

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

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

**INFLUÊNCIA DA RAZÃO $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ DO SILICATO DE SÓDIO NA DEFLOCULAÇÃO
DE SUSPENSÕES AQUOSAS EMPREGADAS NA CONFORMAÇÃO POR COLAGEM DE
BARBOTINAS**

MARCELO LINK

Dissertação para obtenção do título de

Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2013

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

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

**INFLUÊNCIA DA RAZÃO $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ DO SILICATO DE SÓDIO NA DEFLOCULAÇÃO
DE SUSPENSÕES AQUOSAS EMPREGADAS NA CONFORMAÇÃO POR COLAGEM DE
BARBOTINAS**

MARCELO LINK

Químico

Trabalho desenvolvido no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2013

Esse trabalho foi julgado adequado como Dissertação de Mestrado em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovado em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientador: Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

Banca examinadora:

Prof. Luís Alberto dos Santos

Dr. Felipe Amorim Berutti

Dra. Jeaneth Teresa Corredor Gonzalez

Coordenador do PPGE3M

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

*A todas as pessoas que contribuíram
para a realização deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Ao Sr. Luiz Paulo Silveira de Antoni, um renomado e competente profissional da indústria cerâmica, pelo grande incentivo e pelo apoio prestado durante o programa de mestrado.

Ao Prof. Jaime Pedrassani, também pelo incentivo e por estar sempre disposto a contribuir no que fosse preciso.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, meu orientador durante o mestrado. Agradeço toda a ajuda prestada e pelo apoio durante a execução do trabalho.

Ao Prof. Dr. Saulo Roca Bragança, meu Coorientador durante o mestrado, também pela ajuda no planejamento dos testes e direcionamento dos trabalhos.

Aos colegas Tatiane, Carla, Greice, Everaldo, Eloir e Odilei pela contribuição na parte experimental.

Ao mestrando e colega Alberto Pompeo, do LTM-UFRGS, pela ajuda prestada no teste de potencial Zeta.

À minha esposa e amiga Aline, pela compreensão e apoio durante este período.

À minha sogra e segunda mãe Marília, pelo apoio de sempre e pelo grande incentivo.

Aos meus pais Paulo e Iria, aos meus irmãos Tatiane e Gustavo, pelo apoio e incentivo.

Aos demais familiares e amigos que de uma maneira ou de outra contribuíram para que eu pudesse concluir esta etapa.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	LIMITAÇÕES DA PESQUISA	17
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
4.1	CERÂMICA BRANCA	18
4.1.1	<i>Principais matérias-primas para produção de cerâmica branca</i>	18
4.1.2	<i>Argilas</i>	18
4.1.3	<i>Caulim</i>	20
4.1.4	<i>Feldspato</i>	20
4.2	QUÍMICA DE SUPERFÍCIE	20
4.2.1	<i>Origem da carga das superfícies</i>	21
4.2.2	<i>Forças de van der Waals e aglomeração de partículas</i>	21
4.2.3	<i>A dupla camada elétrica</i>	22
4.2.4	<i>Modelo de Stern</i>	22
4.3	PROPRIEDADES ELETROKINÉTICAS.....	23
4.3.1	<i>Potencial zeta</i>	23
4.4	REOLOGIA DE SUSPENSÕES CERÂMICAS	24
4.4.1	<i>Definição de viscosidade</i>	24
4.4.2	<i>Viscosidade plástica</i>	25
4.4.3	<i>Tensão de escoamento</i>	25
4.4.4	<i>Plasticidade</i>	26
4.5	MECANISMOS DE DEFLOCULAÇÃO	27
4.5.1	<i>Defloculação eletrostática</i>	27
4.5.2	<i>Defloculação estérica e eletroestérica</i>	28
4.5.3	<i>Defloculantes utilizados na indústria cerâmica</i>	28
4.5.3.1	<i>Silicato de sódio</i>	29
5	METODOLOGIA	35
5.1	MATERIAIS	35
5.2	MÉTODOS	41
5.2.1	<i>Preparo das suspensões (barbotinas)</i>	41
5.2.1.1	<i>Argila caulinítica</i>	42

5.2.1.2	Caulim.....	42
5.2.1.3	Massa Cerâmica.....	43
5.2.2	<i>Curvas de defloculação</i>	43
5.2.3	<i>Formação de espessura na colagem</i>	44
5.2.4	<i>Retração linear a verde</i>	45
5.2.5	<i>Viscosidade (tensão de escoamento e plasticidade)</i>	45
5.2.6	<i>Medida de pH durante a defloculação</i>	45
5.2.7	<i>Potencial zeta</i>	46
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
6.1	AVALIAÇÃO DA SUSPENSÃO DE ARGILA	47
6.1.1	<i>Comportamento das curvas de defloculação e tixotropia das argilas</i>	47
6.1.2	<i>Variação do pH na defloculação da argila</i>	49
6.1.3	<i>Comportamento da formação de espessura na suspensão de argila</i>	51
6.1.4	<i>Retração linear na suspensão de argila</i>	51
6.1.5	<i>Viscosidade da suspensão de argila</i>	53
6.2	SUSPENSÃO DE CAULIM.....	54
6.2.1	<i>Curvas de defloculação para a suspensão de caulim</i>	54
6.2.2	<i>Avaliação da formação de espessura para um caulim</i>	55
6.3	SUSPENSÃO DE MASSA CERÂMICA	56
6.3.1	<i>Curva de defloculação para uma suspensão de massa cerâmica</i>	56
6.3.2	<i>Formação de espessura da massa cerâmica</i>	57
7	CONCLUSÕES	61
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 – Estrutura da caulinita 1:1 com folhas octaédricas e tetraédricas. Fonte:www.eagps.info.....	19
Figura 4.2 – Dupla camada elétrica com a camada rígida de Stern e camada difusa. Fonte: www.silver-colloids.com.....	23
Figura 4.3 – Processo de preparação industrial do silicato de sódio via rota hidrotérmica. Fonte : www.pqcorp.com.....	29
Figura 4.4 – Processo de preparação de silicato de sódio via rota de queima em forno. Fonte: www.pqcorp.com.....	30
Figura 4.5 –Viscosidade de soluções de silicato de sódio como função da concentração. Fonte: www.pqcorp.com.....	31
Figura 4.6 – Mecanismo de formação de ligações siloxano. Fonte : www.pqcorp.com.....	32
Figura 5.1 – Fluxograma representativo das etapas de avaliação das suspensões de argila caulínica, caulim e feldspato.....	35
Figura 5.2 – Análise de difração de raios-x da argila.....	37
Figura 5.3 – Análise de difração de raios-x do caulim.....	37
Figura 5.4 – Análise de difração de raios-x do feldspato.....	38
Figura 5.5 – Curva granulométrica da argila.....	39
Figura 5.6 – Curva granulométrica do caulim.....	40
Figura 5.7 – Curva granulométrica da massa cerâmica.....	40
Figura 6.1 – Curva de defloculação da argila em função do teor da adição e da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio utilizado como defloculante.....	48
Figura 6.2 – Variação do pH das suspensões de argila em função do teor da adição e da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio utilizado como defloculante.....	50
Figura 6.3 – Potencial zeta da argila caulínica investigada.....	50
Figura 6.4 – Teste de formação de espessura de parede (teste Baroid) para a argila em função da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio utilizado como defloculante.....	51
Figura 6.5 – Teste de retração linear para a argila em função da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio utilizado como defloculante.....	52
Figura 6.6 – Corpos de prova obtidos para determinação da retração linear.....	52
Figura 6.7- Comparativo de tensão de escoamento da argila plástica para diferentes razões de silicato de sódio.....	53
Figura 6.8 – Comparativo da plasticidade em Viscosímetro Brookfield da argila plástica para diferentes razões de silicato de sódio.....	54
Figura 6.9 – Curva de defloculação do caulim em função da adição de silicato de sódio e da razão de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio utilizado co defloculante.....	55
Figura 6.10- Teste de formação de espessura de parede (Teste Baroid) para o caulim em função da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio.....	56
Figura 6.11 – Curva de defloculação da massa cerâmica (argila, caulim e feldspato) em função do teor da adição e da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio utilizado como defloculante.....	57

Figura 6.12 – Teste de formação de espessura de parede (Teste Baroid) para a massa cerâmica (argila, caulim, felsdpato) em função da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio utilizado como defloculante.....	58
Figura 6.13 – Teste de formação de espessura de parede em molde de gesso para a massa cerâmica (argila, caulim e fedspato) em função da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio utilizado como defloculante.....	59
Figura 6.14 – Corpo de prova obtido e cortado para medição da espessura de parede em molde de gesso.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Composição química das matérias-primas utilizadas neste trabalho.....	36
Tabela 5.2 – Identificação dos minerais presentes na argila.....	37
Tabela 5.3 – Identificação dos minerais presentes no caulim.....	38
Tabela 5.4 – Identificação dos minerais presentes no feldspato.....	38
Tabela 5.5 – Formulação da massa cerâmica investigada neste trabalho.....	38
Tabela 5.6 – Análise granulométrica das matérias-primas e da massa cerâmica investigadas neste trabalho.....	39
Tabela 5.7 – Análise da área superficial específica das matérias-primas utilizadas no presente trabalho.....	41
Tabela 5.8 – Características dos silicatos de sódio utilizados neste trabalho.....	41
Tabela 6.1 – Comparativo da redução da viscosidade mínima da suspensão de argilas em função da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio.....	49
Tabela 6.2 – Comparativo da redução da viscosidade mínima da massa cerâmica em função da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio.....	57
Tabela 6.3 – Comparativo de espessura de parede no teste Baroid para a massa cerâmica.....	60
Tabela 6.4 – Comparativo de espessura de parede no teste de gesso para a massa cerâmica.....	60

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

pH = potencial hidrogeniônico

f = tensão de cisalhamento

D = taxa de cisalhamento

η = coeficiente de viscosidade

η^∞ = viscosidade plástica

n_{30} = viscosidade da suspensão no ponto mínimo a uma frequência de 30RPM

n_6 = viscosidade da suspensão no ponto mínimo a uma frequência de 6RPM

σ_y = tensão de escoamento

CV = cavalo vapor

RPM = rotações por minuto

psi = *pound force per squareinch* (libra força por polegada quadrada)

RESUMO

O silicato de sódio é um aditivo largamente utilizado na indústria cerâmica, sendo empregado como defloculante em barbotinas no processo de conformação por colagem. A razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ é uma das características mais importantes do silicato de sódio. Este trabalho apresenta um estudo comparativo entre quatro silicatos de sódio distintos quanto à razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, empregado como defloculante em uma suspensão de argila, outra de caulim e uma terceira suspensão da argila, do caulim, com o acréscimo de um feldspato, constituindo essa última mistura uma massa de cerâmica triaxial. As suspensões foram caracterizadas quanto à variação da viscosidade e do pH em função do teor de defloculante empregado, na formação de espessura de parede pelo Teste *Baroid* e pela colagem em molde de gesso. Os resultados mostraram uma forte influência da relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ na defloculação de argilas, mas pouca influência na defloculação do caulim e uma forte influência na defloculação da massa cerâmica. Também, foi possível constatar uma relação entre o aumento de pH e a redução da viscosidade mínima aparente. Com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, foi obtido um acréscimo na espessura de parede, o que favoreceria o processo de fabricação, com possíveis ganhos de produtividade. O silicato de sódio com razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 2,43 apresentou a melhor relação de desempenho entre defloculação e formação de espessura de parede.

ABSTRACT

Sodium silicate is an additive widely used in the ceramics industry, being employed as a deflocculant in the slip casting process. The ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ is one of the most important characteristics of sodium silicate. This paper presents a comparative study between four different sodium silicates with different $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, used as deflocculant in a suspension of clay, kaolin and a third of the clay, kaolin, with the addition of feldspar, forming a triaxial ceramic slip. The suspensions were characterized in terms of viscosity and variation of the pH in function of the amount of deflocculant employed, in the formation of wall thickness by Baroid testing and the plaster mold slip casting. The results showed a strong influence on the ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ in the deflocculation of clays, but little influence on the deflocculation of kaolin and a strong influence on the deflocculation of the ceramic slip. Also, there has been a relationship between the increase of the pH and a reduction in the minimum apparent viscosity. With increasing $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ was obtained an increase in wall thickness, which would favor the manufacturing process, with possible productivity gains. Sodium silicate with ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 2,43 showed the best performance between deflocculation and wall thickness.

1 INTRODUÇÃO

A indústria cerâmica em geral faz uso de aditivos de processo que se destinam aos mais variados fins e objetivos: melhorar características das matérias primas, viabilizar e aprimorar condições de processamento, obter ganhos de produtividade.

Os defloculantes são aditivos largamente utilizados na indústria cerâmica, sendo o silicato de sódio um dos defloculantes mais utilizados, em função do seu custo reduzido se comparado com outros sistemas de defloculação.

Várias pesquisas sobre mecanismos de defloculação já foram conduzidas, relatando o mecanismo de atuação do silicato de sódio sobre a superfície dos argilominerais. Olphen (1963) citou que uma maneira de atingir a defloculação seria a reversão da carga positiva da aresta da superfície do argilomineral e criar uma dupla camada de arestas negativas. Assim, a atração aresta positiva- face negativa seria eliminada, e uma forte repulsão aresta-aresta como também aresta-face seriam criadas, resultando em uma quebra da estrutura gel.

Segundo Worrall (1986), para os minerais do grupo de caulim, os íons sódio favorecem a estabilidade e completam a defloculação, enquanto que os íons hidrogênio e cálcio causam efeito contrário, a floculação.

Já Romagnoli e Andreola (2007) citaram o mecanismo de atuação do silicato de sódio consistindo na variação do pH da suspensão e a adsorção específica nas arestas positivas das argilas sendo este mecanismo de natureza eletrostática

O silicato de sódio atua através de um mecanismo eletrostático e, segundo FUNK(2006), conteúdos elevados de hidróxido de sódio na sua composição podem trazer efeitos indesejados no processo produtivo cerâmico, como por exemplo, diminuição da plasticidade e consistência quebradiça da massa produzida com um silicato de sódio de reduzida razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$.

A pesquisa envolvendo o silicato de sódio como defloculante cerâmico constitui a base do presente trabalho, buscando elucidar o seu comportamento de acordo com suas características específicas, destacando a razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, e correlacionando esta característica com o comportamento reológico das suspensões cerâmicas. É nesse contexto que se insere este trabalho.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo estudar, de modo comparativo, a influência de diferentes razões de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ no dispersante silicato de sódio sobre o comportamento reológico de suspensões cerâmicas. Avaliou-se a defloculação de uma argila, um caulim e uma massa de cerâmica branca, de modo a conhecer qual matéria-prima sofre maior influência do referido aditivo.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo principal desta pesquisa foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Estudar e caracterizar como matérias-primas uma argila, um caulim e uma massa cerâmica;
- Avaliar a influência do dispersante sobre o comportamento reológico de suspensões da argila, do caulim e da massa cerâmica;
- Avaliar qual a melhor razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do dispersante em relação ao comportamento reológico das suspensões;
- Caracterizar as propriedades típicas de colagem como espessura de parede em relação ao tempo de colagem.

3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA

A investigação científica deste trabalho apresenta algumas limitações, como segue:

- limitações no controle de parâmetros nos defloculantes utilizados para o teste;
- utilização de matérias-primas específicas para um segmento e com características específicas, podendo ocorrer comportamentos distintos na defloculação para outras amostras das mesmas matérias-primas.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 CERÂMICA BRANCA

De modo abrangente, as cerâmicas brancas podem ser definidas como um produto denso e coloração branca, com sua formulação típica consistindo de uma mistura de caulim, feldspato e quartzo.

A expressão 'cerâmica branca' é proveniente do fato de que, no passado, devido à transparência dos vidrados, procurava-se produzir corpos brancos e isentos de manchas. Posteriormente, com o advento dos vidrados opacos, essa exigência deixou de existir. Assim, os diversos produtos se diferenciam, entre outros fatores, pela temperatura de queima, pela composição da massa e pelo tipo de fundente. Normalmente, a indústria divide a cerâmica branca em três grupos distintos: porcelana, grês e faiança.

Uma classificação usual da cerâmica branca no Brasil baseia-se no teor em peso d'água absorvida pelo corpo cerâmico, denomina-se: porcelana, quando a absorção é zero (pode-se admitir até 0,5%); grês são designados os materiais com baixíssima absorção (geralmente entre 0,5% e 3%); e louça (ou faiança, majólica, pó-de-pedra) refere-se os corpos mais porosos (geralmente superior a 3%) (MOTTA *et al.*, 2001).

4.1.1 Principais matérias-primas para produção de cerâmica branca

As matérias-primas importantes para produção de cerâmica são: argilas plásticas, caulins e feldspatos.

4.1.2 Argilas

Segundo Carty e Senapati(1998), as argilas na cerâmica branca se referem a materiais que conferem plasticidade e resistência mecânica durante os estágios de produção dos produtos cerâmicos. As argilas contribuem substancialmente para a coloração do corpo queimado. O argilomineral mais comum é a caolinita, um argilomineral 1:1 de fórmula teórica $\text{Si}_2\text{OAl}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, cuja fórmula estrutural é

apresentada na Figura 4.1. Os argilominerais são formados pela decomposição de rochas feldspáticas através de processos geológicos, sendo que a reação pode ser descrita como:

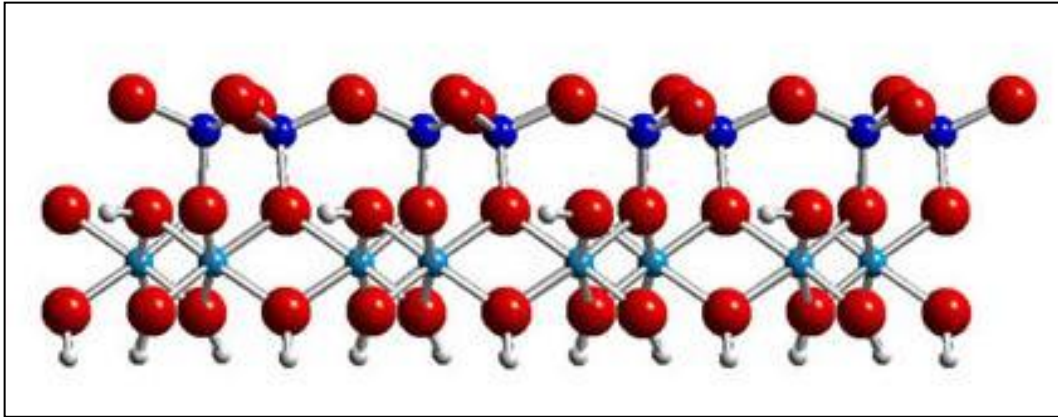
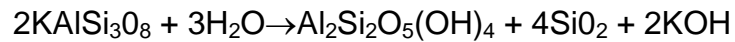


Figura 4.1 Estrutura da caolinita 1:1 com folhas octaédricas e tetraédricas.
Fonte: www.e-agps.info.

Na cerâmica branca, a caolinita está presente principalmente nas argilas plásticas do tipo *ball clay* e nos caulins (*china clays*), ambos contendo quartzo como impureza, ferro (Fe_2O_3) e titânio na forma de anatásio. O quartzo é removido via processo úmido. As argilas *ball clays* são de coloração geralmente escura devido a presença de matéria orgânica, que é removida após a queima (CARTY e SENAPATI, 1998).

A camada em folhas dos silicatos diferencia as argilas de outros materiais cerâmicos. A estrutura das placas de uma argila é responsável principalmente pela alta área superficial das argilas ($18\text{-}20\text{m}^2/\text{g}$), se comparado com os pós de similar tamanho de partícula (CARTY e SENAPATI, 1998). As argilas estão carregadas negativamente na sua superfície em uma faixa ampla de pH, e muitas pesquisas foram conduzidas para entender o processo de dispersão das argilas.

Johnson e Norton conduziram uma série de trabalhos para determinar o efeito de diferentes substâncias, incluindo LiOH, NaOH, KOH, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, NaSiO_3 e Na_2CO_3 para a dispersão da caolinita. Suas conclusões foram: a carga nas partículas da caolinita controla o grau de defloculação e é governado pelo tipo de cátion e pelo pH; a estabilidade do sistema é controlada pelo ânion do meio e

governado pelo tipo de ânion adsorvido. Até então, somente o íon OH^- era assumido como sendo responsável pela geração de cargas. Dados recentes de potencial zeta, entretanto, mostraram conclusivamente que o íon SiO_3^{2-} preferencialmente adsorve na partícula da caolinita, aumentando substancialmente a carga negativa líquida na partícula. O cátion não controla a carga na partícula. Ao contrário, o cátion causa floculação ao invés da defloculação devido à compressão da dupla camada como um contra íon (CARTY e SENAPATI, 1998).

4.1.3 Caulim

Segundo Reed(1995), o caulim é um material de queima branca, de relativa pureza, composto principalmente pelo mineral caolinita de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, podendo conter outros argilominerais, como micas e haloisitas, e uma menor quantidade de impurezas minerais como quartzo SiO_2 , ilmenita FeTiO_3 , rutilo TiO_2 e hematita Fe_2O_3 .

4.1.4 Feldspato

A função dos feldspatos na composição de uma formulação cerâmica é a de diminuição da temperatura de queima da massa. Os feldspatos englobam um grupo mineral de silicatos de alumínio, podendo destacar como principais cátions: K^+ , Na^+ , Ca^+ e Ba^{2+} . O ortoclásio é o feldspato potássico, a albita é o feldspato sódico e a anortita é o feldspato de cálcio (KIRSCH, 1972).

4.2 QUÍMICA DE SUPERFÍCIE

A superfície dos líquidos e sólidos dos materiais possui propriedades especiais, se comparados com a sua região interna, pois eles terminam a fase. Um átomo em uma superfície livre está ligado mais fracamente aos átomos da vizinhança que um átomo dentro da partícula. As ligações reduzem o potencial de energia, já um átomo da superfície tem uma energia extra, chamada energia superficial (REED, 1995).

Os fenômenos de superfície e interface desempenham um papel importante no processamento cerâmico, pois sistemas particulados possuem elevada área superficial específica, sendo que a adsorção e distribuição de fases aditivas na superfície podem alterar a microestrutura e o comportamento do processo (REED, 1995).

4.2.1 Origem da carga das superfícies

As cargas superficiais podem se originar através de ionização, adsorção e dissolução de íons, dependendo do pH da solução (SHAW, 1992). A carga superficial da rede pode ser adquirida pela adsorção desigual de íons opostos carregados. Superfícies em contato com meio aquoso são geralmente mais carregadas com carga negativa do que positiva, sendo este fenômeno uma consequência do fato dos cátions serem usualmente mais hidratados que ânions e assim tendo uma maior tendência em residir no meio aquoso, enquanto que ânions menores, menos hidratados e mais polarizáveis têm uma maior tendência a serem especificamente adsorvidos. (SHAW, 1992)

4.2.2 Forças de van der Waals e aglomeração de partículas

As forças atrativas de van der Waals têm sua origem na interação atrativa dentre dipolos elétricos flutuantes em uma molécula e um dipolo induzido em uma molécula vizinha, levando a uma interação atrativa entre dipolos permanentes de espécies químicas particulares. (REED, 1995).

Três tipos de interações intermoleculares são reconhecidos: duas moléculas com dipolos permanentes se orientam mutuamente em um caminho que, na média, resulta em atração; moléculas dipolares induzem dipolos em outras moléculas resultando assim em atração; forças atrativas também são atuantes entre moléculas não polares. Essas forças atrativas universais (conhecidas como forças de dispersão) foram inicialmente explicadas por London e são devidas à polarização de uma molécula pela flutuação na distribuição de cargas em uma segunda molécula e vice versa. (SHAW, 1992).

Com exceção de moléculas altamente polares, as forças de dispersão de London respondem por quase todas as atrações de van de Waals que são atuantes. A energia atrativa de London entre duas moléculas é de alcance muito curto, variando inversamente com a sexta potência da distância intermolecular. (SHAW, 1992).

4.2.3 A dupla camada elétrica

Como visto anteriormente, a carga superficial influencia a distribuição dos íons próximos no meio polar. Íons de cargas opostas (contra íons) são atraídos rumo à superfície e íons de mesma carga são repelidos para longe da superfície. Este fenômeno, juntamente com a tendência de agitação por movimento térmico, leva a formação de uma dupla camada elétrica composta pela superfície carregada, neutralizando o excesso de contra íons sobre os íons de carga semelhante distribuídos de modo difuso no meio polar. (SHAW, 1992).

4.2.4 Modelo de Stern

O potencial elétrico, que é originado na superfície das partículas sólidas, atrai uma quantidade consideravelmente grande de contra íons na solução ao seu redor. Entretanto, apenas um valor limitado de contra íons consegue ser adsorvido na superfície da partícula, formando uma camada fixa e rígida, chamada de Camada de Stern. Há apenas uma redução linear do potencial elétrico na superfície, produzindo um potencial elétrico mais baixo conhecido como Potencial de Stern. Este potencial atrai mais contra íons em direção a superfície da partícula, porém agora esta atração é de menor intensidade, devido às forças repulsivas de mesmo sinal presentes na camada de Stern. A dupla camada elétrica mostrada na Figura 4.2 se origina da região de desequilíbrio da interface partícula/ líquido (primeira camada) e dos contra íons da camada de Stern e da camada difusa (segunda camada) (PANDOLFELLI *et al.*, 2000).

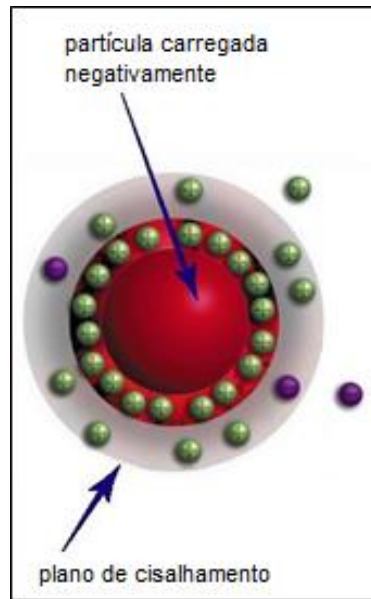


Figura 4.2 Dupla camada elétrica com a camada rígida de Stern e a camada difusa. Fonte: www.silver-colloids.com.

4.3 Propriedades eletrocinéticas

As propriedades elétricas dos sistemas água-argila são determinadas principalmente pela estrutura da dupla camada elétrica na superfície das argilas. Partículas carregadas em uma suspensão responderão a uma diferença de potencial imposta, e a velocidade da partícula é chamada de velocidade eletroforética. (REED, 1995).

4.3.1 Potencial zeta

O potencial zeta pode ser definido como potencial elétrico na superfície entre duas fases, sendo assim o potencial no limite entre a partícula com seus íons mais associados. O potencial zeta depende fortemente do tamanho da dupla camada: quanto maior a camada, mais partículas desejam permanecer separadas (defloculadas). Pequenas duplas camadas favorecem a floculação. Os fatores que governam o tamanho da dupla camada incluem a força iônica do solvente, a concentração de eletrólitos e a carga de eletrólito. (JACKSON *et al.*,2000)

O potencial zeta tem a capacidade de incrementar dados reológicos e assim melhorar a compreensão do comportamento das suspensões cerâmicas. A medição do fenômeno chamado eletroforese é geralmente utilizada para calcular o potencial zeta.

4.4 REOLOGIA DE SUSPENSÕES CERÂMICAS

A reologia é a ciência da deformação e do fluxo da matéria. Empregada na caracterização de sistemas fluidos, o conhecimento do seu comportamento é essencial para compreensão do processo cerâmico (REED, 1995).

4.4.1 Definição de viscosidade

A viscosidade pode ser definida como uma resistência do líquido a fluidez. Como uma regra geral, quando um líquido flui, todas as partes dele devem estar em movimento. Assim, os planos sucessivos das moléculas deslizam uns sobre os outros. A viscosidade é uma medida de fricção interna de um líquido (WORRALL, 1986).

Líquidos puros como a água, álcool, glicerina, entre outros, obedecem à lei de Newton para fluidos viscosos, e são considerados fluidos newtonianos. De forma abreviada, obedece à Equação 4.1.

$$f = \eta D \quad (\text{Equação 4.1})$$

onde f = tensão de cisalhamento, D = taxa de cisalhamento e η = coeficiente de viscosidade.

Para os fluidos newtonianos (líquidos puros ou suspensões diluídas), a viscosidade é uma característica intrínseca que depende apenas da temperatura e, de forma não tão significativa, da pressão. Entretanto, para a maioria dos fluidos utilizados em processos tecnológicos, há uma correlação entre a tensão e a taxa de cisalhamento que difere da relação de proporcionalidade proposta por Newton (PANDOLFELLI *et al.*, 2000).

Quando partículas são introduzidas na suspensão, as mesmas atuam como barreira para escoamento do líquido ao seu redor, oferecendo assim maior resistência ao fluxo e com isso aumentando a viscosidade da suspensão. Sendo assim, há vários fatores que afetam a viscosidade das suspensões: concentração de sólidos; características do meio líquido; temperatura, características físicas das partículas (granulometria, formato, área superficial específica, rugosidade superficial); tipo de interação entre as partículas; concentração de dispersante no meio líquido; peso molecular e conformação espacial da molécula de dispersante e espessura da camada de moléculas de dispersante adsorvidas em torno das partículas (PANDOLFELLI *et al.*, 2000).

A maioria das suspensões água/ argila no estado floculado apresentam um comportamento pseudoplástico com tensão de escoamento, apresentando esta curva como característica o fato de necessitar uma dada tensão para então começar a fluir (WORRALL, 1986). Esta tensão mínima de escoamento pode ser originada pela aglomeração de partículas do fluido, formando uma estrutura espacial rígida de partículas ao longo de toda suspensão (PANDOLFELLI *et al.*, 2000).

4.4.2 Viscosidade plástica

A viscosidade plástica pode ser definida como a inclinação de um reograma de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento, em qualquer intervalo específico da taxa de cisalhamento. Em algum intervalo selecionado de baixas taxas de cisalhamento, quanto menor a inclinação, ou a viscosidade plástica, mais facilmente o corpo se deformará após a tensão de cisalhamento ser excedida.

É possível determinar a viscosidade plástica em um viscosímetro rotacional através da fórmula: $n_{\infty} = (n_{30} \times 30 - n_6 \times 6) / 24$, onde: n_{∞} = viscosidade plástica; n_{30} = viscosidade da suspensão no ponto mínimo a uma frequência de 30RPM e n_6 = viscosidade da suspensão no ponto mínimo a uma frequência de 6RPM (FUNK, DINGER 1993).

4.4.3 Tensão de escoamento

A tensão de escoamento ou tensão de cisalhamento plástica é a tensão mínima necessária para exceder a resistência do corpo plástico antes que o fluxo possa iniciar. Os principais fatores que influenciam na tensão de escoamento são a área superficial específica e a distância de separação entre as partículas.

A tensão plástica de cisalhamento é uma medida da rigidez de uma extrusão depois que a tensão original foi removida. A tensão de escoamento pode ser calculada em viscosímetro rotacional através da Equação 4.2.

$$\sigma_y = (n_{30} - n^\infty) \times 0,063 \quad (\text{Equação 4.2})$$

onde σ_y = tensão de escoamento; n^∞ = viscosidade plástica; n_{30} = viscosidade da suspensão no ponto mínimo a uma frequência de 30RPM 0,063 = constante tendo a equação como unidade de medida dinas/cm² (FUNK, DINGER 1993).

4.4.4 Plasticidade

A plasticidade é uma característica do material argiloso de formar uma massa coesa quando misturada com proporções adequadas de água, o que a torna capaz de ser moldada sob uma determinada tensão em um formato desejado, e capaz de reter este formato quando esta tensão for retirada. Do ponto de vista reológico, as massas plásticas de argila não são diferentes das suspensões, sendo que a principal diferença é a maior concentração de sólidos na massa, resultando na propriedade de retenção de formato (WORRALL, 1986).

Segundo Funk e Dinger (1993), as argilas são os materiais clássicos que produzem plasticidade. Nem argila, nem água por si só são plásticos. Mas uma suspensão argila-água é plástica porque a água adsorvida na superfície da partícula é organizada em uma boa estrutura cristalina combinando a superfície das partículas de argila. A espessura desse filme de água adsorvido e sua entropia, como também afetada pelos íons solúveis na água combinada, determinam sua plasticidade específica. Minerais não argilosos exibem zero plasticidade tanto em líquidos polares quanto nos apolares. Para desenvolver propriedades plásticas, algo deve ser adsorvido a superfície das partículas não argilosas, usualmente um material polimérico, que irá auxiliar na formação de camada de água adsorvida nas argilas.

Ainda, segundo Funk e Dinger (1993), a plasticidade pode ser medida através de uma razão da tensão de cisalhamento plástica pela viscosidade plástica, através

da fórmula: $\text{plasticidade} = (\sigma_y \times 100) / n^\infty$. É considerado um aumento de plasticidade quando a tensão de cisalhamento aumenta e a viscosidade plástica diminui.

4.5 MECANISMOS DE DEFLOCULAÇÃO

No processo de defloculação das argilas, o fenômeno observado é o da repulsão das partículas da suspensão, promovendo um decréscimo acentuado da viscosidade aparente e com isso possibilitando a dispersão do material. Este fenômeno de repulsão das partículas pode ser explicado através de três fenômenos de repulsão: repulsão eletrostática, repulsão estérica e repulsão eletroestérica.

4.5.1 Defloculação eletrostática

Quando uma pequena quantidade de defloculante é adicionada em uma suspensão de argila em estado gelificado, a tensão de escoamento decresce drasticamente. E mesmo após sucessivas adições de defloculante a tensão de escoamento permanece baixa. Apenas a altas concentrações de defloculante a tensão de escoamento começará a crescer. É possível estabilizar uma suspensão de argila pela reversão de cargas positivas nas arestas das argilas em cargas negativas. Fazendo isto, tanto as associações aresta/face e aresta/aresta das placas de argila serão eliminadas, ou ao menos, uma grande quantidade de eletrólito seria necessária para estabelecer atrações de van der Waals. Há de fato razões para assumir que agentes defloculantes bem conhecidos para suspensões de argilas fazem reverter a carga da dupla camada das arestas.

É provável que a reversão das cargas de aresta seja resultado da adsorção de ânions do defloculante nas arestas. A capacidade de adsorção de argilas para os ânions é geralmente muito pequena e às vezes de difícil medição. Como uma baixa capacidade de adsorção seria esperada de fato se comparativamente uma pequena área superficial da aresta fosse o sítio de adsorção. Uma reversão da carga positiva da aresta também está de acordo com a observação de que a mobilidade

eletroforética das partículas de argila aumenta mediante a adição de pequenas quantidades de defloculantes químicos (OLPHEN, 1986).

Essas observações, como outras evidências mencionadas, suportam o conceito que a reversão das cargas das arestas pela adsorção de ânions é o mecanismo básico para a defloculação química das argilas. Apenas pequenas quantidades de defloculantes são necessárias para construir uma dupla camada negativa na pequena superfície das arestas, e posteriormente a quebra de associações aresta/aresta e aresta/face das pilhas de argila tem um efeito drástico na rigidez da suspensão floculada originalmente.

4.5.2 Defloculação estérica e eletroestérica

A repulsão estérica não é explicada pela energia da partícula, mas sim pela estrutura da camada da superfície e sua atividade cinética. Assim, se a superfície da partícula está coberta com uma camada completa de surfactante, a nova camada de superfície é essencialmente incompressível. (FUNK, 2006)

O processo de defloculação sob efeito estérico ocorre através do fenômeno de adsorção à superfície das partículas. O emprego de um composto polimérico neutro, de cadeia longa, através de impedimento físico, dificulta a aproximação das partículas, fazendo com que haja uma diminuição de atuação das forças de van der Waals. Para que a defloculação estérica tenha eficiência, o polímero deve recobrir toda a superfície da partícula. (PANDOLFELLI *et al.*, 2000)

Na defloculação eletroestérica a adsorção à superfície das partículas ocorre através do emprego de moléculas com grupos ionizáveis, como citratos, fosfatos, e também polieletrólitos, como poliacrilatos e polimetacrilatos. O mecanismo de atuação estérico é mais efetivo no caso dos polietrólitos, onde os grupos ionizáveis se dissociam em fase líquida e os íons oriundos dessa dissociação somam ao efeito estérico uma barreira eletrostática (PANDOLFELLI *et al.*, 2000f).

4.5.3 Defloculantes utilizados na indústria cerâmica

O defloculante é uma substância que, adicionada em pequena quantidade a uma massa cerâmica fluida, tem a capacidade de impedir o aglomeramento das

partículas coloidais e por conseqüência a sua precipitação. Os defloculantes podem também ser divididos em orgânicos e inorgânicos. Os inorgânicos são de base eletrolítica (bases monovalentes, eletrólitos básicos, carbonato de sódio, silicato de sódio e fosfato de sódio). Os orgânicos podem ser eletrolíticos e não eletrolíticos e como exemplos podem ser citados os ácidos húmicos e derivados, compostos de tanino, derivados acrílicos, derivados de amônio e os oxalatos (ITALIANA, 2001).

4.5.3.1 Silicato de sódio

O silicato de sódio se hidrolisa facilmente com reação alcalina, produzindo os íons Na^+ e OH^- e produzindo sílica coloidal. O silicato de sódio é dotado de propriedade ligante e não apresenta a mesma agressividade que o carbonato de sódio em relação ao emprego em moldes de gesso (ITALIANA, 2001).

As soluções alcalinas de silicato de sódio podem ser produzidas dissolvendo escamas de silicato de sódio em água a uma elevada temperatura e uma pressão parcialmente elevada (Figura 4.3) ou certas quantidades de uma sílica reativa dissolvida hidrotermicamente (Figura 4.4) em hidróxido de sódio.

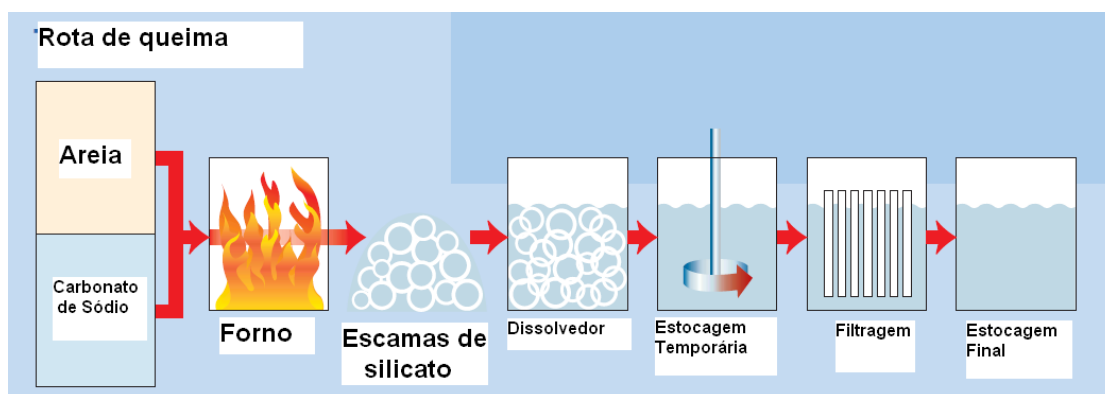


Figura 4.3 Processo de preparação de silicato de sódio via rota de queima em forno. Fonte: www.pqcorp.com.

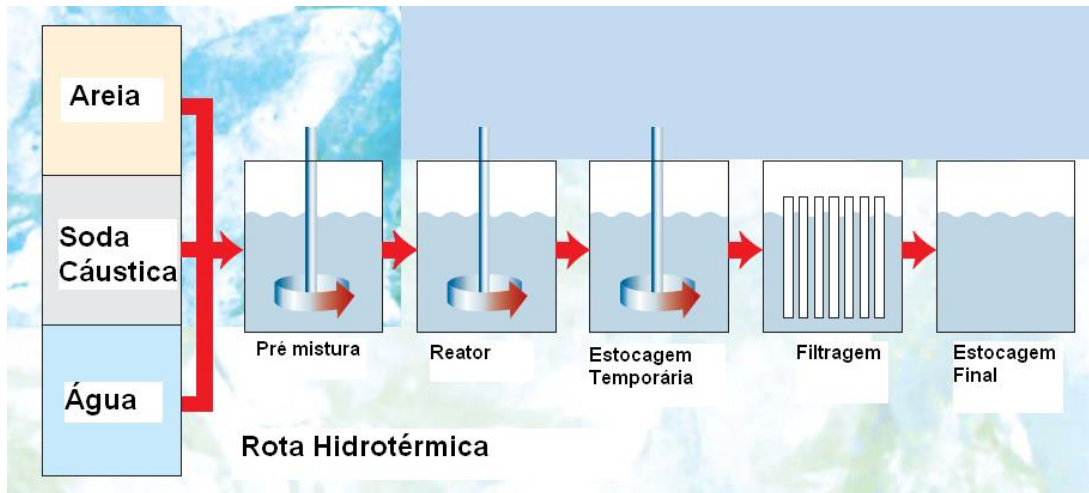


Figura 4.4 Processo de preparação industrial do silicato de sódio via rota hidrotérmica. Fonte: www.pgcorp.com.

O silicato de sódio também pode ser produzido pela fusão direta de porções precisamente medidas de sílica pura proveniente de areia e carbonato de sódio em óleo, gás ou em fornos elétricos a temperaturas acima de 1000°C.

O silicato de sódio pode também ser feito, apesar de muito lentamente, pela dissolução de quartzo em solução de NaOH. Em uma solução, quando a quantidade de quartzo dissolvido aumenta, o pH diminui porque os íons hidroxil (OH^-) na solução são neutralizados pelos íons de silicato na superfície que estão sendo dissolvidos (FUNK, 2006).

A uma dada razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, a densidade de uma solução é definida pela concentração ou conteúdo total de sólidos. Quanto maior a razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, menor a densidade a uma dada concentração.

A viscosidade de um silicato de sódio é uma função da concentração, densidade, razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ e temperatura. A Figura 4.5 indica que a viscosidade de soluções de silicato de sódio aumenta fortemente com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Soluções com alta razão terão sua viscosidade aumentada até se tornarem semi-sólidas.

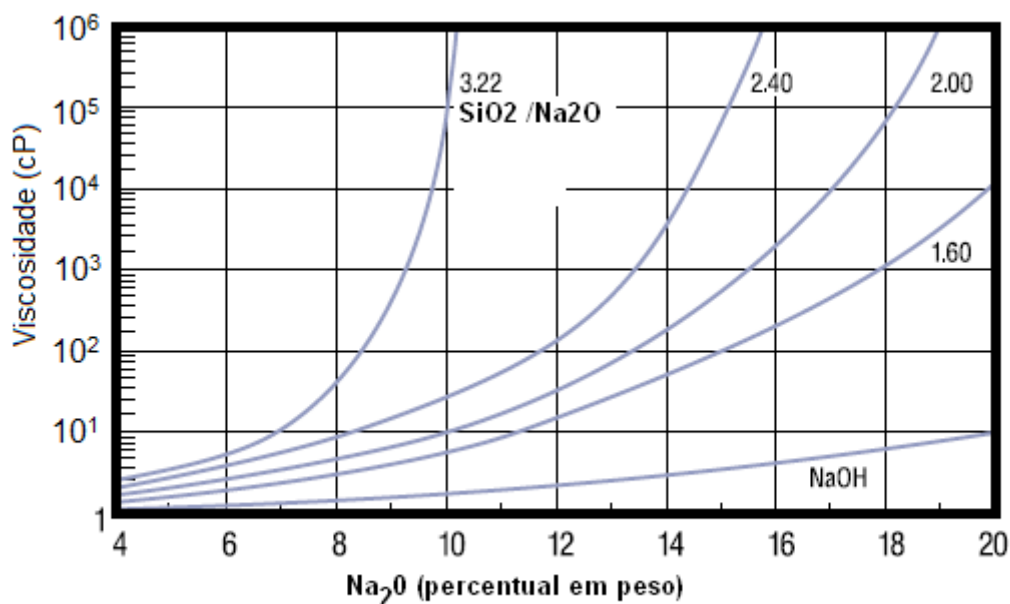


Figura 4.5 – Viscosidade de soluções de silicato de sódio como função da concentração e da relação SiO₂/Na₂O. Fonte: www.pqcorp.com.

Todas as soluções de silicato de sódio são alcalinas. O pH das soluções comerciais de silicato de sódio oscilam em um pH de aproximadamente 10 a 13. O pH é uma função da razão e da concentração e diminui com o aumento da quantidade de sílica. A estabilidade da solução de silicato de sódio depende fortemente do pH. Todas as soluções de silicato de sódio polimerizam para formar sílica gel quando o pH é reduzido abaixo de 10 (www.pqcorp.com).

Soluções comerciais de silicatos alcalinos podem ser divididas em duas frações. Uma fração sendo as moléculas dissolvidas: íons sódio, íons hidróxido e íons silicato (SiO₄⁴⁻) e a outra a fração coloidal (www.pqcorp.com).

A grande fração coloidal é uma complexa mistura de ânions polissilicato e espécies de maior porte até o tamanho coloidal. As partículas coloidais são reativas devido a sua carga negativa a pH acima de aproximadamente 3,5 e sua superfície hidroxilada, que é capaz de absorver cátions e substâncias polares (www.pqcorp.com).

Em soluções comerciais de silicato de sódio (aproximadamente 25% SiO₂), mais de 75% da sílica está presente na forma coloidal ou polimerizada). A superfície das partículas está provavelmente saturada com íons sódio adsorvidos. A fração

coloidal desempenha uma importante função no entendimento das propriedades e aplicações dos silicatos (www.pqcorp.com).

O bloco básico da construção na polimerização é o monômero ácido monossilícico. O ácido monossilícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$) é um composto instável e possui a propriedade de polimerização envolvendo compartilhamento dos grupos OH^- entre os átomos de silício. Isto resulta na formação de ligações siloxano (Si-O-Si) e eliminação de água, conforme Figura 4.6 (www.pqcorp.com).

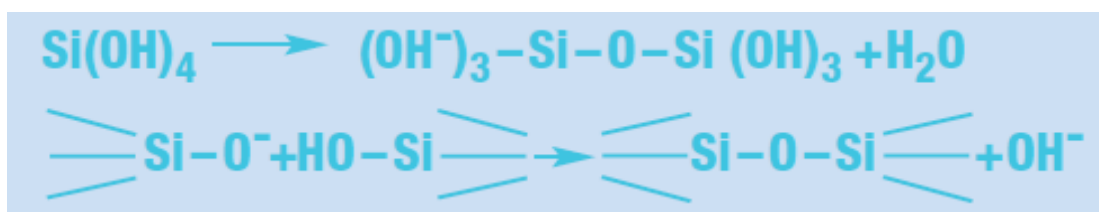


Figura 4.6 Mecanismo de formação de ligações siloxano. Fonte: www.pqcorp.com.

As espécies poliméricas não são de tamanho uniforme; elas podem ser lineares ou cíclicas. Elas podem ser caracterizadas pelo número de pontes de hidrogênio com os outros átomos de silício. Os íons polissilicato têm sido identificados com acima de 12 átomos de silício. Essas espécies poliméricas estão em equilíbrio termodinâmico. O tipo e a distribuição relativa desses grupos de silicato dependem da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ e da concentração da solução de silicato de sódio em particular. Assim que a razão aumenta, a presença de grandes espécies poliméricas aumenta; a complexidade da solução aumenta e com isso a viscosidade também aumenta. Soluções tendo uma razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 2 ou menos tenderão a apresentar soluções reais que contenham monômeros SiO_4^{4+} e $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, íons normalmente em sua forma hidratada. Com o aumento da concentração, os grandes ânions de polissilicato prevalecem; quando as soluções estão diluídas há uma despolimerização e um rearranjo (www.pqcorp.com).

O conteúdo de hidroxila do silicato de sódio mantém este em solução. Se o silicato é acidificado a um pH abaixo de 10,5, se forma um gel ácido polisilícico, levando o íon sódio em solução com o ânion do ácido. O mesmo processo ocorre se

o silicato de sódio é adicionado a um sistema argiloso com pH 5 a 8. Alguns cátions das argilas multivalentes são precipitados como sais de silicato, e alguns são incluídos no polímero. A produção de carga gera repulsão eletrostática, porém o polímero formado produz também por repulsão estérica. O NaOH é um defloculante simples, e pode ser considerado um quebrador de gel devido aos elevados níveis de hidroxila disponíveis.(FUNK, 2006),

O gel formado pelo defloculante polimerizado contribui para a repulsão estérica, e o NaOH destrói este gel e, junto com ele a plasticidade na massa e resistência do corpo, em processos cerâmicos onde uma defloculação parcial é desejada para aumentar formação de espessura de parede, uniformidade e plasticidade.O NaOH defloculará bem a massa mas impactará em baixa resistência e, em combinação com o silicato diminuirá a resistência a seco. Uma menor defloculação irá aumentar a umidade contida e a porosidade, assim o conteúdo de sílica do silicato de sódio deve ser mantido alto, com isso haverá maior polimerização e como consequência maior atuação como ligante (FUNK, 2006).

Andreola *et al.* (2007), em trabalho de investigação comparativo entre o silicato de sódio e o hexametáfosfato de sódio, constatou uma diminuição da concentração de silício na solução líquida em contato com a caolinita após 24h, o que explicaria a formação de colóides protetores na superfície da caolinita explicada pela condensação em pH abaixo de 10,9 levando a formação de ácidos polisilícicos coloidais. Em um pH abaixo de 10,9, haveria a formação de soluções poliméricas de sílica coloidal, podendo estas espécies adsorverem íons OH^- e precipitarem na superfície da caulinita, com isto aumentando a carga negativa na partícula da caulinita e com isso levando a ação de defloculação.

Para verificar o efeito do silicato de sódio, N. Celik realizou testes de dispersão em suspensões de caulim. O pH das suspensões de caulins não tratadas estava na faixa de 4-6 e neste pH as suspensões estão extremamente coaguladas com uma alta tensão de escoamento. Aumentando a concentração de silicato de sódio em uma suspensão de caulim gradualmente há a redução da tensão de escoamento, com um aumento do pH. Observou ainda que as espécies de silicato são adsorvidas na superfície da argila, levando a potenciais Stern negativos, aumentando as barreiras de energia para a atuação de mecanismos de interação de partículas. O aumento na concentração na suspensão provoca a diminuição da

viscosidade aparente até um limite que, se excedido faz reaparecer uma alta tensão de escoamento, provocando uma recoagulação, sendo que este sistema passa a estar sobre defloculado, num momento em que o excesso de íons sódio inicia a compressão da dupla camada elétrica, promovendo as forças de atração de van der Waals entre as partículas (ANDREOLA *et al.*, 2007).

A composição química de silicatos solúveis pode ser identificada pela fórmula $(\text{SiO}_2)_x (\text{M}_2\text{O})$ onde M é um metal alcalino, usualmente sódio ou potássio. Geralmente os silicatos são identificados pela razão $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$. Como os pesos molares do SiO_2 e do Na_2O são praticamente equivalentes (60 e 62, respectivamente), apenas uma pequena diferença existe entre a razão molar e a razão de peso para um dado silicato de sódio. O fator usado para conversão da razão de peso para razão molar para o silicato de sódio é a seguinte: $1,033 \times$ razão de peso. A indústria geralmente expressa a razão em relação ao peso (www.pqcorp.com).

O silicato de sódio comercial está disponível em várias razões $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ e diferentes concentrações, com a viscosidade diminuindo com a diminuição da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ e com a diminuição da concentração. Altas razões $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ são defloculantes mais poderosos. A sílica (SiO_2) e o óxido de sódio (Na_2O) são iguais em peso molecular. Por isso, suas razões molares e de peso são iguais (FUNK, 2006).

Ainda, segundo Funk (2006), uma alta razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ no silicato de sódio pode ocasionar a formação de polímeros complexos que contribuiriam para produzir repulsão estérica, além da repulsão eletrostática comum do silicato de sódio.

5 METODOLOGIA

A avaliação da influência da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio na defloculação de suspensões aquosas empregadas na conformação por colagem de barbotinas seguiu o fluxograma apresentado na Figura 5.1. Foram avaliadas três distintas suspensões: uma formada apenas com uma argila caolinítica (argila plástica de queima branca proveniente de uma jazida do estado do Paraná), uma formada apenas com um caulim (caulim beneficiado em malha #200 MESH de queima branca proveniente de jazida do estado de São Paulo) e outra formada por uma massa cerâmica, constituída pela argila caolinítica, pelo caulim e pelo feldspato (este último beneficiado em malha #200 MESH, proveniente de uma jazida do estado de Minas Gerais)..

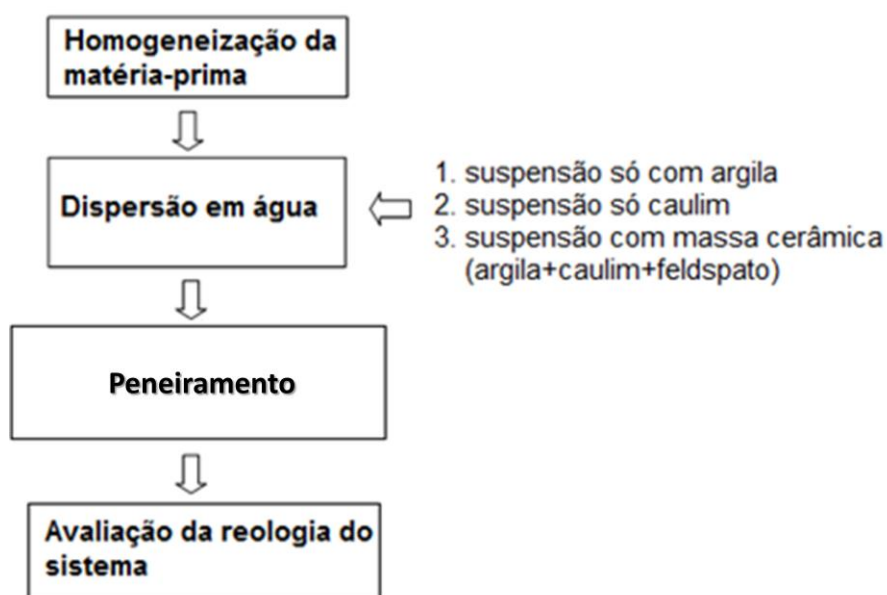


Figura 5.1 Fluxograma representativo das etapas de avaliação das suspensões de argila, caulim e de uma massa cerâmica formulada com argila, caulim e feldspato.

5.1 MATERIAIS

As matérias-primas utilizadas no presente estudo (uma argila, um caulim e um feldspato) apresentaram a composição química da Tabela 5.1, determinada por

fluorescência de raios X (pastilha fundida, em aparelho espectrômetro Philips modelo PW2400. Para a investigação da massa cerâmica, constituída da argila caulínica, caulim e feldspato utilizou-se a formulação da Tabela 5.2. A formulação foi definida em uma formulação típica de uma indústria de cerâmica branca.

Tabela 5.1 Composição química (em %) das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

Matéria prima	Argila	Caulim	Feldspato
SiO ₂	47,07	47,05	64,73
Al ₂ O ₃	33,15	38,09	19,15
Fe ₂ O ₃	2,01	0,92	0,02
MgO	0,34	0,06	0,02
CaO	0,05	0,01	0,04
Na ₂ O	0,01	0,09	2,76
K ₂ O	0,88	1,35	12,63
TiO ₂	1,88	0,07	0,02
PF	14,87	12,7	0,66

As matérias-primas foram também submetidas à análise de difração de raios X, para identificação dos minerais presentes nestes materiais. Para análise de difração de raios X foi utilizado um equipamento Phillips Modelo X'Pert MPD.

Na figura 5.2 e tabela 5.2 são identificados os minerais presentes na argila, sendo eles: caulinita, quartzo e gibsita.

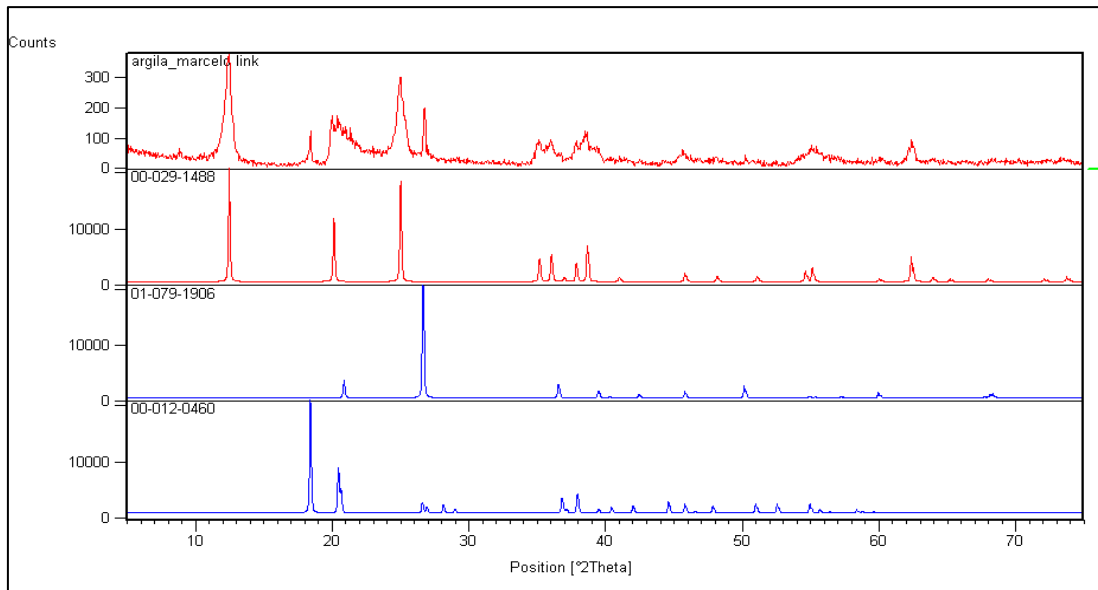


Figura 5.2 Análise de difração de raios X da argila

Tabela 5.2 Identificação dos minerais presentes na argila

Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
00-029-1488	Kaolinite-1\ITMd\...	$Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4$
01-079-1906	Quartz	SiO_2
00-012-0460	Gibbsite, syn	$Al(OH)_3$

A análise de difração de raios X identificou na amostra de caulim a presença dos minerais quartzo, muscovita e caulinita, de acordo com a figura 5.3 e tabela 5.3

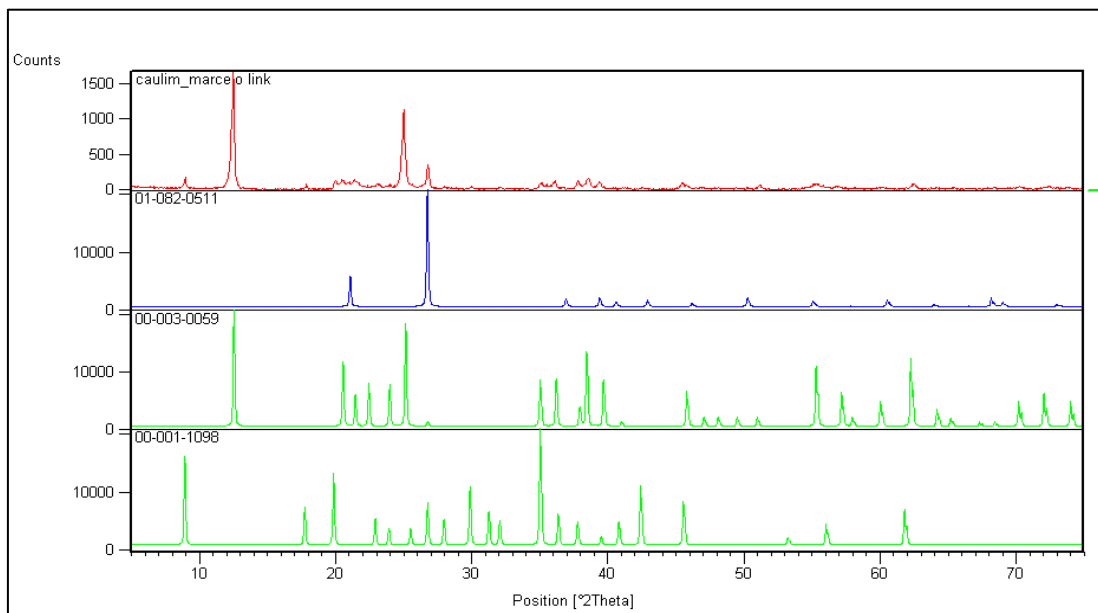


Figura 5.3 Análise de difração de raios X do caulim

Tabela 5.3 Identificação dos minerais presentes no caulim.

Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
01-082-0511	Quartz	Si O ₂
00-001-1098	Muscovite	H ₂ K Al ₃ (Si O ₄) ₃
00-003-0059	Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (O H) ₄

A análise de difração de raios X do feldspato utilizado no presente trabalho evidenciou a presença dos minerais albita e microclínio, de acordo com o difratograma da figura 5.4 e tabela 5.4, mostrando a presença dos minerais.

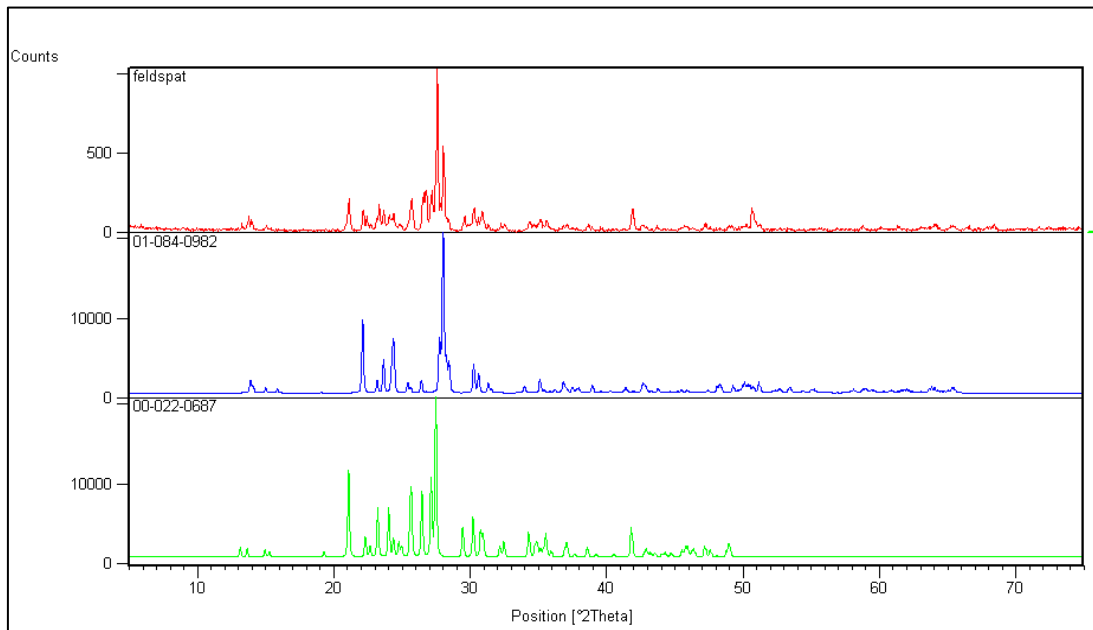


Figura 5.4 Análise de difração de raios X do feldspato

Tabela 5.4 Identificação dos minerais presentes no feldspato.

Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
01-084-0982	Albite low	Na (Al Si ₃ O ₈)
00-022-0687	Microcline, ordered	K Al Si ₃ O ₈

Tabela 5.5 Formulação da massa cerâmica investigada neste trabalho.

Matéria prima	% massa
Argila	30
Caulim	25
Feldspato	45

A análise granulométrica da argila, do caulim e a massa cerâmica determinada por difração de laser (equipamento Cilas 1180) é apresentada na Tabela 5.6, sendo as curvas granulométricas visualizadas nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7, na mesma ordem.

Tabela 5.6. Análise granulométrica das matérias-primas e da massa cerâmica investigadas neste trabalho.

Matéria prima	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	D _{médio} (μm)
Argila	0,93	4,29	13,55	5,85
Caulim	1,59	7,63	19,34	9,27
Massa cerâmica	1,04	5,69	16,77	7,38

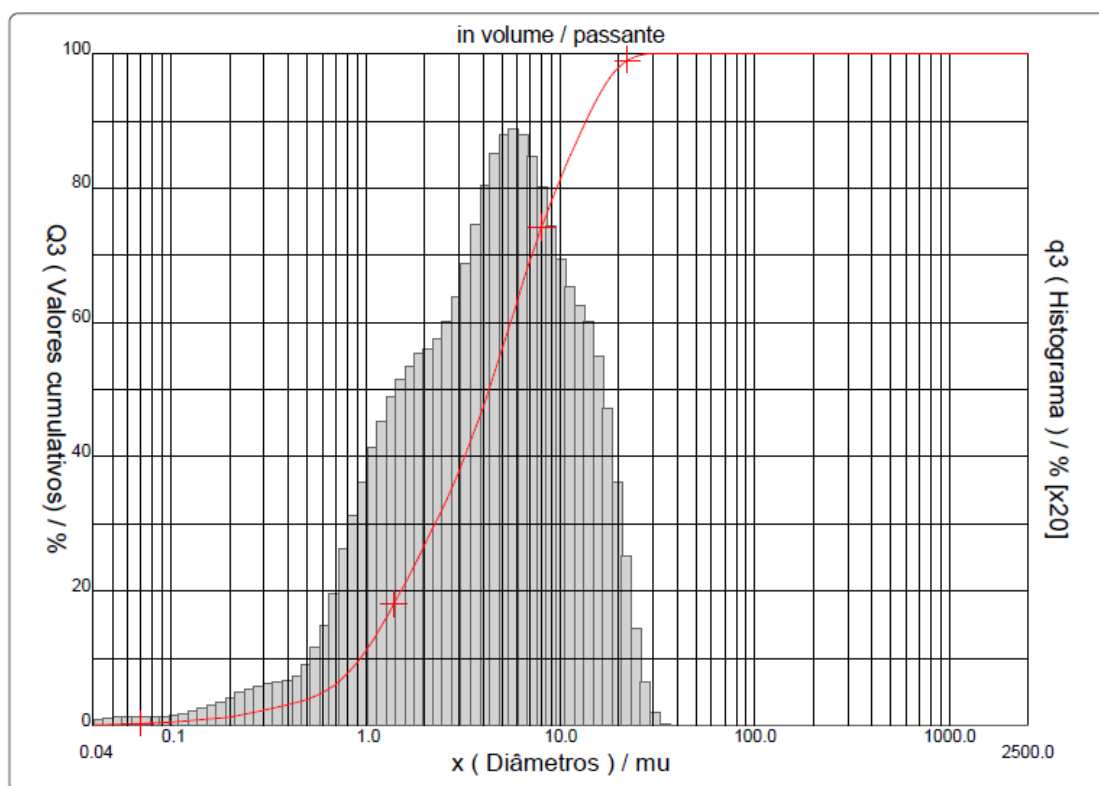


Figura 5.5 Curva granulométrica da argila utilizada neste trabalho.

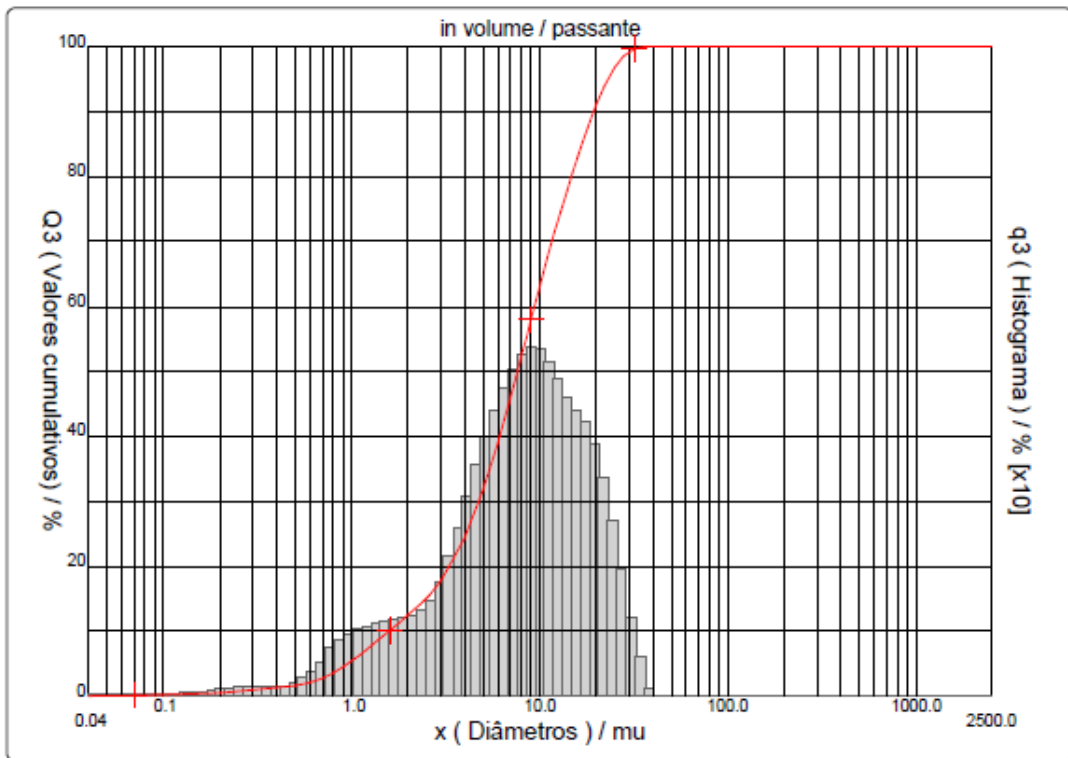


Figura 5.6 Curva granulométrica do caulim utilizado neste trabalho.

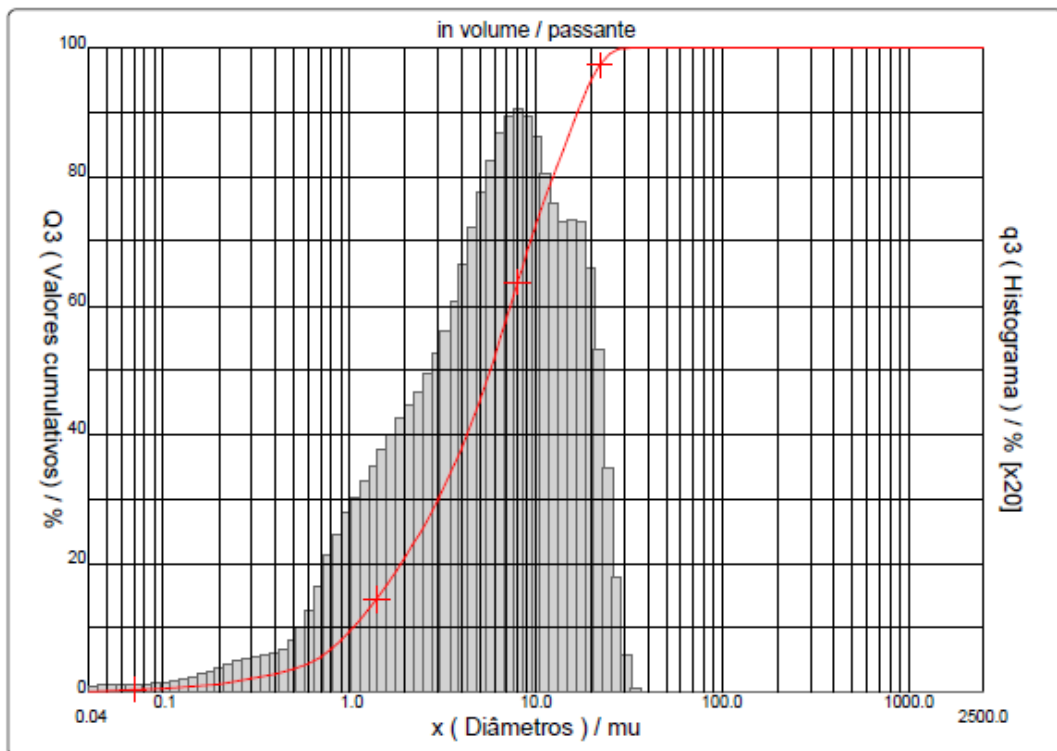


Figura 5.7 Curva granulométrica da massa cerâmica utilizada neste trabalho.

A área superficial específica (método BET) das matérias-primas, obtida através de aparelho analisador modelo Micromeritics Gemini VII 2390 a, pode ser visualizada na tabela 5.7 .

Tabela 5.7 Análise da área superficial específica das matérias-primas utilizadas no presente trabalho.

Matéria-prima	Área superficial específica (m²/g)
Argila	29,5± 0,10
Caulim	6,90 ± 0,10
Feldspato	1,58 ± 0,10

Os silicatos de sódio investigados foram fornecidos pela Manchester Química. Foram selecionados quatro silicatos com diferentes razões de SiO₂/Na₂O, conforme Tabela 5.8.

Tabela 5.8 Características dos silicatos de sódio utilizados neste trabalho.

Material	SiO₂/Na₂O 1	SiO₂/Na₂O2	SiO₂/Na₂O3	SiO₂/Na₂O4
Razão SiO ₂ /Na ₂ O	0,89	2,10	2,43	3,21
Óxido de sódio (%)	28,62	15,07	12,2	8,24
Óxido de silício (%)	25,48	31,69	29,64	26,46
Densidade (g/cm ³)	1,320	1,370	1,370	1,372

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Preparo das suspensões (barbotinas)

As matérias-primas para a realização dos estudos foram coletadas de um lote industrial, de onde foram retirados 50kg, sendo homogeneizadas com o auxílio de ferramenta apropriada, quarteada e então separadas em porções de 7,0 kg para realização dos testes.

Foram coletados 100 g do material a ser investigado para verificação da sua umidade, através do uso de balança semi-analítica marca Ohaus, com precisão de 0,01g e estufa de laboratório a 110°C até atingir peso constante. O valor da umidade foi utilizado para cálculo da água necessária para a formação da suspensão.

5.2.1.1 Argila

Para a avaliação da dispersão da argila, três soluções de silicato (razão 2,10, razão 2,43 e razão 3,21) foram igualadas no peso específico, em $1,370 \pm 0,002 \text{g/cm}^3$, e o silicato de sódio de razão 0,89 encontrava-se em estado sólido (metasilicato de sódio) e foi dissolvido, obtendo-se uma densidade no picnômetro de $1,320 \pm 0,002 \text{g/cm}^3$. Foi utilizada água deionizada para a formação das suspensões para evitar a interferência de eletrólitos na estabilidade das suspensões.

A suspensão de argila foi homogeneizada utilizando um agitador industrial de parede com recipiente em aço inoxidável, hélice em formato tipo pá naval e motor de 0,5 CV e 1500RPM. Foram utilizados 7,0kg da argila caulinítica investigada em cada batelada para comparar o desempenho dos quatro tipos de silicato de sódio disponíveis. Como o peso de argila de cada batelada foi padronizado (7,0kg), o tempo de dispersão de 40 minutos foi o mesmo para todas as cargas. Na fase de dispersão foram utilizados 14,0 mL de cada tipo diferente de silicato de sódio, dosados com pipeta graduada para promover a dispersão das partículas de argila. O peso específico da suspensão de argilas após a dispersão foi medido com auxílio de balão volumétrico de 100mL, cortado na marca e uma balança semi-analítica marca Ohaus com precisão de 0,01g, ficando os valores obtidos entre 1544 e 1557 g/l, valores considerados bastante próximos para efeitos de dispersão.

A suspensão de argilas obtida foi então beneficiada em peneira vibratória de laboratório com motor de 800 RPM, em uma malha com abertura MESH #160 (108 μm), para retirada de resíduos grosseiros como quartzo e outros materiais que interferem na análise do material argiloso. Após o peneiramento, cada suspensão de argila foi acondicionada em recipiente plástico para serem então conduzidas às curvas de defloculação.

5.2.1.2 Caulim

Para a suspensão de caulim, foram utilizados 5,0 kg de caulim para cada caracterização com os diferentes silicatos de sódio, 20 minutos de tempo de dispersão e 5,0mL de silicato de sódio para defloculação no agitador. O peso específico da suspensão de caulins obtido foi de $1,560 \pm 0,002 \text{g/cm}^3$. A suspensão de caulins sofreu então peneiramento para retirada de impurezas e resíduos

grosseiros com peneira de abertura 108 μm (#160). As amostras foram então acondicionadas em recipientes apropriados para serem conduzidas às curvas de defloculação.

5.2.1.3 Massa Cerâmica

No preparo da suspensão com massa cerâmica, com a formulação da Tabela 5.5, inicialmente, foi dispersa a argila caulinitica em agitador de laboratório, utilizando os quatro diferentes silicatos de sódio em cada mistura e após esse procedimento, peneirada em malha 108 μm (#160). Foram adicionados então o feldspato e o caulim sob agitação em agitador de laboratório durante 20 minutos com adição dos quatro diferentes silicatos de sódio.

5.2.2 Curvas de defloculação

A ação defloculante do silicato de sódio com diferente razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ foi avaliada pelo comportamento da viscosidade aparente da suspensão em função da adição de defloculante em volume (mL) por 100g/massa seca, até atingir o ponto de viscosidade mínima aparente, de acordo com a metodologia proposta por Morelli e Baldo (2004).

Para a curva de defloculação, os pesos específicos das suspensões de argilas e caulins foram ajustados em $1,520 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$, e para a massa cerâmica, o peso específico foi ajustado em $1,775 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$. Nas curvas de defloculação das argilas, caulins e massa cerâmica foram utilizados copos béquer de forma alta tipo Berzelius graduados, sendo então completados até a marca de 500 mL. A temperatura das suspensões foi estabilizada em $25 \pm 2^\circ\text{C}$ (e $37 \pm 2^\circ\text{C}$ no caso da massa cerâmica).

A curva de defloculação foi conduzida com agitação inicial de 1 minuto em agitador de laboratório com hélice plana de 8 pás (45°), rotação controlada de 200 RPM. Após 1 minuto a suspensão foi conduzida para leitura de viscosidade em viscosímetro Brookfield analógico modelo LVT, sensor de cisalhamento número 2 a uma taxa de cisalhamento de 12 RPM durante 1 minuto.

Após a leitura inicial, as suspensões foram conduzidas novamente ao agitador durante 1 minuto, agora com adição de 0,2mL de cada respectivo silicato de sódio correspondente ao silicato de sódio ao qual cada suspensão havia sido dispersa inicialmente. Após 1 minuto de agitação com 0,2mL de silicato de sódio, cada suspensão retornou para leitura no viscosímetro Brookfield, sendo assim sucessivamente para construção da curva de viscosidade para cada silicato, até ser atingido o valor mínimo de viscosidade aparente, onde cada curva foi interrompida. Em grande parte dos trabalhos envolvendo curvas de defloculação, a adição do defloculante ocorre mesmo após a obtenção da viscosidade mínima, para observar o aumento da viscosidade após esse ponto. No presente trabalho, optamos por interromper a curva no ponto de máxima defloculação para utilizar esta amostra obtida nos testes subseqüentes de formação de parede e retração linear verde.

5.2.3 Formação de espessura de parede na colagem

Na avaliação dos testes formação de espessura de parede, importante para determinação do tempo de formação de parede das peças cerâmicas, foi utilizado equipamento filtro prensa de laboratório Baroid, a fim de avaliar o comportamento da suspensão frente os quatro diferentes tipos de silicato. As suspensões utilizadas encontravam-se no estágio de máxima defloculação, determinadas através da curva de defloculação descrita anteriormente.

Para o teste de Baroid, foi utilizado quartzo em pó padronizado em quantidade suficiente para elevar o peso específico das suspensões até $1780 \pm 2 \text{g/L}$, sendo este peso específico aproximado de conformação por colagem de peças cerâmicas. As suspensões de caulim foram testadas com um específico de $1,520 \pm 0,002 \text{g/cm}^3$, sem adição de quartzo. Para a massa cerâmica o peso específico foi de $1,775 \pm 0,002 \text{g/cm}^3$.

Foram colocados 100mL de cada suspensão com quartzo no copo do equipamento e, então, foi realizado o teste com pressão de 276kPa (40 psi) durante 9 minutos. Após, o excesso da suspensão foi drenada e então as tortas formadas foram submetidas à pressão novamente de 276 kPa (40 psi) até a retirada do excesso de umidade da torta. As tortas foram então retiradas do filtro, procedendo-se à medição de cada uma com auxílio de paquímetro analógico marca Mitutoyo

com precisão de 0,1mm. Foram realizadas seis medições em cada torta, obtendo-se um valor médio ao final.

Para a massa cerâmica, no teste Baroid a espessura de parede foi determinada submetendo a suspensão durante 20 minutos de filtro prensagem no estágio de viscosidade mínima. Foi utilizado também um molde de gesso de laboratório, no qual a suspensão de massa cerâmica nas mesmas condições foi vertida no molde, permanecendo durante 16 minutos até a drenagem e verificada a espessura da parede com auxílio de um paquímetro.

5.2.4 Retração linear a verde

As suspensões obtidas com os diferentes silicatos de sódio foram vertidas no estágio de máxima defloculação em um molde de gesso para produzir um corpo-de-prova de 200 mm de comprimento e avaliar a retração linear a verde após secagem em estufa de laboratório. Para que fosse possível o processo de colagem do corpo-de-prova, também foi necessária a adição de quartzo em pó padronizado até obter um peso específico de $1,780 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$.

5.2.5 Viscosidade (tensão de escoamento e plasticidade)

Para a obtenção da tensão de escoamento foi determinada inicialmente a viscosidade plástica da suspensão no estágio máximo de defloculação. Para obtenção da viscosidade plástica, a suspensão na viscosidade mínima foi submetida inicialmente a uma agitação durante 1 minuto e após leitura em viscosímetro Brookfield durante 1 minuto a uma taxa de cisalhamento de 30 RPM, e após alterando a rotação do viscosímetro para 6 RPM e nova leitura após 1 minuto.

5.2.6 Medida de pH durante a defloculação

O material argiloso foi inicialmente disperso em água sem uso de defloculante em uma solução 1:10 com água destilada para verificar o pH da suspensão de argila no seu estado natural. Durante a defloculação, em aproximadamente 600 cP, foi realizada uma nova medição do pH da suspensão. E, por fim, também foi realizada

uma medição do pH das suspensões no ponto máximo de defloculação, a fim de avaliar a variação do pH em função dos diferentes silicatos de sódio investigados.

5.2.7 Potencial zeta

O potencial zeta da suspensão de argila caulinítica foi determinado em aparelho Zetaplus, após peneiramento em malha mesh#400 (38 μm) e diluição em uma suspensão a 0,05% em uma solução com nitrato de potássio. Foi realizada uma varredura de pH de 2,0 a 12,0, com soluções diluídas de hidróxido de potássio e ácido nítrico para ajuste do pH.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Avaliação da suspensão de argila

Os parâmetros reológicos obtidos na preparação da argila apresentaram em geral comportamentos distintos em relação aos silicatos de sódio testados.

6.1.1 Comportamento das curvas de defloculação das argilas

A Figura 6.1 apresenta as curvas de defloculação obtidas na caracterização da argila utilizando os quatro silicatos de sódio avaliados no estudo, pelas quais é possível verificar uma diferença de comportamento em função da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Nota-se que o silicato de sódio com a razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 3,21 conferiu à curva de defloculação da argila uma viscosidade aparente mais elevada quando comparado aos 3 outros silicatos.

Algumas semelhanças entre as curvas de defloculação puderam ser evidenciadas no início das mesmas. Adições de defloculantes inferiores a 0,2 mL/100g de massa seca não trouxeram as suspensões a valores de viscosidade aparente inferiores a 1000 cP em todas as quatro curvas realizadas.

Com a adição de silicato de sódio subsequente, entretanto, a distinção no comportamento dos defloculantes começou a ser evidenciada. A curva do silicato de sódio 3,21 foi a primeira a ser interrompida, pois com 0,63 mL/100 g a viscosidade mínima foi atingida com este silicato ($538 \pm 5\text{cP}$), já que com a posterior adição de silicato a viscosidade mínima aparente se manteve em $538 \pm 5\text{cP}$, e o critério para interrupção da curva e determinação da viscosidade mínima é uma leitura de viscosidade aparente posterior sempre menor que a anterior ou igual. Neste caso como a leitura de viscosidade aparente se repetiu a curva foi interrompida. O silicato de sódio 3,21 foi o defloculante testado que apresentou a menor quantidade necessária deste insumo para que a viscosidade mínima fosse atingida, ainda que a viscosidade mínima foi a mais elevada entre todos os silicatos testados.

As demais curvas de defloculação para a argila apresentaram inclinações semelhantes entre si, porém com viscosidade mínimas distintas. O silicato de sódio 2,43 obteve uma viscosidade mínima intermediária de 293 ± 5 cP, e consumo de defloculante de 0,87 mL/100g até o ponto de máxima defloculação. Em relação ao silicato de sódio 3,21, o silicato de sódio 2,43 apresentou diferença significativa em relação a viscosidade mínima, conferindo uma viscosidade mínima 45,5% inferior, de acordo com a tabela 6.1. Com o uso do silicato de sódio de razão 2,10 foi obtida viscosidade mínima de 260 ± 5 cP (51,7% inferior à viscosidade mínima obtida com o silicato de sódio 3,21), com consumo de silicato de 0,91 mL/100g de massa seca. No gráfico observa-se uma semelhança no estágio final das curvas com silicato 2,43 e 2,10. Já a curva do silicato de sódio de razão 0,89 teve comportamento similar aos dois últimos silicatos testados até o ponto de aproximadamente 0,6 mL/100g. a partir deste ponto, observou-se uma redução mais acentuada de viscosidade aparente. Em relação ao consumo total na curva de defloculação, o silicato de sódio de razão 0,89 necessitou de 0,96 mL/100g massa seca para atingir o ponto de viscosidade mínima (195 ± 5 cP), o maior consumo entre todos os silicatos testados combinado com a menor viscosidade mínima obtida no comparativo. O silicato de sódio 0,89 apresentou uma redução de 63,8% na viscosidade mínima em comparação a curva do silicato de sódio 3,21.

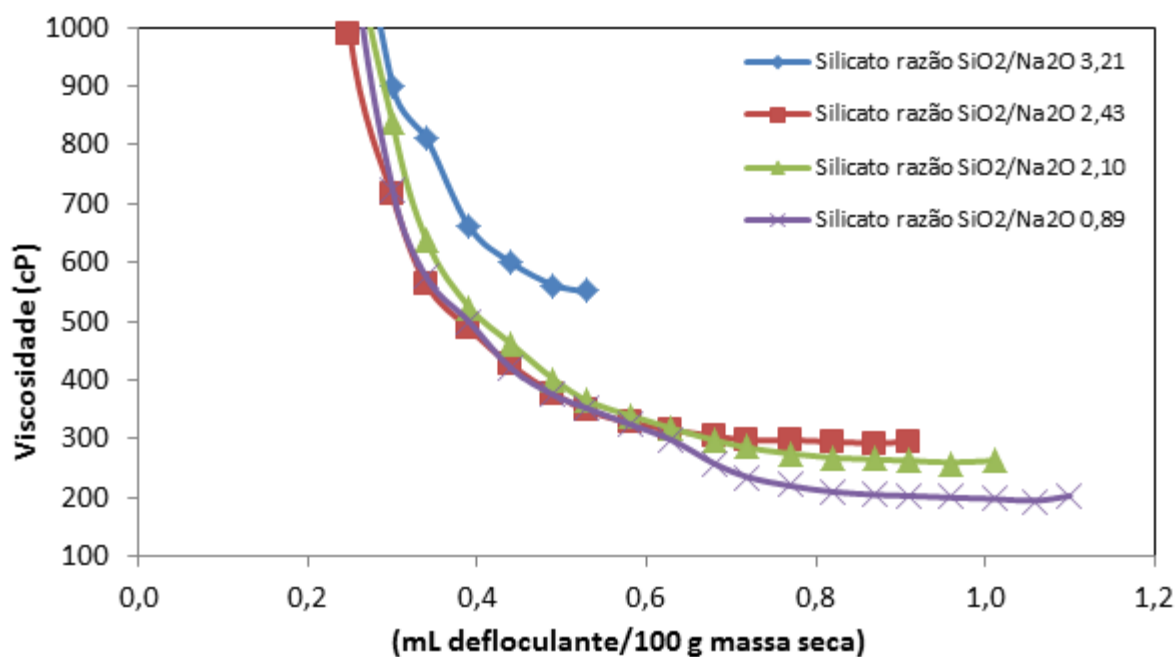


Figura 6.1. Curva de defloculação da argila em função do teor da adição e da razão SiO₂/Na₂O do silicato de sódio utilizado como defloculante.

Segundo Jackson (1998), o nível mais defloculado levaria a um aumento no tamanho da dupla camada elétrica ao redor das partículas, aumentando a repulsão entre elas. Relacionando a citação da literatura acima com os resultados obtidos, o aumento na dupla camada elétrica foi sendo observado com a diminuição da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ dos silicatos de sódio empregados na curva de deflocação da argila.

Tabela 6.1 Comparativo de redução da viscosidade mínima da suspensão de argilas em função da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio.

Relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	Viscosidade mínima (cP)	Redução (%)
3,21	538± 5	-
2,43	293± 5	45,5
2,10	260± 5	51,7
0,89	195± 5	63,8

6.1.2 Variação do pH na deflocação da argila

A variação do pH das suspensões em função do teor da adição e da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio utilizado como defloculante pode ser verificado na Figura 6.2, onde foi observado um aumento do pH nas suspensões à medida que foi diminuída a razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio, até ser atingido o ponto de viscosidade mínima para cada suspensão de argila.

A argila utilizada no presente trabalho apresentou um pH de $5,40 \pm 0,05$ quando em suspensão com água sem adição de defloculantes. Isso está condizente com uma característica de argilas plásticas de cor de queima branca de possuírem teores consideráveis de matéria orgânica, em geral, ácidos húmicos, que conferem a argila um caráter levemente ácido quando em suspensão.

Os valores de pH das suspensões de argilas com silicatos de sódio com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ mostraram uma correlação direta com o caráter básico deste defloculante. À medida que a razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ diminui, há um aumento na alcalinidade do silicato de sódio, sendo, portanto, o valor mais alto de pH na viscosidade mínima obtido pelo silicato de sódio de razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ mais baixa (0,89). Isso pode ser associado à intensidade das cargas eletrostáticas e seu efeito

na repulsão das partículas, fenômeno intensificado pelo aumento de pH. Portanto, a maior concentração de Na_2O , em detrimento da de SiO_2 , relaciona-se com a maior concentração de hidroxila na suspensão, como era de se esperar. Esse resultado é corroborado pela determinação do potencial zeta da argila caulinítica investigada, apresentada na Figura 6.3. A máxima deflocação coincide com a maior intensidade de cargas na argila caulinítica para um pH de 12.

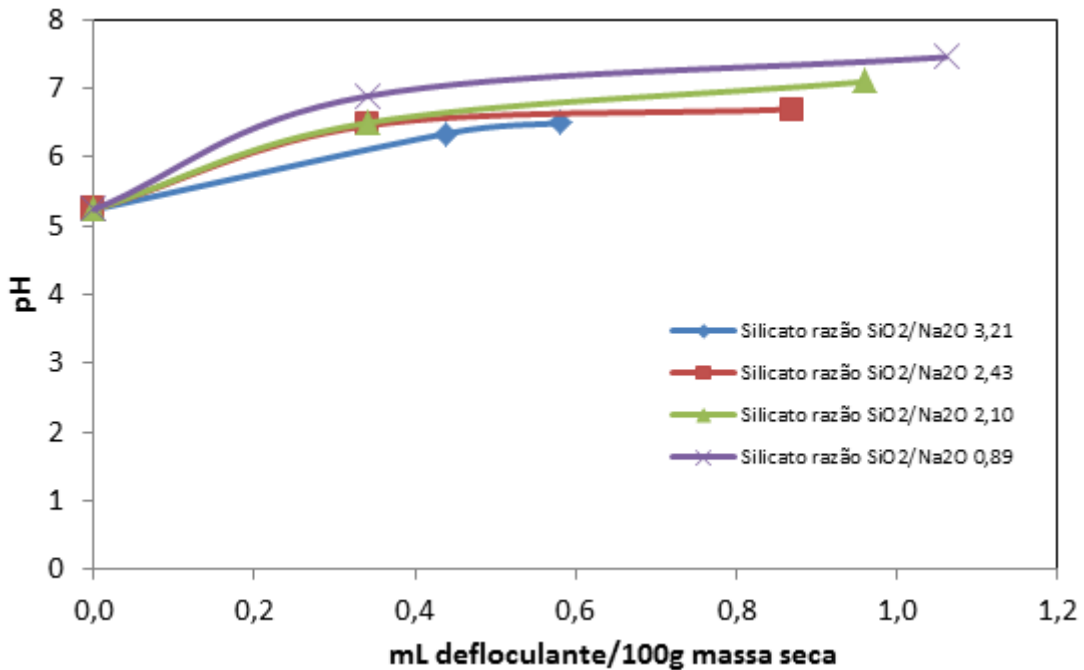


Figura 6.2 Variação do pH das suspensões de argila em função do teor da adição e da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio utilizado como defloculante.

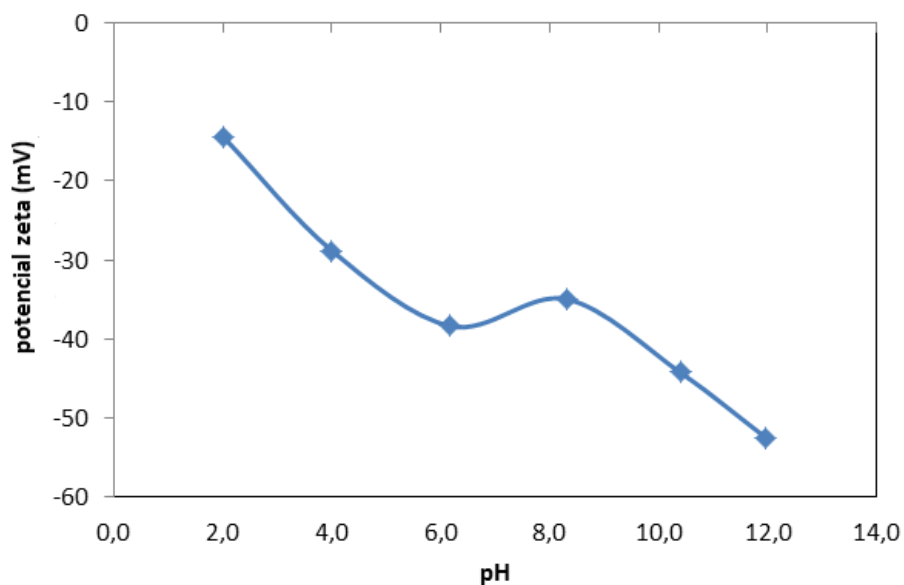


Figura 6.3 Potencial zeta da argila caulinítica investigada.

6.1.3 Comportamento da formação de espessura de parede na suspensão de argila

A relação entre a razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio e a formação espessura de parede segundo o teste Baroid da suspensão de argila caulinitica é apresentado na Figura 6.4. Pode-se constatar que à medida que a razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do defloculante aumenta, maior a espessura de parede formada. Este resultado pode ser atribuído a uma viscosidade mínima aparente mais elevada das suspensões de argila obtida nas curvas de defloculação nos silicatos de sódio de maior razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$

Entre os silicatos de sódio 2,10 e 2,43 foi verificada a menor diferença (0,3 mm), não sendo estes valores significativos em relação à espessura de parede. Este resultado pode ser atribuído à pequena diferença de razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ entre os silicatos 2,43 e 2,10 (uma diferença de razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual 0,33). As diferenças das razões $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ entre os outros silicatos disponíveis é bem mais acentuada (1,21 entre o silicato de sódio de razão 0,89 e o silicato de sódio 2,10; 0,78 entre o silicato de sódio 2,43 e o silicato de sódio de razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 3,21).

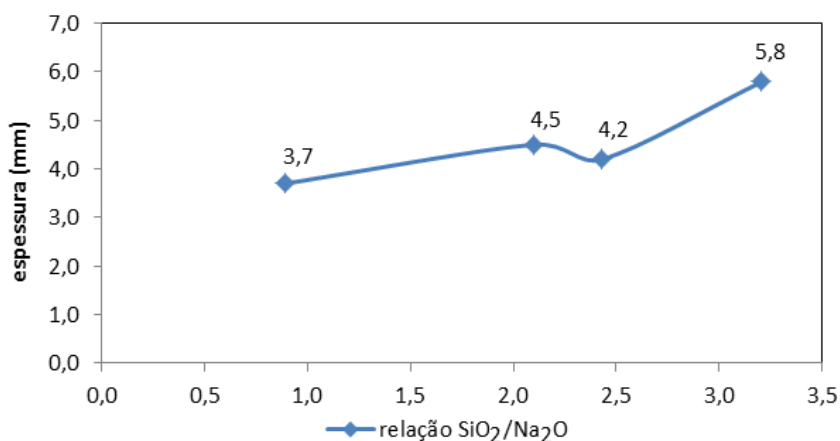


Figura 6.4 Teste de formação de espessura de parede (teste Baroid) para a argila em função da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio utilizado como defloculante.

6.1.4 Retração linear na suspensão de argila

Os resultados dos testes de retração linear, apresentados na Figura 6.5, também mostraram um aumento à medida que foi incrementada a razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$

do silicato de sódio. Portanto, a suspensão mais defloculada produz peças mais densas.

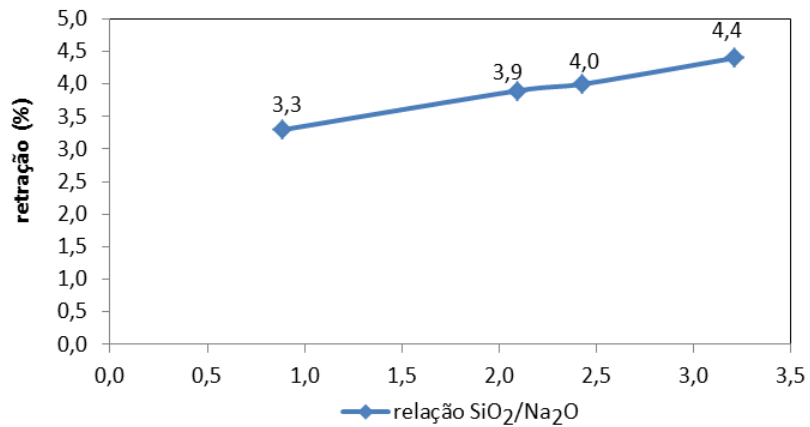


Figura 6.5 Teste de retração linear para a argila em função da razão SiO₂/Na₂O do silicato de sódio utilizado como defloculante.

Os corpos de prova de retração linear obtidos para as suspensões de argilas com diferentes silicatos de sódio podem ser visualizados na figura 6.6.



Figura 6.6 – corpos de prova obtidos para determinação da retração linear.

6.1.5 Viscosidade da suspensão de argila

A tensão de escoamento, conforme gráfico da Figura 6.7, seguiu uma tendência clara onde a diminuição da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ fez com que o fluido precisasse de uma tensão menor para iniciar o escoamento. O aumento da tensão de escoamento ocorreu com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, indicando uma deficiência na defloculação quando o silicato de sódio de razão 3,21 foi empregado. A plasticidade medida em viscosímetro Brookfield mostrou comportamento inverso ao obtido para a tensão de escoamento, sendo que o silicato de sódio 3,21, de maior razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ entre os testados, foi o que apresentou valores de plasticidade mais elevados, conforme gráfico da Figura 6.8. Tais valores de plasticidade obtidos podem estar relacionados aos elevados valores de tensão de escoamento obtidos com o emprego do silicato de sódio 3,21.

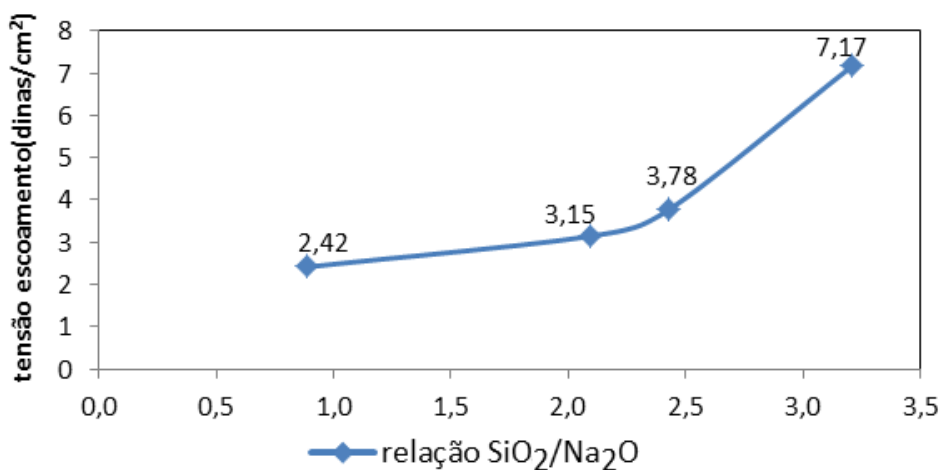


Figura 6.7 Comparativo da tensão de escoamento da argila plástica para diferentes razões de silicato de sódio.

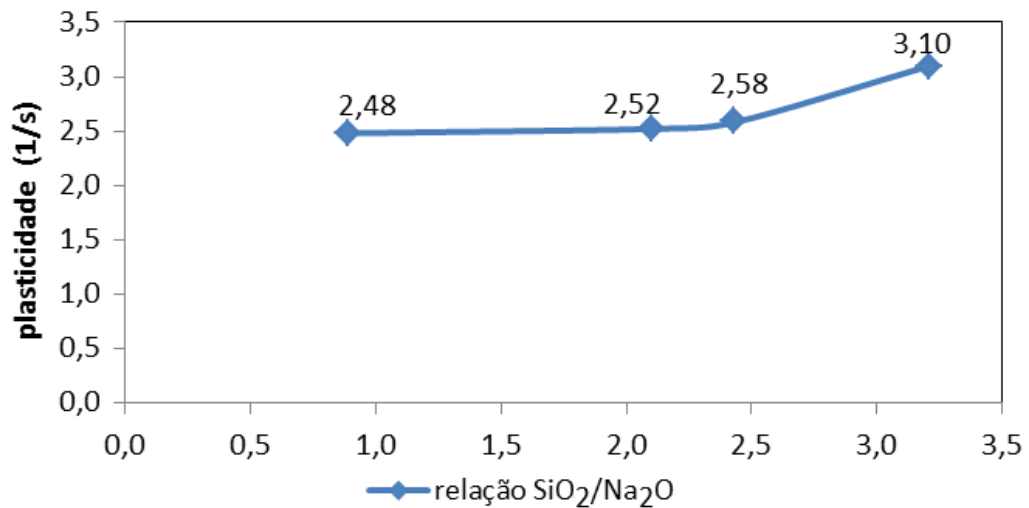


Figura 6.8 Comparativo da plasticidade em viscosímetro da argila plástica para diferentes razões de silicato de sódio.

6.2 Suspensão de caulim

6.2.1 Curvas de deflocação para a suspensão de caulim

A Figura 6.9 apresenta a variação da viscosidade de uma suspensão de caulim em função da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio empregado como defloculante.

Pelas curvas de deflocação da Figura 6.9, nota-se que à medida que a razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ diminui, é necessária uma maior adição de defloculante para redução da viscosidade aparente, até próximo do ponto mínimo. Nesse ponto, três silicatos de sódio apresentaram valores muito próximos, sendo que apenas o silicato de sódio com razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 0,89 apresentou viscosidade mínima mais elevada (27 ± 5 cP) em relação aos demais (20 ± 5 cP para o silicato 3,21; 18 ± 5 cP para o silicato 2,43; 18 ± 5 cP para o silicato 2,10). Ressalva-se que tendo em vista a baixa viscosidade das suspensões, o efeito da diferença de concentração do defloculante é pequeno, se comparado com a argila.

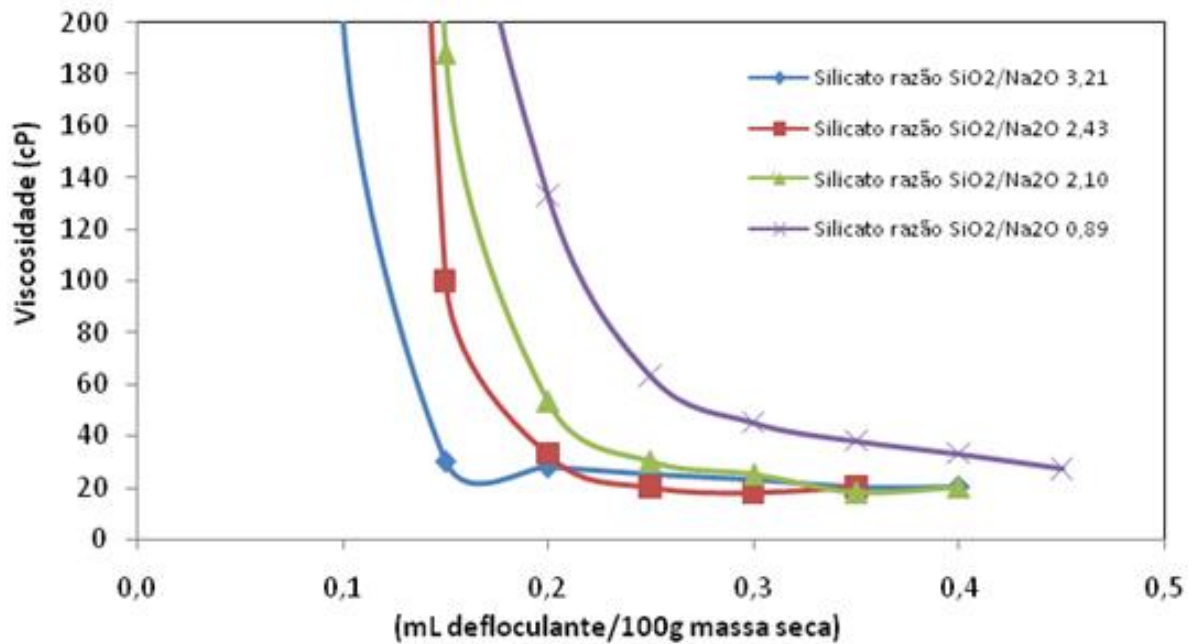


Figura 6.9 Curva de defloculação do caulim em função da adição de silicato de sódio e da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio utilizado como defloculante.

6.2.2 Avaliação da formação de espessura para um caulim

Os resultados obtidos no Teste Baroid de formação da espessura de parede (Figura 6.10) para o caulim testado no ponto de viscosidade mínima mostraram um comportamento similar entre os diferentes silicatos de sódio.. Na suspensão de caulim onde foi empregado o silicato de sódio de razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 0,89 foram obtidos $16,2 \pm 0,1\text{mm}$, no emprego do silicato de sódio 2,10 a formação de espessura de parede resultou em $16,7 \pm 0,1 \text{ mm}$; no emprego do silicato de sódio 2,43 a espessura encontrada foi $16,6 \pm 0,1 \text{ mm}$, e por fim foram obtidos $16,4 \pm 0,1 \text{ mm}$ de espessura de parede quando o silicato de sódio de razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 3,21 foi empregado.

Os valores de espessura encontrados nas suspensões de caulim mostraram pequena oscilação em relação aos diferentes silicatos de sódio testados e o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio não resultou em aumento de espessura de parede como verificado na suspensão de argila.

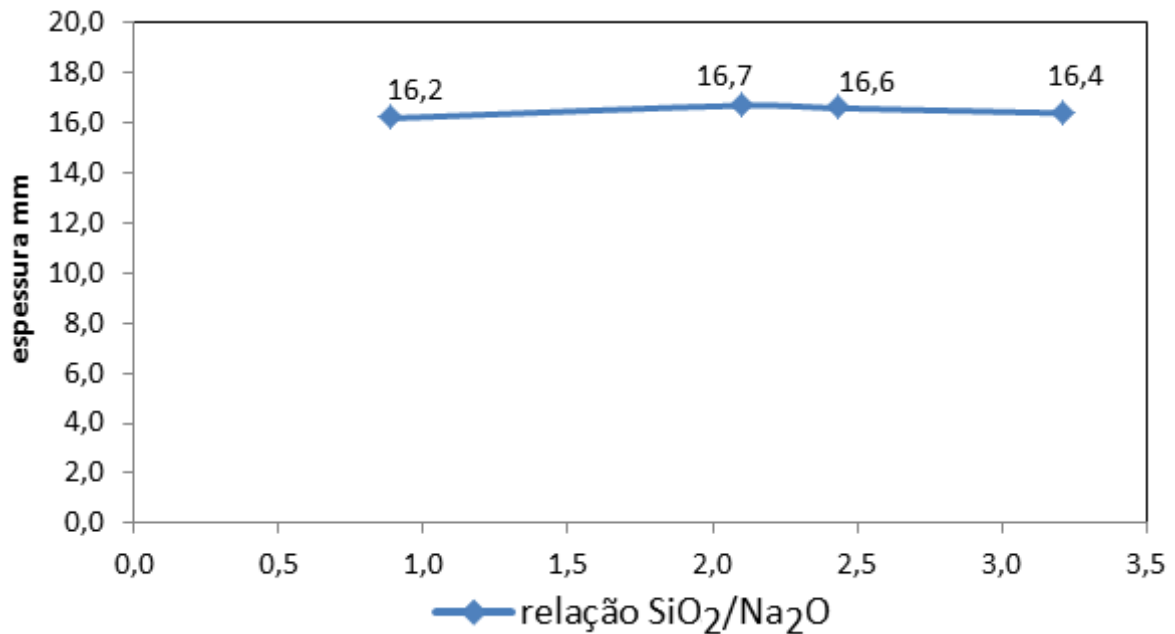


Figura 6.10 Formação de espessura de parede (teste Baroid) para o caulim em função da razão SiO₂/Na₂O do silicato de sódio utilizado como defloculante.

6.3 Suspensão de massa cerâmica

6.3.1 Curva de defloculação para uma suspensão de massa cerâmica

As curvas de defloculação realizadas para a massa cerâmica, formada pela argila, caulim e feldspato, são apresentadas na Figura 6.11. O silicato de sódio 3,21 resultou em um valor de viscosidade mínima muito elevada ($2000 \pm 5\text{cP}$), repetindo o comportamento verificado no teste apenas com a argila.

Para o emprego deste silicato de sódio no processo de colagem seria necessária uma redução do teor de sólidos, para o ajuste da viscosidade. Os demais silicatos apresentaram viscosidades decrescentes com a diminuição da razão SiO₂/Na₂O, indicando comportamento similar ao verificado no teste individual da argila. O silicato de sódio 2,43 apresentou viscosidade mínima aparente de $913 \pm 5\text{cP}$, 54,4% inferior em relação ao silicato de sódio 3,21, conforme tabela 6.2. O silicato de sódio 2,10 apresentou viscosidade mínima de $638 \pm 5\text{cP}$ (68,1% inferior ao silicato de sódio 3,21). Já o silicato de sódio 0,89 apresentou uma curva de defloculação com comportamento diferenciado em relação aos demais silicatos de

sódio testados, com uma queda mais acentuada da viscosidade aparente e uma viscosidade mínima de 625 ± 5 cP (68,8% inferior ao silicato de sódio 3,21).

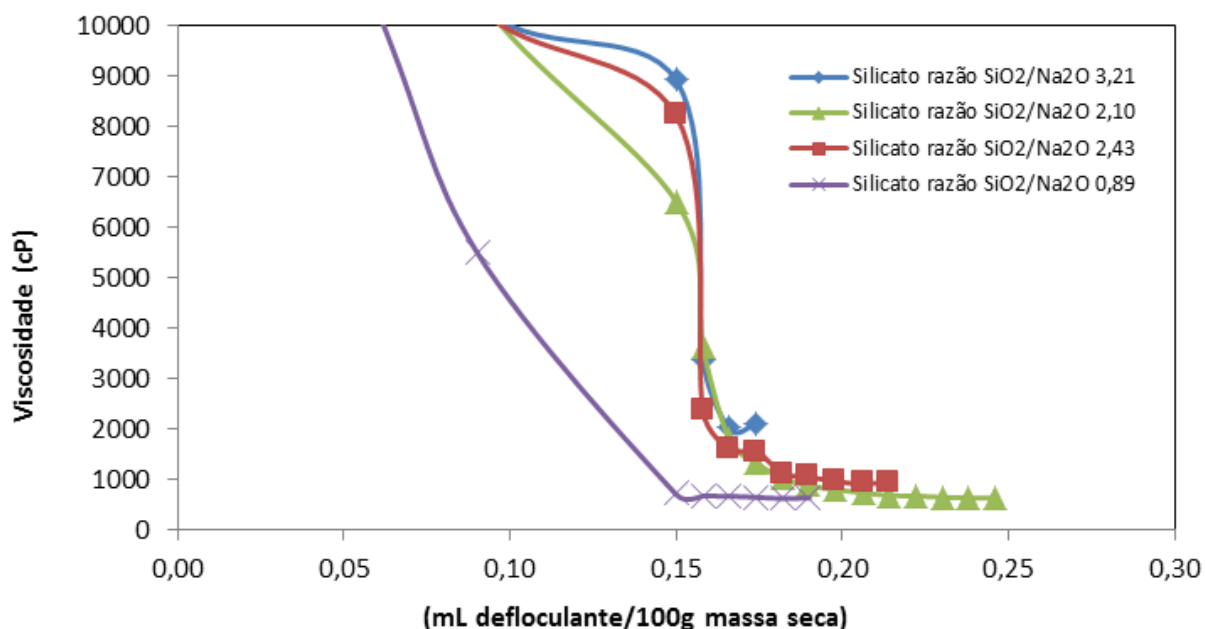


Figura 6.11 Curva de defloculação da massa cerâmica (argila, caulim e feldspato) em função do teor da adição e da razão SiO₂/Na₂O do silicato de sódio utilizado como defloculante.

Tabela 6.2 Comparativo de redução da viscosidade mínima da massa cerâmica em função da razão SiO₂/Na₂O do silicato de sódio.

Relação SiO ₂ /Na ₂ O	Viscosidade mínima (cP)	Redução (%)
3,21	2000 ± 5	-
2,43	913 ± 5	54,4
2,10	638 ± 5	68,1
0,89	625 ± 5	68,8

6.3.2 Formação de espessura da massa cerâmica

O ensaio de formação de espessura de parede pelo teste Baroid da suspensão com viscosidade mínima apresentou um comportamento similar ao verificado na caracterização da suspensão de argila, com a diminuição da

velocidade de deposição ocorrendo à medida que a razão de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ foi decrescendo. Os resultados podem ser visualizados nas Figuras 6.12 e 6.13, que apresentam respectivamente a formação de espessura de parede no teste Baroid e no ensaio utilizando molde de gesso.

As tabelas 6.3 e 6.4 ilustram o aumento de espessura de parede obtido quando do aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio. Na comparação entre o silicato de sódio de razão 0,89 e o silicato de sódio de razão 3,21, o aumento de espessura de parede no teste Baroid foi 30,8% superior quando empregado o silicato 3,21 e 39,4% superior no teste de espessura de parede no teste com molde de gesso. A peça obtida no teste de espessura de gesso pode ser visualizada na figura 6.14, mostrando o corte realizado para verificação da espessura de parede.

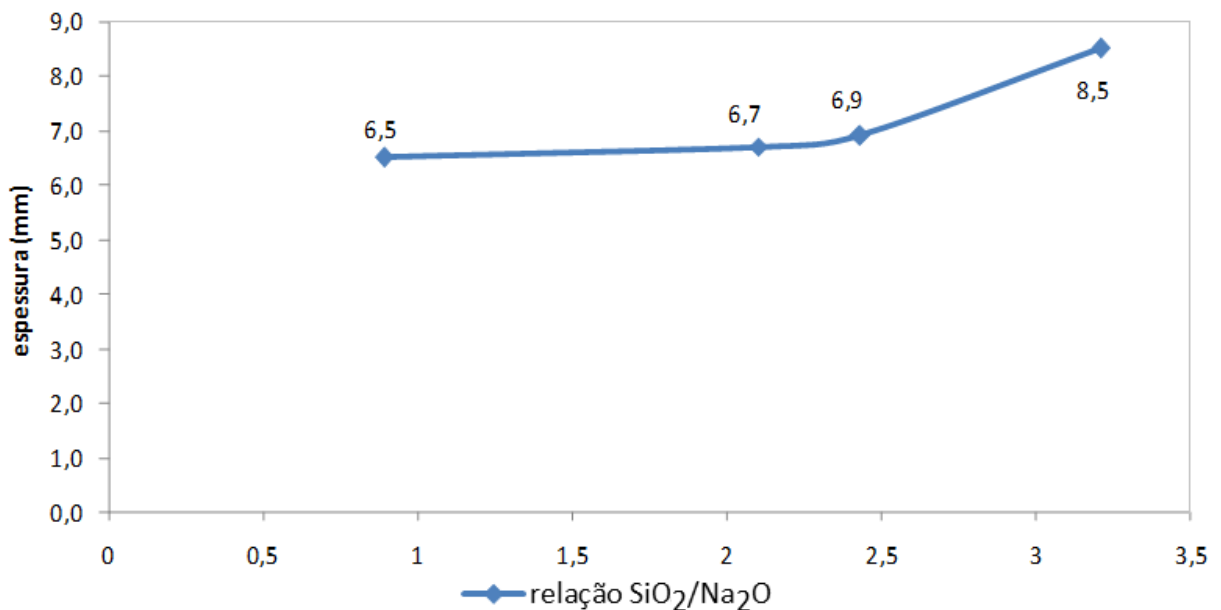


Figura 6.12. Formação de espessura de parede (teste Baroid) para a massa cerâmica (argila, caulim e feldspato) em função da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio utilizado como defloculante.

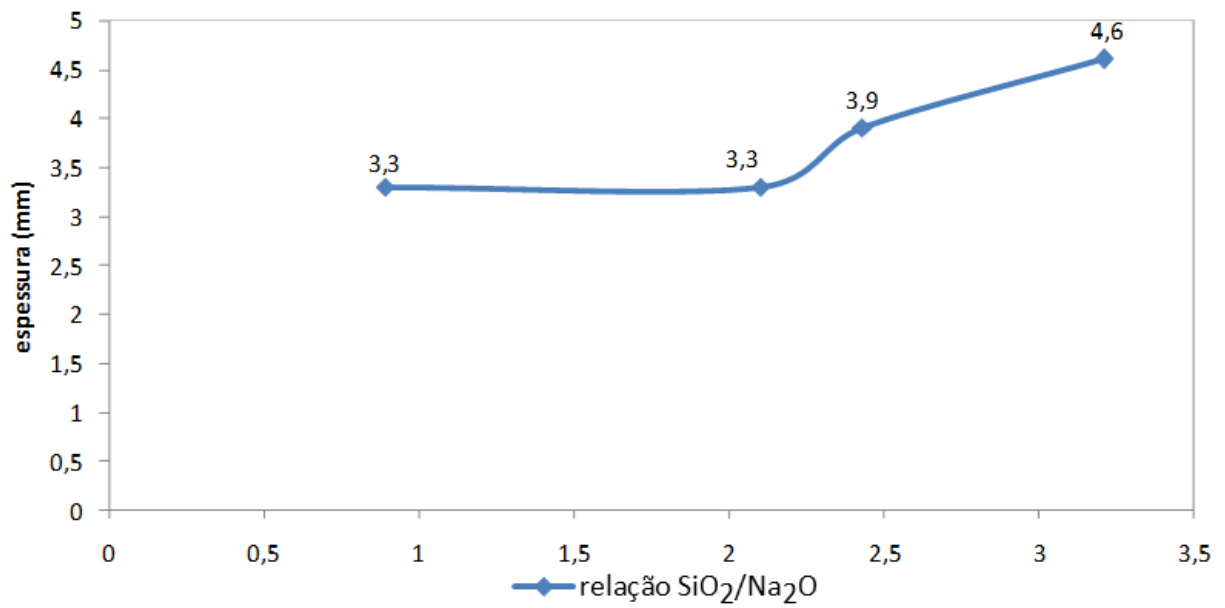


Figura 6.13. Formação de espessura de parede em molde de gesso para a massa cerâmica (argila, caulim e feldspato) em função da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio utilizado como defloculante.



Figura 6.14 – corpo de prova obtido e cortado para medição da espessura de parede em molde de gesso

Tabela 6.3. Comparativo de espessuras de parede no teste Baroid para a massa cerâmica.

Relação SiO ₂ /Na ₂ O	Formação de espessura Baroid (mm)	Δ espessura (mm)	Δ espessura (%)
0,89	6,5± 0,1	0,0	0
2,1	6,7± 0,1	0,2	3,1
2,43	6,9± 0,1	0,4	6,2
3,21	8,5± 0,1	2,0	30,8

Tabela 6.4. Comparativo de espessuras de parede no teste de gesso para a massa cerâmica.

Relação SiO ₂ /Na ₂ O	Formação de espessura gesso (mm)	Δ espessura (mm)	Δ espessura (%)
0,89	3,3± 0,1	0,0	0
2,1	3,3± 0,1	0,0	0
2,43	3,9± 0,1	0,6	18,2
3,21	4,6± 0,1	1,3	39,4

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, é possível inferir as seguintes conclusões:

-Há uma forte influência da razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio empregado na defloculação da suspensão com argila, pouca influência na defloculação da suspensão de caulim e uma forte influência na defloculação da massa cerâmica. Isso evidencia que as argilas exercem papel preponderante na reologia das massas cerâmicas, possivelmente devido a sua maior área superficial específica se comparada com a do caulim. Através da análise granulométrica realizada foi possível evidenciar esta influência da área superficial específica já que a argila possui diâmetro médio de partícula inferior ao caulim. Também, em relação à argila, foi possível constatar que o aumento de pH da suspensão de argila levou à redução da viscosidade mínima aparente. Através do potencial zeta testado na argila foi possível também evidenciar que o aumento do pH da suspensão de argila levou a uma maior separação entre as partículas da argila.

-O silicato de sódio com razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 2,43 apresentou a melhor relação entre os parâmetros viscosidade e velocidade de deposição entre os silicatos de sódio testados. Este silicato apresentou uma viscosidade compatível com o processo se comparado com o silicato de sódio 3,21 que apresentou a viscosidade mais alta e, além disso, uma maior velocidade de deposição em relação aos silicatos de sódio 2,10 e 0,89.

-À medida que foi elevada a razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio, houve um acréscimo de viscosidade na barbotina, e também um incremento na formação de espessura de parede.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como pesquisas futuras, o presente trabalho abre diversas frentes de estudo como:

-investigar a influência do teor de matéria orgânica na defloculação de argilas alterando a razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio, já que a argila testada no presente trabalho apresenta teor considerável de material orgânico e pelo fato de existirem inúmeras argilas com os mais variados teores de matéria orgânica.

- avaliar a influência da taxa de tixotropia de cada suspensão empregando os diferentes silicatos de sódio.

-investigar a influência de silicatos de sódio com diferentes razões de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ no mesmo processo, ou seja, um tipo de silicato de sódio a ser utilizado na diluição da argila e outro silicato de sódio na preparação da barbotina.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Romagnoli, M. , Andreola, F. *Mixture of deflocculants: a systematic approach. Journal of the European Ceramic Society*. 2007

Motta, J.F.M., Zanardo, A. , Junior, M.C.. *As matérias-primas cerâmicas. Parte I: o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. Cerâmica Industrial* 6 (2). 2001

Carty, W. M., Senapati, U.; *Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. Journal of American Ceramic Society* 81 pg 3-20 1998.

Kirsch, H. *Mineralogia aplicada. Editora Polígono. São Paulo, 1972*

Reed, J.S.; *Principles of Ceramics Processing. John Wiley & Sons .New York, 1995.*

Jackson, P.R., Heywood, B.R., Michael J., Birtles J.F. *Understanding Whitewares suspensions using zeta potential. Science of Whitewares II. The American Ceramic Society*, pg 179-188, 2000.

Shaw, D. J.; *Introduction to colloid and surface chemistry*. 4 ed. **Butterworth-Heinemann**, Oxford, 1992.

Pandolfelli, V.C. ;Pileggi, R.G.; Studart, A.R.; Oliveira, I.R. *Dispersão e empacotamento de partículas- princípios e aplicações em processamento cerâmico. 2ed ;FazendoArte, São Paulo, 2000.*

Olphen H.v.; *An introduction to Clay Colloid Chemistry. Interscience Publishers, New York 1963.*

Morelli, A.C. , Baldo, J.B. *Um novo defloculante para barbotinas do triaxial cerâmico. Cerâmica Industrial*, p.30-34. Maio/Junho, 2004.

Worrall, W.E. *Clays and ceramic raw materials. Elsevier Applied Science Publishers. London and New York, 1986.*

Italiana, Società Ceramica. *Reologia ceramica applicata. Faenza Editrice. Bologna, 2001.*

Funk, J.E. *Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing. Kluwer Academic Publishers. Massachusetts, 1993.*

Andreola, F. ,Castellini, E., Lusvardi, G., Menabue,L.,Romagnoli, M.; *Release of íons from kaolinite dispersed in deflocculant solutions*. **Applied Clay Science** 36pg. 271-278 2007.

Funk, J.E.; *Understanding ceramic slips – part 3*.**Ceramic industry Magazine**.2006.

PQ Corporation – Boletim técnico

Disponívelem:<<http://www.pqcorp.com/LinkClick.aspx?fileticket=dPoxh3Ed1j0%3d&tabid=200&mid=1011&language=en-US>>. Acessoem: 03 setembro 2012.

Jackson, P.R. , et al. *Understanding whitewares suspensions using zeta potential*. Science of whitewares II. **The American Ceramic Society** pg. 179-188,1998.

ANEXO I

Tabela 1. Curvas de defloculação da argila caulínica.

	Silicato	Silicato	Silicato	Silicato
mL defloculante/100g	razão SiO ₂ /Na ₂ O 3,2	razão SiO ₂ /Na ₂ O 2,43	razão SiO ₂ /Na ₂ O 2,10	razão SiO ₂ /Na ₂ O 0,89
	Viscosidade (cP)	Viscosidade (cP)	Viscosidade (cP)	Viscosidade (cP)
0,00	15300 ± 5	15230 ± 5	15600 ± 5	15350 ± 5
0,10	7000 ± 5	6000 ± 5	6500 ± 5	7000 ± 5
0,20	5850 ± 5	1950 ± 5	3300 ± 5	5500 ± 5
0,25	1450 ± 5	988 ± 5	1262 ± 5	1250 ± 5
0,30	900 ± 5	713 ± 5	838 ± 5	725 ± 5
0,34	812 ± 5	563 ± 5	638 ± 5	575 ± 5
0,39	662 ± 5	488 ± 5	525 ± 5	500 ± 5
0,44	600 ± 5	425 ± 5	462 ± 5	420 ± 5
0,49	562 ± 5	378 ± 5	402 ± 5	375 ± 5
0,53	550 ± 5	348 ± 5	365 ± 5	352 ± 5
0,58	538 ± 5	328 ± 5	340 ± 5	325 ± 5
0,63	538 ± 5	315 ± 5	318 ± 5	298 ± 5
0,68	-	305 ± 5	298 ± 5	258 ± 5
0,72	-	298 ± 5	285 ± 5	235 ± 5
0,77	-	298 ± 5	275 ± 5	220 ± 5
0,82	-	295 ± 5	268 ± 5	210 ± 5
0,87	-	293 ± 5	265 ± 5	205 ± 5
0,91	-	295 ± 5	263 ± 5	203 ± 5
0,96	-	-	260 ± 5	200 ± 5
1,01	-	-	263 ± 5	198 ± 5
1,06	-	-	-	195 ± 5
1,10	-	-	-	203 ± 5

Tabela 2. Curva de defloculação do caulim.

	Silicato	Silicato	Silicato	Silicato
mL defloculante/100g	razão SiO ₂ /Na ₂ O 3,21	razão SiO ₂ /Na ₂ O 2,43	razão SiO ₂ /Na ₂ O 2,10	razão SiO ₂ /Na ₂ O 0,89
	Viscosidade (cP)	Viscosidade (cP)	Viscosidade (cP)	Viscosidade (cP)
0,00	2000 ± 5	2500 ± 5	2650 ± 5	2300 ± 5
0,10	208 ± 5	1138 ± 5	1288 ± 5	900 ± 5
0,15	30 ± 5	100 ± 5	188 ± 5	325 ± 5
0,20	28 ± 5	33 ± 5	53 ± 5	133 ± 5
0,25	25 ± 5	20 ± 5	30 ± 5	63 ± 5
0,30	23 ± 5	18 ± 5	25 ± 5	45 ± 5
0,35	20 ± 5	20 ± 5	18 ± 5	38 ± 5
0,40	20 ± 5	-	20 ± 5	33 ± 5
0,45	-	-	-	27 ± 5
0,50	-	-	-	30 ± 5

Tabela 3. Curva de defloculação da massa cerâmica.

mL defloculante/100g	Silicato	Silicato	Silicato	Silicato
	razão SiO ₂ /Na ₂ O 3,21	razão SiO ₂ /Na ₂ O 2,43	razão SiO ₂ /Na ₂ O 2,10	razão SiO ₂ /Na ₂ O 0,89
	Viscosidade (cP)	Viscosidade (cP)	Viscosidade (cP)	Viscosidade (cP)
0,00	20300 ± 5	20500 ± 5	20500 ± 5	21000 ± 5
0,06	16500 ± 5	15000 ± 5	15300 ± 5	10300 ± 5
0,09	10500 ± 5	10400 ± 5	10600 ± 5	5500 ± 5
0,15	8900 ± 5	8200 ± 5	6500 ± 5	700 ± 5
0,16	3350 ± 5	2350 ± 5	3600 ± 5	675 ± 5
0,17	2000 ± 5	1600 ± 5	1788 ± 5	670 ± 5
0,17	2100 ± 5	1562 ± 5	1325 ± 5	650 ± 5
0,18	-	1125 ± 5	1025 ± 5	625 ± 5
0,19	-	1050 ± 5	875 ± 5	638 ± 5
0,20	-	963 ± 5	800 ± 5	-
0,21	-	913 ± 5	738 ± 5	-
0,21	-	950 ± 5	688 ± 5	-
0,22	-	-	675 ± 5	-
0,23	-	-	650 ± 5	-
0,24	-	-	638 ± 5	-
0,25	-	-	638 ± 5	-

Tabela 4. Potencial zeta da argila caulínica.

pH	2,02 ± 0,01	4,01 ± 0,01	6,19 ± 0,01	8,30 ± 0,01	10,40 ± 0,01	11,96 ± 0,01
Leitura 1 (mV)	-19,70	-31,86	-37,07	-34,05	-41,54	-55,72
Leitura 2 (mV)	-13,18	-24,74	-42,16	-35,52	-43,78	-57,01
Leitura 3 (mV)	-13,18	-31,22	-34,92	-38,88	-45,19	-46,21
Leitura 4 (mV)	-13,14	-27,33	-34,73	-31,94	-44,41	-48,44
Leitura 5 (mV)	-13,23	-28,90	-43,01	-34,37	-46,39	-54,97
Média (mV)	-14,486	-28,81	-38,378	-34,952	-44,262	-52,47
Desvio padrão (mV)	2,91	2,91	3,96	2,55	1,81	4,82