

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGE3M

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROFORÉTICO E REOLÓGICO DE
ARGILAS EM MEIO AQUOSO PARA PROCESSAMENTO ELETROFORÉTICO
DE BARBOTINAS**

Carlos Alberto Piccinini

Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Porto Alegre

2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGE3M

**METODOLOGIA PARA CARACTERIZAR O COMPORTAMENTO
ELETROFORÉTICO E REOLÓGICO DE ARGILAS EM MEIO AQUOSO PARA
PROCESSAMENTO ELETROFORÉTICO DE BARBOTINAS**

Carlos Alberto Piccinini

Trabalho realizado no Departamento de Materiais dentro do programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciências dos Materiais.

TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA,
AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS (PPGE3M).

PROFESSOR ORIENTADOR:

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

PROFESSOR COORIENTADOR:

Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Renato Cataluña Veses

Prof. Dr. Caio Marcelo Marques

Prof. Dra. Tania Maria Hubert Ribeiro

Para Andréa, Martino e Tomás,
por termos andado sempre juntos.

AGRADECIMENTOS

A condição *sine qua non* deste trabalho vem de Carlos Perez Bergmann, agradeço também a Saulo Bragança pela eficiente parceria. Antônio Takimi pelas soluções precisas, os quatro bolsistas trabalhadores Felipe Karpen, Waleska Guaglinoni, André Bezerra e Giacomo Parolin, a presteza da Maria Luiza Klein, as adequações do texto final e as risadas da Annelise Kopp Alves, a atenção da Tânia Basegio, as interpretações do Ricardo da Cruz, saindo do Lacer se estendendo a UFRGS e o Estado que nos banca: sou profundamente grato. Agradeço também a Aline Nichele, Fábio Weiler e Rafael Soares pelas análises finais no IFRS e as argilas do Jaime Pedrassani. Enfim, agradeço a todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram e me incentivaram e à minha família, em particular à Andréa por sempre ter acreditado.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
SUMÁRIO	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xiii
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 ARGILOMINERAIS	4
3.1.1 CAULINITAS	5
3.1.2 ESMECTITAS	7
3.1.3 ARGILAS INTERESTRATIFICADAS	8
3.1.4 SUBSTITUIÇÕES ISOMÓRFICAS	8
3.1.5 TROCA DE CÁTIONS	9
3.2 O SISTEMA ARGILA-ÁGUA	11
3.2.1 PROPRIEDADES DOS COLOIDES	11
3.2.2 DEFLOCULAÇÃO E FLOCULAÇÃO	12
3.2.3 A DUPLA CAMADA ELÉTRICA	16
3.2.4 FENÔMENOS ELETROKINÉTICOS	19
3.3 ELETROFORESE	21
3.3.1 SUSPENSÃO	21
3.3.2 PROCESSO	22
3.3.3 CINÉTICA DA DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA	25
3.3.4 DEF COM ÁGUA	26
3.4 REOLOGIA	27
3.4.1 PSEUDOPLASTICIDADE	28
3.4.2 TIXOTROPIA	29
3.4.3 TENSÃO INICIAL DE CISALHAMENTO	30
3.4.4 GELIFICAÇÃO	30

3.4.5	AÇÃO CATIONICA.....	31
3.4.6	VISCOSIDADE CONSTANTE.....	31
3.4.7	REOPEXIA	32
3.4.8	AS EQUAÇÕES DE MOONEY E POISEUILLE.....	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1	MATÉRIAS-PRIMAS	37
4.1.1	ARGILOMINERAIS	37
4.1.2	OUTROS ÓXIDOS.....	37
4.2	CARACTERIZAÇÃO	38
4.2.1	ANÁLISES DAS ARGILAS	38
4.2.2	CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES E PEÇAS CONFORMADAS	44
4.3	DESCRIÇÃO DOS DISPOSITIVOS EXPERIMENTAIS.....	44
4.3.1	MEDIÇÃO DA CORRENTE ELÉTRICA	44
4.3.2	MEDIÇÃO DA VISCOSIDADE RELATIVA	46
4.3.3	MEDIÇÃO DA MOBILIDADE ELETROFORÉTICA	48
4.3.4	CONFORMAÇÃO POR DEF	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1	PROPRIEDADES ELETROFORÉRICAS DAS ARGILAS EM SUSPENSÕES AQUOSAS.....	50
5.1.1	CORRENTE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA ADIÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO ÀS SUSPENSÕES DE ARGILA.....	50
5.1.2	VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA ADIÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO ÀS SUSPENSÕES DE ARGILA.....	56
5.1.3	ANÁLISE REOLÓGICA DA ARGILA P NO DISPOSITIVO DE TUBO CAPILAR.....	59
5.1.4	ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE E CORRENTE EM RELAÇÃO À VAZÃO VOLUMÉTRICA	60
5.1.5	AVALIAÇÃO DA MOBILIDADE ELETROFORÉTICA	62
5.2	AVALIAÇÃO ELETROFORÉTICA DE SUSPENSÕES AQUOSAS DAS ARGILAS P E C.....	63
5.2.1	ENSAIOS ELETROKINÉTICOS DAS SUSPENSÕES	64
5.2.2	ANÁLISE DE PEÇAS CONFORMADAS POR DEF	68
5.2.3	ATIVIDADES ELETROQUÍMICAS DOS ELETRODOS METÁLICOS E DE GRAFITE.....	70
6	CONCLUSÃO	72
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	74

8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
9	ANEXOS	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. As folhas tetraedrais da sílica e octaedrais da gibsita se juntam para formarem a estrutura do caulim (adaptado de Gardolinski, 2003).	5
Figura 3.2. Empilhamento de camadas da argila caulinitica dictita e MEV de cristais lamelares com perfil hexagonal da dictita (Coelho, 2007).	6
Figura 3.3. Empilhamento das camadas de esmectita (adaptado de Ryan, 1978).	8
Figura 3.4. Sítios de adsorção de ligações quebradas possíveis na caulinita (adaptado de Ryan, 1978).	10
Figura 3.5. Variação das forças entre partículas com o aumento da distância entre elas para suspensões (a) defloculada e (b) floculada (adaptado de Olphen, 1977).	14
Figura 3.6. Comportamento da sedimentação de partículas (a) dispersas e (b) aglomeradas (Reed, 1995).	15
Figura 3.7. Representação da dupla camada elétrica e os potenciais em função da distância a partir da superfície da partícula.	17
Figura 3.8. Íons hidratados, cujo círculo escuro é o raio iônico.	17
Figura 3.9. Potencial em função da distância da superfície da partícula. O potencial aumenta inicialmente devido à adsorção de ânions à superfície (adaptado de Masliyah, 2006).	18
Figura 3.10. Os quatro processos eletrocinéticos: (a) Eletroforese, (b) Eletrosmose, (c) Potencial de corrente e (d) Potencial de sedimentação (adaptado de Masliyah (2006)). ..	21
Figura 3.11. Espessura do depósito em função do tempo de deposição para coberturas de ZnO sobre eletrodo de cobre em diferentes potenciais aplicados (Wang, 2004).	23
Figura 3.12. Densidade de corrente em função do tempo de deposição para deposição de hidroxiapatita em diferentes voltagens aplicadas (Zhitomirsky, 1997).	24
Figura 3.13. Peso da hidroxiapatita depositado sobre o substrato de Ti_6Al_4V em função de diferentes voltagens aplicadas (Zhitomirsky, 1997).	24
Figura 3.14. Esquemática da cinética da DEF (Sarkar, 2004).	26
Figura 3.15. Reologias independentes do tempo (adaptado de Dinger, 2002).	28
Figura 3.16. Comportamento da viscosidade de uma suspensão hipotética de argila em função do aumento da taxa de cisalhamento (adaptado de Dinger, 2002).	32
Figura 3.17. Gráficos da Equação de Mooney para três valores de fV_M para suspensões de partículas.	33
Figura 4.1. Fluxogramas dos ensaios realizados na parte experimental deste trabalho.	36
Figura 4.2. Histogramas das análises da distribuição granulométricas das argilas utilizadas neste trabalho.	39
Figura 4.3. Difractogramas das análises mineralógicas das argilas utilizadas neste trabalho.	40
Figura 4.4. Potencial zeta em função do pH para as argilas <i>c</i> e <i>p</i>	43
Figura 4.5. Dispositivos elétricos em fluxo: (a) eletrodos de aço inox e (b) eletrodos de grafite.	45
Figura 4.6. Dispositivos para medidas de viscosidade relativa. Com tubo capilar: viscosidades relativas baixas. Com tubo simples: viscosidades relativas mais elevadas, com medida simultânea de corrente elétrica da suspensão.	47
Figura 4.7. Dispositivo de mobilidade eletroforética. Dispositivo de determinação de mobilidade eletroforética de barbotinas.	48

Figura 4.8. Dispositivo de conformação por DEF.....	49
Figura 5.1. Corrente elétrica alternada em função da adição de silicato de sódio em uma suspensão de argila <i>p</i>	50
Figura 5.2. Corrente elétrica alternada em função da adição de silicato de sódio em quatro suspensões a) as argilas caulínicas <i>pal</i> e <i>pan</i> ; b) as argilas esmectíticas <i>nt</i> e <i>cl</i>	52
Figura 5.3. a) Corrente elétrica alternada em função da adição de silicato de sódio em suspensões com diferença de potencial de 10 V. <i>p</i> : suspensão aquosa da argila <i>p</i> pura; <i>p2c1</i> : dois terços de <i>p</i> um terço de <i>c</i> ; <i>p1c2</i> : um terço de <i>p</i> e dois terços de <i>c</i> ; e <i>c</i> : <i>c</i> pura. b) pH em função da adição de silicato de sódio em suspensões de argila <i>p</i> e <i>c</i> puras.	53
Figura 5.4. Corrente elétrica alternada em função da adição de solução de silicato de sódio a duas suspensões de quartzo e alumina com mesmo <i>fm</i> de 0,0909 grama de pó por grama de suspensão e água deionizada pura com teor de silicato de sódio corrigido; diferença de potencial aplicada de 15V.	54
Figura 5.5. Do topo ao fundo: índice de azul de metileno (<i>iam</i>), área superficial da partícula e diâmetro médio de partícula cada variável em função do valor de <i>fe</i> das argilas.....	55
Figura 5.6. Viscosidade relativa em função da adição de solução de silicato de sódio em uma suspensão de argila <i>p</i> de <i>fm</i> de (a) 0,36 g de argila por g e (b) 0,40 g de argila por g.	56
Figura 5.7. Viscosidade em função da adição de solução de silicato de sódio adicionada à suspensão de argila Palermo <i>fm</i> de 0,50 g de argila por g de suspensão obtidas na viscosímetro Brookfield com taxa de cisalhamento de 132 s ⁻¹	57
Figura 5.8. Viscosidade relativa (<i>fm</i> =0,38) e corrente elétrica (<i>fm</i> =0,0476) como função da adição de silicato de sódio para suspensões de argila <i>p</i>	59
Figura 5.9. Pressão capilar em função do tempo.	60
Figura 5.10. Superior: corrente elétrica e viscosidade relativa em função da vazão volumétrica para uma suspensão da argila <i>p</i> com <i>fm</i> = 0,50. Inferior: inverso da viscosidade relativa em função da vazão volumétrica.	61
Figura 5.11. Logaritmo natural da viscosidade em função do logaritmo natural da taxa de cisalhamento para quatro suspensões aquosas de argila p40s e p50s : suspensões de argila Palermo com <i>fe</i> de silicato de sódio de <i>fm</i> 0,40 e 0,50 grama de argila por grama de suspensão, respectivamente. clo5 : suspensão da argila natural Cloisite Na ⁺ com <i>fm</i> de 0,05 grama de argila por grama de suspensão.....	62
Figura 5.12. Fração volumétrica máxima suportada por uma suspensão em função da quantidade relativa das argilas <i>p</i> e <i>c</i> na mesma.....	65
Figura 5.13. Corrente elétrica <i>ce</i> na quantidade <i>fe</i> de silicato de sódio adicionado na suspensão em função da quantidade relativa de <i>c</i> e <i>p</i>	66
Figura 5.14. Corrente elétrica <i>ce</i> na quantidade <i>fe</i> de silicato de sódio adicionado na suspensão em função da corrente elétrica <i>ci</i> sem silicato de sódio na suspensão. Cada ponto representa uma quantidade relativa <i>fp</i>	66
Figura 5.15. Fração <i>fe</i> de silicato de sódio adicionado na suspensão em função da quantidade relativa <i>fp</i> . O ponto <u>a</u> representa a extrapolação do valor <i>fe</i> para a suspensão de <i>c</i> puro (<i>fp</i> = 0).	67
Figura 5.16. Porosidade verde em função da quantidade relativa <i>fp</i> (<i>fp</i> =1, 100% argila <i>p</i>). ...	68
Figura 5.17. a) Correntes elétricas iniciais e finais e b) energia de conformação ambas em função da quantidade relativa <i>fp</i>	69

Figura 5.18. Porosidade aparente em função da energia de conformação.	70
Figura 5.19. Acima: fotografias de resíduos líquidos de DEF de quatro processos eletroforéticos com as argilas <i>p</i> e <i>c</i> com eletrodos de aço e de grafite. Abaixo: análises qualitativas de presença de íons de ferro, na mesma ordem.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Densidades das argilas utilizadas neste trabalho.	38
Tabela 4.2. Tamanho médio das partículas das argilas utilizadas neste trabalho.....	38
Tabela 4.3. Composição química das argilas das argilas utilizadas neste trabalho.....	41
Tabela 4.4. Áreas superficiais das argilas utilizadas neste trabalho.....	41
Tabela 4.5. Índice de azul de metileno das argilas utilizadas neste trabalho.	42
Tabela 4.6. pH das soluções aquosas de argilas utilizadas neste trabalho.....	42
Tabela 4.7. Potencial zeta das argilas utilizadas neste trabalho.	42
Tabela 4.8. Sais solúveis das argilas utilizadas neste trabalho.....	43
Tabela 5.1. Comparação entre valores de f_e dos dados experimentais.....	58
Tabela 5.2. Memória de cálculo.	63
Tabela 5.3. Resultados de experimentos	64

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ – folha octaedral de gibbsite

$[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2n-}$ – folha tetraedral de sílica

$[\text{SiO}_4]^{4-}$ – íon ortosilicato

BET – Brunauer, Emmet e Teller

c – argila caulínica

C, K, K' – constantes

ce – corrente elétrica da suspensão aquosa de argila estabilizada com silicato de sódio, mA

cfc – corrente final de conformação, mA

ci – corrente elétrica da suspensão aquosa de argila natural, mA

cic – corrente inicial de conformação, mA

clo – argila esmectítica cloisiteNa⁺

clo5 – suspensão aquosa com 5% de clo

ctc – capacidade de troca catiônica, cmol/g

D – diâmetro de tubo

d₁ – densidade da partícula

d₂ – densidade do líquido

ddp – diferença de potencial, V

DEF – deposição eletroforética

E – campo elétrico externo, V

e – carga elementar

ec – energia de compactação, miliwatt-hora

E_d – campo elétrico externo dividido pela distância entre eletrodos, V/m

f(κa) – fator de Henry, varia de 1 a 1,5

fe – grama de silicato de sódio por grama de argila

fm – fração mássica de sólido, grama de sólido por grama de suspensão

fp – suspensão aquosa com p e c

fv – fração volumétrica de sólido, cm³ de sólido por cm³ de suspensão

fv_M – fração volumétrica máxima de sólido, cm³ de sólido por cm³ de suspensão

g – aceleração da gravidade, cm.s⁻²

iam – índice de azul de metileno, cmol/g

k – constante de Boltzmann, 1,3806503 × 10⁻²³ m² kg/s²

L – comprimento de tubo

M, N – metais genéricos

M⁺, N⁺ – íons de metais genéricos

μ – mobilidade eletroforética, m²/(V.s)

me – miliequivalente de azul de metileno por mililitro.

ms – gramas de material seco

mv – mililitros da solução de azul de metileno

n_∞ – concentração iônica da solução, m⁻³

nt – argila esmectítica NT-50

p – argila palermo

P, P' – pressões do fluxo da suspensão, milibar

p1c2 – suspensão aquosa com um terço p e dois terços de c

p2c1 – suspensão aquosa com dois terços p e um terço de c

p40s – suspensão aquosa com 40% de p estabilizada com silicato de sódio

p50s – suspensão aquosa com 50% de p estabilizada com silicato de sódio

pa(%) – porosidade aparente

pal – argila palhoça

pan – argila pantano

pH – potencial hidrogeniônico

pi – peso imerso, g

p_s – peso seco, g

p_u – peso úmido, g

Q – vazão volumétrica, cm^3/s

q_s – densidade de carga superficial, Cm^2

r – raio da partícula

Re – número de Reynolds

$\text{Si}_2\text{O}_7^{-6}$ – íon dissilicato

Si^{4+} – íon silicato

Si—O – ligação silício e oxigênio

t – tempo, s

T – temperatura absoluta, K

$\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ – liga metálica

v – velocidade terminal de uma partícula

V_E – velocidade eletroforética, m/s

Z – valência do eletrólito

γ – taxa de cisalhamento, s^{-1}

γ_o – taxa inicial de cisalhamento, s^{-1}

ϵ, ϵ_o – constantes dielétrica do meio e do vácuo, $\text{CV}^{-1}\text{m}^{-1}$

ζ – potencial zeta, mV

η – viscosidade, cP ou Pa.s

η_L – viscosidade do líquido, cP ou Pa.s

η_R – viscosidade relativa, adimensional

η_S – viscosidade da suspensão, cP ou Pa.s

κ^{-1} – espessura da dupla camada elétrica, m

ρ – densidade da suspensão, gcm^{-3}

τ – tensão de cisalhamento, Pa

v – volume da suspensão, cm^3

ψ, ψ_s – potencial elétrico a uma distância x e potencial elétrico da superfície, V

RESUMO

O presente estudo propõe uma metodologia para caracterizar o comportamento eletroforético e reológico de argilas em meio aquoso para visando ao processamento eletroforético de barbotinas. Para tanto, foram utilizadas seis argilas com características caulínicas, caulínica-esmectítica e esmectíticas de diferentes procedências. Foram desenvolvidos três dispositivos que permitiram analisar suspensões aquosas dessas argilas, obtendo-se informações que dizem respeito à corrente elétrica, viscosidade relativa e mobilidade eletroforética de barbotinas em fluxo, além de dispositivos de conformação eletroforética de amostras de argilas. As suspensões de argilas, com e sem adição de silicato de sódio, foram feitas em água deionizada. Foram determinados ainda o potencial zeta, a viscosidade aparente e o índice de azul de metileno dessas suspensões.

O principal resultado em destaque, no presente trabalho, foi o comportamento singular da variação da corrente elétrica quando da adição de silicato de sódio às suspensões aquosas de argila. A quantidade relativa de silicato de sódio e argila determinada por essa singularidade levou à realização de experimentos associados à viscosidade e mobilidade eletroforética. Os resultados obtidos para a corrente elétrica, viscosidade relativa e mobilidade eletroforética a partir de experimentos com suspensões aquosas de argila sem e com silicato de sódio foram analisados e correlacionados sob o enfoque do fenômeno eletroforético. A metodologia desenvolvida apresenta as correlações das três propriedades eletroforéticas citadas, além do potencial zeta e índice de azul de metileno (que é uma medida da capacidade de troca catiônica da argila), com as análises das propriedades físicas, como área superficial e distribuição do tamanho de partícula. O método mostrou-se eficaz na interpretação dessas correlações, determinando com precisão o ponto em que a suspensão aquosa de argila atinge sua melhor estabilidade pela adição de silicato de sódio. O conhecimento exato desta estabilidade é de suma importância nos processos de conformação eletroforética de barbotinas.

ABSTRACT

The present study shows experiments with aqueous suspensions of clays. It was studied six kaolinitic clays from different sources, but mainly a kaolinite-smectite and smectite clay. Three devices have been developed that allowed the analysis of aqueous suspensions of these clays, obtaining information concerning the electrical conductance, viscosity and electrophoretic mobility of the slips in flow. It was also built a device for electrophoretic conformation of pieces. Aqueous suspensions and solution of sodium silicate were made with deionized water. Laboratory tests were also performed of zeta potential, viscosity and methylene blue index.

The main result highlighted in this study, was the singular behavior of the variation of the electric current when the addition of sodium silicate to an aqueous suspensions of clay. The relative amounts of sodium silicate and clay determined by of the uniqueness of the performed experiments were associated with viscosity and electrophoretic mobility. The results for the electrical conductance, relative viscosity and electrophoretic mobility from these tests, i.e., experiments with clay aqueous suspensions with and without sodium silicate, were correlated and analyzed under the approach of electrophoretic phenomena. The developed method showed the correlation of these three properties, electrophoresis, zeta potential and methylene blue index, with the physical properties of the clays such as surface area and particle size distribution. Thus, the method was effective in interpreting these correlations, and determining the precise point where the aqueous clay suspension reaches its improved stability by the addition of sodium silicate. Accurate knowledge of this stability is of paramount importance in electrophoretic process and slip casting.

1 INTRODUÇÃO

A cerâmica por ser um produto gerado pela queima acompanha a aventura humana desde a era do fogo. Os utensílios cerâmicos surgiram da manipulação da argila e posterior exposição ao fogo. A associação da argila com a eletricidade, isto é, a constatação de que as partículas de argila possuem cargas elétricas, foi verificada pela primeira vez em 1807. De caráter elétrico similar a um íon, porém partícula em vez de átomo, as partículas da argila dissociadas se movem em direção a um dos eletrodos quando à sua suspensão aquosa é aplicado um campo elétrico.

A placa basal da argila tem carga elétrica natural devido à formação geológica da sua estrutura sílico-aluminosa, onde o desbalanceamento eletrônico causado por trocas isomórficas de átomos ocorreu. Além das cargas elétricas basais da superfície- que são negativas- as partículas de argila possuem cargas elétricas nas bordas cuja origem se deve ao rompimento de ligações químicas gerando radicais livres.

O tempo geológico e o intemperismo foram os agentes naturais que possibilitaram a neutralização desse desarranjo de cargas assim como transformaram as argilas. A carga eletrostática superficial gera um campo elétrico em torno da partícula o que faz as partículas se repelirem quando muito próximas. Devido às dimensões coloidais, as partículas de argila interagem também através das forças de atração de ligações químicas secundárias e aquelas devido aos choques entre partículas.

O balanço das forças de repulsão e atração a certa distância entre as partículas definirá se elas formarão flóculos ao se juntarem ou não, a estabilidade da suspensão aquosa de argila dependerá disso. Os flóculos podem ser dispersados pela adição de um eletrólito de propriedade definida para tal, o que faz alterar as propriedades elétricas e cinéticas da suspensão. A sedimentação e os comportamentos pseudoplástico e tixotrópico têm seus processos determinados pela ação dessas forças.

Quando da aplicação de um campo elétrico externo entre dois eletrodos submersos numa suspensão as partículas de argila se movem em direção ao ânodo e a partir de superfície deste se compactam, este processo é chamado de deposição eletroforética (DEF). A DEF tem tido novas aplicações e presentemente tem aumentado o seu interesse tanto na pesquisa como na indústria, como uma técnica de baixo custo e versátil, devido a sua flexibilidade de formas.

Apesar de ser conhecido desde o começo do século XIX, somente a partir de 1980 o processo de DEF despertou interesse em estudos de cerâmicos tradicionais e avançados

(Corni, 2008). E também por isso é consenso que são necessários esforços de pesquisa e desenvolvimento para se alcançar um conhecimento mais completo dos mecanismos fundamentais que envolvem a DEF. Esses esforços têm-se voltado quase que exclusivamente para sistemas cerâmicos que não envolvam a água, pois esta quando utilizada como meio dispersante gera gases que afetam a porosidade e a qualidade da superfície da peça cerâmica conformada por DEF. Esta tem sido a causa principal da pouca utilização da água, entretanto, a água apresenta vantagens se comparada ao uso de solventes orgânicos como meio suspensivo, tais como sua elevada permissividade elétrica relativa, o que permite a utilização de voltagens mais baixas e, sobretudo a ausência de toxicidade e contaminação ambiental. Estudos mostram a importância da argila em várias áreas como a produção de compósito argila-medicamento (Zhang, 2007), benefícios à saúde humana (Carretero, 2002), nutrição animal (Slamova, 2011), soluções ambientais (Gillman, 2011).

A qualidade da colagem e da deposição eletroforética de barbotinas depende da estabilidade da suspensão que, por seu turno, depende da condutividade do sistema meio/partículas e das forças atrativas e repulsivas geradas; interações que o eletrólito modifica. Especificamente, para DEF, é desejada uma baixa condutividade, além de baixa viscosidade (Besra, 2007). A indústria cerâmica que utiliza as operações de mistura e homogeneização de argilas em meio aquoso tem na estabilização da barbotina uma ação importante repercutindo diretamente na qualidade do produto final (Negre, 2000).

O presente estudo tem por objetivo contribuir na compreensão do processo eletroforético e reológico de barbotinas. Tem como ponto de partida um fenômeno peculiar que ocorre em suspensões aquosas de argila: a variação da corrente elétrica em uma suspensão mantida em fluxo dinâmico em um campo elétrico quando a ela é adicionado silicato de sódio. A corrente elétrica, a viscosidade e a mobilidade eletroforética foram medidas em suspensões aquosas de argila por meios de equipamentos desenvolvidos para tais finalidades; outros dispositivos produziram peças por DEF. Silicato de sódio é usado como agente dispersante. O método propõe uma análise de propriedades que afetam o comportamento de suspensões aquosas de argilas através de uma abordagem teórica e experimental, norteadas pelo fenômeno eletroforético.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi desenvolver metodologia para caracterizar o comportamento eletroforético e reológico de argilas em meio aquoso para processamento eletroforético de barbotinas, a partir de dados de corrente elétrica e sua correlação com as propriedades de interesse.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir-se o objetivo principal deste trabalho, é necessário alcançar os seguintes objetivos específicos:

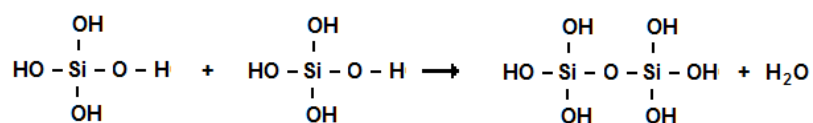
- i. Realizar medições de corrente elétrica de suspensões de argila;
- ii. Realizar ensaios de viscosidade aparente e viscosidade relativa de suspensões aquosas de argilas;
- iii. Realizar ensaios que determinem a mobilidade eletroforética de suspensões aquosas de argilas;
- iv. Realizar ensaios do índice de azul de metileno (iam) em argilas;
- v. Determinar o potencial zeta das partículas das argilas;
- vi. Caracterizar as partículas de argila quanto à granulometria, área superficial, densidade, difração e fluorescência de raios-x;
- vii. Produzir peças por deposição eletroforética;
- viii. Realizar ensaios de porosidade aparente em peças conformadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

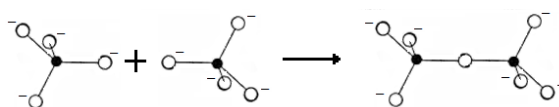
3.1 ARGILOMINERAIS

A formação dos argilominerais tem como origem a decomposição de pedras ígneas solidificadas, como o granito. Este é composto de mica, quartzo e feldspato, sendo que o último é menos estável e se decompõe sob a ação da água e ar formando a caulinita. Uma vez formadas, as argilas podem permanecer no seu local de origem ou serem transportadas pela água para outros locais, são as argilas residuais e as argilas sedimentares, respectivamente.

A ação de movimentação das argilas faz com que as partículas mais grosseiras sedimentem, enquanto as mais finas permanecem em suspensão, desta forma, as argilas sedimentares possuem normalmente mais partículas finas que as argilas residuais. Além disso, durante o transporte as argilas sedimentares agregam outros materiais. Os argilominerais são compostos basicamente de silício -um dos elementos mais abundantes da natureza- e alumínio. Com número de coordenação igual a quatro, cada íon Si^{4+} da sílica tem como vizinho quatro íons O^{2-} , a ligação $\text{Si}-\text{O}$ tem caráter iônico suficiente para firmar uma estrutura cristalina sob a forma de SiO_2 em um arranjo $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraédrico. Todos os silicatos como sugerem Shriver e outros (2008), podem ser vistos como o resultado de uma combinação de moléculas de H_2SiO_4 , com a eliminação de H_2O .



Ambas as reações e o ácido são fictícios, mas os ânions correspondentes aos ácidos são verdadeiros. Neste caso mais simples, dois tetraedros partilham um vértice para produzir $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, ou quando os prótons são removidos, o ânion $\text{Si}_2\text{O}_7^{-6}$.



3.1.1 CAULINITAS

Alguns silicatos existem em forma de tetraedros individuais, conhecido como ortosilicatos, por exemplo, $ZrSiO_4$, ortosilicato de zircônio. Vários são os arranjos de tetraedros de silicatos encontrados em minerais e aquele que é base de formação das argilas é mostrado na Figura 3.1, a folha tetraedral de sílica $[Si_2O_5]_n^{2n-}$. A estrutura pode ser estendida indefinidamente nas duas direções do plano. Os três oxigênios do tetraedro postados na base compartilham seus elétrons com oxigênios dos tetraedros vizinhos e têm suas valências satisfeitas, ao contrário do quarto oxigênio no ápice do tetraedro.

Os octaedros de alumínio $[Al(OH)_6]^{3-}$ formam a folha octaedral de gibsita, Figura 3.1. As valências dos oxigênios tetraedrais da sílica são resolvidas pela junção da camada de gibsita, formando a estrutura do caulim. A estrutura do caulim é eletricamente neutra, formando os minerais caulíníticos, que se diferenciam uns dos outros na maneira como as camadas são empilhadas.

Existem duas forças fracas que atuam para que as placas permaneçam juntas, (a) as forças de van der Waals, que existem entre partículas muito próximas, e (b) as ligações de hidrogênio entre os hidrogênios dos grupos hidroxila na folha de gibsita e oxigênio da folha de sílica, como mostra a Figura 3.2.

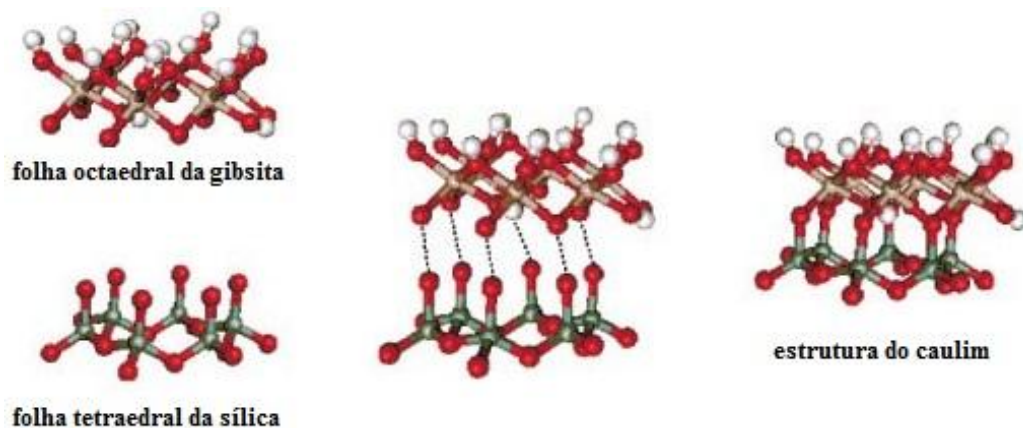


Figura 3.1. As folhas tetraedrais da sílica e octaedrais da gibsita se juntam para formarem a estrutura do caulim (adaptado de Gardolinski, 2003).

O hidrogênio atua como uma ponte entre os oxigênios, como sugere Klein e Huribut (1985), as ligações fracas são mostradas na Figura 3.2. Em virtude destas forças serem fracas, a tendência dos minerais caulíníticos é de formar empilhamentos limitados e o cristal da argila

ser fino na direção *c*. Enquanto que entre as folhas *tetraedrais* e *octaedrais* as ligações são fortes, por isso que as partículas de argila são extensas e finas. São quatro minerais distintos no grupo caulínítico: *nacrita*, *dictita*, *caulinita* e *halosita*.

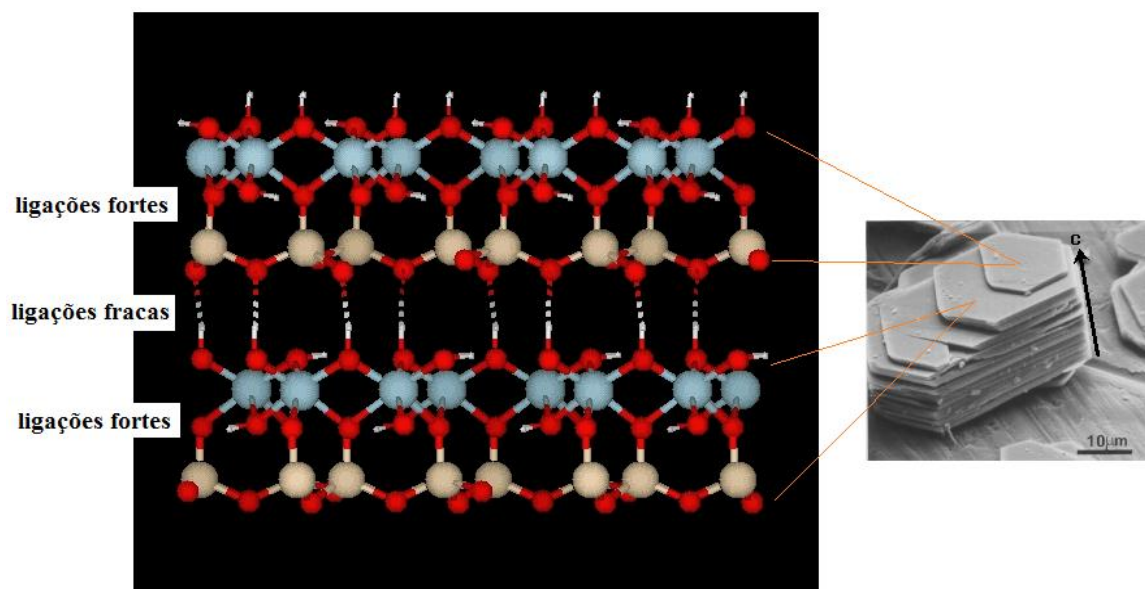


Figura 3.2. Empilhamento de camadas da argila caulinitica dictita e MEV de cristais lamelares com perfil hexagonal da dictita (Coelho, 2007).

Na nacrita, o empilhamento entre placas se dá exatamente sobre o mesmo átomo de silício correspondente das camadas de sílica. Já na dictita e caulinita ocorrem deslocamentos, embora sejam mantidos constantes através da estrutura, todos eles possuem a mesma fórmula estrutural, diferindo apenas no modo como as placas se empilham.

Outro membro desse grupo é a halosita que tem empilhamento aleatório e possui moléculas de água entre as placas caulíníticas. Os tamanhos dos cristais desses minerais são determinados pelas diferentes formas de empilhamento. Como na nacrita não há deslocamento, a estrutura é estável e os cristais são relativamente grandes, o mesmo ocorrendo com a dictita, já que os deslocamentos são pequenos. Os deslocamentos maiores da caulinita fazem com que esta seja menos estável que as duas anteriores, e conseqüentemente tenha cristais menores.

A halosita, por ter deslocamentos aleatórios, tem sua estrutura cristalina instável e cristais menores ainda. Os membros desse grupo apresentam cristais hexagonais, com exceção da halosita hidratada, que por possuir água entre as placas tende a enrolar-se, produzindo

cristais tubulares. Uma característica marcante das caulinitas desordenadas ou deslocadas é que elas são em geral mais finas, mais plásticas e mais resistentes quando peças verdes que as caulinitas bem cristalizadas (Worral, 1986 e Ryan, 1978).

3.1.2 ESMECTITAS

Nas camadas de gibsita existem dois planos de grupos hidroxila, um acima e outro abaixo do plano central de átomos de alumínio. Na folha *um-para-um*, uma dessas camadas é condensada à camada de sílica, permanecendo a outra de grupos hidroxilas. Quando esta também é condensada por outra camada de sílica, a estrutura então se tornará *dois-para-um*. Como que um sanduíche de duas camadas externas de sílica com uma de gibsita entre elas. A fórmula ideal que caracteriza o grupo esmectítico de minerais é a pirofilita.

Segundo Ross e Hendricks (1945), átomos de alumínio da pirofilita são parcialmente substituídos por átomos de magnésio, ferro ou lítio, a mesma situação ocorre com átomos de silício sendo parcialmente substituídos por átomos de alumínio. A substituição de alumínio trivalente por magnésio divalente torna a estrutura negativamente carregada e a neutralidade elétrica é restabelecida por cátions externos à estrutura, o que os torna cambiáveis. Os cátions trocáveis estão situados entre as superfícies de sílica e por causa das forças relativamente fracas são capazes de se difundirem para fora quando a argila está em contato com água e em decorrência disto moléculas de água se posicionam entre as camadas, algumas adsorvidas pela superfície carregada e outras presas pelos cátions como água de hidratação, visível no esquema da Figura 3.3. Esta água pode ser retirada em temperaturas relativamente baixas, 150 a 300°C.

Nas argilas caulínicas atuam as forças de van der Waals e as pontes de hidrogênio, já nas esmectitas só as primeiras são efetivas porque as pontes de hidrogênio não se formam na ausência de grupos hidroxilas na superfície. Isto faz com que as placas dois-para-um se juntem com menos forças que as placas um-para-um. As placas das esmectitas normalmente se separam quando em contato com líquido, principalmente água, o que faz essas argilas incharem (Worral, 1986 e Ryan, 1978).

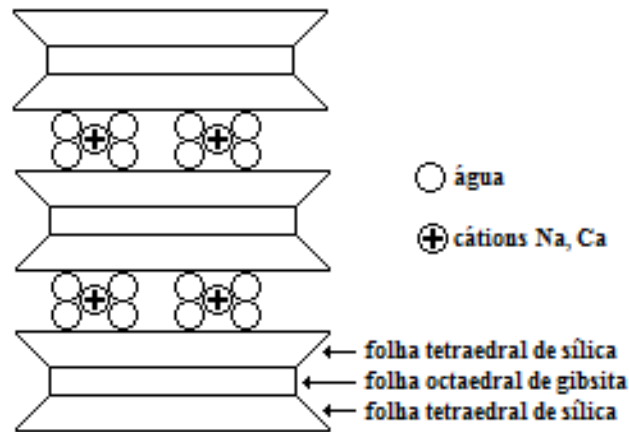


Figura 3.3. Empilhamento das camadas de esmectita (adaptado de Ryan, 1978).

3.1.3 ARGILAS INTERESTRATIFICADAS

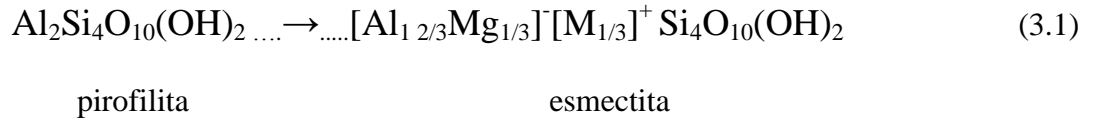
As argilas interestratificadas apresentam simultaneamente a estrutura de dois ou mais minerais distintos. Esta composição estrutural mista decorre da transformação parcial do mineral original em um novo mineral. Isto significa que diferentes porções de um mineral interestratificado apresentam comportamento distinto. Por exemplo, na caulinita-esmectita, a porção referente à caulinita (produto da alteração da esmectita) apresentará baixa capacidade de troca e ausência de expansão e contração, enquanto que a porção referente ao mineral original (esmectita) possuirá alta capacidade de troca, bem como expansão e contração.

3.1.4 SUBSTITUIÇÕES ISOMÓRFICAS

Se os tamanhos dos cátions forem similares, é possível que haja troca de um pelo outro na estrutura da argila, por exemplo, um cátion de cálcio pode tomar o lugar de outro cátion de ferro ou magnésio, do mesmo modo que o cátion de ferro substitui o de alumínio. Embora haja uma mudança na composição química da estrutura de argila, se os cátions forem de mesma valência, não ocorrerá desbalanceamento eletrônico.

Por outro lado, se as trocas forem feitas com cátions de diferentes valências, por exemplo, o trivalente alumínio entra no lugar do quadrivalente silício, a estrutura da argila ficará negativamente carregada. Isto será compensado pela adsorção de cátions de tamanho equivalente externos à estrutura. A substituição isomórfica, particularmente comum nos minerais esmectíticos vem da substituição, por exemplo, de um sexto do alumínio trivalente

da estrutura da pirofilita por magnésio divalente, o que resulta carga líquida negativa na argila, assim,



$M_{1/3}$ é algum cátion monovalente como Na^+ , H^+ , etc. adsorvido externamente para satisfazer a carga negativa da estrutura. Se um cátion divalente for adsorvido, por exemplo, Ca^{++} , metade da quantidade será necessária. Nos processos naturais ocorre a adsorção de uma mistura cátions pelas estruturas de argila, tais como Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , H^+ e K^+ .

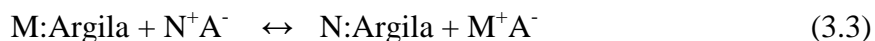
Substituições isomórficas ocorrem com menos intensidades nos minerais cauliníticos, mesmo assim com efeitos importantes nas suas propriedades. As trocas podem ocorrer entre cátions com tamanhos um pouco distintos o que cria tensões na estrutura tornando-a menos estável. Argilominerais que sofrem tais substituições são ditos *desordenados*, citados em 3.1.1. O desordenamento instabiliza a estrutura da argila que por sua vez torna o tamanho das partículas menor, quanto menor o tamanho da partícula maior a área superficial específica e, portanto, mais plástica, mais resistente e menor a retração terá o material cerâmico desta argila.

3.1.5 TROCA DE CÁTIONS

A argila que adsorve o cátion M é a argila M. A existência da carga pode ser demonstrada colocando dois eletrodos em uma suspensão aquosa da argila e aplicando um campo elétrico de corrente contínua. Alguma ionização da argila ocorre na água.



as partículas da argila carregadas negativamente são observadas migrando para o eletrodo positivo, enquanto que os cátions M^+ movem-se em direção ao eletrodo negativo. É possível trocar o cátion M^+ por qualquer outro cátion, N^+ , tratando a argila com uma solução de um sal NA.



A quantidade de cátions trocados depende da concentração da solução de NA, a solubilidade do produto MA, os tamanhos dos dois cátions M^+ e N^+ e suas valências. Preferencialmente a adsorção ocorre em cátions menores de valência maior que segue a ordem: $H^+ > Mg^{++} > Ca^{++} > Li^+ > Na^+ > K^+$. Em geral, Na^+ seria prontamente trocado por H^+ ou Ca^{++} , mas isto não ocorre tão rapidamente nas argilas. Assim, ao trocar Ca^{++} , adsorvido sobre uma argila com Na^+ de uma solução de NaCl, uma solução concentrada de NaCl será necessária.

Por outro lado, se argila tem o cátion Na^+ adsorvido é necessária uma solução diluída de $CaCl_2$ para removê-lo com Ca^{++} . A troca de um tipo de cátion por outro é conhecida como troca de cátions e é especialmente importante na floculação e defloculação de suspensões cerâmicas. A quantidade de cátions que a argila pode adsorver e trocar é conhecida como capacidade de troca catiônica (ctc) de uma argila. Essa quantidade é pequena e é expressa como mili-equivalentes de cátions adsorvido por 100 gramas de argila. Nas esmectitas esta quantidade é bem maior que nas caulinitas, 70 a 150 e 3 a 6 m.e/100 g, respectivamente.

A substituição isomórfica é sem dúvida a maior causa de troca de cátions nas esmectitas, nas caulínicas a razão é outra. Nas bordas das partículas das argilas pode haver lacunas nas valências, e é possível que elas sejam completadas pela combinação com íons, que por sua vez podem ser intercambiáveis com outros íons. Isto ocorrendo, a argila adsorverá os cátions e ânions uma vez que ligações positivas e negativas estarão rompidas nas bordas dos cristais, como mostra a Figura 3.4 (Worrall, 1986 e Ryan, 1978).

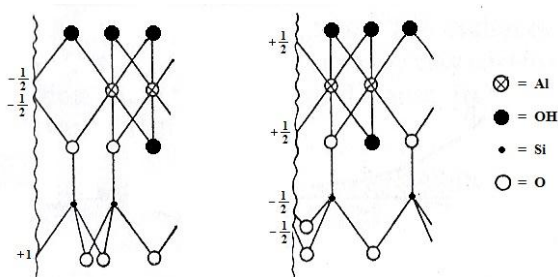


Figura 3.4. Sítios de adsorção de ligações quebradas possíveis na caulinita (adaptado de Ryan, 1978).

3.2 O SISTEMA ARGILA-ÁGUA

Se a argila for misturada em água, uma vez agitadas suas partículas, estas podem permanecer por longos períodos em suspensão, deixando a água turva. Isto é uma das características de uma solução coloidal. Conceitua-se um coloide como a fase dispersa que tem como propriedade predominante sua área superficial. Em média, considera-se um coloide uma partícula com diâmetro menor que $0,2 \mu\text{m}$. Para efeito de comparação, imagina-se um cubo de 1 mm de aresta com densidade de $2,5 \text{ g/cm}^3$, a área superficial específica deste cubo é de $24 \text{ cm}^2/\text{g}$. Com esse mesmo material se faz agora um cubo de $0,2 \mu\text{m}$, sua área superficial será de $120.000 \text{ cm}^2/\text{g}$. Isto se deve ao tamanho coloidal da partícula em forma de cubo.

3.2.1 PROPRIEDADES DOS COLOIDES

Uma característica importante de uma partícula coloidal é sua facilidade de permanecer em suspensão. Considera-se uma partícula esférica em uma suspensão líquida, a Lei de Stokes estabelece a velocidade de sedimentação, v ,

$$v = \frac{2r^2(d_1 - d_2)g}{9\eta} \quad (3.4)$$

Onde r é o raio da partícula, d_1 a densidade do sólido, d_2 a densidade do líquido, g a aceleração da gravidade e η a viscosidade do líquido. Por outro lado, partículas pequenas suspensas em um líquido exercem uma pressão similar às moléculas gasosas, resultando em um efeito difusivo oposto à sedimentação. De acordo com a Lei de Fick de difusão em estado estacionário, a quantidade dw de substância difusiva através de uma área no tempo dt é

$$dw = -D \frac{dc}{dx} dt \quad \therefore D \propto 1/r \quad (3.5)$$

Onde D é o coeficiente de difusão e dc/dx o gradiente de difusão. Para temperatura e viscosidade constantes, a constante D é proporcional a $1/r$, onde r é o raio da partícula difundindo. Comparando as equações 3.4 e 3.5, a primeira é quadrática de forma que a

velocidade diminui para partículas coloidais, ao contrário da outra equação que aumenta exponencialmente com a diminuição de r . Há um tamanho de partícula em que a difusão é suficiente para limitar a sedimentação, isto ocorre por volta de $0,2 \mu m$.

Os coloides são classificados sendo liofílicos e liofóbicos, o primeiro é atraído pelo meio dispersante e o segundo repellido. Os coloides liofílicos são muito estáveis, adsorvem o meio e tem alta viscosidade, além de serem reversíveis, isto é, podem evaporar o líquido e serem secos e então voltarem a ser dispersos somente adicionando um novo meio dispersante. Goma, amido e gelatina são coloides liofílicos. Por outro lado, os coloides liofóbicos são menos estáveis, não absorvem o meio dispersante e são prontamente reversíveis. Exemplos de coloides liofóbicos são o ouro coloidal e o corante azul da Prússia. A diferença entre coloides liofílicos e liofóbicos não é tão clara e algumas substâncias são intermediárias, tendo propriedades de cada classe. Argilas no todo são liofóbicas, mas algumas, como as esmectíticas, também possuem características liofílicas.

As partículas coloidais se movem alterando sua direção rápida e aleatoriamente, o que é conhecido como movimento browniano. Os choques das moléculas do meio dispersante contra as partículas coloidais serão mais intensos quanto mais elevada for a temperatura. Como a velocidade da partícula depende inversamente da sua massa, para a energia cinética constante, somente partículas muito pequenas adquirirão velocidade suficiente para que se observe o seu movimento. Para que as partículas coloidais permaneçam como unidades individuais discretas, o movimento browniano e a difusão atuam para superar as forças de sedimentação, mas se as partículas se juntarem formando flóculos ou agregados, tal qual uma partícula simples e grande, ocorrerá a floculação do sistema com consequente sedimentação. Um sistema coloidal é dito instável se as partículas que o compõe tenderem a se agregar.

3.2.2 DEFLOCULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

A argila quando posta em contato com água dissocia-se e a eletroneutralidade da suspensão é mantida- a intensidade das cargas elétricas negativas das estruturas silico-aluminosas é igual à das cargas positivas de cátions no meio dispersivo. As partículas carregadas negativamente se repelem mutuamente devido a seus campos elétricos. Entretanto, grande parte da massa da argila não dissocia e as partículas não se repelirão e coagularão formando grandes aglomerados que sedimentarão.

A coagulação é o resultado de um nível de energia mais baixo na suspensão como um todo e terá mais efeito quanto menor for a barreira de energia devido à repulsão entre as partículas. Esta repulsão depende do tipo de cátion trocável adsorvido pela argila, será tanto maior quanto maior for sua eletropositividade. Como se citou, o cátion Na^+ é menos eletropositivo que os cátions Ca^{++} ou H^+ .

De outro modo, as forças de atração de van der Waals que são de curto alcance e poderosas quando as partículas estão muito próximas, enfraquecem rapidamente com o afastamento das partículas. Em suspensões mais concentradas, as partículas se encontrarão mais próximas e as forças de van der Waals predominarão. De outra forma, em suspensões diluídas, as partículas se afastarão e um equilíbrio entre as forças de repulsão e atração poderá existir. Se as forças de repulsão entre as partículas predominarem, elas sofrerão defloculação.

A Figura 3.5 mostra a variação da força repulsiva R e a força atrativa A e a resultante das duas forças r em função da distância entre partículas, nos casos de suspensões (a) defloculadas e (b) floculadas. Em suspensões completamente defloculadas as partículas estão individualizadas devido às distâncias que se encontram. Quando a água é retirada da suspensão, dando forma sólida, as partículas podem se compactar juntas em uma maneira “face-para-face”, ocorrendo uma estrutura densa em que a água tem dificuldade de penetrar.

Já em suspensões floculadas as partículas se compactam em uma forma mais aberta “borda-para-face” e “borda-para-borda” nas quais a água tem melhor penetração, mostradas também na Figura 3.5. Isso ocorre devido ao caráter anfótero das bordas que carregam carga positiva líquida sobre uma ampla faixa de pH, ao contrário das faces que mantêm sua carga negativa. Nestas circunstâncias, as bordas e as faces se atraem mutuamente, não obstante um potencial zeta moderadamente alto. Uma vez que a magnitude das cargas positivas das bordas é baixa elas podem ser neutralizadas ou revertidas por uma pequena adição de um eletrólito adequado.

A estabilidade de uma suspensão aquosa de argila depende inicialmente da natureza e concentração dos contraíons. Para os minerais do grupo caulínico, íons sódio favorecem a estabilidade e defloculação completa, ao contrário que acontece com os íons hidrogênio e cálcio que podem causar a floclulação.

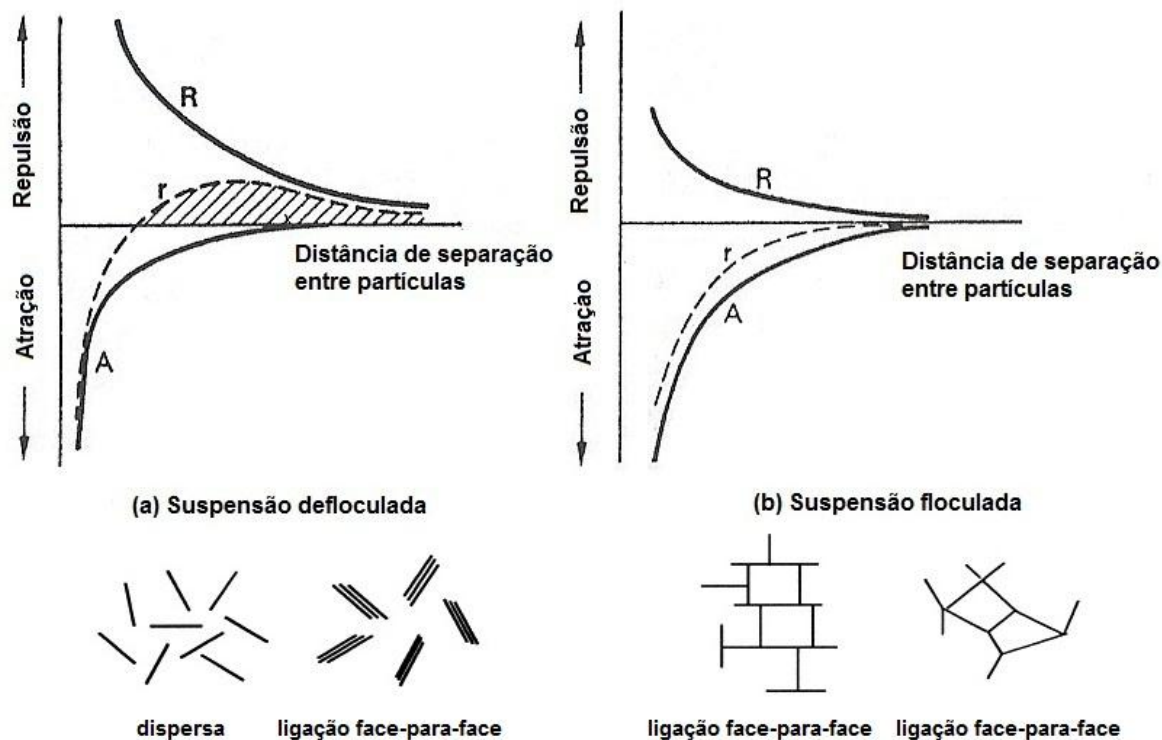


Figura 3.5. Variação das forças entre partículas com o aumento da distância entre elas para suspensões (a) defloculada e (b) flocculada (adaptado de Olphen, 1977).

Um método de se obter defloculação é o mecanismo de precipitação e remoção, no qual o íon é removido da solução pela precipitação. Assim, argilas cálcicas podem ser defloculadas com carbonato de sódio e argilas de hidrogênio defloculadas com hidróxido de sódio. Existe outra classe de defloculantes que agem de forma diferente. O silicato de sódio, por exemplo, é um poderoso defloculante para a maioria das argilas naturais.

O mecanismo não é simplesmente aquele de troca e precipitação de outro íon pelo de sódio, seguido pela precipitação daquele íon trocado como silicato. Medidas têm mostrado que um alto potencial zeta é produzido durante a defloculação, pois somente uma fração dos sítios catiônicos totais são trocados por sódio. Isto sugere que o ânion tem uma importante influência na defloculação, como também sugere Masliyah (2006), na medida em que os poliânions grandes do silicato são adsorvidos pela superfície da partícula como mostra a Figura 3.9.

Não está claro como a adsorção dos poliânions produz aumento do potencial zeta, mas é provável que a adsorção dos poliânions à superfície da borda da partícula de argila produza sítios negativos adicionais que são fortemente ionizados, de forma que os cátions associados estejam a uma distância relativamente grande da superfície. Os poliânions são provavelmente

repelidos pela face planar negativa dos cristais de argila e é, portanto provável que eles sejam adsorvidos pelas bordas ou por adsorção física. Outra característica dos defloculantes polianiônicos é que um considerável excesso pode ser tolerado sem alterar o efeito de defloculação.

Se uma suspensão de argila for mantida por um tempo suficientemente longo, as partículas gradualmente precipitam, formando um sedimento no fundo. A suspensão defloculada, Figura 3.6a, requer um considerável tempo para sedimentar, mesmo assim o líquido sobrenadante não estará totalmente claro. Ao contrário, a suspensão floculada da Figura 6b pode precipitar suas partículas em menos de uma hora e o líquido ficará claro. A natureza dos sedimentos dá uma informação útil sobre as forças que atuam sobre as partículas e o tipo de agregação. Uma suspensão fortemente floculada contém agregados frouxos e grandes e entre eles existe um grande número de vazios que ocupam um volume considerável. Ao contrário, uma suspensão defloculada contém partículas menores que empacotam com mais eficiência e ocupam um volume relativamente menor.

As esmectitas têm alta capacidade de troca catiônica e, portanto a expectativa é que elas respondam fortemente a reações de troca iônica e em particular a agentes defloculantes. Entretanto, não existe uma regra definida quanto à eficiência maior de um ou de outro cátion, de uma para outra argila. (Worrall, 1986 e Ryan, 1978).

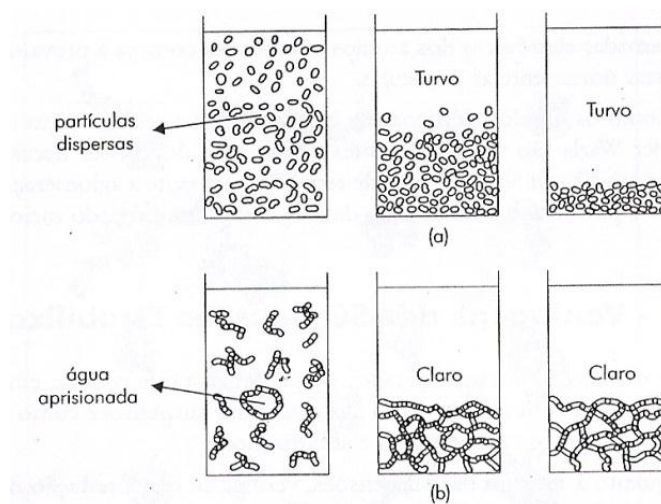


Figura 3.6. Comportamento da sedimentação de partículas (a) dispersas e (b) aglomeradas (Reed, 1995).

3.2.3 A DUPLA CAMADA ELÉTRICA

As forças de atração de curto alcance atuam sobre toda a superfície sólida. De forma oposta, as forças eletrostáticas de repulsão atuam associadas às cargas superficiais do sólido. A quantidade de trabalho necessário para aproximar duas partículas depende de seus potenciais elétricos, quanto maior for o potencial, maior será o trabalho necessário para aproximá-las e menor a probabilidade de as partículas se agregarem. A relevância está não nas cargas em si, mas no potencial elétrico associado ao conjunto das cargas elétricas e seus contraíons.

A Figura 3.7 mostra esquematicamente a dupla camada elétrica de uma partícula de carga negativa, tal como a da argila, sendo parcialmente neutralizada por uma monocamada de contraíons presos rigidamente à superfície, conhecida como camada de Stern. A partir do limite desta camada, o plano de Stern, os contraíons se distribuem de forma “atmosférica” diminuindo exponencialmente na medida em que se afastam da superfície da partícula.

Como a concentração de cargas elétricas na superfície da partícula é alta, as moléculas de água ali polarizam e são presas rigidamente à superfície da partícula, como mostra a Figura 3.7, na medida em que se afasta da camada de Stern, como acontece com os contraíons, o efeito polarizante sobre as moléculas de água diminui. A queda acentuada do potencial dentro da camada de Stern decorrente da alta concentração de contraíons, o potencial elétrico vai de ψ_o na superfície até ψ_d no limite da camada de Stern, conhecidos como potencial de Nernst e potencial de Stern, respectivamente.

O decaimento do potencial elétrico a partir da camada de Stern é exponencial e tende a zero. Os centros de qualquer íon preso à superfície dentro da camada de Stern estão imóveis, entretanto um ou dois íons além do limite desta camada fica o plano limite de escoamento, ou *plano de cisalhamento*. O potencial neste plano é referido como potencial eletrocinético, dito *potencial zeta*, ζ . O potencial zeta é marginalmente diferente em magnitude do potencial de Stern, como é mostrado na Figura 3.9, mas como constatou Shaw (1980) é costume identificá-los e evidências experimentais mostram que o erro é pequeno.

Um íon em suspensão aquosa está hidratado, ou seja, carrega em sua volta um envelope de moléculas de água adsorvida, Figura 3.8, o tamanho dele governa o número de íons hidratados dentro da camada de Stern. Quanto maior for o íon hidratado, menor será sua quantidade e menor a carga dentro da camada de Stern e, portanto maior o potencial na camada de Stern. Por outro lado, se considera somente a eletropositividade do íon como fator preponderante para que eles permaneçam na camada de Stern.

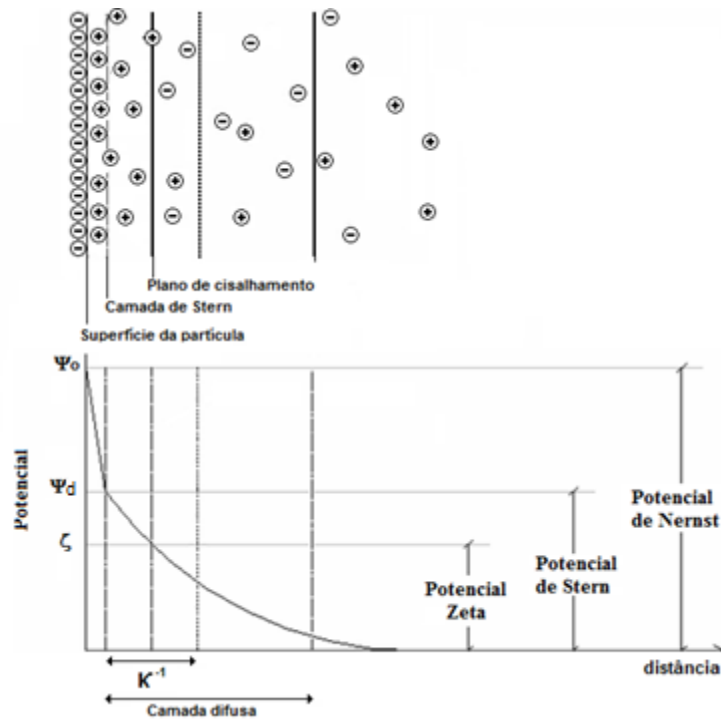


Figura 3.7. Representação da dupla camada elétrica e os potenciais em função da distância a partir da superfície da partícula.

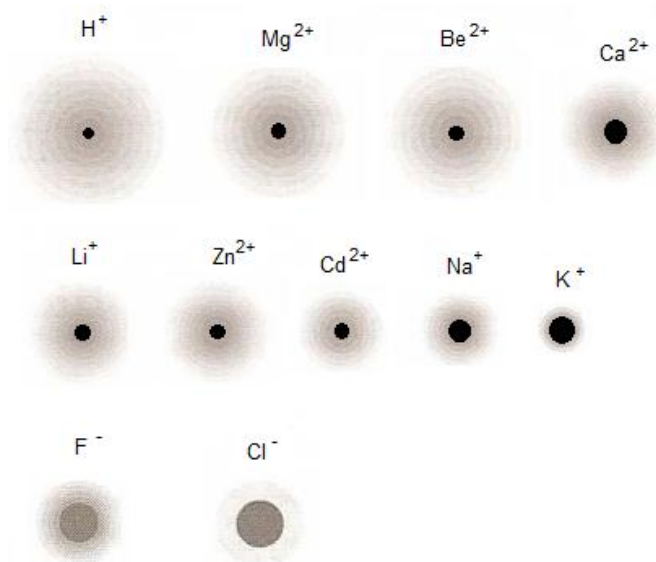


Figura 3.8. Íons hidratados, cujo círculo escuro é o raio iônico.

A interação da porção móvel da camada elétrica difusa com um campo elétrico externo leva ao fenômeno de transporte eletrocinético, o campo elétrico exerce uma força

sobre os íons dentro da camada elétrica difusa móvel próxima à superfície carregada resultando em movimento.

Íons adsorvidos pela superfície da borda da partícula podem ter efeitos marcantes sobre o potencial zeta comparados com o potencial de superfície. A adsorção de coíons pode levar a um aumento do potencial de Stern, tornando-o maior que o potencial de superfície, como mostra a Figura 3.9 e já anteriormente considerado em relação a poliânions, como é o caso do silicato de sódio.

O potencial zeta é definido como o potencial no limite entre a camada imóvel e o meio da suspensão e é esta quantidade que pode ser determinada experimentalmente através da Equação 3.6, conhecida como equação de Helmholtz-Smoluchowsky:

$$\zeta = \frac{\eta v}{\epsilon \epsilon_0 E} \quad (3.6)$$

Onde η é a viscosidade da suspensão, v é a velocidade que a partícula se move quando um campo elétrico E é aplicado através da suspensão cujas constantes dielétricas do meio e no vácuo são ϵ e ϵ_0 .

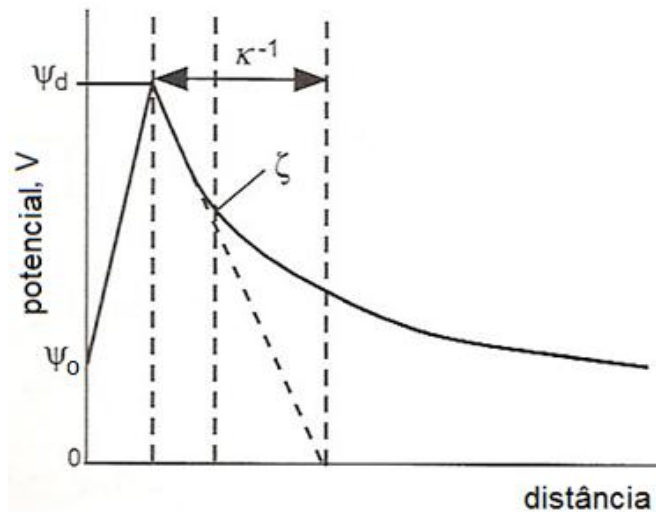


Figura 3.9. Potencial em função da distância da superfície da partícula. O potencial aumenta inicialmente devido à adsorção de ânions à superfície (adaptado de Masliyah, 2006).

Em uma suspensão em que se analisa a ação de um eletrólito, a espessura da dupla camada elétrica da partícula, κ^{-1} , é determinada por:

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon k T}{2 e^2 z^2 n_{\infty}} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

Onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, e é carga elementar, z é a valência do eletrólito e n_{∞} é a sua concentração iônica. Uma cota adicional do eletrólito fará comprimir a espessura da dupla camada elétrica. A relação entre a densidade de carga superficial, q_s , a espessura da dupla camada elétrica, κ^{-1} , e o potencial zeta, ζ , é

$$q_s = \epsilon \frac{\zeta}{\kappa^{-1}} \quad (3.8)$$

A aproximação de Debye-Hückel, Equação 3.9, permite calcular o potencial elétrico para qualquer distância x a partir da superfície da partícula, uma vez conhecido o potencial elétrico da superfície, ψ_s , que por seu turno depende da carga q_s da superfície.

$$\psi = \psi_s \exp(-\kappa x) \quad (3.9)$$

Esta expressão mostra que o potencial elétrico de uma partícula de argila em uma suspensão aquosa depende da carga da superfície e da força iônica do meio aquoso, além da constante dielétrica do meio.

3.2.4 FENÔMENOS ELETROCINÉTICOS

A eletrocinética está associada ao movimento entre duas fases carregadas, o fenômeno eletrocinético ocorre quando há o cisalhamento da parte móvel da dupla camada. Quando a superfície carregada se move uma determinada direção, os íons da parte móvel da dupla camada sofrem uma migração na direção oposta, carregando solvente consigo causando movimento do solvente. Segundo Shaw (1980) e Hiemenz e Rajagopalan (1997), este movimento relativo entre a superfície carregada das partículas e a parte difusa da dupla camada elétrica gera um campo elétrico.

O movimento de partículas carregadas, como as partículas coloidais das argilas, relativamente a um líquido estacionário causado pela aplicação de um campo elétrico é

conhecido como eletroforese. O campo elétrico é aplicado entre dois eletrodos, considerando as partículas carregadas negativamente, elas se movimentam em direção do ânodo, como mostra Figura 10a.

O comportamento eletrocinético de partículas em uma suspensão é estabelecido segundo segue:

$$\mu = \frac{V_E}{E_d} = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} f(\kappa a) \quad (3.10)$$

A Equação 3.10 estabelece as variáveis que inter-relacionam as características elétricas e de fluxo das partículas em suspensão sob a ação de um campo elétrico externo. A mobilidade eletroforética, μ , é definida pela velocidade da partícula, V_E , e pelo campo elétrico externo dividido pela distância entre os eletrodos, E_d , na constante dielétrica da água, ϵ , no potencial zeta da partícula, ζ , na viscosidade do fluido, η , e do fator de Henry, $f(\kappa a)$. Este relaciona a espessura da dupla camada elétrica da partícula com o diâmetro da mesma, variando de 1 a 1,5.

Outros fenômenos eletrocinéticos são a eletrosmose, o potencial de corrente e o potencial de sedimentação. A eletrosmose representa o movimento devido à aplicação de um campo elétrico de uma solução eletrolítica relativamente uma superfície carregada estacionária. A pressão necessária para contrabalançar o fluxo eletrosmótico é denominada de pressão eletrosmótica.

Um fluxo de fluido eletrosmótico típico em um tubo capilar eletricamente carregado é mostrado na Figura 3.10b, o campo elétrico aplicado exerce uma força na direção do cátodo sobre o excesso de íons de carga positiva próximos à superfície. Os íons carregados positivamente então carregam a solução eletrolítica consigo e fazem o fluido mover-se em direção ao cátodo. A eletrosmose pode ser aplicada para drenar meios porosos e a avaliação de carga de superfície de tubos capilares e meios porosos. Numa peça produzida pela DEF a eletrosmose auxilia na fase de secagem, levando à superfície da peça alguma água contida.

Um campo elétrico é criado quando uma solução eletrolítica passa ao longo de uma superfície carregada estacionária pela ação de uma diferença de pressão, Figura 3.10c. Este é o princípio do *potencial de corrente*, aplicado para dessalinizar água do mar. Este processo é recíproco ou inverso da eletrosmose. *Potencial de sedimentação* é um campo elétrico criado

quando partículas carregadas movem-se relativamente a um líquido, este movimento pode ser causado pelo campo gravitacional ou pela centrifugação, Figura 3.10d.

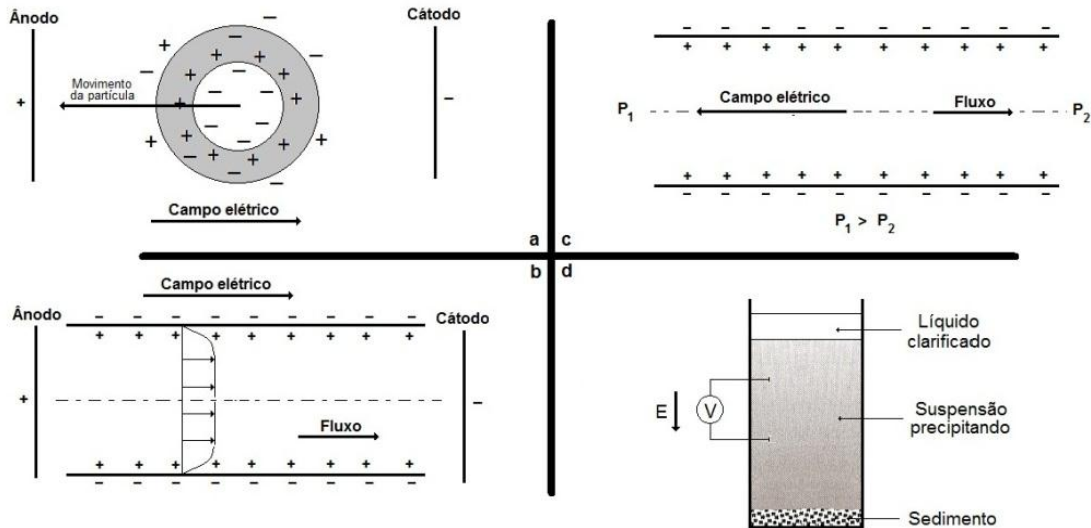


Figura 3.10. Os quatro processos eletrocinéticos: (a) Eletroforese, (b) Eletrosmose, (c) Potencial de corrente e (d) Potencial de sedimentação (adaptado de Masliyah (2006)).

3.3 ELETROFORESE

A principal força motora da deposição eletroforética (DEF) é a carga superficial da partícula e a mobilidade eletroforética das partículas no meio dispersante sob a ação de um campo elétrico (Besra, 2007), há dois grupos de parâmetros que determinam as características desse processo: as relacionadas com a suspensão e aquelas do processo. Este último implica na natureza dos eletrodos, relação voltagem/corrente, tempo de deposição, entre outras.

3.3.1 SUSPENSÃO

Não existe uma determinação clara quanto o tamanho das partículas no processo DEF, entretanto se considera a faixa de 1 – 20 μm como a mais citada para materiais cerâmicos e sistemas de argilas (Heavens, 1990). Isto não quer dizer que a deposição não ocorra fora dessa faixa de tamanho de partícula, o mais importante na DEF é que as partículas permaneçam completamente dispersas e estáveis para que possa ocorrer uma deposição homogênea.

A massa das partículas depositadas, a espessura da camada depositada, pode ser prontamente controlada pela concentração de partículas na suspensão, o potencial aplicado e o tempo de deposição. DEF's realizadas com partículas mais grosseiras tendem a formar depósitos menos uniformes, pois as partículas precipitam com mais facilidade.

Powers (1975) investigou suspensões de beta-alumina com vários meios dispersivos, constatou que os depósitos variavam conforme a constante dielétrica do líquido e a condutividade elétrica da suspensão. Ferrari (1976) através de um cuidadoso estudo propôs a condutividade da suspensão como um fator chave que necessita ser levado em consideração no processo DEF. Ele também notou que se a suspensão for muito condutiva, o movimento das partículas é baixo. Ao contrário, se muito resistiva, as partículas perdem eletronicamente a carga e a estabilidade. A margem adequada da região de condutividade pode ser aumentada pela aplicação de uma corrente elétrica que assegure o sucesso da DEF (Ferrari, 1997).

Nos processos DEF com suspensões diluídas a carga de sólidos é baixa e a viscosidade não deve ser usada para avaliar o estado de dispersão (Ferrari, 1976 e Ferrari, 1997), situação essa que engloba quase toda pesquisa reportada. Entretanto, em suspensões aquosas concentradas de argilas aqui investigadas, o comportamento reológico passa a ser importante.

Segundo Besra (2007), o potencial zeta das partículas é mais uma peça importante na eficiência da deposição eletroforética e é importante que as partículas possuam em sua superfície a carga elétrica elevada e uniforme. Partículas maiores que 1 μm tem o efeito browniano diminuído e tendem a não permanecer em suspensão, cuja estabilidade depende da taxa de sedimentação e da floculação das partícula. Este efeito pode ser reduzido se a suspensão for mantida em movimento. Segundo o autor, a estabilidade da suspensão é seu parâmetro mais importante, mas é uma propriedade um tanto empírica.

3.3.2 PROCESSO

Segundo Basu (2001), a taxa de deposição para um campo elétrico constante aplicado decresce com o tempo de deposição, observação também feita por Chen (2001). A Figura 3.11 mostra uma típica deposição de cobertura de ZnO sobre eletrodo de cobre em diferentes potenciais elétricos aplicados em função do aumento do tempo de deposição (Wang, 2004). Mostra que a deposição inicial é linear, mas à medida que o tempo aumenta a taxa de deposição decresce e tende a um patamar em tempo muito alto de deposição. Como era de se esperar, o aumento da voltagem tem efeito direto na quantidade de massa depositada.

Em uma DEF em voltagem constante é esperado que a corrente elétrica diminua à medida em que o depositado aumenta, isto ocorre devido à formação de uma camada de isolamento de partículas sobre a superfície do eletrodo (Zhitomirsky, 1997), como mostra a Figura 3.12 na deposição de hidroxiapatita.

A quantidade de depósito aumenta com o aumento do potencial aplicado, a Figura 3.13 mostra o peso de hidriapatita depositado sobre um substrato de Ti_6Al_4V a partir de uma suspensão em álcool isopropílico. O pó pode ser depositado mais rapidamente quando mais elevado for o potencial, entretanto leva a perda da qualidade do depositado. A taxa de acumulação das partículas influencia o seu empacotamento na camada.

Se a fração volumétrica do sólido na suspensão for alta, significando uma suspensão com alta concentração, o depósito do pó se dará de maneira uniforme; mas se for baixa, a taxa de deposição será proporcional à mobilidade eletroforética individual do pó, caso seja uma mistura de pós (Vandeperre, 1996).

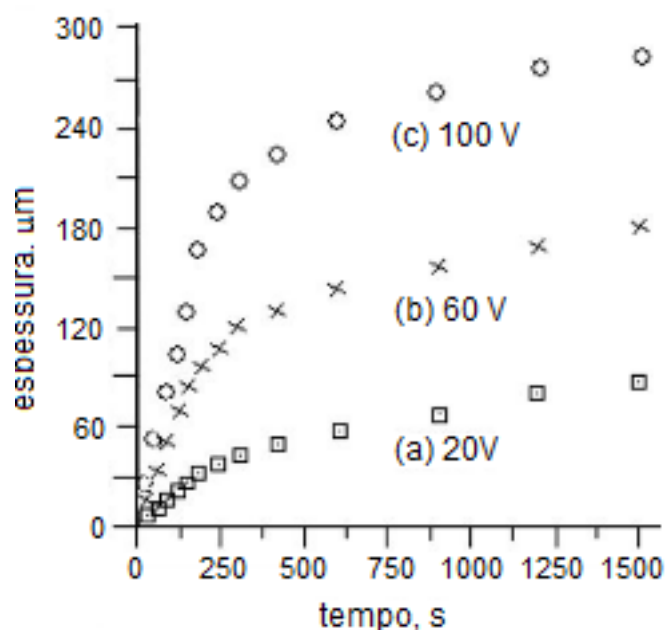


Figura 3.11. Espessura do depósito em função do tempo de deposição para coberturas de ZnO sobre eletrodo de cobre em diferentes potenciais aplicados (Wang, 2004).

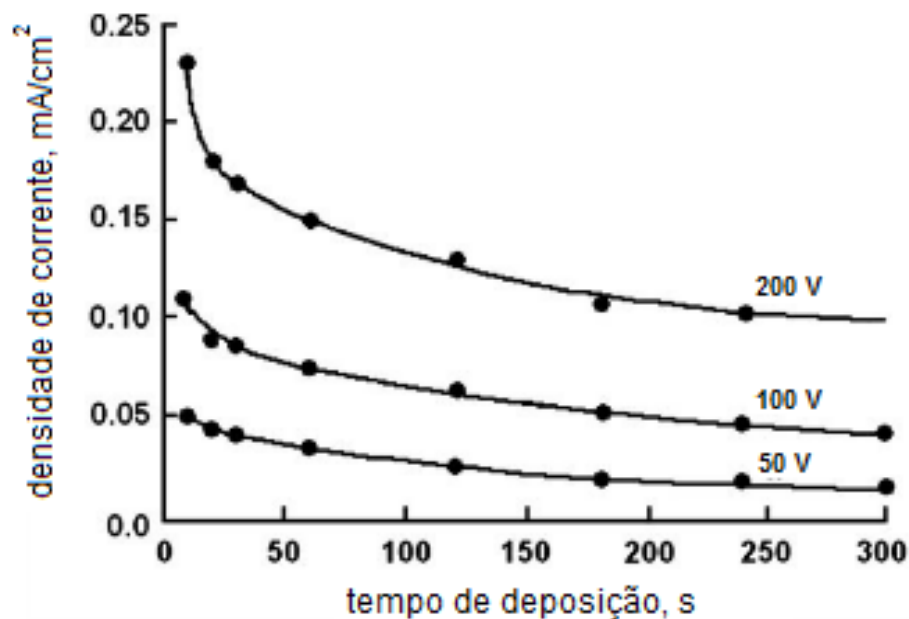


Figura 3.12. Densidade de corrente em função do tempo de deposição para deposição de hidroxiapatita em diferentes voltagens aplicadas (Zhitomirsky, 1997).

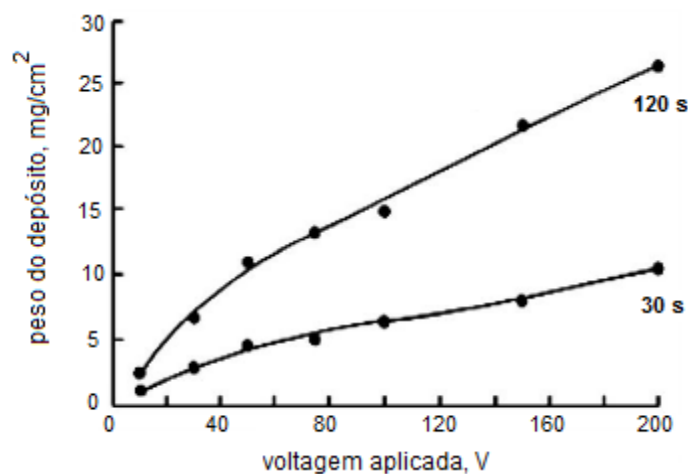


Figura 3.13. Peso da hidroxiapatita depositado sobre o substrato de Ti_6Al_4V em função de diferentes voltagens aplicadas (Zhitomirsky, 1997).

A uniformidade e condutividade do eletrodo são parâmetros importantes para a qualidade de deposição conforme afirmam Peng (2001) e Chen (2001), principalmente para sistemas não aquosos. Alterações também em DEF de suspensões de argilas podem também ocorrer em substratos de aço inox e grafite.

Por tudo que se apresentou acima, é evidente que a cinética da deposição eletroforética e a qualidade do depósito formado dependem de um grande número de parâmetros. Embora

eles possam estar inter-relacionados, seu controle individual deve ser considerado. As condições da suspensão são fortemente determinantes (Ma, 2002), em geral suspensões estáveis bem dispersas produzem deposições melhores que aquelas com partículas aglomeradas ou instáveis. O potencial zeta pode informar o comportamento da dupla camada elétrica e determinar a estabilidade e a mobilidade da suspensão. Os parâmetros de maior influência na DEF são a voltagem aplicada, tempo de deposição e a concentração de partículas na suspensão.

3.3.3 CINÉTICA DA DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA

Um conhecimento da cinética do processo DEF é necessário para controlar e manipular a taxa de deposição e ter flexibilidade na manipulação micro estrutural. Hamaker (1940) observou uma dependência linear da massa depositada com a quantidade de carga utilizada e propôs que a quantidade depositada é proporcional à concentração da suspensão, tempo de deposição, área superficial do depósito e o campo elétrico aplicado. Sarkar (2004) mostrou esquematicamente os aspectos cinéticos da DEF através da Figura 3.14. Quatro são as condições possíveis de deposição quando se leva em conta o peso de deposição em função do tempo.

- i. Curva A: corrente constante e concentração da suspensão constante;
- ii. Curva B: corrente constante com decréscimo de concentração;
- iii. Curva C: voltagem constante e concentração da suspensão constante;
- iv. Curva D: voltagem constante com decréscimo de concentração.

A curva A é a única que a deposição cresce linearmente com o tempo, isto se deve ao fato de que a corrente elétrica é mantida constante pelo aumento da voltagem e reposição da suspensão. Na curva B, mesmo que a corrente seja mantida constante, a massa depositada com o tempo torna-se assintótica já que a concentração diminui. As curvas C e D são similares nos comportamentos e o que faz a curva C ter maior deposição é a concentração constante da suspensão.

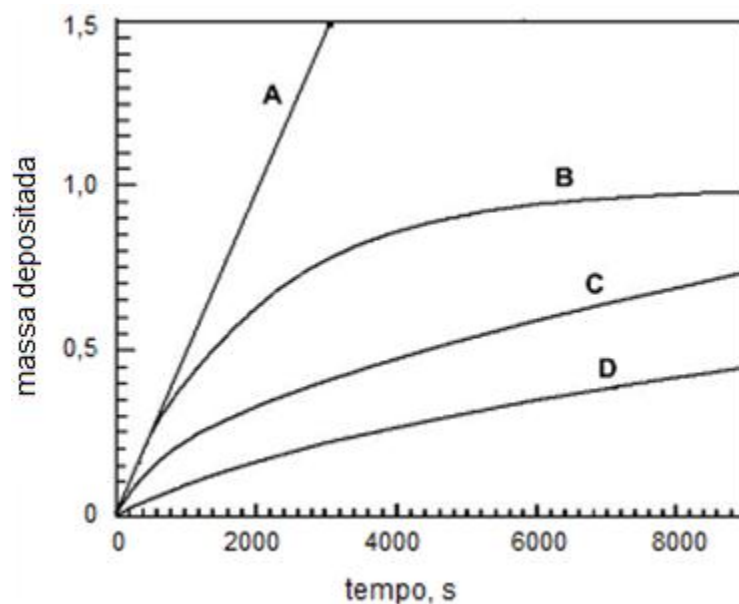


Figura 3.14. Esquemática da cinética da DEF (Sarkar, 2004).

3.3.4 DEF COM ÁGUA

Os processos DEF atuais utilizam principalmente solventes orgânicos como meio dispersivo. Entretanto, o uso da água tem importantes vantagens uma vez que necessita de voltagens mais baixas, além de evitar problemas ambientais dos solventes orgânicos (Ferrari, 1997). Outras vantagens estão relacionadas às temperaturas mais altas e cinéticas mais rápidas do processo além da saúde, meio ambiente e custos.

Por outro lado, as suspensões baseadas em água causam um número de problemas na conformação eletroforética (Moreno, 2000). Os maiores problemas são as reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos formando os gases da eletrólise da água, estes afetam seriamente a eficiência do processo e a uniformidade do depósito. Como decorrência a cinética de deposição não segue o crescimento da linearidade de Hamaker devido ao desvio da densidade de corrente e concentração de pó (Ferrari, 2000) e sua previsão fica prejudicada.

A eletrólise da água é inevitável mesmo em tempo de deposição curto e ocorre em baixas voltagens com evolução dos gases nos eletrodos, cujas bolhas são aprisionadas dentro do depósito. Densidades de corrente mais elevadas levam ao aquecimento Joule da suspensão e ao ataque eletroquímico do depósito. Quando eletrodos metálicos são usados, o potencial normalmente aplicado é de sobretensão ao potencial eletroquímico do metal, gerando oxidação do eletrodo e migração de impurezas metálicas para a suspensão.

Outro fenômeno eletrocinético que ocorre em processo DEF aquosa é a eletrosmose, esta consiste no movimento da fase líquida devido à aplicação do campo elétrico externo quando as partículas sólidas estão retidas, que é o caso no processo de compactação na DEF, mostrado na Figura 3.10b. Este processo auxilia a secagem da peça uma vez que a voltagem seja mantida. Portanto, se o processo for bem controlado, a desmoldagem do depósito será facilitada; a reversão da polaridade do campo aplicado pode ajudar. Contrariamente, se o depósito for muito espesso ou o processo muito rápido, ocorrerá formação de trincas como consequência do gradiente de secagem. (Masliyah, 2006).

3.4 REOLOGIA

Os processos DEF majoritariamente utilizam suspensões diluídas, o que torna a viscosidade uma variável negligenciável. Entretanto a viscosidade varia exponencialmente com a concentração da suspensão, como se verá no capítulo 3.4.8. A partir de 5% em volume ($f_v = 0,05$) as suspensões aquosas de argila apresentam variações de viscosidade consideráveis, o que a torna uma variável a ser devidamente considerada (Dinger, 1999).

Reologia é o estudo do comportamento viscoso de um fluido ou suspensão, a deformação da matéria sob a ação de uma força, desde a leve agitação de uma suspensão com uma colher ou a extrusão de uma massa cerâmica através de um molde.

A viscosidade de um fluido define como o fluxo ocorrerá quando a ele for aplicada uma tensão de escoamento ou cisalhamento. Em movimento, planos de moléculas deslizam uns sobre os outros e a viscosidade é a medida desta fricção interna de movimento do fluido. A viscosidade da água é constante em uma determinada temperatura, mesmo em diferentes condições de fluxo. Sob pressão ou escoando por um ralo, não interessando a tensão aplicada, a água é considerada um fluido simples. Quando a viscosidade muda ao se alterar as condições de tensão sobre o fluido, ele deixa de ser um fluido simples. Líquidos puros como a água, álcool, gasolinas, etc. são ditos fluidos simples, pois obedecem à lei de Newton de fluxos viscosos, considerando-se a temperatura constante,

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad (3.11)$$

Assim, a viscosidade, η , é o fator de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento, τ , e a taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$. Entretanto, esta lei não descreve a ação da viscosidade para outros tipos de fluidos, como uma suspensão de argila, por exemplo. A Figura 3.15 mostra a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento para diversos tipos de fluidos. Um fluido simples que obedece à Lei de Newton citada acima, é dito fluido newtoniano e seu gráfico é uma linha reta, a viscosidade se mantém constante seja qual for a tensão de cisalhamento aplicada. Isto já não ocorre com os fluidos não newtonianos.

Os dois conceitos relacionados a fluidos não newtonianos - no caso do presente estudo, as suspensões aquosas de argila - e na ordem de grandeza das taxas de cisalhamento são a pseudoplasticidade e tixotropia.

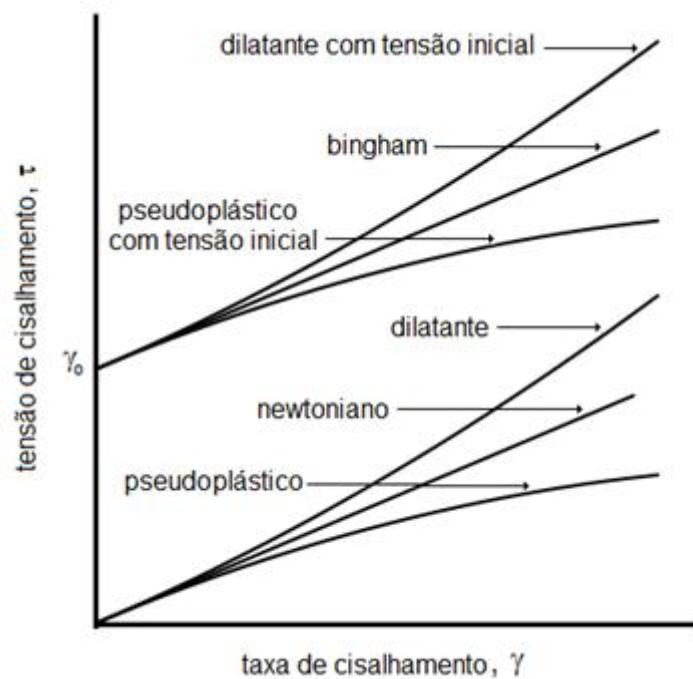


Figura 3.15. Reologias independentes do tempo (adaptado de Dinger, 2002).

3.4.1 PSEUDOPLASTICIDADE

O comportamento pseudoplástico é aquele em que a viscosidade aparente diminui quando a taxa de cisalhamento aumenta, conforme é mostrado no gráfico da Figura 3.15. É importante que se estabeleça o conceito de viscosidade aparente, η_a , uma vez que a viscosidade varia com a tensão de cisalhamento. Por causa disto, a medida da viscosidade aparente deve ser referenciada à taxa de cisalhamento aplicada.

A viscosidade de uma suspensão é afetada pela concentração de sólidos, além da temperatura e das características do líquido dispersante. Quando a concentração de partículas aumenta, estas passam a interagir entre si e outros fatores atuam sobre a viscosidade. Chandler (1998) destaca as características físicas das partículas: distribuição granulométrica, densidade, formato, área superficial, rugosidade superficial, assim como o tipo de interação entre elas, se atração ou repulsão.

Suspensões podem não apresentar forças de atração e repulsão entre as partículas devido aos choques perfeitamente elásticos das partículas (Tadros, 1986) e mesmo assim o comportamento pseudoplástico pode estar presente. Isto resulta da atuação simultânea do movimento browniano das partículas e das forças hidrodinâmicas aplicadas através da taxa de cisalhamento.

O predomínio do movimento browniano ocorrerá quando a taxa de cisalhamento for baixa causando aumento da viscosidade, por outro lado, em taxas de cisalhamentos elevadas as forças hidrodinâmicas prevalecerão levando a um alinhamento das partículas e conseqüente diminuição da viscosidade. O movimento browniano é tanto maior quanto menor for o tamanho da partícula, portanto afeta a pseudoplasticidade das suspensões, como mostra a literatura (Tadros, 1986 e Jones, 1992).

Outra propriedade que afeta a pseudoplasticidade é a área superficial da partícula, as interações superficiais entre as partículas aumentam proporcionalmente, aglomerando-as (Pandolfelli, 2000). Os aglomerados fracos originados pelas forças de atração entre as partículas podem ser a principal causa do comportamento pseudoplástico, pois por serem estruturas porosas retém água originária da suspensão, o que eleva o número de colisões entre as partículas e conseqüentemente aumenta a viscosidade (Funk, 1994 e Sacks, 1983). Quanto maior for a taxa de cisalhamento aplicada à suspensão mais aglomerados serão rompidos e mais água liberada ao meio, o que diminui a viscosidade.

3.4.2 TIXOTROPIA

O comportamento tixotrópico está associado ao aumento da viscosidade aparente quando a suspensão é mantida a uma taxa de cisalhamento constante. Do mesmo modo que a pseudoplasticidade, é mais frequente em suspensões com aglomerados fracos. A tixotropia é um fenômeno dependente do tempo e é característica de suspensões aquosas de argila, pois a formação dos aglomerados fracos é lenta (Dinger, 1999).

3.4.3 TENSÃO INICIAL DE CISALHAMENTO

Uma característica importante mostrada na Figura 3.15 é que determinadas suspensões podem apresentar o que se denomina tensão inicial de cisalhamento, γ_0 . Para pastas cerâmicas esta tensão inicial de cisalhamento é um fator fundamental para que as peças de argila tomem forma, acontece também em suspensões de argila, dependendo de sua densidade. A viscosidade aparente e a tensão inicial de cisalhamento são geralmente consequências da formação de uma estrutura interna na suspensão.

Sistemas floculados tem uma forte tendência para formar aglomerados dando à suspensão uma rede tridimensional de partículas, que deve ser quebrada antes de entrarem em movimento, daí a tensão inicial de cisalhamento. A tendência é que, dependendo da tensão aplicada, agregados ainda permaneçam estruturados. Formação e tamanho de agregados dependem da taxa de cisalhamento aplicada e também definem a intensidade da viscosidade aparente.

Existe uma tendência natural para que as partículas de argila se reagrupem e então para uma determinada taxa de cisalhamento pode haver equilíbrio entre esta tendência para reformar a estrutura e a quebra causada pelo cisalhamento. Uma vez retirada a tensão de cisalhamento, a estrutura se recompõe novamente tal qual seu estado inicial. As partículas das argilas são assimétricas e um segundo efeito da quebra dos agregados é o progressivo alinhamento das partículas na direção do cisalhamento reduzindo sua resistência ao fluxo. Esta quebra progressiva com o aumento do cisalhamento é provavelmente a razão para a curvatura do gráfico de fluido pseudoplástico da Figura 3.15 (Dinger, 1999).

3.4.4 GELIFICAÇÃO

As suspensões de argila geralmente quando deixadas em repouso sofrem um espessamento e tornam-se mais viscosas, quando tratadas com eletrólitos a viscosidade é tal que ao inverter o recipiente a suspensão não escoar. Se a ela for aplicada uma forte agitação retorna rapidamente a ser fluida. Caulinitas sedimentares tratadas com carbonato de sódio em leve excesso são acentuadamente tixotrópicas. Esmectitas podem ter alto grau de tixotropia se deixadas paradas, formando *gel*. O gel é uma estrutura tridimensional em que as partículas da argila estão interligadas em um todo.

3.4.5 AÇÃO CATIÔNICA

As forças que atuam entre as partículas suspensas, que influenciam a viscosidade, são dependentes da natureza dos cátions associados à dupla camada elétrica. Cátions que favorecem a floculação como H^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} levam à formação de ligações partícula-partícula, o que resulta em altos valores de tensão inicial e estruturas tixotrópicas, a viscosidade de tais sistemas é alta. Se os cátions acima são substituídos por Na^+ , K^+ , Li^+ ou NH_4^+ , ocorrerá aumento do potencial zeta e as forças de atração entre as partículas são superadas pela de repulsão da dupla camada elétrica levando a suspensão à defloculação. A viscosidade cai e a tensão inicial torna-se negligenciável.

3.4.6 VISCOSIDADE CONSTANTE

A viscosidade de uma suspensão aquosa decresce quando a ela se aplica taxas de cisalhamento progressivamente mais altas. Entretanto haverá um limite em que mesmo que a taxa de cisalhamento seja aumentada, a viscosidade permanecerá constante, conforme mostra o gráfico da Figura 3.16 de uma suspensão hipotética (Dinger, 1990). Isto decorre da total predominância das forças hidrodinâmicas em relação às motivadas pelo movimento browniano, não havendo mais, portanto motivos físicos para alterar a viscosidade.

Os viscosímetros rotativos trabalham com baixas taxas de cisalhamento, portanto, medem a variação da viscosidade da suspensão, ou seja, sua pseudoplasticidade, que no gráfico da Figura 3.16 é a região próxima à origem da reta inclinada. Já um viscosímetro que utiliza tubo capilar pode trabalhar desde a região da reta inclinada até a reta paralela à abscissa. Esta região é aquela em que a suspensão pode se denominar de fluido de Bingham, pois a viscosidade torna-se constante apesar do aumento da taxa de cisalhamento.

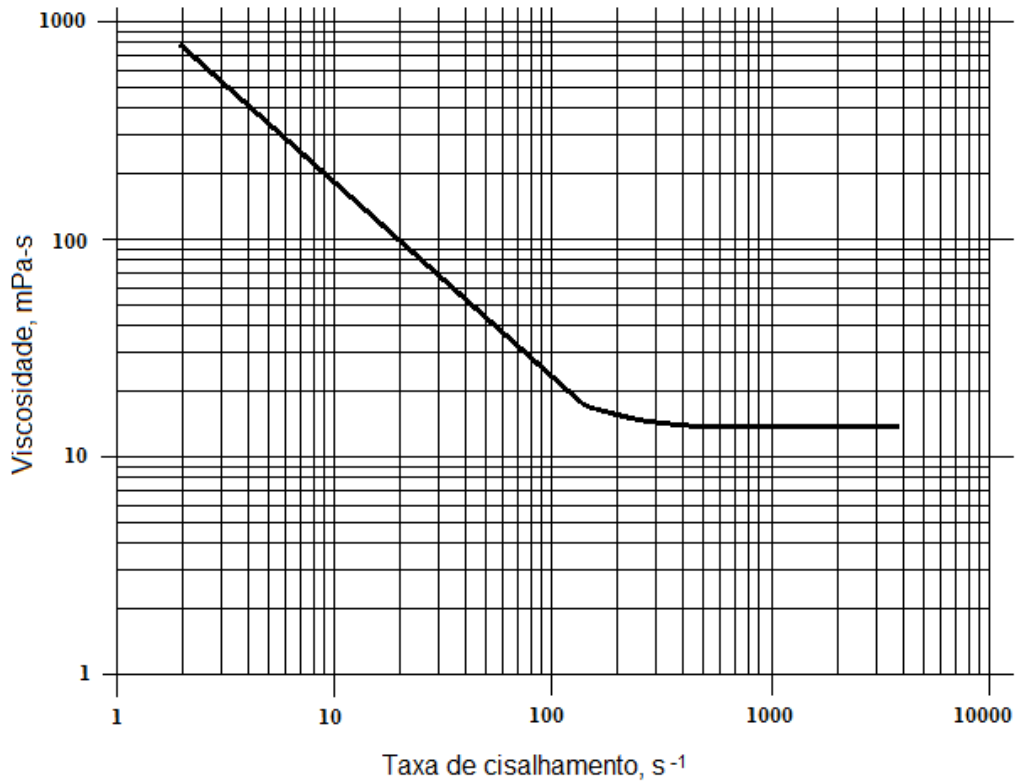


Figura 3.16. Comportamento da viscosidade de uma suspensão hipotética de argila em função do aumento da taxa de cisalhamento (adaptado de Dinger, 2002).

3.4.7 REOPEXIA

Cabe ainda ressaltar que em taxas de cisalhamento excessivamente elevadas pode ocorrer aumento da viscosidade aparente, o fluido passa a ser dilatante, fenômeno conhecido como reopexia.

3.4.8 AS EQUAÇÕES DE MOONEY E POISEUILLE

Para suspensões de alta concentração de partículas de argila, a equação de Mooney pode ser usada para analisar dados experimentais como sugere Perry (1974), a viscosidade relativa, η_R relaciona a viscosidade da suspensão, η_s , e a viscosidade do meio líquido, η_L ,

$$\eta_R = \frac{\eta_s}{\eta_L} = \exp \left[\frac{2,5fv}{1 - fvM} \right] \quad (3.12)$$

onde, f_v é fração volumétrica de sólido na suspensão ou pasta. Desta forma, cada tipo de sólido, no caso argila, tem seu respectivo f_{vM} . A Figura 3.17 mostra o crescimento extremamente acentuado da viscosidade para três tipos de suspensões de argilas quando se aproxima do teor máximo de sólido suportado pela suspensão.

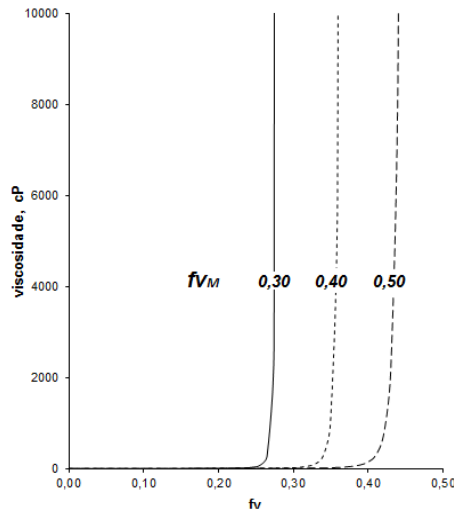


Figura 3.17. Gráficos da Equação de Mooney para três valores de f_{vM} para suspensões de partículas.

Suspensões de uma argila com diferentes f_v , sem adição de eletrólitos e em temperatura constante possuem o mesmo f_{vM} : significa também que f_{vM} inter-relaciona a viscosidade com a densidade, ρ , com o volume específico da suspensão, v , e com a fração mássica do sólido na suspensão, f_m , segundo as Equações 3.13, 3.14 e 3.15, respectivamente. O f_{vM} permanecerá constante se a suspensão for um fluido de Bingham, isto é, viscosidade constante quando as suspensões são submetidas a taxas de cisalhamento suficientemente altas, a reta paralela ao eixo horizontal na Figura 3.16. Em taxas de cisalhamento em a viscosidade varia, a suspensão torna-se tixotrópica ou pseudoplástica e o valor de f_{vM} também variará.

$$v = \frac{f_m}{\rho} \quad (3.13)$$

$$\rho = \frac{1}{v} \quad (3.14)$$

$$f_v = f_m \cdot v \quad (3.15)$$

Quando uma vazão volumétrica constante de fluido passa por um tubo capilar, a perda de carga está associada à dimensão do tubo, definida pelo raio (r) e pelo comprimento (L), e de propriedades do fluido. A lei de Poiseuille estabelece:

$$Q = \frac{\pi r^4 P}{8L \eta} \quad (3.16)$$

A Lei de Poiseuille para a determinação da viscosidade pode ser reescrita:

$$\eta = K \frac{P}{Q} \quad (3.17)$$

Onde η é a viscosidade medida pelo tubo capilar, K a constante das dimensões do tubo capilar e P a pressão a montante do tubo capilar para uma dada vazão volumétrica, Q . Pelas suas características próprias, o uso de um tubo capilar para medidas de viscosidade limita as condições de fluxo de suspensões para valores relativamente baixos das variáveis de processo, Q e P . As suspensões têm, portanto, densidades limitadas às baixas viscosidades permitidas. Para um sistema de fluxo em um tubo simples-não capilar- de diâmetro D e comprimento L a equação de Darcy-Weisbach fornece a perda de carga, Δp ,

$$\Delta p = P = f \frac{L}{D} \frac{Q^2}{2g} \quad (3.18)$$

Em um fluxo laminar,

$$f = \frac{64}{Re} , Re = \frac{DV\rho}{\eta} \quad (3.19)$$

Então,

$$\eta' = K' \frac{P'}{Q} \rho \quad (3.20)$$

Onde η' é a viscosidade medida em um tubo simples, K' a constante das dimensões do tubo simples e P' a pressão a montante.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os fluxogramas da Figura 4.1 resumem de forma esquemática os ensaios realizados na parte experimental deste trabalho. As variáveis que resultaram destes ensaios são nominadas 1 quando a argila usada é natural, enquanto que 2 à suspensão é adicionado silicato de sódio.

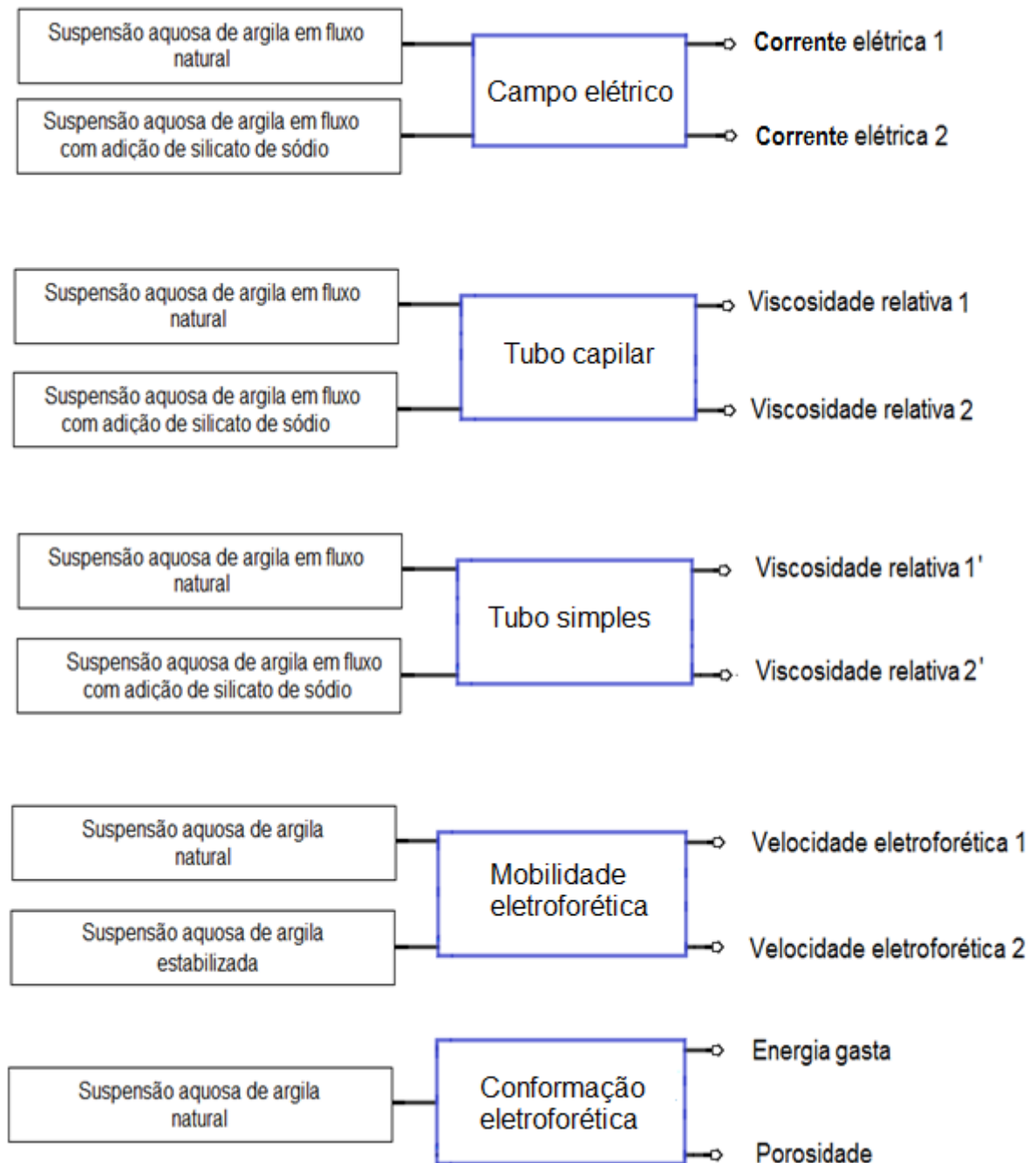


Figura 4.1. Fluxogramas dos ensaios realizados na parte experimental deste trabalho.

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 ARGILOMINERAIS

a) Caulim: O caulim (*c*) é uma argila caulínica originária da região Sul do Brasil, de uso comercial e industrial cerâmico.

b) Palermo: Palermo (*p*) é uma argila interestratificada caulínica-esmectítica originária da região Sul do Brasil, usada na indústria cerâmica.

c) CloisiteNa⁺: CloisiteNa⁺ (*clo*) é uma argila esmectítica de origem norte-americana, sua densidade é de 2,86 g/cm³ foi fornecida pelo Boletim de Produto da Southern Clay Products e sua área superficial de 505 m²/g obtida em Marques de Castro (2009).

d) Pantano: Pantano (*pan*) é uma argila caulínica originária da região Sul do Brasil, de cor preta.

e) Palhoça: Palhoça (*pal*) é uma argila caulínica originária da região Sul do Brasil.

f) NT-25: NT-25 (*nt*) é uma argila esmectítica originária da região Nordeste do Brasil, obtida da empresa Buntech, essa bentonita possui diversas aplicações industriais, sendo também utilizadas na obtenção de argilas organofílicas para aplicação em nano compósitos poliméricos (ALMEIDA, 2010).

4.1.2 OUTROS ÓXIDOS

a) Alumina: Alumina utilizada é a da marca Alcoa, cuja designação é alumina calcinada A1, com teores de Al₂O₃ de 98,5 %, Fe₂O₃ de 0,03 % e SiO₂ de 0,02 %, todos em peso.

b) Quartzo: Quartzo foi fornecido pela empresa Sibelco S.A, bastante consumido pelas indústrias cerâmicas brasileiras.

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 ANÁLISES DAS ARGILAS

a) Densidade: A densidade é calculada através de medidas realizadas em picnômetro de vidro. Os pós foram mantidos em estufa na temperatura de 110°C por 24 horas. Tabela 4.1 mostra as densidades das argilas utilizadas.

Tabela 4.1. Densidades das argilas utilizadas neste trabalho.

	c	p	clo	pan	pal	nt
Densidade, g/cm ³	2,49	2,57	2,86	2,55	2,75	2,37

b) Granulometria: Granulômetro a laser Silas 1180 foi utilizado para a obtenção da curva de distribuição granulométrica das partículas de argila. Tabela 4.2 mostra os diâmetros médios em 10%, 50% e 90% das argilas usadas. A Figura 4.2 mostra os histogramas das partículas das argilas utilizadas.

Tabela 4.2. Tamanho médio das partículas das argilas utilizadas neste trabalho.

	c	p	clo	pan	pal	nt
Diâmetro médio da partícula, µm	10,5	11,4	26,34	10,6	11,3	16,5
Diâmetro em 10% <	0,85	1,4	5,53	1,1	2,1	2,6
Diâmetro em 50% <	5,5	7,4	24,56	5,9	8,8	12,4
Diâmetro em 90% <	24,9	28,5	49,37	28,5	25,1	37,7

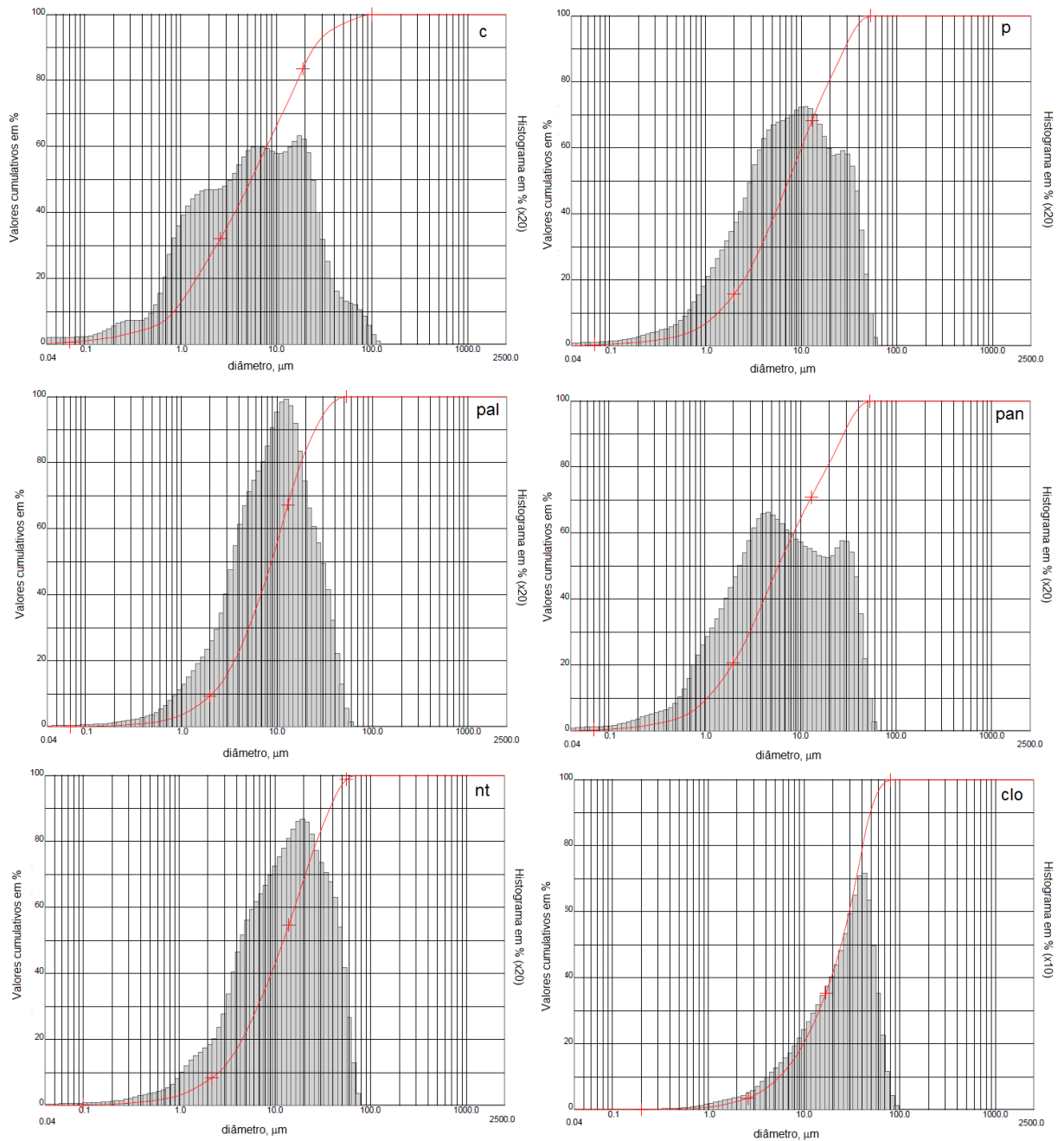


Figura 4.2. Histogramas das análises da distribuição granulométricas das argilas utilizadas neste trabalho.

c) Análise das fases por difração de raios X: Difração de raios X de pós das argilas foi realizada pelo aparelho Philips X-Pert. Figura 4.3 mostra os difratogramas e suas interpretações para as argilas utilizadas.

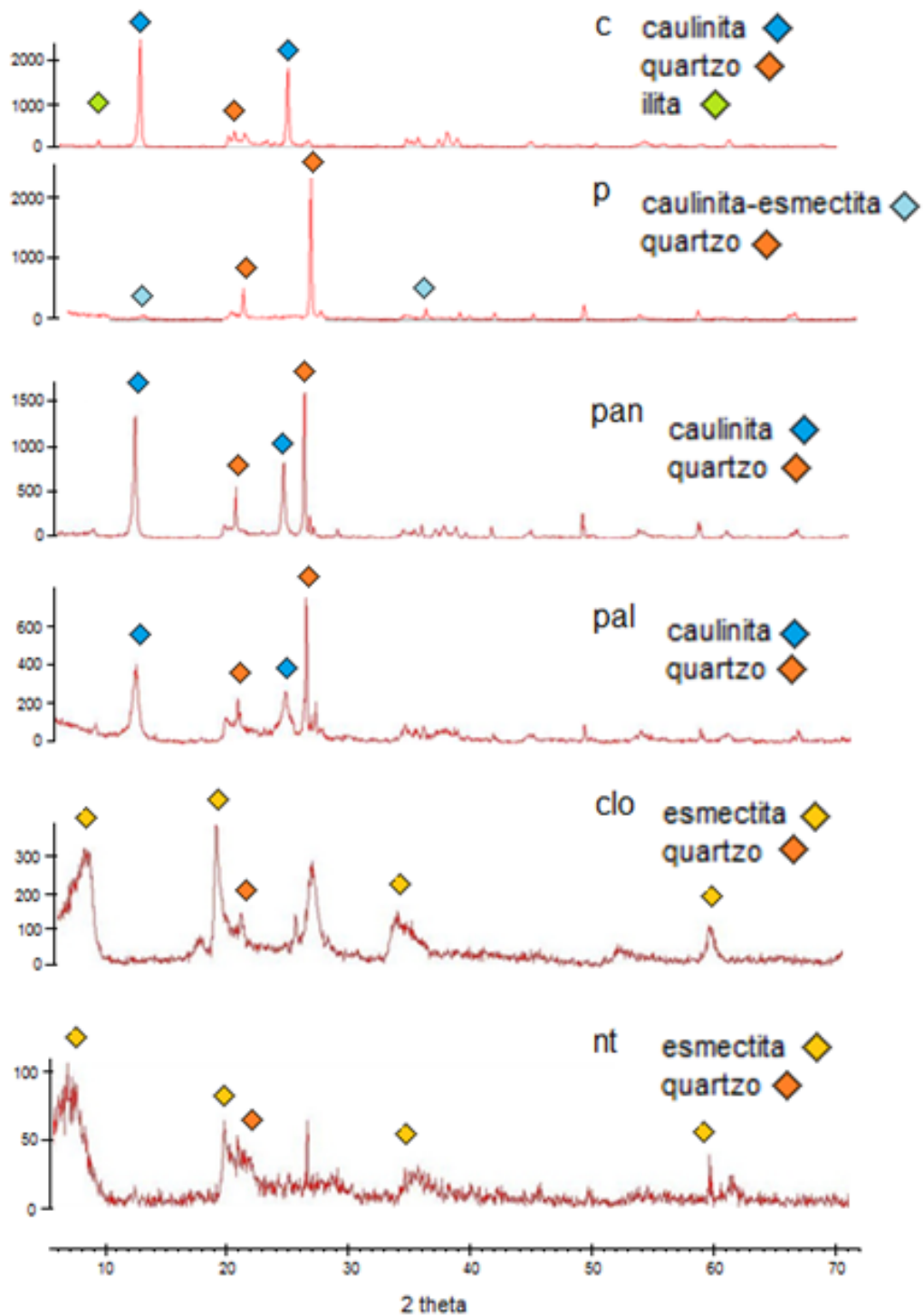


Figura 4.3. Difratoigramas das análises mineralógicas das argilas utilizadas neste trabalho.

d) Análise química por fluorescência de raios X: Fluorescência de raios X foi feita nos pós das argilas pelo equipamento Shimatzu WDS. Tabela 4.3 mostra as análises de fluorescência de raios-x das partículas das argilas utilizadas:

Tabela 4.3. Composição química das argilas das argilas utilizadas neste trabalho.

%	c	p	clo	pan	pal	nt
Si ₂ O	47,6	66,9	67,4	55,9	45,2	61,4
Al ₂ O ₃	38	20,5	17,7	21,2	15,3	12,9
K ₂ O	0,48	2,87	0,09	3,8	5,2	0,5
CaO	0,04	0,31	0,88	3	1,3	1,3
MgO	-	0,92	1,06	0,72	1,1	1
Na ₂ O	-	-	0,90	-	-	0,13
Fe ₂ O ₃	0,25	2,65	4,4	2,4	18,4	9,1
TiO ₂	-	0,42	0,15	2,5	4	0,9

e) Área superficial: A área superficial BET das argilas foi obtida pelo equipamento QuantaChrome Nova 1000. Tabela 4.4 mostra as áreas superficiais das partículas das argilas utilizadas.

Tabela 4.4. Áreas superficiais das argilas utilizadas neste trabalho.

	<i>c</i>	<i>p</i>	<i>clo</i>	<i>pan</i>	<i>pal</i>	<i>nt</i>
Área superficial BET, m ² /g	7	36,6	80	15,2	28,6	86,9

f) Análise da capacidade de troca catiônica por Índice de Azul de Metileno: O método ASTM C837.09 foi utilizado para a determinação do índice de azul de metileno (iam) que determina a capacidade de troca catiônica. (Anexo 1).

Tabela 4.5 mostra as áreas superficiais das partículas das argilas utilizadas.

Tabela 4.5. Índice de azul de metileno das argilas utilizadas neste trabalho.

	c	p	clo	pan	pal	nt
Índice de azul de metileno, cmol/g	3,5	16	82	5	10	41

g) Determinação do pH: A Tabela 4.6 mostra os valores dos pH medidos no phmetro Quimis de soluções aquosas de argilas utilizadas.

Tabela 4.6. pH das soluções aquosas das argilas utilizadas neste trabalho.

	c	p	clo	pan	pal	nt
pH	6,2	6,5	6,0	5,3	4,7	5,0

h) Determinação do potencial zeta: O equipamento ZetaPlus da Brookhaven do Laboratório de Tratamento de Minerais da UFRGS foi utilizado para a realização de análises de potencial zeta de partículas. (Anexo 2).

A Tabela 4.7 mostra os potenciais zeta das partículas das argilas utilizadas.

Tabela 4.7. Potencial zeta das argilas utilizadas neste trabalho.

		c	p	clo	pan	pal	nt
Potencial zeta, mV	n	-22,9	-30	-45	-25	-38	-32
	fe		-38				-

n: suspensão natural; fe: suspensão estabilizada.

As curvas de potencial zeta em função do *pH* para as argilas *c* e *p* foram realizadas conforme o item g acima, corrigindo o pH a cada amostra. A Figura 4.4 mostra as duas curvas.

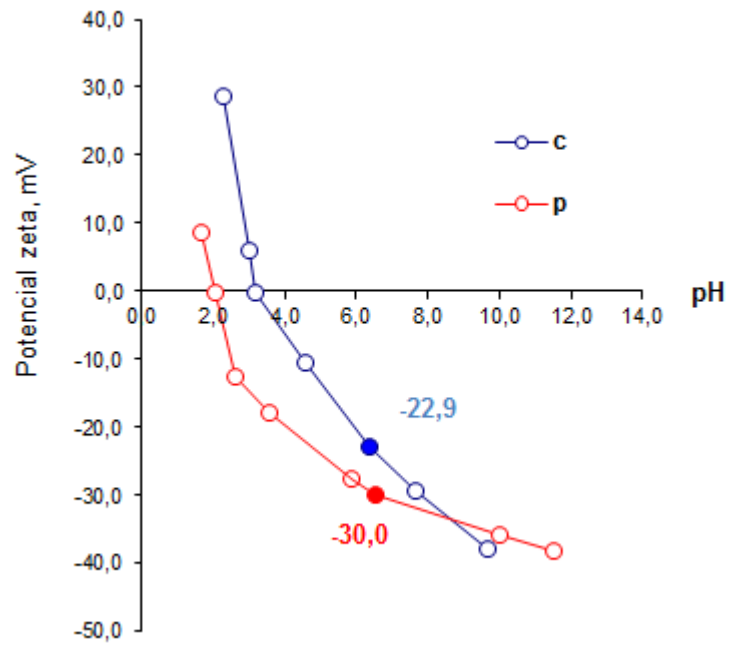


Figura 4.4. Potencial zeta em função do pH para as argilas *c* e *p*.

. i) Determinação de sais solúveis

A Tabela 4.8 apresenta os cátions solúveis das soluções aquosas das argilas (Anexo 3).

Tabela 4.8 . Sais solúveis das argilas utilizadas neste trabalho.

%	c	p	pan	pal	nt
Na ⁺	0,68	0,08	0,06	0,08	1,9
Ca ⁺⁺	0,17	-	-	-	0,2
K ⁺	0,07	0,14	0,07	0,04	0,08

j) Análise de íons de Fe⁺³ pelo método clássico de química qualitativa (VOGEL, 1981).

4.2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES E PEÇAS CONFORMADAS

a) Viscosidade aparente: O viscosímetro Brookfield modelo DV-II⁺ foi usado para medidas de viscosidade aparente de suspensões investigadas. O *spindle* 18 foi o utilizado para essas medidas, no qual a taxa de cisalhamento utilizada tem como máximo 132 s^{-1} .

b) Porosidade aparente: A porosidade aparente de algumas peças verdes obtidas a partir da conformação pelo processo de deposição eletroforética foram realizadas pelo método de pesos imerso e úmido em querosene. (Anexo 4).

Todos os materiais sólidos utilizados nesse trabalho foram pós que passaram pela peneira #200. O silicato de sódio usado como dispersante foi uma solução aquosa de densidade de $1,4197 \text{ g/cm}^3$ e razão mássica $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 3,34. A água utilizada em soluções e suspensões foi deionizada.

4.3 DESCRIÇÃO DOS DISPOSITIVOS EXPERIMENTAIS

Foram desenvolvidos diferentes tipos de dispositivos com o objetivo de medir propriedades elétricas e reológicas de suspensões aquosas de argila e conformação eletroforética de peças de argila.

4.3.1 MEDIÇÃO DA CORRENTE ELÉTRICA

Os dispositivos de determinação de corrente elétrica são apresentados esquematicamente, o da Figura 4.5a consiste em um tubo de aço inox (o eletrodo periférico) colado a dois segmentos de tubos de vidro por onde a suspensão é bombeada e recirculada de maneira que seja mantida homogênea; o eletrodo central é um tubo de aço inox. O dispositivo da Figura 4.5b tem seus eletrodos de grafite. As mangueiras e as conexões são de silicone. Os eletrodos são conectados a um variador de voltagem de corrente elétrica alternada e a dois multímetros Minipa que indicam a corrente elétrica (mA) e a diferença de potencial (V).

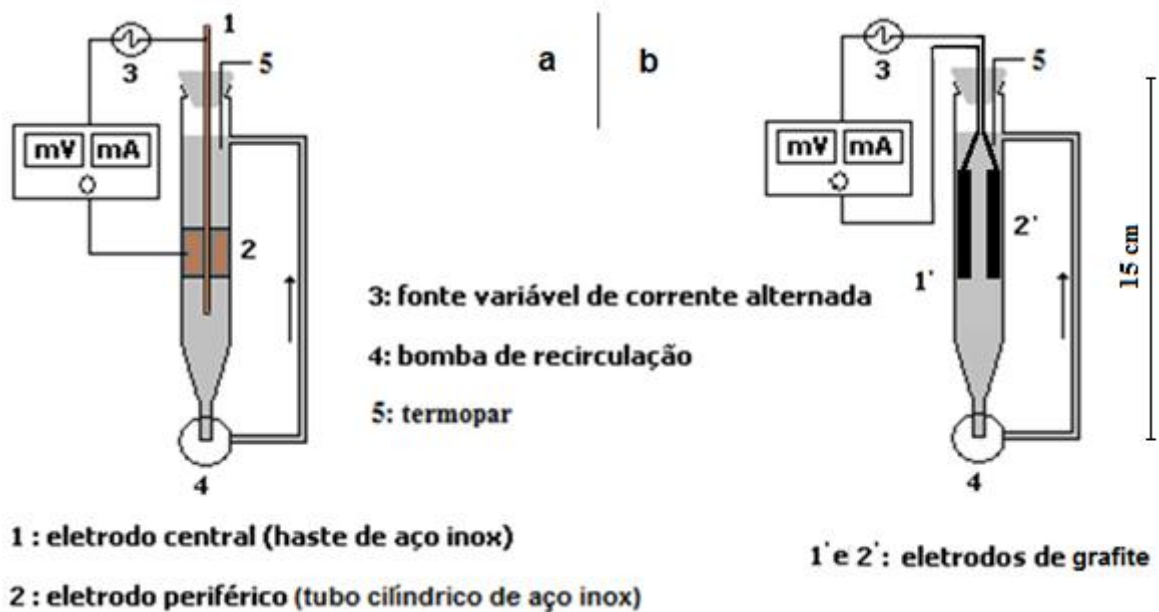


Figura 4.5. Dispositivos elétricos em fluxo: (a) eletrodos de aço inox e (b) eletrodos de grafite.

Nos experimentos realizados evitou-se o efeito da sedimentação com uma velocidade mínima de recirculação, esta foi estabelecida pela observação de que a agitação promovida pela recirculação da suspensão pela bomba não permitisse depósitos. A deposição de partículas de argila no cátodo foi minimizada pela aplicação de um campo elétrico alternado. Assim, as medidas registradas da corrente elétrica indicam o comportamento dos portadores de carga da suspensão. Para se minimizar o efeito de variação de temperatura que, sabidamente, levaria a variação de condutividade elétrica e também da viscosidade, todos os testes foram realizados em ambiente controlado em temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Baixas voltagens aplicadas permitiram desconsiderar as variações de temperatura da suspensão por efeito Joule.

A massa de argila na suspensão aquosa é ajustada para que a suspensão tenha uma viscosidade baixa: f_m inferior a 0,05 grama de argila por grama de suspensão. Viscosidades mais elevadas passam a interferir nos resultados. A concentração da solução aquosa de silicato de sódio é adequada para que a mudança da densidade não também não interfira na medida de corrente elétrica

Os dois dispositivos essencialmente realizam os mesmos experimentos no todo, como os eletrodos são de materiais de diferentes dimensões, atividades eletroquímicas e condutividades elétricas - de aço inox e de grafite-, as correntes elétricas são consequentemente diferentes.

4.3.2 MEDIÇÃO DA VISCOSIDADE RELATIVA

O dispositivo mostrado na Figura 4.6 pode determinar, além das viscosidades relativas baixas (tubo capilar), viscosidades relativas mais elevadas para suspensões concentradas (tubo simples) e suas respectivas correntes elétricas. As medidas de viscosidade feitas pela passagem da suspensão aquosa de argila pelo tubo capilar (1) se dão quando a válvula (3a) estiver fechada e a válvula (3b) aberta, permitindo o fluxo através do tubo capilar. A pressão e vazão medidas em uma determinada suspensão de argila que passou pelo tubo capilar (1) foram comparadas às medidas feitas para a água, segundo a Equação 4.1, obtida a partir da Equação 3.17. Deste modo, a viscosidade relativa, η_R , de uma dada suspensão é a relação entre as medidas desta com a da água, sendo P pressão e Q vazão volumétrica.

$$\eta_R = \frac{\eta_{suspensão}}{\eta_{água}} = \frac{\left(\frac{P}{Q}\right)_{suspensão}}{\left(\frac{P}{Q}\right)_{água}} \quad (4.1)$$

Agora, se a válvula (3a) estiver aberta e a válvula (3b) fechada, o fluxo da suspensão passará então pelo dispositivo (2), o tubo simples. Este último é composto por duas barras de grafite que além de medir a variação da viscosidade relativa permite medir também a corrente elétrica dessa mesma suspensão. Os experimentos assim realizados permitem determinar as variações da viscosidade relativa e da corrente elétrica da suspensão. Estes foram feitos de duas maneiras: (i) aumentando o fm pela adição de argila à suspensão em uma determinada vazão volumétrica e (ii) variando a vazão volumétrica em um fm fixo. A variação da vazão volumétrica através da bomba peristáltica (7) significa a variação da taxa de cisalhamento na suspensão de argila.

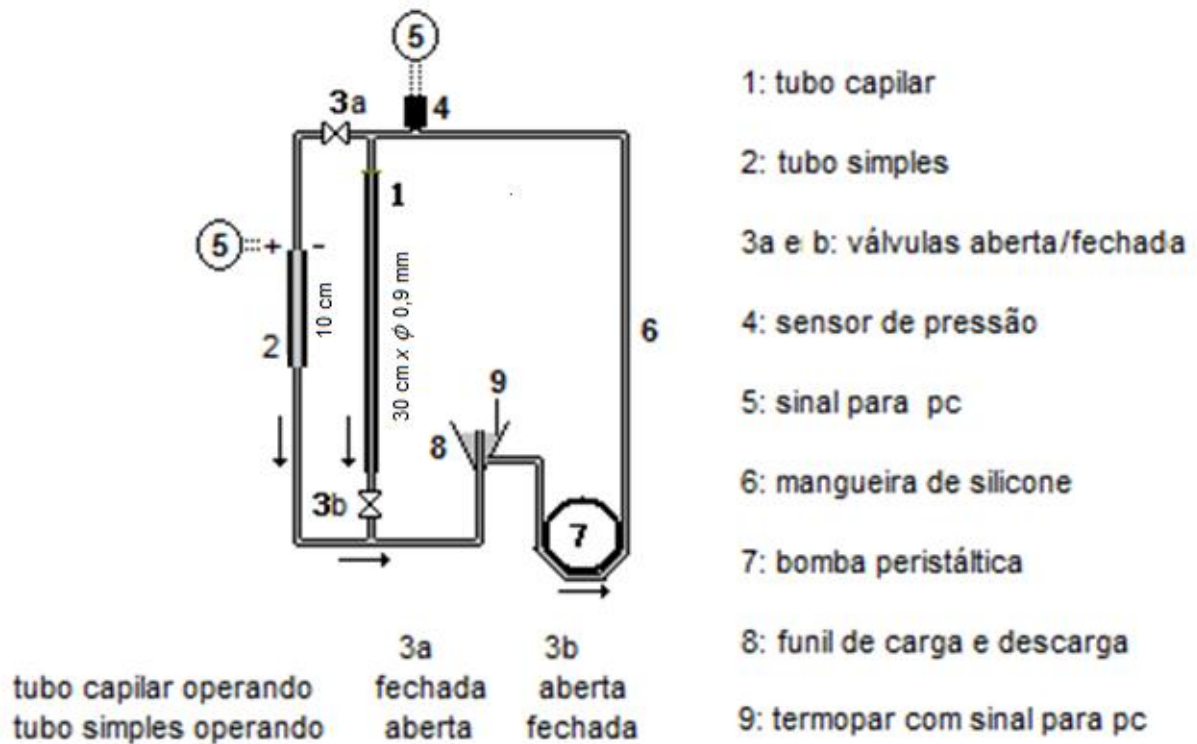


Figura 4.6. Dispositivos para medidas de viscosidade relativa. Com tubo capilar: viscosidades relativas baixas. Com tubo simples: viscosidades relativas mais elevadas, com medida simultânea de corrente elétrica da suspensão.

Agora, se a válvula (3a) estiver aberta e a válvula (3b) fechada, o fluxo da suspensão passará então pelo dispositivo (2), o tubo simples. Este último é composto por duas barras de grafite que além de medir a variação da viscosidade relativa permite medir a corrente elétrica dessa mesma suspensão. Os experimentos assim realizados permitem determinar as variações da viscosidade relativa e da corrente elétrica da suspensão. Estes foram feitos de duas maneiras: (i) aumentando o fm pela adição de argila à suspensão em uma determinada vazão volumétrica e (ii) variando a vazão volumétrica em um fm fixo. A variação da vazão volumétrica através da bomba peristáltica (7) significa a variação da taxa de cisalhamento na suspensão de argila.

A Equação 3.20 é utilizada para o cálculo da viscosidade relativa da suspensão quando esta passa pelo tubo simples (2). Para uma determinada vazão mássica Q , ambas as viscosidades relativas podem ser medidas e comparadas através das Equações 3.17 e 3.20, o que resulta em:

$$\frac{P'}{P} \rho = \frac{\eta'_R K'}{\eta_R K} \quad (4.2)$$

No presente estudo, K/K' é igual a 9,03.

4.3.3 MEDIÇÃO DA MOBILIDADE ELETROFORÉTICA

Experimento complementar que auxiliou a compreensão do comportamento de suspensões de argila foi a determinação da mobilidade eletroforética de barbotinas mostrado na Figura 4.7 que consiste em um tubo em U de Burton (Worral, 1986). A seringa contendo a suspensão aquosa de argila é primeiramente conectada à parte inferior do tubo em U e então água é adicionada. Lentamente injeta-se a suspensão até a água atingir a altura máxima nos tubos e coloca-se a seguir os eletrodos de grafite. Uma diferença de potencial medida de 245 V foi aplicada em corrente contínua e concomitantemente cronometrou-se o deslocamento da interface argila-água.

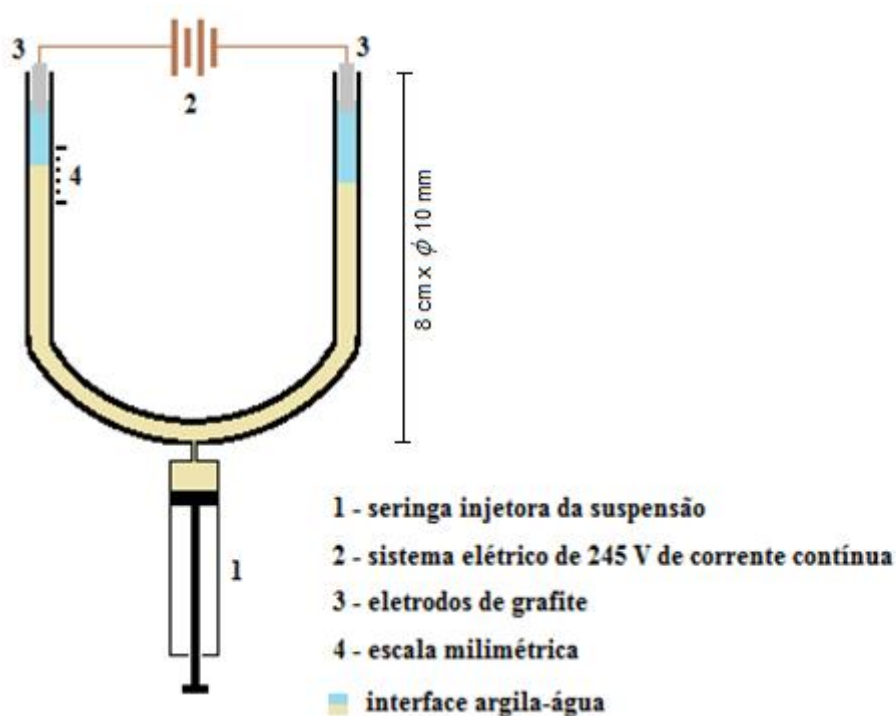


Figura 4.7. Dispositivo de mobilidade eletroforética. Dispositivo de determinação de mobilidade eletroforética de barbotinas.

4.3.4 CONFORMAÇÃO POR DEF

O dispositivo consiste em um tubo de aço inox onde é injetada a suspensão que funciona também como ânodo, a haste de aço inox atua como cátodo compactador (Figura 4.8). A conformação de uma peça tubular é obtida após a aplicação de um campo elétrico por um determinado tempo, registrou-se também a medida da corrente elétrica durante o processo de conformação. A energia de compactação da peça, ec , pode ser calculada,

$$ec = (cfc - cic) \cdot ddp \frac{t}{3600} \quad (4.3)$$

ec é expressa em mwh (miliwatt-hora); cfc e cic são as correntes elétricas final e inicial em mA do processo de compactação realizado durante o tempo t em s com a aplicação de uma diferença de potencial ddp em volts. A porosidade aparente das peças verdes foi determinada.

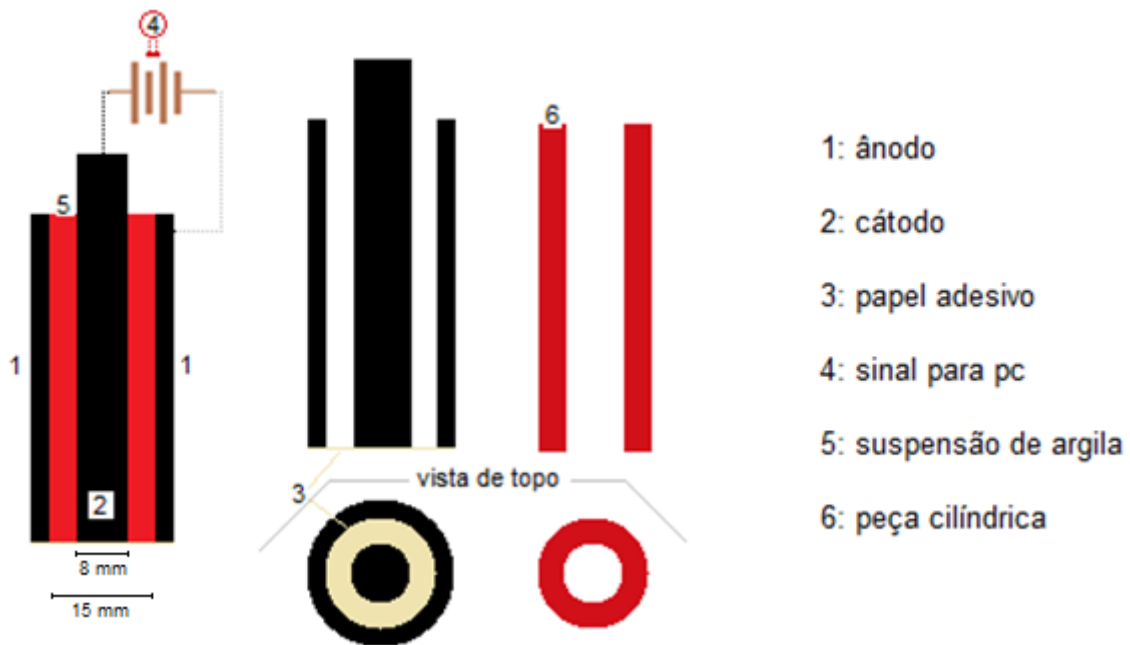


Figura 4.8. Dispositivo de conformação por DEF.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PROPRIEDADES ELETROFORÉRICAS DAS ARGILAS EM SUSPENSÕES AQUOSAS

5.1.1 CORRENTE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA ADIÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO ÀS SUSPENSÕES DE ARGILA

A Figura 5.1 mostra a variação da corrente elétrica em função da quantidade de solução de silicato de sódio adicionado à suspensão aquosa de argila *p*, os valores foram medidos pelo dispositivo da Figura 4.5a.

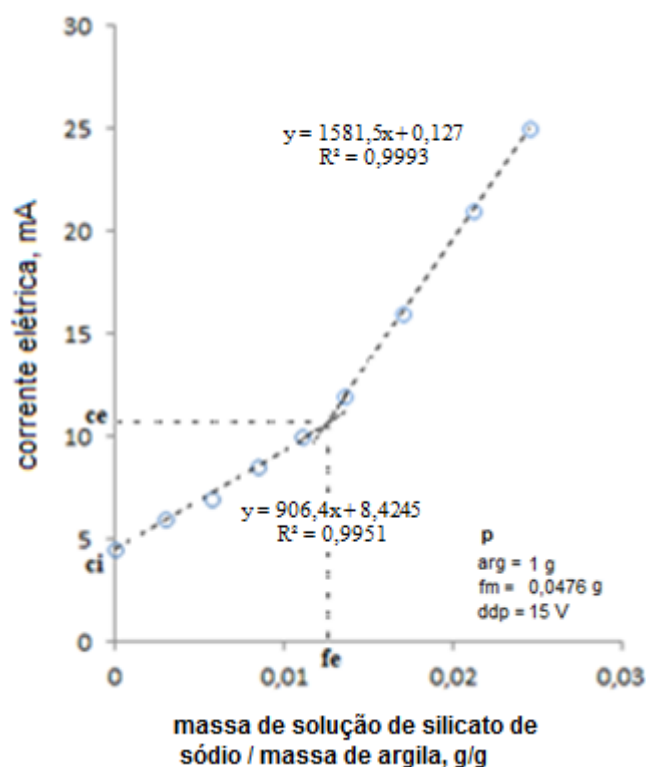


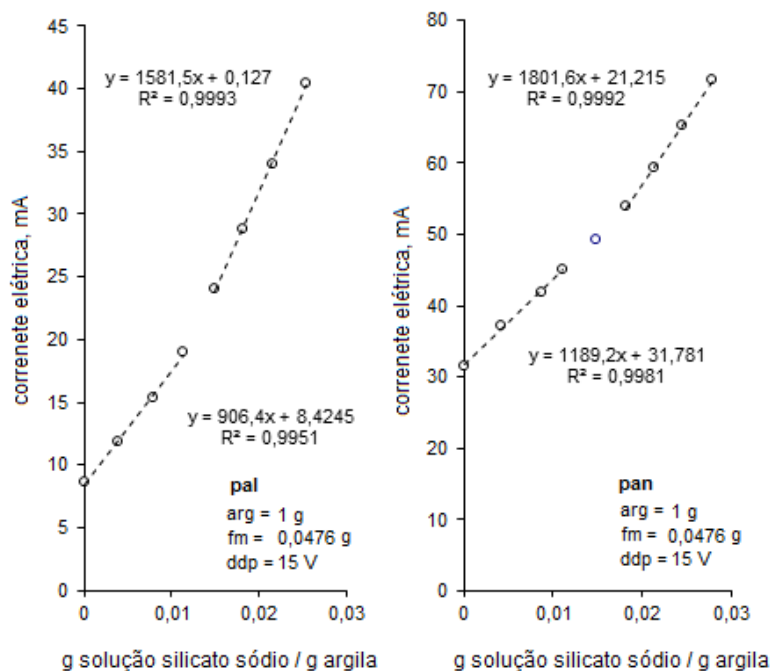
Figura 5.1. Corrente elétrica alternada em função da adição de silicato de sódio em uma suspensão de argila *p*.

A corrente elétrica da suspensão de argila cresce linearmente a partir do valor inicial de corrente, c_i , com a adição do silicato de sódio. A corrente elétrica c_i é a que passa pela

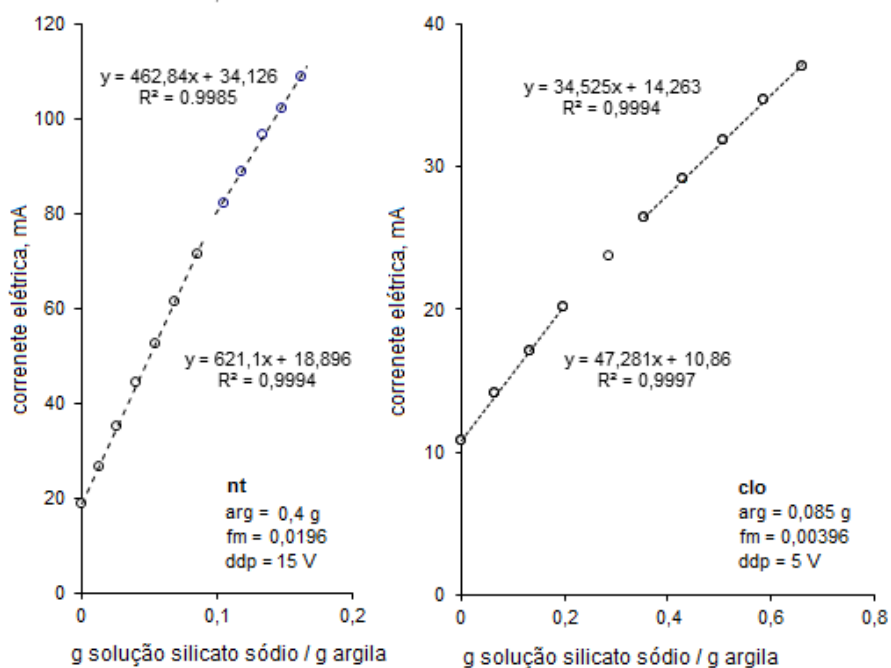
suspensão natural de argila sem silicato de sódio. A corrente elétrica cresce linearmente de ci até ce e então passa crescer em outra taxa também constante no ponto (fe, ce) , como mostram as duas retas indicadas no gráfico. A massa de solução de silicato de sólido por massa de argila na intersecção das duas retas da Figura 5.1 é chamada de fração de equivalência, fe , cujo valor é de 0,0123 grama de solução de silicato de sódio por grama de argila.

A variação da corrente elétrica ocorre em duas etapas: até e além de fe . Primeiramente ocorre a neutralização de cargas positivas das bordas das partículas e dos cátions solúveis na suspensão e também a adsorção de ânions na superfície da partícula. Depois de fe , neutralizadas as cargas, resta a adsorção à superfície dos ânions SiO_3^{-2} : muda a taxa de aumento da carga da superfície e do potencial zeta por decorrência. Estas suposições estão de acordo com os pressupostos teóricos apresentados Masliyah (2006) e Carty (1998), que consideram a principal ação dispersante é dada pelo ânion adsorvido na partícula. Supõe-se que a adsorção de ânions atue diretamente em relação ao aumento da corrente, conforme estabelece a Equação 3.8

O ponto fe é similar ao ponto de equivalência entre os agentes químicos na titulação, denominado *ponto de equivalência*, conforme Ohlweiler (1974). O comportamento da *equivalência de carga* representado pelo fe aparece também para suspensões aquosas de outras argilas. As argilas cauliníticas *pal* e *pan* apresentam fe de 0,0122 e 0,0173 grama de solução de silicato de sódio por grama de argila, respectivamente, como mostra a Figura 5.2a. Já para as argilas esmectíticas *nt* e *clo* os teores de fe são bem maiores, 0,0935 e 0,256 grama de solução de silicato de sódio por grama de argila, Figura 5.2b. O ângulo entre as duas retas de cada gráfico parece indicar uma tendência: quanto maior for ele, mais esmectítica será a argila.



a) argilas cauliniticas



b) argilas esmecticas

Figura 5.2. Corrente elétrica alternada em função da adição de silicato de sódio em quatro suspensões

a) as argilas cauliniticas *pal* e *pan*; b) as argilas esmecticas *nt* e *cl*.

A Figura 5.3a mostra gráficos de quatro suspensões aquosas das argilas *p* e *c*, puras ou misturadas, cujos ensaios foram realizados no dispositivo da Figura 4.5a. O gráfico *c* não apresenta um *fe* definido para a argila *c* pura devido às limitações das medidas elétricas para um valor tão baixo. Neste caso, a extrapolação pode se dar pela associação com a argila *p*, como mostram os três demais gráficos: a corrente elétrica, como uma propriedade aditiva. A adição de silicato de sódio nas suspensões das argilas *c* e *p* puras não acarretam a alteração do pH da suspensão como mostra a Figura 5.3b.

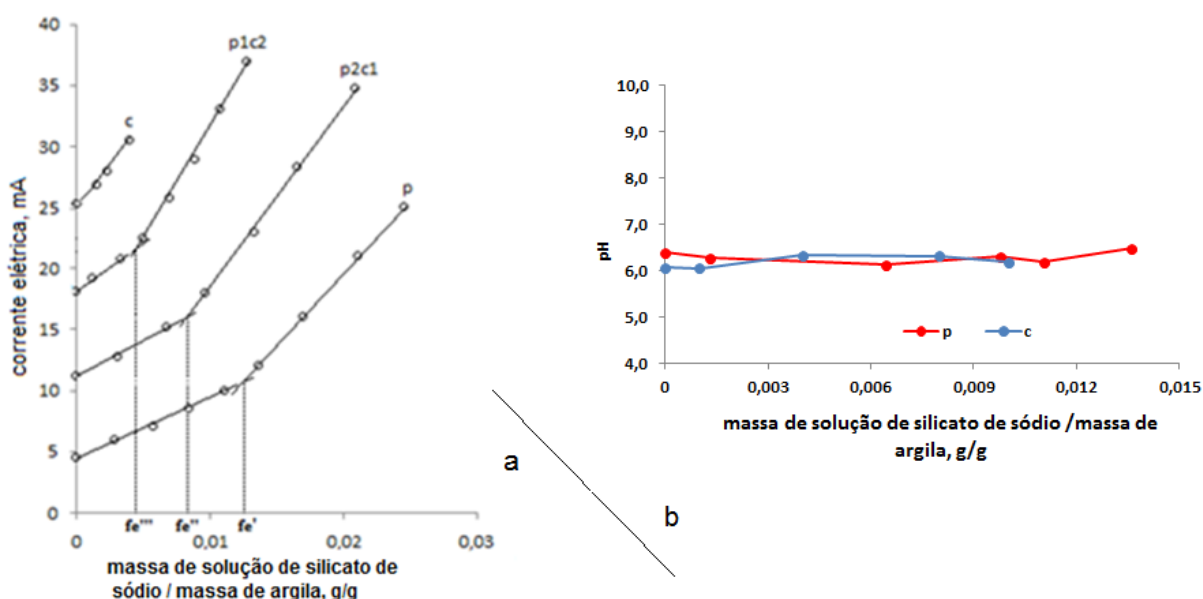


Figura 5.3. a) Corrente elétrica alternada em função da adição de silicato de sódio em suspensões com diferença de potencial de 10 V. *p*: suspensão aquosa da argila *p* pura; *p2c1*: dois terços de *p* um terço de *c*; *p1c2*: um terço de *p* e dois terços de *c*; e *c*: *c* pura. b) pH em função da adição de silicato de sódio em suspensões de argila *p* e *c* puras.

A Figura 5.4 mostra as medições elétricas para as suspensões aquosas de alumina, quartzo e para a água deionizada. Nesta, como não há sólido envolvido, o teor da solução de silicato de sódio adicionado foi corrigido. O ensaio da suspensão com quartzo mostra que a variação da corrente elétrica pela adição de silicato de sódio é bastante similar à linha da água, ambas lineares. No intervalo de medição elas tiveram uma variação do pH de 6 a 9,3.

Embora o quartzo em solução aquosa seja condutor elétrico –seu ponto isoelétrico está no pH igual a 2– o silicato de sódio na concentração utilizada tem uma condução elétrica muito superior à corrente elétrica relativa à quantidade de quartzo em solução, mascarando

desta forma a ação elétrica do quartzo. O ensaio para a suspensão de alumina mostra uma corrente bem superior a do quartzo e a medição de pH mostrou um incremento de 7,7 a 9,5, para o intervalo analisado. As curvas do quartzo e da alumina da Figura 5.4 não apresentam f_e . Assim, supõe-se que a fração f_e , reflete um comportamento elétrico em consequência da estrutura de uma argila.

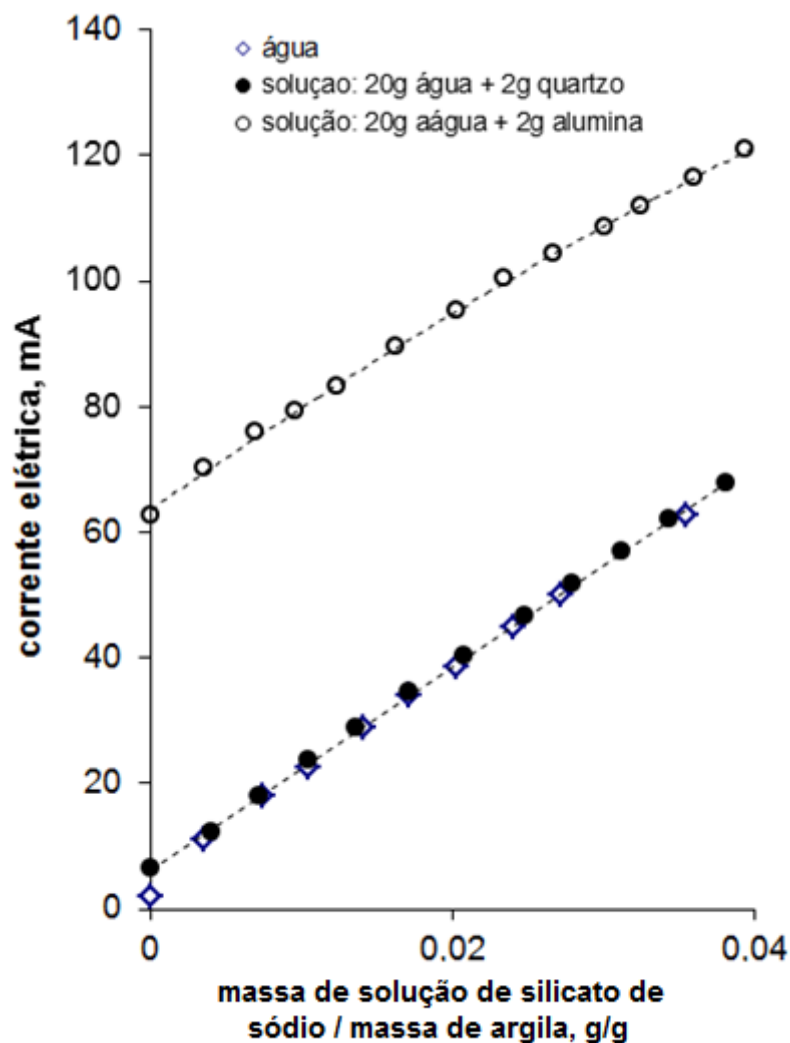


Figura 5.4. Corrente elétrica alternada em função da adição de solução de silicato de sódio a duas suspensões de quartzo e alumina com mesmo f_m de 0,0909 grama de pó por grama de suspensão e água deionizada pura com teor de silicato de sódio corrigido; diferença de potencial aplicada de 15V.

A Figura 5.5 apresenta relações dos f_e das argilas com outras propriedades: o índice de azul de metileno (i_{am}) e a área superficial, Tabelas 4.4 e 4.5, respectivamente. Essas relações mostram um ordenamento em que as medidas são proporcionais, além do que parece

escalonar quantitativamente as características da estrutura argilomineral: quanto maior o *fe* mais acentuada parece ser a composição esmectítica, representada pelas argilas *nt* e *clo*. Enquanto que as demais argilas de característica caulínica –*pan*, *pal*, *p* e *c*- se agrupam próximas à origem. O método ASTM C837.09 foi utilizado para a determinação do índice de azul de metileno também afirma que para argilas esmectíticas esse índice é diretamente proporcional à área superficial da partícula. Entretanto, isto não é válido para as argilas caulínicas. Isto se deve ao fato de que o *iam* é tanto maior quanto maiores forem as cargas elétricas da superfície basal, estas nas esmectíticas são muito superiores as cargas das caulínicas, que normalmente são muito baixas. Quanto à área superficial das argilas, a tendência é que ela seja mais elevada quanto mais esmectítica for, relacionando também com o *fe*.

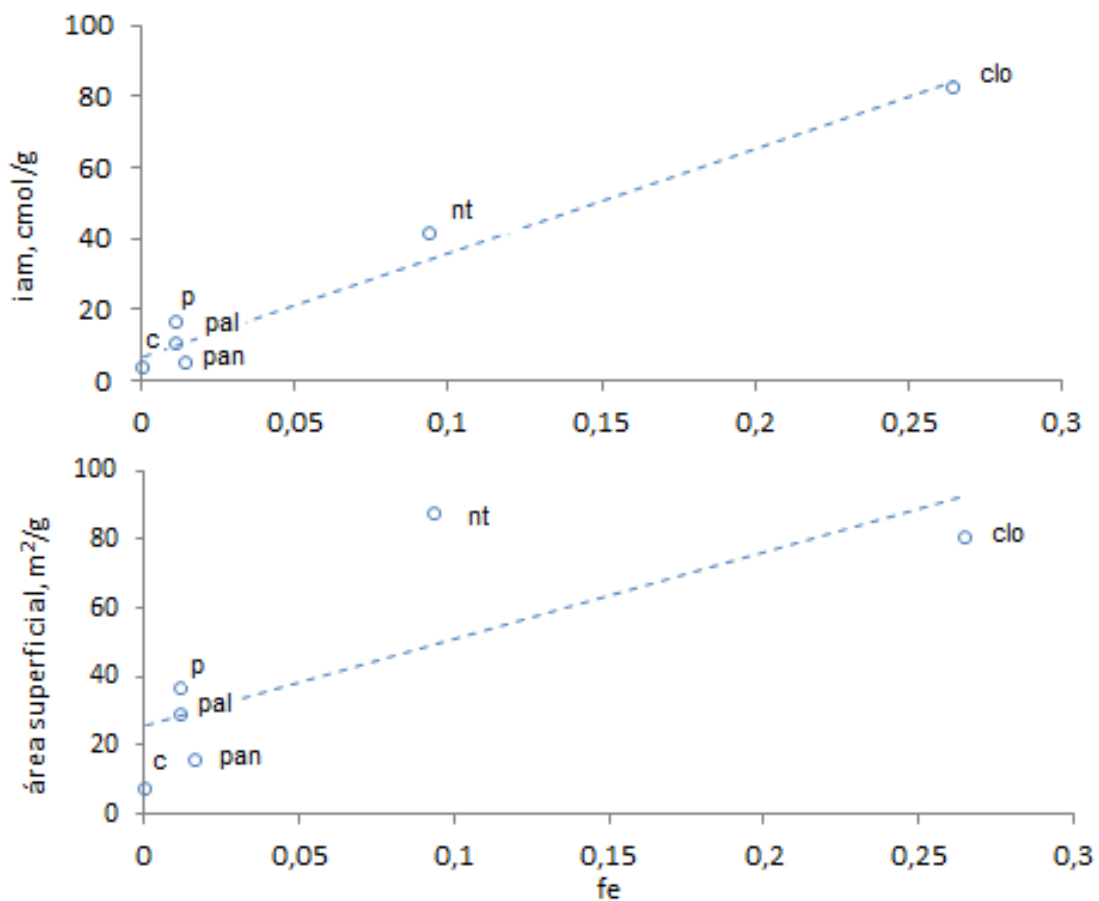


Figura 5.5. Do topo ao fundo: índice de azul de metileno (*iam*), área superficial da partícula e diâmetro médio de partícula cada variável em função do valor de *fe* das argilas.

5.1.2 VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA ADIÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO ÀS SUSPENSÕES DE ARGILA

A variação da viscosidade relativa ocasionada pela adição de silicato de sódio em uma suspensão da argila p utilizando o sistema do tubo capilar do dispositivo da Figura 4.6 é mostrada em dois ensaios nas Figuras 5.6a e b, com fm da suspensão é de 0,36 e 0,40 grama de argila por grama de suspensão, respectivamente. As curvas mostram um mínimo de viscosidade e o fe ali encontrado foi de (a) 0,01040 e (b) 0,0120 grama de solução de silicato de sódio por grama de argila .

O dispositivo para a determinação da viscosidade utilizou bombeamento da suspensão que levou a geração de taxas de cisalhamento altas o suficiente para a suspensão ter o comportamento de um fluido de Bingham, isto é, mesmo que a taxa de cisalhamento varie, a viscosidade permanece constante, obviamente que isto é válido para um determinado limite inferior da taxa de cisalhamento como mostra a Figura 3.16. Portanto, a variação de viscosidade é uma consequência direta da adição de silicato. A partir deste resultado, pode-se utilizar a Equação 3.12 para calcular o valor de fv_M para as suspensões aquosas da argila p . O valor encontrado de $0,455 \text{ cm}^3$ de argila por cm^3 de suspensão indica um limite de sólidos que a suspensão suporta, cuja viscosidade cresce a partir daí.

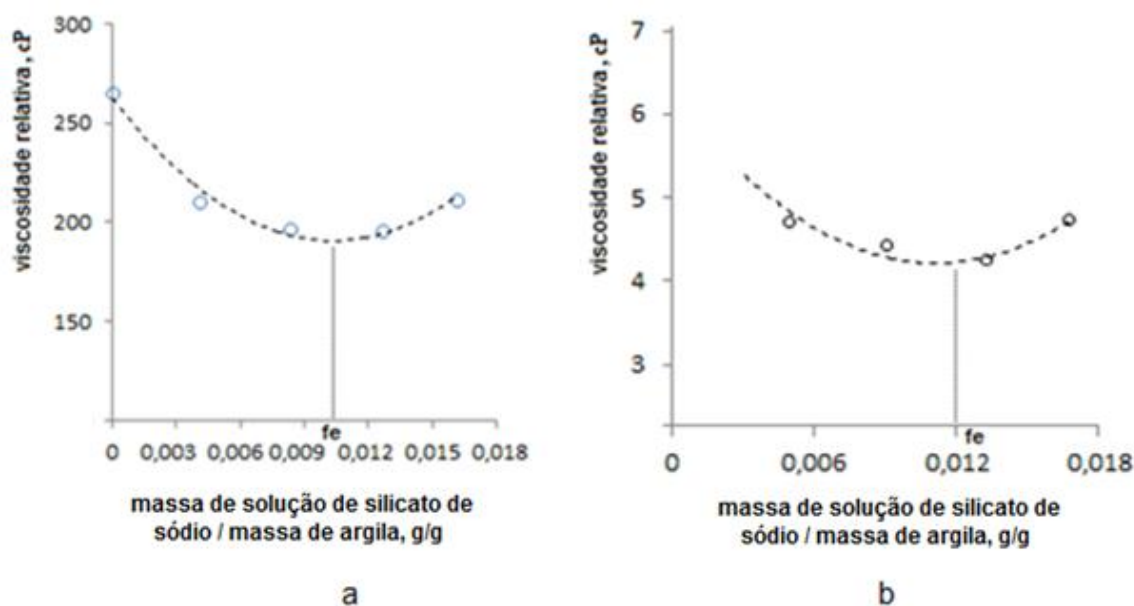


Figura 5.6. Viscosidade relativa em função da adição de solução de silicato de sódio em uma suspensão de argila p de fm de (a) 0,36 g de argila por g e (b) 0,40 g de argila por g.

A Figura 5.7 mostra a variação de viscosidade da suspensão da argila *p* de *fm* de 0,50 grama de argila por grama de suspensão com a adição das mesmas quantidades relativas de solução de silicato de sódio no viscosímetro Brookfield. O gráfico mostra o valor mínimo da viscosidade em *fe* de 0,0111 grama de solução de silicato de sódio por grama de argila a partir do qual adições de silicato de sódio só fazem aumentá-la, o mesmo comportamento que ocorre com as curvas da Figura 5.6.

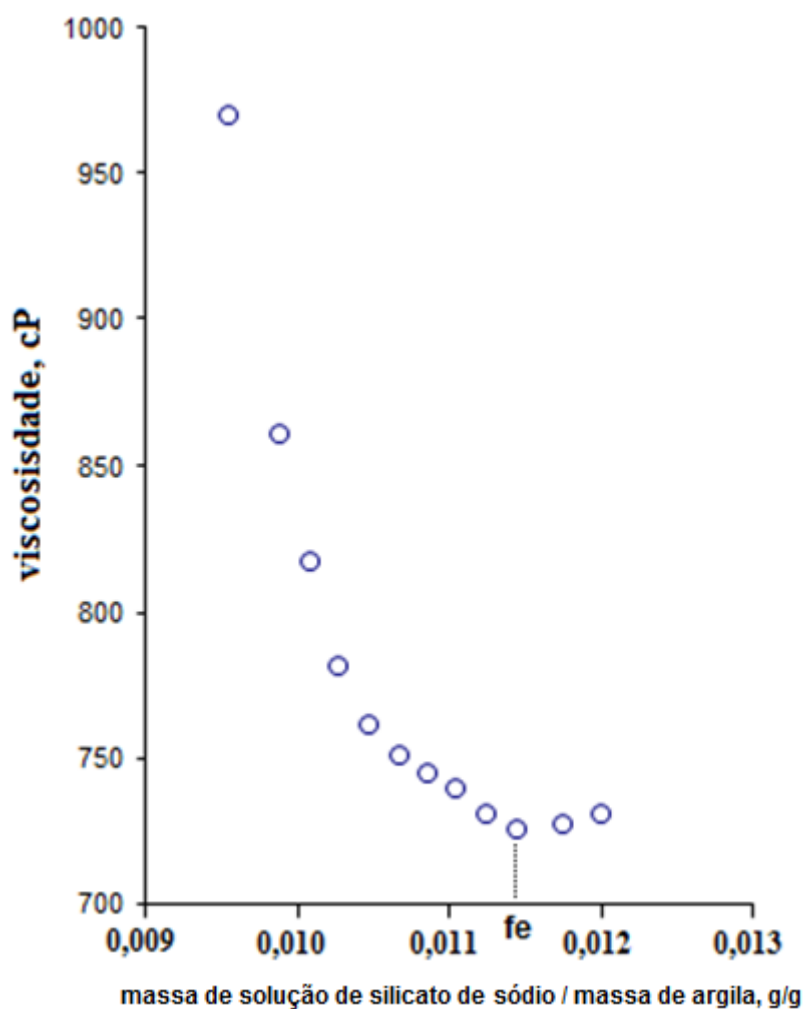


Figura 5.7. Viscosidade em função da adição de solução de silicato de sódio adicionada à suspensão de argila Palermo *fm* de 0,50 g de argila por g de suspensão obtidas na viscosímetro Brookfield com taxa de cisalhamento de 132 s^{-1} .

A Tabela 5.1 relaciona os dados dos experimentos dos dispositivos de medida de corrente elétrica e de viscosidade com os do viscosímetro Brookfield. O que não muda qualquer que seja a condição da suspensão é a quantidade relativa de silicato de sódio

necessária para neutralizar as cargas elétricas das partículas de argila e cátions solúveis. Isto é válido, como se viu anteriormente nas medidas elétricas do aparelho elétrico e também de viscosidade no aparelho cinético.

É interessante notar que a medição da quantidade de silicato de sódio, medida no aparelho elétrico ou no aparelho cinético, mostra um valor próximo ao mínimo da curva de viscosidade calculado no viscosímetro Brookfield. Como é conhecido, este valor é muito importante em diversos campos do processamento cerâmico que utilizam argilas.

Tabela 5.1. Comparação entre valores de fe dos dados experimentais.

	Figura 5.1	Figura 5.6a	Figura 5.6b	Figura 5.7
fm	0,0476	0,360	0,400	0,500
fe	0,0123	0,0104	0,0120	0,0114
Diferença em relação à medida do viscosímetro Brookfield	8%	9%	5%	-

Obs.: fm : massa de argila por massa de suspensão e fe : massa de solução de silicato de sódio por massa de argila.

O mesmo comportamento ocorre com o ensaio realizado com o caulim c ($fm = 0,411$): um mínimo na curva de viscosidade com fe de 0,00114 grama de silicato de sódio por grama de argila, similar ao que se pode inferir para o fe no gráfico c da Figura 5.3.

A Figura 5.8 mostra a variação da viscosidade relativa e da corrente elétrica como função da adição de silicato de sódio para suspensões da argila p . Gráficos das variações da viscosidade e do potencial zeta pela adição de um eletrólito durante a defloculação de uma suspensão aquosa de alumina são mostrados na figura 10.10 em Reed (1995). Essas variações são similares às aquelas mostradas na Figura 5.8.

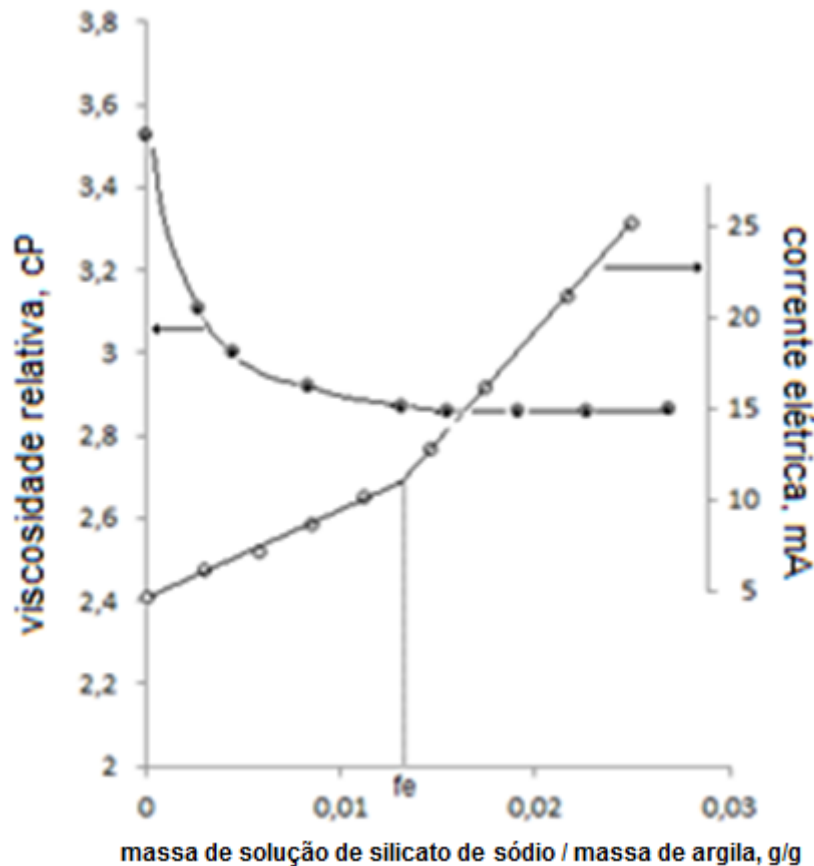


Figura 5.8. Viscosidade relativa ($fm=0,38$) e corrente elétrica ($fm=0,0476$) como função da adição de silicato de sódio para suspensões de argila *p*.

5.1.3 ANÁLISE REOLÓGICA DA ARGILA *P* NO DISPOSITIVO DE TUBO CAPILAR

A Figura 5.9 mostra os resultados de experimentos com duas suspensões de argila *p*: *p38* e *p40*, com fm de 0,38 e 0,40, respectivamente. Utilizando o dispositivo de tubo capilar da Figura 4.6, duas corridas são ensaiadas conforme mostra a Figura 5.9a. As suspensões foram submetidas a cinco diferentes vazões volumétricas -6, 9, 12, 15 e 18 ml/min-, isto é, cinco diferente taxas de cisalhamento.

A suspensão *p38* comporta-se tal qual um fluido de Bingham, a viscosidade relativa permanece constante para as taxas de cisalhamento do ensaio, pois conforme a Equação 3.17, a viscosidade relativa é a razão entre a vazão volumétrica e a pressão capilar. Já o comportamento muda para a suspensão *p40*, agora o comportamento é pseudoplástico, a viscosidade relativa se altera com a taxa de cisalhamento. A Figura 3.16 mostra a passagem de fluido de Bingham para fluido pseudoplástico em uma suspensão hipotética, esta mudança ocorre nos ensaios como mostra as variações da viscosidade das amostras *p38* e *p40* na Figura

5.9. Outra constatação desses experimentos é a medida da tixotropia que pode ser observada na interpretação da Figura 5.9. Para a amostra *p38*, os patamares nos quais a taxa de cisalhamento foi mantida constante são horizontais. Os mesmos patamares da corrida da suspensão *p40* mostram claramente as variações da viscosidade relativa com o tempo. Pseudoplasticidade e tixotropia são comportamentos reológicos inerentes a uma suspensão aquosa de argila que aparecem a partir de uma dada concentração de sólidos e taxas de cisalhamento. No caso das duas suspensões em foco, aparentemente estes comportamentos surgiram na passagem de suspensões de *fm* de 0,38 para 0,40.

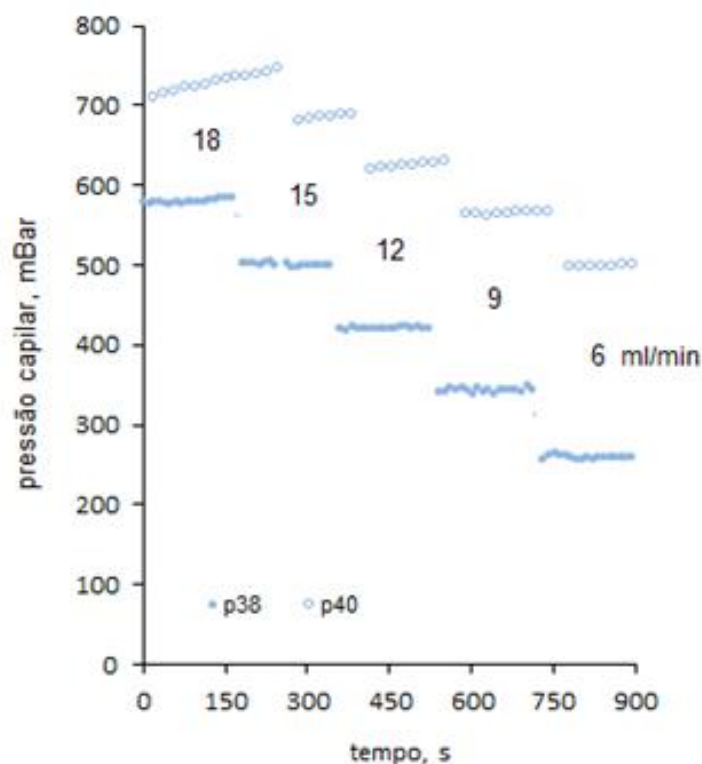


Figura 5.9. Pressão capilar em função do tempo.

5.1.4 ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE E CORRENTE EM RELAÇÃO À VAZÃO VOLUMÉTRICA

Uma suspensão de *fm* de 0,50 da argila *p* foi ensaiada com o tubo simples da Figura 4.6. O ensaio consistiu nas medições conjuntas de viscosidade relativa e corrente elétrica. Os gráficos na parte superior da Figura 5.10 mostram a corrente elétrica e a viscosidade relativa em função da taxa de cisalhamento. O ensaio permite a associação dos comportamentos eletroforético e reológico; o potencial zeta não varia, pois a suspensão é a mesma, o que sofre

alteração é a taxa de cisalhamento, no caso a vazão volumétrica. A viscosidade relativa decresce com o aumento da taxa de cisalhamento, portanto comportamento pseudoplástico. Mostra também a variação linear da corrente elétrica com o aumento da taxa de cisalhamento, isto está associado a uma menor resistência ao fluxo da suspensão uma vez que a viscosidade diminui. Como o potencial zeta é constante, a Equação 3.10 é reescrita,

$$\mu = \frac{V_E}{E_d} = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} f(\kappa a) \quad (3.10)$$

$$\mu = C \cdot \frac{1}{\eta} \quad (5.1)$$

A mobilidade eletroforética é diretamente proporcional (C é uma constante) ao inverso da viscosidade, situação que também ocorre no ensaio como se mostra através do gráfico inferior da Figura 5.10.

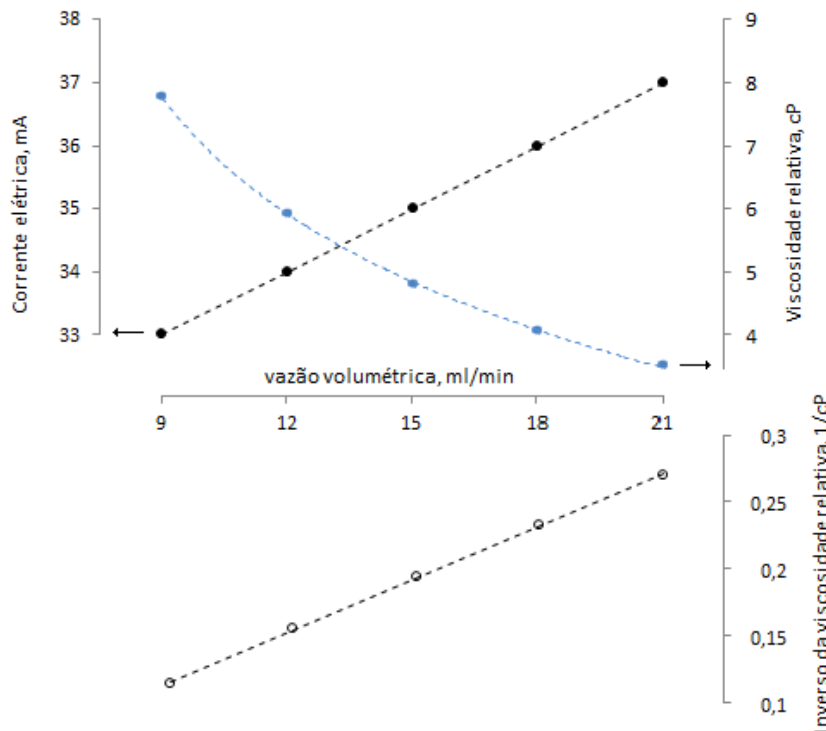


Figura 5.10. Superior: corrente elétrica e viscosidade relativa em função da vazão volumétrica para uma suspensão da argila *p* com $fm = 0,50$. Inferior: inverso da viscosidade relativa em função da vazão volumétrica.

5.1.5 AVALIAÇÃO DA MOBILIDADE ELETROFORÉTICA

O dispositivo eletroforético apresentado na Figura 4.7 foi utilizado para a determinação da mobilidade eletroforética de três suspensões aquosas: duas da argila palermo com fm de 0,40 e 0,50 estabilizadas com teor fe de silicato de sódio ($p40s$ e $p50s$) e uma da argila cloisite Na^+ com fm de 0,05 natural ($clo5$). Os valores obtidos nos experimentos para estas três suspensões são mostrados na Tabela 5.2 –mobilidade eletroforética medida pelo dispositivo. Para efeito comparativo, realizaram-se também com essas três suspensões os ensaios no viscosímetro Brookfield para várias taxas de cisalhamento e suas respectivas viscosidades aparentes mostradas na Figura 5.11.

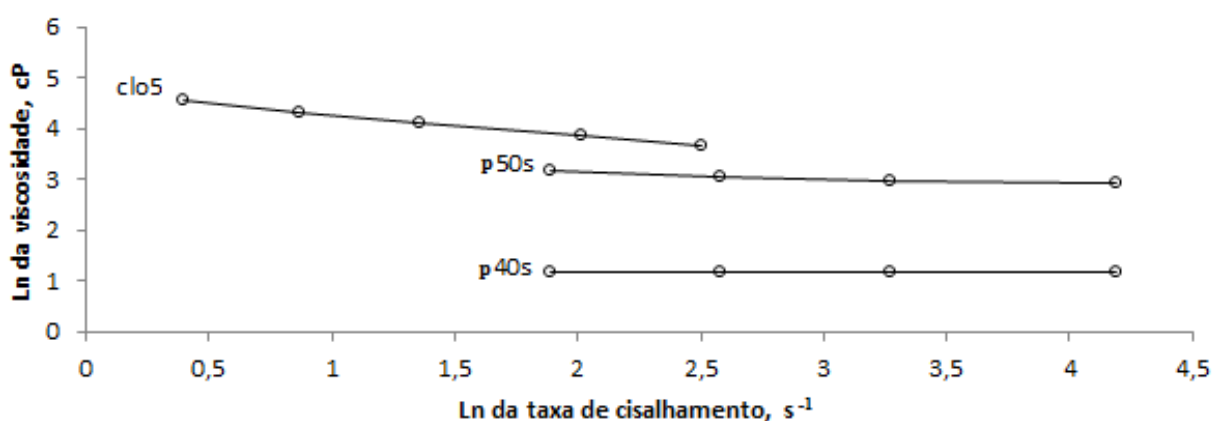


Figura 5.11. Logaritmo natural da viscosidade em função do logaritmo natural da taxa de cisalhamento para quatro suspensões aquosas de argila **p40s** e **p50s**: suspensões de argila Palermo com fe de silicato de sódio de fm 0,40 e 0,50 grama de argila por grama de suspensão, respectivamente. **clo5**: suspensão da argila natural Cloisite Na^+ com fm de 0,05 grama de argila por grama de suspensão.

Os três gráficos da Figura 5.11 permitem que se extrapolem o valor da viscosidade aparente de cada um deles para a taxa de cisalhamento nula, seus valores são mostrados na Tabela 5.2. Aplicando na Equação 3.10 valor de $f(ka)$ para a argila p e argila clo de 1,5 devido aos diâmetros médios de partícula mostrados no Tabela 4.2 (Masliyah, 2006) e a constante dielétrica da água em $25^{\circ}C$ é $7,08.10^{-8} C.m^{-1}.V^{-1}$, a mobilidade eletroforética pode ser calculada com os valores do potencial zeta e viscosidade da Tabela 5.2 por,

$$\mu = \frac{\zeta}{\eta} 7,08.10^{-8} \quad (5.2)$$

Tabela 5.2. Memória de cálculo.

	<i>p50s</i>	<i>p40s</i>	<i>clo5</i>
Potencial zeta medido pelo ZetaPlus, V (Tabela 6)	0,038	0,038	0,045
Viscosidade extrapolada da Figura 5.11, cP (Pa.s)	37,0 (0,037)	4,00 (0.004)	192 (0,192)
Mobilidade eletroforética calculada (Eq. 3.10), m ² /(V.s)	7,27.10⁻⁸	67,3.10⁻⁸	1,66.10⁻⁸
Velocidade medida (<i>V_E</i>) no dispositivo da Figura 4.7, mm/s	0,128	1,14	0,028
Mobilidade eletroforética medida (Eq.5.3), m ² /(V.s)	7,56.10⁻⁸	67,3.10⁻⁸	1,65.10⁻⁸
Diferença entre as mobilidades eletroforéticas, %	4,0	0,1	0,4

A quarta linha da Tabela 5.2 é a velocidade eletroforética V_E medida pelo dispositivo da Figura 4.7, onde d é a distância entre os eletrodos e ddp é a diferença de potencial aplicada entre eles, 0,15 m e 245 V, respectivamente. Na linha seguinte a mobilidade eletroforética calculada a partir do experimento,

$$\mu = \frac{V_E}{E_d} = V_E \frac{d}{ddp} = V_E \cdot 5,91 \cdot 10^{-4} \quad (5.3)$$

A última linha desta tabela compara as mobilidades eletroforéticas medida e calculada. As menores diferenças foram obtidas em suspensões com a menor variação de viscosidade.

5.2 AVALIAÇÃO ELETROFORÉTICA DE SUSPENSÕES AQUOSAS DAS ARGILAS *P* E *C*

A Tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos nos ensaios realizados com suspensões das argilas *c* e *p*. O f_m de todas as suspensões aquosas é de 0,0476 gramas de argila por gramas de suspensão, f_p varia de 1 (argila *p* pura) a 0 (argila *c* pura). O valor de $f v_M$ é calculado a partir da Equação 3.12 para valores de $f v$ e η_R , este último calculado pela Equação 4.1. Os valores são utilizados nos gráficos das Figuras 5.12 a 5.14.

Tabela 5.3. Resultados de experimentos

fp	fv_M	ci	ce	fe
1	0,455	3,43	6	0,01200
0,8	0,445	7	8,5	0,00830
0,6	0,43	9	10,2	0,00600
0,4	0,422	11,3	11,7	0,00331
0,2	0,407	13	13,3	0,00215
0	0,392	15	14,8	0,00150

Obs: Os valores para ce e fe de $fp = 0$ são extrapolados.

5.2.1 ENSAIOS ELETROCINÉTICOS DAS SUSPENSÕES

As argilas c e p foram estudadas puras e misturadas através de suas suspensões e em várias condições através de experimentos realizados pelo dispositivo de tubo capilar da Figura 4.6. A Figura 5.12 apresenta a relação entre fp e fv_M para um conjunto de seis suspensões, com fp variando de 0,2. A linearidade entre as variáveis da Figura 5.12 é bastante clara, denotando que a proporção entre p e c define diretamente a quantidade de pó que a suspensão pode suportar.

As medidas de corrente elétrica nos ensaios que seguem, foram realizadas no dispositivo da Figura 4.5b. A Figura 5.13 apresenta a relação de ce em função de fp , isto é, a corrente elétrica no ponto de equivalência fe de adição silicato de sódio para as quantidades relativa fp de p e c . A proporcionalidade entre as variáveis tem um leve acento quadrático, uma vez que fp faz variar a quantidade de transportadores de carga e que pode estar associada a Equação 3.17, onde a força iônica da argila está considerada.

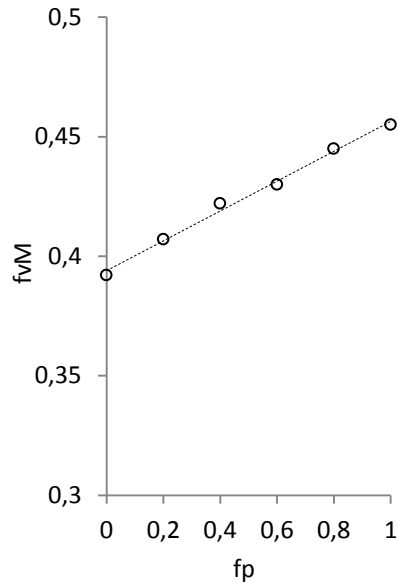


Figura 5.12. Fração volumétrica máxima suportada por uma suspensão em função da quantidade relativa das argilas p e c na mesma.

A linearidade entre as variáveis ci e ce , que são as correntes elétricas das suspensões *sem* e *com* teor fe de silicato de sódio para cada suspensão, respectivamente, é mostrada na Figura 5.14. Cada ponto da reta representa um fp . A corrente elétrica dessas suspensões apresenta uma propriedade aditiva em relação à quantidade relativa das argilas. A diminuição da corrente elétrica ce com um maior teor de argila p , como mostra a Figura 5.14, o que também ocorre com ci , parece ser uma contradição. Isto pode ser explicado a partir das cargas elétricas que as partículas possuem e como elas contribuem para a DEF. A carga total de uma partícula de argila é a soma da carga elétrica da superfície basal –sempre negativa - com as cargas positivas e negativas das bordas (Figura 3.4). A contribuição de cada tipo de carga depende da característica caulinítica/esmectítica da argila.

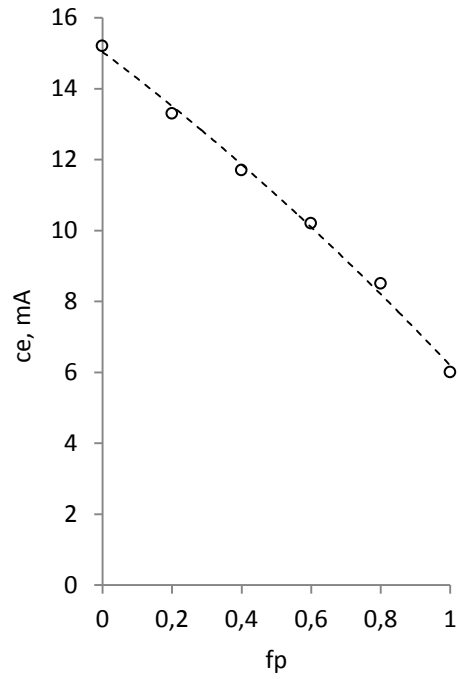


Figura 5.13. Corrente elétrica ce na quantidade fe de silicato de sódio adicionado na suspensão em função da quantidade relativa de c e p .

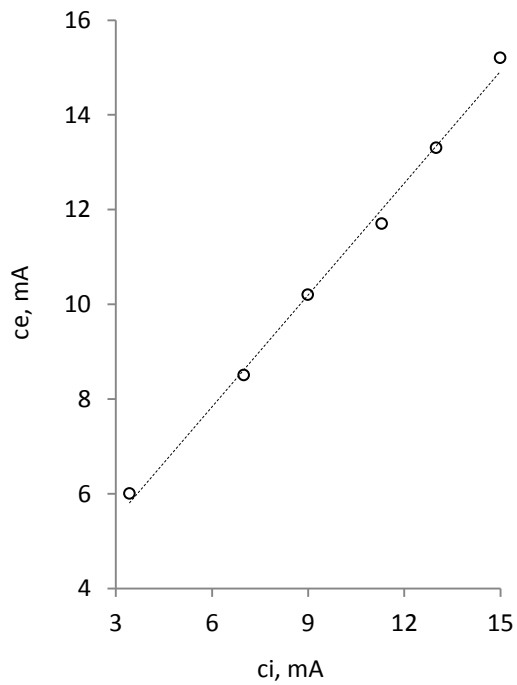


Figura 5.14. Corrente elétrica ce na quantidade fe de silicato de sódio adicionado na suspensão em função da corrente elétrica ci sem silicato de sódio na suspensão. Cada ponto representa uma quantidade relativa fp .

A Figura 5.15 apresenta a relação entre a fração f_e de silicato de sódio adicionado e a quantidade relativa f_p das argilas c e p . Conforme citado anteriormente, para a suspensão de c puro ($f_p = 0$) não se teve precisão na medida do seu f_e ; o ponto \underline{a} no gráfico é obtido pela extrapolação em função dos demais valores encontrados. A proporcionalidade entre o aumento de f_e e o maior caráter esmectítico da suspensão, f_p maior, pode também ser explicada pela força iônica da argila. Quanto maior f_p mais argila p , menor a concentração iônica na suspensão conforme a Tabela 4.8. Assim, quanto menor for esta, maior será a espessura da dupla camada, cuja relação é mostrada na Equação 3.7.

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon k T}{2 e^2 z^2 n_{\infty}} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

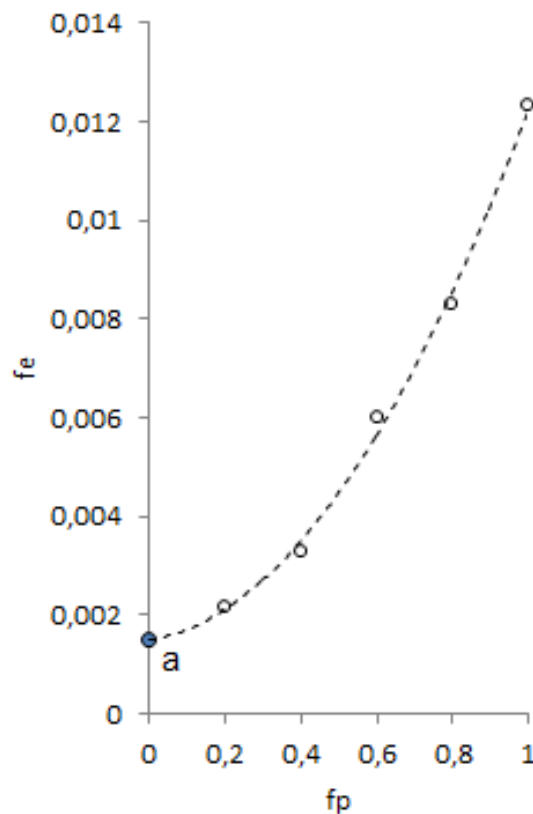


Figura 5.15. Fração f_e de silicato de sódio adicionado na suspensão em função da quantidade relativa f_p . O ponto \underline{a} representa a extrapolação do valor f_e para a suspensão de c puro ($f_p = 0$).

5.2.2 ANÁLISE DE PEÇAS CONFORMADAS POR DEF

a) Avaliação da porosidade: Peças conformadas por DEF usando as argilas p e c foram feitas utilizando o dispositivo da Figura 4.8, processadas com voltagens de 6 a 10 V e tempos que variaram de 2 a 6 minutos e todas com fm de 0,50. O critério utilizado para a avaliação das peças conformadas foi seu estado físico: muito plástica, plástica e rígida. Para fins de análise, as peças consideradas muito plásticas foram descartadas. A Figura 5.16 mostra a porosidade verde das peças conformadas a partir de cinco suspensões definidas pelos seus fp e o que se denota é que quanto maior for a quantidade relativa da argila p menos porosidade mostra ter a peça, portanto de maior compactação. A razão disto é que a argila p tem caráter esmectítico enquanto que a argila c caulínítico; a argila p tem carga basal –isto é, *iam*- maior que a c , o que garante maior mobilidade eletroforética, conformando peças mais compactas.

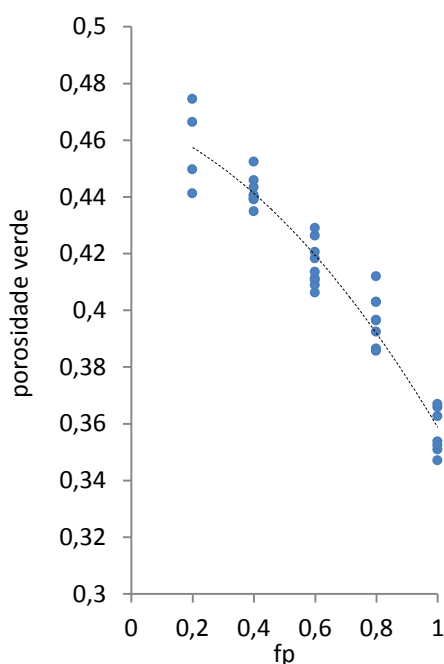


Figura 5.16. Porosidade verde em função da quantidade relativa fp ($fp=1$, 100% argila p).

b) Avaliação do consumo de energia: A Figura 5.17a mostra as variações das correntes inicial e final, cic e cfc , respectivamente, do processo de conformação das peças. Neste caso, utilizou-se o mesmo dispositivo da Figura 4.8 e também fm igual a 0,50, mas fixando o tempo de conformação e diferença de potencial, 200 segundos e 5 V, respectivamente. O consumo de energia então pode ser calculado segundo a Equação 4.5. Portanto, neste exemplo de DEF onde somente a fração fp é alterada, mostra que quanto mais argila p estiver presente, isto é,

quanto mais próximo de 1 for fp , menos energia será gasta para a realização de uma peça, como mostra a Figura 5.17b. O que confirma a maior capacidade de conformação com menor consumo de energia da argila p em relação à argila c .

As situações de medições de corrente elétrica e de deposição eletroforética para suspensões com as argilas p e c , mostram a primeira com característica esmectítica, portanto com carga elétrica basal maior que a segunda, caulínítica. Embora ambas apresentem potenciais zeta próximos, segundo Besra (2007), a eficiência da DEF depende da carga elétrica e da mobilidade eletroforética das partículas. O que é provável é que o potencial zeta esteja associado à carga total da partícula que inclui, além da carga basal, as cargas elétricas das bordas.

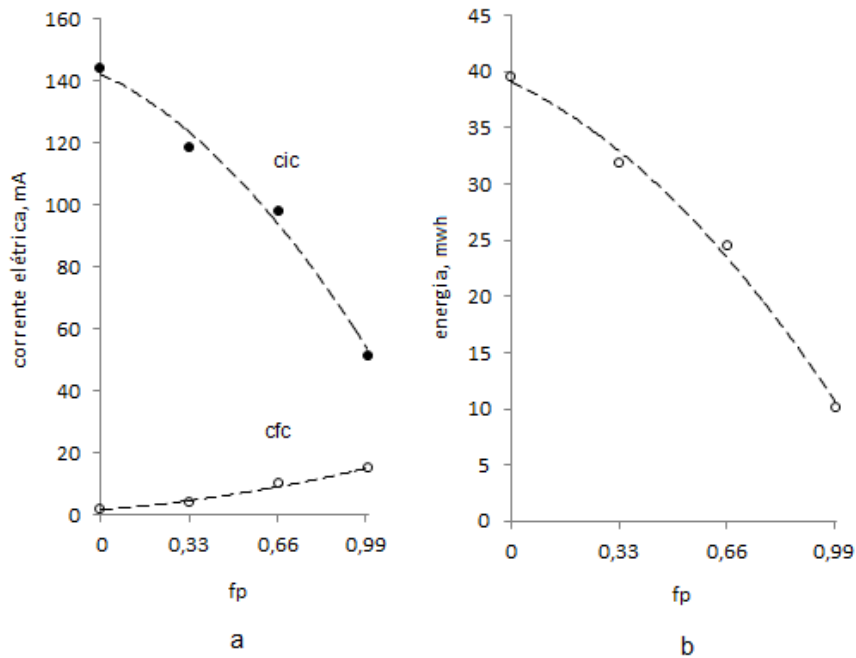


Figura 5.17. a) Correntes elétricas iniciais e finais e b) energia de conformação ambas em função da quantidade relativa fp .

A Figura 5.18 apresenta a relação entre a porosidade aparente e a energia de conformação parametrizadas em função de fp . A linearidade mostra que ambas aumentam na mesma proporção que varia o tipo de argila; portanto, a energia gasta para a realização da peça e sua porosidade aparente dão a mesma medida em dos ensaios diferentes.

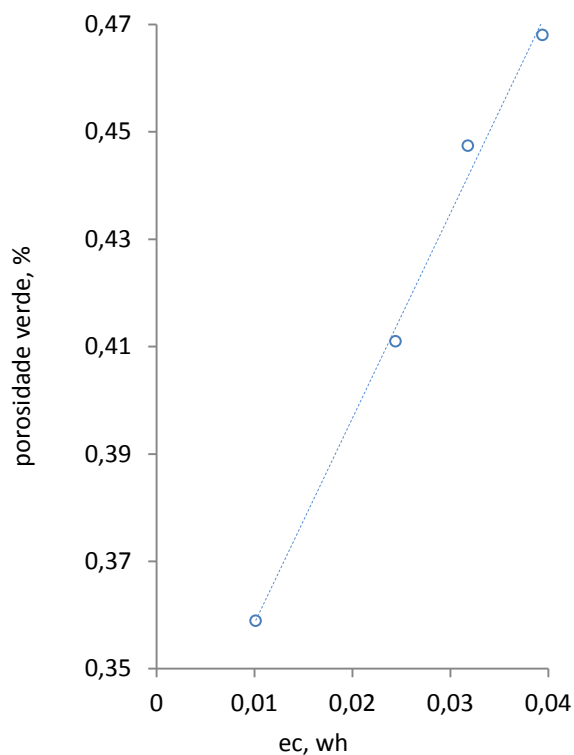


Figura 5.18. Porosidade aparente em função da energia de conformação.

5.2.3 ATIVIDADES ELETROQUÍMICAS DOS ELETRODOS METÁLICOS E DE GRAFITE

A fotografia da parte superior da Figura 5.19 apresentam os quatro resíduos das reações ocorridas no cátodo recolhidas após a compactação das argilas no ânodo. Estes ensaios foram realizados nos dispositivos de eletrodos de grafite e de aço inox e com as argilas *p* e *c*, como é o mostrado na Figura 4.5a e 4.5b. A fotografia da parte inferior mostra as análises qualitativas de identificação de íons de ferro de cor avermelhada. Os eletrodos de aço apresentam reações eletroquímicas acentuadas de formação de óxido de ferro, enquanto que nos eletrodos de grafite, por ser este um material quimicamente estável, qualitativamente pouco ou nada ocorre. a argila *c* é mais reativa que a argila *p*, demanda mais energia na DEF, o que está de acordo com que é apresentado na Figura 5.17b.

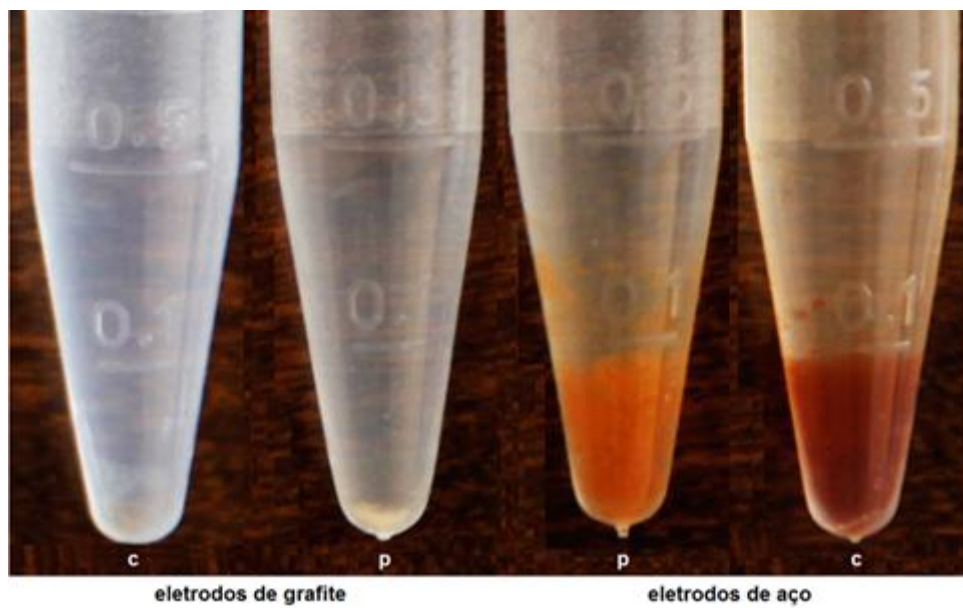


Figura 5.19. Acima: fotografias de resíduos líquidos de DEF de quatro processos eletroforéticos com as argilas *p* e *c* com eletrodos de aço e de grafite. Abaixo: análises qualitativas de presença de íons de ferro, na mesma ordem.

6 CONCLUSÃO

A partir da realização do presente trabalho investigativo, é possível inferir as seguintes conclusões:

-Foi possível desenvolver uma metodologia para caracterizar o comportamento eletroforético e reológico de argilas em meio aquoso para, a partir do controle de propriedades como a corrente elétrica.

-A variação da corrente elétrica devido à adição de silicato de sódio em uma suspensão aquosa de argila permite estabelecer um método preciso de análise de um ponto *fe*, determinado pela intersecção das duas retas da corrente elétrica. Este comportamento é confirmado em várias argilas. O mesmo experimento foi realizado com alumina e com quartzo e em ambos aparecem curvas contínuas sem a presença do ponto *fe*.

-Nas medidas realizadas de viscosidade relativa e aparente, suas curvas de variação passam por um mínimo quando o teor de silicato de sódio adicionado atinge a quantidade *fe*. Logo, os dois experimentos descrevem o mesmo fenômeno: o melhor ponto de dispersão da suspensão de argila; isto porque as cargas positivas das bordas das partículas desapareceram eliminando os aglomerados por elas gerados, o que libera água e diminui a viscosidade da suspensão. Adições de silicato de sódio acima de *fe* só fará a viscosidade aumentar, que é indesejável. O dispositivo que mede corrente elétrica é de fácil montagem e de operação simples e fornece resultados precisos.

Os dispositivos de medida da viscosidade permitem também que se estude a variação da viscosidade relativa em função da taxa de cisalhamento, o que proporciona uma análise reológica das suspensões. É possível fazer nestes mesmos experimentos medidas de viscosidade relativa, e ao mesmo tempo, medidas de corrente elétrica. Esta dupla medida pode fornecer informações mais precisas sobre a pseudoplasticidade e tixotropia de suspensões de argila. As medidas de corrente elétrica por si só também podem servir de parâmetro como técnica de avaliação de suspensões de argila quanto ao seu comportamento reológico.

Em uma suspensão aquosa de argila, cuja concentração de partículas é mantida constante, a variação da viscosidade que ocorre pela formação ou destruição da estrutura 3D do gel é percebida pela variação da condutividade elétrica. Isto se deve a maior ou menor resistência à mobilidade eletroforética que a viscosidade impõe, portanto a condutividade elétrica nesse caso de variação reológica também é uma medida de viscosidade.

A mobilidade eletroforética foi medida como um ensaio complementar das propriedades eletroforéticas, confirmando as correlações entre ela e a viscosidade.

O método desenvolvido permite a investigação de suspensões aquosas argilas quanto a suas características eletroforéticas e reológicas, que estão associadas diretamente à sua estabilidade, conhecimento fundamental nos processos de colagem e conformação eletroforética. Pode-se ainda avaliar a eficiência de um dispersante e compará-lo em relação a outro.

A quantidade fe esta correlacionada com outras análises comuns na caracterização de argilas, tais como, índice de azul de metileno e área superficial. Isto permite determinar o caráter caulinítico ou esmectítico de uma argila. O método aqui apresentado é uma proposta de análise sobre dados experimentais a partir das duas retas do dispositivo de medida de corrente elétrica: corrente elétrica inicial da suspensão aquosa de argila (ci) e corrente elétrica da suspensão aquosa de argila com teor fe de silicato de sódio (ce), e as inclinações das retas; e tendo como sustentação o fenômeno eletroforético. E como proposta dependerá de sua continuidade.

A DEF de suspensões aquosas de argilas tem sido muito pouco investigada, conforme se depreende através desse estudo; entretanto, como se procurou mostrar, esse é um campo de pesquisa acadêmico promissor não só relativo aos estudos das propriedades eletroforéticas como também dos processos de produção. A produção de peças a partir da DEF de argilas atualmente é quase inexistente, motivo suficiente para ser explorada. Como também se observou o tipo de material condutor dos eletrodos tem uma importância a ser considerada quando se cuida da qualidade da peça a ser produzida. Os eletrodos constituídos de aço sofrem ação da oxidação formando óxido de ferro, tanto maior quanto mais alta for a corrente elétrica. Situação esta que não ocorre quando os eletrodos são de grafite.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização de presente trabalho, é possível sugerir temas para futuras investigações complementares:

- i. Modelar as relações entre os valores das análises do índice de azul de metileno (ctc) e cátions solúveis com os índices relacionados aos teores de silicato de sódio (fe).
- ii. Investigar os coeficientes das retas do ensaio elétrico com propriedades das argilas.
- iii. Aumentar o elenco das argilas para aprofundar as relações das propriedades elétricas e reológicas com o caráter caulinítico e esmectítico das argilas através dos ensaios apresentados.
- iv. Aprimorar o dispositivo de medição simultânea da corrente elétrica e da pressão de fluxo em suspensões de argila mais concentrada.
- v. Desenvolver sistemas de conformação eletroforética estáticos e contínuos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, A. S., Obtenção e caracterização de nanocompostos de poli (L-lactídeo) e nanopartículas de argila sódica, argilaorganofílica e óxido de sílica, dissertação de mestrado, UFRJ, Rio, 2010.
- Amorim, L. V., Gomes, C. M., Silva, F. L. H., Ferreira, H. C., Rheological behavior of suspensions of bentonite clays: effects of the type of tool, speed and stirring time, *Cerâmica*, 48-308, (2002).
- Basu, R. N., Randall, C. A., Mayo, M. J., Fabrication of dense zirconia electrolyte films of tubular solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition. *J Am Ceram* 2001;84(1):33-40.
- Besra, M. L., Liu, A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), *Progress in Materials Science* 52 (2007) 1–61.
- Carretero. M. I., Clay minerals and their beneficial effects upon human health: A review, *Applied Clay Science* 21 (2002) 155– 163.
- Carty, M. W., Senapati, U. Porcelain – Raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior, *J. Am. Ceram.Soc.*, 81 [1] 3-20 (1998).
- Chandler, S., Challenges in characterization of concentrated suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 133:143-150, 1998.
- Chen, F., Liu, M., Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (LSM) and LSM-YSZ substrate using a electrophoretic deposition (EDP) process. *J Eur Ceram Soc*, 2001;21:127-34.
- Coelho, A. C. V, Santos, P. S., Santos, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades, *Química Nova*, vol. 30, 1, São Paulo, 2007.
- Corni, I. M., Ryan, A. R. Boccaccini, Electrophoretic deposition: From traditional ceramicsto nanotechnology, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 1353–1367.
- Dinger, D. *Rheology for Ceramists*. Morris Publishing, Kearney, 2002.
- Eygi, M. S, Gündüz, A. An investigation on utilization of poly-electrolytes as dispersant for kaolin slurry and its slip casting properties, *Ceramics International* 34, 1903–1908, 2008..
- Ferrari, B., Moreno, R., Electrophoretic Deposition of Aqueous Alumina Slips, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997)549-556.

- Ferrari, B., Moreno, R., EPD kinetics: A review, *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 1069–1078.
- Ferrari, B., Moreno, R., The conductivity of alumina slips. *J Eur Ceram Soc* 1997;17:549-56.
- Ferrari, B., Moreno, R., The conductivity of aqueous Al_2O_3 slips of electrophoretic deposition. *Matter Let*, 1996;28:353-5.
- Ferrari, B., Moreno, R., The conductivity of aqueous Al_2O_3 , slips for electrophoretic deposition. *Materials Letters* 28 (1996) 353-355.
- Ferrari, B., Moreno, R., Zirconia thick films deposited on nickel by aqueous electrophoretic deposition. *J Ceram Soc* 2000;147(8):2987-92.
- Funk, J.E., Dinger, D.R., Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing. London, Kluwer Academic Publishers, p. 786, 1994.
- Gelfuso, M.V., Pereira Júnior, F.S., Thomazini, D., Influência do defloculante na deposição de alumina por eletroforese, *Cerâmica* 49 (2003) 228-231.
- Gillman, G. P., Charged clays: An environmental solution, *Applied Clay Science* 53 (2011) 361–365.
- Heavens, N., Electrophoretic deposition as a processing routes for ceramics, *Advanced ceramics processing and technology*, vol. 1, Noyes Publications, New Jersey, 1990.
- Hidber, P., Graule, T., Gaucker, L. Citric Acid- A dispersant for aqueous alumina suspensions. *Journal of the American Ceramic Society* 79-7 (1996).
- Jones, D.A.R., Leary, B., Boger, D.V., The rheology of a sterically stabilized suspensions at high concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 150(1):84-96, 1992.
- Ma, J., Chen, W., Deposition and packing study of sub-micron PZT ceramic using electrophoretic deposition. *Mater Lett* 2002;56721-7.
- Marques de Castro, R. P., Análise Macroscópica do Efeito da Adição de Nanocerâmica ao Concreto, Tese de Doutorado, UFMG, Belo Horizonte, 2009.
- Masliyah, J.H., Bhattacharjee, S., *Eletrokinetic and Colloid Transport Phenomena*. Wiley-Interscience. New Jersey, 2006.
- Moreno, R., Ferrari, B., Effect of the slurry properties on homogeneity of alumina deposits obtained by aqueous electrophoretic deposition. *Mater Res Bull* 2000;35:887-97.

- Negishi, H., Yanagishita, H., Yogokawa, H. Electrophoretic deposition of solid oxide fuel cell material powders. In: Proceedings of the electrochemical society on electrophoretic deposition, vol. 2002-21:214-21, Pennington, USA, 2002.
- Negre, F., Jarque S. C., Fellu, C., Enrique, J. E. Estudo da operação de secagem por atomização de pós cerâmicos em escala industrial: seu controle e automização. *Cer*
- Ohlweiler, O. A. *Química Analítica Quantitativa*, volume 3. LTCE, Rio de Janeiro, 1974.
- Olphen, H. van. An introduction to clay colloid chemistry for clay technology, geologists, and soil scientists. Second edition. John Wiley, 1977.
- Pandolfelli, V.C., Oliveira, I.R., Studart, A. R., Pileggi, R.G., *Dispersão e empacotamento de partículas*, Fazenda Arte Editorial, São Paulo, 2000.
- Peng, Z., Liu, M., Preparation of dense platinum-yttria stabilized zirconia and yttria stabilized zirconia films on porous $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ substrates. *J Am Ceram Soc* 2001;84(2):283-8.
- Perry, R., Chilton, C.H., *Chemical Engineers' Handbook* 5th edition. McGraw-Hill. Nova York, 1973.
- Powers, R. W., The electrophoretic forming of beta-alumina ceramic. *J Electrochem Soc* 1975;122:482-6.
- Reed, J.S. *Principles of ceramic processing*, 2ed, J. Wiley & sons, New York, 1995.
- Ross, C.S., Hendricks, S.B. *Minerals of the Montmorillonite Group. Their origin and relation to soils and clays.* USA, Geological Survey, 1945.
- Ryan, W., Fric, C. *Properties of Ceramic Raw Materials*, Pergamon Press, Oxford, 1978.
- Sacks, M.D., Tseng, T., Rule of sodium citrate an aqueous milling of aluminum oxide. *J Am Ceram Soc*, vol. 66(4):242-247, 1983.
- Sarkar, P., Rho, H., Synthesis and microstructural manipulation ceramics by electrophoretic deposition. *J Mater Sci* 2004;39:819-23.
- Sarkar, P., Nicholson, P.S., EPD: Mechanics, kinetics, and applications to ceramics, *J.Am.Ceram.Soc.*, 79 [8] 1987-2002 (1996).
- Schausten, M. C. Meng, D., Telle, R., Boccaccini, A. R., Electrophoretic deposition of carbon nanotubes and bioactive glass particles for bioactive composite coatings, *Ceramics International* 36 (2010) 307–312.

- Shaw, D. J., Introduction to Colloidal and Surface Chemistry, 3rd ed., Butterworths, London, (1980).
- Shriver, D. F., Atkins, P.W., Overton, T L, Rourke, J.P, Weller, M T, Armstrong, F A. Química Inorgânica, Bookmann, São Paulo, quarta edição, 2008.
- Slamova, R., Trckova, M., Vondruskova, H., Zraly, Z., PAvlik, I, Clay minerals in animal nutrition, Applied Clay Science 51 (2011) 395–398.
- Tadros, Th. F., Control of properties of suspensions. Colloids and Surfaces, vol. 18:137-173, 1986.
- Vandeperre, L., Van der Biest, O., Clegg, W. J., Silicon carbide laminates with carbon interlayers by electrophoretic deposition. Key Eng Mater (Pt. 1, Ceramic and Metal Matrix Composites) 1997;127-131:567-73.
- Vogel, A. I., Química analítica quantitativa, 5ª edição, Editora Mestre JOU, 1981, p269.
- Wang, Y. C., Leu, I. C., Hon, M. H. Kinetics of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ for nanocrystalline zinc oxide coatings, J Am Ceram Soc 2004;87(1):84-8.
- Worrall, W. E. Clay and Ceramics Raw Materials, second edition, Elsevier, London, 1986.
- Zheng, J. P., Luan, L, Wang, H. Y., Xi, L. F., Yao, K. D., Study on ibuprofen/montmorillonite intercalation composites as drug release system, Applied Clay Science 36 (2007) 297–301.
- Zhitomirsk, Y, I., Galor, L., Electrophoretic deposition of hydroxyapatite. J Mater Sci 1997;8:213-9.

9 ANEXOS

Anexo 1

O procedimento de determinação de azul de metileno é como segue:

- i. Pesar 2,00 g de argila seca em estufa a 110°C por no mínimo um dia em um béquer de 600 ml;
- ii. Adicionar 300 ml de água deionizada e agitar até a obtenção de uma suspensão uniformemente dispersa;
- iii. Determinar o pH da suspensão e adicionar ácido sulfúrico 0,1N suficiente para ajustar o pH entre 2,5 e 3,8;
- iv. Com a suspensão mantida sempre sob agitação, encher um bureta com 5 ml de solução aquosa de azul de metileno (1 mL = 0,01 meq) e adicioná-la na suspensão. Esperar por 1 a 2 min;
- v. Remover uma gota da suspensão e coloca-la sobre um papel filtro;
- vi. Observar a aparência da borda da gota absorvida pelo papel filtro, o ponto final é indicado pela formação de um halo azul em volta da gota. Continuar adicionado incrementos de 1 ml à suspensão a cada 2 min até alcançar o ponto final;
- vii. Depois de alcançado o ponto final, continuar a agitação e adicionar mais 1 ml para confirmar.

O índice de azul de metileno (*iam*) é calculado pela seguinte fórmula:

$$iam = \frac{me \cdot mv}{ms} \cdot 100$$

Onde:

iam = índice de azul de metileno para argila em meq/100 g argila.

me = miliequivalente de azul de metileno por mililitro.

mv = mililitros da solução de azul de metileno necessários para a titulação e

ms = gramas de material seco.

A precisão desse método é $\pm 0,25$ meq/100 g argila.

Anexo 2

O procedimento de determinação do potencial zeta é como segue:

- i. Pesar 0,125 g de argila e colocar em um béquer de 600 ml;
- ii. Adicionar 0,0505 g de KNO_3 ;
- iii. Acrescentar 500 ml de água deionizada;
- iv. Agitar a suspensão e deixa-la em repouso por 24 h;
- v. Encher o amostrador do equipamento com a suspensão e colocá-lo no aparelho seguindo os procedimentos da máquina. Os resultados são fornecidos em milivolt (mV).

O procedimento acima é também feito para suspensões aquosas de argila contendo silicato de sódio. A quantidade mássica da solução de silicato de sódio é acrescentada depois do passo 3, cuja fração mássica *fe* será apresentada mais adiante.

Anexo 3

O fotômetro de chama Digimed DM-61 foi utilizado para a realização de análise de sais solúveis. Foi também usada a centrífuga BioEng BE-4004 cuja aceleração é 1720 vezes a aceleração da gravidade. O método utilizado é o que segue:

- i. 10 g de argila em 100 ml de água;
- ii. Agitação homogênea por 10 min;
- iii. Centrifugar por 1 hora;
- iv. Fotometria do sobrenadante.

A quantidade mínima necessária para análise da argila *clo* na solução aquosa é o bastante para que ocorra gelificação e inviabilizar sua análise.

Anexo 4

O procedimento de determinação da porosidade aparente é como segue:

- i. Pesar as peças depois de secas durante 24 h em estufa a 110°C ;
- ii. Colocá-las em um béquer contendo querosene e mantê-las imersas por 24 h;
- iii. Utilizando o método de peso imerso e peso úmido, pesá-las uma a uma;

iv. A porosidade aparente é calculada pela seguinte fórmula:

$$pa(\%) = \frac{pu - ps}{pi - ps} \cdot 100$$

Onde:

pa = porosidade aparente em %.

pu = peso úmido em g.

ps = peso seco em g.

pi = peso imerso em g.