

CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE SUSPENSIONES ACUOSAS CONCENTRADAS DE ZIRCONIA Y ALMIDÓN

GARRIDO, L.B.¹; CALIFANO, A.N.²

¹ CETMIC – Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámicos(CIC-CONICET-UNLP Cno. Centenario y 506 –C.C. 49 (B 1897 ZCA) M.B.Gonnet - Argentina.email: lgarrido@cetmic.unlp.edu.ar

² CIDCA-Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CONICET-Fac. Cs. Exactas UNLP), 47 y 115, (1900) La Plata, Argentina, E-mail anc@cidca.unlp.edu.ar

RESUMEN

El objetivo de este estudio es la preparación y caracterización de suspensiones acuosas de zirconia (ZrO_2) con almidón destinadas al conformado de cerámicos porosos. Se utilizaron 2 tipos de almidón (maíz y papa) , en concentraciones de 45 y 68.7 % vol. con respecto al volumen de sólidos.

Las suspensiones acuosas 80 % p/p de las mezclas zirconia-almidón de diferente composición se estabilizaron con un polielectrolito aniónico como dispersante. Las curvas de flujo se determinaron en un viscosímetro rotacional. Las medidas reológicas dinámicas se realizaron en un reómetro de esfuerzo controlado utilizando un sistema de medida con geometría plato-plato . Las determinaciones de los módulos de pérdida G'' y de almacenamiento G' en función de la frecuencia se realizaron en la región viscoelástica lineal para cada condición .

Se determinó el efecto de la proporción y tipo de almidón y del contenido de variable de dispersante en las propiedades viscoelásticas de las suspensiones. La comparación entre las componentes elásticas y viscosas permitió obtener información sobre la modificación de las interacciones interparticulares para las distintas composiciones .

INTRODUCCIÓN

Un método convencional para producir cerámicos porosos consiste en la incorporación de aditivos formadores de poros que se descomponen por calcinación (pirólisis). En la producción de cerámicos porosos por consolidación directa con almidón, el procesamiento se inicia con la preparación y dispersión de una suspensión acuosa de la mezcla cerámico y almidón. Tras su vaciado en un molde, la suspensión se consolida térmicamente en la forma deseada. El almidón actúa como agente formador de poros y ligante (Lyckfeldt y Ferreira, 1998; Luo y Stevens, 1999; Díaz y Hampshire, 2004; Díaz y col., 2005; Gregorova y col., 2006; Studart y col., 2006) .

La caracterización reológica de suspensiones concentradas es fundamental para el desarrollo, optimización y control del procesamiento. Las técnicas reológicas son muy adecuadas para determinar el efecto de la formulación y de las variables de procesamiento en el comportamiento de la suspensión y establecer relaciones con las propiedades y desempeño del cerámico resultante.

La estabilización de suspensiones cerámicas se logra con la adición de dispersantes que actúan por diferentes mecanismos. Los polielectrolitos tales como el ácido poliacrílico y los polímeros derivados de ácido acrílico son los dispersantes más utilizados y probablemente los más efectivos para la preparación de suspensiones estables de óxidos cerámicos en agua (Bergström 1994). Las moléculas del polielectrolito se adsorben en

la superficie del sólido y aumentan las fuerzas de repulsión entre partículas. La estabilización electrostérica que imparten es una combinación de repulsión electrostática y estérica de la capa adsorbida de polielectrolito.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizó zirconia con 3 mol % de ytria (5,1 % en peso) parcialmente estabilizada en fase tetragonal. El diámetro medio de partícula d_{50} es de $0,6 \mu\text{m}$.

Se utilizaron 2 tipos de almidón (maíz y papa) comercialmente disponibles en el país. La caracterización de la forma y tamaño de los gránulos individuales se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las suspensiones de zirconia-almidón se prepararon con una concentración volumétrica de almidón Φ expresada en base al volumen de sólidos totales (volumen ZrO_2 + volumen almidón) de 45 y 68.7 vol%

El dispersante utilizado es una solución comercial de sal de ácido policarboxílico sin álcalis. El contenido se varió entre 0.06 y 1.0 % p/p respecto del sólido. A pH alcalino los grupos carboxilos del dispersante están completamente dissociados por lo que se considera que es un polielectrolito aniónico. La suspensión se desaglomeró por ultrasonido.

Propiedades reológicas

Las curvas de flujo de la suspensión de zirconia en estado estacionario se determinaron con un viscosímetro rotacional HAAKE VT550.

Las medidas reológicas dinámicas de las suspensiones de zirconia-almidón se realizaron en un reómetro de esfuerzo controlado HAAKE RS 600 (Haake, Alemania) utilizando un sistema de medida con geometría plato-plato (60 mm de diámetro, 1 mm de distancia entre platos). En estos experimentos se aplica un esfuerzo sinusoidal de pequeña amplitud que varía con el tiempo y a partir de la respuesta del material se derivan los parámetros elásticos y viscosos. La frecuencia se varió entre 0.1 y 100 s^{-1} . Durante la medición el sistema de medida se cubrió con una cámara construida especialmente para conservar la humedad de la muestra.

La región viscoelástica lineal se determinó a través de ensayos de barrido del esfuerzo a una frecuencia fija (1 Hz , 6.28 s^{-1}). Las determinaciones de los módulos de pérdida G'' y de almacenamiento G' y viscosidad compleja en función de la frecuencia se realizaron en función de la frecuencia (0.1 - 100 s^{-1}) en la región viscoelástica lineal para las diferentes suspensiones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características del almidón adicionado

En la figura 1 se presentan las micrografías SEM de los gránulos de almidón de maíz y papa.

El almidón de maíz se compone de gránulos con un tamaño aproximado de $10 \mu\text{m}$. El almidón de papa se caracteriza por una distribución bimodal de tamaños. La distribución bimodal comprende dos fracciones: gránulos con tamaño promedio cercano a $50 \mu\text{m}$ y otra fracción fina con diámetros menores que $10 \mu\text{m}$.

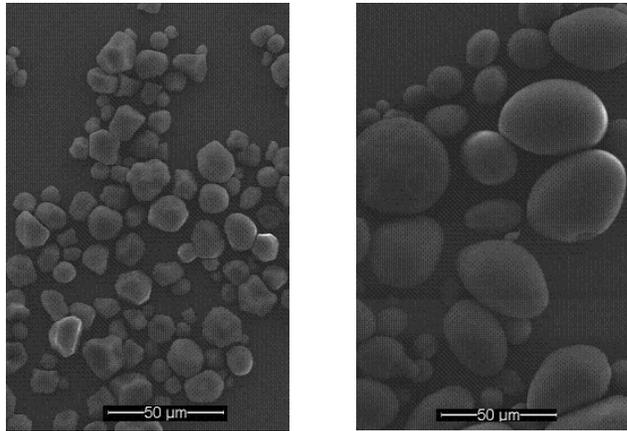


Fig 1 Micrografías SEM de los gránulos de almidón de maíz y papa. (barra 50µm)

Químicamente el almidón está constituido por 2 tipos de polisacáridos: amilosa y amilopectina. El origen, la forma y tamaño promedio del gránulo y su distribución de tamaños son variables importantes que influyen de una manera bastante complicada las propiedades reológicas de las suspensiones. Además de la naturaleza y proporción de almidón adicionado, se debe considerar la influencia de diferentes factores tales como el grado inicial de dispersión de las partículas y el contenido de sólidos de la suspensión. Estos factores influyen en la distancia de separación entre las partículas y el volumen de agua disponible que a su vez controlan el comportamiento al flujo de la suspensión.

Estabilidad y viscosidad de suspensiones de zirconia (80% en peso)

La Figura 2 muestra las curvas viscosidad vs. velocidad de deformación para suspensiones 80 %p/p de zirconia con diferentes adiciones de dispersante a pH 9.

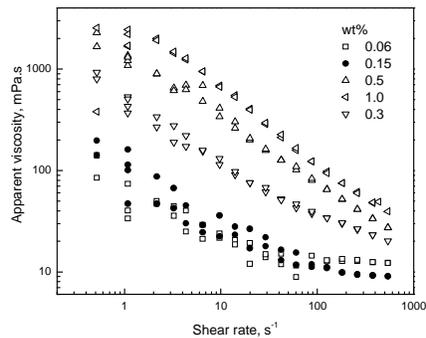


Fig. 2. Efecto de la adición de polielectrolito en la viscosidad de suspensiones de Zirconia (80% en peso) a pH 9.

La viscosidad se reduce rápidamente con la concentración de polielectrolito hasta un valor mínimo de 10 mPas a 0.60-0.12 %p/p y aumentó para mayores adiciones. La

concentración óptima (mínimo de viscosidad) corresponde la requerida para estabilizar la suspensión a pH alcalinos. Con el aumento de la concentración de polielectrolito, las suspensiones presentan un incremento de viscosidad y un comportamiento similar al de un fluido pseudoplástico (shear-thinning). Para la concentración óptima de polielectrolito predomina el aumento de las fuerzas de repulsión y se obtiene una suspensión bien estabilizada. El exceso de dispersante aumenta la fuerza iónica de la solución debido a la alta concentración de iones en el medio, la repulsión entre partículas se reduce. La reducción de la repulsión determinó el aumento de viscosidad. Para concentraciones de dispersante menores que la requerida para el mínimo de viscosidad, la suspensión no alcanzó a estabilizarse porque la cantidad adicionada (y consecuentemente la adsorbida) no fue suficiente para aumentar la carga negativa superficial de la ZrO_2 .

Efecto de la adición de almidón en las propiedades reológicas de las suspensiones de zirconia (80% en peso).

La Figura 3 muestra la variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') en función de la frecuencia para las suspensiones conteniendo 45% vol de almidón de maíz y diferentes adiciones de polielectrolito.

En los barridos de frecuencia para las suspensiones con 0.06 % de dispersante, se observó módulos G' y G'' muy bajos y una marcada dependencia lineal de dichos parámetros con la frecuencia en todo el rango estudiado. Este espectro es representativo de un comportamiento viscoso.

Para 0.12 % p/p de polielectrolito, las curvas de G' y G'' presentan un punto de intersección a una frecuencia crítica $\omega_c \approx 0.10 \text{ s}^{-1}$ y a partir de esa frecuencia la componente elástica G' aumentó progresivamente hasta 800 Pa en la región de altas frecuencias y superó en un orden de magnitud al módulo de pérdidas G'' , indicando la transición de comportamiento a viscoelástico. Para las suspensiones preparadas con 0.5%, $G' > G''$, ambos módulos resultaron poco sensibles a la frecuencia (aún en la región de frecuencias bajas) indicando un comportamiento más elástico. Este resultado se explica por la reducción de la repulsión entre partículas debido a la presencia de polielectrolito no adsorbido.

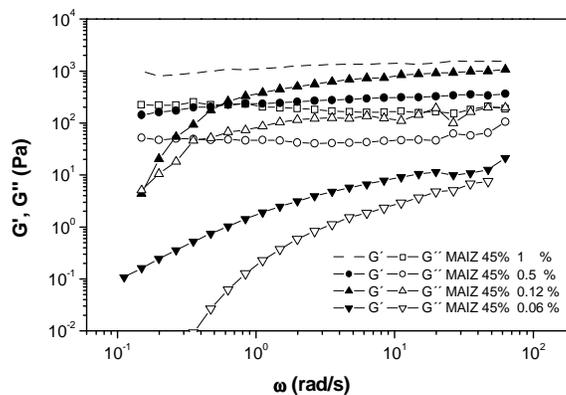


Fig. 3. Curvas de G' , G'' vs. frecuencia de suspensiones de zirconia con 45 % vol de almidón de maíz para diferentes adiciones de polielectrolito.

Con 1 % p/p de polielectrolito, la elasticidad fue predominante en el rango de frecuencias estudiado, tal como sugiere la magnitud de G' mayor que 10^3 Pa. El aumento de la contribución elástica puede ser explicado por la mayor fuerza iónica del medio. Las características observadas y el aumento de la elasticidad indican que la fase dispersa constituyó una estructura tridimensional. Debido a interacciones atractivas entre partículas o no suficientemente repulsiva.

La Figura 4 muestra los barridos de frecuencia para suspensiones con 68.7 vol% de almidón de maíz para diferentes concentraciones de polielectrolito. En estos casos se verificó que $G' > G''$, la magnitud de los parámetros viscoelásticos se reduce gradualmente con el aumento de polielectrolito hasta un mínimo a 0.5% siendo para esta adición G' en la región del plateau de aproximadamente 300 Pa. El aumento hasta 1% acentuó el comportamiento elástico puesto que resultó $G' > G''$ aun en la región de bajas frecuencias, manteniendo por cerca de tres décadas un valor de G' cercano al del plateau ($\approx 3 \cdot 10^3$ Pa) .

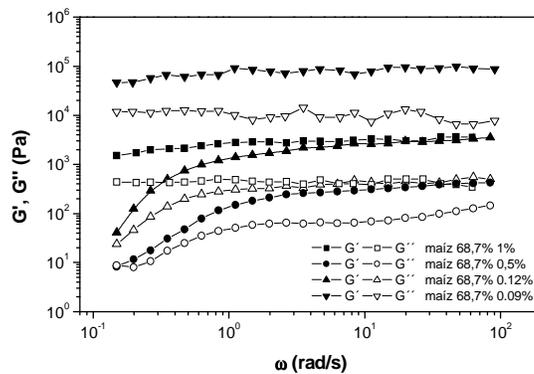


Fig. 4. Curvas de G' , G'' vs. frecuencia de suspensiones de zirconia con 68.7 % vol de almidón de maíz para diferentes adiciones de polielectrolito

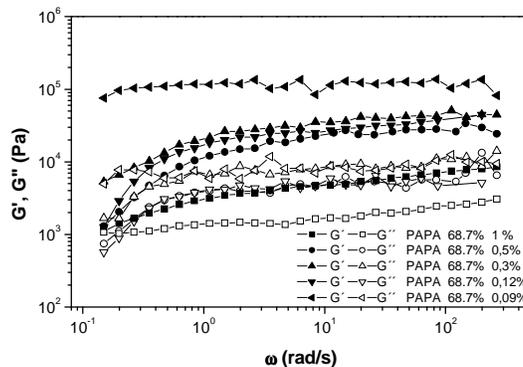


Fig. 5. Curvas de G' , G'' vs. frecuencia de suspensiones de zirconia con 68.7 % vol de almidón de papa para diferentes adiciones de polielectrolito.

El comportamiento viscoelástico con $G'' > G'$ y parámetros para el contenido óptimo relativamente mayores que los de la Figura 3, se asocia con el aumento en la fracción volumétrica de sólidos debido al mayor contenido de almidón en la formulación. A altas concentraciones de fase dispersa, las partículas están tan juntas que se produce la

compresibilidad de la DCE o de la capa de polielectrolito adsorbida (Tadros, 1990; 1996).

Las suspensiones preparadas con 68.7 vol% de almidón de papa conteniendo adiciones menores que 0.12% de polielectrolito presentaron un comportamiento predominantemente elástico con elevados G' indicando la formación de una estructura (Figura 7). El aumento de la concentración de polielectrolito hasta 1.0%, causó una gradual reducción de G' y G'' , aunque la magnitud de estos módulos resultó poco afectada aún a adiciones comparativamente altas

Efecto de la adición de polielectrolito en las propiedades del cerámico resultante.

La porosidad de los cerámicos de ZrO_2 sinterizados a 1500 °C producidos a partir de suspensiones 80 % en peso con 45 vol% almidón de maíz con 0.12 % de dispersante, mínimo de viscosidad, alcanzó al 39 vol % . Los productos preparados con suspensiones con 1 % de polielectrolito presentan una porosidad de aproximadamente 46.5 vol % .

La Figura 6 presenta las micrografías SEM del cerámico preparado a partir de la suspensión con 45% vol de almidón de maíz conteniendo 0.12% y 1% de polielectrolito, condición dispersa y floculada, respectivamente. La microestructura típica consistió de poros casi esféricos (10 μm), creados por el almidón, que se distribuyen uniformemente en la matriz de zirconia. La matriz relativamente más densa de zirconia caracterizó al cerámico preparado a partir de la suspensión dispersa. En cambio, para 1% de polielectrolito, (Figura 6 c) se observa además regiones con poros más finos asociadas a intersticios entre partículas de zirconia (<1 μm).

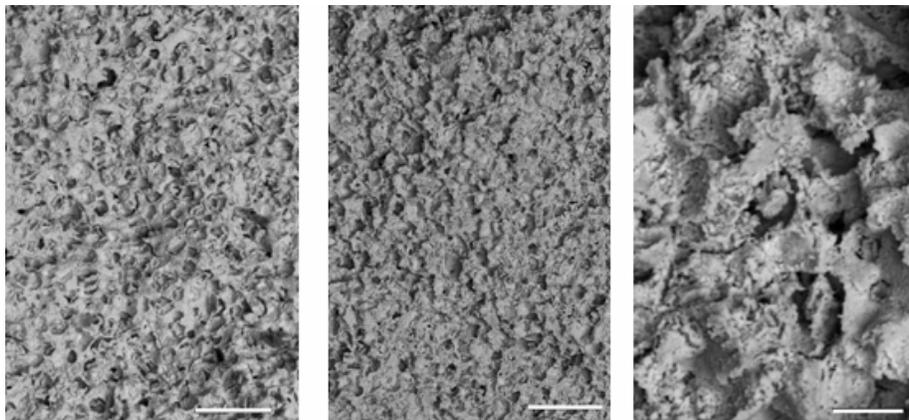


Fig. 6. Micrografías SEM de zirconia porosa (1500 °C) preparada con 45 % vol de almidón de maíz para diferentes adiciones de polielectrolito. a: 0.12 % (barra 50 μm) ; b: 1 % (barra 50 μm) ; c: 1 % (barra 10 μm).

Las suspensiones bien estabilizadas con viscosidad mínima originaron un empaquetamiento más eficiente de la fase sólida dispersa. Por el contrario con la suspensión floculada , empaquetamiento de flóculos resultó más poroso (menos denso). La eficiencia del empaquetamiento disminuye con la presencia de flóculos y el volumen de poros es mayor. Los poros pequeños están asociados a baja densidad de empaquetamiento de partículas de zirconia .

La suspensión muy fluida, que presenta un carácter viscoso, indica que está compuesta por partículas que fluyen individualmente y pueden consolidarse eficientemente durante la etapa de conformado. Suspensiones que manifiestan baja elasticidad indican el desarrollo de una estructura compuesta por aglomerados que están débilmente unidos por fuerzas atractivas y se puede reacomodar al estar sometidas a fuerzas externas. La elasticidad predominante indica una tendencia de la estructura a resistir deformación, la estructura está formada por uniones más estables que se destruyen con mayor dificultad.

CONCLUSIONES

Las suspensiones de zirconia (80%p/p) de baja viscosidad y comportamiento levemente pseudoplástico se preparan por adición de 0.06-0.1% de polielectrolito en medio alcalino. Las propiedades reológicas cambian significativamente en formulaciones con 45 y 68.7 vol% de almidón debido al aumento de la fracción volumétrica de fase sólida dispersa. Las suspensiones con 45% de almidón de maíz exhiben un comportamiento viscoso con parámetros viscoelásticos mínimos para 0.06% de polielectrolito. Se observó una transición del comportamiento reológico a viscoelástico a partir de la adición de 0.5% de polielectrolito, para 1% resultó en mayores parámetros indicando un aumento de las propiedades elásticas. Aumentando la proporción de almidón de maíz a 68.7 vol% , el efecto del contenido de polielectrolito tanto en los módulos como el comportamiento reológico es más marcado. Los módulos G' y G'' se reducen significativamente para un contenido óptimo de 0.5%. Las formulaciones con almidón de papa presentaron un comportamiento viscoelástico y poca reducción de los parámetros reológicos con el contenido de polielectrolito que alcanzó a un orden de magnitud para 1% .

Las propiedades de los cerámicos porosos mejoran cuando se procesan a partir de suspensiones concentradas bien dispersas y de baja viscosidad. La presencia de flóculos en la suspensión originó una matriz menos densa.

Referencias:

- Bergström L.1994. In: "Surface and colloid chemistry in advanced ceramic processing", Marcel Dekker, Inc. , New York, MA.
- Díaz, A.; Hampshire, S. 2004. Characterization of porous silicon nitride produced by starch, *Journal of the European Ceramics Society*, 24, 413-419.
- Díaz, A.; Hampshire, S.; Yang, J.-F.; Ohji, T.; Kanzaki, S. 2005. Comparison of Mechanical Properties of Silicon Nitrides with Controlled Porosities Produced by Different Fabrication Routes, *Journal of the American Ceramics Society*, 88, 698-706.
- Gregorova, E.; Pabst, W.; Bohacenko, I. 2006. Characterization of different starch types for their application in ceramics processing. *Journal of the European Ceramics Society*, 26, 1301-1309.
- Luo, J.; Stevens, R. 1999. Porosity dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics, *Ceramics International*, 25, 281-286.
- Lyckfeldt, O.; Ferreira, J.M.F. 1998. Processing of porous ceramics by starch consolidation, *Journal of the European Ceramics Society*, 18, 131-140.
- Studart, A.R.; Gonzebach, O.C.; Tervoort, E.; Gauckler, L.J. 2006. Processing routes to macroporous ceramics: A review, *Journal of the American Ceramics Society*, 89, 1771-1789.