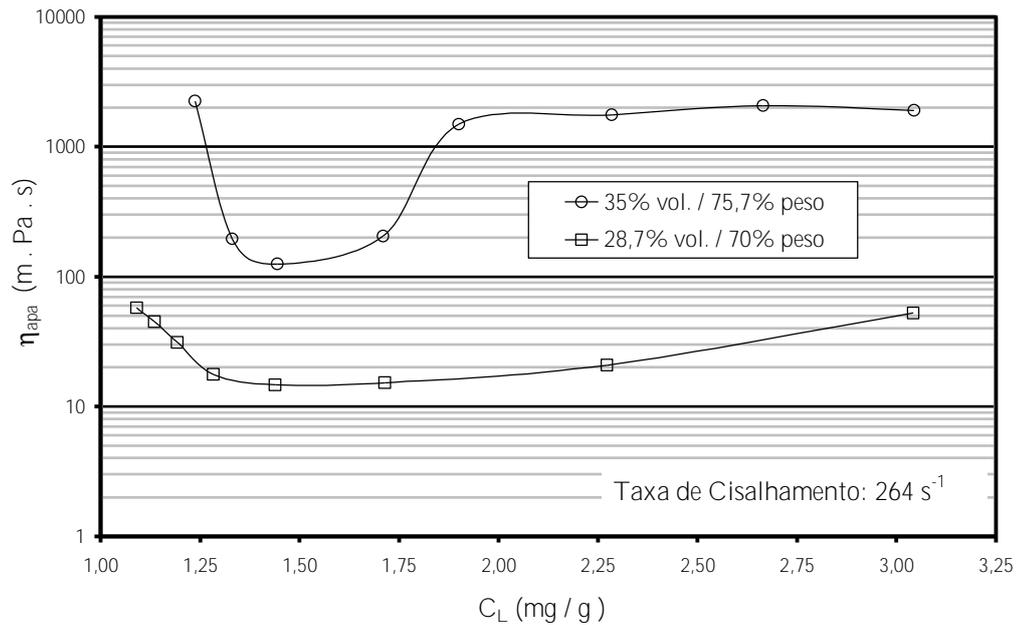


Figura 5 – Variação da viscosidade aparente em função da quantidade de dispersante  $C_L$  (ativo) adicionado para duas concentrações de sólidos diferentes.

Com base nos resultados obtidos podemos dizer que a faixa onde o sistema se encontra mais fluído e mantém seu comportamento com o passar do tempo é para  $C_L$  no intervalo de 1,40 a 1,70 mg/g.

Conforme observado, o aumento da concentração de sólido, aumenta a viscosidade, e este aumento ainda deve reduzir a faixa de pH onde a viscosidade é mínima[2].

Com base no que foi apresentado e discutido nas Figuras 2, 3, 4 e 5 podemos considerar que uma quantidade de dispersante  $C_L = 1,7$  mg/g (total ativo) é um ponto onde a viscosidade está no nível de valor mínimo, e possivelmente temos uma maior estabilidade do sistema.

Viscosidade em função da variação da concentração de sólidos

Para avaliar o limite de concentração de sólido, as amostras foram preparadas em recipientes

de 500 mL contendo  $\frac{1}{4}$  do seu volume preenchido por elementos de moagem de alumina. O volume total de amostra preparado foi de aproximadamente 100 mL de suspensão, a quantidade de dispersante foi padronizada para  $C_L$  igual a 1,70 mg/g para todas as amostras. Para garantir a desaglomeração e homogeneização do sistema estas amostras foram mantidas em moinho de bolas (~30 RPM) durante 24 horas.

A Figura 6 mostra uma curva que relaciona o inverso da viscosidade relativa ( $\eta_r$ ) dada por  $\eta_{apa} / \eta_s$ , onde  $\eta_{apa}$  é a viscosidade aparente do fluido e  $\eta_s$  é a viscosidade do solvente para uma taxa de cisalhamento de  $30 \text{ s}^{-1}$ . O ponto de intercepto com o eixo y ( $x=0$ ) indica o valor máximo de fração volumétrica de sólido que pode ser obtida para uma dispersão nestas condições. O valor máximo obtido foi de aproximadamente 43,4%.

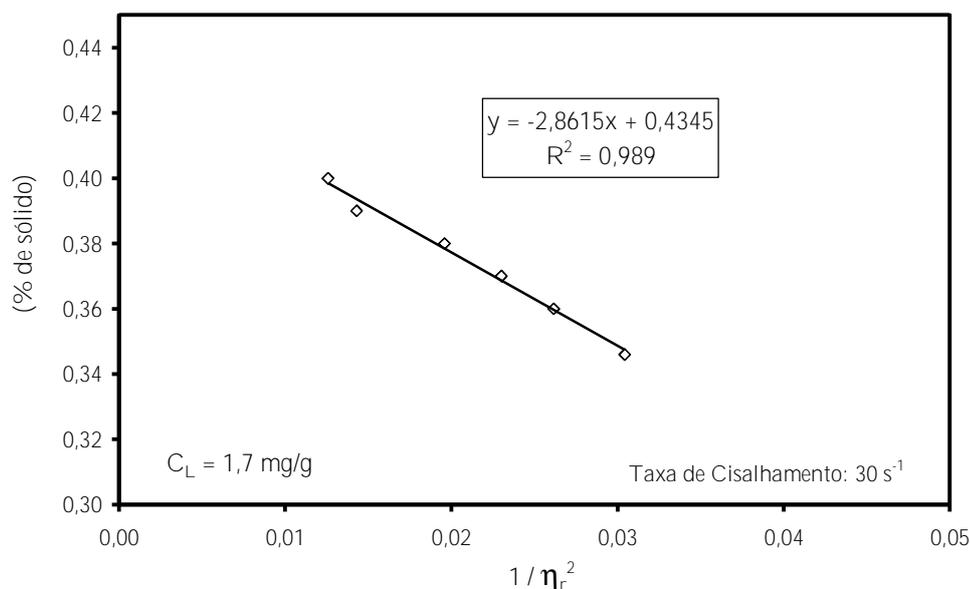


Figura 6 – Determinação do limite de concentração de sólido nas dispersões contendo  $C_L = 1,7 \text{ mg/g}$  de dispersante.

Este valor pode ser considerado relativamente baixo principalmente pensando em técnicas de conformação que exigem alto grau de sólidos, como tape-casting e extrusão, porém o que compromete o aumento de concentração de sólidos neste caso, é o fator de empacotamento das partículas, pois trata-se de um pó de ZnO com distribuição granulométrica bem fechada[18].

Viscosidade em função da variação do pH

Para avaliar a influência do pH sobre o comportamento reológico foi preparada uma amostra com volume total de aproximadamente 600 mL em um recipiente de 1000 mL, contendo aproximadamente  $\frac{1}{4}$  do seu volume preenchido com elementos de moagem de alumina, afim de promover a desaglomeração das partículas. Este recipiente foi mantido em moinho de bolas (~30 RPM) durante 24 horas para total desaglomeração e homogeneização do sistema. Então, foram separadas em 8 partes iguais de aproximadamente 150 g de suspensão e colocadas em recipientes de 100 mL, e ajustados os diferentes valores de pH a partir de solução ácida ( $\text{HNO}_3$  - 2N - Synth) e solução básica

(KOH - 2N - Synth). A quantidade de dispersante utilizada foi  $C_L$  (total ativo) igual a 1,70 mg/g, valor próximo do limite de saturação. Após a adição das soluções ácidas e básicas, as amostras ficaram sob constante agitação durante 24 horas antes de serem analisadas para garantir que foi atingida homogeneização e o equilíbrio.

Considerando o controle de viscosidade e as discussões feitas anteriormente, podemos considerar que o pH é um dos principais fatores a ser controlado, pois age de forma determinante nas propriedades das suspensões e no balanço das reações de equilíbrio do sistema.

A Figura 7 confirma estas discussões, e mostra que a faixa de pH onde o sistema pode ser considerado estável é muito pequena, pois qualquer variação no valor de pH das dispersões promove uma alteração muito grande na viscosidade do fluido, portanto o pH é mais uma variável do sistema que deve sofrer um controle minucioso.

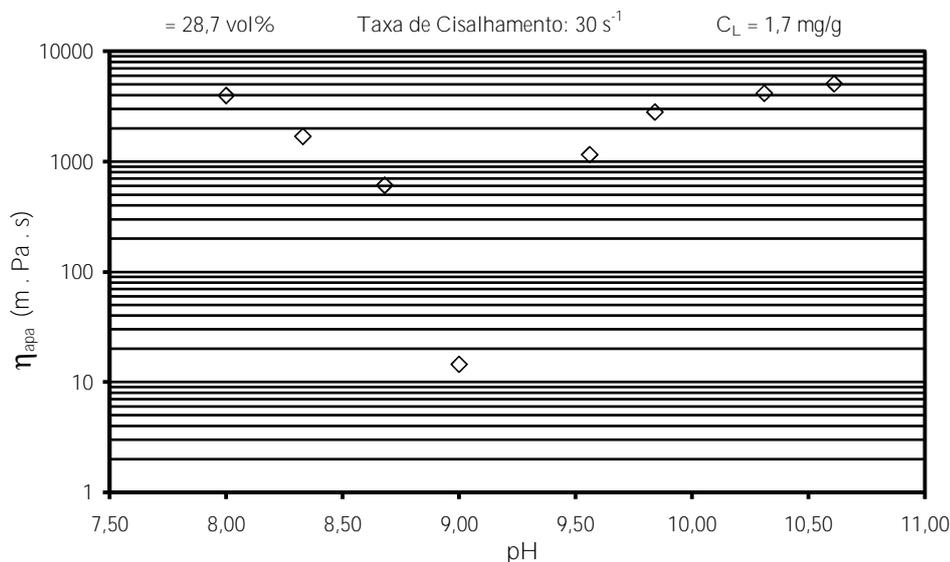


Figura 7 – Variação da viscosidade aparente em função do pH para uma taxa de cisalhamento de  $30 \text{ s}^{-1}$  fração volumétrica de 28,7 % e  $C_L = 1,70 \text{ mg/g}$ .

### Conclusões

O conjunto dos resultados apresentado demonstra que o pH e a quantidade de dispersante são duas variáveis muito importantes no controle reológico de dispersões aquosas de uma mistura varistora a base de ZnO.

Os valores encontrados e considerados como otimizados para estabilidade da dispersão é de  $C_L = 1,70 \text{ mg/g}$  e  $\text{pH} = 9,0$ , estas condições promovem um melhor balanço nas equações de equilíbrio que prevalecem no sistema (equações (A),

(B) e (C) ), mantendo assim o sistema desaglomerado e com viscosidade mínima.

Nestas condições consideradas otimizadas ( $C_L = 1,70 \text{ mg/g}$  e  $\text{pH} = 9,0$ ), pôde-se também observar que o limite de concentração de sólido nas dispersões foi de aproximadamente 43,4% de sólido, que podemos considerar relativamente baixo provavelmente pelo fato de se trabalhar com uma distribuição de tamanho de partícula estreita.

### Referências Bibliográficas

- 
- [1] I. R. Oliveira, I. R., A. R. Studart, R. G. Pillegi, V. C. Pandolfelli; Empacotamento de Partículas, Fazendo Arte Editorial, São Paulo (2000) p. 12.
  - [2] F. S. Ortega, V. C. Pandolfelli, J. A. Rodrigues, D. P. F. Souza. *Cerâmica* 43, 280 (1997) 43.
  - [3] M. Matsuoka, T. Masuyama, Y. Lida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 8, (1969) 1275.
  - [4] M. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 10 (6), (1971) 736.
  - [5] C. Zhang, D. Zhou, W. Lu, Y. Hu, *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, 12, (2001) 357.
  - [6] S. Bernik, P. Zupancic, D. Kolar, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, (1999) 709.
  - [7] A. T. Santhanam, T. K. Gupta, W. G. Carlson, *J. Appl. Phys* 50 (2), (1979) 852.
  - [8] E. Olsson, I. K. L. Falk, G. E. Dunlop, R. Osterlund, *J. Mater. Sci.* 20, (1985) 4091.
  - [9] T. Takemura, M. Kobayashi, Y. Takada, K. Sato, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (4), (1987) 237.
  - [10] J. Han, P. Q. Mantas, A. M. R. Senos, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, (2000) 2753.
  - [11] S. Hindorani, D. O. Shah, M. S. Multani, *J. Mater. Res.* 10 (2), (1995) 461.

- 
- [12] J. P. Gambino, W. D. Kingery, G. E. Pike, L. M. Levinson, H. R. Philipp, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (4), (1989) 642.
  - [13] E. Olsson, G. Dunlop, R. Osterlund, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1), (1993) 65.
  - [14] T. Senda, R. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (6), (1991) 1296.
  - [15] T. K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (7), (1990) 1817.
  - [16] Brookfield DV-II+ Programmable Viscometer - Operating Instructions Manual N° M/97-164.
  - [17] Brookfield Engineering Laboratories - More Solutions to Sticky Problems – A guide to getting more from your Brookfield viscometer.
  - [18] S. L. M. Brito, Estudo de Suspensões Obtidas a partir da Composição de um Sistema Varistor Base de ZnO para Viabilizar Técnicas de Conformação como Eletroforese (Epd); Dissertação de Mestrado apresentado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materias; EPUSP, Dez (2003).