

3

Reologia do fluido

Esse capítulo aborda os processos envolvidos na caracterização reológica da Laponita RD. As características gerais do fluido de trabalho, o fenômeno de envelhecimento das suspensões, influência dos parâmetros de formação, o protocolo de preparação, o protocolo de caracterização reológica e o procedimento aplicado para a caracterização com a descrição dos equipamentos utilizados.

3.1.

O Fluido

O fluido utilizado neste trabalho é uma suspensão aquosa de argila. A argila selecionada é a Laponita RD fabricada pela empresa Rockwood Additives Limited. A Laponita RD foi anteriormente utilizada por Escudier e Presti [18], e Pereira e Pinho [36] [39], em estudos do escoamento de fluidos tixotrópicos.

A Laponita é uma argila sintética com uma estrutura análoga à argila natural mineral, a hectorite de Wyoming [20]. Esta é formada por camadas de silicato de magnésio, que são hidrotérmicamente sintetizadas a partir de silicatos simples, e de sais de lítio e magnésio, na presença de agentes de mineralização [37]. As partículas de laponita possuem forma de discos com uma densidade de $2.53 \frac{g}{cm^3}$ e têm a seguinte composição: $Si[Mg_{5.5}Li_{0.4}H_4O_{24.0}]^{0.7-}Na^{0.7+}$. Os discos de laponita têm um diâmetro de 25-30 nm e uma espessura de 0.92 nm [26].

A laponita é uma argila clara e transparente devido a sua alta pureza e pequeno tamanho das partículas. Além disso tem a vantagem de ser um fluido não tóxico, de vida útil indefinida e de baixo crescimento bacteriano [26] [39] [43].

A laponita na indústria pode ser utilizada como: modificador da reologia, ou como um formador de filme. Como modificador da reologia pode ser adicionado na formulação de produtos de veículos híbridos, revestimentos de superfície, produtos de higiene, produtos agrícolas, matérias de construção, lamas de perfuração etc; como um formador de filmes, é um agente utilizado em

revestimento elétrico e anti-estáticos [43]. Pode variar a formação de dispersões coloidais ou sol viscoelásticos (solução coloidal onde a fase continua é líquido), gel viscoelásticos (solução coloidal onde a fase continua é sólida), sólidos elásticos, etc, dependendo da: classe, concentração, adição e concentração de outros elementos e procedimento de preparação [43] [25] [26], conforme descrito no item 3.1.2.

RD, RDS, S482, SL25, B, S, JS, XLG, XL21, XLS, D, EP e HW são algumas das classes existentes de laponita. Cada classe forma suspensões com diferentes características e funções, como alta pureza, baixa quantidade de metais pesados, bom controle na reologia de recobrimentos, rápida dispersão e alta estabilidade do sol [43]. Uma tabela das características dependendo da classe é apresentada no manual da laponita [43].

A laponita permite a formação de suspensões aquosas com características tixotrópicas e viscoplásticas sendo assim ideal para simular os fluidos utilizados na indústria de perfuração [18]. Mais detalhes sobre a produção, química e estruturada constam no manual da Laponita [43] fornecido pela empresa Rockwood.

As suspensões de laponita formam um sólido suave isotrópico muito uniforme, devido à competição entre a repulsão eletrostática de longo alcance e as atrações de Van der Waals [48]. A distribuição característica das cargas elétricas das bordas das partículas promove a aparição de forças eletrostáticas entre as partículas. Como consequência, as partículas podem ser dispersas em água. A estabilização das dispersões está associada com uma boa dispersão das partículas sólidas, o qual acontece quando as forças de repulsão eletrostáticas são mais importantes que as forças de atração de Van der Waals [26].

As argilas deste tipo dilatam à medida que a água, ou outro solvente orgânico polar, entra em contato com as camadas da argila, devido à hidratação dos cátions existentes.

Quando aplica-se um cisalhamento à dispersões de laponita, há uma estrutura interna alinhada aleatoriamente. Submetida a estas condições, o processo de desestruturação gerado durante o cisalhamento acontece em uma escala de duração curta. Ao mesmo tempo, um processo de reconstrução da orientação da estrutura da aglomeração tem uma escala de duração longa [40]. A reconstrução

da estrutura quando o cisalhamento não é mais aplicado, apresenta duas distintas escalas de tempo: a escala curta ocorre devido ao realinhamento da aglomeração e a escala longa corresponde ao processo de aglomeração que leva à formação de uma rede fractal [41].

3.1.1.

Envelhecimento da laponita em regime permanente

Existem dois tipos de estado não ergódico isotrópicos desordenados em suspensões coloidais: cristais coloidais e gels coloidais. A cinemática da transição de líquido-cristal é chamada envelhecimento. Enquanto que a transição de sol-gel é chamada gelificação. O primeiro é principalmente governado pela repulsão produto da interação entre as partículas, e o último é governado pela atração entre as partículas. A lenta diminuição da dinâmica durante o envelhecimento reflete o aumento da cooperação entre as partículas para facilitar a saída de uma partícula da gaiola, a qual é formada pelas partículas envolventes. Enquanto que esta lenta diminuição na dinâmica durante a gelificação reflete o aumento do tamanho dos grupos de partículas para a transição de percolação [48].

O complexo comportamento das suspensões de laponita ocorre principalmente devido ao seu envelhecimento. A laponita atinge diferentes patamares em regime permanente dependendo do tempo de repouso após a preparação. Logo, a *flow curve* depende do tempo de envelhecimento da mostra [24]. O envelhecimento é um fenômeno dinâmico irreversível que força o sistema para não retornar ao mesmo estado, quando é submetido a cisalhamentos feitos após a data de preparação [4].

Sem atuação de forças externas, as suspensões de laponita apresentam envelhecimento, o que significa que o tempo de relaxamento de modo lento aumenta com o tempo. A laponita é um material vítreo, onde a difusão das partículas coloidais pode ser descrita como um processo de difusão de gaiola. Para deslocamentos pequenos observa-se movimento browniano, mas para movimentos maiores as partículas estão confinadas em gaiolas formadas por seus vizinhos. O modo lento corresponde à saída das partículas de suas respectivas gaiolas, o que tornará progressivamente mais difícil com a idade do sistema [24]. O envelhecimento das suspensões de laponita é fortemente afetado pelo

procedimento de preparação das mostras [20]. Além disso, o diagrama de fases da suspensão também é função do tempo de envelhecimento [24].

Como foi mencionado anteriormente, as propriedades reológicas das dispersões de laponita mudam com o tempo. O período de envelhecimento pode durar um ano, embora a maioria das mudanças aconteçam nos primeiros sete dias após o procedimento de preparação [31] [45].

3.1.2.

Influência dos parâmetros de formação de suspensões de laponita

Os parâmetros que influenciam o processo de preparação das dispersões de laponita são: (1) filtragem da amostra com diferentes tamanhos de poros antes da realização dos testes, (2) Ajuste e monitoramento do pH da solução, (3) variações da concentração de laponita, (4) Ambiente onde são feitos os testes (ar ou nitrogênio), (5) Presença de umidade no pó de laponita, (6) modificação de concentração de íons ou força iônica por adição de sal, (7) Adição de uma concentração polímero [20] [26].

Cummins e Herman [20] mostraram que o comportamento de envelhecimento das suspensões de laponita é fortemente afetado pelo procedimento de preparação. A velocidade com a qual os aglomerados de partículas formam grupos de crescimento é significativamente maior para amostras com $\text{pH} > 10$. O pH ideal ($\text{pH}=10$) foi determinado a partir de muitos trabalhos de pesquisa [1] [20] [23] [25] [26] [29] [45] [48] [49]. No protocolo de preparação deste trabalho controlou-se o pH da água deionizada utilizada 7 e o pH da dispersão final igual a 10.

A filtração afeta a taxa de aglomeração, mas a relação entre o tamanho do poro do filtro e a taxa de aglomeração é inconsistente, é possível que impurezas no filtro possam também afetar o efeito de aglomeração. Cummins e Herman [20] concluem que a filtragem não destrutura totalmente os grupos de aglomeração das partículas de laponita e que o envelhecimento que ocorre entre a mistura e a filtragem não é completamente reversível, então filtrar ou não filtrar a mostra não ajuda à repetitividade entre os resultados, embora trabalhos como [45] utilizem esta metodologia.

Apesar da filtração ser utilizada em alguns trabalhos [45], neste trabalho não filtrou-se a suspensão de laponita preparada, baseado na pesquisa de Cummins e Herman [20] na qual conclui que a filtração não ajuda na repetitividade dos resultados dos testes.

Através de estudos de dispersão de luz analisou-se a influência do tempo de envelhecimento, concentração de laponita, força iônica e tamanho da aglomeração na rede. O estudo mostrou que: a organização das partículas de laponita evolui espontaneamente com o tempo é alcançado um equilíbrio em mais de cem dias após a sua preparação, embora a maior parte das mudanças estruturais acontecem nos primeiros sete dias [24]. Concentrações baixas de partículas de laponita apresentam aglomeração das partículas em forma de uma textura fibrosa, e em altas concentrações a estrutura é mais densa [26]. A estrutura final da aglomeração não depende da força iônica, embora a taxa de aglomeração aumente fortemente com a força iônica [33]. Isto ocorre devido à criação de uma rede de longo alcance da microestrutura do material [31], a forma da rede de longo alcance é como se apresenta na figura 3-1.

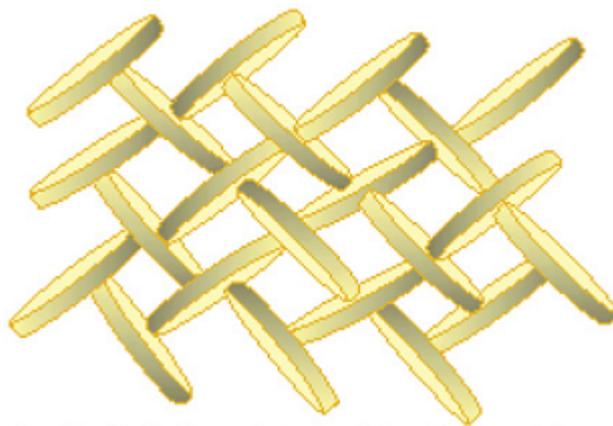


Figura 3-1: Estrutura “casa de cartas” do gel de laponita.

Para forças iônicas baixas, produto da adição de sal NaCl, a laponita forma cristais coloidais de Wigner (cristal que tem elétrons em fase sólida) [22], entretanto para forças iônicas altas a laponita forma suspensões coloidais gels [36]. Embora a medida que a concentração de sal aumenta, o fenômeno dinâmico de envelhecimento aumenta, de acordo com Shahin e Yogesh [4]. Eles afirmaram que o envelhecimento em sistemas de baixa concentração de sal por um longo período de tempo é significativamente similar ao envelhecimento com sistemas de

alta concentração de sal em tempos muitos mais curtos. O pH também influencia o nível de aglomeração. Reduzindo o pH, aumentam as atrações da borda de face levando a base da rede a uma melhor formação da estrutura (“casa de cartas”).

Mourchid et al [31] estudou o diagrama de fases das dispersões de laponita. O diagrama estudado depende da concentração de laponita, da concentração de sal (força iônica), e de um pH fixo (pH=10). Os resultados demonstraram que a formação do gel viscoelástico, por aumento da força iônica ou concentração de partículas, ocorre devido à formação de uma rede de organização micro-estrutural de longo alcance.

Labanda e Llorens [24] apresentaram um diagramas de fases da dispersão de laponita em função da concentração de partículas, concentração de polímero (Poliacrilato de Sódio) e tempo de envelhecimento. Para a obtenção deste diagrama de fases fixou-se o pH em 10, força iônica de 0.001 M e o tempo de mistura das partículas com a água foi de 30 minutos e mais 30 minutos com o NaCl. É importante mencionar que a força iônica de 0.001M foi fixada em outros trabalhos de pesquisa [23] [24] [25] [26] [28] [41].

A adição de polímero, tais como o poliacrilato de sódio, às suspensões de laponita aumenta a gelificação e a respectiva viscosidade [43]. Além da adição de sal ou polímero que controlam a interação entre partículas, o efeito destes componentes também afetam significativamente as propriedades dinâmicas dos colóides, principalmente o envelhecimento cinético [48]. Os polímeros aniônicos têm uma tendência grande para as interações eletrostáticas com as cargas da superfície de partículas de argila, aumentando a repulsão elétrica dupla das capas. O poliacrilato de sódio tem a habilidade de formar ligações entre os íons metálicos superficiais e os átomos de oxigênio do poliacrilato de sódio. A presença de poliacrilatos às dispersões de laponita acelera a formação do estado de gel da mesma dispersão [25].

Baseado na literatura, neste trabalho fixou-se a concentração de 2 % de laponita RD, concentração de cloreto de sódio de 0.001M e não foi utilizado poliacrilato de sódio. Sete dias após a preparação, observou-se no diagrama de fases que estes parâmetros da dispersão encontram-se na transição entre sol viscoelástico e gel viscoelástico [24] [25] [31] [45]. O tempo de repouso para fazer os testes é sete dias. O tempo de mistura foi o mesmo do trabalho de

Labanda e Llorens [25]. Este tempo concorda com as recomendações de preparação dadas no manual da Laponita [12].

Em alguns trabalhos [45] [49] foi realizado um processo de secagem do pó da laponita para evitar falta de repetitividade de resultados devido à aglomeração de partículas em função da umidade do ar.

Sendo assim, neste trabalho pretendeu-se fixar todos os parâmetros que influem na preparação das dispersões de laponita para ter um processo com um alto nível de repetitividade [43]

3.1.3.

Resumo dos parâmetros do fluido de trabalho, laponita RD, para o estudo

- Concentração de laponita RD 2 %
- Força iônica (0,001M NaCl)
- PH da água deionizada = 7 (solução de 0,0001 M NaOH de água deionizada)
- PH da amostra = 10
- Tempo de repouso após a preparação = 7 dias
- Quantidade de dispersão para preparar = 4000 g = 4 l

3.1.4.

Protocolo de preparação da laponita RD

1. Colocar o pó de laponita RD em um recipiente vítreo com tampa, aquecer o pó a 100° C por 4 horas. Em seguida agitar o recipiente manualmente por 5 minutos, abrir o recipiente rapidamente para reduzir a umidade, tampar novamente e deixar esfriar por um dia
2. Pesar 80 g de laponita RD,

$$4000 \text{ g solução} \cdot \frac{2}{100} \% \text{ laponita RD} = 80 \text{ g laponita RD}$$
3. Preparar uma solução de água deionizada de 0,0001 M NaCl
 - a. Pesar 3920 g de água deionizada
 - b. Pesar 0,016 g NaOH

$$0,0001 \text{ M NaOH} = \frac{0,0001 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ l}} \cdot 4\text{l} \cdot \frac{40\text{gNaOH}}{1 \text{ mol}} = 0,016 \text{ g NaOH}$$

- a. Dissolver NaOH na água deionizada por 2 minutos.
4. Dispersar 80 g de laponita RD em água deionizada 0,0001 M NaOH
 - a. Colocar pá helicoidal no agitador mecânico
 - b. Ligar o misturador a 1600 rpm
 - c. Colocar a laponita RD durante 20 segundos na água com o misturador ligado
 - d. Deixar misturar a 1600 rpm por 30 minutos .
 5. Preparar solução de laponita 2 %, 0,001 M NaCl
 - a. Pesar 0,2339 g de NaCl

$$0,001 \text{ M NaCl} = \frac{0,001 \text{ mol NaCl}}{1 \text{ l}} \cdot 4\text{l} \cdot \frac{58,5\text{gNaCl}}{1 \text{ mol}} = 0,2339 \text{ g NaCl}$$
 - b. Após 30 minutos de dispersão da Laponita RD, colocar 0,2339 g NaCl na mostra e deixar agitando a 1600 rpm por 30 minutos.
 6. Deixar em repouso por 7 dias (exatamente).

3.2.

Procedimento de caracterização do comportamento tixotrópico

O procedimento estabelecido para a caracterização do comportamento tixotrópico de Cheng [10], Coussot *et al.* [13], Pignon [41] é empregado neste trabalho. Este procedimento apresenta-se na Figura 3-2.

No estudo da desestruturação, o procedimento envolve a aplicação de um taxa de deformação inicial $\dot{\gamma}_i$ e depois mudar abruptamente para outra taxa de deformação $\dot{\gamma}_f$, sendo $\dot{\gamma}_i < \dot{\gamma}_f$ e a taxa de deformação inicial é considerado como o estado de repouso. Durante este teste o material passa de uma estrutura de aglomeração, com uma viscosidade alta, para outro estado estrutural de aglomeração menor que tem uma viscosidade baixa.

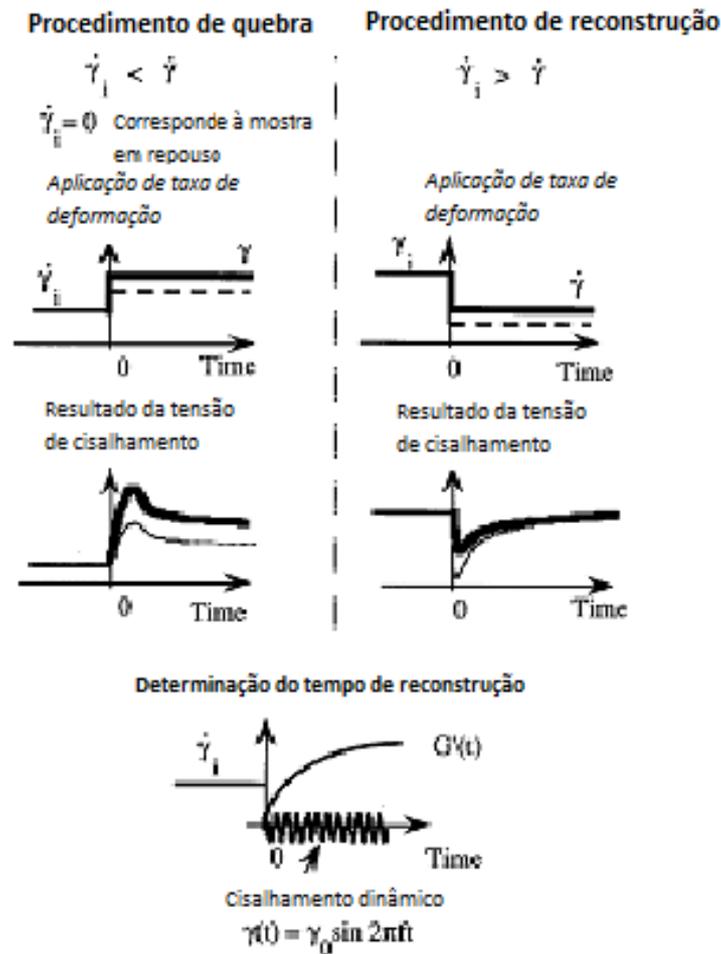


Figura 3-2: Procedimento de caracterização do comportamento tixotrópico [10].

No estudo de reconstrução, o procedimento envolve passar de uma taxa de deformação inicial $\dot{\gamma}_i$ alta para uma taxa de deformação final $\dot{\gamma}_f$ baixa ($\dot{\gamma}_i > \dot{\gamma}_f$). Durante o processo, o material passa de uma viscosidade inicial com certo nível de desaglomeração para outra viscosidade com mais aglomerados estruturais.

Para definir a região viscoelástica linear com as propriedades reológicas dependentes do tempo neste material, é preciso considerar a recuperação da amostra, para isto, dos tipos de testes são feitos para avaliar a extensão do domínio viscoelástico linear para uma faixa de frequências e deformações.

No primeiro teste, para uma frequência fixa e para vários tempos de recuperação, a amostra é submetida a deformações baixas.

No segundo teste, com uma amplitude de deformação fixa, a qual corresponde a uma deformação no domínio linear definido no primeiro teste.

Monitorou-se a recuperação de amostras para vários valores de frequência de oscilação.

3.3.

Desenvolvimento dos testes de caracterização reológica

3.3.1.

Testes oscilatórios

As propriedades viscoelásticas das dispersões de laponita foram obtidas por medições oscilatórias. As medições foram feitas em faixas de frequências de 0.001 a 100 Hz a temperatura de 25 ± 0.1 °C, utilizando um reômetro ARES-G2 (TA *instruments*) ilustrado na Figura 3-3, Esse reômetro opera com taxa de deformação controlada. Utilizou-se a geometria discos paralelos com um gap de 1 mm. Os dados da reometria são: diâmetro de 49.937 mm, concentricidade de $\pm 6\mu\text{m}$ e paralelismo de $\pm 4\mu\text{m}$.

Os experimentos foram feitos na região viscoelástica linear, onde o módulo de armazenagem e perda são independentes da tensão aplicadas. As amostras foram colocadas na geometria cuidadosamente.

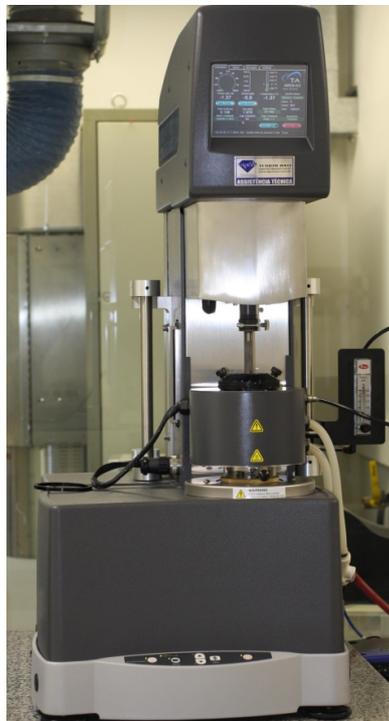


Figura 3-3: Reômetro Ares G2 (TA *instruments*) do laboratório de reologia da PUC-RIO.

3.3.2.

Testes em condições de regime permanente

As medidas de fluxo foram feitas a temperatura de 25 ± 0.1 °C, utilizando um reômetro rotacional de tensão de cisalhamento controlada, PAAR Physica MCR 501, conforme a Figura 3-4. A geometria de cilindros concêntricos, com um volume de 1.9 cm^3 foi utilizada para taxas de deformação elevadas (acima de 10 1/s). Para taxas de deformação abaixo de 10 1/s utilizou-se o reômetro ARES-G2. No anexo A, pode-se ver que para taxas de deformação altas, os resultados dos reômetros são iguais, mas para baixas taxas não acontece o mesmo. Com o reômetro ARES-G2 utilizou-se a geometria cilindros concêntricos de volume de fluido de 2 cm^3 . Da mesma forma, o fluido foi posicionado com bastante cautela para não produzir bolhas.

Observou-se que a metodologia e o cuidado durante a colocação de amostras no reômetro são fundamentais para obtenção de resultados repetitivos.



Figura 3-4: Reômetro Physica MCR 501 do laboratório de Reologia da PUC-RIO.

Para poder construir o gráfico de caracterização reológica de fluxo em regime permanente, *flow curve*, primeiramente é preciso realizar teste tixotrópicos para determinar o tempo necessário para a dispersão atingir o regime permanente. Os testes demoram 1500 s, o qual é tempo suficiente para atingir tal patamar. O procedimento foi feito para taxa de deformação de 1000, 500 e 100 1/s com o reômetro Physica MCR 501. Utilizando o resultado deste teste foi feita uma *flow curve* em etapas. Na primeira etapa foi realizado com taxas de deformação de 1000 a 100 1/s e após de 100 a 10 1/s. Esta divisão foi feita para evitar evaporação da amostra e outros fenômenos que afetam a falta de repetitividade durante os testes. Antes de iniciar os testes, depois das amostras serem colocadas na geometria do reômetro, as amostras repousaram por 900 segundo para estabilizar e equilibrar a temperatura do fluido.

Como pode-se observar no Anexo A, nos resultados para taxas de deformação superiores a 10 1/s, não há diferença entre fazer ou não um pré-cisalhamento.

Para taxas de deformação abaixo de 10 1/s foi preciso fazer teste *Step-Change*, devido ao pré-cisalhamento feito para ter repetitividade. Analogicamente, depois de colocar o fluido na geometria do reômetro, deixou-se 900 segundos para estabilizar a temperatura do fluido e após aplica-se um pré-cisalhamento de 1500 1/s durante 250 s. A taxa de deformação inicial para todos os testes foi 100 1/s durante 1500 segundos e mudou-se para: 9.25 , 5, 3, 1.75, 1, durante 1500 segundos; com estes teste *step change* completou-se a *flow curve* para a faixa a 10 a 1 1/s .

Os testes *step-change* também foram realizados para determinar a presença de efeitos tixotrópicos na amostra. Os testes *step-change* foram realizados a partir de uma taxa de deformação inicial inferior para uma taxa de deformação superior, seguido outros testes *step-change* foram realizados de uma taxa de deformação inicial superior para uma taxa de deformação inferior. Os seguintes testes *step change* foram feitos: 1500 a 1000 1/s, 100 a 1000 1/s, 1000 a 500 1/s, 100 a 500 1/s, 1000 a 100 1/s, 1 a 100 1/s, 100 a 1 1/s e 0.1 a 1 1/s. Todos os testes *step-change* foram feitos com o reômetro ARES-G2 com a geometria de Couette.

A geometria cilindros concêntricos (Couette) permite efetuar medições a taxas de deformação e torque até o ordem de 1000 1/s, sendo limitado

inferiormente por questões de precisão, a uma taxa de deformação mínima da ordem de 1 1/s [32]. Apesar do reômetro ARES-G2 funcionar no modo de controle de taxa de deformação, seu hardware permite também a operação em controle de tensão de cisalhamento. Em ambos reômetros banhos termostáticos controlam a temperatura da amostra, através de um circuito Peltier com uma incerteza de $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que todos testes foram efetuados à temperatura constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.