

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Dissertação de Mestrado

Anderson Santos Soares

Desenvolvimento de dispersões dilatantes utilizando diferentes nanopartículas  
como fase dispersa

Santo André – SP

2018

Curso de pós-graduação em nanociências e materiais avançados

Dissertação de Mestrado

Anderson Santos Soares

Desenvolvimento de dispersões dilatantes utilizando diferentes nanopartículas  
como fase dispersa

Trabalho apresentado como requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre em Nanociências e  
Materiais Avançados, sob orientação do Professor  
Doutor Danilo Justino Carastan.

Santo André – SP

2018

**Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC**  
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Santos Soares, Anderson

Desenvolvimento de dispersões dilatantes utilizando diferentes nanopartículas como fase dispersa / Anderson Santos Soares. — 2018.

99 fls.

Orientador: Danilo Justino Carastan

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2018.

1. Reologia. 2. Nanopartículas. 3. Fluidos dilatantes. I. Justino Carastan, Danilo. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2018. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 18 de dezembro de 2018.

Assinatura do autor: Anderson Santos Soares

Assinatura do orientador: 



## MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Fundação Universidade Federal do ABC

Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP

CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017


ppg.nanomat@ufabc.edu.br

### FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Anderson Santos Soares, realizada em 21 de setembro de 2018:

  
Prof.(a) Dr.(a) **Danilo Justino Carastan** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

  
Prof.(a) Dr.(a) **Anne Cristine Chinellato** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

  
Prof.(a) Dr.(a) **Luiz Fernando Grespan Setz** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a)

**Demetrio Jackson dos Santos** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Humberto Naoyuki Yoshimura** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Afonso Chimanski** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

## **Agradecimentos**

A Deus primeiramente, por todas as bênçãos.

Aos meus amigos e família, em especial à Mary, minha mãe, ao Marcelo, meu irmão Hilqueslei e à Fernanda pelo apoio incondicional e paciência durante este período.

Ao Prof. Dr. Danilo Carastan por todo o aprendizado ao longo deste período, por toda a paciência, didática e excelente orientação.

Ao professor Dr. Humberto Naoyuki Yoshimura, por disponibilizar o ultrassom de ponteira para uso, e ao Afonso e Henrique pelo acesso ao laboratório.

À Luana Andrade e ao professor Dr. Sergio Brochsztain, pelo auxílio com as análises de área superficial das partículas, possível devido ao projeto da FAPESP de número (16/05496-2).

Aos amigos de grupo de pesquisa e técnicos de laboratório, pelo auxílio durante a realização da pesquisa e conversas proveitosas que possibilitaram alcançar os objetivos propostos.

Aos técnicos do laboratório de materiais da Universidade Federal do ABC, Rogério, Marília, Arnaldo e Wilson por toda a assistência.

À Universidade Federal do ABC pela boa formação e infraestrutura que tornou possível a realização deste trabalho.

À CAPES, pela bolsa concedida.

A todos os que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

*Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo  
o propósito debaixo do céu.*

*Eclesiastes 3:1*

## RESUMO

O estudo de dispersões tem sido extremamente relevante no desenvolvimento de novas tecnologias. Um exemplo são dispersões de partículas em polietilenoglicol (PEG) com propriedades reológicas dilatantes, podendo ser utilizadas como absorvedores de impacto em aplicações como equipamentos esportivos e agentes antiperfuração em coletes à prova de balas. Neste trabalho foi realizado um estudo do comportamento reológico de uma série de dispersões de nanopartículas em polietilenoglicol (PEG 300) preparadas por sonda ultrassônica. Diferentes nanopartículas foram utilizadas, incluindo silicatos como haloisita, montmorilonita, laponita, e duas sílicas de fumo, uma hidrofílica e outra hidrofóbica. As dispersões foram preparadas contendo concentrações em volume entre 10% e 25% e suas propriedades reológicas foram estudadas, almejando-se desenvolver fluidos com propriedades dilatantes. Foi avaliado também o efeito de diversos parâmetros durante a preparação das dispersões, como o tempo e amplitude de sonicação, bem como o efeito da massa molar do meio dispersor polimérico, temperatura de evaporação do solvente e concentração de partículas no meio. A maioria das dispersões estudadas apresentou comportamento pseudoplástico, com exceção das dispersões envolvendo nanopartículas de sílica de fumo hidrofílica, que apresentaram um aumento da viscosidade em determinado intervalo de taxa de cisalhamento, ou seja, comportamento dilatante. Também verificou-se que existe um intervalo de tempo e amplitude de sonicação ideais para otimização das propriedades dilatantes da dispersão. Outros fatores analisados, como a temperatura de evaporação do solvente, nas dispersões de sílica, e a massa molar do meio dispersor também afetaram as propriedades reológicas resultantes. Por fim, constatou-se que a produção de dispersões híbridas, envolvendo mistura de nanopartículas, pode ser benéfica para as propriedades dilatantes em condições específicas. Assim, foi observado que existe uma grande margem para melhorias no desenvolvimento de fluidos dilatantes com propriedades otimizadas, com grande potencial para o uso em diversas aplicações.

**Palavras-chave:** Reologia de dispersões, nanocompósito, fluidos dilatantes, nanopartículas.



## ABSTRACT

The study of dispersions has been extremely relevant in the development of new technologies. One example are particle dispersions in poly(ethylene glycol) (PEG) with shear thickening rheological properties, which can be used as shock absorbers in sports equipment and stab-resistant agents in bulletproof. This work presents a study of the rheological behavior of a series of nanoparticle dispersions in poly(ethylene glycol) (PEG 300) prepared using an ultrasonic horn. Different nanoparticles were used, including silicates such as halloysite, montmorillonite and laponite, and two fumed silicas, one hydrophilic and the other one hydrophobic. The dispersions were prepared containing volume concentrations ranging from 10% to 25%, and their rheological properties were studied, aiming to develop shear thickening fluids. The effect of several parameters was evaluated during dispersion procedures, such as the effect of time and amplitude of sonication on rheological properties of the samples, as well as the effect of the molar mass of the polymeric dispersion medium, the solvent evaporation temperature and volume concentration of particles. Most dispersions studied exhibited shear thinning behavior, with the exception of the dispersions containing hydrophilic silica, which presented an increase in the viscosity curve in a certain range of shear rate, i.e., shear thickening behavior. It was also verified that there is an optimum time and amplitude sonication range to achieve the best shear thickening properties. Other factors analyzed, such as the evaporation temperature of the solvent in the silica dispersions, and the molar mass of the polymeric dispersing medium also affected the resulting rheological properties. Finally, it has been found that the development of hybrid dispersions, involving nanoparticle mixtures, may be beneficial to the shear thickening properties under certain conditions. Thus, it was observed that there is room for improvements in shear thickening fluid development with optimized properties, with great potential to be used in several applications.

**Keywords:** Rheology of dispersions, nanocomposite, shear thickening fluids, nanoparticles.

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Classificação dos tipos de dispersão de acordo com o tamanho dos domínios da fase dispersa (KOTZ, JUNIOR e PAUL, 2005; PUJALA, 2014). .....	15
Tabela 2. Tipos de dispersões coloidais de acordo com o estado físico do meio dispersor e material disperso (SHAW, 1992). .....	16
Tabela 3. Valores das variáveis de cada classe de fluidos no modelo de Herschel-Bulkley, e exemplos (STEFFE, 1996). .....	21
Tabela 4. Comportamento de dispersões defloculadas e floculadas (BARNES, 1989). .....	32
Tabela 5. Classificação das estruturas de argilominerais de acordo com a razão de empilhamento das camadas tetraédricas e octaédricas (COELHO e SANTOS, 2007b). .....	44
Tabela 6. Especificações do polietilenoglicol 300 .....	53
Tabela 7. Especificações dos nanomateriais utilizados neste trabalho. ....	54
Tabela 8. Área superficial das partículas calculada pelo método de BET .....	66
Tabela 9. Aspecto das dispersões com 10% em volume de sílica em PEG300 de acordo com o tempo de sonicação. ....	70
Tabela 10. Aspecto das dispersões com 10% em volume de sílica em PEG300 de acordo com a amplitude de sonicação. ....	71

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
Figura 1. Representação esquemática da força de cisalhamento aplicada sobre um fluido entre duas placas (Adaptado de STEFFE, 1996). .....	17
Figura 2. Classificação geral do comportamento reológico de fluidos (baseado em BRODKEY, 1967). .....	19
Figura 3. Tensão de cisalhamento limite para comportamento newtoniano de óleos de silicone ( BARNES, 2000). .....	20
Figura 4. Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para fluidos não newtonianos (baseado em STEFFE, 1996). .....	21
Figura 5. Representação esquemática de exemplos de fenômenos que resultam em comportamento pseudoplástico (SCHRAMM, 1981). .....	22
Figura 6. Curvas de (a) viscosidade e (b) fluxo de fluidos pseudoplásticos (SKELLAND, 1967). .....	23
Figura 7. Representação esquemática da formação de aglomerados de partículas sob cisalhamento (DING, TRACEY, et al., 2013). .....	24
Figura 8. Curvas de fluxo de fluidos não newtonianos com propriedades dependentes do tempo de cisalhamento (SKELLAND, 1967). .....	26
Figura 9. Condições típicas de um teste reológico para verificação de propriedades dependentes do tempo (DINGER, 2002). .....	27
Figura 10. Comportamento geral de curvas de (a) viscosidade e (b) fluxo de fluidos tixotrópicos (SKELLAND, 1967). .....	28
Figura 11. Curvas de (a) viscosidade e (b) fluxo de fluidos reopéticos (SKELLAND, 1967). .....	29
Figura 12. Representação esquemática da influência da floculação no comportamento reológico de dispersões (BARNES, 1989). .....	33
Figura 13. Estados de distribuição de partículas em dispersões (A) disperso-defloculado (B) disperso-floculado (C) aglomerado-defloculado (D) aglomerado-floculado (CHILINGARIAN e VIRABUTR, 1983). .....	33
Figura 14. Viscosidade em função da fração volumétrica de partículas em uma suspensão real e no modelo proposto por Einstein (ORTEGA, PANDOLFELLI, et al., 1997; MACOSKO, 1994). .....	34

Figura 15. Representação esquemática generalizada da curva de taxa de cisalhamento $\gamma_c$ crítica em função do volume da fase dispersa (BARNES, 1989).....	35
Figura 16. Taxa de cisalhamento crítica $\gamma_c$ em função do tamanho médio das partículas (BARNES, 1989). ....	36
Figura 17. Variação da viscosidade de fluidos dilatantes em função da taxa de cisalhamento, variando a fração volumétrica de partículas no fluido, sendo as partículas (a) de sílica esférica com razão de aspecto 1:1 (b) de $\text{CaCO}_3$ com razão de aspecto 2:1 (c) de $\text{CaCO}_3$ com razão de aspecto 4:1 (d) $\text{CaCO}_3$ com razão de aspecto de 7:1 (WETZEL, LEE, et al., 2004). ....	38
Figura 18. Estrutura de castelo de cartas de partículas observadas por microscopia eletrônica de varredura (MITSUHASHI, TAGAMI, et al., 2005). ....	39
Figura 19. Representação esquemática da superfície de partículas de Aerosil e seus grupos (a) hidroxilas em partículas não tratadas e (b) orgânicos em partículas funcionalizadas (EVONIK INDUSTRIES, 2015).....	41
Figura 20. Agregados de partículas de Aerosil (EVONIK INDUSTRIES, 2015). ....	41
Figura 21. Representação esquemática da formação de agregados e de redes tridimensionais de partículas de Aerosil (SCHRAMM, 1994). ....	42
Figura 22. Representação da estrutura de argilominerais, sendo (a) folhas tetraédricas (b) folhas octaédricas e (c) exemplo de representação de estrutura de argilominerais com camadas formadas pelo empilhamento de folhas com razão 2:1 (COELHO e SANTOS, 2007b; VELHO, GOMES e ROMARIS, 1998; CARASTAN, 2007).....	43
Figura 23. Representação esquemática de esfoliação e intercalação de camadas de argila com moléculas do material dispersante (BERSHTEIN, EGOROVA, et al., 2002).....	45
Figura 24. Representação dos tipos de interações entre lalmelas esfoliadas de esmectitas (SOUZA, 2002).....	46
Figura 25. Representação esquemáticas de estruturas de géis formadas por dispersões com partículas com alta razão de aspecto com interações do tipo (a) face-aresta (b) aresta-aresta (SOUZA, 2002). ....	47
Figura 26. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das morfologias possíveis para partículas de haloisita: (a) esferoidal (b) tubos curtos (c) tubos longos (JOUSSEIN, PETIT, et al., 2005). ....	47
Figura 27. Ilustração (a) da estrutura da laponita (b) das dimensões típicas de um disco de laponita (PUJALA, 2014). ....	49

Figura 28. Fórmula estrutural do polietilenoglicol. ....	53
Figura 29. Difrátômetro de raios-X Bruker AXS, D8 Focus utilizado para analisar as nanopartículas. ....	55
Figura 30. Equipamento da Quantachrome utilizado para a análise da área superficial das partículas. ....	56
Figura 31. Medidor de Potencial Zeta Malvern Zetasizer NanoZS, utilizado para a análise de potencial zeta de partículas em dispersões. ....	56
Figura 32. Os dois métodos de sonicação (a) direta e (b) indireta (TAUROZZI, HACKLEY e WIESNER, 2010). ....	58
Figura 33. Representação esquemática da (a) cavitação induzido por ultrassom e (b) quebra de aglomerados. (TAUROZZI, HACKLEY e WIESNER, 2010).....	58
Figura 34. Sonicador Vibracell VCX 750 utilizado para preparar as dispersões. ....	60
Figura 35. Fluxograma das etapas do ensaio para verificação do efeito do tempo de sonicação nas propriedades reológicas das dispersões. ....	61
Figura 36. Fluxograma das etapas do ensaio para verificação do efeito da amplitude de sonicação nas propriedades reológicas das dispersões. ....	61
Figura 37. Fluxograma das etapas do ensaio para verificação do efeito da temperatura de evaporação do etanol nas propriedades reológicas das dispersões. ....	62
Figura 38. Procedimento realizado para comparação de propriedades reológicas de dispersões utilizando PEG300 e PEG400 como meio dispersor. ....	62
Figura 39. Fluxograma das etapas de preparação das dispersões com diferentes nanopartículas. ....	63
Figura 40. Fluxograma das etapas para o desenvolvimento de dispersões híbridas.....	64
Figura 41. Reômetro MCR502 utilizado para a caracterização reológica das dispersões. ....	65
Figura 42. Difrátograma de raios X da haloisita. ....	67
Figura 43. Difrátograma de raios X da montmorilonita Cloisite 30B. ....	68
Figura 44. Difrátograma da Laponita RD.....	68
Figura 45. Aspecto das dispersões de montmorilonita e laponita com concentração em volume de partículas de 20% e 25% respectivamente.....	69
Figura 46. Os três aspectos das dispersões de sílica hidrofílica Aerosil 200 com concentração de 10% em volume de partículas resultantes da variação de condições de tempo e amplitude de sonicação, (a) sólido, (b) gel e (c) líquido.....	70

Figura 47. Fotomicrografias ópticas com concentração em volume de 10% de (a) nanopartículas de sílica (b) haloisita (c) laponita e (d) montmorilonita.....	72
Figura 48. Curvas de viscosidade de dispersões de partículas de sílica em meio a polietilenoglicol com diferentes tempos de sonicação. ....	73
Figura 49. Curvas de viscosidade de dispersões de partículas de sílica em polietilenoglicol com variadas amplitudes de sonicação.....	74
Figura 50. Curvas de viscosidade dos meios dispersores puros variando-se a massa molar.....	75
Figura 51. Curvas de viscosidade de dispersões de nanopartículas de sílica hidrofílica (A200) em PEG300 e PEG400.....	76
Figura 52. Curvas de viscosidade de dispersões de nanopartículas de sílica hidrofílica (A200) em PEG300, com diferentes temperaturas de evaporação do etanol. ....	77
Figura 53. Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para PEG300 puro e dispersões de Aerosil A200 e R812 .....	79
Figura 54. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para dispersões com concentração de 10% em volume. ....	80
Figura 55. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para dispersões de haloisita com diferentes concentrações em massa de nanopartículas.....	81
Figura 56. Curvas de viscosidade de dispersões híbridas.....	83
Figura 57. Curvas de ensaios oscilatórios de varredura de amplitude de deformação para dispersões de laponita com diferentes concentrações em massa de nanopartículas.....	85
Figura 58. Ensaios reológicos oscilatórios de varredura de frequência para dispersão de Aerosil A200 com concentração de 20% em massa de nanopartículas.....	86
Figura 59. Ensaios reológicos oscilatórios de varredura de frequência para dispersão de Aerosil R812 com concentração de 20% em massa de nanopartículas. ....	87
Figura 60. Ensaios reológicos oscilatórios de varredura de frequência para dispersões de haloisita variando a concentração em volume de nanopartículas. ....	88

## LISTA DE EQUAÇÕES

	<b>Página</b>
(1) Lei de Newton para viscosidade .....	18
(2) Equação da viscosidade .....	18
(3) Equação da viscosidade aparente .....	20
(4) Equação de Ostwald de Waele .....	20
(5) Modelo de Herschel-Bulkley .....	21
(6) Equação de tensão de cisalhamento para fluidos de Bingham e de Herschel-Bulkley .....	25
(7) Equação da tensão de cisalhamento para sólidos Hookeanos .....	30
(8) Equação de Einstein para viscosidade de suspensões cerâmicas .....	31
(9) Equação da energia de sonicação .....	59

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	12
2. OBJETIVOS .....	14
3. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO .....	14
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
4.1. Dispersões .....	15
4.2. Reologia .....	17
4.2.1. Fluidos não newtonianos .....	19
4.2.2. Propriedades reológicas independentes do tempo de fluidos não newtonianos ..	20
4.2.2.1. Fluidos pseudoplásticos.....	22
4.2.2.2. Fluidos dilatantes.....	23
4.2.2.3. Fluidos plásticos de Bingham e fluidos de Herschel-Bulkley.....	25
4.2.3. Propriedades reológicas dependentes do tempo de fluidos não newtonianos ....	26
4.2.3.1. Tixotropia .....	27
4.2.3.2. Reopexia.....	28
4.2.4. Viscoelasticidade .....	29
4.2.5. Comportamento reológico dilatante de dispersões .....	30
4.2.5.1. Interações entre partículas da dispersão .....	31
4.2.5.2. Efeito da concentração de partículas .....	34
4.2.5.3. Efeito do tamanho e distribuição de tamanhos das partículas.....	36
4.2.5.4. Efeito do formato das partículas da fase dispersa .....	37
4.3. Nanomateriais como fase dispersa em dispersões .....	39
4.3.1. Sílica de fumo .....	40
4.3.2. Argilominerais .....	42
4.3.2.1. Halosita .....	47
4.3.2.2. Laponita.....	48
4.3.2.3. Montmorilonita.....	49
4.4. Armadura líquida e estruturas inteligentes .....	50
5. MATERIAIS E MÉTODOS .....	53
5.1. Materiais utilizados.....	53
5.2. Caracterização das partículas .....	54
5.3. Preparação das amostras .....	57
5.4. Caracterização reológica das dispersões .....	64
6. RESULTADOS .....	66



6.1.	Caracterização das partículas .....	66
6.2.	Aspecto das dispersões obtidas .....	69
6.3.	Caracterização reológica das dispersões por ensaios rotacionais .....	72
6.3.1.	Efeito das condições de sonicação nas propriedades reológicas .....	72
6.3.2.	Efeito da massa molar do meio dispersor nas propriedades reológicas .....	75
6.3.3.	Efeito da temperatura de evaporação do etanol nas propriedades reológicas ....	77
6.3.4.	Curvas de viscosidade de dispersões de diferentes nanopartículas em PEG300	78
6.3.5.	Curvas de viscosidade de dispersões híbridas .....	81
6.4.	Caracterização reológica por ensaios oscilatórios .....	84
6.4.1.	Ensaio oscilatório de varredura de amplitude.....	84
6.4.2.	Ensaio oscilatório por varredura de frequência .....	85
7.	CONCLUSÕES.....	89
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	91
	APÊNDICE A. ....	95
	APÊNDICE B.....	97
	APÊNDICE C.....	99



## 1. INTRODUÇÃO

Dispersões são definidas como sistemas constituídos de duas ou mais fases, separadas em domínios definidos. O tamanho dos domínios estabelece o quão dispersa está cada fase no sistema, e essa característica é utilizada na classificação do tipo de dispersão (IUPAC, 2011; KOTZ, JUNIOR e PAUL, 2005). Dispersões com domínios até 1000 nm são conhecidas como dispersões coloidais, enquanto dispersões com domínios maiores do que esses valores são classificadas como suspensões (KOTZ, JUNIOR e PAUL, 2005; PUJALA, 2014).

A compreensão da ciência de dispersões tem sido extremamente relevante no desenvolvimento de novas tecnologias, como por exemplo o desenvolvimento de fluidos dilatantes com propriedades adequadas para as mais variadas aplicações. Fluidos dilatantes são materiais que possuem como principal característica o aumento da viscosidade quando aplicada uma taxa de cisalhamento suficientemente alta. Mecanismos propostos para descrever esse fenômeno propõem que em baixas taxas de cisalhamento as forças de repulsão entre as partículas as mantêm afastadas e o material flui facilmente, porém com o aumento da taxa de cisalhamento para um valor acima da taxa de cisalhamento crítica, as forças hidrodinâmicas sobrepõem as forças de repulsão entre as partículas, fazendo com que estas se unam formando blocos de partículas do material disperso. Com isto, o fluido dispersante não consegue ocupar os espaços entre as partículas, e o atrito aumenta consideravelmente. Como consequência, o fluxo do material é dificultado, resultando no aumento da viscosidade observada. Um ponto importante a ser ressaltado é que esse processo é reversível, pois após a remoção da taxa de cisalhamento, as partículas se distanciam novamente, e a viscosidade do fluido volta ao valor verificado quando em repouso (DING, TRACEY, *et al.*, 2013).

Dispersões de partículas em polietilenoglicol (PEG) podem ser citadas como exemplos do fenômeno da dilatância. As propriedades reológicas desses sistemas possibilitam diversas aplicações desde o uso como fluidos dilatantes em amortecedores, em sistemas inteligentes, até o uso como reforço contra perfuração em coletes à prova de balas na aplicação mais conhecida como armadura líquida (DING, TRACEY, *et al.*, 2013). Tais propriedades dependem de diversas propriedades dos componentes, bem como tamanho médio e distribuição de tamanhos das partículas dispersas, qualidade da dispersão, concentração de partículas e razão de aspecto das mesmas (BARNES, 1989). Por esse motivo, faz-se necessário o estudo de variados tipos de partículas utilizados em dispersões coloidais, bem como as suas condições de dispersão para a obtenção de uma dispersão com propriedades dilatantes, pois sabe-se que além das propriedades intrínsecas dos componentes,

é necessário também que as partículas do meio não possuam forças resultantes atrativas, a fim de evitar a floculação das mesmas. Sendo assim, torna-se importante também a otimização do processo de dispersão.

Entre as variadas pesquisas relacionadas a esse tema, foi constatado que o tamanho médio das partículas influencia proporcionalmente a taxa de cisalhamento crítica para se obter comportamento dilatante (BARNES, 1989). Sendo assim, com o intuito de adequar a taxa de cisalhamento crítica a um intervalo de valores adequados para as respectivas aplicações, estudos de propriedades reológicas de dispersões coloidais têm sido realizados (WETZEL, LEE, *et al.*, 2004). Um exemplo bastante estudado recentemente é o de dispersões coloidais com altas concentrações de nanopartículas esféricas de sílica em meio a polietilenoglicol 200 como meio dispersor, apresentando como resultado um comportamento dilatante acentuado que possibilita a sua aplicação como armadura líquida em meio a coletes de Kevlar (DECKER, J., *et al.*, 2007). A partir destas observações e resultados obtidos, abre-se possibilidades para testes com outras nanopartículas a fim de se obter uma melhor compreensão das propriedades reológicas destas dispersões e posterior seleção dos sistemas mais adequados para as possíveis aplicações.

Existem diversas possibilidades a serem estudadas e compreendidas a fim de se desenvolver e otimizar sistemas de fluidos dilatantes para posterior utilização em meio a outros materiais, em aplicações como as mencionadas anteriormente, ou em artigos esportivos como protetores bucais, calçados, entre outros, que dissipariam energia do impacto protegendo o usuário. Contudo, ainda é necessário aprofundar os estudos para que essas aplicações sejam possíveis em um futuro breve. O efeito dos mais variados parâmetros de processamento e propriedades do meio dispersor e partículas, bem como a interação entre ambos, é de extrema relevância para a viabilização desta tecnologia. Portanto faz-se necessário o aprofundamento no entendimento deste fenômeno, compreendendo quais parâmetros afetam as propriedades finais do mesmo. Para isto, são necessários estudos sobre as formas de dispersar partículas, verificando o efeito de cada parâmetro visando obter um produto final com propriedades dilatantes acentuadas, para assim viabilizar uma posterior aplicação de tal fluido em meio a outros produtos, desenvolvendo novas aplicações para estes materiais.

## **2. OBJETIVOS**

Este trabalho tem como objetivos a obtenção e o estudo de propriedades reológicas de dispersões de polietilenoglicol utilizando diferentes nanopartículas (sílica de fumo hidrofílica e hidrofóbica, haloisita, laponita e montmorilonita sódica ou organofílica) como fase dispersa, com o intuito de verificar um possível comportamento dilatante de cada dispersão, verificando também o efeito da massa molar do meio dispersor e das condições de processamento nas propriedades resultantes das dispersões, além de preparar dispersões híbridas com mais de um tipo de nanopartícula a fim de otimizar as propriedades dilatantes e selecionar o fluido com tais propriedades mais acentuadas.

## **3. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO**

Este trabalho foi dividido em nas seguintes partes. Inicialmente foi elaborada uma revisão bibliográfica relacionada ao tema de pesquisa. Na parte seguinte são apresentados os métodos e materiais que foram utilizados nesta pesquisa, bem como a caracterização das nanopartículas escolhidas por difração de raios X, BET e potencial zeta ( $\zeta$ ). São descritas as formas de preparo dos fluidos dilatantes, variando as suas composições, concentração de partículas e condições de sonicação (como tempo e amplitude de sonicação) para dispersão das nanopartículas. Em seguida são apresentados os resultados experimentais, concentrando-se nas caracterizações reológicas rotacionais e oscilatórios das amostras, para identificar o efeito de cada variável nas propriedades dos fluidos. A análise dos resultados reológicos permite selecionar as melhores condições para a obtenção de fluidos dilatantes com potencial para aplicação em compósitos poliméricos dilatantes. Por fim, as conclusões do trabalho e referências bibliográficas são apresentadas.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta parte será apresentada uma revisão bibliográfica sobre tipos de dispersões e reologia e suas principais classificações quanto a propriedades independentes e dependentes do tempo para fluidos não newtonianos. Serão apresentados aspectos gerais de propriedades dilatantes de dispersões coloidais e suspensões, incluindo o efeito da concentração, formato e tamanho de partículas sobre a reologia da dispersão. Será feita também uma descrição das nanopartículas utilizadas como fase dispersa neste trabalho: haloisita, laponita, montmorilonita e sílica de fumo. Por fim, será descrita uma possível aplicação de fluidos dilatantes, misturados em polímeros para melhoria da resistência ao impacto e desenvolvimento de materiais inteligentes.

### 4.1. Dispersões

Do ponto de vista químico, dispersões podem ser descritas como sistemas constituídos por mais de uma fase, onde pelo menos uma das fases possui domínios bem definidos (fase dispersa), em meio a uma fase contínua (meio dispersor) (IUPAC, 2011). De um ponto de vista mais amplo, as dispersões podem ser classificadas entre suspensões ou coloides de acordo com o tamanho médio dos domínios de fase dispersa (KOTZ, JUNIOR e PAUL, 2005; PUJALA, 2014), conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Classificação dos tipos de dispersão de acordo com o tamanho dos domínios da fase dispersa (KOTZ, JUNIOR e PAUL, 2005; PUJALA, 2014).

<b>Tipo de dispersão</b>	<b>Tamanho médio da maior dimensão dos domínios da fase dispersa (ou dissolvida) (nm)</b>
<b>Dispersão coloidal</b>	1 a 1000
<b>Suspensões</b>	> 1000

As dispersões coloidais, também conhecidas como coloides, formam a primeira classe de dispersões de partículas, possuindo um tamanho intermediário da fase dispersa. O termo coloide é de origem grega, e significa colagem (KOTZ, JUNIOR e PAUL, 2005) e foi cunhado por volta de 1860 por Thomas Graham, quando o mesmo descobriu que algumas substâncias apresentavam difusão mais lenta quando misturados em água, diferenciando assim das substâncias conhecidas como soluções verdadeiras (KOTZ, JUNIOR e PAUL, 2005). Alguns coloides observados por Graham são o amido, gelatina e a albumina, entre outros que

podem ser citados como o leite, ou tintas. Graham então atribuiu a baixa taxa de difusão das partículas ao tamanho maior das partículas da fase dispersa em relação às moléculas de solvente, porém com um limite superior de tamanho para que o movimento das partículas seja ditado pela energia térmica ( $k_B T$ , onde  $k_B$  é constante de Boltzmann, e  $T$  a temperatura em Kelvin), sobrepondo a energia gravitacional em ação sob cada partícula, para que estas não sedimentem (sendo a energia gravitacional proporcional ao tamanho das partículas). Sendo assim, atribuiu-se um limite máximo de tamanho médio de partículas de até 1000 nm para coloides, definição bastante utilizada até os dias atuais para classificá-los (PUJALA, 2014).

Outra característica importante de dispersões coloidais está relacionada às propriedades de interface tanto do meio dispersor, quanto do material disperso. Este último apresenta a alta razão área/volume como característica principal. Geralmente são utilizados os termos *liofílico* ou *liofóbico* para descrever a tendência da superfície ou de grupos funcionais de se solvatarem, ou se “molharem”, ou *hidrofóbico* e *hidrofílico*, quando estão em meio aquoso (SHAW, 1992). Em ambos os casos, o sufixo *fobia* é utilizado para descrever uma má interação, ou “medo” do meio dispersor, prejudicando a dispersão das partículas no meio, enquanto o sufixo *filia* descreve o inverso, ou seja, uma interação favorável a dispersão das partículas no meio dispersor.

Entre as dispersões coloidais existe ainda uma subdivisão de acordo com o estado físico do material disperso, e do meio dispersor, podendo assim dividir as dispersões coloidais em oito tipos, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2. Tipos de dispersões coloidais de acordo com o estado físico do meio dispersor e material disperso (SHAW, 1992).

<b>Tipo de dispersão</b>	<b>Meio dispersor</b>	<b>Disperso</b>	<b>Exemplo</b>
<b>Sol</b>	Líquido	Sólido	Amido de milho com água
<b>Gel</b>	Sólido	Líquido	Gelatina
<b>Emulsão</b>	Líquido	Líquido	Cremes hidratantes
<b>Espuma líquida</b>	Líquido	Gasoso	Creme chantilly
<b>Espuma sólida</b>	Sólido	Gasoso	Pedra-pome
<b>Aerossol sólido</b>	Gasoso	Sólido	Fumaça
<b>Aerossol líquido</b>	Gasoso	Líquido	Neblina
<b>Sol sólido</b>	Sólido	Sólido	Rubi

O segundo tipo de dispersão classificado na Tabela 1, as suspensões, engloba todas as demais dispersões com fase dispersa com tamanho médio das partículas acima de 1000 nm.

Em razão da dimensão das partículas nesse tipo de sistema, é comum a ocorrência de sedimentação da fase dispersa por ação da gravidade, que neste caso se torna significativa com relação às partículas.

Outra consideração importante a ser feita é em relação à denominação de suspensões ser muito comum na literatura de maneira mais genérica, que ocorre possivelmente pela popularidade do termo, sem levar em consideração muitas vezes o tamanho médio das partículas da fase dispersa de fato.

#### 4.2. Reologia

Reologia é a ciência que estuda o escoamento e a deformação da matéria sob a ação de uma força externa (MACOSKO, 1994). Essa ciência se consolidou a partir de 1920, pela necessidade de estudos de materiais que exibiam comportamentos de escoamento considerados diferentes, e foi nomeada por Eugene Bingham, então professor de química da universidade de Lehigh, como reologia, de origem grega, sendo constituído pelos radicais *rheos* (fluir) e *logos* (estudo) (GONÇALVES e MARGARIDO, 2015). Sendo assim, a reologia engloba todos estudos relacionados ao comportamento do escoamento dos materiais. Por exemplo, se uma tensão externa for aplicada a um fluido, a deformação ocorre indefinidamente até o momento em que a tensão é removida. A taxa de deformação é retardada pelas forças de atrito internas do líquido, que se manifestam sob a forma de viscosidade, uma das principais propriedades dos fluidos. Para líquidos de estrutura simples, a taxa de deformação é proporcional à intensidade da tensão exercida sobre o fluido. A Figura 1 mostra um modelo de arranjo experimental de cisalhamento simples, em que um fluido está contido entre duas placas paralelas separadas por uma distância  $h$  (STEFFE, 1996).

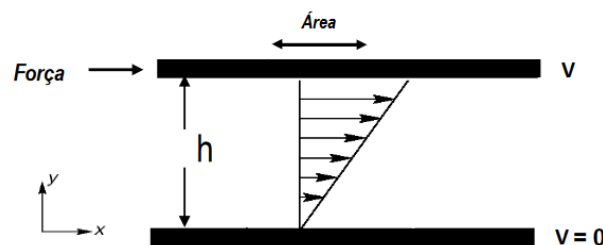


Figura 1. Representação esquemática da força de cisalhamento aplicada sobre um fluido entre duas placas (Adaptado de STEFFE, 1996).

De acordo com o modelo descrito por Newton, representado pela Figura 1, uma força  $F$  é aplicada na placa superior, de área  $A$ , e promove o deslocamento com relação à placa



inferior, que está imóvel, gerando também um perfil de velocidade de deslocamento do fluido diretamente proporcional ao gradiente de velocidades entre as placas ( $dv_x/dy$ ) (STEFFE, 1996). Sendo assim, foi determinado que o coeficiente de proporcionalidade entre a tensão (força aplicada sobre a área da placa) e a diferença de velocidades entre as placas se chama viscosidade, descrita pela letra  $\eta$ , conforme a equação mostrada a seguir.

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv_x}{dy} \quad (1)$$

Essa é a equação de Newton para a viscosidade de um fluido. Utilizando-se os símbolos  $\sigma$  e  $\dot{\gamma}$  para representar a tensão e a taxa de deformação em cisalhamento, respectivamente, a viscosidade newtoniana é então definida por:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

Por meio dessa equação, tornou-se possível descrever a resistência ao escoamento de fluidos. Entretanto, apenas alguns fluidos seguem estritamente a lei de Newton da viscosidade, sendo denominados fluidos newtonianos. É necessário, porém, frisar que a viscosidade sempre varia com a temperatura e pressão, mesmo no caso de um fluido newtoniano. O aumento da temperatura resulta no aumento do movimento browniano das moléculas, e conseqüentemente a viscosidade diminui. A pressão, em contrapartida, tem o efeito inverso na viscosidade do fluido em questão, pois conforme a pressão no sistema se eleva, a viscosidade aumenta proporcionalmente (BARNES, 2000).

Um fluido newtoniano é, sobretudo, uma idealização, porém a lei de Newton oferece uma excelente representação de diversos fluidos, como gases e líquidos com pequenas moléculas, como a água. Entretanto, muitos outros fluidos possuem comportamento de escoamento diferente, e por isso são chamados fluidos não newtonianos. A partir dessa diferença fundamental entre comportamentos, a classificação dos fluidos está descrita na Figura 2 (BRODKEY, 1967).

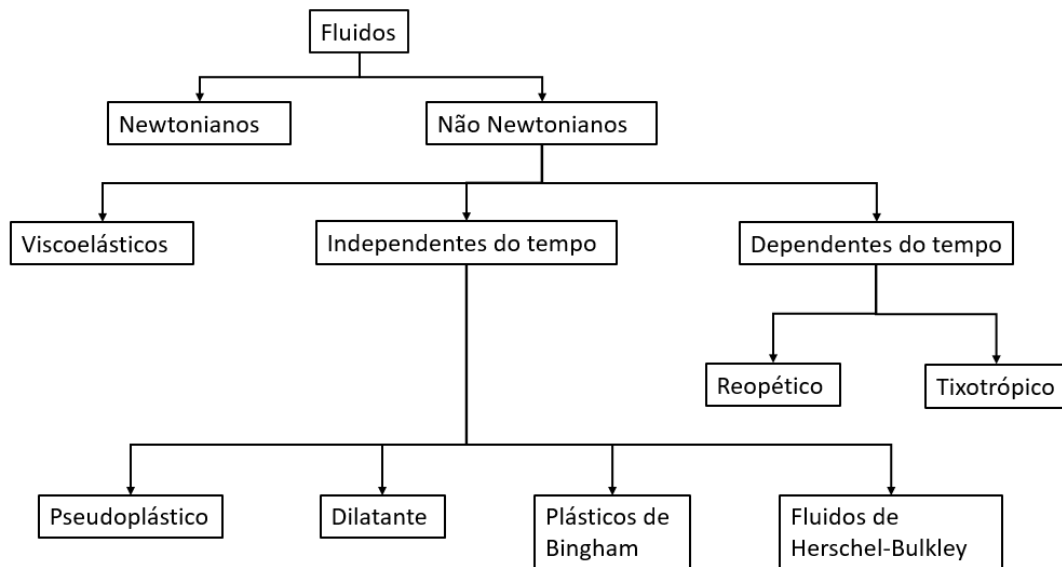


Figura 2. Classificação geral do comportamento reológico de fluidos (baseado em BRODKEY, 1967).

#### 4.2.1. Fluidos não newtonianos

A classe dos fluidos não newtonianos engloba todos os fluidos que possuem uma relação não linear entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento. Assim, a viscosidade desses fluidos varia em determinadas condições, podendo aumentar ou diminuir por meio da variação da taxa de cisalhamento ou tempo de ensaio. As diferenças entre propriedades desses fluidos são evidenciadas a partir de ensaios reológicos, e os motivos da ocorrência desses fenômenos podem ser os mais variados, desde orientação preferencial de partículas em uma suspensão, até desemaranhamento e alongamento de cadeias poliméricas. É interessante ressaltar que até mesmo fluidos newtonianos possuem uma taxa de cisalhamento limite, a partir da qual exibem comportamento não newtoniano, como ilustrado no gráfico das curvas para óleos de silicone convencionais na Figura 3 (BARNES, 2000).

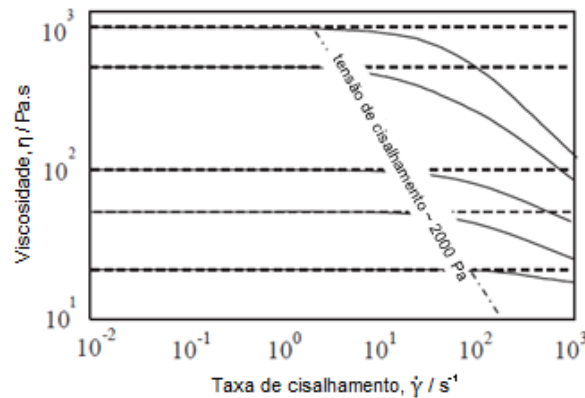


Figura 3. Tensão de cisalhamento limite para comportamento newtoniano de óleos de silicone (BARNES, 2000).

Outra propriedade bastante importante para diferenciação das propriedades dos fluidos é a viscosidade aparente  $\eta(\dot{\gamma})$ , e é determinada pela seguinte equação (STEFFE, 1996):

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

Essa propriedade se diferencia da viscosidade previamente definida por estar em função da taxa de cisalhamento, portanto, pode variar conforme muda-se a taxa de cisalhamento. Em fluidos newtonianos é verificado que  $\eta(\dot{\gamma})$  é idêntico a  $\eta$ , possibilitando definir a viscosidade a partir de um ponto da curva de tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento, porém para todos os demais fluidos, para a determinação da viscosidade aparente  $\eta(\dot{\gamma})$  é de grande importância a verificação de mais pontos da curva citada.

#### 4.2.2. Propriedades reológicas independentes do tempo de fluidos não newtonianos

Alguns fluidos não newtonianos podem ser descritos pelo modelo da lei das potências, também conhecido como equação de Ostwald de Waele, descrita a seguir:

$$\sigma = K(\dot{\gamma})^n \quad (4)$$

Onde K é o índice de consistência do fluido, que indica o grau de resistência do fluido ao escoamento, e n o índice de fluxo, que corresponde à inclinação da curva de tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento do fluido. A lei da potência é utilizada para descrever o comportamento de fluidos não newtonianos conhecidos como fluidos pseudoplásticos ( $n < 1$ )

e fluidos dilatantes ( $n > 1$ ). Contudo, é possível fazer uma aproximação que inclua mais tipos de fluidos não newtonianos por meio de uma alteração proposta no modelo de Herschel-Bulkley (STEFFE, 1996):

$$\sigma = K(\dot{\gamma})^n + \sigma_0 \quad (5)$$

Com a inclusão do termo  $\sigma_0$ , é possível incluir os fluidos de Herschel-Bulkley, e os fluidos plásticos de Bingham, fluidos esses que possuem um limite de escoamento, que impõe uma tensão mínima para o início do escoamento do fluido. Curvas gerais de fluidos não newtonianos podem ser observadas no gráfico ilustrado pela Figura 4 (STEFFE, 1996).

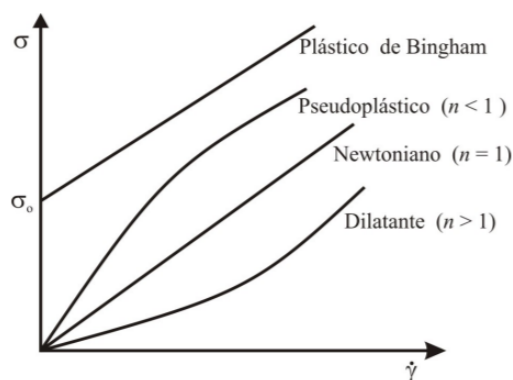


Figura 4. Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para fluidos não newtonianos (baseado em STEFFE, 1996).

A Tabela 3 relaciona as variáveis do modelo de Herschel-Bulkley para cada classe de fluido. Essa classe de fluidos que não possuem uma relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento pode ainda ser subdividida levando em consideração as propriedades dependentes do tempo, independentes do tempo e viscoelásticas.

Tabela 3. Valores das variáveis de cada classe de fluidos no modelo de Herschel-Bulkley, e exemplos (STEFFE, 1996).

Comportamento	K	n	$\sigma_0$	Exemplos
Herschel-Bulkley	$> 0$	$0 < n < \infty$	$> 0$	Suco de laranja concentrado
Newtoniano	$> 0$	1	0	Água
Pseudoplástico	$> 0$	$0 < n < 1$	0	Polímeros
Dilatante	$> 0$	$1 < n < \infty$	0	Dispersões de amido concentradas
Plástico de Bingham	$> 0$	1	$> 0$	Molho de tomate

#### 4.2.2.1. Fluidos pseudoplásticos

Esses fluidos são caracterizados pela redução da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento. O índice de fluxo dessa classe de materiais é inferior a 1, o que na prática resulta em um afinamento do fluido (STEFFE, 1996). O comportamento pseudoplástico, também conhecido como fluidificante, é muito comum em alimentos à base de frutas e vegetais, polímeros fundidos, dispersões com partículas de alta razão de aspecto (razão entre a maior e menor dimensão da partícula) e emulsões. Diversos fenômenos podem resultar nesse comportamento do fluido, desde sistemas que formam orientação preferencial de partículas com alta razão de aspecto em dispersões devido ao fluxo, cadeias poliméricas que se desemaranham e se alongam no sentido do fluxo, partículas que se deformam, até agregados de partículas que se quebram devido à força cisalhante exercida durante o escoamento. Esses exemplos são ilustrados na Figura 5 (SCHRAMM, 1981).

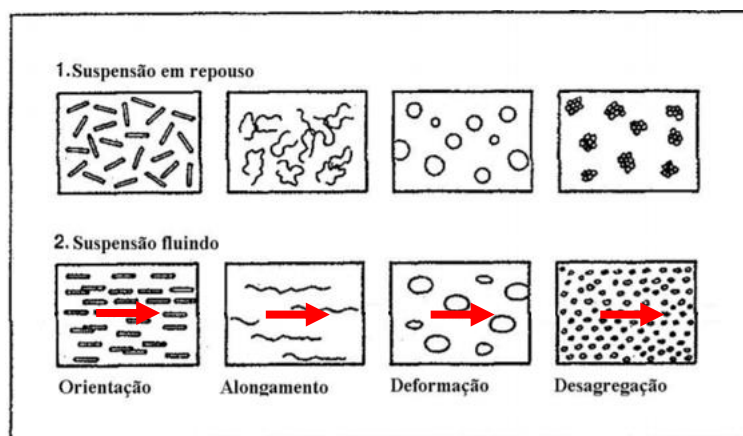


Figura 5. Representação esquemática de exemplos de fenômenos que resultam em comportamento pseudoplástico (SCHRAMM, 1981).

Esses fenômenos causam a diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, observada em curvas de viscosidade, e mudanças na relação linear entre tensão e taxa de cisalhamento verificadas por meio de curvas de fluxo, seguindo a equação da lei das potências descrita anteriormente. Essas curvas para fluidos pseudoplásticos são mostradas de forma geral na Figura 6 (SKELLAND, 1967).

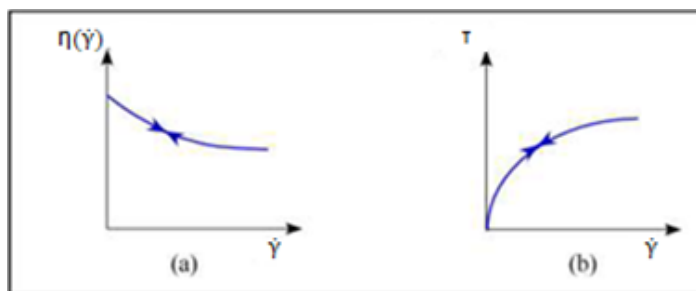


Figura 6. Curvas de (a) viscosidade e (b) fluxo de fluidos pseudoplásticos (SKELLAND, 1967).

#### 4.2.2.2. Fluidos dilatantes

Os fluidos dilatantes possuem comportamento de fluxo não newtoniano, que possui como característica principal o aumento da viscosidade como consequência do aumento na taxa de cisalhamento. Em baixas taxas de cisalhamento, a principal característica desses fluidos não é pronunciada, sendo perceptível apenas quando aplicadas taxas de cisalhamento suficientemente altas. Diversos estudos foram realizados para melhorar a compreensão do mecanismo do qual se origina esse fenômeno, e alguns mecanismos são utilizados para descrever o motivo pelo qual ocorre esse aumento de viscosidade, entre eles o mais aceito e utilizado atualmente é o mecanismo de formação de aglomerados (*hydroclusters*), desenvolvido por Brady e Bossis em 1985, que considera que quando a tensão de cisalhamento é suficientemente alta, a força de repulsão das partículas é superada, e assim são formadas estruturas rígidas de agregados de partículas que impedem o fluxo de líquido na suspensão (BRADY e BOSSIS., 1989). Por meio desse modelo é possível prever a taxa de cisalhamento crítica a partir da qual ocorre o comportamento dilatante baseado no tamanho médio das partículas e o potencial de interação entre elas. A Figura 7 ilustra o princípio da formação de aglomerados (*hydroclusters*) sob tensão de cisalhamento (DING, TRACEY, *et al.*, 2013).

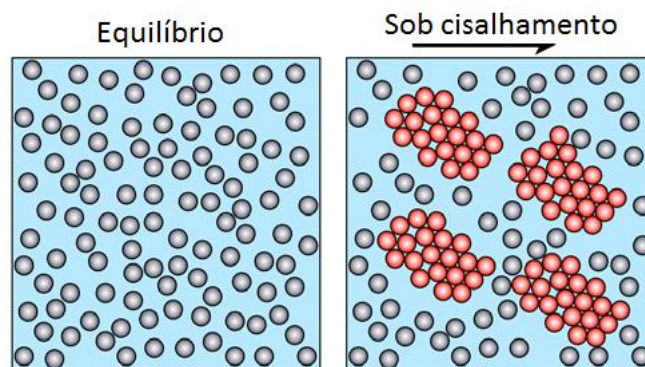


Figura 7. Representação esquemática da formação de aglomerados de partículas sob cisalhamento (DING, TRACEY, et al., 2013).

Apesar das vantagens apresentadas por esse modelo, e o fato de ele descrever o aumento contínuo da viscosidade quando aplicada uma taxa de cisalhamento adequada, esse modelo não prevê de forma precisa o aumento da viscosidade descontínuo de ordens de magnitude que ocorre em determinados sistemas, resultando em uma transição para um comportamento momentâneo semelhante ao de um sólido. Algumas dispersões apresentam esse comportamento, como por exemplo sílica - polietilenoglicol, carbonato de cálcio – água, dentre outros. Outros modelos tentam descrever o mecanismo que resulta no comportamento dilatante descontínuo, dentre eles, o mais conhecido é o que sugere uma dilatação do sistema, e que originou o termo “fluidos dilatantes”. Esse modelo propõe que com a aplicação de uma tensão suficientemente alta, as tensões geradas pelos potenciais de interação entre partículas da dispersão são superadas, causando o empacotamento geral das partículas, impedindo também o cisalhamento por compressão das partículas, bloqueando tanto o fluxo do fluido dispersante quanto de partículas. As tensões normais são então transmitidas pelo fluido por interações de atrito até a superfície da dispersão, causando assim o aumento abrupto da tensão de cisalhamento da dispersão, resultando no comportamento dilatante descontínuo em que a dispersão se comporta momentaneamente como um sólido (BROWN, FORMAN, *et al.*, 2010). De acordo com esse modelo, em condições de repouso ou de baixa taxa de cisalhamento, o meio dispersor preenche os espaços entre as partículas, porém com a aplicação de altas taxas de cisalhamento, as partículas se movimentam rapidamente, dificultando o preenchimento dos espaços entre as partículas pelo dispersante, obrigando o fluido a ocupar outro espaço, e como consequência a dispersão se dilata como um todo (BENNETT e MEYERS, 1982). Esse modelo também não é tido como ideal para definir o fenômeno observado por não ser preciso quanto às forças relacionadas a esse evento, e de acordo com Barnes (1989), atribuir o termo dilatação também não seja o mais apropriado,

considerando que não há de fato uma dilatação significativa. Contudo, essa explicação é atualmente a mais conhecida e aceita para explicar o comportamento dilatante descontínuo.

#### 4.2.2.3. Fluidos plásticos de Bingham e fluidos de Herschel-Bulkley

Tanto os fluidos plásticos de Bingham, quanto os fluidos de Herschel-Bulkley se diferenciam dos demais pela presença de uma tensão de escoamento que impede o fluxo do fluido em tensões de cisalhamento menores, sendo que em tensões menores que a tensão limite de escoamento, o material se comporta como um sólido elástico. Os fluidos plásticos de Bingham apenas se distinguem dos fluidos newtonianos pela presença de uma tensão limite de escoamento, que necessita ser superada para o início do escoamento do fluido. Alguns fluidos que podem ser citados como fluidos plásticos de Bingham são sabonetes líquidos, margarina e maionese (LEVENSPIEL, 1984).

O modelo definido para o comportamento reológico desses fluidos é definido por:

$$\sigma = \mu_{pl}\dot{\gamma} + \sigma_o \quad (6)$$

Esse modelo é semelhante ao de Herschel-Bulkley, contendo apenas algumas diferenças de nomenclatura. O coeficiente de consistência nesse modelo é substituído pela viscosidade plástica  $\mu_{pl}$ , constante análoga à viscosidade de fluidos newtonianos, também em unidade de Pa.s. O índice de fluxo também pode ser considerado nesse modelo, porém é igual a 1, e por isso é omitido na equação.

Assim como fluidos plásticos de Bingham se distinguem de fluidos newtonianos apenas pela presença da tensão limite de escoamento, fluidos de Herschel-Bulkley também se assemelham a fluidos de lei da potência, apenas com a diferença de também possuírem uma tensão limite de escoamento. Essa diferenciação do comportamento dessa classe de fluidos em comparação aos plásticos de Bingham se deve ao valor atribuído ao índice de fluxo  $n$ , que pode ser qualquer valor (exceto  $n=1$ ), possibilitando um comportamento semelhante ao de um fluido pseudoplástico ou dilatante com a adição de uma tensão limite de escoamento. De acordo com Machado (2002), o comportamento desses fluidos (tanto os plásticos de Bingham quanto os fluidos de Herschel-Bulkley) se deve ao fato de serem dispersões onde há a formação de uma rede, onde as interações interpartículas ou intermoléculas, oriundas de forças de atração polares e/ou de Van der Waals, restringindo a movimentação das partículas e/ou moléculas do fluido, a menos que a força cisalhante supere a força das interações



interpartículas ou intermoléculas. Essa classe de fluidos não newtonianos descritos pela equação (6) tem como exemplos pasta de dente, graxa e pasta de cimento.

#### 4.2.3. Propriedades reológicas dependentes do tempo de fluidos não newtonianos

Alguns fluidos apresentam propriedades reológicas dependentes do tempo de cisalhamento. Para esses fluidos, a tensão de cisalhamento é uma função do tempo para a velocidade de cisalhamento constante. Essa variação da tensão de cisalhamento em função do tempo pode ser tanto pela diminuição da viscosidade aparente, fenômeno conhecido como tixotropia, ou pelo aumento da mesma, resultando no fenômeno conhecido como reopexia. A Figura 8 ilustra o comportamento típico de tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento de fluidos não newtonianos tixotrópicos e reopéticos.

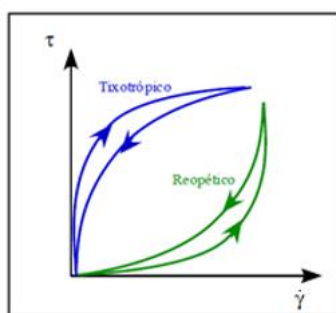


Figura 8. Curvas de fluxo de fluidos não newtonianos com propriedades dependentes do tempo de cisalhamento (SKELLAND, 1967).

É interessante ressaltar que para evidenciar tais propriedades, conforme ilustrado no gráfico da Figura 8, é necessária a realização de um teste reológico aumentando-se a taxa de cisalhamento até um determinado valor, e retornando-se até a taxa de cisalhamento inicial. Dessa forma, é possível identificar a histerese entre as duas curvas, ou seja, a diferença entre os comportamentos reológicos durante o intervalo de tempo de aumento da taxa de cisalhamento e o intervalo de tempo onde a taxa de cisalhamento é reduzida até a condição inicial, por meio do histórico de cisalhamento do fluido. Esse procedimento geral é exemplificado na Figura 9, para um teste com tempo total de 10 minutos.

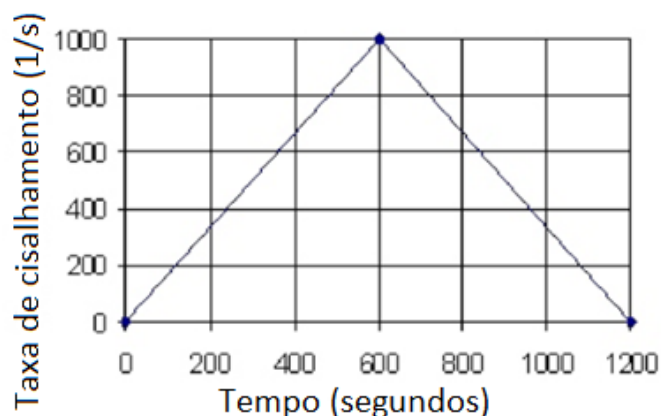


Figura 9. Condições típicas de um teste reológico para verificação de propriedades dependentes do tempo (adaptado de DINGER, 2002).

Por meio desse teste reológico, é possível quantificar o histórico de cisalhamento do fluido, por meio do cálculo da área do triângulo obtido durante o teste. O histórico da amostra é de grande importância para a observação do comportamento reológico dependente do tempo do fluido, pois quanto maior o histórico de cisalhamento, mais o fluido estará exposto ao cisalhamento, podendo alterar a estrutura da dispersão, aumentando ou diminuindo a viscosidade aparente.

#### 4.2.3.1. Tixotropia

A tixotropia é o fenômeno da diminuição da viscosidade aparente em função do tempo de cisalhamento a uma taxa de cisalhamento constante. Esse fenômeno dependente do tempo está associado à quebra de uma estrutura organizada do fluido em função do tempo sob ação da taxa de cisalhamento. Como constatado por Machado, em muitas dispersões, quando possuem concentração de sólidos suficientemente alta, a formação de estruturas tridimensionais é favorecida, devido às interações entre as partículas quando em repouso dando origem a um gel, elevando consequentemente a viscosidade da dispersão (MACHADO, 2002). Entretanto, a aplicação de forças cisalhantes durante um determinado período de tempo resulta na quebra da estrutura organizada da dispersão com certa facilidade, sendo necessário um tempo para que a estrutura do gel se ordene novamente. Então, para evidenciar a tixotropia do fluido, é necessário continuar o teste reológico, mantendo-se a taxa de cisalhamento máxima por um tempo determinado, e posteriormente reduzindo-se a taxa de cisalhamento até a condição inicial do teste, para que a segunda etapa do teste reológico se inicie de um estado onde não há estrutura organizada inicialmente. A Figura 10 ilustra o comportamento geral de um fluido tixotrópico.

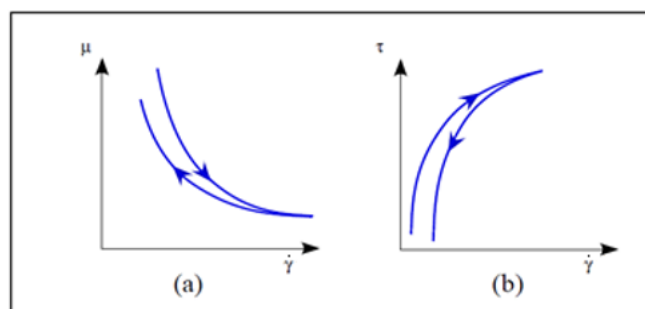


Figura 10. Comportamento geral de curvas de (a) viscosidade e (b) fluxo de fluidos tixotrópicos (SKELLAND, 1967).

É possível observar que a segunda etapa do teste reológico origina uma curva que diverge da curva inicial obtida. A não sobreposição das curvas reológicas esperada para fluidos tixotrópicos, observada na Figura 10, é devida ao fenômeno conhecido como histerese. A medição da histerese é obtida por meio da medida da área entre as duas curvas, quantificando assim, a magnitude da tixotropia do fluido (SKELLAND, 1967).

O tempo necessário para a recuperação da estrutura de gel depende da temperatura e da natureza do fluido tixotrópico, bem como a quebra da estrutura, que pode ser desfeita em segundos, minutos ou até horas, variando para cada fluido. A diferença entre a resistência ao escoamento inicial do fluido tixotrópico medida antes e depois da quebra da estrutura gel é chamada de força do gel, que é a resistência ao escoamento oriunda da formação do estado gel durante o repouso, e é utilizada para a determinação do grau de gelificação devido às interações entre as partículas dispersas.

#### 4.2.3.2. Reopexia

A reopexia é o comportamento inverso à tixotropia, em que a viscosidade aparente aumenta em função do tempo sob aplicação de taxa de cisalhamento constante, retornando à viscosidade inicial após o repouso, conforme ilustrado na Figura 11.

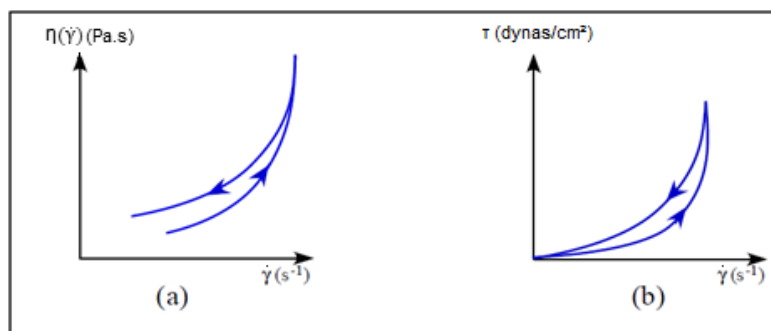


Figura 11. Curvas de (a) viscosidade e (b) fluxo de fluidos reopéticos (SKELLAND, 1967).

É importante ressaltar que durante a monitoração da formação de estrutura gel de dispersões por meio do aumento da viscosidade aparente a baixas taxas de cisalhamento, as curvas reológicas obtidas podem ser semelhantes a curvas de fluidos reopéticos como as mostradas na Figura 11, porém gelificação não é reopexia, e o comportamento das curvas irá divergir conforme a taxa de cisalhamento é aumentada, com a redução da viscosidade aparente devido à quebra da estrutura gel. Seria mais coerente então, relacionar a gelificação com comportamentos pseuplásticos e tixotrópicos, enquanto os comportamentos dilatantes e reopéticos estariam relacionados às interações partícula/partícula e colisões durante o cisalhamento. De fato, os fenômenos da dilatância, e reopexia possuem relação entre si, e acredita-se que caso fossem de fácil análise, a maioria das dispersões de partículas defloculadas exibiria ambos comportamentos (DINGER, 2002).

A medição do comportamento reopético de dispersões é tida como complicada por alguns fatores que podem ser apresentados. O primeiro deles é devido à instabilidade presente em dispersões que poderiam exibir tal comportamento, em outros termos, as partículas presentes nessas dispersões geralmente se dispersam rapidamente após redução da taxa de cisalhamento (DINGER, 2002). Outra razão é a possibilidade de a viscosidade aparente desses fluidos exceder facilmente o limite aceitável em viscosímetros, e assim como ocorre em misturadores e bombas, a alta viscosidade aparente pode danificar o equipamento, sendo por isso evitado em muitos casos.

#### 4.2.4. Viscoelasticidade

Quando uma tensão suficientemente baixa é aplicada em um material sólido, este se deforma proporcionalmente de forma elástica, retornando à forma original após a remoção da tensão aplicada. Esse é um comportamento típico de sólidos, descrito pela lei de Hooke. O modelo ideal descrito por essa lei considera que um sólido hookeano apresenta apenas

deformação elástica, que pode ser descrita pela equação 7 para uma tensão cisalhante, onde  $\tau$ ,  $G$  e  $\gamma$  representam a tensão de cisalhamento, o módulo de cisalhamento e a deformação por cisalhamento respectivamente.

$$\tau = G.\gamma \quad (7)$$

Fluidos, por outro lado, apresentam um comportamento diferente. Considerando mais uma vez o caso mais simples, de um fluido newtoniano, se uma tensão externa for aplicada este irá se deformar continuamente até que a tensão seja removida, sendo a viscosidade o único fator que oferece resistência à deformação de um fluido, reduzindo a taxa de deformação por forças de fricção internas, de acordo com o previsto na lei de Newton para fluidos.

Equações constitutivas são utilizadas para descrever o comportamento dos materiais, assim como o módulo de cisalhamento é utilizado para descrever um sólido hookeano, ou  $\eta$  para um fluido newtoniano. Contudo, o comportamento de um sólido hookeano e de um fluido newtoniano são considerados dois extremos, e existem diversos materiais cujo comportamento se encontra entre esses extremos, esses materiais são chamados de viscoelásticos. Entre os diversos materiais que exibem comportamento viscoelástico, pode-se citar como exemplo os polímeros, coloides e géis, que quando submetidos a uma tensão suficientemente alta, apresentam parte da deformação como um sólido de Hooke, e parte como um fluido viscoso, devido a fatores estruturais e variáveis externas (STEFFE, 1996).

#### **4.2.5. Comportamento reológico dilatante de dispersões**

O entendimento da reologia de dispersões foi o foco diversas pesquisas ao longo dos anos, devido principalmente à sua importância em um grande número de aplicações industriais, sendo hoje encontrada em diversos produtos no dia-a-dia. Dentre as dispersões mais utilizadas, algumas que podem ser citadas são as tintas, concreto, pastas de dentes, fluidos abrasivos, entre outros.

Atualmente, sabe-se que todas as dispersões, sejam elas suspensões ou dispersões coloidais, podem apresentar comportamento dilatante nas condições adequadas, bem como o efeito causado pelas variáveis em seu comportamento reológico. O comportamento reológico de dispersões começou a ser compreendido a partir o modelo de Einstein para dispersões de

baixas concentrações, por meio da equação que descreve a variação da viscosidade de uma suspensão devido ao aumento da concentração de partículas, mostrado a seguir.

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi) \quad (8)$$

Onde:

$\eta$  = viscosidade da suspensão

$\eta_0$  = viscosidade do fluido dispersante puro

$\phi$  = fração volumétrica de partículas em meio à dispersão

Contudo, esse modelo proposto por Einstein foi feito com base em um sistema com considerações restritas, com uma suspensão constituída apenas por partículas esféricas rígidas iguais, com superfície neutra e de tamanho muito superior ao das moléculas do fluido dispersante (portanto, uma suspensão), em um recipiente grande o suficiente para desconsiderar efeitos de parede, e com taxas de cisalhamento baixas. Com isso, o modelo proposto por Einstein, apesar de válido para suspensões com baixas concentrações, se restringe a situações raramente encontradas em aplicações reais. Sendo assim, a equação de Einstein não se torna aplicável em muitas situações por não levar em consideração os fenômenos causados pelas interações entre partículas em altas concentração, além de fatores como tamanho das partículas, bem como a sua distribuição, o formato das partículas, e a concentração total de partículas na suspensão, que são fatores que influenciam o comportamento reológico da dispersão.

#### **4.2.5.1. Interações entre partículas da dispersão**

A interações entre as partículas presentes na dispersão são determinantes para comportamento reológico do fluido. Em uma primeira análise pode-se inferir que uma determinada dispersão possui comportamento dilatante, porém após análises reológicas, a mesma pode apresentar comportamento pseudoplástico que contradiz o esperado. Algo assim pode ocorrer por diversos fatores que influenciam o comportamento reológico da dispersão, e dentre eles, podem ser citadas as interações presentes entre as partículas. A dilatância, ou comportamento reológico espessante, é tido como comportamento característico de dispersões coloidais e suspensões, desde que possua as condições necessárias, como fração volumétrica de partículas suficiente, e seja aplicada taxa de cisalhamento adequada (BARNES, 1989). Entretanto, a partir dos estudos de Freundlich (1938), verificou-se que o comportamento

dilatante é eliminado, ou ao menos reduzido, caso as partículas possuam a mínima tendência de atração entre elas, ou seja, torna-se um requisito que as partículas sejam neutras, ou possuam forças resultantes de repulsão entre as mesmas (FREUNDLICH e RODER, 1938). Para isto, muitas vezes são utilizadas técnicas de estabilização estérica, eletrostática ou eletrostérica a fim de anular a atração entre as partículas, evitando a floculação das mesmas. De acordo com Barnes, algumas constatações podem ser feitas com relação ao efeito da floculação no comportamento reológico de dispersões. A Tabela 4 apresenta a diferença entre comportamentos reológicos de dispersões floculadas e defloculadas verificadas por Barnes (BARNES, 1989).

*Tabela 4. Comportamento de dispersões defloculadas e floculadas (BARNES, 1989).*

	<b>Baixa <math>\dot{\gamma}</math></b>	<b>Alta <math>\dot{\gamma}</math></b>	<b>Dependência do tempo</b>	<b>Sedimentação em repouso</b>
<b>Dispersões defloculadas</b>	Baixa viscosidade	Comportamento dilatante	Pode exibir reopexia	Baixa
<b>Dispersões floculadas</b>	Alta viscosidade	Comportamento pseudoplástico	Geralmente exibe tixotropia	Alta

Com isso, verifica-se então uma maior viscosidade inicial da suspensão quando floculada e exposta a uma baixa taxa de cisalhamento, seguida de um comportamento pseudoplástico referente à defloculação sob ação da taxa de cisalhamento, suprimindo um possível comportamento dilatante. A suspensão apresenta, por fim, sedimentação quando em repouso, pelo simples fato de aglomerar uma quantidade maior de partículas, e com isso a força da gravidade atuando no aglomerado alcança a mesma ordem de grandeza do movimento browniano. A floculação, proveniente das interações de atração entre as partículas é então um fenômeno a ser evitado quando se deseja obter propriedades dilatantes, pois assim como mencionado anteriormente, e ilustrado na Figura 12, a simples floculação das partículas pode significar a mudança do comportamento dilatante para um comportamento pseudoplástico (BARNES, 1989).

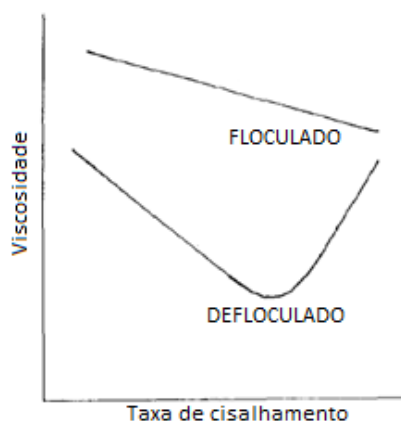


Figura 12. Representação esquemática da influência da flocação no comportamento reológico de dispersões (BARNES, 1989).

Outra consideração importante a ser feita, é sobre a diferença entre dispersão e deflocação. Uma amostra pode ser encontrada defloculada, porém com baixa dispersão e vice-versa. Com isto, para uma determinada concentração de partículas, pode-se obter:

- Dispersão com partículas dispersas e defloculadas, resultando em uma baixa viscosidade.
- Dispersão com partículas dispersas e floculadas, resultando em uma menor viscosidade, porém como limite de escoamento maior do que no caso anterior.
- Dispersão com partículas aglomeradas e defloculadas, resultando em viscosidade inferior às de fluidos dispersos, porém com limite de escoamento maior que esses.
- Dispersão com partículas aglomeradas e floculadas, resultando na menor viscosidade dentre os fluidos citados, porém com o maior limite de escoamento.

Os quatro estados citados e suas diferenças são representados na Figura 13 para dispersões de argilominerais de alta razão de aspecto em água (CHILINGARIAN e VIRABUTR, 1983).

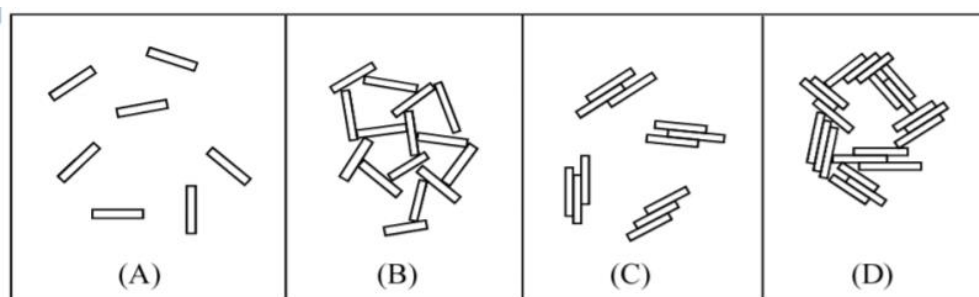


Figura 13. Estados de distribuição de partículas em dispersões (A) disperso-defloculado (B) disperso-floculado (C) aglomerado-defloculado (D) aglomerado-floculado (CHILINGARIAN e VIRABUTR, 1983).



#### 4.2.5.2. Efeito da concentração de partículas

Um dos fatores mais conhecidos por alterar significativamente as propriedades reológicas não lineares de suspensões é a fração volumétrica, ou concentração de partículas utilizadas em sua preparação (HOFFMAN, 1998; BARNES, 1989). Ambas as formas de se referir à quantidade de partículas no sistema são encontradas na literatura, sendo porém, mais usual referir-se à quantidade de partículas em função da fração volumétrica das mesmas no sistema. É também no efeito que a fração volumétrica causa na viscosidade do fluido que o modelo proposto por Einstein diverge, por não evidenciar o crescimento exponencial da viscosidade do fluido causado pela maior dificuldade em fluir proveniente das colisões entre partículas, que se tornam mais presentes conforme se aumenta a concentração. A Figura 14 mostra a divergência entre o modelo proposto por Einstein e a viscosidade real verificada para suspensões, em função do aumento da fração volumétrica de partículas (ORTEGA, PANDOLFELLI, *et al.*, 1997).

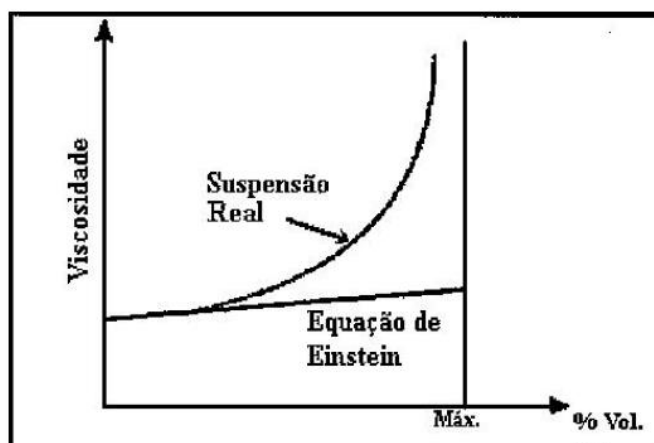


Figura 14. Viscosidade em função da fração volumétrica de partículas em uma suspensão real e no modelo proposto por Einstein (ORTEGA, PANDOLFELLI, *et al.*, 1997; MACOSKO, 1994).

A inclinação inicial da curva da Figura 14. fornece a viscosidade intrínseca do fluido, proveniente da contribuição de cada partícula de forma independente. Em termos gerais, em sistemas com baixas concentrações de partículas ( $\phi < 0,03$ ) as interações entre as partículas são insignificantes, já que o campo de fluxo ao redor de uma partícula não será influenciado por outras partículas, portanto é observada a viscosidade intrínseca, que converge com a equação de Einstein (DING, TRACEY, *et al.*, 2013).

Uma consideração interessante a ser feita, é o fato de que, em geral, estudos relacionados ao comportamento reológico dilatante de dispersões utilizam como base dispersões com alta concentração de partículas, evidenciando o comportamento dilatante de

dispersões em taxas de cisalhamento aplicáveis, apenas para altas frações volumétricas de partículas, por volta de 50% (BARNES, 1989). De fato, esse comportamento está de acordo com o esperado, pois o aumento da fração volumétrica de partículas aumenta a probabilidade de interações entre as mesmas, e acredita-se que sejam essas as interações responsáveis pelas propriedades dilatantes das dispersões. Entretanto, esse valor mínimo não é necessariamente verdade para todas as dispersões, conforme ilustrado na Figura 15. Existe uma curva geral que representa a relação entre a taxa de cisalhamento crítica na qual se observa o comportamento dilatante e o volume ocupado pela fase dispersa em um sistema monodisperso (BARNES, 1989).

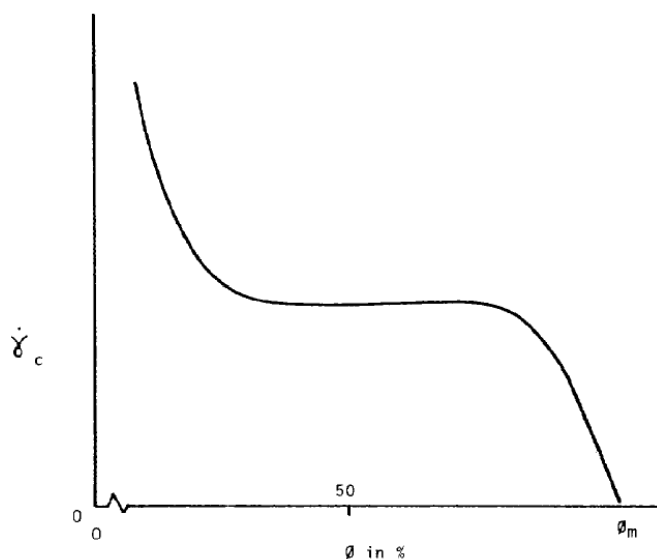


Figura 15. Representação esquemática generalizada da curva de taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}_c$  crítica em função do volume da fase dispersa (BARNES, 1989).

É observado nesse gráfico que a taxa de cisalhamento crítica  $\dot{\gamma}_c$  em geral, tende a zero com o aumento da concentração de partículas na dispersão, que segundo estudos acontece por volta de 60% em volume em um sistema monodisperso (BARNES, 1989). Isto indica uma fração máxima de empacotamento  $\phi_m$  a partir da qual não há fluxo devido ao contato das partículas que impede a movimentação do fluido. Observa-se também que ao reduzir a fração volumétrica de partículas, a taxa de cisalhamento crítica aumenta drasticamente, tornando pouco provável atingir propriedades dilatantes em dispersões com baixas concentrações. Deve-se levar em consideração que essa análise é afetada significativamente pelo tamanho das partículas, bem como a sua distribuição de tamanhos, e o formato das partículas da fase dispersa.

#### 4.2.5.3. Efeito do tamanho e distribuição de tamanhos das partículas

Considerando diferentes estudos de comportamentos reológicos utilizando partículas com diferentes tamanhos como fase dispersa, sumarizados em um gráfico por Barnes, verifica-se uma relação entre o tamanho das partículas e a taxa de cisalhamento crítica  $\dot{\gamma}_c$ , a partir da qual ocorre o aumento abrupto da viscosidade, ocasionando em alguns casos a transição momentânea do comportamento fluido para o sólido. Por meio da análise de resultados reológicos, estabeleceu-se uma relação entre a taxa de cisalhamento crítica  $\dot{\gamma}_c$  em cada caso verificando a influência o tamanho das partículas dos testes (BARNES, 1989). Os tamanhos de partículas dos testes variam entre 0,01  $\mu\text{m}$  até 100  $\mu\text{m}$ , e a relação entre essas duas variáveis é ilustrada na Figura 16.

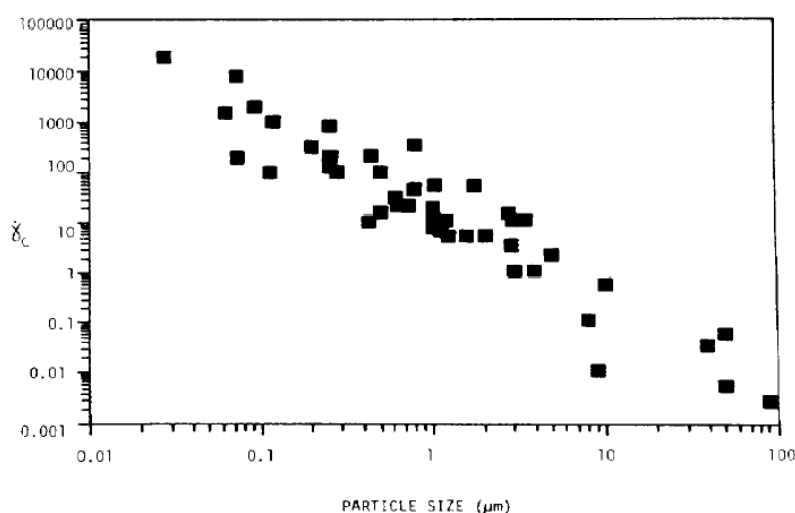


Figura 16. Taxa de cisalhamento crítica  $\dot{\gamma}_c$  em função do tamanho médio das partículas (BARNES, 1989).

Por meio desses resultados, nos quais foram utilizados desde dispersões coloidais a suspensões, verifica-se que o tamanho das partículas possui uma relação inversamente proporcional à taxa de cisalhamento crítica para observação do comportamento momentaneamente sólido do fluido. Considerando a ideia de que a propriedade dilatante se origina do contato entre as partículas, não necessariamente ocupando o volume total do sistema, faz sentido então que ao aumentar o tamanho médio das partículas (considerando neste caso, sempre partículas esféricas), o contato entre as partículas seja facilitado, necessitando uma taxa de cisalhamento menor para que as partículas colidam gerando a dilatância.

Como descrito anteriormente, o tamanho das partículas da fase dispersa possui grande influência no comportamento reológico dilatante da dispersão. Contudo, é importante ressaltar que os estudos mencionados foram realizados com partículas monodispersas, e que a distribuição de tamanhos das partículas é outro fator que contribui para o comportamento reológico da dispersão. De uma forma geral, uma distribuição de tamanhos das partículas ampla, ou distribuições polidispersas, dificulta o contato entre as partículas para uma mesma fração volumétrica. Com isto, é observada uma redução no valor de  $\dot{\gamma}_c$  com o aumento da polidispersidade. Uma distribuição polidispersa afeta não somente a tensão de cisalhamento crítica onde se observa a transição de comportamento, e a intensidade da curva dilatante obtida, mas também reduz a viscosidade do fluido, se comparado um outro fluido com mesma fração volumétrica variando apenas a polidispersidade. Por agrupar partículas em volume menor, o fluido dispersante pode formar camadas mais espessas e fluir mais facilmente reduzindo a viscosidade da dispersão (BARNES, 1989; BARNES, HUTTON e WALTERS, 1989).

#### **4.2.5.4. Efeito do formato das partículas da fase dispersa**

A forma das partículas utilizadas na dispersão é outro fator conhecido por alterar as propriedades dilatantes de suspensões, apesar de o mecanismo de como isto ocorre não ser completamente compreendido (BARNES, 1989). Geralmente partículas anisométricas demonstram comportamento dilatante a partir de uma fração volumétrica menor se comparado a partículas esféricas. Em caso de partículas alongadas, é observado que o aumento da razão de aspecto das partículas (razão entre comprimento e espessura da partícula) resulta na redução da fração volumétrica mínima de partículas para se verificar o comportamento dilatante descontínuo (WETZEL, LEE, *et al.*, 2004).

Os estudos reológicos realizados por Wetzel et al. (2004) demonstraram as diferenças de comportamento dilatante de dispersões com diferentes razões de aspectos por meio dos gráficos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento mostrados na Figura 17.

Em todos os casos apresentados na Figura 17, é perceptível um comportamento semelhante ao pseudoplástico das suspensões em baixas taxas de cisalhamento, devido à orientação das partículas às linhas de fluxo, seguido de um comportamento dilatante para uma maior taxa de cisalhamento. A intensidade do comportamento dilatante aumenta proporcionalmente ao aumento da fração volumétrica de partículas em todos os casos, sendo possível notar também, que a taxa de cisalhamento na qual ocorre o comportamento dilatante descontínuo diminui com o aumento da razão de aspecto da partícula, demonstrando que o

formato das partículas dispersas na suspensão, bem como a sua fração volumétrica correspondente afetam de forma considerável as propriedades do fluido dilatante e devem ser levadas em consideração durante o procedimento de escolha e produção de acordo com a aplicação desejada (WETZEL, LEE, *et al.*, 2004).

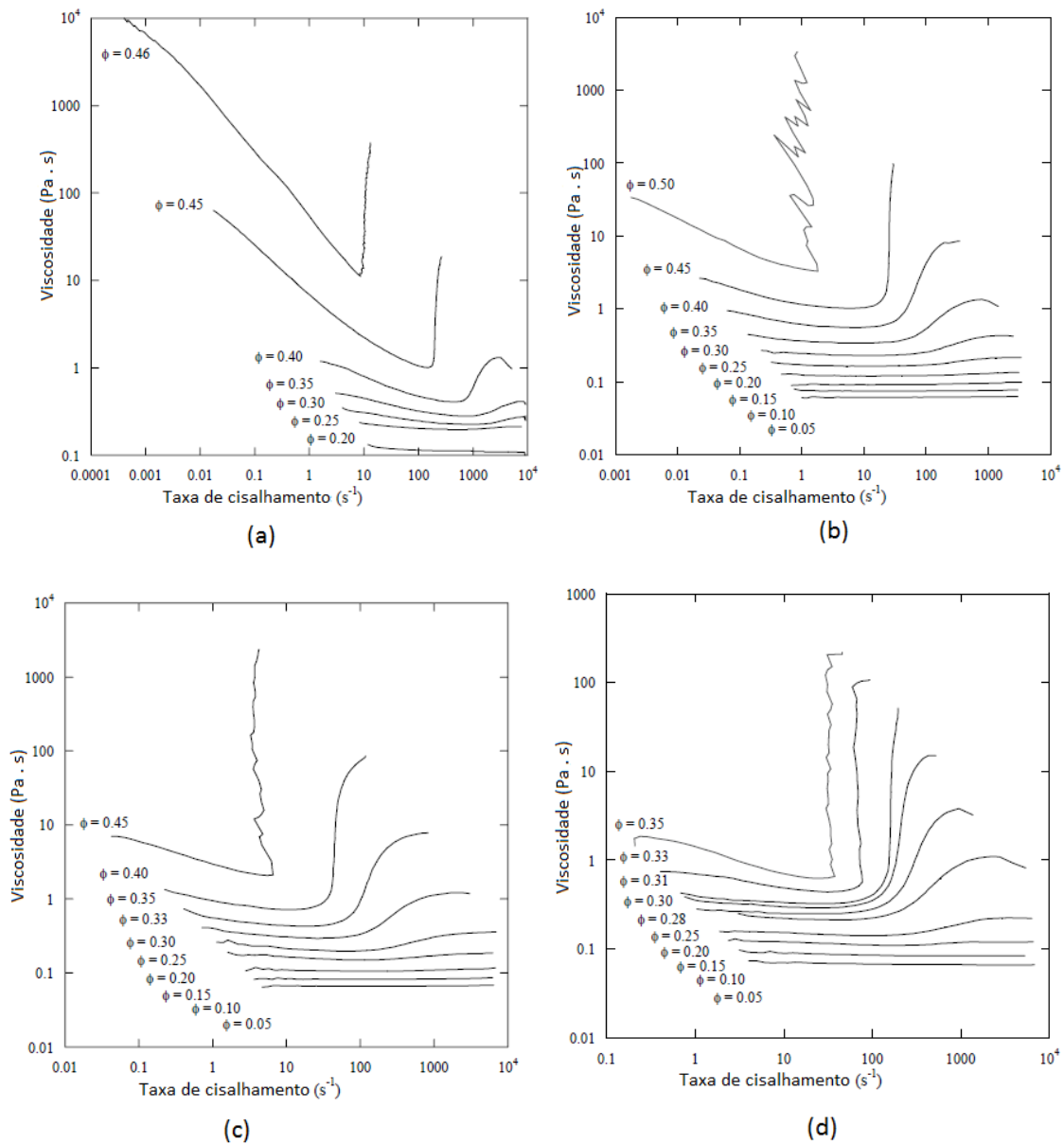
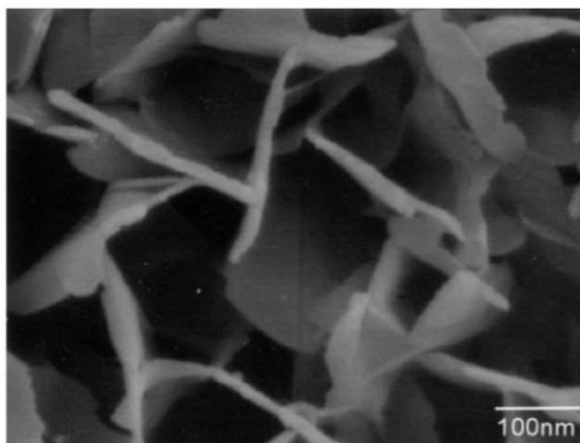


Figura 17. Variação da viscosidade de fluidos dilatantes em função da taxa de cisalhamento, variando a fração volumétrica de partículas no fluido, sendo as partículas (a) de sílica esférica com razão de aspecto 1:1 (b) de  $\text{CaCO}_3$  com razão de aspecto 2:1 (c) de  $\text{CaCO}_3$  com razão de aspecto 4:1 (d)  $\text{CaCO}_3$  com razão de aspecto de 7:1 (WETZEL, LEE, *et al.*, 2004).

Um motivo para a diferença de comportamento reológico observado em dispersões com partículas com maiores razões de aspecto pode ser a formação de estruturas de castelo de

cartas, fenômeno observado normalmente em fluidos com partículas em forma de placas com alta razão de aspecto. Esse fenômeno resulta no agrupamento das partículas, induzindo o contato entre as partículas, fazendo com que as mesmas impeçam o fluxo com uma menor fração volumétrica, conforme ilustrado na Figura 18 (MITSUHASHI, TAGAMI, *et al.*, 2005).



*Figura 18. Estrutura de castelo de cartas de partículas observadas por microscopia eletrônica de varredura (MITSUHASHI, TAGAMI, et al., 2005).*

#### **4.3. Nanomateriais como fase dispersa em dispersões**

A adição de uma fase dispersa em materiais se torna importante quando há sinergia entre os componentes do sistema para que haja a melhoria de alguma propriedade. Alguns dos parâmetros verificados e alterados para obtenção de melhores propriedades do produto final incluem razão de aspecto da fase dispersa, seu respectivo grau de dispersão e interação na interface entre os componentes. Outro fator que altera significativamente as propriedades de um sistema é a redução da escala das partículas que constituem a fase dispersa para a nanoescala. Devido ao “efeito nano”, que se baseia na redução da escala do material, o aumento considerável da área superficial do material leva ao efeito sinérgico observado (CAMMARATA, 2004). Contudo, Barnes, em um estudo dos parâmetros que afetam as propriedades dilatantes de uma dispersão, verificou que para essa aplicação, a redução da escala pode alterar drasticamente a taxa de cisalhamento crítica  $\dot{\gamma}_c$ , necessária para a transição fluido-sólido momentânea, aumentando-a para valores não alcançados durante a eventual aplicação do material em alguns casos (JOUSSEIN, PETIT, *et al.*, 2005). Todavia, como discutido previamente, esse efeito não é completamente compreendido envolvendo diversos fatores (além da dimensão das partículas e suas geometrias) que influenciam no comportamento reológico resultante, como por exemplo, a supressão do comportamento

dilatante de dispersões coloidais devido à redução da repulsão das partículas por conta da estabilização estérica com um polímero líquido utilizado como fluido dispersante (WAGNER e BRADY, 2009). Sendo assim, é necessário o estudo com os mais diversos tipos de partículas para a caracterização do comportamento resultante, e compreensão dos efeitos presentes no material obtido. Alguns nanomateriais conhecidos pela sua utilização como fase dispersa que podem ser citados são sílica de fumo e os argilominerais, dentre eles a haloisita, laponita e montmorilonita. Suas características são detalhadas a seguir.

#### **4.3.1. Sílica de fumo**

O silício e o oxigênio juntos constituem mais de 60% em massa de toda a crosta terrestre. O termo sílica refere-se ao composto  $\text{SiO}_2$  que puro pode ocorrer na forma amorfa ou cristalina (DEGUSSA, 2016).

A sílica de fumo, ou sílica pirogênica, é uma das classes de nanopartículas de sílica, e é constituída por partículas aproximadamente esféricas, com dimensões na escala nanométrica. Possuem grande área superficial, são inodoras, insípidas e quimicamente inertes, o que as torna interessantes para aplicações em indústrias farmacêutica, de plásticos, tintas e vernizes entre outros (DEGUSSA, 2016). A fórmula química da sílica é  $\text{SiO}_2$ , sendo que essas moléculas interagem entre elas formando uma rede amorfa tridimensional de tetraedros de íons silicato por meio de ligações covalentes de cada átomo de silício com quatro átomos adjacentes de oxigênio.

As sílicas de fumo são produzidas por hidrólise em altas temperaturas do tetracloreto de silício ( $\text{SiCl}_4$ ) em uma chama, resultando nessas partículas com dimensões nanométricas, alta área superficial e de caráter hidrofílico. Entretanto esta última propriedade citada não é definitiva, pois é possível torná-las hidrofóbicas por meio do tratamento químico de funcionalização, adicionando grupos orgânicos na superfície das partículas de acordo com a representação da Figura 19 (EVONIK INDUSTRIES, 2015).

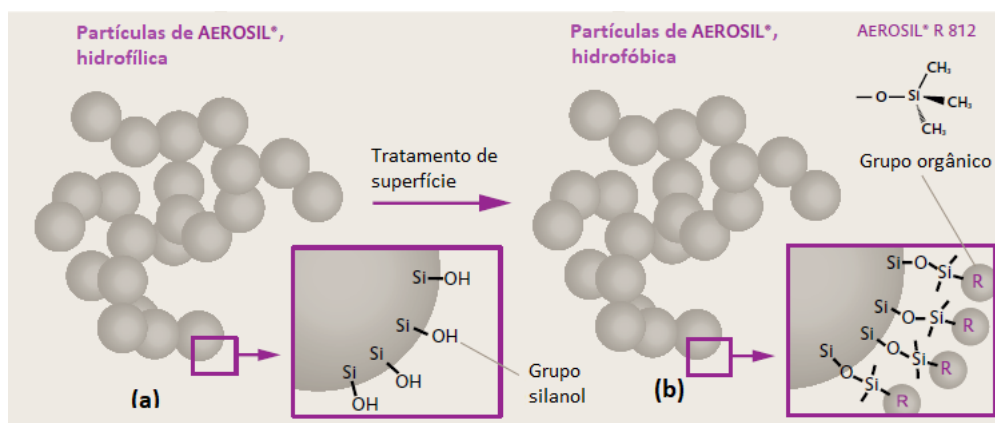


Figura 19. Representação esquemática da superfície de partículas de Aerosil e seus grupos (a) hidroxilas em partículas não tratadas e (b) orgânicos em partículas funcionalizadas (EVONIK INDUSTRIES, 2015).

A Figura 19(a) representa a superfície de partículas de sílica de fumo não tratadas, como por exemplo a Aerosil 200. Um exemplo de sílica de fumo funcionalizada ilustrado na Figura 19(b), é a Aerosil R812, na qual se substitui as hidroxilas presentes na superfície das partículas por grupos metila. Em ambos os casos pode ocorrer o fenômeno da floculação, formando agregados devido às interações entre partículas de sílica de fumo. Deve-se então, levar em consideração os métodos de dispersão utilizados a fim de alcançar as propriedades desejadas para determinada aplicação, geralmente visando reduzir a floculação. A Figura 20 mostra imagens de agregados de sílica de fumo Aerosil 200, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (EVONIK INDUSTRIES, 2015).

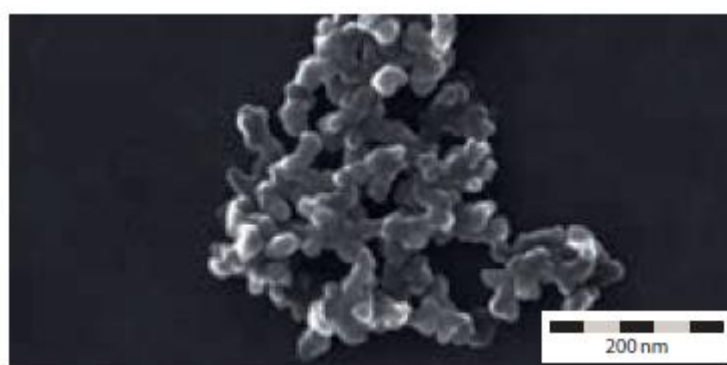


Figura 20. Agregados de partículas de Aerosil (EVONIK INDUSTRIES, 2015).

A formação de agregados de partículas de sílica de fumo afeta significativamente as propriedades do material. Com relação às propriedades reológicas por exemplo, sabe-se que a formação da rede de agregados de partículas confere propriedades tixotrópicas à dispersão. A Figura 21 ilustra a formação de agregados e a rede tridimensional destes a partir das ligações



de hidrogênio de partículas de sílica de fumo Aerosil com superfície não tratada (SCHRAMM, 1994).

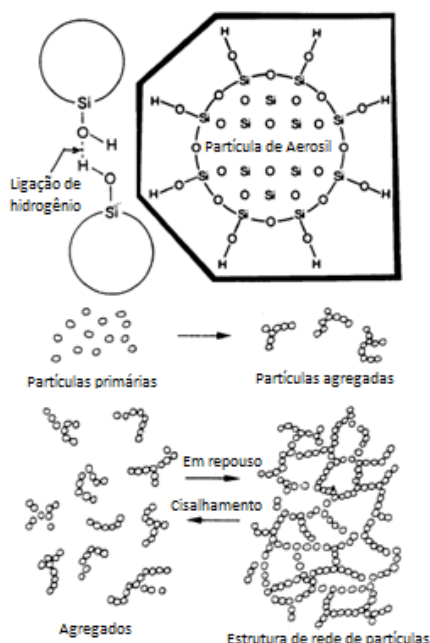


Figura 21. Representação esquemática da formação de agregados e de redes tridimensionais de partículas de Aerosil (SCHRAMM, 1994).

Considerando as propriedades das nanopartículas de sílica de fumo descritas, outros fatores como como abundância de matéria-prima, baixo custo, e alta resistência térmica, somados à possibilidade de variação de propriedades por meio da funcionalização da superfície, fazem com que esse material se torne interessante também para diversas aplicações como modificador de características de fluxo em indústrias alimentícias e farmacêuticas, tratamento de superfície para o desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas, e também como fase dispersa em nanocompósitos poliméricos. Outras características da sílica de fumo também a qualificam como opção interessante para o desenvolvimento de fluidos dilatantes, como a baixa densidade e os poros existentes, que em sistemas de dispersão faz com que o líquido os preencha, aumentando a fração volumétrica efetiva de partículas no sistema, característica que afeta diretamente no comportamento reológico da dispersão.

#### 4.3.2. Argilominerais

A argila pode ser definida como um material de textura fina e comportamento plástico quando misturado a uma determinada quantidade de água, sendo uma rocha que possui como principais componentes argilominerais (SANTOS, 1975). Os argilominerais são descritos essencialmente como silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio formando estruturas

cristalinas de partículas nanométricas de alta razão de aspecto, em geral coloides com estruturas que podem ser tubos, esferas ou placas (SOUZA, 2002).

Os argilominerais em sua maioria possuem estrutura lamelar e por isso são também conhecidos como filossilicatos, do grego “phyllos”, que significa folha ou lamela. A estrutura cristalina desse tipo de material é formada por folhas de tetraedros de sílica ( $\text{SiO}_4$ ) formando hexágonos, e por folhas octaédricas de hidróxidos de metais divalentes ou trivalentes, que se combinam formando camadas, como apresentado na Figura 22 (COELHO e SANTOS, 2007a; VELHO, GOMES e ROMARIS, 1998; CARASTAN, 2007).

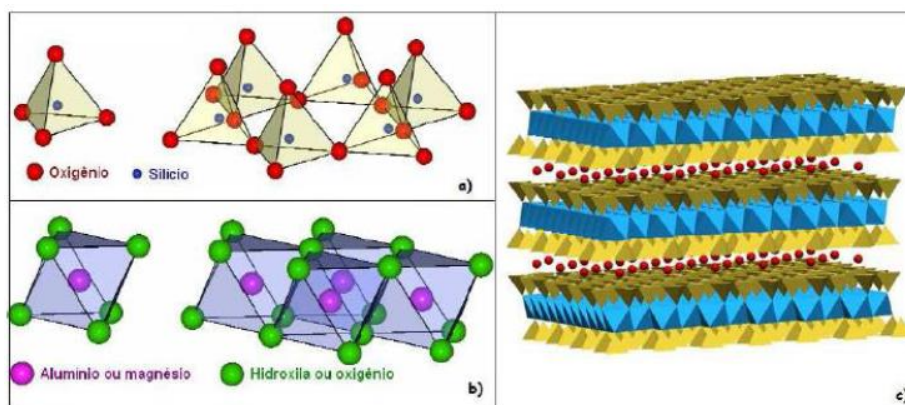


Figura 22. Representação da estrutura de argilominerais, sendo (a) folhas tetraédricas (b) folhas octaédricas e (c) exemplo de representação de estrutura de argilominerais com camadas formadas pelo empilhamento de folhas com razão 2:1 (COELHO e SANTOS, 2007b; VELHO, GOMES e ROMARIS, 1998; CARASTAN, 2007).

Como ilustrado na Figura 22, a formação da estrutura lamelar de argilominerais ocorre pela sobreposição das folhas tetraédricas e octaédricas. As maneiras como são empilhadas essas folhas tetraédricas e octaédricas alteram as características do argilomineral e são também consideradas em sua classificação em dois grupos, apresentados na Tabela 5 (COELHO e SANTOS, 2007b).

*Tabela 5. Classificação das estruturas de argilominerais de acordo com a razão de empilhamento das camadas tetraédricas e octaédricas (COELHO e SANTOS, 2007b).*

<b>Razão de empilhamento</b>	<b>Descrição da estrutura</b>	<b>Exemplos</b>
<b>Estruturas 1:1</b>	Estruturas com razão de empilhamento de uma folha tetraédrica para uma folha octaédrica	Caulinita e argilominerais ferrosos
<b>Estruturas 2:1</b>	Estruturas com razão de empilhamento de duas folhas tetraédricas para uma folha octaédrica	Esmectitas, micas, talco-pirofilita e vermiculitas

Os argilominerais com empilhamento de folhas com razão 1:1 (uma folha tetraédrica para uma octaédrica), como a caulinita, são classificadas como não expansíveis, enquanto argilominerais com sobreposição de folhas com razão de 2:1, como por exemplo as esmectitas, são classificadas por sua vez, como expansíveis. Essa classificação ocorre pela possibilidade de ocupação do espaço interlamelar, também conhecido como galeria, por moléculas pequenas e cátions, diferentes dos argilominerais de sobreposição 1:1, que devido à ligação de hidrogênio entre os átomos de oxigênio das hidroxilas das folhas octaédricas e os átomos de hidrogênio das folhas tetraédricas, impedem a entrada de outras espécies na galeria (MATTOS, 2012). Isto possibilita diversas aplicações para argilominerais com sobreposição de razão 2:1 como fase dispersa, por meio da intercalação com outras espécies, ou até mesmo a separação completa das camadas de argilominerais por meio da esfoliação das camadas do material, aumentando a área de contato entre as fases.

Os fenômenos de intercalação com outras espécies, e esfoliação, necessitam de condições adequadas para ocorrer, como a dispersão desses materiais utilizando dispersantes com características específicas, como possuir moléculas pequenas o suficiente, e interações favoráveis à atração pelas partículas (como é o caso de moléculas polares de água), para que ocorra a separação total das camadas resultando na esfoliação do material, ou aumento do espaçamento basal entre as camadas, resultando na expansão da argila por meio do preenchimento das galerias entre as partículas com as moléculas do material dispersante, levando à intercalação entre o material dispersante e as placas da fase dispersa. Esse último fenômeno da intercalação é ilustrado na Figura 23, com o exemplo de moléculas dispersando camadas de argila.

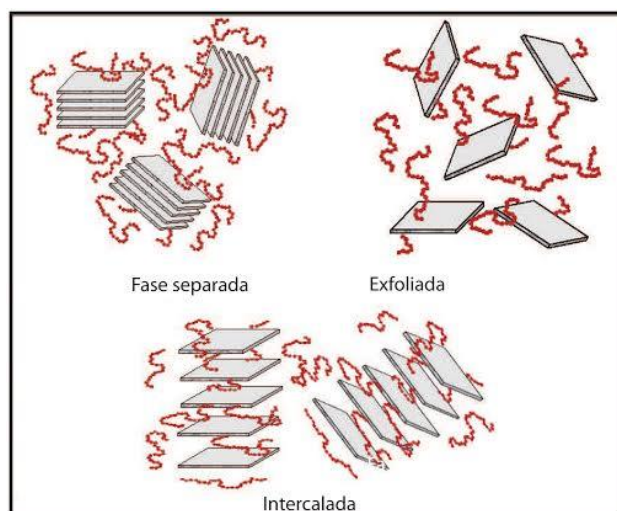


Figura 23. Representação esquemática de esfoliação e intercalação de camadas de argila com moléculas do material dispersante (BERSHTEIN, EGOVA, et al., 2002).

Em geral, esses dois fenômenos são desejados para se obter maior sinergia entre as fases, e conseqüentemente um efeito mais expressivo na melhoria de propriedades, pois por meio da separação das placas, aumenta-se a área de contato entre a fase contínua e a fase dispersa, que conseqüentemente acentua a influência das partículas da fase dispersa no comportamento geral do material resultante. Tratando-se das propriedades reológicas, esses dois fenômenos favorecem o aumento da viscosidade da dispersão, porém o primeiro fenômeno, da esfoliação, contribui mais significativamente ao aparecimento de propriedades dilatantes devido ao efeito do castelo de cartas discutido anteriormente.

As partículas de esmectitas se empilham por forças de van der Waals, sendo que as faces das partículas possuem cargas negativas devido a um desbalanceamento de cargas na superfície das placas devido à presença de átomos de impureza com cargas diferentes das que possuem o alumínio e o silício, originando placas com caráter bipolar, concentrando cargas negativas na face das partículas, e positivas nas arestas das mesmas. Esse desequilíbrio de cargas é neutralizado com a presença de cátions inorgânicos entre as lamelas. Essa característica dá um caráter hidrofílico às lamelas, mas possibilita também a modificação dessa propriedade, pois quando hidratados, esses cátions podem ser substituídos por sais orgânicos, reduzindo a energia superficial das lamelas de esmectitas tornando-as hidrofóbicas por meio de um processo chamado organofilização, possibilitando assim uma melhor adesão entre partículas de esmectitas e materiais como polímeros (CARASTAN, 2007).

As cargas das faces e arestas de lamelas de esmectitas também são responsáveis pela forma como as placas interagem entre si após a esfoliação completa do material. Segundo Souza Santos, existem três possíveis formas de interação entre duas partículas de esmectitas (SOUZA, 2002).

- Interações entre as faces, possibilitadas pela camada de águas de solvatação e cátions superficiais.
- Interações entre arestas, possibilitadas por camadas iônicas difusas.
- Interações face-aresta, devido interações predominantemente eletrostáticas, devido às cargas opostas.

Nos três casos, as interações são ditadas por forças de Van der Waals, entretanto deve-se levar em consideração que cada interação possui energia diferente, pois a diferença geométrica deve ser considerada na somatória de todos os pares de átomos que compõem as lamelas. Os três tipos de interações são ilustrados na Figura 24.

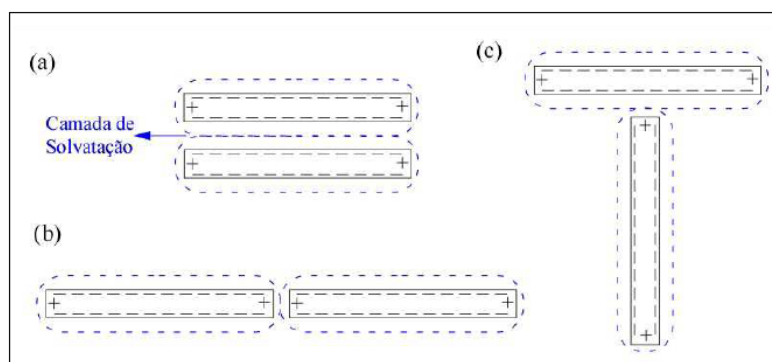


Figura 24. Representação dos tipos de interações entre lalmelas esfoliadas de esmectitas (SOUZA, 2002).

Essas interações em dispersões com partículas com alta razão de aspecto podem levar a interações do tipo aresta-aresta e face-aresta em dispersões floculadas. Com isto, formam-se estruturas que aprisionam o fluido dispersante em seu interior, resultando na gelificação da dispersão (SOUZA, 2002; OLPHEN, 1963). A estrutura formada é a de um gel, e se assemelha àquela formada no castelo de cartas, porém esta é uma estrutura frágil e metaestável, unida por forças de ligações secundárias e que pode ser destruída por meio de agitação ou com aplicação de uma taxa de cisalhamento consideravelmente baixa. Esse estado é geralmente associado à tixotropia, pois tende ao estado ordenado quando deixado em repouso por tempo suficiente. Essas estruturas estão representadas na Figura 25.

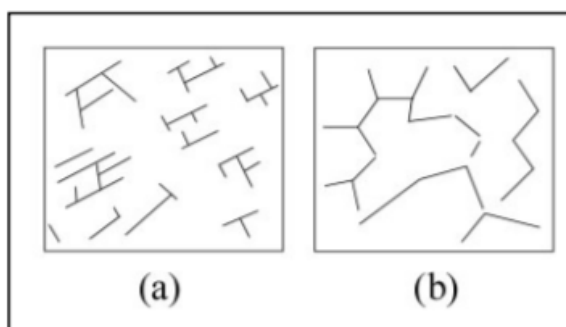


Figura 25. Representação esquemáticas de estruturas de géis formadas por dispersões com partículas com alta razão de aspecto com interações do tipo (a) face-aresta (b) aresta-aresta (SOUZA, 2002).

#### 4.3.2.1. Haloisita

A haloisita é um argilomineral descrito pela primeira vez por Berthier em 1826, e nomeada em homenagem a Omalius d'Haloy, que encontrou esse material em Angleur Liège na Bélgica (JOUSSEIN, PETIT, *et al.*, 2005; MACEWAN, 1947). Esse material é uma variedade polimórfica hidratada da caulinita, uma argila mineral dioctaédrica 1:1, encontrada geralmente em regiões tropicais e subtropicais de depósitos vulcânicos (JOUSSEIN, PETIT, *et al.*, 2005; PARFITT e WILSON, 1985).

A haloisita pode ser encontrada com diferentes morfologias, como lamelar, esferoidal, e tubular com tubos ocos curtos, conforme ilustrado pela Figura 26. Entretanto a forma mais comumente encontrada é a de tubular com tubos ocos longos, ou seja, com alta razão de aspecto (JOUSSEIN, PETIT, *et al.*, 2005).

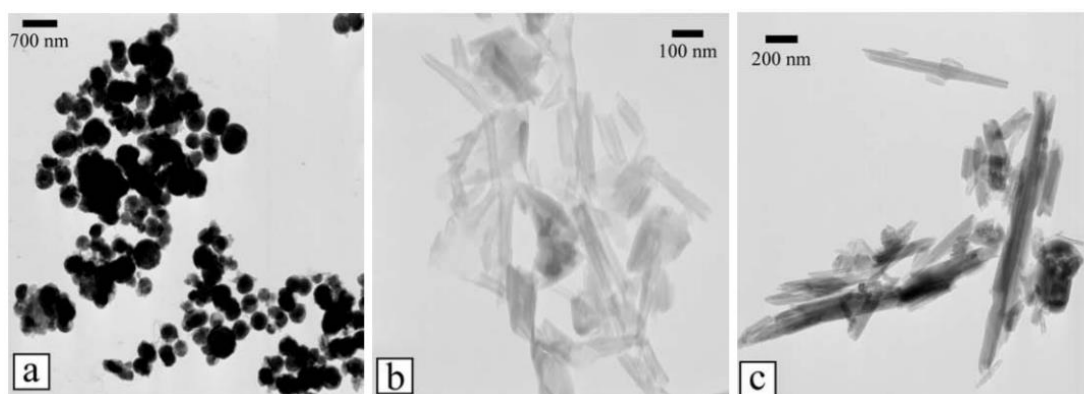


Figura 26. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das morfologias possíveis para partículas de haloisita: (a) esferoidal (b) tubos curtos (c) tubos longos (JOUSSEIN, PETIT, *et al.*, 2005).

Esse material faz parte do grupo de minerais do caulim, formados por filossilicatos dioctaédricos de razão 1:1. De acordo com a nomenclatura de Guggenheim et al. (1997), são considerados nomes de minerais a caulinita, a dickita, a nacrita além da haloisita, mesmo todos esses sendo variações polimórficas com mesma composição química. A haloisita se diferencia desses outros materiais pela presença de moléculas de água entre as camadas do material, aumentando assim espaçamento basal  $d_{001}$  desse material de 7 Å para 10 Å devido à hidratação. Contudo, a hidratação das camadas da haloisita pode ser perdida irreversivelmente com facilidade devido à fraca interação das moléculas de água com as camadas da haloisita, resultando em camadas com espaçamento basal de 7 Å, mesmo valor da caulinita (ALEXANDER, FAUST, *et al.*, 1943). Essa constatação possibilita confusão entre os materiais denominados haloisita-7Å e caulinita, sendo aconselhável por esse motivo, utilizar a morfologia do material para diferenciá-los, classificando como caulinita para estruturas lamelares, e haloisita para estruturas cilíndricas ou tubulares (HART, R.J., *et al.*).

A composição química ideal da haloisita, é  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4.n}\text{H}_2\text{O}$ , onde  $n$  pode ser igual a 0 para a haloisita desidratada (também para caulinita, dickita e nacrita) ou 2, para estruturas hidratadas de haloisita (JOUSSEIN, PETIT, *et al.*, 2005). Essa composição química é considerada ideal, pois pode sofrer alterações devido a presença de impurezas como óxidos de ferro, entre outros.

#### 4.3.2.2. Laponita

A laponita é um filossilicato sintético desenvolvido pela Laporte Industries entre 1965 e 1970, usado geralmente como agente espessante em soluções (TIWARI, MISHRA e KOBAYASHI, 2012). Esse nanomaterial é hidrofílico, possui estrutura de placas em forma de discos com diâmetro entre 25-30 nm e espessura de aproximadamente 1 nm, sendo esta última, definida pela altura da célula unitária do material.

A laponita possui estrutura similar às estruturas naturais de esmectitas, mais especificamente as hectoritas (THOMPSON e BUTTERWORTH, 1992). A sua estrutura, assim como as esmectitas é composta por dois tipos de folhas estruturais, tetraédricas e octaédricas, na razão 2:1. A estrutura octaédrica é formada por dois átomos de silício, e átomos de magnésio (ou lítio) com número de coordenação igual a seis, sendo essas seis ligações com átomos de oxigênio da folha tetraédrica, ou hidroxilas. Com isto, forma-se então a estrutura da laponita, lamelar e semelhante a um disco (PUJALA, 2014). A laponita possui carga negativa na superfície das lamelas inerente ao material, que é neutralizada por cátions

de sódio ( $\text{Na}^+$ ), adsorvidos na superfície das camadas. Uma representação esquemática da estrutura lamelar da laponita é mostrada na Figura 27.

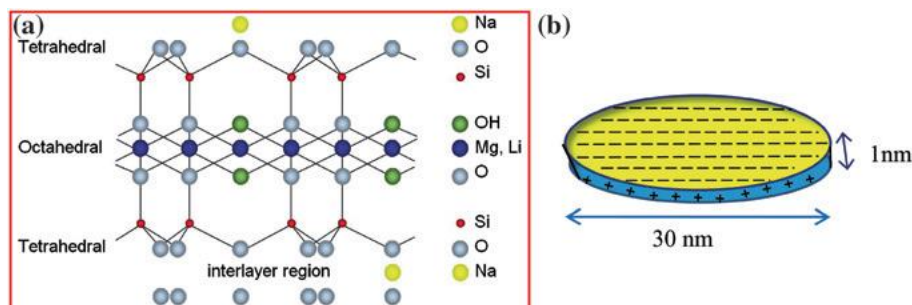


Figura 27. Ilustração (a) da estrutura da laponita (b) das dimensões típicas de um disco de laponita (PUJALA, 2014).

Durante o processo de síntese, sais de sódio, magnésio e lítio são combinados com o silicato de sódio com taxa e temperatura controlada, resultado em um precipitado amorfo que é aquecido em alta temperatura para cristalização parcial, e após processos de filtração, lavagem, secagem e moagem resultado no produto final com aparência de um pó branco fino, utilizada em aplicações como fase dispersa de nanocompósitos com o intuito de alterar propriedades mecânicas, dentre outras aplicações (PUJALA, 2014).

A compensação energética oriunda da inserção dos cátions de sódio entre as lamelas de laponita se dá por meio da fórmula molecular  $\text{Na}^{+0.7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-0.7}$ . Esse equilíbrio proveniente da interação dos cátions de sódio com a superfície é perdido quando esse material se encontra disperso em meio aquoso, originando lamelas com superfícies negativamente carregadas, com laterais que sofrem protonação das hidroxilas, portanto tornam-se carregadas positivamente (TAWARI, KOCHI e COHEN, 2001). Com isto, algumas interações entre as lamelas da laponita dispersas em meio aquoso se tornam possíveis, como interações eletrostáticas face-aresta descritas anteriormente, podendo resultar em fenômenos como castelo de cartas.

#### 4.3.2.3. Montmorilonita

A montmorilonita é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, e foi identificada pela primeira vez por Knight em 1896, e recebeu esse nome devido a região próxima de onde foi encontrada, em Montmorillon, na França (UTRACKI, 2004).

A montmorilonita, principal componente da bentonita encontrada em rochas e cinzas vulcânicas, também pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, ou seja, duas camadas



tetraédricas ligadas com uma camada octaédrica no meio, sendo que essas camadas são atraídas entre si por forças polares e forças de van der Waals. Essas placas não apresentam perfis regulares, sendo possível, portanto obter valores altos de razão de aspecto. O espaçamento entre as lamelas desse material originalmente ocupado por cátions como sódio ( $\text{Na}^+$ ) e cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), pode ser preenchido por outras moléculas, aumentando o espaçamento basal e possibilidade não só a intercalação com compostos orgânicos, mas também a exfoliação completa, contribuindo para a utilização da montmorilonita em aplicações de nanocompósitos (UTRACKI, 2004).

A fórmula molecular geral desse argilomineral é  $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , e devido a sua grande facilidade de intercalação e natureza expansível, esse material também tem se tornado atraente para outras aplicações, como o seu uso em catalisadores e materiais adsorventes (COELHO e SANTOS, 2007b). As interações das lamelas desse material em dispersões aquosas se assemelham àquelas verificadas para as lamelas de laponita. Em meio ácido, interações face-aresta são favorecidas, possibilitando fenômenos como o castelo de cartas. Enquanto em meio alcalino, interações face-face são mais prováveis, formando estruturas de bandas paralelas, favorecendo o comportamento reológico newtoniano de baixa viscosidade (PUJALA, 2014). Portanto, para a manipulação das propriedades reológicas de dispersões de montmorilonita, torna-se necessário também não só o controle da dispersão das partículas, mas também o controle de pH.

#### **4.4. Armadura líquida e estruturas inteligentes**

O desenvolvimento de fluidos dilatantes bem como o controle de suas propriedades reológicas, adequando-se a taxa de cisalhamento crítica a um valor desejado, possibilitou o desenvolvimento de novos materiais, com estruturas ditas inteligentes, usufruindo da característica dilatante dos fluidos para que materiais convencionais se tornem mais eficientes, e se adaptem à necessidade do momento. O exemplo mais conhecido atualmente é o da armadura líquida (tradução direta do inglês, *liquid armor*), que consiste na mistura de um fluido dilatante em meio a um polímero, que originalmente já é utilizado para uma determinada aplicação. O conceito geral parte então da união do aproveitamento da característica principal de fluidos dilatantes, que seria o aumento brusco da viscosidade por meio da aplicação de uma taxa de cisalhamento, comportando-se momentaneamente como sólido, para reforçar estruturas poliméricas no momento de impacto mecânico. É importante frisar a questão do reforço momentâneo apenas no momento em que a resistência ao impacto do produto é exigida, pois esse é o diferencial que a aplicação do fluido dilatante tem a

oferecer se comparado ao reforço tradicional de partículas em compósitos. Com a inserção do fluido dilatante em meio à estrutura do polímero, tem-se não apenas o reforço durante o impacto no produto, mas também retém-se a característica do sistema polimérico de oferecer produtos flexíveis e com peso reduzido. Contudo, é necessário ressaltar também que o desenvolvimento desse tipo de sistema é algo relativamente novo, e não é simples de ser produzido. Variadas aplicações vêm sendo estudadas para esses novos sistemas, bem como formas de aperfeiçoar o reforço proveniente das propriedades dilatantes do fluido no compósito (DECKER, J., *et al.*, 2007; WETZEL, LEE, *et al.*, 2004; CWALINA, DOMBROWSKI, *et al.*, 2015).

Até o momento, uma das mais conhecidas aplicações dessas estruturas inteligentes ocorre em coletes de proteção de kevlar para o aumento de resistência à perfuração, e consequentemente aumento da proteção contra armas brancas, utilizando-se as propriedades dilatantes de um fluido, neste caso constituído de uma dispersão de partículas em polietilenoglicol para proteção, e garantindo-se a flexibilidade do produto enquanto não sofre impacto (DECKER, J., *et al.*, 2007). Essa aplicação é também a responsável pelo termo “armadura líquida” utilizado para esses sistemas. A aplicação desse material soluciona um problema que historicamente tem se mostrado grave na utilização de coletes de proteção. Dentre as alternativas para aumento da resistência a perfuração houve a adição de folhas de metal ou chapas cerâmicas, aumentando-se consideravelmente o peso do colete, e diminuindo-se a flexibilidade do produto. Coletes contendo fibras de kevlar com menor denier (unidade de medida de densidade linear expressa em termos de gramas por 9000 metros de fio) também foram desenvolvidos, o que permitiu adicionar-se mais tecido aos coletes, porém essa estratégia apresenta um aumento expressivo de custo do produto final. Sendo assim, o uso de fluidos dilatantes surge como uma alternativa economicamente viável, sem reduzir a flexibilidade ou aumentar peso do colete original (DECKER, J., *et al.*, 2007).

Diversas outras aplicações em potencial desses sistemas inteligentes estão sendo estudadas e patenteadas (DING, TRACEY, *et al.*, 2013; CWALINA, DOMBROWSKI, *et al.*, 2015), como a possibilidade de utilização em equipamentos esportivos, como capacetes e protetores bucais, garantindo-se a flexibilidade do produto quando não há solicitação mecânica e evitando-se danos ao usuário e à perfuração do equipamento durante o uso. Outras possíveis aplicações são em luvas médicas, protegendo-se contra perfuração de agulhas e objetos pontiagudos, em tênis apropriados para a prática de esportes com design que favorece a dissipação de energia, além da audaciosa aplicação em meio a tecidos de estruturas de espaçonaves, evitando-se a penetração de partículas em altas velocidades no espaço (DING,

TRACEY, *et al.*, 2013). Com o uso dessa tecnologia então será possível criar diversos materiais inteligentes, que reagem às condições a que são expostos, de acordo com solicitações mecânicas, alterando suas propriedades para proporcionar um melhor desempenho. Outra possibilidade bastante interessante é a aplicação de fluidos dilatantes em misturas poliméricas sob a forma de gotas dispersas, ou redes cocontínuas com polímeros em assentos de automóveis, aumentando-se a proteção dos passageiros em caso de acidente (DING, TRACEY, *et al.*, 2013).

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. Materiais utilizados

O principal meio dispersor utilizado neste trabalho foi o polietilenoglicol 300 (300 g/mol), sendo que também foram testadas dispersões preparadas com uma variação do polietilenoglicol com maior massa molar, o polietilenoglicol 400 (400 g/mol). Ambos são polímeros (oligômeros) líquidos à temperatura ambiente, com grupos funcionais éter ao longo da cadeia, e hidroxilas nas extremidades das cadeias poliméricas, possibilitando uma melhor interação com partículas hidrofílicas. Sua escolha se dá pela sua estabilidade, alto ponto de fulgor e polaridade (DINGER, 2002). Sua estrutura e algumas de suas características estão disponíveis na Figura 28 e Tabela 6, respectivamente.

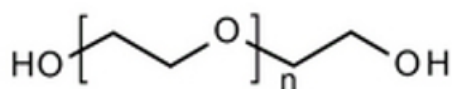


Figura 28. Fórmula estrutural do polietilenoglicol.

Tabela 6. Especificações do polietilenoglicol 300

Fabricante	Denominação	Massa molar (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
Nox	PEG300	300	1,12
Nox	PEG400	400	1,12

Para a obtenção de dispersões coloidais, foram utilizadas diferentes nanopartículas, com geometrias e razões de aspecto diferentes a fim de avaliar o comportamento reológico resultante da interação entre partícula e fluido dispersante. As nanopartículas utilizadas bem como algumas de suas características estão descritas na Tabela 7.

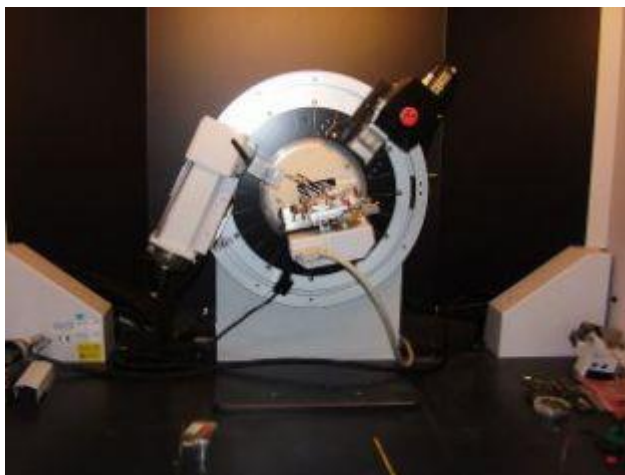
Tabela 7. Especificações dos nanomateriais utilizados neste trabalho.

<b>Nanomaterial</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>Denominação</b>	<b>Geometria</b>	<b>Dimensão média das partículas individuais (nm)</b>
<b>Haloisita</b>	NaturalNano	HAL	Nanotubos	100 x 4000
<b>Montmorilonita organofílica (Cloisite 30B)</b>	Southern Clay	C30B	Lamelar	1 x 300
<b>Montmorilonita sódica (MMTNa<sup>+</sup>)</b>	Southern Clay	MMTNa <sup>+</sup>	Lamelar	1x300
<b>Laponita</b>	Rockwood Additives Limited	LAP	Lamelar	1 x 25
<b>Aerosil 200</b>	Evonik	A200	Esférica	12
<b>Aerosil R812</b>	Evonik	R812	Esférica	7

## 5.2. Caracterização das partículas

Inicialmente foram caracterizadas as nanopartículas utilizadas na preparação das dispersões para comprovar as características dos materiais utilizados, verificando-se propriedades como área superficial das partículas isoladas e potencial zeta em meio a polietilenoglicol 300, a fim de relacionar as propriedades das nanopartículas e seu efeito na dispersão resultante. Todas as técnicas de caracterização descritas neste procedimento foram realizadas utilizando os equipamentos das instalações da Universidade Federal do ABC.

Primeiramente foi feita a análise de difração de raios X, para comprovar os materiais utilizados na preparação das dispersões por meio dos picos característicos de cada difratograma. A difração de raios X foi realizada utilizando-se um difratômetro de raios X (Bruker AXS, D8 Focus) com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,541$  nm) a 30 kV e 15 mA. Os valores de  $2\theta$  escolhidos foram entre 5° e 70°, com velocidade de 2°/min. A Figura 29 ilustra o difratômetro utilizada para esta análise.



*Figura 29. Difratorômetro de raios-X Bruker AXS, D8 Focus utilizado para analisar as nanopartículas.*

Em seguida, foi realizada a análise da área superficial das nanopartículas pelo método de cálculo de B.E.T (em referência ao nome dos criadores do método, Brunauer, Emmett e Teller), que se baseia nos valores de adsorção e dessorção de  $N_2$  a partir do volume necessário para recobrir a superfície das partículas sólidas (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). Esta propriedade está relacionada ao tamanho médio das partículas, que como descrito previamente, afeta as propriedades reológicas das dispersões. Foram verificadas as áreas superficiais das nanopartículas de sílica hidrofílica (A200), hidrofóbica (R812), haloisita, laponita, montmorilonita sódica ( $MMTNa^+$ ) e organofílica Cloisite 30B. Para esta análise foi utilizado o equipamento da Quantachrome (Modelo Nova 2200e) mostrado na Figura 30. De forma prévia ao cálculo de BET, foi realizado um pré-tratamento no qual as amostras foram aquecidas em estufa a 100 °C, por aproximadamente 24 horas para eliminar qualquer umidade.



*Figura 30. Equipamento da Quantachrome utilizado para a análise da área superficial das partículas.*

Por fim, foram realizadas medições de potencial zeta ( $\zeta$ ) de dispersões de cada tipo de nanopartículas em meio ao polietilenoglicol 300, para verificar a estabilidade das amostras. O equipamento utilizado para tal medição foi o medidor de Potencial Zeta Malvern Zetasizer NanoZS, mostrado na Figura 31.



*Figura 31. Medidor de Potencial Zeta Malvern Zetasizer NanoZS, utilizado para a análise de potencial zeta de partículas em dispersões.*

### 5.3. Preparação das amostras

O método utilizado para a preparação das dispersões foi o de sonicação direta, utilizando-se um sonicador Vibra Cell VCX 750 com ponteira de 13 mm de diâmetro e frequência de 20 kHz com porcentagem de amplitude de oscilação da ponteira do equipamento de 40%, sendo a amplitude máxima possível no equipamento equivalente a 114  $\mu\text{m}$ .

A sonicação é o processo que utiliza a conversão de sinal elétrico em ondas sonoras, por meio da vibração mecânica de cristais piezelétricos do equipamento proveniente de pulsos elétricos. As ondas sonoras geradas pelo equipamento são utilizadas em diversas aplicações como análise de proteínas de moléculas de DNA, ou para reduzir o tamanho de aglomerados de partículas em dispersões.

As ondas sonoras podem ser utilizadas por duas formas diferentes em suas aplicações: por meio de sonicação direta, onde é utilizado o ultrassom de ponteira ou sonda, no qual a ponteira entra em contato com a amostras propagando ondas sonoras diretamente na amostra, reduzindo as barreiras físicas para a propagação das ondas, tendo conseqüentemente, maior energia efetiva utilizada na dispersão das partículas e/ou moléculas. A segunda forma é a sonicação indireta, como por exemplo na técnica conhecida como banho de ultrassom, na qual as ondas se propagam pelo líquido do banho e pela parede do recipiente no qual a amostra se encontra primeiramente, antes de ter contato com a dispersão. Por esse motivo, a energia atrelada à dispersão na sonicação indireta é geralmente muito menor do que a alcançada pela sonicação direta. Sendo assim, a sonicação direta foi a escolhida por fornecer a energia necessária para dispersar partículas na escala nanométrica. A Figura 32 ilustra de forma simples as duas formas de sonicação.



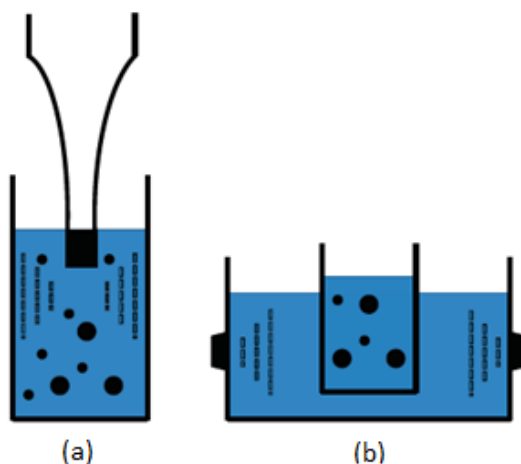


Figura 32. Os dois métodos de sonicação (a) direta e (b) indireta (TAUROZZI, HACKLEY e WIESNER, 2010).

Durante o processo de sonicação, as ondas sonoras propagam-se no meio líquido em ciclos alternados de alta e baixa pressão com frequência geralmente entre 20 e 60 kHz. Durante o ciclo de baixa pressão, também conhecido como rarefação, bolhas microscópicas são formadas, em um processo conhecido como cavitação. Essas bolhas microscópicas então colapsam posteriormente no ciclo de alta pressão, ou compressão como também é chamado, produzindo então ondas de choque que liberam grande energia mecânica e térmica (MASON, 1990). A Figura 33 ilustra os ciclos de baixa e alta pressão promovidos na sonicação, apresentando também a onda de choque gerada e pontos de fratura de um aglomerado.

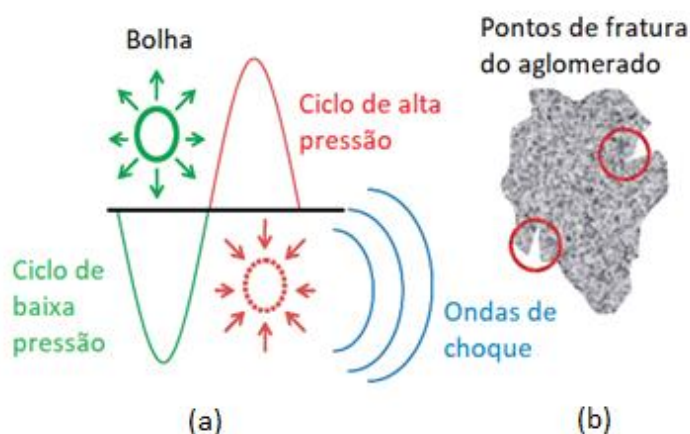


Figura 33. Representação esquemática da (a) cavitação induzido por ultrassom e (b) quebra de aglomerados. (TAUROZZI, HACKLEY e WIESNER, 2010)

A energia gerada pelo processo de sonicação está associada à diferença de pressão entre os ciclos de rarefação e compressão. Maiores amplitudes de oscilação da fonte de ondas sonoras resultam em maiores gradientes de pressão, e consequentemente, é gerada mais

energia para a dispersão nesse processo. No caso da sonicação direta por ultrassom de ponteira, deve-se levar em consideração também o diâmetro da ponteira, pois quanto menor o diâmetro da mesma, maior a intensidade da cavitação e energia efetiva para a dispersão, porém, essa energia é distribuída em uma região menor. Entre outras variáveis que afetam a energia associada à dispersão na sonicação direta, ou energia vibracional acústica  $P$  (W), há a densidade do meio no qual a ponteira está inserida  $\rho$  (kg/m<sup>3</sup>), a frequência de vibração do equipamento do área de emissão da onda sonora  $f$  (Hz), a velocidade de propagação da onda sonora no meio  $c$  (m/s), além da amplitude de oscilação  $A$  (m), e a área da emissão da onda sonora  $a$  (m<sup>2</sup>), já mencionadas previamente. Essas variáveis são relacionadas de acordo com a seguinte equação (CONTAMINE, 1995):

$$P = \frac{1}{2} \rho \cdot c \cdot A^2 (2\pi f)^2 a \quad (9)$$

Outro fator a ser considerado durante os cálculos da energia desprendida para dispersar as partículas é que apesar de existir a relação descrita na equação acima, nem toda a energia é utilizada de fato para quebra de aglomerados, pois parte da energia é dissipada por perda térmica, podendo em alguns casos também ocorrer perda por reações químicas, como formação de radicais. Por este motivo se fez necessário o uso de banho de gelo para minimizar o aquecimento da amostra durante o processo de sonicação.

As dispersões coloidais foram então preparadas pelo método de sonicação direta como descrito anteriormente submergindo-se a ponta da sonda do ultrassom na mistura de fluido dispersante e nanopartículas a serem dispersas como mostrado na Figura 34.



*Figura 34. Sonicador Vibracell VCX 750 utilizado para preparar as dispersões.*

As amostras foram preparadas com o intuito de verificar o efeito de diversos parâmetros, como tipo de nanopartícula utilizada como fase dispersa na preparação da dispersão (posteriormente observada por microscopia ótica) concentração de partículas dispersas, meio dispersor escolhido (PEG300 ou PEG400, variando a massa molar) e condições de sonicação como tempo de processamento e amplitude de sonicação, além de verificar o efeito da temperatura de repouso da amostra para evaporação do etanol, sendo utilizado o álcool etílico absoluto PA da empresa Nox Solutions como solvente.

Inicialmente foram verificados os efeitos de tempo e amplitude de sonicação, preparando amostras de sílica de fumo hidrofílica (Aerosil 200) em polietilenoglicol 300, mantendo-se a concentração de nanopartículas fixa 10% em volume, e adicionando-se 40 mL de etanol antes do processo de dispersão para reduzir a viscosidade do fluido e auxiliar a dispersão das partículas durante a sonicação. Foram então preparadas amostras com tempos de sonicação de 1, 10, 30 e 60 minutos em banho de gelo, e amplitude fixa em 40%. Tais amostras foram levadas a uma estufa a 60 °C por 24 horas para que fosse evaporado o etanol após o processo de sonicação, a fim de se obter um fluido com apenas nanopartículas e PEG300. O procedimento realizado para verificar o efeito de tais condições de sonicação é representado pelo fluxograma da Figura 35.

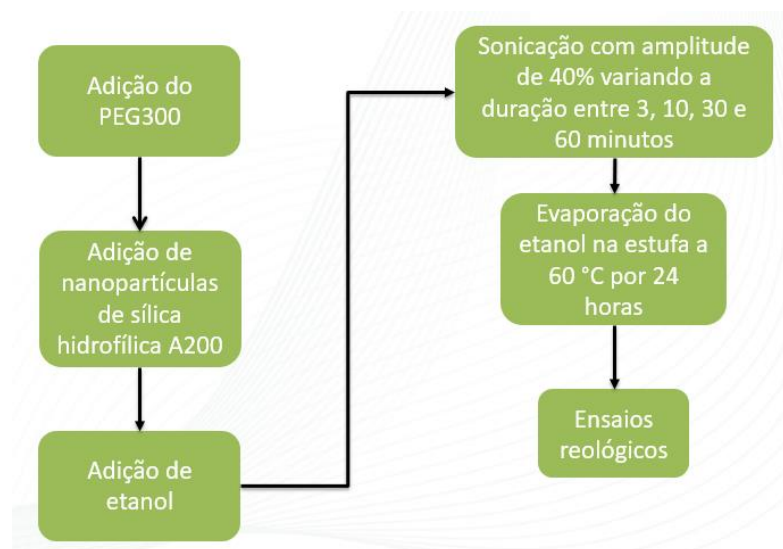


Figura 35. Fluxograma das etapas do ensaio para verificação do efeito do tempo de sonicação nas propriedades reológicas das dispersões.

Posteriormente, foram preparadas amostras de forma semelhante, porém variando-se desta vez a amplitude de sonicação das dispersões entre 20% e 80% variando-se 10% a amplitude de sonicação entre os testes. Desta vez foi mantido fixo o tempo de sonicação para que fosse possível verificar apenas o efeito da amplitude de sonicação nas propriedades reológicas das amostras. Este segundo procedimento é descrito em forma de fluxograma de forma mais simplificada na Figura 36.

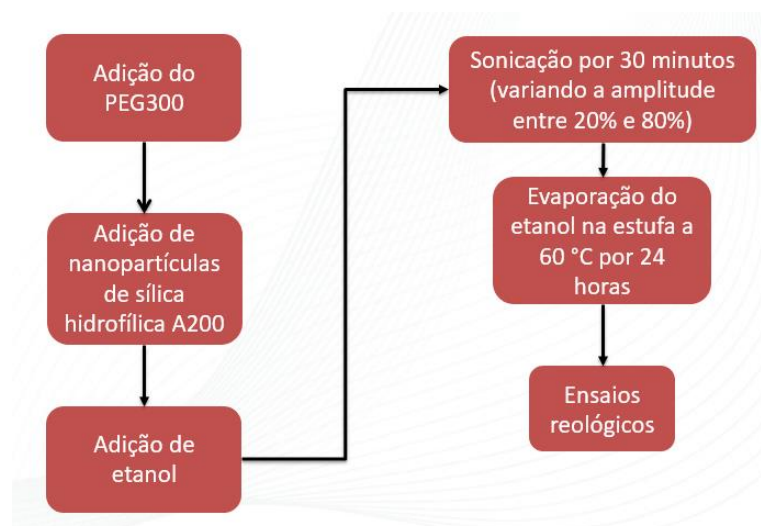


Figura 36. Fluxograma das etapas do ensaio para verificação do efeito da amplitude de sonicação nas propriedades reológicas das dispersões.

Outra análise realizada foi a do efeito da temperatura de evaporação do etanol nas propriedades reológicas durante o período no qual a amostra é deixada na estufa. Para isto, foram preparadas três amostras com 10% em volume de nanopartículas de sílica hidrofílica

Aerosil 200 em meio ao PEG300, repetindo-se o procedimento anterior de sonicação por 30 minutos com amplitude de 40%, evaporando o etanol com as amostras em repouso em três temperaturas diferentes, sendo elas, 60 °C, 70 °C e 80 °C, assim como mostrado na Figura 37.

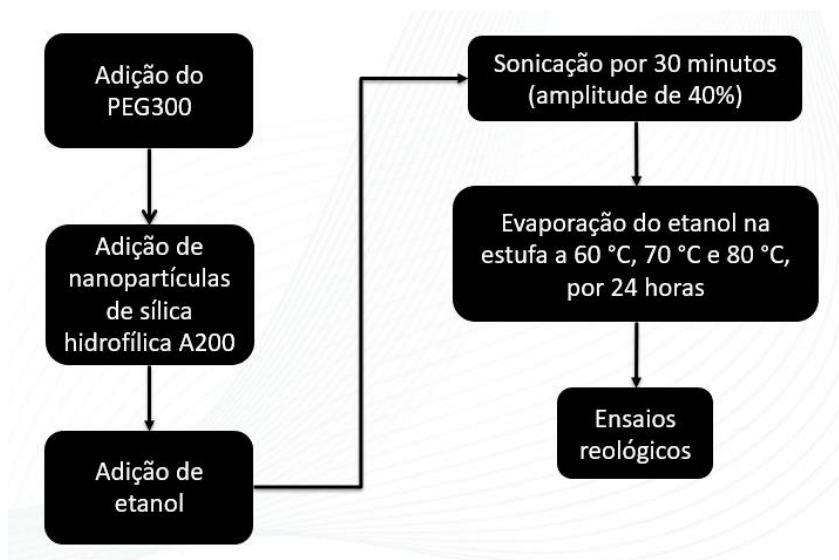


Figura 37. Fluxograma das etapas do ensaio para verificação do efeito da temperatura de evaporação do etanol nas propriedades reológicas das dispersões.

Após verificação do efeito das condições de sonicação e tempo de evaporação nas propriedades reológicas das amostras, foram realizados testes variando-se a massa molar do meio dispersor, preparando-se amostras com polietilenoglicol 300 e polietilenoglicol 400, fixando-se desta vez as condições de sonicação de 40% de amplitude em 30 minutos, para amostras com 11% em volume de sílica hidrofílica, também evaporando-se o etanol de acordo com o procedimento ilustrado no fluxograma da Figura 38.

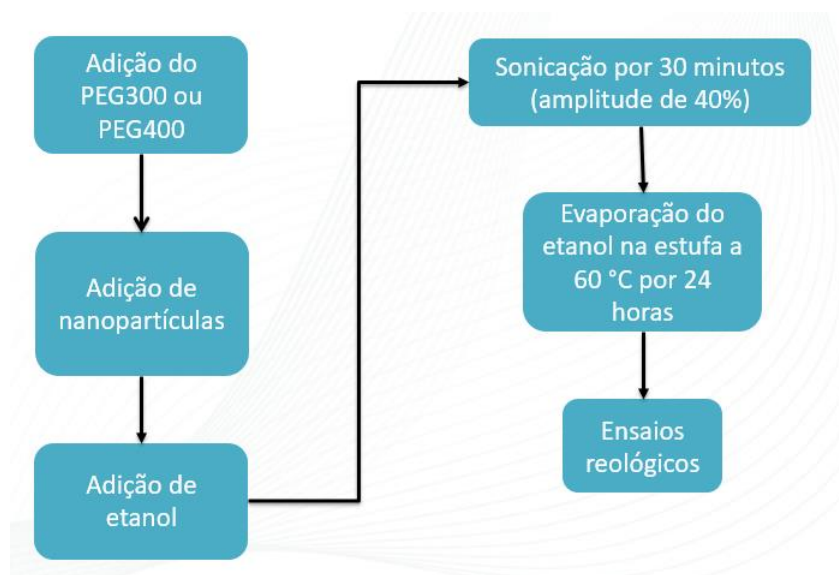


Figura 38. Procedimento realizado para comparação de propriedades reológicas de dispersões utilizando PEG300 e PEG400 como meio dispersor.

Em seguida, foram preparadas dispersões de sílica hidrofílica Aerosil A200 em PEG300 e sílica hidrofóbica Aerosil R812 também em meio ao PEG300, variando-se a concentração de nanopartículas entre 10% e 25% em volume, ambas seguindo o procedimento prévio, para verificar o efeito da concentração de partículas para estes sistemas, bem como comparar o efeito de utilizar partículas hidrofílicas e hidrofóbicas em meio ao PEG300.

Posteriormente o mesmo procedimento foi aplicado para a preparação de dispersões coloidais com concentrações em volume de 10%, 15%, 20% e 25% com outros tipos de nanopartículas em polietilenoglicol 300, sendo as nanopartículas utilizadas: haloisita, montmorilonita (organofílica Cloisite 30B e sódica MMTNa<sup>+</sup>) ou laponita (apenas uma por amostra). O processo de sonicação foi realizado com 40% de amplitude de oscilação de sonicação, durante 30 minutos também em banho de gelo para minimizar possíveis efeitos provenientes de aquecimento abrupto das amostras. Este procedimento é descrito etapa por etapa na Figura 39.

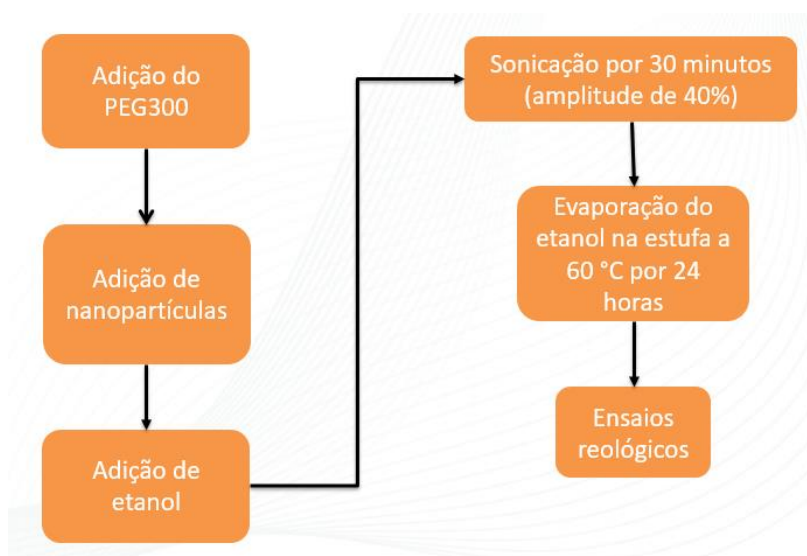


Figura 39. Fluxograma das etapas de preparação das dispersões com diferentes nanopartículas.

Por fim, foram realizados experimentos preparando dispersões híbridas, adicionando-se mais de um tipo de nanopartículas em meio ao PEG300. As misturas de nanopartículas escolhidas tiveram como base as dispersões de Aerosil A200 em PEG300, sendo então adicionado 1% em volume de outro tipo de nanopartícula nesse sistema. O procedimento para o desenvolvimento das dispersões híbridas é descrito na Figura 40. As nanopartículas utilizadas mais uma vez foram as de haloisita, Laponita, montmorilonita sódica e montmorilonita organofílica (Cloisite 30B).

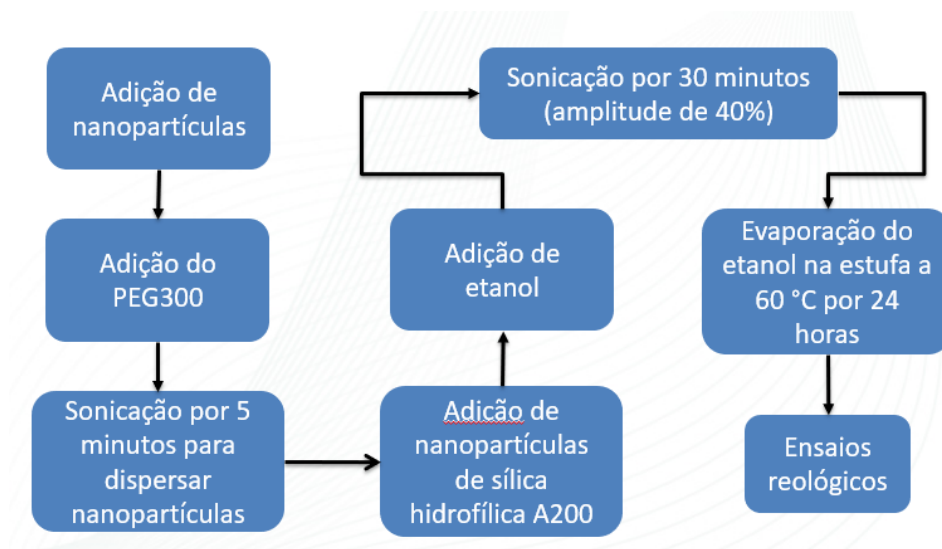
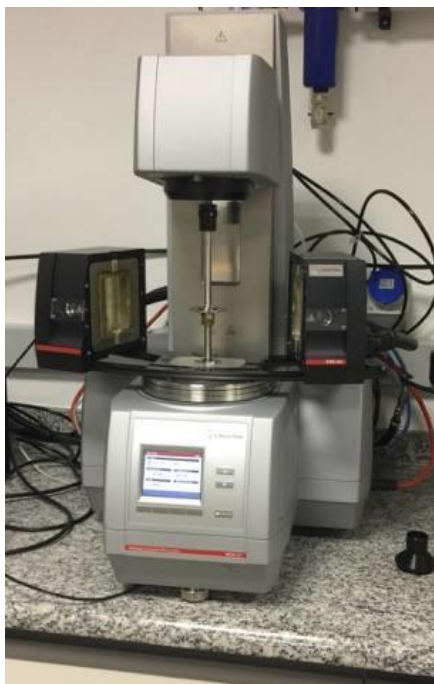


Figura 40. Fluxograma das etapas para o desenvolvimento de dispersões híbridas.

#### 5.4. Caracterização reológica das dispersões

As propriedades reológicas das dispersões coloidais preparadas foram analisadas em um reômetro rotacional Anton Paar MCR502 (Modular Compact Rheometer 502). As medidas foram feitas utilizando-se placas paralelas de 25 mm, e temperatura a 27 °C em todas as análises. Esses testes foram realizados a fim de se identificar qual dispersão apresenta melhores propriedades dilatantes para a posterior incorporação em um polímero, ou aplicação direta como fluido dilatante, bem como verificar o efeito da concentração de partículas, geometria das nanopartículas, massa molar do meio dispersor, condições de sonicação (tempo e amplitude de sonicação), temperatura de evaporação do etanol no comportamento reológico do material resultante, além de verificar a possibilidade do uso de mais de um tipo de nanopartículas para criar uma dispersão dilatante híbrida. O reômetro utilizado é mostrado na Figura 41.





*Figura 41. Reômetro MCR502 utilizado para a caracterização reológica das dispersões.*

Foram realizados ensaios rotacionais para obtenção de curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, no intervalo entre  $0.01 \text{ s}^{-1}$  e  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Foram obtidas curvas de viscosidade também para os meios dispersores puros, utilizados nesta pesquisa, para efeito de comparação com as dispersões desenvolvidas. Ensaios oscilatórios foram realizados posteriormente a fim de se obter informações a respeito da estrutura das dispersões.

Os ensaios oscilatórios realizados foram os de varredura de amplitude e varredura de frequência. O ensaio de varredura de amplitude foi realizado mantendo-se a frequência angular fixa em  $1 \text{ rad/s}$  e variando-se a amplitude de deformação de 0,1 a 100%. Enquanto no ensaio de varredura de frequência foi mantida fixa a amplitude de deformação em 0,1%, variando-se a frequência angular entre 0,1 e  $300 \text{ rad/s}$ . Amostras com diferentes tipos de nanopartículas e mesma concentração em volume de nanopartículas foram levadas à microscopia ótica, para verificação de uma possível diferença de estrutura produzida durante a dispersão das partículas, como complemento das análises. O equipamento utilizado para tal análise foi o microscópio ótico Zeiss AXIO Scope.A1, pertencente as instalações da Universidade Federal do ABC.



## 6. RESULTADOS

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos pelas dispersões das diferentes nanopartículas (sílica de fumo hidrofílica e hidrofóbica, haloisita, laponita e montmorilonita sódica e organofílica) variando-se as concentrações em volume entre 10% e 25%. Este capítulo é dividido em quatro partes, sendo a primeira relacionada à caracterização das nanopartículas utilizadas neste trabalho. A segunda demonstra os aspectos das dispersões obtidas, a terceira apresenta resultados de testes reológicos rotacionais, por meio de curvas de viscosidade obtidas para as amostras. Por fim, a quarta parte apresenta resultados de testes reológicos oscilatórios, com o intuito de verificar o comportamento viscoelástico das amostras.

### 6.1. Caracterização das partículas

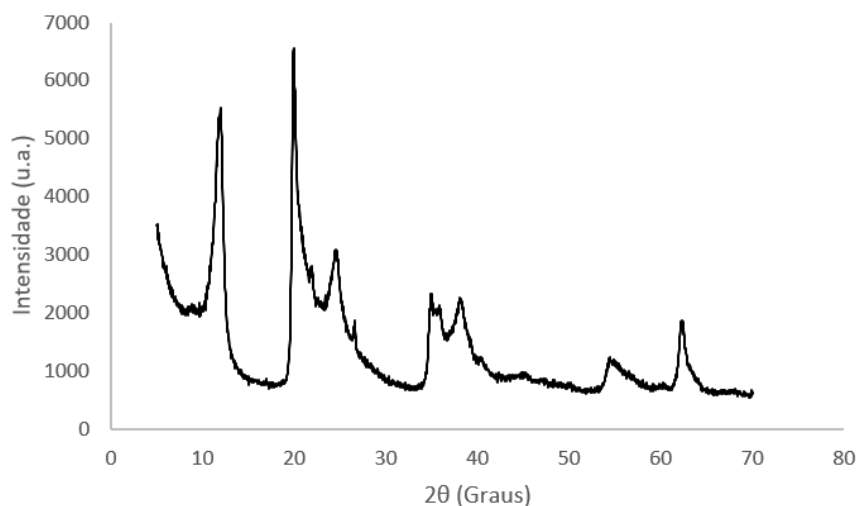
Esta primeira etapa consiste na análise das propriedades das partículas utilizadas, e se faz necessária pois sabendo que as características das partículas afetam drasticamente as propriedades finais das dispersões, estas análises permitirem que posteriores análises possam ser realizadas, utilizando tais informações como referência. A primeira análise, a de potencial zeta ( $\zeta$ ), mostrou-se ineficaz para determinar a estabilidade das dispersões, exceto para a dispersão de polietilenoglicol 300 com nanopartículas de sílica Aerosil 200, que apresentou valor de potencial zeta de -12,44 mV, sendo este valor não suficiente para considerar a dispersão estável e eliminar a possibilidade de floculação. As demais dispersões envolvendo nanopartículas de haloisita, montmorilonita e Laponita não apresentaram resultados satisfatórios nesta análise, possivelmente devido à baixa condutividade das partículas, inviabilizando esta análise.

A posterior análise das partículas foi a área superficial pelo método de BET. Esta análise resultou nos valores de área superficial apresentados na Tabela 8.

*Tabela 8. Área superficial das partículas calculada pelo método de BET*

<b>Amostras</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>
<b>Aerosil R812</b>	206.989
<b>Haloisita</b>	27.709
<b>Cloisite 30B</b>	8.907
<b>Laponita RD</b>	270.669
<b>Cloisite Na<sup>+</sup></b>	20.825
<b>Aerosil A200</b>	103.433

Posteriormente foram analisados os difratogramas de raios X obtidos para cada tipo de nanopartícula, comprovando assim que se tratam de nanopartículas de haloisita, montmorilonita Cloisite 30B, e Laponita RD por meio da análise dos picos característicos de cada material. O difratograma da haloisita é apresentado na Figura 42.



*Figura 42. Difratograma de raios X da haloisita.*

Os picos em aproximadamente 10° e entre 20° e 30°, bem como entre 35° e 40° na Figura 42 estão de acordo com o esperado para amostras de haloisita, bem como o espaçamento basal de 0,742 nm extraído por meio do valor de 2θ apresentado no difratograma, confirmando o material escolhido para o desenvolvimento da pesquisa. A Figura 43 por sua vez confirma outra nanopartícula utilizada como sendo de fato montmorilonita pela observação do pico em aproximadamente 7° e espaçamento basal de 1,84 nm.

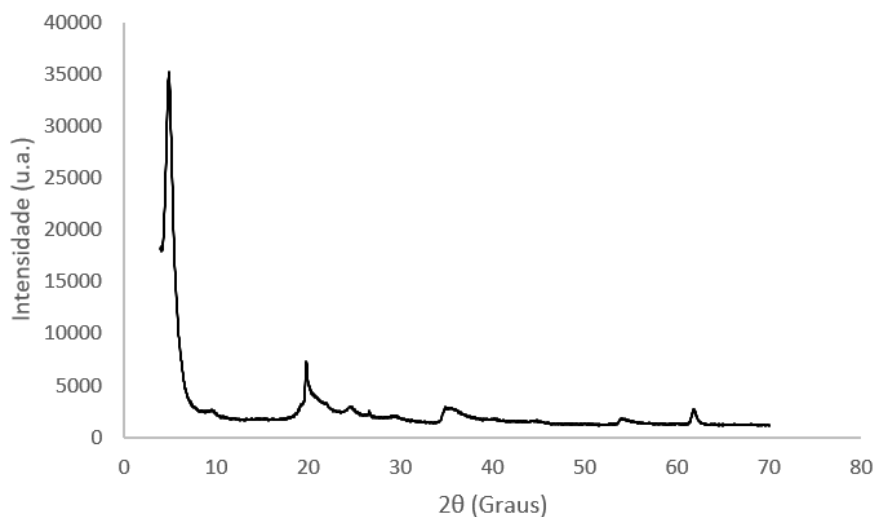


Figura 43. Difratoograma de raios X da montmorilonita Cloisite 30B.

Completando as análises de difração de raios X, na Figura 44 é mostrado o difratograma obtido para a Laponita RD.

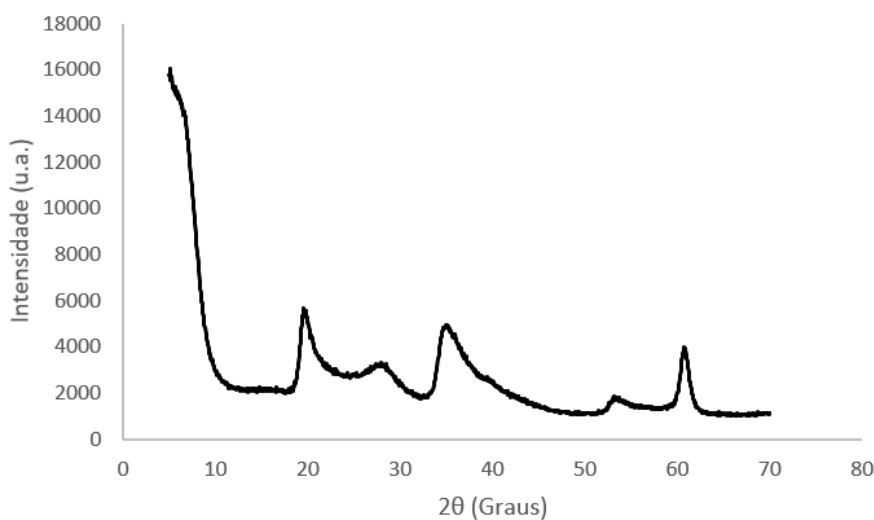


Figura 44. Difratoograma da Laponita RD.

Os picos verificados estão de acordo com o esperado de acordo com a literatura (CUNHA, LIMA, *et al.*, 2017), comprovando que este material se trata da Laponita, com picos em aproximadamente 3° (este não verificado de forma clara, devido a limitação do equipamento utilizado), 20°, 28°, 35°, 53° e 61°, aproximadamente, e espaçamento basal de 1,73 nm.

## 6.2. Aspecto das dispersões obtidas

As amostras preparadas por meio do método de sonicação foram analisadas visualmente antes da observação em microscópio óptico e das análises reológicas, e foi determinado um limite máximo de concentração de partículas para as dispersões, acima do qual as amostras se tornaram muito viscosas e até sólidas após a dispersão, o que impediria os testes reológicos. A concentração máxima de montmorilonita Cloisite 30B foi definida em 20% em volume, e a de laponita em 25% em volume, conforme ilustrado na Figura 45.



*Figura 45. Aspecto das dispersões de montmorilonita e laponita com concentração em volume de partículas de 20% e 25% respectivamente.*

Além dessas amostras, as dispersões de sílica hidrofílica Aerosil 200 e sílica hidrofóbica R812 também exibiram aspectos como viscosidade extremamente alta, ou aspecto sólido que impediram ensaios reológicos posteriormente para concentrações acima de 11% em volume, sendo por esse motivo, necessário fazer as análises posteriormente com essa concentração. Em geral, as dispersões de sílica em polietilenoglicol 300 apresentaram um dos três aspectos apresentados na Figura 46, tanto para variações de concentração, quanto para variações nas condições de sonicação.



Figura 46. Os três aspectos das dispersões de sílica hidrofílica Aerosil 200 com concentração de 10% em volume de partículas resultantes da variação de condições de tempo e amplitude de sonicação, (a) sólido, (b) gel e (c) líquido.

No primeiro estudo envolvendo a variação de tempo de sonicação, nenhuma amostra apresentou o aspecto sólido exibido na Figura 46(a), sendo que as amostras de 3 e 10 minutos apresentaram o aspecto de gel Figura 46(b) e as amostras dispersadas em 30 e 60 minutos apresentaram o aspecto de líquido viscoso mostrado na Figura 46(c). Já no segundo estudo, envolvendo o efeito da amplitude de sonicação, mantendo-se o tempo de sonicação fixo em 30 minutos, todas as amostras dispersadas utilizando entre 30 e 60% de amplitude apresentaram o aspecto de líquido viscoso. Contudo, as amostras dispersadas fora desse intervalo tornaram-se sólidas. Na dispersão com 20% de amplitude, acredita-se que a energia fornecida não tenha sido suficiente para a quebra de aglomerados, enquanto acima de 60% de amplitude, houve a formação intensa de espuma durante a sonicação, sendo o possível motivo da dispersão ineficaz observada. As Tabela 9 e Tabela 10 mostram de forma sucinta os aspectos resultantes das amostras produzidas nas variadas condições de sonicação.

Tabela 9. Aspecto das dispersões com 10% em volume de sílica em PEG300 de acordo com o tempo de sonicação.

<b>Tempo de sonicação (minutos)</b>	<b>Aspecto da amostra</b>
3	Gel
10	Gel
30	Líquido viscoso
60	Líquido viscoso

*Tabela 10. Aspecto das dispersões com 10% em volume de sílica em PEG300 de acordo com a amplitude de sonicação.*

<b>Amplitude de sonicação</b>	<b>Aspecto</b>
20%	Sólido
30%	Líquido viscoso
40%	Líquido viscoso
50%	Líquido viscoso
60%	Líquido viscoso
70%	Sólido
80%	Sólido

Em seguida, as amostras foram analisadas por microscopia óptica, mostradas na Figura 47, onde é possível verificar amostras contendo 10% em volume de nanopartículas. As nanopartículas de sílica não podem ser claramente vistas na Figura 47(a) por terem índice de refração semelhante ao da matriz de PEG. As micrografias das Figuras 47(b d) foram obtidas em modo de luz polarizada para ressaltar o contraste entre as partículas e a matriz. Pode-se ver que as partículas de haloisita (Figura 47(b)) e montmorilonita (Figura 47(d)) estão mais bem dispersas que a laponita (Figura 47(c)), indicando que o processo de dispersão não foi capaz de promover uma estrutura muito refinada de laponita no PEG.

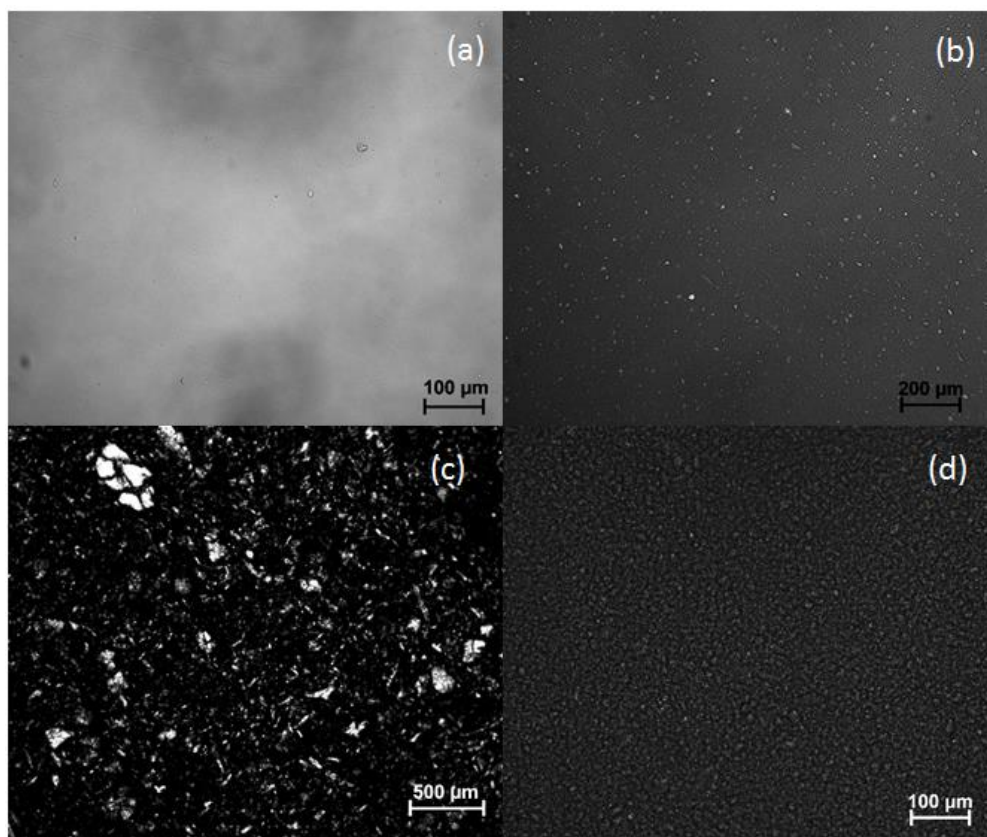


Figura 47. Fotomicrografias ópticas com concentração em volume de 10% de (a) nanopartículas de sílica (b) *halosita* (c) *laponita* e (d) *montmorillonita*.

### 6.3. Caracterização reológica das dispersões por ensaios rotacionais

Neste subcapítulo são analisados os comportamentos reológicos das dispersões por meio de ensaios rotacionais e ensaios oscilatórios com o intuito de verificar as propriedades viscoelásticas das dispersões, bem como obter curvas de viscosidade para a compreensão do comportamento dos fluidos quando submetidos a uma determinada taxa de cisalhamento.

#### 6.3.1. Efeito das condições de sonicação nas propriedades reológicas

A fim de verificar o comportamento reológico das diferentes dispersões em função da taxa de cisalhamento, foram obtidas curvas de viscosidade por ensaio reológico rotacional conforme descrito no subcapítulo 3.4. Por meio da análise e comparação das diferentes curvas, foi possível identificar padrões e comportamentos diferentes das dispersões para diferentes condições de sonicação aplicadas, podendo assim identificar a melhor condição de tempo e amplitude de sonicação para a obtenção de fluidos dilatantes para a concentração de nanopartículas de sílica em questão.

A Figura 48 mostra o efeito do tempo de sonicação nas propriedades reológicas de amostras com 10% em volume de partículas de sílica Aerosil 200. Na figura, é possível observar uma tendência de redução de viscosidade em todo o intervalo de taxa de cisalhamento estudado, além de uma transição de comportamentos, de pseudoplástico nas amostras com até 10 minutos de sonicação, para um comportamento dilatante com 30 minutos de dispersão por sonicação e encerramento com um comportamento levemente pseudoplástico novamente na amostra submetida a 60 minutos de sonicação.

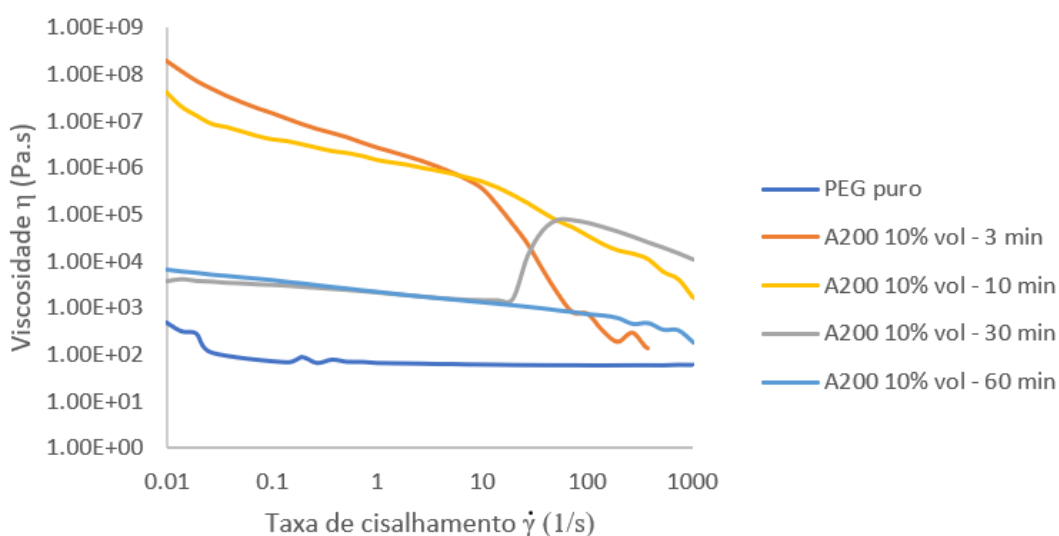


Figura 48. Curvas de viscosidade de dispersões de partículas de sílica em meio a polietilenoglicol com diferentes tempos de sonicação.

O comportamento pseudoplástico observado nas amostras submetidas ao processo de dispersão por ultrassom até 10 minutos ocorre possivelmente devido ao tempo insuficiente para quebrar uma quantidade considerável de aglomerados de nanopartículas de sílica, sendo que nas amostras submetidas a 3 e 10 minutos de dispersão já se observa uma redução de viscosidade devido ao maior número de aglomerados quebrados durante a sonicação. A amostra submetida a 30 minutos de dispersão foi a única a apresentar comportamento dilatante. Isso se deve possivelmente à defloculação suficiente para apresentar menor viscosidade até aproximadamente  $10 \text{ s}^{-1}$ , ou seja, houve redução do tamanho dos aglomerados e melhor dispersão das partículas no meio. Porém a uma taxa de cisalhamento crítica de aproximadamente  $20 \text{ s}^{-1}$ , as partículas dispersas no meio já começam a se aproximar formando *clusters* devido às forças hidrodinâmicas sobrepondo-se à força de repulsão entre as partículas, dificultando então o fluxo da forma que ocorria para taxas de cisalhamento menores. O aumento de viscosidade é abrupto e resulta em um aumento de aproximadamente 70 vezes a viscosidade inicialmente obtida para a amostra.



Naturalmente esperava-se que a dispersão obtida com 60 minutos de sonicação apresentasse comportamento dilatante semelhante, entretanto tal comportamento não foi observado. Em vez disso, foi verificada uma curva com viscosidade inicial semelhante, com comportamento levemente pseudoplástico, porém sem o pico dilatante no intervalo de taxa de cisalhamento estudado. O desaparecimento de tal comportamento possivelmente ocorreu devido à sonicação excessiva, reduzindo bastante o tamanho dos aglomerados, e considerando o fato de se utilizar partículas em escala nanométrica visando o desenvolvimento de um fluido dilatante, a sonicação excessiva mostra-se prejudicial às propriedades resultantes, pois como verificado na literatura, aglomerados menores tendem a apresentar comportamento dilatante em taxas de cisalhamento críticas elevadas (BARNES, 1989). Desse modo, para este estudo, é provável que a taxa de cisalhamento crítica da amostra submetida a sonicação por 60 minutos encontre-se acima do intervalo estudado.

A partir dos resultados obtidos para varredura de tempo de sonicação das amostras, foi considerado que o tempo de 30 minutos é o mais adequado para o desenvolvimento de fluidos dilatantes nessas condições de concentração e materiais utilizados. Portanto foi realizado o estudo do efeito da amplitude de oscilação de sonicação variando-se a amplitude entre 20% e 80% durante 30 minutos de dispersão por ultrassom.

As amostras preparadas utilizando-se amplitudes de 20, 70 e 80% resultaram em materiais sólidos, conforme descrito previamente, enquanto as amostras preparadas utilizando-se amplitude de oscilação de sonicação entre 30% e 60% resultaram em amostras com aspecto de líquido viscoso, e comportamento reológico conforme mostrado na Figura 49.

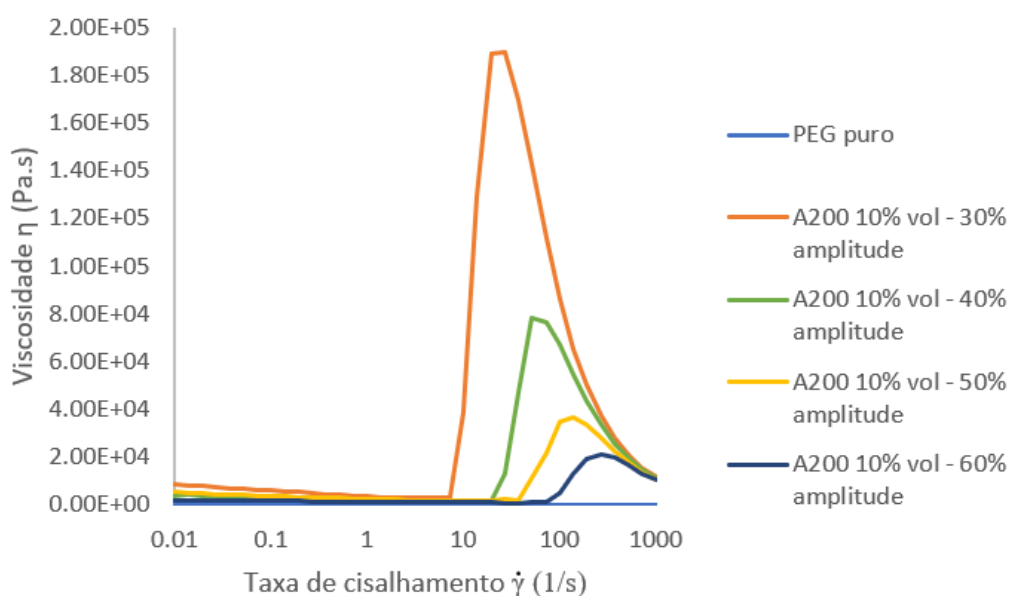


Figura 49. Curvas de viscosidade de dispersões de partículas de sílica em polietilenoglicol com variadas amplitudes de sonicação.

Conforme observado, o aumento da amplitude de oscilação não resultou no aumento das propriedades dilatantes das amostras, e sim na diminuição da intensidade do pico dilatante, sendo o maior pico atingido pela amostra dispersa com 30% de amplitude. Isso se deve ao fato de que com o aumento da amplitude há um aumento da energia dispersa na amostra, utilizada para quebrar aglomerados formados por redes de nanopartículas de sílica. Esse aumento de energia favorece a quebra de mais aglomerados, reduzindo o número de aglomerados presentes na amostra com tamanho adequado para apresentar dilatância no intervalo de taxa de cisalhamento estudado. Com o aumento da energia, o pico dilatante torna-se menos intenso, e a taxa de cisalhamento crítica aumenta proporcionalmente.

### 6.3.2. Efeito da massa molar do meio dispersor nas propriedades reológicas

A fim de verificar um possível efeito da massa molar do meio dispersor escolhido para o desenvolvimento dos fluidos dilatantes, foram preparadas dispersões de nanopartículas de sílica hidrofílica Aerosil 200 com polietilenoglicol de duas massas molares diferentes: 300 g/mol (PEG300) e 400 g/mol (PEG400). Inicialmente, foram verificadas as curvas de viscosidade de cada um dos meios dispersores isoladamente, o comportamento de cada um é ilustrado na Figura 50.

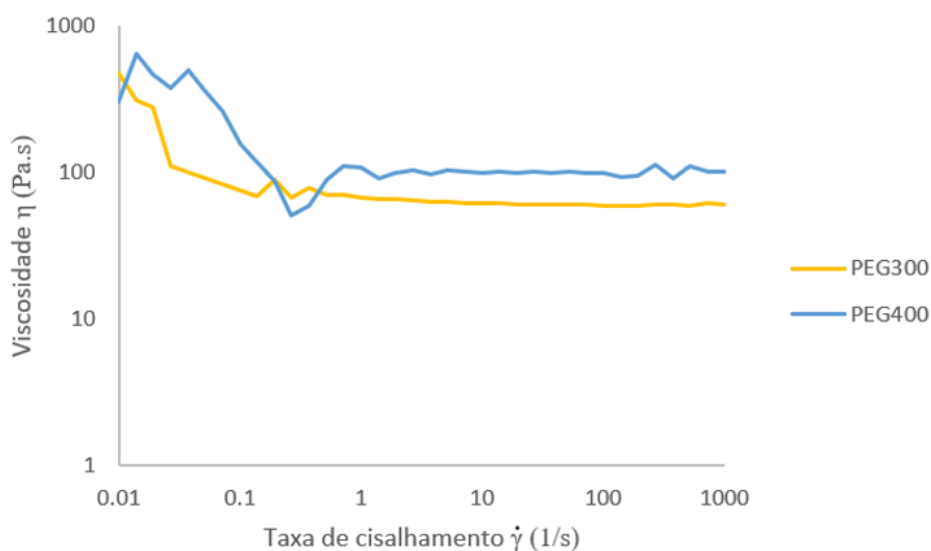


Figura 50. Curvas de viscosidade dos meios dispersores puros variando-se a massa molar.

É observado que ambas as amostras possuem comportamento pseudoplástico, porém o polietilenoglicol de maior massa molar possui maior viscosidade em média ao longo de todo o intervalo de taxa de cisalhamento estudado. O resultado apresentado está de acordo com o esperado, pois a maior massa molar do PEG400 indica um oligômero com cadeias maiores, o

que dificulta a movimentação das mesmas durante a aplicação de uma determinada taxa de cisalhamento. As maiores cadeias presentes no PEG400 também resultam em uma maior pseudoplasticidade, pois com a aplicação da taxa de cisalhamento, existe uma maior tendência de alinhamento das cadeias, o que implica em uma maior queda de viscosidade ao longo do intervalo de taxa de cisalhamento estudado a partir do repouso.

As dispersões de sílica hidrofílica em meio a polietilenoglicol 300 e 400 apresentaram curvas de viscosidade com pequenas diferenças tanto de taxa de cisalhamento crítica, na qual o comportamento dilatante é observado, quanto na intensidade do pico dilatante observado. Estas diferenças estão de acordo com o esperado, pois o polietilenoglicol 300, por possuir cadeias poliméricas menores, possui mais hidroxilas como um todo, aumentando o caráter polar do meio e consequentemente melhorando a interação do meio dispersor com as nanopartículas de sílica que são hidrofílicas. Com isso, as partículas tendem a se aglomerar menos, potencializando a dilatância da dispersão. O comportamento reológico de ambas as dispersões pode ser observado na Figura 51.

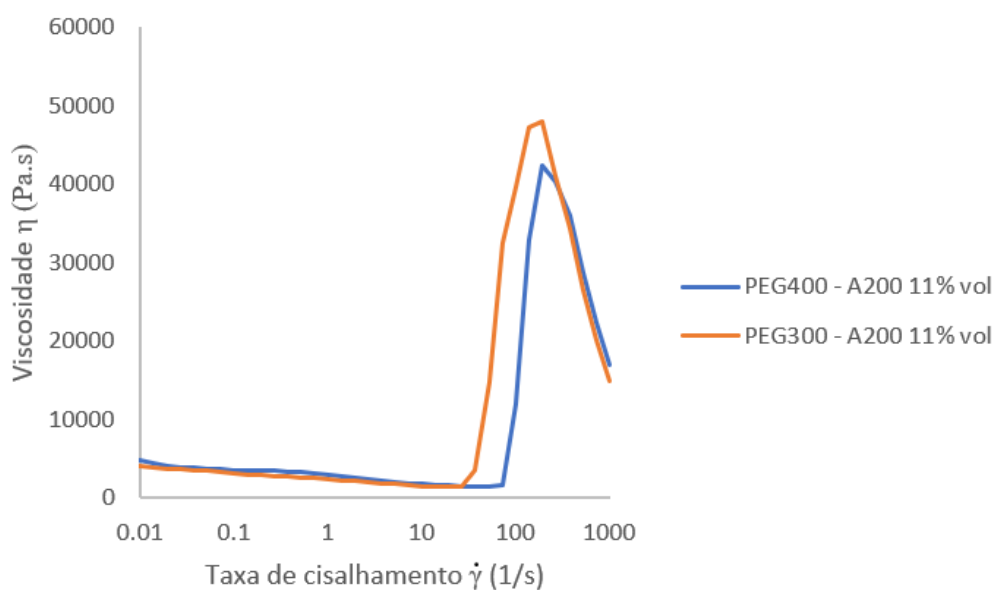


Figura 51. Curvas de viscosidade de dispersões de nanopartículas de sílica hidrofílica (A200) em PEG300 e PEG400.

### 6.3.3. Efeito da temperatura de evaporação do etanol nas propriedades reológicas

Uma análise utilizando três dispersões coloidais com 10% de concentração em volume de sílica hidrofílica A200 em PEG300 foi realizada para verificar o efeito da temperatura de evaporação do solvente, tais amostras foram preparadas utilizando-se etanol durante o processamento por sonicação, e evaporando-o durante 24 horas em temperaturas diferentes, de 60, 70 e 80 °C. Tais amostras foram analisadas por meio de ensaios reológicos rotacionais, exibindo curvas de viscosidades apresentadas na Figura 52 a seguir:

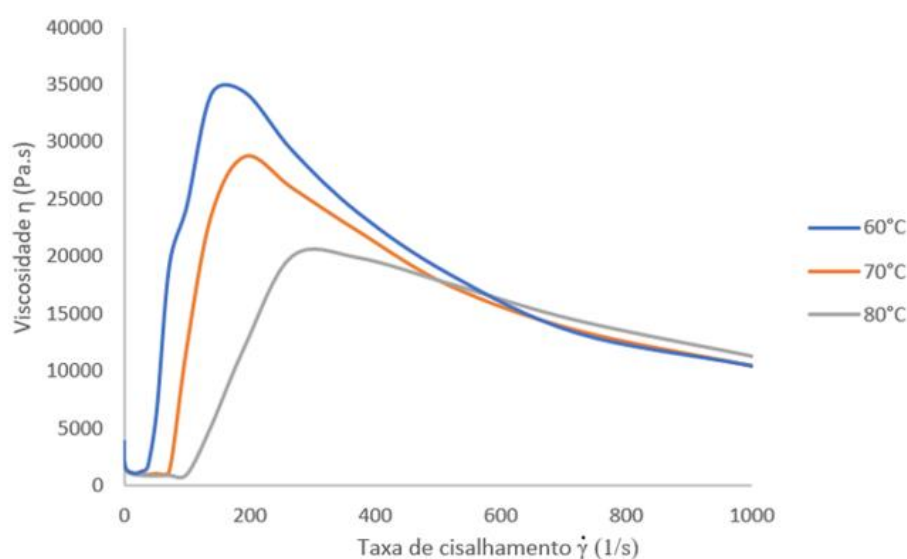


Figura 52. Curvas de viscosidade de dispersões de nanopartículas de sílica hidrofílica (A200) em PEG300, com diferentes temperaturas de evaporação do etanol.

Por meio da análise da intensidade do pico dilatante de cada curva, pode-se observar que o aumento da temperatura de repouso para evaporação do etanol influencia de maneira negativa a intensidade do pico dilatante apresentado pela dispersão. Considerando que se tratam de amostras idênticas variando apenas a temperatura de evaporação do solvente, pode-se inferir que com tal efeito observado se deve a uma maior taxa de evaporação do etanol nas amostras sob repouso em uma temperatura mais elevada. A taxa de evaporação mais alta implica em menos tempo para que as partículas se movimentem até atingir um estado de equilíbrio onde a dispersão apresenta um aspecto de líquido viscoso, portanto, menor taxa de difusão. Com isso, em teoria pode-se presumir que com maior tempo em uma taxa de mais fácil difusão, as partículas apresentassem um estado resultante de maior aglomeração, o que não foi observado nos ensaios reológicos. Entretanto, existe a possibilidade de que o aumento da temperatura de evaporação do solvente possa ter favorecido uma aglomeração das

nanopartículas, resultando em picos dilatantes menos intensos, estando de acordo com o comportamento reológico observado.

#### **6.3.4. Curvas de viscosidade de dispersões de diferentes nanopartículas em PEG300**

A fim de verificar o comportamento reológico das diferentes dispersões em função da taxa de cisalhamento, foram obtidas curvas de viscosidade por ensaio reológico rotacional conforme descrito no subcapítulo 3.6. Por meio da análise das diferentes curvas e comparação, é possível identificar padrões e comportamentos diferentes das dispersões, podendo-se assim inferir possíveis interações que ocorrem em determinadas circunstâncias.

A Figura 53, mostra a curva de viscosidade de dispersões de sílica de fumo Aerosil A200 e Aerosil R812 com concentração de 11% em volume, em meio a polietilenoglicol em comparação com a curva de viscosidade do meio dispersante puro. É verificado por meio dessa comparação, que ambas as dispersões apresentam aumento da viscosidade se comparadas ao polietilenoglicol puro, e comportamento não newtoniano, diferentemente da curva do meio dispersante isolado. Pode-se notar também, uma diferença nas curvas obtidas para as dispersões de Aerosil A200 e Aerosil R812. A primeira, devido às hidroxilas presentes na superfície das partículas, é hidrofílica e possui boa interação com o polietilenoglicol que também possui hidroxilas em sua cadeia. Isto facilita a dispersão das partículas de Aerosil A200 nesse meio dispersante, diminuindo também tendência de floculação das partículas e como resultado disto somado a repulsão entre as partículas, tem-se uma dispersão que ao atingir uma determinada taxa de cisalhamento, evidencia um leve comportamento dilatante. As partículas de Aerosil R812 por outro lado, por serem hidrofóbicas, tendem a se aglomerar, evitando contato com o meio dispersante composto por polietilenoglicol, e ao aumentar a taxa de cisalhamento, os aglomerados dessa dispersão são temporariamente quebrados gerando assim o comportamento pseudoplástico observado.

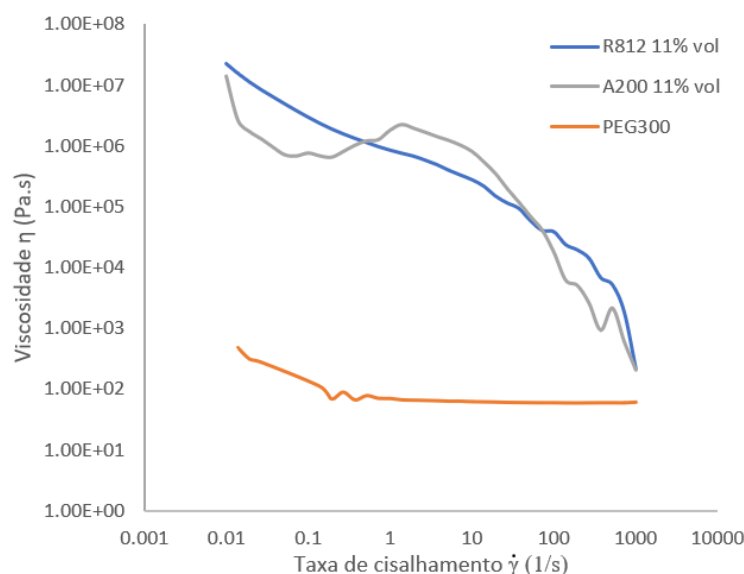


Figura 53. Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para PEG300 puro e dispersões de Aerosil A200 e R812

Deve-se ressaltar que a pequena dilatância observada na curva de viscosidade da dispersão com Aerosil 200 ainda não possibilita aplicações para a mesma, sendo necessária a alteração de algumas condições como método de dispersão e concentração de partículas para que esta atinja um comportamento dilatante mais acentuado.

Comparativamente, nota-se que a dispersão com sílica de fumo A200 é a única a evidenciar um comportamento dilatante perceptível, de acordo com a Figura 54. As demais dispersões utilizando diferentes nanopartículas apresentam em geral, comportamento pseudoplástico. Pode-se atribuir esse comportamento a uma possível orientação das partículas ao fluxo, por serem todas partículas com alta razão de aspecto, porém esse pode ser também o indício de uma possível floculação das partículas.

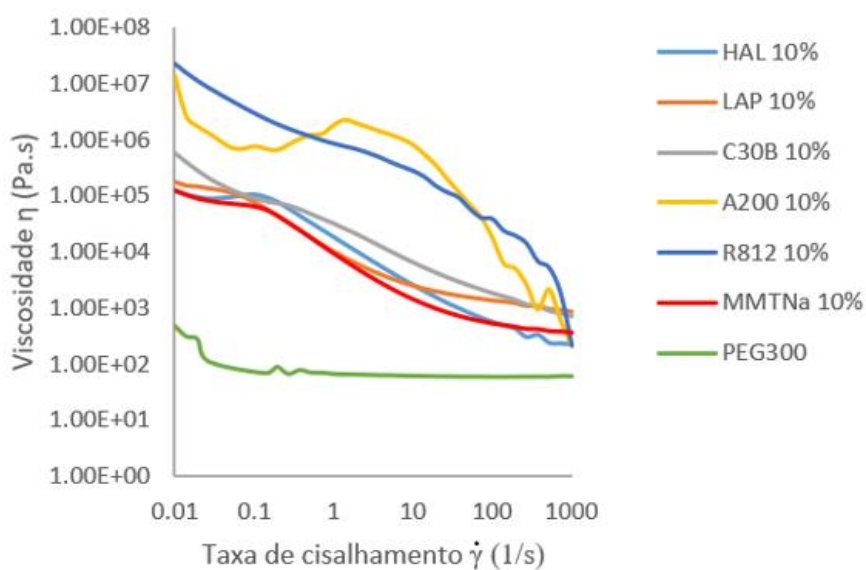


Figura 54. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para dispersões com concentração de 10% em volume.

Analisando isoladamente o comportamento de cada tipo de dispersão, variando-se apenas a concentração de partículas, verifica-se que há um padrão de aumento da viscosidade ao aumentar-se a concentração de partículas para todos os casos, como mostrado na Figura 55 para dispersões de haloisita variando-se a concentração em volume e no Apêndice A para as dispersões com demais tipos de nanopartículas. No caso da haloisita, observa-se uma pequena variação, semelhante a um platô, prévio ao comportamento pseudoplástico de queda de viscosidade. Isto pode ser um indicativo de um sutil comportamento dilatante. Curiosamente, embora essa dilatância seja baixa, os valores de taxa de cisalhamento crítica em que ocorre aumentam com a concentração, um efeito oposto ao apresentado na Figura 17.

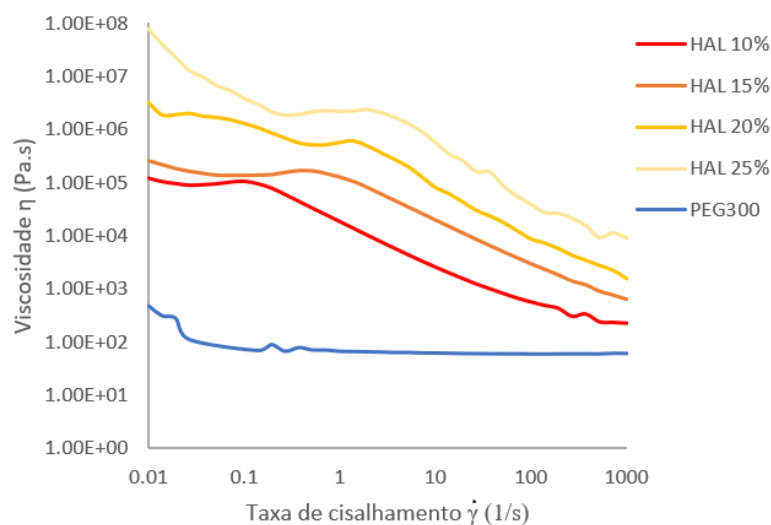


Figura 55. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para dispersões de haloisita com diferentes concentrações em massa de nanopartículas.

### 6.3.5. Curvas de viscosidade de dispersões híbridas

Com o intuito de desenvolver dispersões maximizando o comportamento dilatante das mesmas, foram realizadas análises do efeito das condições de processamento, bem como efeito da concentração, geometria das partículas dentre outros, como descritos nos tópicos anteriores. Contudo, todos os tópicos anteriores consideram apenas a ideia do desenvolvimento de dispersões com apenas um tipo de partícula em um meio dispersor, no entanto, o que ocorreria no caso de uma dispersão com mais de um tipo de partículas sob ação de um intervalo de taxa de cisalhamento como aqueles aos quais as amostras anteriores foram submetidas?

Estudos sugerem a possibilidade do uso mais de um tipo de nanopartículas em um meio dispersor, criando o que pode-se chamar de dispersão híbrida (LAHA e MAJUMDAR, 2016). De acordo com Laha e Majumdar, é possível que o uso de partículas com tamanho médio diferentes, e interação resultante de repulsão entre elas, possam acentuar o comportamento dilatante da dispersão, fazendo com que as diferentes partículas interajam criando uma sinergia benéfica para o desenvolvimento de fluidos dilatantes. Uma hipótese sugerida nestes estudos prévios, é de que as partículas maiores, durante a aplicação de uma taxa de cisalhamento acima da taxa de cisalhamento crítica, sirvam de referência para o encontro das outras partículas e a subsequente formação de *hydroclusters*.

Por tais motivos, surgiu como hipótese interessante a análise de um possível efeito semelhante ao se desenvolver dispersões híbridas a partir das nanopartículas utilizadas



previamente neste trabalho. Sendo assim, utilizando a dispersão de nanopartículas de sílica hidrofílica A200 com 10% em volume de partículas como base para o desenvolvimento das dispersões híbridas, foram adicionadas pequenas porções de outras partículas, equivalentes a 1% em volume da dispersão total durante o processo de sonicação como descrito na metodologia. A escolha de tal dispersão como base, se deu pelos resultados alcançados até então, com resultados que comprovam comportamento dilatante considerável, além de demonstrar também potencial para maximização de suas propriedades dilatantes a partir da alteração das condições de sonicação.

A Figura 56 demonstra o comportamento reológico de cada uma das dispersões híbridas preparadas. Nesse gráfico apresentando, pode-se observar que a adição de mais de um tipo de nanopartícula foi benéfica para a maximização das propriedades dilatantes de alguns dos fluidos preparados (como foi observado nas dispersões que incluem 1% em volume de haloisita ou montmorilonita sódica), enquanto outros sistemas apresentaram redução da intensidade do pico dilatante, como foi o caso das dispersões que incluem nanopartículas de Laponita ou montmorilonita organofílica (Cloisite 30B). Esta diferenciação dos comportamentos reológicos não é surpresa, considerando que em ambos os sistemas com propriedades pioradas, as nanopartículas não apresentavam boa interação com o meio dispersor. Como mostrado na Figura 47, a Laponita não apresentou boa dispersão quando submetida ao mesmo processamento que as demais nanopartículas, sendo assim, o resultado negativo de tal dispersão híbrida não surpreende, algo que ocorreu de forma semelhante para a dispersão de montmorilonita organofílica Cloisite 30B. Esta última, apresentou da mesma maneira, uma má dispersão quando submetida as mesmas condições de processamento, e tal comportamento já era esperado por se tratar de nanopartículas organofílica em um meio dispersor polar (polietilenoglicol 300), diferente do outro tipo de montmorilonita utilizado, a sódica.

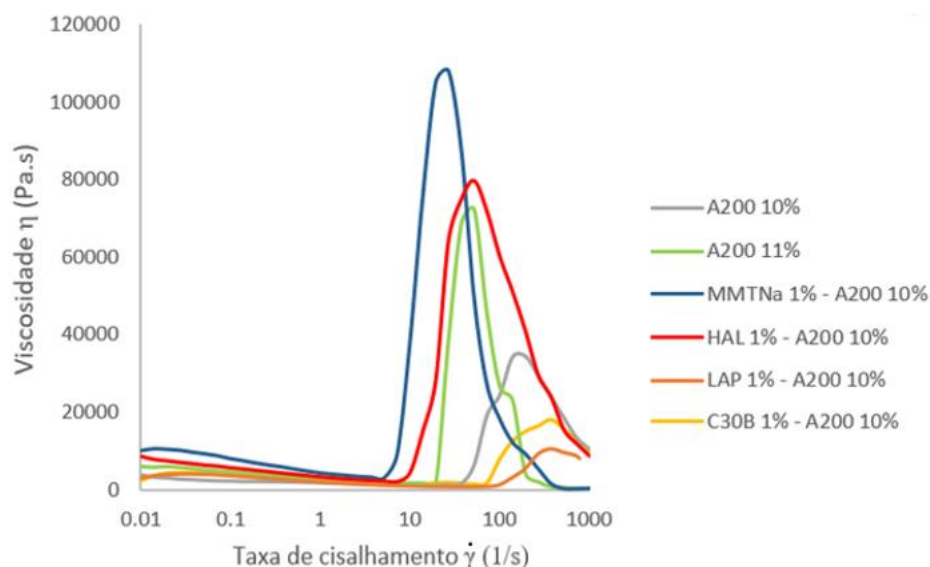


Figura 56. Curvas de viscosidade de dispersões híbridas.

A melhoria nas propriedades dilatantes das dispersões híbridas com haloisita ou montmorilonita sódica pode ter sido devida ao fenômeno sugerido por Laha e Majumba, pois tanto as partículas de haloisita quanto as de montmorilonita sódica possuem razão de aspecto elevadas, além de serem muito maiores do que as nanopartículas de sílica hidrofílica Aerosil 200 utilizadas como padrão em todas as dispersões híbridas. Estes fatores podem ter contribuído para que durante a aplicação de uma taxa de cisalhamento maior que a taxa de cisalhamento crítica, *hydroclusters* tenham sido formados mais facilmente tendo como referência as partículas maiores, fazendo com que os *clusters* se formem ao redor de tais partículas e diminuindo a distância percorrida pelas partículas menores, além de possuir melhor interação entre partículas e meio dispersor, facilitando a ocorrência do comportamento dilatante.

Para comprovar que de fato o aumento da intensidade do pico dilatante das dispersões híbridas se deu por interações sinérgicas como sugerido anteriormente, e não apenas pelo aumento da concentração em volume total de partículas no sistema, o comportamento reológico de tais dispersões foi comparado com o da dispersão de sílica hidrofílica pura, com concentração de 11% em volume, assim como tais dispersões híbridas. O resultado observado então, demonstra que houve de fato uma melhoria por outros fatores que não apenas o aumento de partículas no sistema, como os listados anteriormente possivelmente. Este resultado se mostra muito promissor, não apenas contribuindo para a melhoria das propriedades dilatantes das dispersões estudadas, mas também abrindo margem para futuros

estudos, aprofundando o conhecimento a respeito de tal fenômeno e visando maior otimização da dilatância de dispersões.

#### **6.4. Caracterização reológica por ensaios oscilatórios**

Ensaaios reológicos oscilatórios foram realizados com o intuito de verificar o comportamento viscoelástico das dispersões obtidas. O primeiro ensaio realizado foi o de varredura de amplitude de deformação a fim de se verificar a transição entre o comportamento elástico e o viscoso, e assim determinar o efeito da concentração em volume de partículas sob o comportamento viscoelástico da dispersão. O segundo ensaio foi o de varredura de frequência, com o objetivo de verificar uma possível floculação na dispersão.

##### **6.4.1. Ensaio oscilatório de varredura de amplitude**

As dispersões de cada tipo de nanopartículas foram submetidas ao ensaio oscilatório de varredura de amplitude, a fim de se identificar a região de comportamento dentro do regime da viscoelasticidade linear. Também é possível verificar a faixa de deformações em que o comportamento elástico predomina em cada dispersão, na qual há a formação de uma estrutura gel, bem como a deformação cisalhante na qual ocorre a transição de comportamento para um fluido.

As curvas resultantes das dispersões foram semelhantes, conforme mostrado no Apêndice B, exibindo um padrão próximo ao exibido na Figura 57 para dispersões de Laponita variando-se a concentração em volume. Analisando esse comportamento, verifica-se a formação de estrutura gel, evidenciada pela predominância do módulo de armazenamento  $G'$ , relacionado ao comportamento elástico em baixas deformações do gel. Com o aumento da amplitude de deformação, verifica-se a transição do comportamento elástico para o viscoso por meio da inversão da predominância de  $G'$  para  $G''$ , o módulo de perda que está relacionado às propriedades viscosas do material. A partir da amplitude de deformação na qual  $G''$  se torna predominante, a dispersão se comporta como fluido, pois a estrutura do gel é destruída pela tensão cisalhante. A região de viscoelasticidade linear também foi determinada, que corresponde à faixa de deformações em que o comportamento do material mantém-se constante. Desse modo, o valor de deformação de 0,1% foi selecionado como amplitude de deformação para os ensaios posteriores de varredura de frequência, garantindo que as suspensões estivessem dentro do regime linear.

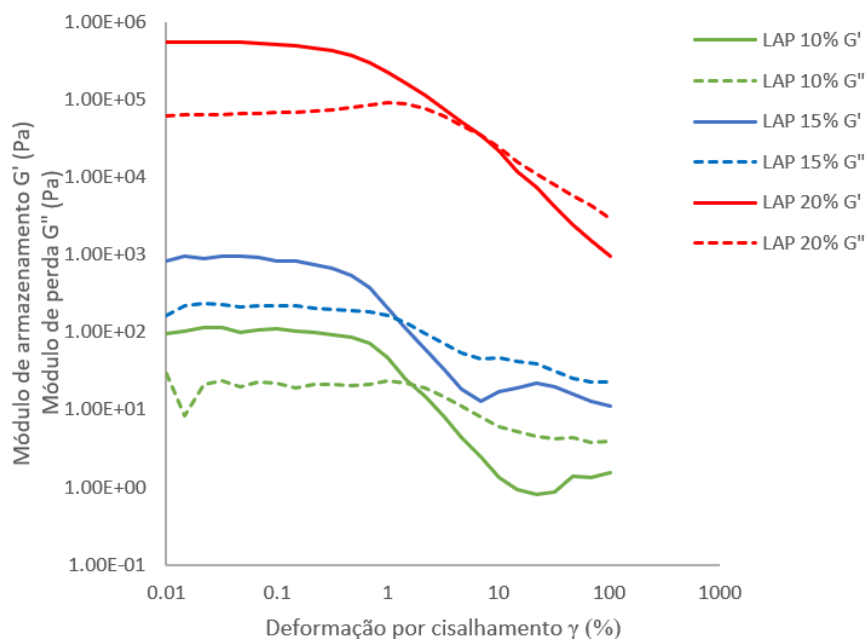


Figura 57. Curvas de ensaios oscilatórios de varredura de amplitude de deformação para dispersões de laponita com diferentes concentrações em massa de nanopartículas.

Por meio da Figura 57, é possível também relacionar o aumento da concentração de partículas da dispersão com o fortalecimento da estrutura gel do material, por meio do deslocamento da amplitude de deformação cisalhante necessária para a quebra da estrutura gel formada.

#### 6.4.2. Ensaio oscilatório por varredura de frequência

As análises oscilatórias por varredura de frequência das dispersões obtidas foram realizadas de acordo com o procedimento descrito em 3.4. A partir dos resultados obtidos, é possível inferir o estado no qual as partículas das dispersões se encontram, tendo como base as constatações feitas em outros estudos (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1997).

As curvas de módulo de armazenamento e módulo de perda em função da frequência angular, obtidas para as dispersões de A200 e mostradas na Figura 58, mostram valores de módulo de armazenamento superiores aos de perda para todas as frequências analisadas, porém com inclinação decrescente da curva conforme se aumenta a frequência angular. Com isto é possível inferir que há uma leve floculação das partículas, o que explicaria a alta viscosidade das dispersões produzidas verificadas, que impossibilitou testes com concentrações em volume superiores a 11%.

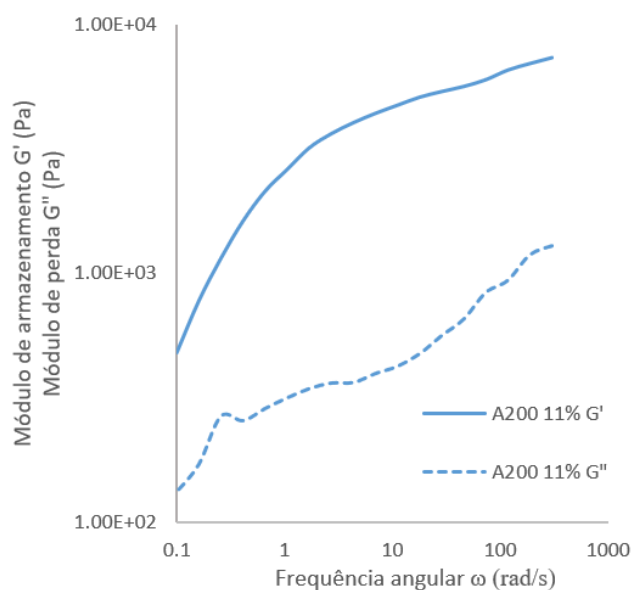
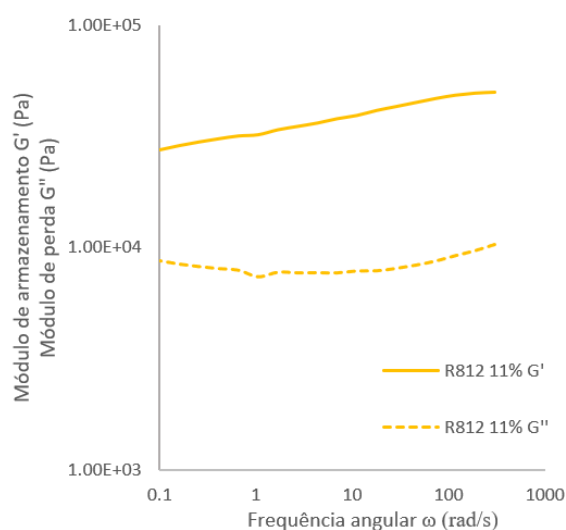


Figura 58. Ensaios reológicos oscilatórios de varredura de frequência para dispersão de Aerosil A200 com concentração de 11% em volume de nanopartículas.

A Figura 59 representa os dados obtidos para a dispersão de sílica de fumo hidrofóbica (R812). As curvas de módulo de armazenamento e módulo de perda neste caso possuem comportamento diferente da sílica de fumo hidrofílica, como era esperado. Neste caso, as curvas possuem menor inclinação, exibindo menor dependência do aumento da frequência angular, estando muito mais próximas a um valor constante se comparadas ao caso anterior. Esse comportamento exibido pelas curvas é característico de dispersões floculadas (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1997), sendo o caso extremo de floculação, valores de módulos constantes, independentes da frequência angular analisada. Esse resultado era esperado para essa dispersão, por se tratar de dispersões de partículas hidrofóbicas em meio a polietilenoglicol.



*Figura 59. Ensaios reológicos oscilatórios de varredura de frequência para dispersão de Aerosil R812 com concentração de 20% em massa de nanopartículas.*

As demais dispersões tiveram comportamentos semelhantes entre si. Todas as dispersões exibiram curvas com maiores inclinações para dispersões com menor concentração em volume de partículas. Já as dispersões com concentrações maiores mostraram comportamento quase independente da variação de frequência angular. Com isto, verifica-se que o aumento da concentração em volume de partículas aumenta a tendência a floculação das partículas, o que explica também o fato de o módulo de armazenamento da dispersão superar o valor do módulo de perda para concentração em volume de 25%, demonstrando um caráter mais acentuado de sólido em comparação ao seu componente viscoso, como mostrado na Figura 60 para o caso das dispersões de haloisita. As demais curvas de varredura de frequência assemelham-se a esta para todos os outros tipos de nanopartículas estudadas, como pode ser observado no Apêndice C, verificando-se assim um comportamento geral para as demais dispersões.

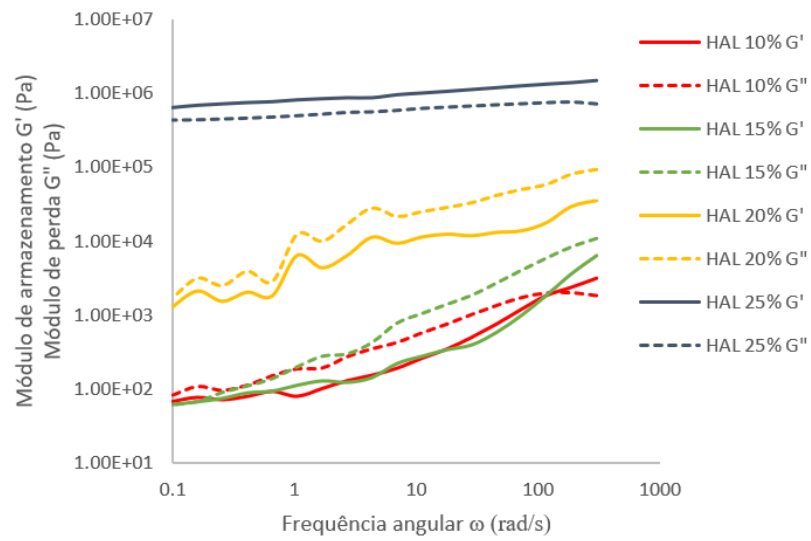


Figura 60. Ensaios reológicos oscilatórios de varredura de frequência para dispersões de haloisita variando a concentração em volume de nanopartículas.

## 7. CONCLUSÕES

A proposta deste trabalho foi desenvolver diferentes dispersões variando-se as nanopartículas utilizadas, a fim de se obter fluidos com propriedades dilatantes, maximizando tal propriedade reológica. As amostras foram preparadas pelo método da sonicação e suas características foram analisadas por meio de ensaios reológicos rotacionais e oscilatórios, gerando curvas de viscosidade, de varredura de frequência e de varredura de amplitude de deformação por tensão cisalhante. Com esses dados, verifica-se comportamento pseudoplástico, oriundo da orientação das partículas dos argilominerais ao fluxo, e/ou floculação das partículas presentes nas amostras não só de haloisita, montmorilonita e laponita, mas também de sílica de fumo hidrofóbica (R812). As dispersões de sílica de fumo hidrofílica (A200), por outro lado, demonstram menor grau de floculação e maior potencial para o desenvolvimento de fluidos com características dilatantes acentuadas. Por este motivo, foi realizado um estudo mais aprofundado sobre o efeito dos parâmetros de sonicação em dispersões de sílica hidrofílica.

Foi observado que o tempo de sonicação favorece a quebra de aglomerados de nanopartículas, sendo então benéfico para o desenvolvimento de fluidos dilatantes, assim como a amplitude de sonicação. Entretanto, existem valores ótimos para estes parâmetros, a partir dos quais a propriedade dilatante das dispersões se torna menos acentuada. Para as dispersões de sílica, os valores ótimos foram de 30 minutos de sonicação e 40% de amplitude de oscilação da ponteira. A temperatura de evaporação também demonstrou alterar as propriedades reológicas finais das dispersões, sendo que a redução da temperatura de evaporação aumentou a intensidade do pico dilatante observado. Completando-se a análise das variáveis para o desenvolvimento de fluidos, foi observado que o aumento da massa molar do meio dispersor reduz a intensidade do pico dilatante da dispersão produzida.

O estudo sobre o desenvolvimento de dispersões híbridas mostrou-se promissor, apresentando na maioria dos casos valores referentes ao pico dilatante superiores aos das dispersões simples de nanopartículas de sílica em polietilenoglicol 300. As dispersões híbridas utilizando montmorilonita sódica em meio ao polietilenoglicol e sílica hidrofílica apresentaram maior pico dilatante que as demais amostras. Isto ocorre possivelmente devido à melhor interação entre os tipos de nanopartículas, somado a hipótese elaborada de que as nanopartículas maiores, agirem como referência durante a formação dos *hydroclusters*, devido ao seu tamanho médio.

As dispersões que obtiveram o melhor desempenho, considerando a intensidade do pico dilatante, foram a dispersão com 11% em volume de sílica hidrofílica A200 em PEG300



e a dispersão híbrida de 10% sílica hidrofílica e 1% de montmorilonita sódica também em meio ao PEG300. Portanto, ambas com 11% de partículas em um meio dispersor polar. Com isso, fica evidente a possibilidade do desenvolvimento de dispersões híbridas, com o intuito de otimizar as propriedades dilatantes finais, necessitando-se então de estudos mais aprofundados para otimizar as condições de processamento dessas dispersões especificamente, aumentando também a compreensão acerca desses sistemas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

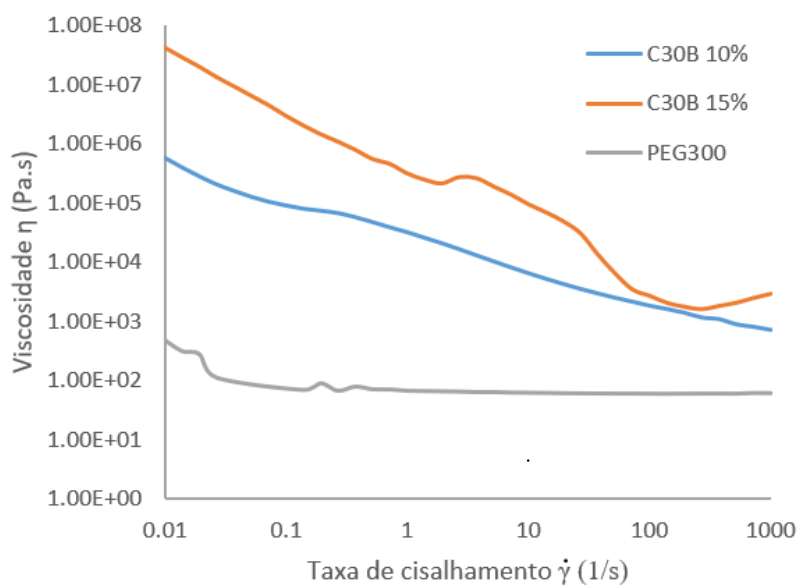
- ALEXANDER, L. T. et al. Relationship of the clay minerals halloysite and endellite. **American Mineralogist**, 28, 1943. 1-18.
- BARNES, H. A. Shear Thickening ("Dilatancy") in Suspensions of Nonaggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids. **Journal of Rheology**, 1989.
- BARNES, H. A. **A handbook of elementary rheology**. [S.l.]: University of Wales, Institute of non-newtonian fluid mechanics, 2000. 200 p.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An introduction to rheology**. 1ª. ed. New York: Elsevier, 1989. 199 p.
- BENNETT, C. O.; MEYERS, J. E. **Fenômenos de Transporte**: Quantidade de movimento, calor e massa. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1982.
- BERSHTEIN, V. A. et al. Molecular dynamics in nanostructured polyimide–silica hybrid materials and their thermal stability. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 2002. 1056-1069.
- BRADY, J. F.; BOSSIS., G. The Rheology of concentrated suspensions of spheres in simple shear flow by numerical simulation. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 155, p. 105, 1989.
- BRODKEY, R. S. **The phenomena of fluid motions**. New York: Dover Publications, Inc, 1967.
- BROWN, E. et al. Generality of shear thickening in dense suspensions. **Nature Materials**, 9, 2010. 220-224.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: John Wiley & Sons. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- CAMMARATA, R. C. Introduction to nanoscale science and technology. **Nanocomposites**, Baltimore, 2004. 199-212.
- CARASTAN, D. J. **Obtenção e caracterização reológica de polímeros estirênicos**. Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo. [S.l.], p. 262. 2007.
- CHILINGARIAN, G. V.; VIRABUTR, P. **Drilling and drilling fluids**. New York: Elsevier Amsterdam, 1983.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas - uma revisão., 30, 2007a. 1282-1294.

- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, 30, 2007b. 146-152.
- CONTAMINE. Power measurement in sonochemistry. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 2, n. 1, p. 43 - 47, 1995.
- CUNHA, V. R. R. et al. Laponite - pilocarpine hybrid material: experimental and theoretical evaluation of pilocarpine conformation. **Royal Society of Chemistry**, v. 7, 2017.
- CWALINA, C. D. et al. MMOD Puncture Resistance of EVA Suits with Shear Thickening Fluid (STF) - Armor Absorber Layers. **Elsevier**, v. 103, 2015.
- DECKER, M. J. et al. Stab resistance of shear thickening fluid (STF)-treated fabrics., v. 67, 2007.
- DEGUSSA. Basic characteristics of AEROSIL® fumed silica: Technical bulletin fine particles 11. **www.aerosil.com/product/aerosil**, 2016. Acesso em: nov. 2016.
- DING, J. et al. Review on shear thickening fluids and applications. **Textiles and Light Industrial Science and Technology**, v. 2, p. 161-173, 2013.
- DINGER, D. R. **Rheology for ceramists**. [S.l.]: Dinger Ceramic Consulting Services, 2002. 213 p.
- EVONIK INDUSTRIES. **AEROSIL® – Fumed silica. A Technical Overview**. [S.l.]: [s.n.], 2015. Disponível em: <[www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/Technical-Overview-AEROSIL-Fumed-Silica-EN.pdf](http://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/Technical-Overview-AEROSIL-Fumed-Silica-EN.pdf)>. Acesso em: jun. 17.
- FREUNDLICH, H.; RODER, H. L. Dilatancy and its relation to thixotropy. **Trans. Faraday Society**, 31, 1938. 308-316.
- GONÇALVES, M. C.; MARGARIDO, F. **Materials for construction and civil engineering: science, processing, and design**. [S.l.]: Springer, 2015.
- HAMLEY, I. W. **The Physics of Block Copolymers**. New York: Oxford University Press, 1998.
- HART, R. D. et al. The nature of soil kaolins from Indonesia and western Australia. **Clays and Clay Minerals**, 50, 2002. 198-207.
- HART, R. D. et al. The nature of soils kaolins from Indonesia and Western Australia. **Clay and Clay Minerals**, 50. 198-207.
- HOFFMAN, R. L. Explanations for the cause of shear thickening in concentrated colloidal suspensions. **Journal of Rheology**, 42, 1998. 111-123.
- IUPAC. **Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems**. 12. ed. [S.l.]: Pure and Applied Chemistry, v. 83, 2011. 2229-2259 p.
- JOUSSEIN, E. et al. Halloysite clay minerals - a review. **Clay Minerals**, 40, 2005. 383-426.

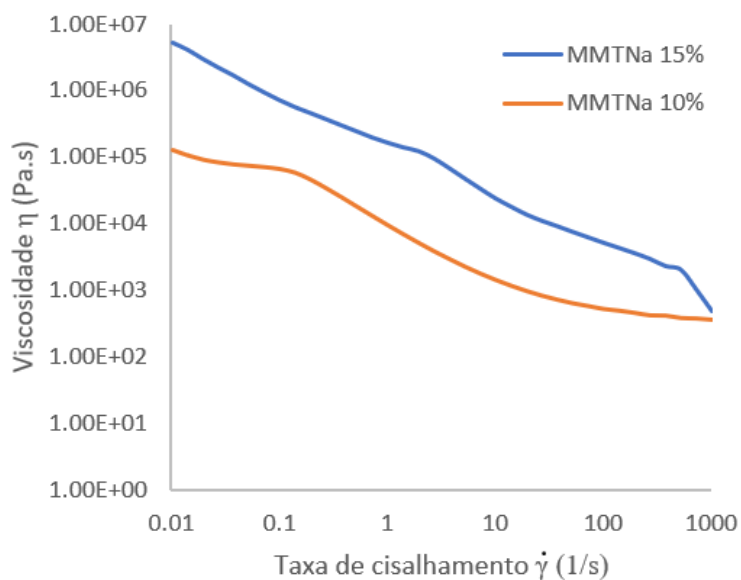
- KOTZ, C. J.; JUNIOR, T.; PAUL, M. **Química Geral e Reações Químicas**. 5. ed. São Paulo: Pioneira Thomson, v. 1, 2005. 671 p.
- LAHA, A.; MAJUMDAR, A. Shear thickening fluids using silica-halloysite nanotubes to improve the impact resistance of p-aramid fabrics. **Applied Clay Science**, 2016.
- LEVENSPIEL, O. **Engineering Flow and Heat Exchange**. 2<sup>a</sup>. ed. New York: Plenum Press, 1984.
- MACEWAN, D. M. C. The Nomenclature of the Halloysite Minerals. **Mineralogical Magazine**, 38, Março 1947. 36-44.
- MACHADO, J. C. V. **Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria de petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002.
- MACOSKO, C. W. **Rheology principles, measurements and applications**. New York: Wiley-VCH, 1994.
- MASON, T. J. Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry. **The Royal Society of Chemistry**, Cambridge, p. 18, 1990.
- MATTOS, F. C. G. **Desenvolvimento de argilas montmorilonitas modificadas para aplicação em catálise**. Universidade de Brasília. Brasília, p. 21. 2012.
- MITSUHASHI, K. et al. Synthesis of microtubes with a surface of "house of cards" structure via needlelike particles and control of their pore size. **Langmuir**, 2005.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Aviation Fuels with Improved Fire Safety: A Proceedings**. [S.l.]: National Academies Press, 1997. 158 p.
- ODIAN, G. **Principles of polimerization**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- OLPHEN, H. V. Clay colloid chemistry for clay technologists, geologists and soil scientists. **Interscience Publishers**, 1963.
- ORTEGA, F. S. et al. Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte I: Fundamentos. **Cerâmica**, v. 43, p. 5-10, 1997.
- PARFITT, R. L.; WILSON, A. D. Estimation of allophane and halloysite in three sequences of volcanic soils. **Geoderma**, 29, 1985. 41-57.
- PUJALA, R. K. **Dispersion stability, microstructure and phase transition of anisotropic nanodiscs**. [S.l.]: Springer, 2014. 154 p.
- SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgard Blucher, v. 1, 1975. 340 p.
- SCHRAMM, G. **Introduction to practical viscosimetry**. Karlsruhe: Haake Viscometers GmbH, 1981. 77 p.
- SCHRAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**. 2. ed. [S.l.]: [s.n.], 1994.

- SHAW, D. J. **Colloids & surface chemistry**. 4<sup>a</sup>. ed. Eastbourne: Elsevier Science Ltd., 1992.
- SKELLAND, A. H. P. **Non Newtonian Flow and Heat Transfer**. [S.l.]: Wiley Edition, 1967.
- SOUZA, P. S. **Ciência e Tecnologia de argilas**. 2<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2002.
- SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: Freeman Press, 1996. 418 p.
- TAUROZZI, J. S.; HACKLEY, V. A.; WIESNER, M. R. Ultrasonic dispersion of nanoparticles for environmental, health and safety assessment – issues and recommendations. **Nanotoxicology**, p. 1-19, 2010.
- TAWARI, S. L.; KOCHI, D. L.; COHEN, C. Electrical double-layer effects on the brownian diffusivity and aggregation rate of laponite clay particles. **Journal of Colloid Interface Science**, 240, 2001. 54-66.
- THOMPSON, D. W.; BUTTERWORTH, J. T. The Nature of Laponite and its Aqueous Dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 151, 1992.
- TIWARI, A.; MISHRA, A. K.; KOBAYASHI, H. **Intelligent Nanomaterials: processes, properties, and applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.
- UTRACKI, L. A. **Clay-containing polymeric nanocomposites**. [S.l.]: Shawbury: Rapra, 2004. 434 p.
- VELHO, J.; GOMES, C.; ROMARIS, C. **Minerais industriais**. Coimbra: Gráfica de Coimbra, 1998.
- WAGNER, N.; BRADY, J. Shear thickening in colloidal dispersions. **Physics Today**, 62, 2009. 27-32.
- WETZEL, E. D. et al. The effect of rheological parameters on the ballistic properties of shear thickening fluid (STF) - Kevlar composites. **In AIP Conference Proceedings**, 712, 2004. 288-293.

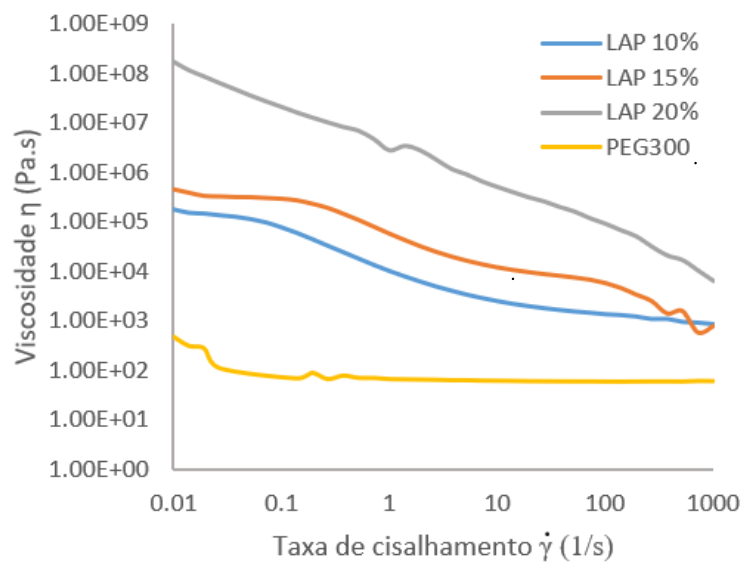
## APÊNDICE A – Curvas de viscosidade obtidas para as dispersões.



*Curvas de viscosidade de dispersões de montmorilonita organofílica (CB30B) em polietilenoglicol 300 (PEG300) com concentração em volume de partículas de 20% e 30%.*

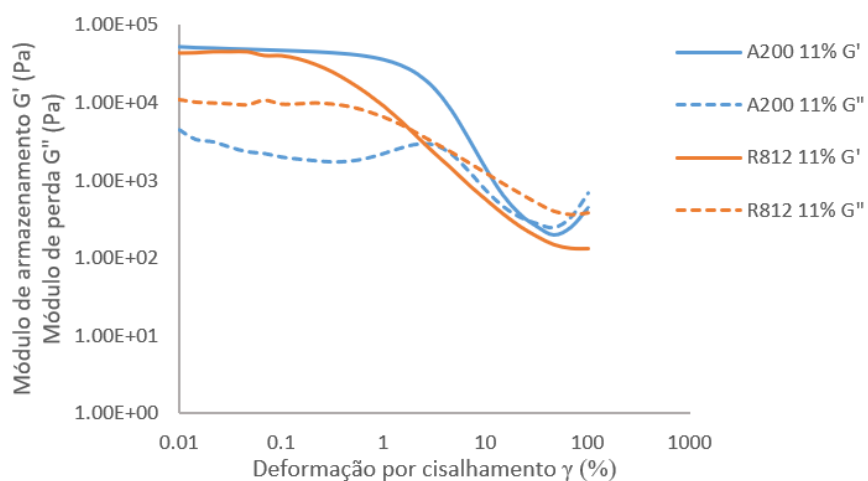


*Curvas de viscosidade de dispersões de montmorilonita sódica (MMTNa<sup>+</sup>) em polietilenoglicol 300 (PEG300) com concentração em volume de partículas de 20% e 30%.*

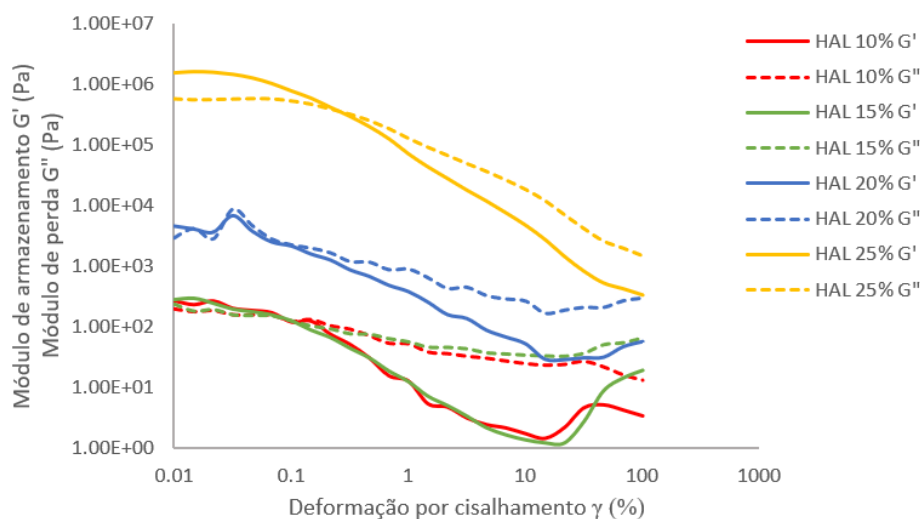


*Curvas de viscosidade de dispersões de laponita em polietilenoglicol 300 (PEG300) com concentração em volume de partículas de 10%, 15% e 20%.*

## APÊNDICE B – Curvas obtidas por ensaio oscilatório de varredura de amplitude das dispersões

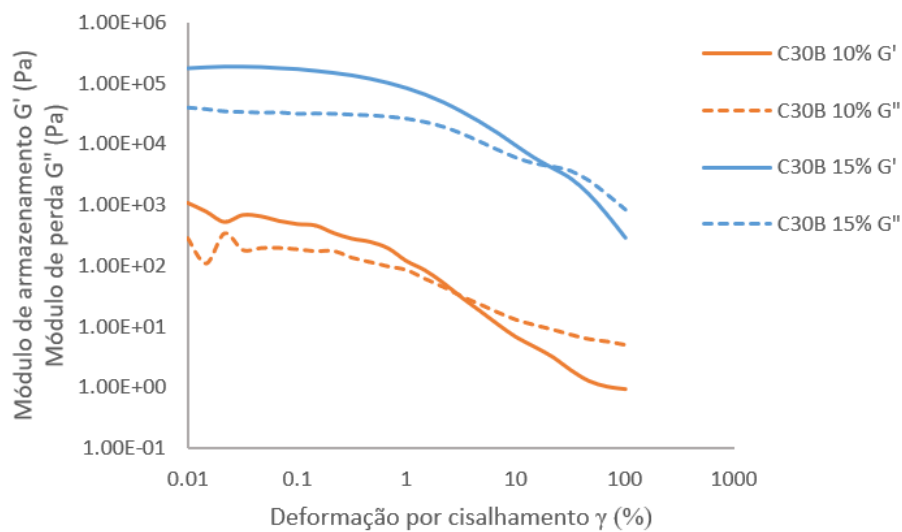


*Curvas de ensaios oscilatórios de varredura de amplitude de deformação para dispersões de nanopartículas de sílica hidrofílica (A200) e hidrofóbica (R812) com concentração em volume de 11% de nanopartículas.*



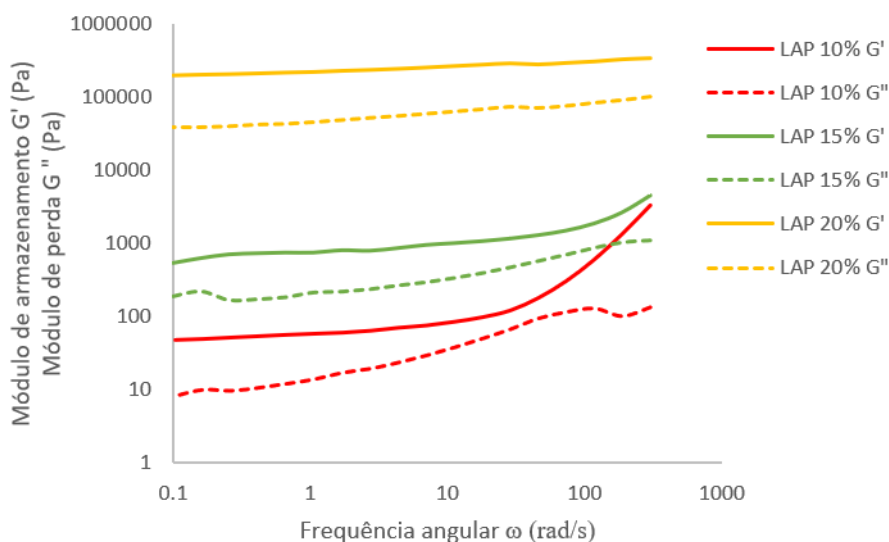
*Curvas de ensaios oscilatórios de varredura de amplitude de deformação para dispersões de haloisita com diferentes concentrações em volume de nanopartículas.*



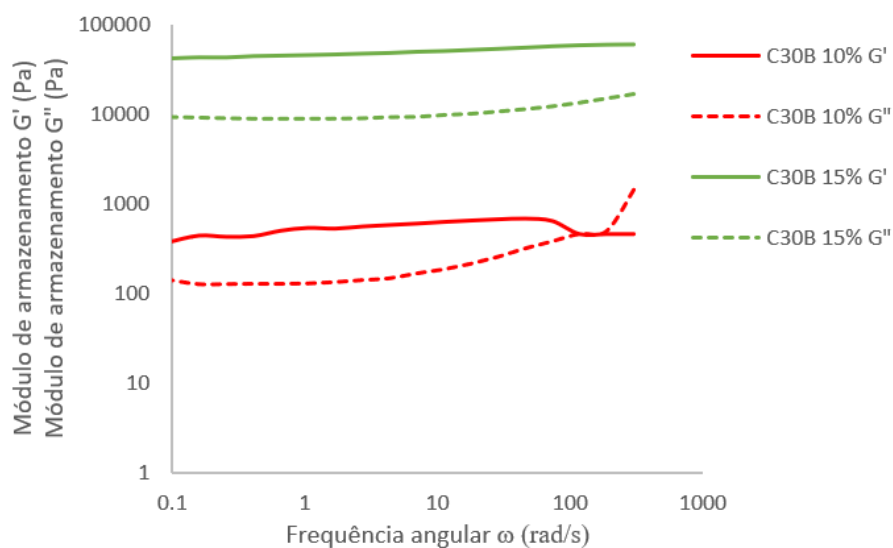


*Curvas de ensaios oscilatórios de varredura de amplitude de deformação para dispersões de montmorilonita com diferentes concentrações em volume de nanopartículas.*

## APÊNDICE C – Curvas de ensaios oscilatórios de varredura de frequência das dispersões



*Curvas de ensaios reológicos oscilatórios de varredura de frequência para dispersões de laponita variando a concentração em volume de nanopartículas.*



*Curvas de ensaios reológicos oscilatórios de varredura de frequência para dispersões de montmorilonita variando a concentração em volume de nanopartículas.*