

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA

COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE
SUSPENSÕES DE MISTURAS DE PÓS
CERÂMICOS

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA
MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ENGº. ROBINSON CARLOS DUDLEY CRUZ

FLORIANÓPOLIS, DEZEMBRO DE 1996

COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES DE MISTURAS DE PÓS
CERÂMICOS

ENGº. ROBINSON CARLOS DUDLEY CRUZ

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, APROVADA EM SUA FORMA
FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA

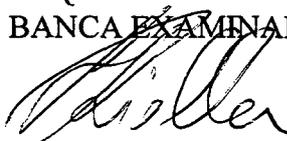


PROF. ALOÍSIO N. KLEIN - ORIENTADOR

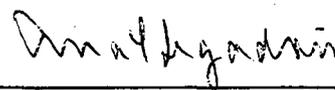


PROF. ABELARDO ALVES DE QUEIROZ - COORDENADOR DO CURSO

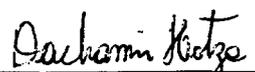
BANCA EXAMINADORA



PROF. HUMBERTO GRACHER RIELLA - PRESIDENTE



PROFª. ANA MARIA BASTOS COSTA SEGADAES



DOUTOR DACHAMIR HOTZA

DOUTOR JOSÉ VITÓRIO EMILIANO

Resumo

Devido à baixa concentração de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos de algumas argilas brasileiras, e também aos curtos ciclos de queima/sinterização dos revestimentos cerâmicos de monoqueima, é necessário utilizar-se um aditivo fundente, geralmente um mineral do grupo dos feldspatos e feldspatóides.

O presente trabalho concentrou-se no processamento via úmida, abordando o efeito do processo (moinhos de bolas, excêntrico, mortár e “jet-mill”) e do tempo de moagem de um feldspato, através da variação da forma, tamanho médio e distribuição de tamanho das partículas primárias, sobre o comportamento reológico de uma suspensão de argila+feldspato dispersa, floculada e coagulada, e como estas características se transmitem, ou não, ao corpo consolidado (prensagem e filtração sob pressão) e posteriormente sinterizado.

Os resultados obtidos evidenciaram a alteração do comportamento reológico (tixotropia e tensão limite de escoamento) exibido por uma mesma suspensão de pós cerâmicos em função das características geométricas de um de seus componentes, do seu estado de coagulação e concentração em volume de sólidos. Essas diferenças de comportamento podem ser atenuadas manipulando as forças interpartículas geradas em suspensão, o que alarga a tolerância dos parâmetros de processamento.

Foi testada a eficiência da técnica de coagulação e comprovada a utilidade da caracterização reológica como ferramenta de controle das propriedades das suspensões cerâmicas.

Dentre as características reológicas analisadas, demonstrou-se que a viscosidade é o fator que menos influenciou nas propriedades dos corpos consolidados por filtração. A filtração sob pressão, aliada à técnica de coagulação, mostrou-se mais eficaz na consolidação quando comparada aos métodos tradicionais (e.g. prensagem), tendo sido obtidos ganhos de ~5,5% na densidade aparente a verde com a utilização de ~2% da pressão utilizada na prensagem.

Abstract

Due to the low alkali and alkaline earth contents of some Brazilian clays and the short firing/sintering cycles used, a low melting additive is required in the single-fast-firing process for the production of wall and floor tiles. Feldspars are among the most common fluxing agents used for this purpose.

The present work was centered on the wet processing of ceramic materials, to investigate the effect of the added feldspar grinding process and time (ball, excentric-ball, mortar and jet-mills) on the rheological behaviour of a clay+feldspar slurry. The resulting changes in shape, average size and size distribution of the primary particles, as well as the dispersed, flocculated or coagulated state of the slurry, were studied to find out if they did or not carry through to the consolidated (dry-pressed or filter-pressed) and sintered body.

The results obtained clearly showed that the slurry rheological behaviour (thixotropy and yield stress) depends on the morphology of the particles present, the coagulation degree and the solids volume content in the slurry. However, the behavioural differences can be reduced by manipulation of the inter-particle forces within the slurry, rendering the processing parameters rather large.

The coagulation technique was found to be effective and the rheological characterisation proved to be a useful tool in the property control of ceramic slurries.

Among the rheological properties studied, viscosity played the lesser role in the characteristics of the filtered consolidated body. Together with the coagulation technique, pressure filtration was the most effective consolidation process, as compared with traditional consolidation methods (e.g. dry pressing), leading to gains of ~5.5% in apparent green density using only ~2% of the dry pressing pressure.

Todos os rios correm para o mar e, contudo, o mar nunca se enche: embora chegando ao fim do seu percurso, os rios continuam a correr. Toda palavra é enfadonha e ninguém é capaz de explicá-la. O olho não se sacia de ver, nem o ouvido se farta de ouvir. O que foi, será, o que se fez, se tornará a fazer: nada há de novo debaixo do sol!

Eclesiastes, 1, 7-9.

Índice

1. Introdução	1
1.1 Indústrias de pavimentos e revestimentos cerâmicos	1
1.2 Processamento das matérias-primas	2
1.3 Moagem e a interação sólido-líquido	5
1.4 Objetivo	7
1.4.1 Objetivos específicos	8
2. Revisão bibliográfica e estado da arte	9
2.1 Reologia de suspensões de sistemas cerâmicos	9
2.1.1 Dispersão e estabilidade de pós em líquidos	9
2.2 Origem das cargas superficiais	12
2.3 Dupla camada elétrica	14
2.4 Fenômenos eletrocinéticos	22
2.5 Adsorção de espécies iônicas simples na interface das partículas	25
2.6 Forças de superfície	27
2.6.1 Forças eletrostáticas	27
2.6.2 Forças de van der Waals	28
2.6.3 Teoria DLVO	29
2.6.4 Exclusões da teoria DLVO	31
2.6.5 Forças de hidratação	32
2.7 Comportamento reológico de sistemas cerâmicos	34
2.7.1 Conceitos básicos	34
2.7.2 Sólidos ideais	35
2.7.3 Líquidos ideais	36
2.8 Classificação reológica das suspensões	37
2.8.1 Estado estacionário	38
2.8.2 Viscoelasticidade	42
2.9 Fatores que influenciam o comportamento reológico de suspensões	43
2.9.1 Efeito da concentração de sólidos	43

2.9.2 Efeito da forma das partículas	44
2.9.3 Efeito do tamanho e da distribuição	46
2.9.4 Efeito das forças interpartículas	49
3. Procedimento experimental	53
3.1 Caracterização física das partículas	53
3.1.1 Tamanho médio e distribuição de tamanhos das partículas sólidas	54
3.1.2 Fator de forma	56
3.1.3 Composição química e mineralógica	56
3.2 Caracterização das suspensões	57
3.2.1 Mobilidade eletroforética	57
3.2.2 Comportamento reológico	59
3.3 Caracterização física dos corpos consolidados	62
3.3.1 Filtração sob pressão	62
3.3.2 Prensagem uni-direcional	64
3.3.3 Densidade aparente dos corpos consolidados	64
3.4 Caracterização dos corpos sinterizados	66
4. Resultados e discussão	67
4.1 Caracterização das matérias-primas	67
4.2 Densidade de empacotamento das misturas MB+Fi	75
4.3 Caracterização reológica das misturas	76
4.4 Comparativo entre o comportamento reológico apresentado pelas suspensões coaguladas com NH_4Cl 1,0 mol, obtidas através da mistura de uma massa padrão (MB) com feldspato moído em moinho de bolas (MB+B7) e em “jet-mill” (MB+JET)	83
4.5 Efeito da concentração de sólidos e do tipo de defloculante no comportamento reológico das misturas MB+B7	89
4.6 Influência do comportamento reológico das suspensões nas características dos corpos consolidados	95

5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	100
5.1 Conclusões	100
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	101
6 Bibliografia	103
Apêndice	110

Índice de figuras

Figura 1.1. Processo de fabricação de revestimentos cerâmicos “via úmida”.	3
Figura 2.1. Equilíbrio entre tensões superficiais em uma interface sólido-líquido-vapor (exemplo de molhabilidade e não molhabilidade).	9
Figura 2.2. Métodos de estabilização de partículas cerâmicas coloidais em líquidos.	11
Figura 2.3. As partículas de caulinita tornam-se carregadas, quando em dispersão, liberando íons alcalinos adsorvidos.	13
Figura 2.4. Representação da estrutura da dupla camada elétrica, indicando valores da constante dielétrica da água, ϵ , para o sistema partícula-água.	15
Figura 2.5. Exemplos de duplas camadas elétricas.	16
Figura 2.6. A camada de moléculas de água orientadas na superfície da partícula.	16
Figura 2.7. Uma camada de íons solvatados sobre a camada da primeira linha de água. O lugar geométrico do centro destes íons solvatados define o PEH.	17
Figura 2.8. (a) Uma dupla camada, um tipo hipotético simples da interface eletrificada, na qual uma camada de íons no PEH constitui a totalidade da carga em excesso, q_s , na solução. (b) O equivalente elétrico da dupla camada é um capacitor .	17
Figura 2.9. Variação linear do potencial correspondente à dupla camada.	18
Figura 2.10. Situação onde a densidade de carga em excesso no PEH é menor em módulo do que a carga na superfície da partícula, q_p . A carga remanescente é distribuída na solução.	18
Figura 2.11. Variação do potencial correspondente à atmosfera iônica da Figura 2.10.	19
Figura 2.12. Processo de adsorção por contato, onde os íons do PEH deslocam as moléculas de água da primeira linha e são adsorvidos pela superfície da partícula.	19
Figura 2.13. A dupla camada elétrica: (a) a região interna da dupla camada elétrica, mostrando o local do PEH e do PIH, o potencial ψ e a densidade de carga σ ; (b) distribuição de contra-íons e o perfil do potencial $\psi(x)$ a partir	20

de uma superfície carregada positivamente; (c) distribuição e queda do potencial através da dupla camada na presença de íons especificamente adsorvidos.

Figura 2.14. Eletroforese. 22

Figura 2.15. A carga global de uma superfície hidrolisada de um óxido é definida pelo equilíbrio da adsorção na interface de H^+ ou OH^- e seus complexos e pelos ânions e cátions especificamente adsorvidos. Os cátions especificamente adsorvidos aumentam o pH do ponto isoelétrico mas diminuem o pH do ponto de carga zero. Inversamente, os ânions especificamente adsorvidos diminuem o pH do ponto isoelétrico mas aumentam o pH do ponto de carga zero. 26

Figura 2.16. Energia de interação entre duas partículas com potencial de superfície constante. (a) força iônica reduzida, (b) força iônica moderada (c) força iônica elevada. 30

Figura 2.17. (a) Potenciais de superfície calculados através de medidas de força de superfície entre cristais de safira imersos em uma solução 0,001 M de NaCl para vários valores de pH (quadrados) comparados com medidas independentes de potenciais ζ (triângulos) de γ -alumina. 31

Figura 2.18. Confirmação experimental de uma força estrutural devido a efeitos de empacotamento molecular. 32

Figura 2.19. Comprovação da existência de uma força não usual fortemente atrativa de longo alcance, entre superfícies hidrofóbicas imersas em água. 33

Figura 2.20. Esquema das três redes de partículas em suspensão e seus respectivos potenciais; V representa o potencial interpartícula e H_0 representa a distância de separação entre as superfícies das partículas. 34

Figura 2.21. Deformação (distorção) α produzida pela aplicação de uma tensão de cisalhamento τ (F/A). 35

Figura 2.22. Deformação (escoamento) de um líquido, resultante de uma tensão de cisalhamento aplicada. 36

Figura 2.23. Classificação de comportamentos reológicos. (a) $\tau \times \dot{\gamma}$. (b) $\eta \times \dot{\gamma}$. Curva a, newtoniano; b, espessamento com o cisalhamento; c, diluição 39

com o cisalhamento; d, plástico de Bingham; e, plástico não-linear.

Figura 2.24. A tensão de cisalhamento diminui para um gradiente de velocidade constante, indicando comportamento tixotrópico. 41

Figura 2.25. Arranjos possíveis dos flocos de partículas de argila em forma de placa. (a) borda-a-borda; (b) borda-a-face; (c) face-a-face. 41

Figura 2.26. Ilustração esquemática de uma resposta viscoelástica a uma deformação oscilatória. A linha tracejada representa a deformação aplicada e a linha contínua representa a tensão. δ é a medida da diferença de fase. 42

Figura 2.27. Viscosidade de suspensões de partículas com formas diferentes em função da concentração de sólidos, para uma taxa de cisalhamento de 300 s^{-1} (■) esferas; (□) grãos; (●) placas; (○) bastões. 45

Figura 2.28. Variação da densidade de empacotamento com a composição de uma mistura bimodal de tamanhos. Estruturas bi-dimensionais são mostradas para cinco composições possíveis. 46

Figura 2.29. (a) Representação esquemática da perturbação no empacotamento de partículas da matriz, devida à superfície de inclusões. (b) Idealização do empacotamento das partículas da matriz na superfície da inclusão. (c) Representação esquemática da perturbação no empacotamento de partículas da matriz devida ao contato inclusão-inclusão. 47

Figura 2.30. Efeito da fração de grossos numa mistura binária de partículas (razão de tamanhos de 5:1) na viscosidade, tendo como parâmetro a concentração volumétrica total das suspensões. P→Q ilustra a redução em 50 vezes na viscosidade quando uma suspensão com 60 % volume é modificada de mono para bimodal (50/50). P→S ilustra a possibilidade de aumentar em 15 % a concentração de sólidos para a mesma viscosidade quando a suspensão é transformada de mono para bimodal. 49

Figura 2.31. Uma quantidade relativamente maior de líquido é mobilizada no escoamento de uma suspensão contendo partículas que apresentem um maior fator de empacotamento, reduzindo a viscosidade aparente. A fração volumétrica é a mesma para as duas ilustrações. 49

Figura 2.32. Efeito do gradiente de velocidade e da concentração de eletrólito na viscosidade de suspensões de alumina dispersas, coaguladas (pH=4), e 51

floculadas (pH=9).

Figura 3.1. Fluxograma da preparação das suspensões para os ensaios de reologia. 60

Figura 3.2. Imagem em corte: (a) do cilindro externo vazio e (b) com a suspensão e a geometria, mostrando neste último caso a posição correta da suspensão no chanfro. 61

Figura 3.3. Representação da montagem do equipamento para a realização da filtração sob pressão. 63

Figura 3.4. Esquema do equipamento montado para a determinação da densidade aparente por imersão em mercúrio. 65

Figura 4.1. Distribuição de tamanhos das partículas da mistura de argilas (MB) e do feldspato moído no “jet-mill” (JET). 68

Figura 4.2. Distribuição de tamanhos das partículas da mistura de argilas (MB) e do feldspato moído em moinho de bolas (B) durante 1 (B1), 4 (B4) e 7 (B7) horas. 68

Figura 4.3. Distribuição de tamanhos das partículas da mistura de argilas (MB) e do feldspato moído em moinho mortar (M) durante 5 (M5), 20 (M20) e 35 (M35) minutos. 69

Figura 4.4. Distribuição de tamanhos das partículas da mistura de argilas (MB) e do feldspato moído em moinho excêntrico (E) durante 5 (E5), 20 (E20) e 35 (E35) minutos. 69

Figura 4.5. Comparativo das curvas de distribuição de tamanhos das partículas do feldspato moído em moinho de bolas, 1 hora (B1), mortar e excêntrico, 5 minutos (M5 e E5). 70

Figura 4.6. Comparativo das curvas de distribuição de tamanhos das partículas do feldspato moído em moinho de bolas, 4 horas (B4), mortar e excêntrico, 20 minutos (M20 e E20). 70

Figura 4.7. Comparativo das curvas de distribuição de tamanhos das partículas do feldspato moído em moinho de bolas, 7 horas (B7), mortar e excêntrico, 35 minutos (M35 e E35). 71

Figura 4.8.a. Difratoograma da mistura de argilas (MB), mostrando os picos característicos da caulinita (C), illita (I) e do quartzo (Q). 71

Figura 4.8.b. Difratoograma do feldspato (B) mostrando os picos característicos da albita (A), microclina (M), anortita (At) e quartzo (Q).	72
Figura 4.9.a. Micrografia da fração grossa dos pós ($\phi_g=0,689$) (B1).	72
Figura 4.9.b. Micrografia da fração fina dos pós ($\phi_f=0,843$) (JET).	73
Figura 4.10. Comportamento eletrocinético dos pós da mistura de argilas (MB) e do feldspato moído (B).	74
Figura 4.11. Comparativo entre os sistemas moídos em moinho de bolas (MB+Bi), mortár (MB+Mi) e excêntrico (MB+Ei).	75
Figura 4.12. Variação da densidade de empacotamento dos corpos compactados com a quantidade de feldspato na mistura MB+B, com $R_{g/f} = 4,2$ fixa. São apresentados também os valores de densidade de empacotamento para as misturas de MB+Bi ($i = 1, 4$ e 7).	76
Figura 4.13.a. Curvas de escoamento $\eta \times D$ ($\text{pH} = 4,6$) para as misturas com feldspato moído em moinho de bolas.	78
Figura 4.13.b. Curvas de escoamento $\eta \times D$ ($\text{pH} = 9,0$) para as misturas com feldspato moído em moinho de bolas.	78
Figura 4.13.c. Curvas de escoamento $\eta \times D$ ($\text{pH} = 9,0$ com $1,0 \text{ mol NH}_4\text{Cl}$) para misturas com feldspato moído em moinho de bolas.	79
Figura 4.14.a. Curvas de escoamento $\eta \times \tau$ ($\text{pH} = 4,6$) para as misturas com feldspato moído em moinho de bolas.	80
Figura 4.14.b. Curvas de escoamento $\eta \times \tau$ ($\text{pH} = 9,0$) para as misturas com feldspato moído em moinho de bolas.	81
Figura 4.14.c. Curvas de escoamento $\eta \times \tau$ ($\text{pH} = 9,0$ com $1,0 \text{ mol NH}_4\text{Cl}$) para as misturas com feldspato moído em moinho de bolas.	81
Figura 4.15.a. Curvas de escoamento $\tau \times D$ ($\text{pH} = 4,6$) para as misturas com feldspato moído em moinho de bolas.	82
Figura 4.15.b. Curvas de escoamento $\tau \times D$ ($\text{pH} = 9,0$) para as misturas com feldspato moído em moinho de bolas.	82
Figura 4.15.c. Curvas de escoamento $\tau \times D$ ($\text{pH} = 9,0$ com $1,0 \text{ mol NH}_4\text{Cl}$) para as misturas com feldspato moído em moinho de bolas.	83
Figura 4.16. Distribuição de tamanhos das partículas da mistura de argilas	84

(MB), do feldspato moído em moinho de bolas (B) durante 7 horas (B7), e do feldspato moído em “jet-mill” (JET).

Figura 4.17. Distribuição de tamanhos das partículas da mistura da massa padrão com feldspato moído em moinho de bolas durante 7 horas, MB+B7 e da mistura da massa padrão com feldspato moído em “jet-mill”, MB+JET. 84

Figura 4.17.a. Curvas de escoamento $\eta \times D$ (pH = 9,0 com 1,0 mol NH_4Cl) para a mistura MB+B7 e MB+JET com 20% em volume de sólidos na suspensão. 85

Figura 4.17.b. Curvas de escoamento $\tau \times D$ (pH = 9,0 com 1,0 mol NH_4Cl) para a mistura MB+B7 e MB+JET com 20% em volume de sólidos na suspensão. 86

Figura 4.17.c. Curvas de escoamento $\eta \times \tau$ (pH = 9,0 com 1,0 mol NH_4Cl) para a mistura MB+B7 e MB+JET com 20% em volume de sólidos na suspensão. 87

Figura 4.18. Curvas de escoamento $\tau \times D$ (pH = 9,0 com 1,0 mol NH_4Cl) para a mistura MB+B7 com 20 e 30% em volume de sólidos na suspensão. 91

Figura 4.19. Curvas de escoamento $\tau \times D$ para a mistura MB+B7 com 30% em volume de sólidos na suspensão, pH = 9,0 com a adição de 1,0 mol de NH_4Cl ou $(\text{NaPO}_3)_6$. 93

Figura 4.20. Efeito da variação do sal, $(\text{NaPO}_3)_6$ ou NH_4Cl na concentração de 1,0 mol, na densidade do corpo consolidado a partir de suspensões com 30% em volume de sólidos, pH = 9,0 (MB+B7), antes e após a sinterização. 95

Figura 4.21. Diagrama de equilíbrio ternário $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 6\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$. 97

Figura 4.22. Efeito da variação da concentração do sal $(\text{NaPO}_3)_6$, na densidade do corpo consolidado a partir de suspensões com 30% volume de sólidos, pH = 9,0 (MB+B7 e MB+JET), antes e após sinterização. 98

Figura 4.23. Curvas de escoamento $\tau \times D$ para a mistura MB+B7 com 30% em volume de sólidos, pH = 9,0 com concentrações de 0,1 e 1,0 mol de $(\text{NaPO}_3)_6$. 99

Figura I. Diagrama de equilíbrio ternário $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$. 113

Índice de tabelas

Tabela 1.1. Comparação da composição química (% em peso) de argilas brasileiras e espanholas.	4
Tabela 1.2. Composições químicas médias (% em peso) de feldspato brasileiro e espanhol.	5
Tabela 2.1. Energia das partículas em suspensões devido a várias interações.	10
Tabela 2.2. Definições e unidades para os termos mais comuns de viscosidade.	37
Tabela 4.1. Diâmetro médio (dm) das partículas após moagem e razão grossos/finos (Rg/f) na mistura de argilas (MB) e feldspato, para os vários sistemas de moagem.	67
Tabela 4.2. Tensão limite de escoamento das suspensões.	79
Tabela I. Composição químicas das matérias-primas por FR-X.	110
Tabela II. Composição recalculada das matérias-primas, da mistura de argilas MB e da formulação MB + B.	111
Tabela III. Composição dos óxidos majoritários nas matérias-primas e na formulação.	111
Tabela IV. Composição M1 para análise do diagrama ternário $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.	112
Tabela V. Composição M2 para análise do diagrama ternário $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.	114

1. Introdução

1.1 Indústrias de pavimentos e revestimentos cerâmicos

Os produtos cerâmicos classificados como tradicionais, categoria onde se incluem os cerâmicos estruturais como os revestimentos, pavimentos, louça de mesa e sanitária e também os refratários, são elaborados a partir de misturas ou formulações de matérias-primas naturais compostas principalmente por argilas.

Do ponto de vista comparativo com os produtos cerâmicos avançados, tais como os com funções eletro-eletrônicas e magnéticas e os de elevada refratariedade, os pós precursores (uma generalização científica para matérias-primas) para o fabrico dos cerâmicos tradicionais não sofrem praticamente nenhum processo de refinamento, calcinação ou tratamento de superfície após a etapa de lavra do minério de origem [1].

Pode-se avaliar claramente frente a estas afirmações que os consumidores destes insumos estão mais suscetíveis a dissabores tecnológicos quando do seu processamento para a produção dos referidos artefatos que aqueles de cerâmica avançada.

Considerando ainda que estes produtos são fabricados em grande escala (266 milhões de m²/ano de pisos e revestimentos em 1995, somente no Brasil [2]) e que possuem baixo valor agregado, tornando-os de fácil aquisição, deve ser feito um esforço para alargar as tolerâncias das etapas de processamento das matérias-primas, tornando-as robustas [3] perante a variabilidade inerente às matérias-primas naturais.

Na produção de pavimentos e revestimentos cerâmicos, o Brasil se destaca como um dos maiores fabricantes mundialmente reconhecido, ocupando o 4º lugar com 8,0% da produção mundial, dividindo espaço no cenário internacional com a China (26,9%), Itália (16,8%) e Espanha (12,0%).

Como país exportador ocupa o 3º lugar, exportando 0,9% do consumo mundial, dividindo o mercado internacional com Itália (11,1%) e Espanha (6,0%).

Além de fabricar e exportar, o país é o 2º maior consumidor do mundo, participando com 7,3% do total [4].

A produção é distribuída em aproximadamente 75% e 25 % para os mercados interno e externo, respectivamente. Os maiores consumidores dos produtos brasileiros são os países da América Central e do Norte, Extremo Oriente, Austrália e Europa [5].

A produção brasileira de pisos e revestimentos está concentrada principalmente em dois grandes pólos regionais, localizados nos estados de São Paulo e Santa Catarina, cada um respondendo por aproximadamente 55% e 45 % da produção nacional, respectivamente.

Para além dos aspectos comerciais envolvidos e também da capacidade física instalada, estas regiões são tecnicamente diferenciadas por uma das fases do processo de fabricação, a preparação das matérias-primas. São classificadas genericamente como fornecedoras de produtos obtidos a partir do processamento "via seca" no caso de São Paulo e "via úmida" no caso de Santa Catarina.

Estas diferenças, que não se limitam a estes aspectos, têm sido fato gerador de profunda discussão, tanto no meio científico quanto empresarial [6, 7, 8, 9, 10, 11]

1.2 Processamento das matérias-primas

Os processos tradicionais de fabricação de pavimentos por monoqueima são semelhantes e desenvolvem-se nas seguintes etapas consecutivas: preparação das matérias-primas, preparação dos pós para conformação, prensagem, secagem, eventualmente esmaltação e decoração, queima/sinterização, classificação do produto final e embalagem, Figura 1.1.

O processamento "via seca" é aquele onde os pós para prensagem são obtidos pela moagem, geralmente em moinhos pendulares, das matérias-primas previamente secas

(umidade em torno de 3 %) e por granulação em tambores (umidade em torno de 12%).

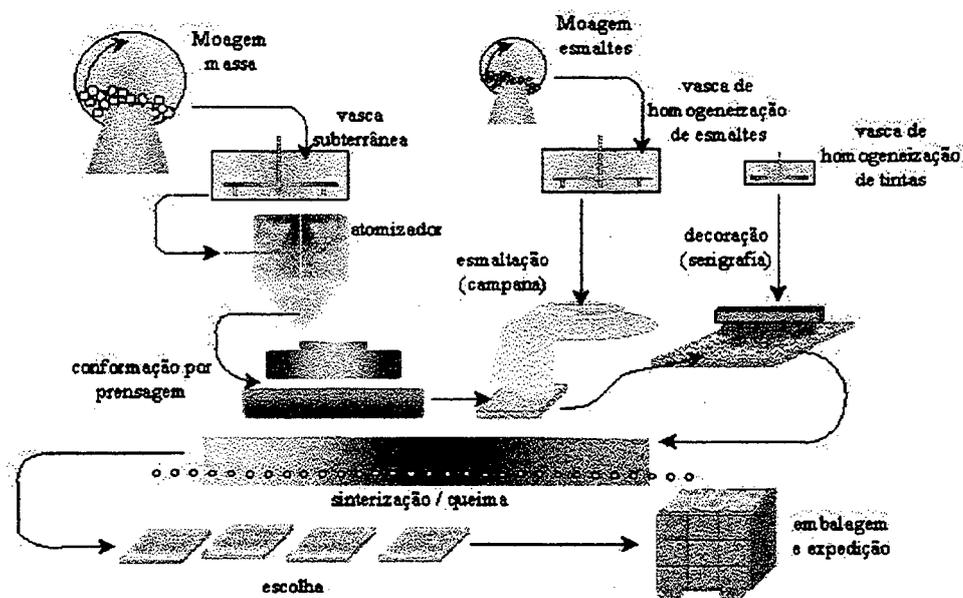


Figura 1.1. Processo de fabricação de revestimentos cerâmicos "via úmida".

O processamento "via úmida" por sua vez, produz os pós para prensagem a partir da moagem em moinhos de bolas, com a adição de água e aditivos. A suspensão é posteriormente forçada a passar pelo atomizador ("spray drier") para a remoção do excesso de água, produzindo um grânulo com umidade residual na faixa de 5-8% [12], Figura 1.1.

Este processo é também o mais comumente encontrado nas indústrias italianas e espanholas para a fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos. O Brasil ainda é um grande consumidor de "pacotes" tecnológicos destes países, envolvendo desde a fabricação e montagem de equipamentos, à produção de matérias-primas para esmaltação e decoração dos suportes (corantes e fritas) e também o desenvolvimento de desenhos e aplicação dos produtos [13].

Um dos aspectos relevantes observados como diferenciador tecnológico no processo de fabricação dos produtos na Itália e Espanha daqueles fabricados no Brasil é a

diversidade de matérias-primas utilizadas na composição das massas cerâmicas nacionais.

Quase que na totalidade, as massas cerâmicas espanholas são obtidas pela mistura de argilas vermelhas (possuem este nome pelo alto teor de óxido de ferro), sendo estas suficientes para provocar as reações físico-químicas desejadas para uma vitrificação adequada da matriz cerâmica [12].

Devido à deficiência constatada nas características químicas das matérias-primas nacionais, evidenciada pela baixa concentração de óxidos alcalinos, principalmente de potássio (K_2O) e de sódio (Na_2O), e alcalino-terrosos, principalmente de cálcio (CaO), Tabela 1.1, e também pela crescente diminuição dos ciclos de queima/sinterização hoje impostos pelos sistemas de produção elevada do tipo monoqueima, com tempos de 40-60 minutos e temperaturas de 1150-1200°C [14], surgiu a necessidade de adicionar à massa, até então argilosa e portanto plástica [15], um aditivo portador destes óxidos.

Tabela 1.1 Comparação da composição química (% em peso) de argilas brasileiras e espanholas.

Elementos (%)	Argilas brasileiras			Argilas espanholas	
	[16]	[17]	[18]	[12]	[19]
SiO_2	45,10	51,80	51,90	61,81	61,81
Al_2O_3	37,60	28,50	32,20	18,02	17,30
Fe_2O_3	0,83	3,46	1,09	6,44	6,34
TiO_2	2,04	1,49	0,96	0,92	0,94
P_2O_5	0,15	0,13	0,07	-	0,32
CaO	0,09	0,17	0,05	0,96	1,86
MgO	0,04	0,39	0,19	1,45	0,96
Na_2O	0,02	0,16	0,02	0,52	0,66
K_2O	0,03	0,80	0,47	3,08	3,27
P.F	13,90	12,60	12,90	6,42	7,34

Entre os aditivos mais utilizados, destacamos o grupo dos feldspatos e feldspatóides: ortoclásio, plagioclásio e nefelina [20]. Um grande esforço tem sido dedicado a

compreender melhor as características destes minerais, por se tratarem de reservas nacionais e pouco caracterizadas [21].

A Tabela 1.2 apresenta valores médios da composição química de alguns feldspatos utilizados em massas cerâmicas.

Tabela 1.2 Composições químicas médias (% em peso) de feldspato brasileiro e espanhol.

Elementos (%)	Procedência	
	Brasil [24]	Espanha [22]
SiO ₂	55,71	68,7
Al ₂ O ₃	22,07	16,6
Fe ₂ O ₃	2,18	0,1
TiO ₂	0,14	-
P ₂ O ₅	-	-
CaO	1,12	0,5
MgO	0,40	0,1
Na ₂ O	10,17	2,6
K ₂ O	5,75	10,5
P.F	-	0,5

Por serem minerais recentemente introduzidos nas composições das massas cerâmicas brasileiras para a produção de pisos, onde as adições são da ordem de 20 a 50% em peso, estudos que caracterizam o comportamento dos feldspatos, reconhecidamente um material não plástico, nas diversas etapas de processamento, são encontrados com pouca frequência na literatura [23,24,25,26].

1.3 Moagem e a interação sólido-líquido

O processamento das matérias-primas utilizadas na formulação de massas cerâmicas até a obtenção de um corpo consolidado não sinterizado (verde) determina grande parte das propriedades finais dos corpos sinterizados. Podemos afirmar que o produto final conserva a memória do processamento antes da queima.

A moagem está entre as etapas do processo que têm recebido grande atenção dos pesquisadores, tanto do ponto de vista técnico-científico [27] quanto operacional-

econômico [28, 29]. O primeiro evidenciado pela complexidade dos fenômenos que ocorrem e o outro em função dos crescentes custos de energia.

A redução de tamanho dos sólidos utilizados nas composições cerâmicas tem por objetivos principais aumentar a homogeneidade das misturas e conferir ao sistema particulado uma superfície específica adequada ao tipo de tratamento térmico posterior especificado.

O processo que garante atualmente estas características é a moagem via úmida.

Quando partículas de um sólido são dispersadas num meio aquoso, a sua interação com espécies iônicas em solução traduz-se no desenvolvimento de uma certa carga superficial, dependente do pH e da concentração de eletrólitos na água [30].

Esta interação ao nível da interface partícula-meio suspensor afeta sobremaneira o comportamento das suspensões quando sujeitas a esforços provocados por forças mecânicas externas ao sistema.

Partículas com cargas da mesma natureza geram um potencial repulsivo elevado e comportam-se em suspensão como entidades isoladas (suspensão dispersa), favorecendo um empacotamento denso. Partículas neutras atraem-se formando flocos persistentes de partículas em contato (suspensões floculadas), dificultando a eficiência do empacotamento.

Concentrações elevadas de espécies iônicas hidratáveis ocultam as cargas superficiais das partículas permitindo que elas se associem em flocos fracos de partículas que realmente não contactam entre si (suspensões coaguladas), atuando a camada de hidratação como lubrificante durante o empacotamento [31].

Em geral, as propriedades reológicas de uma suspensão são dependentes de fatores como viscosidade do meio, concentração de sólidos, densidade, forma, tamanho e distribuição de tamanhos das partículas e grau de estabilidade da suspensão [32].

O efeito das características das partículas, notadamente a distribuição de tamanho das partículas e o empacotamento associado a esta, sobre o comportamento reológico de

suspensões vem sendo abordado por diversos autores nos últimos anos [33, 34, 35, 36].

Estas correlações foram estudadas para sistemas com distribuições mono e bimodais e tamanhos na faixa de 0,1-100 μm , utilizando como material em suspensão alumina [33, 34] e, em alguns casos, argilas [35, 36].

A conclusão geral é que a otimização do empacotamento de partículas melhora o escoamento de uma suspensão (viscosidades mais baixas para uma mesma concentração de sólidos).

1.4 Objetivo

O trabalho proposto concentra-se, tanto pela linha de trabalhos realizados até aqui pelo grupo de materiais da UFSC quanto pela proximidade geográfica, no processamento via úmida de composições cerâmicas para massa de pisos que apresentam absorção de água de 3-6% em peso, classe BIIa [37].

O trabalho aborda o efeito do processo e do tempo de moagem de um feldspato, atualmente utilizado como aditivo fundente em massas cerâmicas tipo grês, através da variação da forma, tamanho médio e distribuição de tamanho das partículas primárias, sobre o comportamento reológico de uma suspensão de argila+feldspato dispersa, floculada e coagulada, e como estas características se transmitem, ou não, ao corpo consolidado e posteriormente sinterizado.

1.4.1 Objetivos específicos

Testar a eficiência da técnica de coagulação de suspensões cerâmicas, atualmente empregada para cerâmicos técnicos, utilizando somente matérias-primas naturais compostas principalmente por argilominerais e feldspato.

Comprovar a utilidade das técnicas de caracterização reológica como ferramenta de controle das propriedades das suspensões cerâmicas.

Analisar os efeitos da moagem de um feldspato em sistemas diversos (bolas, “jet-mill”) no comportamento reológico de suspensões cerâmicas e nas etapas de consolidação (prensagem e filtração sob pressão).

2. Revisão bibliográfica e estado da arte

2.1 Reologia de suspensões de sistemas cerâmicos

2.1.1 Dispersão e estabilidade de pós em líquidos

As suspensões de sistemas cerâmicos são misturas de uma ou mais matérias-primas distribuídas num meio dispersante. A homogeneização, a dispersão e a estabilidade da mistura de partículas de pós cerâmicos em líquidos são passos fundamentais no processamento de cerâmicos de elevado desempenho.

É aceito, de uma forma geral, que tanto as forças que promovem a sinterização como a eficiência desta, são influenciadas pelas propriedades básicas dos pós, tais como a pureza, o tamanho de grão e os gradientes químicos na mistura. Os arranjos de empacotamento e a distribuição das partículas no corpo não sinterizado (verde) controlam a porosidade e a microestrutura [38, 39, 40, 41], e por isso desempenham um papel fundamental no estabelecimento das características finais do produto acabado.

O processo de homogeneização e dispersão de um pó num líquido pode ser tratado em diversas etapas [42].

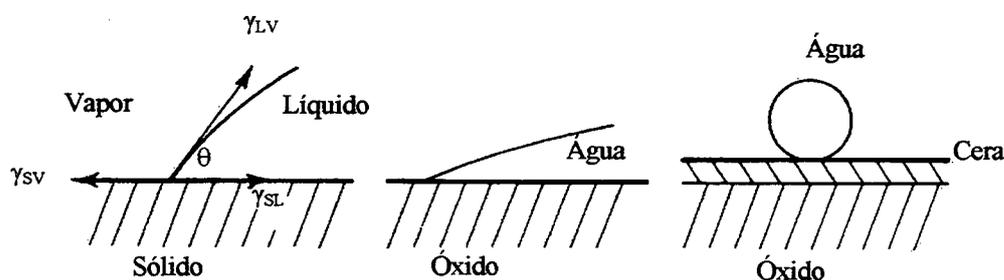


Figura 2.1. Equilíbrio entre tensões superficiais em uma interface sólido-líquido-vapor (exemplo de molhabilidade e não molhabilidade) [43].

Inicialmente deve ocorrer o molhamento das partículas pela fase líquida, que depende da variação das energias livres de superfície das interfaces e estão relacionadas pela equação de Young:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.1)$$

onde γ_{SV} , γ_{SL} e γ_{LV} são as energias livres de superfície das interfaces sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor respectivamente, e θ é o ângulo de contato ou ângulo de equilíbrio, medido na fase líquida, segundo o qual a superfície livre do líquido contata o sólido, Figura 2.1.

Num segundo passo, devem-se eliminar os aglomerados, convertendo-os em unidades primárias isoladas. Nesta etapa deve-se considerar a quantidade de energia dissipada na quebra dos aglomerados durante o processo de mistura. Para os pós contendo frações de partículas coloidais, é importante definir-se a contribuição do tamanho de partícula nas interações interpartículas devidas aos efeitos browniano, hidrodinâmico, gravitacional ou de inércia, durante um escoamento por cisalhamento.

Warren [referenciado em 30] enfatizou que as forças superficiais tais como as eletrostáticas, as de van der Waals, e os movimentos brownianos, podem sobrepor-se às forças de inércia ou gravitacionais para partículas com tamanho na faixa de 0,1 μm , tal como indicado na Tabela 2.1. Para partículas grandes (1 a 10 μm), as forças gravitacionais ou de inércia tornam-se extremamente importantes, e o escoamento do fluido pode conferir energias elevadas às partículas. Sob determinadas condições, as forças mecânicas podem sobrepor-se à energia potencial repulsiva entre as partículas provocando a floculação. Em outros casos, as partículas podem ser separadas se estiverem fracamente aglomeradas.

Tabela 2.1. Energia das partículas em suspensões devido a várias interações [30].

Tipo de Interação	Energia (J) para partículas com tamanhos de		
	0,1 μm	1 μm	10 μm
atração de van der Waals	10	100	1000
repulsão eletrostática	0-100	0-1000	0-10000
movimento browniano	1	1	1
energia cinética de sedimentação	10^{-13}	10^{-6}	10
energia cinética de agitação	1	1000	10^6

Finalmente, as partículas primárias devem permanecer com o grau de dispersão desejado no meio líquido e a reaglomeração deve ser evitada. Para que isto ocorra, a estabilidade da suspensão, viabilizada através da utilização de um agente dispersante, deve ser elevada.

Em meio aquoso a viabilização da estabilidade da suspensão pode envolver simplesmente a alteração das condições da suspensão tais como o pH. Em outros casos pode ocorrer a adsorção de um íon específico pela partícula, provocando um aumento na carga repulsiva. Tanto em meios aquosos como em meios não-aquosos, os dispersantes químicos podem produzir uma força eletrostática repulsiva elevada ou reduzir o potencial atrativo de van der Waals entre as partículas.

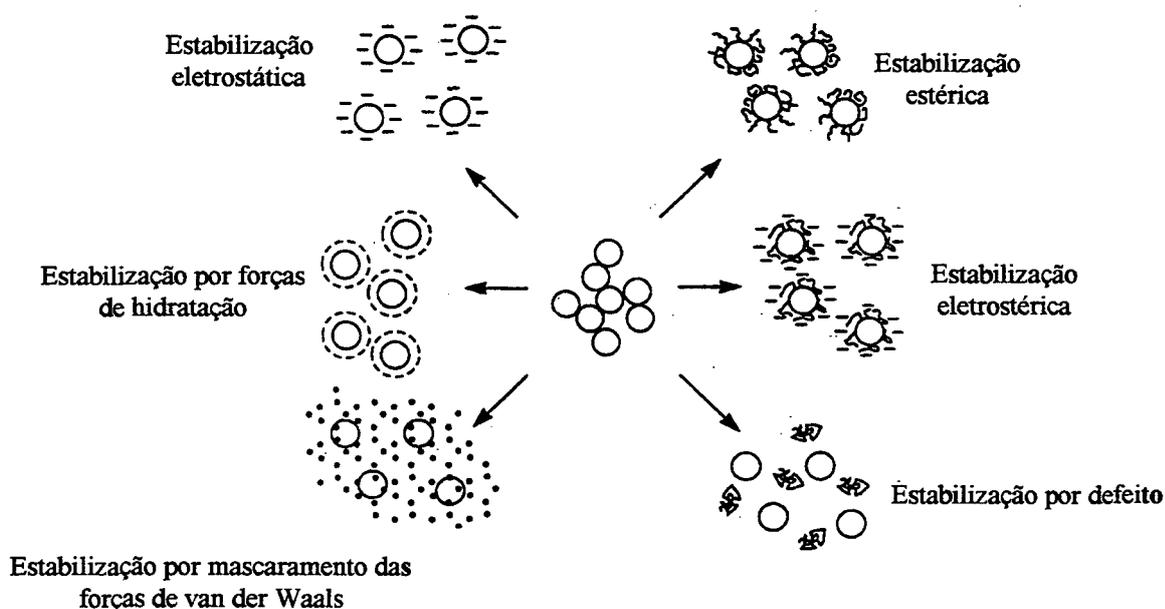


Figura 2.2. Métodos de estabilização de partículas cerâmicas coloidais em líquidos [30].

Há ainda a acrescentar que as partículas também podem ser estabilizadas pela adsorção de polímeros (estabilização estérica) ou pela adsorção de um filme hidrofílico provocando forças de hidratação estrutural. Há casos em que a estabilização é alcançada pela combinação da estabilização estérica e eletrostática, chamada de eletrostérica [30]. Também existem métodos de estabilização de suspensões usando o mascaramento das forças de van der Waals, pela seleção de um meio dispersante compatibilizado com o cerâmico, e a estabilização por defeito,

usando altas concentrações de um polímero não adsorvível. Alguns desses mecanismos são ilustrados na Figura 2.2.

O objetivo principal destes processos é a obtenção de suspensões homogêneas com um comportamento reológico e grau de estabilidade bem definidos.

2.2 Origem das cargas superficiais

Um sistema independente em equilíbrio é caracterizado essencialmente pela homogeneidade ou isotropia de suas propriedades. Impondo a dois sistemas o compartilhamento de um mesmo ambiente, o sistema resultante procurará atingir um novo equilíbrio, diferente do encontrado nos sistemas isolados.

Ao imergirmos um pó cerâmico em água, a superfície deste adquire carga elétrica por interação com as espécies iônicas em solução e forma-se uma interface sólido-líquido. Uma questão importante da química coloidal diz respeito à forma como as partículas adquirem carga. A carga elétrica superficial pode ter diferentes origens, dependendo da natureza das partículas e do meio líquido. As principais contribuições para o surgimento de cargas elétricas na superfície das partículas imersas em um líquido são: a liberação de íons da superfície do material, a adsorção de íons ou dipolos (moléculas de água) a partir do líquido e defeitos na rede cristalina dos materiais [44].

Um exemplo típico do surgimento de cargas por dissociação é a liberação de metais alcalinos e alcalino-terrosos da superfície das partículas de argilominerais como a caulinita. Quando a caulinita é formada, pode ocorrer a substituição isomórfica de íons da rede cristalina com uma determinada valência por outros de valência diferente, por exemplo [43]:



Ocorrendo estas substituições, os íons que estão adsorvidos à superfície, para garantir a neutralidade de cargas na rede cristalina, neste exemplo o K^{+} , Figura 2.3, encontram-se fracamente ligados a partícula, e por isso são facilmente liberados

quando os agregados de argila estão dispersos em água. Esta liberação deixa a partícula negativamente carregada, como ilustrado na Figura 2.3.

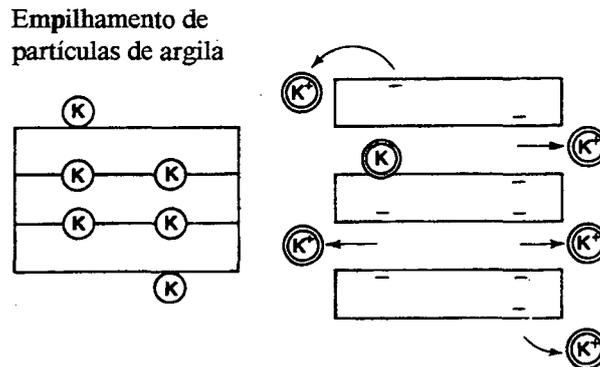
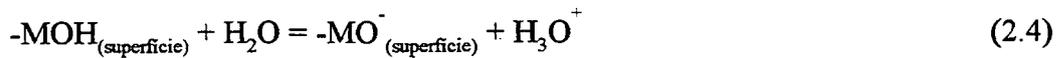


Figura 2.3. As partículas de caulinita tornam-se carregadas, quando em dispersão, liberando íons alcalinos adsorvidos [43].

Na maioria das suspensões contendo partículas hidrofóbicas, a carga da partícula é criada preferencialmente pela adsorção de certos íons específicos na superfície da partícula. Estes íons são denominados íons peptizadores ou íons determinadores de potencial, IDP, ou de carga, ou ainda íons especificamente adsorvidos. Estes íons constituem a parte interna do que mais à frente designar-se-á por dupla camada elétrica. Uma quantidade equivalente de íons de carga contrária ficará acumulada próximo da superfície carregada, constituindo a região externa da dupla camada elétrica. O processo de criação de carga requer a presença de uma quantidade suficiente de um eletrólito contendo o tipo de íons que são especificamente adsorvidos pela superfície da partícula. Este tipo de eletrólito é designado por eletrólito peptizante. Porém, não é necessário adicionar um eletrólito peptizante para que ocorra a criação de carga, já que a dissolução dos produtos do material coloidal ou a dissociação de produtos da água é por vezes suficiente para que se dê a criação de carga.

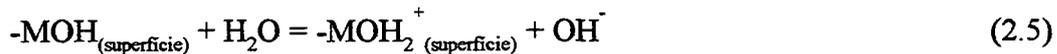
Ao trabalhar-se com óxidos cerâmicos simples, os mecanismos de surgimento de cargas de superfície foram explicados pelo conceito de ácido-base de Lewis envolvendo a troca direta de prótons com a superfície (através de grupos hidroxila da superfície). Por exemplo, se a densidade de elétrons do átomo de oxigênio no grupo MOH é baixa, então a resistência da ligação de hidrogênio formada com o átomo de

hidrogênio polarizado será reduzida, e pode ocorrer a ionização pela molécula da água através do seguinte processo de dissociação [30]:



onde M representa um cátion cerâmico tal como Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} ou Si^{4+} .

Se a densidade de elétrons do oxigênio é alta, então podem-se ligar prótons aos grupos -MOH, provocando dissociação pelo seguinte processo:



2.3 Dupla camada elétrica

O desenvolvimento de cargas à superfície da partícula afeta a distribuição de íons na interface partícula-líquido. Para compensar a carga superficial, os íons antes distribuídos aleatoriamente no seio da solução (contra-íons), concentram-se na interface. Estes são atraídos eletrostaticamente para a superfície e, devido à movimentação térmica, tornam-se regularmente distribuídos através da solução. A carga na superfície da partícula, em conjunto com a nuvem de contra-íons (a qual contém um excesso de íons de carga oposta), constitui a dupla camada elétrica representada na Figura 2.4.

O termo dupla camada elétrica, ou somente dupla camada, é utilizado para descrever o arranjo das cargas e dos dipolos orientados que constituem a região da interface sólido-líquido.

A existência de uma interface com o eletrólito implica necessariamente uma anisotropia nas forças que atuam nas partículas na região da interface. Por causa desta anisotropia, ocorre uma redistribuição das cargas móveis e dos dipolos orientados.

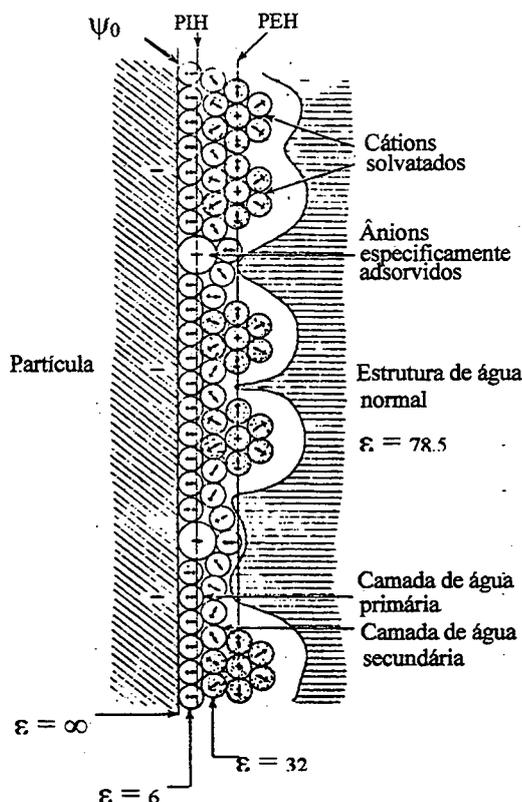


Figura 2.4. Representação da estrutura da dupla camada elétrica, indicando valores da constante dielétrica da água, ϵ , para o sistema partícula-água [45].

As duplas camadas não são uma característica especial das interfaces sólido-líquido, são uma consequência natural da junção de duas fases numa fronteira. Através da maioria das junções entre duas fases, i.e., entre dois materiais, desenvolve-se uma diferença de potencial. Se os materiais possuírem cargas livres móveis, (elétrons ou íons), a diferença de potencial surge da eletrificação dos dois lados da interface em consequência de fenômenos de transferência de carga. Mesmo que essas fases não sejam constituídas por cargas livres mas sim por dipolos permanentes ou moléculas nas quais se podem induzir dipolos, pode surgir uma diferença de potencial através da interface devido a uma orientação resultante dos dipolos que a constituem. Na Figura 2.5 mostram-se alguns exemplos de duplas camadas.

Considere-se ainda a imagem da interface sólido-líquido mostrada na Figura 2.4. O sólido é constituído por uma rede de íons e de elétrons livres. Quando o sólido é carregado com uma densidade de carga q_p , significa que tanto pode existir excesso

(q_p é negativo) como deficiência (q_p é positivo) de elétrons livres na superfície da partícula.

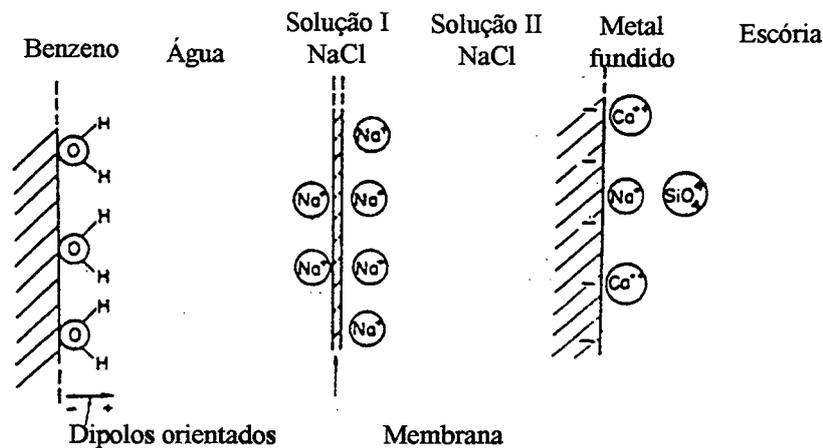


Figura 2.5. Exemplos de duplas camadas elétricas [46].

A primeira linha é ocupada largamente por dipolos de água (Figura 2.6), com uma determinada orientação preferencial produzida (induzida) pelo excesso de carga na partícula. Esta primeira linha forma a camada de hidratação da partícula.

Se o excesso for de cargas negativas na superfície da partícula, existirá um excesso de dipolos de água com as suas extremidades positivas (pontas das setas) apontadas em direção à superfície da partícula.

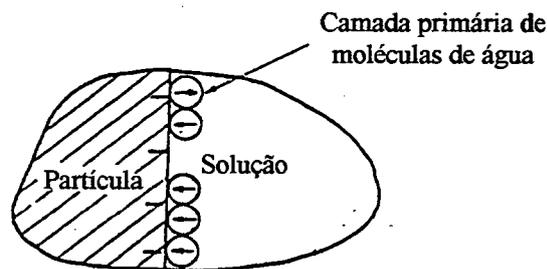


Figura 2.6. A camada de moléculas de água orientadas na superfície da partícula [46].

A segunda linha é largamente reservada para íons solvatados. O lugar geométrico dos centros destes íons solvatados é denominado plano externo de Helmholtz, PEH, Figura 2.7. Entre a primeira linha de água (a camada primária de água) e os íons solvatados existem outras moléculas de água, um tipo de camada de hidratação secundária, fracamente ligada à partícula.

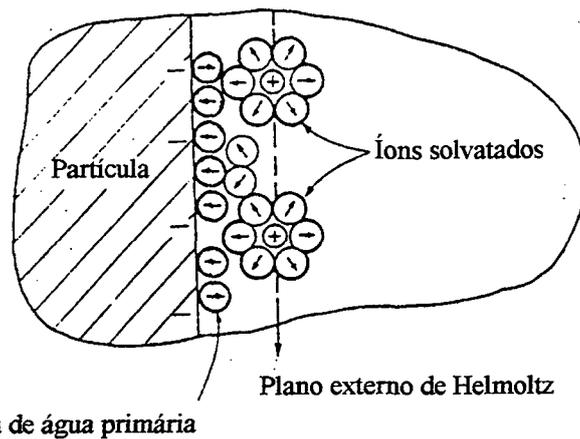


Figura 2.7. Uma camada de íons solvatados sobre a camada da primeira linha de água. O lugar geométrico do centro destes íons solvatados define o PEH [46].

No caso mais simples, a densidade de carga em excesso no PEH (devido aos íons solvatados) é igual e oposta à existente na partícula, Figura 2.8.a. Esta situação, duas camadas de carga em excesso, é que deu origem ao termo dupla camada.

O equivalente elétrico desta situação (duas camadas de carga oposta) é um capacitor, Figura 2.8.b. A diferença de potencial entre estas duas camadas de carga é linear, Figura 2.9.

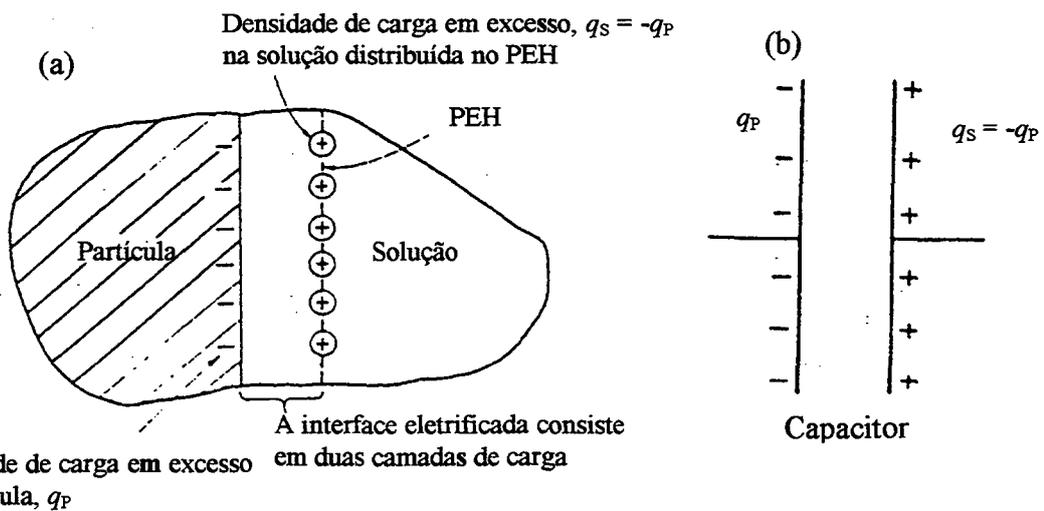


Figura 2.8. (a) Uma dupla camada, um tipo hipotético simples da interface eletrificada, na qual uma camada de íons no PEH constitui a totalidade da carga em excesso, q_s , na solução. (b) O equivalente elétrico da dupla camada é um capacitor [46].

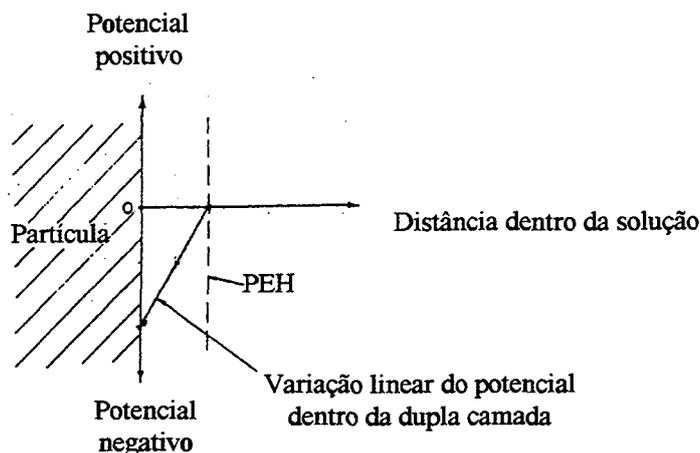


Figura 2.9. Variação linear do potencial correspondente à dupla camada [46].

Um caso que já não é tão simples é aquele em que a densidade de carga em excesso no PEH não é equivalente ao da partícula, mas menor, Figura 2.10. Alguns dos íons solvatados deixam os seus lugares na segunda fila e movimentam-se aleatoriamente dentro da solução.

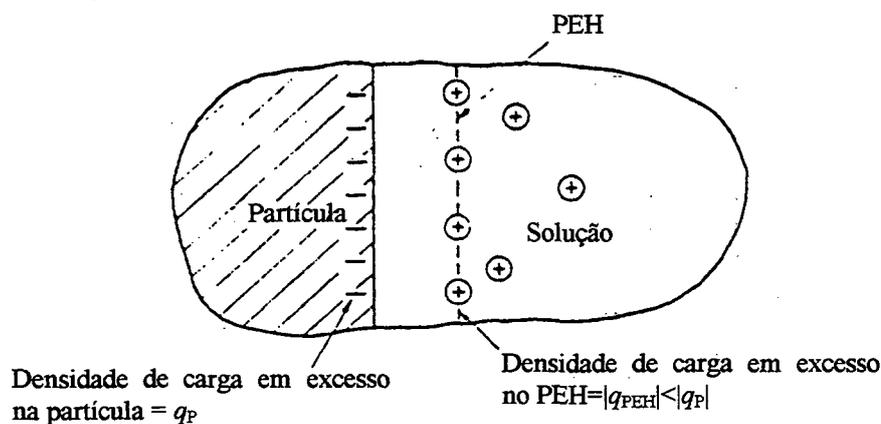


Figura 2.10. Situação onde a densidade de carga em excesso no PEH é menor em módulo do que a carga na superfície da partícula, q_p . A carga remanescente é distribuída na solução [46].

Neste caso a densidade de carga em excesso na solução decresce com a distância à superfície da partícula. Próximo do sólido, suas cargas atraem os íons solvatados para a segunda linha. Mais afastado, os movimentos térmicos têm uma influência comparável às forças na interface sólido-líquido. Suficientemente para dentro da solução, o gradiente de cargas é zero porque os íons positivos e negativos são em

igual número em qualquer região do líquido, e o movimento térmico passa a ser mais importante.

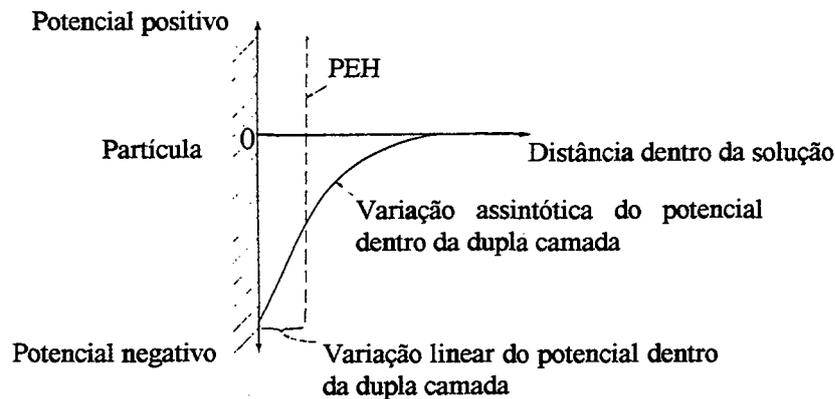


Figura 2.11. Variação do potencial correspondente à atmosfera iônica da Figura 2.10 [46].

Assim, a densidade de carga em excesso na solução (igual e oposta àquela existente no sólido) pode não estar toda fixa no PEH, mas alguma dela pode estar dispersa na solução. O potencial diminui no sentido do centro da solução, de início rapidamente, e depois tende assintoticamente para zero, Figura 2.11.

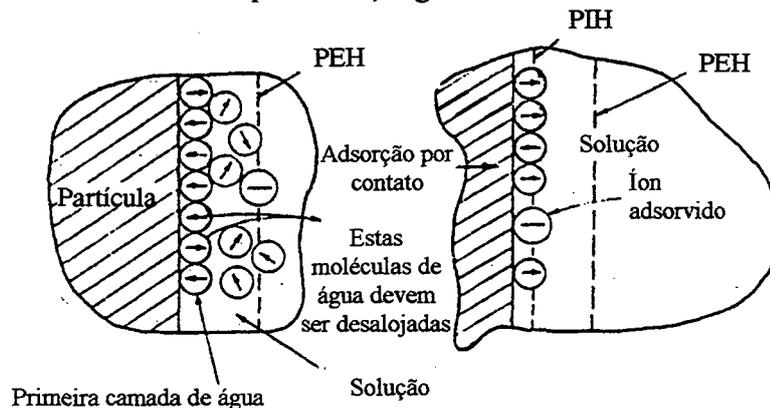


Figura 2.12. Processo de adsorção por contato, onde os íons do PEH deslocam as moléculas de água da primeira linha e são adsorvidos pela superfície da partícula [46].

Apesar da primeira linha estar ocupada por moléculas de água, existem algumas espécies iônicas que encontram o seu caminho para chegar à superfície do sólido, Figura 2.12. Contudo elas não conseguem alcançar a superfície se estiverem impedidas pelas suas próprias camadas primárias de solvente.

Assim, os íons em contato com o sólido são aqueles que não têm uma camada de hidratação primária quando no seio da solução. Em geral, a maioria dos ânions e os

grandes cátions não possuem camadas de solvatação primária, e portanto estes é que podem contatar com a partícula. O local dos centros destes íons é conhecido como plano interno de Helmholtz, PIH, Figura 2.12.

Estes íons em adsorção por contato com a partícula são, como já referidos, chamados de especificamente adsorvidos. A palavra específico é utilizada porque a extensão do fenômeno parece depender mais da natureza química do íon do que da sua carga.

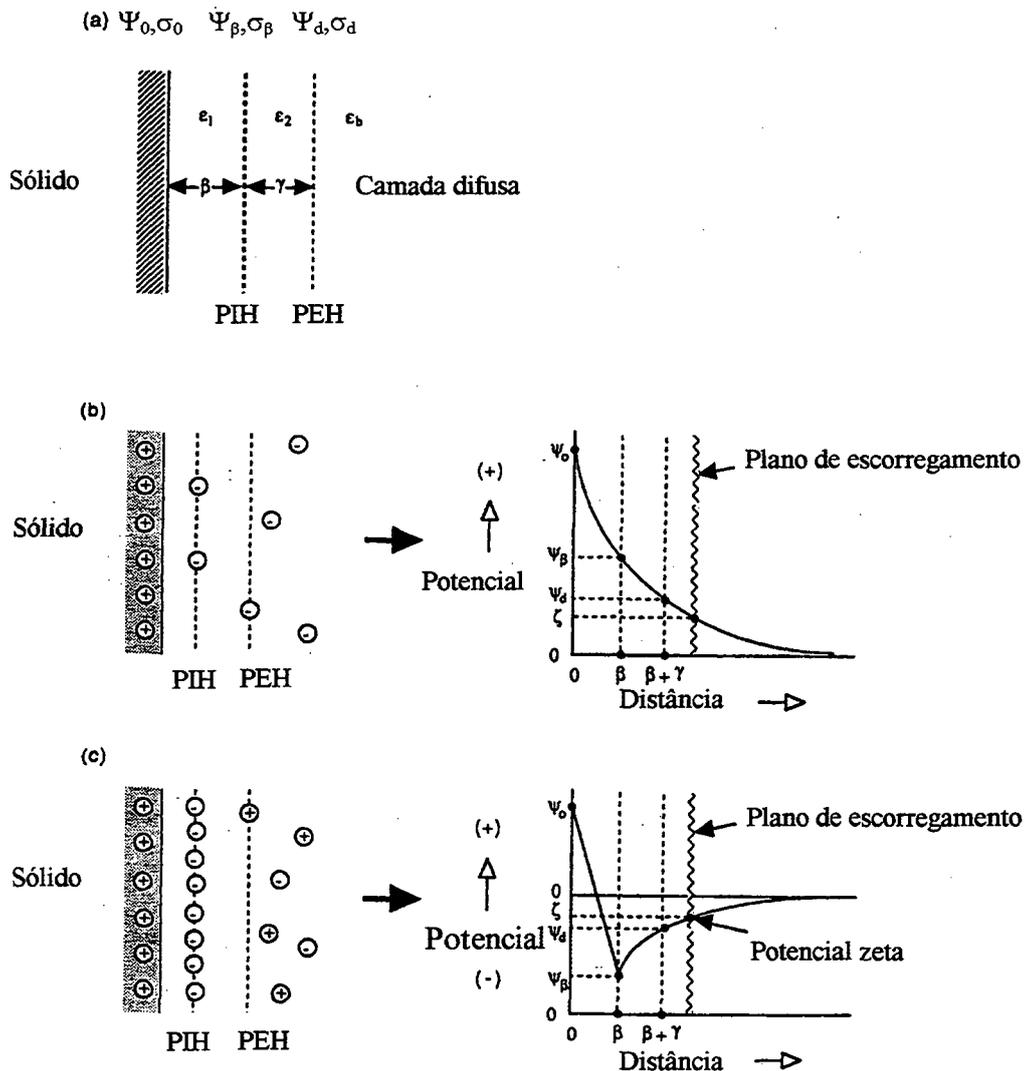


Figura 2.13. A dupla camada elétrica: (a) a região interna da dupla camada elétrica, mostrando o local do PEH e do PIH, o potencial ψ e a densidade de carga σ ; (b) distribuição de contra-íons e o perfil do potencial $\psi(x)$ a partir de uma superfície carregada positivamente; (c) distribuição e queda do potencial através da dupla camada na presença de íons especificamente adsorvidos [47].

A dupla camada elétrica pode considerar-se constituída por duas partes: a região interna de espessura β que inclui os íons mais fortemente ligados à superfície, a uma distância mais ou menos constante desta, também conhecida por camada de Stern, Figura 2.13, e a região externa ou camada difusa, na qual a distribuição dos íons é determinada pelo equilíbrio entre as forças eletrostáticas e a agitação térmica.

Assim, o potencial junto da partícula diminui desde um valor ψ_0 à superfície até se anular no interior da solução. O potencial ψ_β no plano de separação entre as duas camadas, o plano de Stern, recebe o nome de potencial de Stern, Figura 2.13.

A variação do potencial da dupla camada em função do afastamento da superfície carregada é descrita por vários modelos. O primeiro tratamento teórico foi feito por Gouy e Chapman [referenciados em 44]. Este modelo baseia-se nas hipóteses de uma superfície uniformemente carregada, uma solução onde a constante dielétrica é constante e onde as cargas, que são pontuais e obedecem a uma distribuição de Boltzmann, constituem a camada difusa.

Das formulações que consideram a existência da camada difusa, a mais simples é a aproximação de Debye-Hückel [referenciados em 44], que relaciona a variação de potencial ψ ao longo da distância x com o potencial de superfície ψ_0 através da expressão [44]:

$$\psi = \psi_0 \exp(-kx) \quad (2.6)$$

onde k é o parâmetro de Debye-Hückel, também designado por inverso da espessura da dupla camada elétrica, representado por [44]:

$$k = \left(\frac{2000e^2 N_A I}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

onde e é a carga do elétron, N_A é a constante de Avogrado, I é a força iônica, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, ϵ_r a permissividade elétrica do meio suspensor, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

A equação (2.7) indica que k é proporcional à raiz quadrada da força iônica e inversamente proporcional à permissividade do meio suspensor. Assim, a espessura da

dupla camada elétrica, $1/k$, é uma propriedade do líquido e não das partículas. A dupla camada será fina em meios com força iônica elevada e espessa em meios com força iônica baixa.

2.4 Fenômenos eletrocinéticos

Os fenômenos eletrocinéticos resultam de um movimento tangencial entre duas fases carregadas (exemplo: interface sólido-líquido), provocado pela aplicação de um campo elétrico ou de uma força externa que gere uma diferença de potencial.

Um líquido em contato com uma superfície sólida carregada, ou seja, com a existência de uma dupla camada elétrica, movimentar-se-á quando da aplicação de um campo elétrico. Esta resposta do líquido é chamada de eletrosmose.

A aplicação de um campo elétrico a uma suspensão de partículas carregadas com um determinado sinal, provoca o movimento destas em direção ao eletrodo com carga de sinal contrário. Este fenômeno é conhecido como eletroforese e está representado na Figura 2.14.

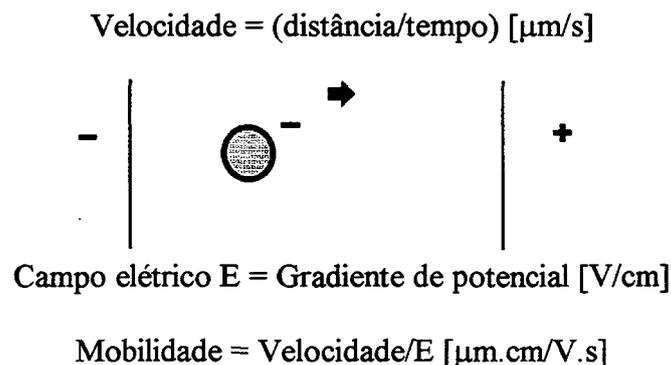


Figura 2.14. Eletroforese [48].

Experimentalmente foi observado que a velocidade da partícula, v , é proporcional à intensidade do campo elétrico aplicado, E . Para partículas esféricas a relação é [44]:

$$v = \mu_E E \quad (2.8)$$

onde μ_E é chamado mobilidade eletroforética da partícula.

Durante o escoamento, surge um plano hidrodinâmico de escorregamento na dupla camada. Este plano está localizado entre a camada de Stern e a camada difusa, Figura 2.13. O potencial neste plano de escorregamento, que é a parte móvel da dupla camada que rodeia a partícula, é chamado de potencial zeta, ou potencial ζ , e pode ser calculado através da mobilidade eletroforética. Foram deduzidas duas relações simples entre a mobilidade eletroforética e o potencial ζ . As duas relações diferem na razão entre a espessura da dupla camada $1/k$ e o raio da partícula a . Para um $ka > 100$ (partículas grandes, elevada força iônica) utiliza-se a equação de Smoluchowski [30]:

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon} \mu_E \quad (2.9)$$

onde ϵ é a constante dielétrica e η a viscosidade do meio.

Com um $ka < 1$ pode usar-se a equação de Hückel [30]:

$$\zeta = \frac{3\eta}{2\epsilon} \mu_E \quad (2.10)$$

Para valores de ka intermédios, o fator de conversão depende de um modo complexo da força iônica e mobilidade absoluta. A morfologia das partículas pode também influenciar o fator de conversão, e a teoria existente é válida apenas para partículas esféricas monodispersas [referenciado em 30]. A relação também é muito sensível à distorção da nuvem iônica causada pelo potencial elétrico aplicado, efeito conhecido como relaxação [referenciado em 49]

Smoluchowski concluiu que a relação entre a velocidade da partícula, v , e o campo elétrico aplicado, E , tem a forma [44]:

$$v = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta E}{\eta} \quad (2.11)$$

A partir das medidas do potencial ζ pode-se inferir sobre os tipos de íons e espécies que determinam a estrutura da dupla camada. Este tipo de informação é importante para o controle da estabilidade, reologia e características de sedimentação de uma suspensão.

Dois parâmetros importantes que descrevem a dupla camada elétrica de uma partícula

sólida são o ponto de carga zero, PCZ, e o ponto isoelétrico, PI. Healy et al. [referenciado em 49] define o PCZ como o valor de pH para o qual os íons determinadores de potencial, (IDP), atrás do plano de Stern, conferem à partícula uma carga superficial $\sigma_0 = 0$, i.e., para o qual o potencial de Stern é $\psi_\beta = 0$. O PCZ de óxidos metálicos é determinado pela concentração de H^+ ou OH^- ; o de sais fracamente solúveis pela concentração de IDP na rede. Quando os dois mecanismos de formação de cargas à superfície operam simultaneamente, tanto as espécies iônicas como os produtos de reação determinam o PCZ [49].

O ponto isoelétrico, PI, é definido como o valor de pH para o qual o potencial $\zeta = 0$ [49]. Assim, resumindo, pode-se dizer que o PCZ refere-se à situação em que uma partícula ou superfície não possui carga e o PI à de uma partícula que não apresenta eletroforese, i.e., que não se move sob a ação de um campo elétrico, ou uma superfície que não apresenta eletrosmose. Estas quantidades não são intercambiáveis, pois o PI caracteriza a carga na camada difusa ($\sigma_d=0$) e o PCZ refere-se somente à carga na superfície da partícula (σ_0).

2.5 Adsorção de espécies iônicas simples na interface das partículas

A adsorção de espécies iônicas simples, usadas como agentes dispersantes, na interface líquido-partícula pode alterar as propriedades elétricas da interface (carga e potencial). De fato a maioria dos agentes dispersantes atuam por adsorção específica à superfície ativa de íons de carga contrária. No caso oposto, de íons de adsorção não específica, tais como os de um eletrólito indiferente, o efeito global é simplesmente o da redução da espessura da dupla camada provocando a floculação.

Para a superfície de um óxido imerso em água, os prótons e as hidroxilas são especificamente adsorvidos tal como se ilustra com as equações (2.4) e (2.5) e por isso são determinadores do potencial. A carga superficial fixa (σ_0) pode ser expressa pela diferença na densidade de adsorção entre H^+ e OH^- adsorvidos na superfície e pode ser formulada do seguinte modo [30]:

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (2.12)$$

onde Γ_{H^+} e Γ_{OH^-} são as densidades de adsorção de H^+ e OH^- respectivamente e F é a constante de Faraday. Portanto aumentando ou diminuindo o pH, pode-se controlar a carga eletrostática nas partículas.

A carga superficial torna-se menos negativa na presença de cátions metálicos especificamente adsorvidos, por exemplo M^{2+} , de tal modo que [30]:

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-} + z\Gamma_{M^{2+}}) \quad (2.13)$$

Na presença de ânions especificamente adsorvidos $H_nA^{(z-n)-}$ a carga superficial torna-se mais negativa, de tal modo que [30]:

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-} - z\Gamma_{A^{2-}}) \quad (2.14)$$

onde Γ_M^{2+} e Γ_A^{2-} são as densidades de adsorção do cátion de metal e do ânion respectivamente. A relação entre a carga global e o pH estabelecido pelo balanço de prótons e seus complexos e os ânions ou cátions especificamente adsorvidos está ilustrada na Figura 2.15.

Assim, de uma forma mais simples, pode-se dizer que na ausência de íons especificamente adsorvidos, cátions ou ânions, as condições de PCZ e de PI são estabelecidas unicamente pelos íons provenientes da dissociação da molécula de água, os íons H^+ e os OH^- .

Neste caso específico, o valor de pH a que ocorre o PCZ (atingido quando a densidade de cargas positivas iguala a densidade de cargas negativas na superfície da partícula) é igual ao valor de pH onde ocorre o PI (atingido quando a densidade de carga global, estabelecida pelas espécies H^+ ou OH^- , em contato com a superfície da partícula mais as espécies que constituem a camada difusa, conferem um potencial nulo).

Se existirem em solução íons especificamente adsorvíveis pela superfície da partícula, vai ocorrer uma perturbação no equilíbrio existente entre a quantidade de espécies positivas e a das negativas, mais concretamente H^+ e OH^- , em toda a dupla camada.

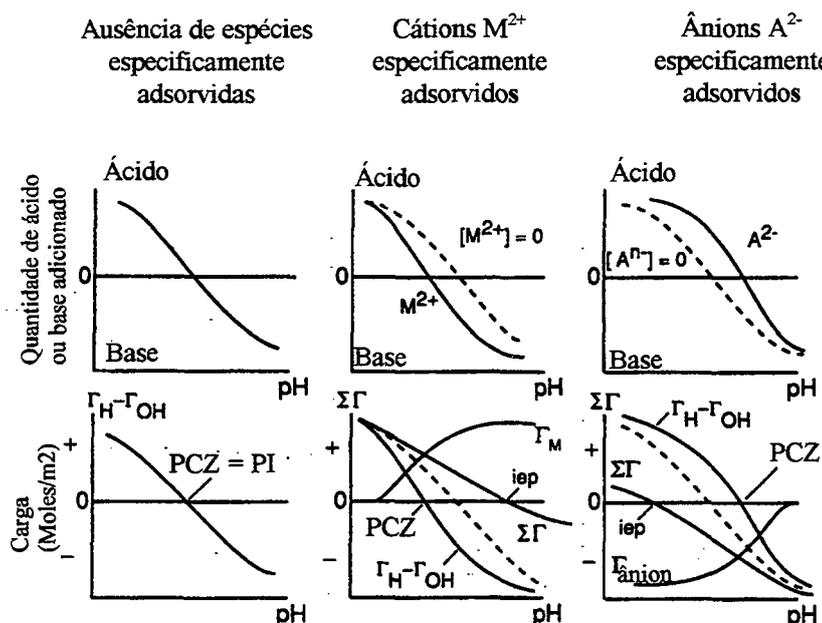


Figura 2.15. A carga global de uma superfície hidrolisada de um óxido é definida pelo equilíbrio da adsorção na interface de H^+ ou OH^- e seus complexos e pelos ânions e cátions especificamente adsorvidos. Os cátions especificamente adsorvidos aumentam o pH do ponto isoeletrico mas diminuem o pH do ponto de carga zero. Inversamente, os ânions especificamente adsorvidos diminuem o pH do ponto isoeletrico mas aumentam o pH do ponto de carga zero [30].

Assim, se as espécies iônicas especificamente adsorvidas forem positivas (por exemplo cátions metálicos M^{2+}), à adição desta espécie vai corresponder uma diminuição no valor de pH para o qual ocorre o equilíbrio entre H^+ e OH^- , i.e., o valor de pH ao qual surge o PCZ é mais baixo, e um aumento no valor do pH para o qual o potencial zeta se torna nulo, i.e., para o PI. Já se a espécie iônica especificamente adsorvida for negativa, ocorre exatamente o oposto, o valor de pH para o PCZ torna-se mais alto e o pH para o PI torna-se mais baixo.

De um modo geral, as suspensões vão mostrar instabilidade coloidal na região de pH correspondente ao PI, onde a taxa de floculação tem um valor máximo, indicando que não existe barreira repulsiva para evitar a floculação rápida. Como a carga e o potencial aumentam para valores de pH de ambos os lados do pH para o PI, o sistema torna-se mais estável nessa faixa de valores. Geralmente a estabilidade requer um potencial repulsivo de pelo menos 30 a 40 mV. Por convenção, tanto a carga como o

potencial são considerados negativos abaixo e positivos acima do pH correspondente ao PI.

De acordo com a teoria da dupla camada de Stern, os cátions mantêm a sua camada de hidratação na adsorção. Quanto mais alta a valência do íon, mais forte a adsorção e mais baixa a concentração de eletrólito requerida para flocular o sistema. Para íons com a mesma valência, quanto menor o tamanho do íon hidratado, tanto maior a capacidade de hidratação. Geralmente, na ausência de efeitos químicos específicos, tanto o tamanho do íon como a sua carga podem ter influência no processo de adsorção e nas propriedades da dupla camada.

Para os pós de óxidos cerâmicos, o valor de pH ao qual corresponde o PCZ (tradicionalmente determinado em água onde PCZ = PI) é bastante reprodutível e por isso serve como indicação geral sobre a capacidade da superfície para perder ou atrair prótons. Geralmente os óxidos mais ácidos têm um pH de PCZ baixo, e os óxidos básicos têm valores de pH de PCZ elevados, por exemplo: α -SiC, $\text{pH}_{\text{PI}} = 3$; ZrO_2 , $\text{pH}_{\text{PI}} = 7$; Al_2O_3 , $\text{pH}_{\text{PI}} = 8$; Y_2O_3 , $\text{pH}_{\text{PI}} = 9$ [30].

2.6 Forças de superfície

2.6.1 Forças eletrostáticas

Quando duas partículas com carga do mesmo sinal se aproximam até distâncias curtas (<60 nm) que permitam a interação entre as suas camadas difusas, estabelecem-se entre elas forças eletrostáticas repulsivas. O valor e o alcance desta repulsão são significativamente reduzidos quando comparados com a repulsão coulumbiana que poderia ocorrer entre as superfícies sem a presença dos contra-íons das camadas difusas.

A descrição matemática destas forças de caráter repulsivo é muito complexa e a sua resolução exige métodos numéricos complexos [referenciado em 54]. No entanto, algumas simplificações permitem chegar à seguinte expressão para o potencial repulsivo de natureza eletrostática, V_R , válida para eletrólitos simétricos (por exemplo o NaCl) e distâncias de separação $H_0 > 1/k$ [50]:

$$V_R(x) = \epsilon k \psi_0^2 \exp(-kH_0) \quad (2.15)$$

2.6.2 Forças de van der Waals

As forças de van der Waals surgem da interação de dipolos elétricos moleculares ou atômicos cujas orientações são interdependentes de tal forma que estes se atraem uns aos outros. Três tipos de interações podem ser distinguidas:

- a. Um dipolo molecular permanente gera um campo elétrico que tem a propriedade de orientar outros dipolos permanentes, o suficiente para que sejam atraídos para o primeiro. Estas são conhecidas como as forças de orientação de Keemson.
- b. Um dipolo permanente induz um dipolo num átomo, molécula ou meio polarizável, e o dipolo induzido é orientado de tal forma que é atraído. Estas recebem o nome de forças de indução de Debye.
- c. Um dipolo instantâneo, surgindo da flutuação da distribuição de cargas eletrônicas, induz outros dipolos nos átomos e moléculas vizinhos. Outra vez os dipolos induzidos são atraídos pelo indutor. Estas forças são conhecidas como as de London ou forças de dispersão.

Com exceção dos materiais muito polares, as forças de dispersão de London, são as que mais contribuem para as forças de atração de van der Waals. As forças de interação entre moléculas têm um alcance muito reduzido, variando com o inverso da sexta potência da distância entre elas. Para calcular a dependência da energia atrativa V_A , por unidade de superfície com a distância entre dois corpos macroscópicos, Hamaker [referenciado em 50] considerou duas placas de tamanho infinito e espessura δ , colocadas no vácuo a uma distância H_0 , e deduziu a seguinte expressão [50]:

$$V_A(H_0) = -\left(\frac{A}{12\pi H_0^2}\right) \quad (2.18)$$

válida quando $H_0 \ll \delta$. A é a constante de Hamaker, que depende do número de átomos por unidade de volume e das propriedades dielétricas do material e das do meio em que se encontra. A expressão é válida para pequenos valores de H_0 . Para distâncias maiores a força decai mais rapidamente devido ao tempo necessário à

propagação dos efeitos elétricos que a originam. Este desvio é conhecido como efeito de retardamento.

2.6.3 Teoria DLVO

Esta teoria sobre a estabilidade de suspensões diluídas, descreve a interação dos potenciais repulsivos, devido à existência das duplas camadas elétricas, com os potenciais de atração de van der Waals.

Derjaguin e Landau, Verwey e Overbeek [referenciados em 49] desenvolveram separadamente esta teoria em 1941 e 1948, respectivamente, a qual é representada pela seguinte equação:

$$V_T = V_R + V_A \quad (2.17)$$

Esta combinação de um potencial repulsivo, V_R (positivo), representado por uma função exponencial decrescente com a distância entre as superfícies, cujo alcance depende da força iônica do meio suspensor, com um potencial atrativo, V_A (negativo) representado por uma função que varia com uma potência do inverso da distância e que é insensível à força iônica, origina o comportamento ilustrado na Figura 2.16.

As curvas de energia potencial total de interação V_T , em função da distância de separação interpartículas H_0 , mostram traços característicos que descrevem a estabilidade do sistema.

O perfil da curva de interação total (V_T) depende dos valores relativos das energias componentes (V_A e V_R) e encontra-se intimamente ligado à possibilidade de floculação das partículas [50]. Quando o potencial de superfície das partículas é elevado e a força iônica do meio reduzida, as forças repulsivas (V_R) dominam a distâncias maiores e a curva de interação apresenta uma barreira de energia. É esta barreira de energia que se opõe à aproximação das partículas e tende a mantê-las separadas, Figura 2.16.a.

A altura da barreira de energia, ou máximo primário, depende da densidade de carga superficial e da concentração de eletrólito. Quando V_{\max} é suficientemente superior à energia térmica das partículas, $k_B T$ (movimento browniano), as partículas não

conseguem vencer esta barreira e a suspensão estará dispersa ou defloculada, constituindo um sistema estável.

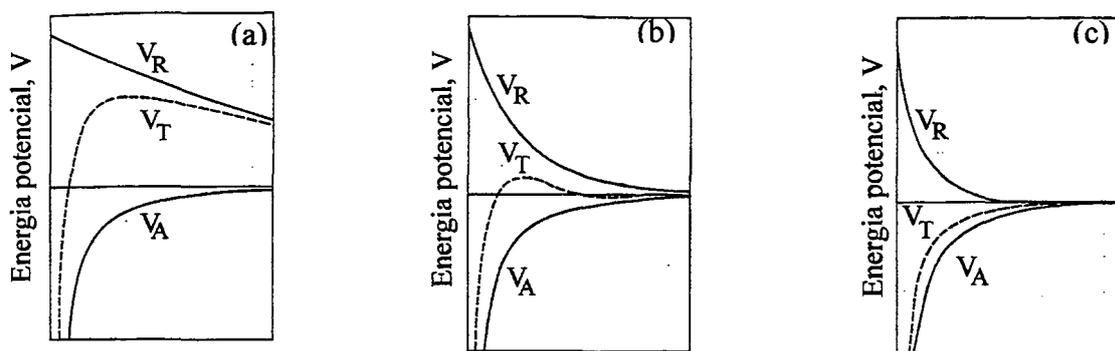


Figura 2.16. Energia de interação entre duas partículas com potencial de superfície constante. (a) força iônica reduzida, (b) força iônica moderada (c) força iônica elevada [50].

Quando a concentração de eletrólito é aumentada, a compressão da região difusa da dupla camada elétrica reduz o alcance da componente repulsiva, fazendo com que o potencial atrativo (V_A) de van der Waals seja significativo para distâncias de separação dentro da faixa de repulsão. É nesta situação que se pode formar o mínimo secundário, Figura 2.16.b. Neste estado as partículas estão fracamente ligadas, dando lugar a um estado de floculação facilmente reversível, devido à pouca profundidade do mínimo, V_{\min} .

Para valores de força iônica elevados, a ação combinada da diminuição do potencial repulsivo (potencial de Stern) e da queda mais rápida do potencial na camada difusa podem reduzir consideravelmente o alcance das forças repulsivas, Figura 2.16.c. Nestas condições não existe barreira energética. Todas as colisões entre partículas levarão ao contato. As partículas atingem o mínimo primário, e a velocidade de floculação será elevada. A este sistema é dado o nome de sistema floculado ou instável.

Podemos concluir que a teoria DLVO propõe uma forma de controlar e otimizar o efeito do potencial repulsivo através da concentração do eletrólito. O potencial de superfície calculado pela teoria DLVO a partir de medidas de forças de superfície [51], mostra uma boa concordância com os resultados determinados a partir das medidas do potencial ζ , Figura 2.17.

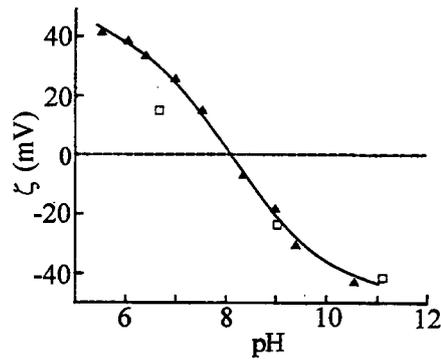


Figura 2.17. (a) Potenciais de superfície calculados através de medidas de força de superfície entre cristais de safira imersos em uma solução 0,001 M de NaCl para vários valores de pH (quadrados) comparados com medidas independentes de potenciais ζ (triângulos) de γ -alumina [30].

2.6.4 Exclusões da teoria DLVO

Apesar da teoria de DLVO ter sido bem sucedida na descrição da estabilidade das partículas em suspensão, existem algumas restrições ao seu uso. Inicialmente, deve-se considerar que a teoria se aplica apenas a suspensões de partículas monodispersas, eletrostaticamente carregadas, que colidem devido à interação entre duas partículas. Na prática, em suspensões com elevado teor de sólidos podem ocorrer várias interações simultaneamente.

Na teoria de DLVO consideram-se apenas as interações de van der Waals e da dupla camada elétrica. As forças estruturais de hidratação (repulsivas), hidrofóbicas (atrativas) e capilares (atrativas) [54] não estão incluídas. Presentemente não existe nenhuma teoria geral que trate destas forças adicionais, muitas vezes dependentes de características da superfície (ex.: rugosidade).

Derjaguin et al [referenciado em 30] e Horn [54] apresentaram recentemente uma revisão sobre as interações das forças superficiais na qual é dada atenção especial às forças estruturais de repulsão hidrofílica e de atração hidrofóbica.

A teoria de DLVO veio também a revelar-se com muito pouco sucesso na explicação dos efeitos do mínimo secundário, particularmente com sistemas de colóides monodispersos concentrados. Por exemplo, na teoria de DLVO, uma diminuição na concentração do eletrólito aumenta k^{-1} e diminui a profundidade do mínimo

secundário ou simplesmente o elimina. Contudo, em vários sistemas monodispersos concentrados, mostrou-se que uma diminuição no eletrólito produz um sistema ordenado e estabilizado, que se crê ser causado por um aumento no alcance das forças eletrostáticas repulsivas.

2.6.5 Forças de hidratação

Como descrito anteriormente, estudos experimentais das propriedades de floculação de suspensões sugerem a existência de sistemas que não são explicados pela teoria DLVO.

Os resultados destes experimentos indicaram que existe um termo extra no balanço de forças de superfícies imersas em líquidos, chamado de força estrutural.

O termo estrutural surge quando se considera o meio que separa as superfícies das partículas como sendo formado por moléculas do líquido num arranjo de camadas ordenadas entre as superfícies, e não mais como um meio contínuo e isotrópico, como sugerido pela teoria da dupla camada elétrica. Um exemplo é o caso das forças de solvatação ou, especificamente quando o meio é a água, forças de hidratação. A sua existência se faz sentir para distâncias de separação $H_0 < 5$ nm [51, 52].

Outros exemplos do afastamento entre a força prevista pela teoria DLVO e a registrada experimentalmente são mostrados nas Figura 2.18 e 2.19.

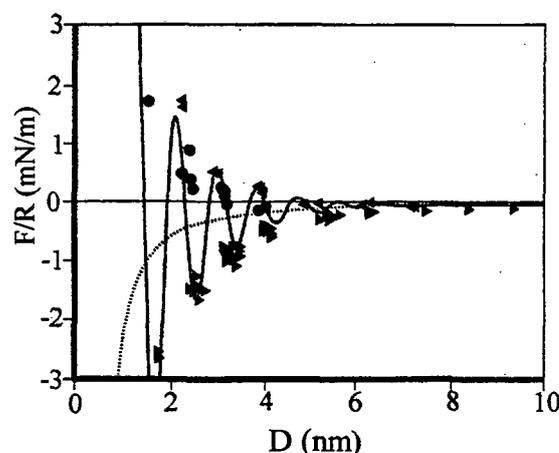


Figura 2.18. Confirmação experimental de uma força estrutural devido a efeitos de empacotamento molecular [53].

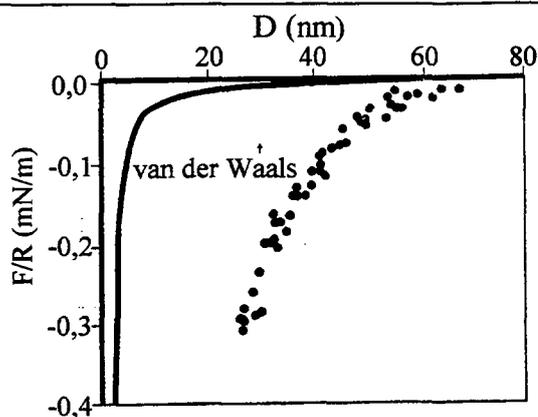


Figura 2.19. Comprovação da existência de uma força não usual fortemente atrativa de longo alcance, entre superfícies hidrofóbicas imersas em água [54].

A interação total entre duas partículas é genericamente definida como:

$$V_T = V_R + V_A + V_E \quad (2.18)$$

onde V_E é o termo estrutural.

Evidências recentes da existência de um termo V_E foram demonstradas pela observação de que algumas suspensões coloidais não flocculam mesmo a concentrações muito elevadas de eletrólito, onde a dupla camada deveria estar completamente comprimida [44].

Este fenômeno surge quando contra-íons hidratados competem com os íons da camada difusa, reduzindo o potencial eletrostático repulsivo. Portanto, o excesso de contra-íons hidratados transforma uma rede de partículas dispersa em uma rede atrativa devido ao potencial de van der Waals que está sempre presente. Porém, a nova camada superficial hidratada não elimina a carga superficial das partículas cuja repulsão se faz sentir para distâncias muito curtas, Figura 2.20.

Forma-se assim não uma rede coesa de partículas em contato, à qual corresponde um valor de potencial no mínimo primário, tal como previsto pela teoria DLVO, mas sim uma rede de partículas separadas por um fino filme lubrificante que evita o contato entre elas, designada por rede coagulada, à qual corresponde um mínimo de potencial muito menos profundo, tal como apresentado na Figura 2.20.

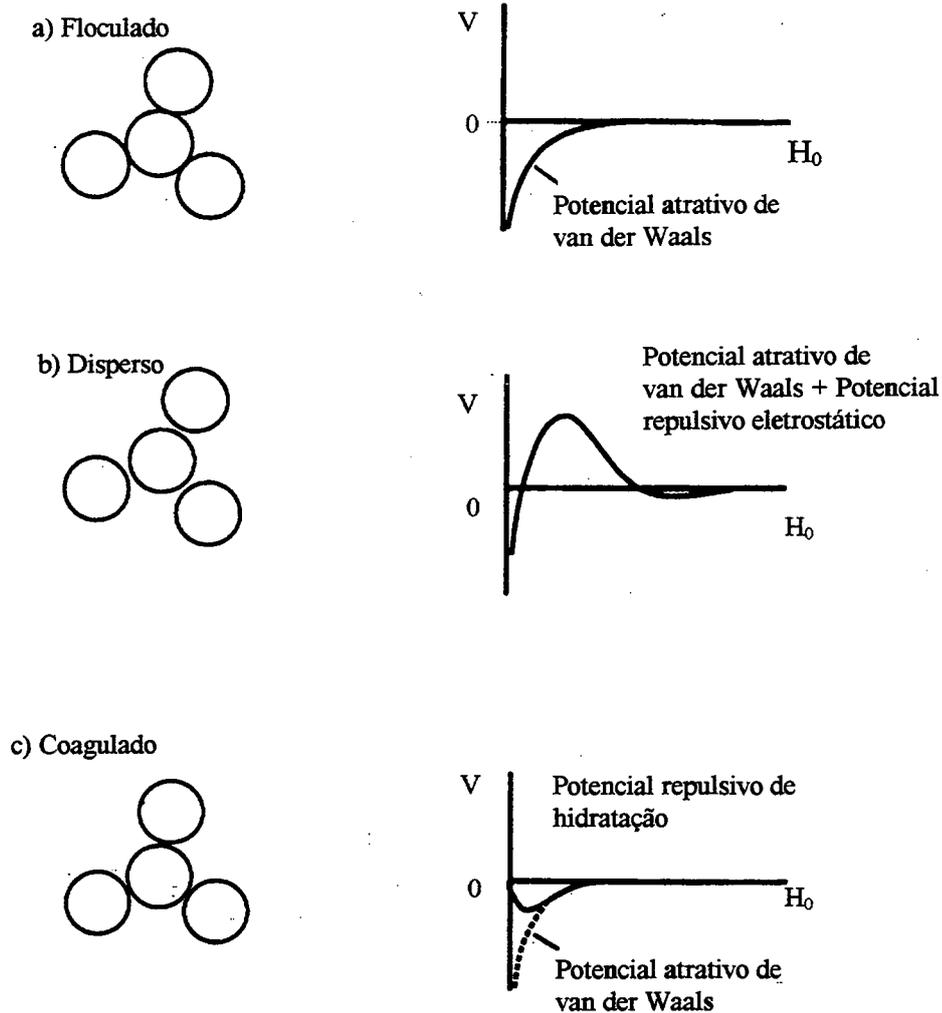


Figura 2.20. Esquema das três redes de partículas em suspensão e seus respectivos potenciais; V representa o potencial interpartícula e H_0 representa a distância de separação entre as superfícies das partículas[30].

2.7 Comportamento reológico de sistemas cerâmicos

2.7.1 Conceitos básicos

Reologia é definida como a ciência da deformação e escoamento dos materiais [54], quando sujeitos a uma tensão. De um modo geral, o objetivo do termo é mais restrito e exclui tópicos mais abrangentes como a teoria da elasticidade, a hidrodinâmica e a aerodinâmica [referenciado em 55].

Os métodos reológicos são largamente utilizados para determinar as propriedades de suspensões concentradas de pós cerâmicos, que de maneira geral não estão previstas

pelas leis de Hooke da elasticidade nem pela de Newton da viscosidade.

O comportamento reológico é um parâmetro direto do processamento de suspensões, o qual deve ser apropriadamente ajustado para a obtenção de corpos verdes com propriedades otimizadas após a conformação.

Uma vez que as suspensões concentradas de cerâmicos são muitas vezes constituídas por partículas com um tamanho na faixa coloidal, as forças interpartículas têm um efeito pronunciado no seu comportamento reológico.

2.7.2 Sólidos ideais

O comportamento ideal de um sólido elástico sujeito a uma tensão normal de tração σ_T , é descrito pela lei de Hooke como:

$$\sigma_T = \varepsilon E \quad (2.19)$$

onde E é o módulo de Young ou módulo de elasticidade do material e ε a deformação.

Para tensões tangenciais, conhecidas também como de cisalhamento ou de corte, τ , o comportamento correspondente é definido por:

$$\tau = \mu \alpha \quad (2.20)$$

onde μ é o módulo de cisalhamento e α o ângulo de distorção, conforme definido na Figura 2.21.

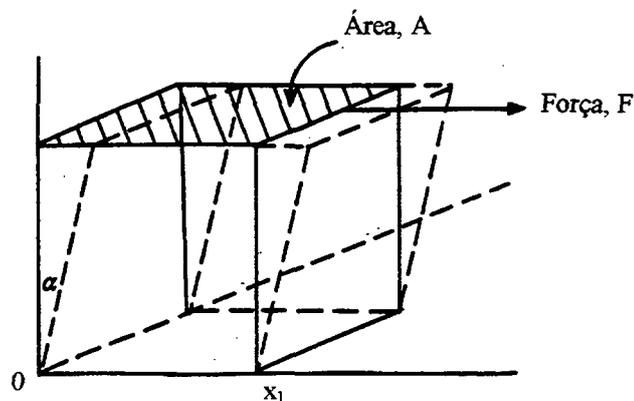


Figura 2.21. Deformação (distorção) α produzida pela aplicação de uma tensão de cisalhamento τ (F/A) [44].

2.7.3 Líquidos ideais

O comportamento ideal de um líquido quando sob ação de uma tensão de cisalhamento, τ , é descrito pela lei de Newton, onde:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.21)$$

sendo η a constante de proporcionalidade conhecida como viscosidade e $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento. Neste caso particular, $\dot{\gamma}$ é igual ao gradiente de velocidade, D , definido, conforme Figura 2.22, por:

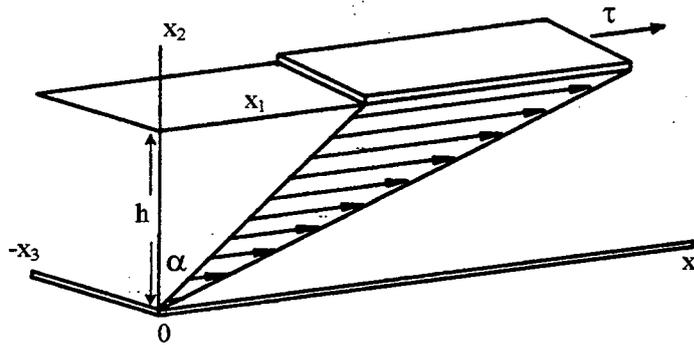


Figura 2.22. Deformação (escoamento) de um líquido, resultante de uma tensão de cisalhamento aplicada [44].

$$D = \dot{\gamma} = \frac{d}{dt}(\tan \alpha) = \frac{1}{h} \frac{dx_1}{dt} = \frac{v}{h} \quad (2.22)$$

Vários termos envolvendo a viscosidade têm sido utilizados para definir situações diversas. A Tabela 2.2 apresenta definições e unidades para os termos mais comuns de viscosidade.

Destes termos, o que relaciona a viscosidade do meio suspensor η_0 , com a fração volumétrica de sólidos ϕ na suspensão, é conhecido como viscosidade intrínseca $[\eta]$, que é definido como um número adimensional pela expressão [56]:

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \left[\frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0 \phi} \right] \quad (2.23)$$

Tabela 2.2. Definições e unidades para os termos mais comuns de viscosidade [55].

Símbolo	Definição	Unidades
η	coeficiente de viscosidade de um fluido ou suspensão.	Pa.s = 10 poise (1 mPa.s = 1 cP)
η_s		
η_0	viscosidade do meio suspensor.	idem viscosidade
η_r	viscosidade relativa = η/η_0 .	adimensional
η_{sp}	viscosidade específica = $(\eta/\eta_0) - 1$.	adimensional
η_{red}	viscosidade reduzida: viscosidade específica por concentração de sólidos = η_{sp}/ϕ .	adimensional
$[\eta]$	viscosidade intrínseca: valor limite da viscosidade reduzida quando ϕ se aproxima de zero.	adimensional
η_k	viscosidade cinemática = η/ρ , onde ρ é a densidade da suspensão.	stoke = cm^2/s
η_{ap}	viscosidade aparente: tensão de cisalhamento/taxa de cisalhamento para qualquer taxa de cisalhamento em um fluido não-newtoniano.	Idem viscosidade
η_{pl}	viscosidade plástica de um fluido de Bingham.	Idem viscosidade

2.8 Classificação reológica das suspensões

A reologia das suspensões diz respeito à forma como estes materiais respondem a uma tensão ou deformação aplicada.

Em geral um material pode ser caracterizado por dois tipos de comportamento reológico. O material pode ser descrito como um sólido, mostrando um comportamento elástico caso a deformação seja totalmente recuperada após remoção da tensão aplicada, ou ser descrito como um líquido, tendo uma resposta viscosa, caso ele escoie sob a ação de uma tensão muito pequena.

Usualmente muitos materiais, e isto inclui as suspensões concentradas, são caracterizados por ambas as respostas, tanto elástica como viscosa, dizendo-se que

têm um comportamento viscoelástico. O tipo de resposta depende da escala de tempo do ensaio. Caso se aplique uma pequena deformação ou tensão muito rapidamente a um material viscoelástico, ele responde elasticamente. Se a tensão ou a deformação forem aplicadas durante um tempo longo, o material escoará mostrando uma resposta viscosa.

É possível classificar um dado sistema por comparação do tempo de relaxação t do sistema com a escala de tempo da medida experimental t_0 e obter assim um número adimensional denominado número de Deborah (D_e):

$$D_e = \frac{t}{t_0} \quad (2.24)$$

Quando D_e é muito grande o sistema comporta-se como um sólido (infinito para um sólido elástico ideal), e quando D_e é muito pequeno (zero para um fluido newtoniano), escoar como um líquido. Quando D_e é aproximadamente unitário, a resposta é viscoelástica.

Líquidos que não se comportam como prevê a equação (2.21) são chamados de fluidos não-newtonianos. Estes podem ou não possuir propriedades viscoelásticas. Portanto, podemos dizer que todos os líquidos viscoelásticos são não-newtonianos, porém nem todos os líquidos não-newtonianos são viscoelásticos.

2.8.1 Estado estacionário

Os diferentes tipos de resposta viscosa em estado estacionário podem ser ilustrados por gráficos de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento, ou viscosidade versus taxa de cisalhamento, Figura 2.23. Estas representações do comportamento das suspensões são chamadas de curvas de escoamento ou de consistência.

No caso mais simples (curva a), chamado comportamento newtoniano, a curva de escoamento é uma linha reta que passa pela origem. A equação (2.21) descreve este comportamento, sendo a inclinação da linha igual à viscosidade η , também chamado de coeficiente de viscosidade. O recíproco da viscosidade η , é chamado de fluidez, ϕ , e é dado por:

$$\phi = \frac{1}{\eta} \quad (2.25)$$

Na prática, suspensões concentradas mostram um comportamento de escoamento mais complexo onde a viscosidade depende do cisalhamento, variando seu valor para cada ponto da curva. Em tais sistemas, ditos não-newtonianos, a equação (2.21) pode ser igualmente utilizada para descrever o comportamento de escoamento. Nestes casos a proporcionalidade entre τ e $\dot{\gamma}$ é mantida por uma viscosidade aparente ou viscosidade dependente do cisalhamento $\eta(\dot{\gamma})$.

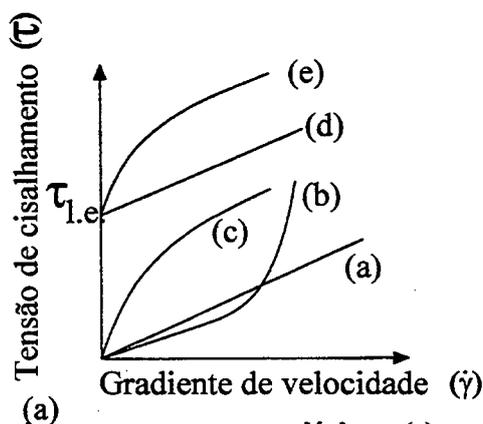
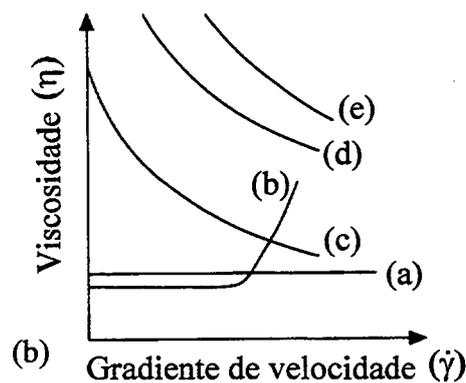


Figura 2.23. Classificação de comportamentos reológicos. (a) $\tau \times \dot{\gamma}$. (b) $\eta \times \dot{\gamma}$. Curva a, newtoniano; b, espessamento com o cisalhamento; c, diluição com o cisalhamento; d, plástico de Bingham; e, plástico não-linear [30].

Um sistema de espessamento com o cisalhamento (shear thickening) (também chamado de dilatante) é caracterizado por um aumento da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento (curva b).

Caso a viscosidade diminua quando a velocidade de cisalhamento aumenta, o sistema é designado de diluição com o cisalhamento (shear thinning) ou pseudoplástico (curva c).

Comumente, as suspensões concentradas mostram um comportamento plástico sem deformação até que se exceda uma tensão limite de escoamento, $\tau_{l.e.}$. Se a curva de escoamento for linear acima de $\tau_{l.e.}$, o sistema é dito plástico de Bingham (curva d), e é descrito pelo modelo de Bingham [referenciado em 30] como:

$$\tau = \tau_{l.e.} + \eta_{pi} \dot{\gamma} \quad (2.26)$$

onde a viscosidade plástica, η_{pi} é definida como o declive da curva de escoamento para $\tau > \tau_{l.e.}$. A tensão de escoamento $\tau_{l.e.}$ no modelo de Bingham é por vezes chamada de tensão de escoamento de Bingham.

A curva acima da tensão de escoamento pode não ser linear (curva e). Este comportamento pode ser descrito pelo modelo de Herschel-Buckley [referenciado em 30]:

$$\tau = \tau_{l.e.} + k_1 \dot{\gamma}^n \quad (2.27)$$

onde k_1 e n são constantes, ou pelo modelo de Casson [referenciado em 30] por:

$$\tau^{1/2} = \tau_y^{1/2} + k_2^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} \quad (2.28)$$

onde k_2 é uma constante. A exatidão da tensão de escoamento determinada depende do modelo aplicado, e deve por isso ser considerada um parâmetro do modelo e não uma propriedade verdadeira do material.

As propriedades reológicas das suspensões concentradas são muitas vezes dependentes do tempo. Se a viscosidade aparente diminuir continuamente com o tempo sob a ação de um esforço de cisalhamento com uma recuperação subsequente da viscosidade quando o escoamento é interrompido, o sistema é tixotrópico, Figura 2.24.

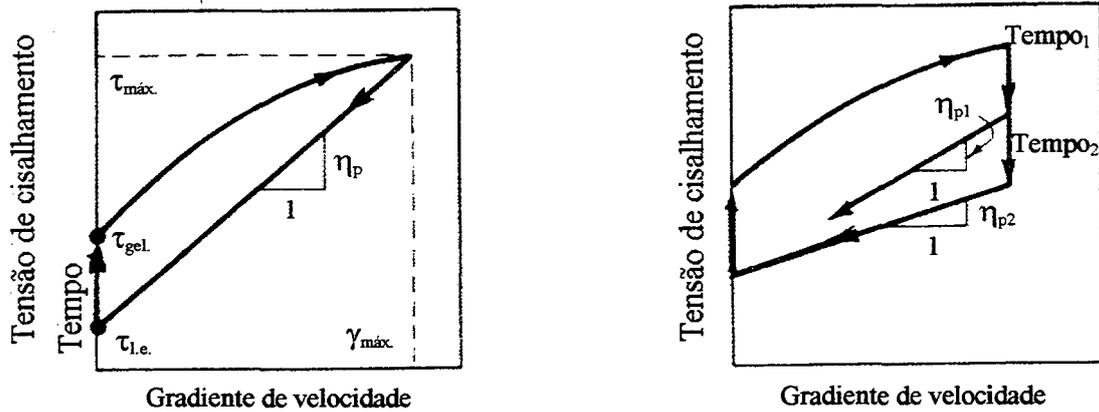


Figura 2.24. A tensão de cisalhamento diminui para um gradiente de velocidade constante, indicando comportamento tixotrópico[43].

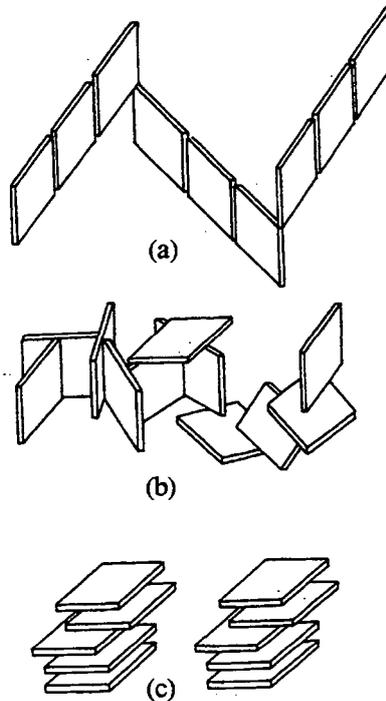


Figura 2.25. Arranjos possíveis dos flocos de partículas de argila em forma de placa. (a) borda-a-borda; (b) borda-a-face; (c) face-a-face [56].

Todas as estruturas floculadas requerem tempo para destruir e reconstruir suas estruturas, e a tixotropia está geralmente associada a suspensões floculadas. As suspensões de argilas são exemplos clássicos, Figura 2.25.

O comportamento oposto é designado por antitixotrópico ou reopéxico.

A tixotropia não deve ser confundida com a diluição com o cisalhamento, que é uma

característica do sistema independente do tempo. Sistemas que mostrem uma diminuição irreversível da viscosidade com o cisalhamento devem ser designados por destrutivos ao cisalhamento e não por tixotrópicos.

2.8.2 Viscoelasticidade

O comportamento viscoelástico de suspensões concentradas pode ser estudado por diversos procedimentos. As medidas transientes envolvem dois tipos de procedimentos: medidas de relaxação da tensão, que inclui a aplicação de uma pequena deformação constante e a medição da tensão em função do tempo, e medidas de fluência, as quais incluem a aplicação de uma tensão constante e a medição da deformação em função do tempo.

O método mais utilizado é talvez o das medidas oscilatórias, também designado por oscilação forçada, o qual pertence à família das medições dinâmicas.

As medidas oscilatórias consistem na sujeição do material a uma deformação oscilante contínua, para uma gama de frequências, e na medida do valor do pico de tensão τ_0 e da diferença de fase entre a tensão e a deformação δ , Figura 2.26. É usualmente empregue uma deformação sinusoidal.

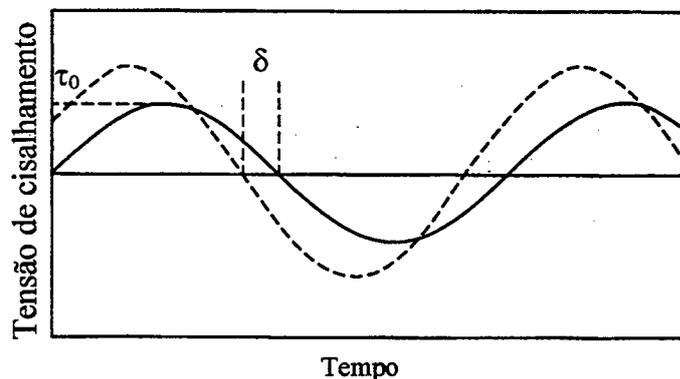


Figura 2.26. Ilustração esquemática de uma resposta viscoelástica a uma deformação oscilatória. A linha tracejada representa a deformação aplicada e a linha contínua representa a tensão. δ é a medida da diferença de fase [30].

2.9 Fatores que influenciam o comportamento reológico de suspensões

2.9.1 Efeito da concentração de sólidos

O fluxo laminar de um fluido newtoniano é modificado pela presença de partículas suspensas, aumentando a resistência ao escoamento do fluido.

A contribuição de partículas sólidas na viscosidade de uma suspensão, η_s , relacionada com a viscosidade do meio suspensor, η_0 , para concentrações reduzidas, foi primeiramente formulada por Einstein [56] através da expressão:

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_0} = (1 + k\phi) \quad (2.29)$$

onde η_r é a viscosidade relativa, ϕ representa a fração volumétrica das partículas suspensas no líquido e k é uma constante de valor igual a 2,5 para partículas esféricas.

O coeficiente k é o fator de forma hidrodinâmico aparente das partículas [43] e representa a contribuição específica de uma partícula sólida para o aumento da viscosidade de uma suspensão [56].

Batchelor [referenciado em 30], ampliou esta abordagem considerando interações entre pares de partículas obtendo:

$$\eta_r = 1 + 2,5\phi + 6,2\phi^2 \quad (2.30)$$

A equação da viscosidade de Einstein foi concebida para condições muito especiais de uma suspensão, considerando que a suspensão analisada é muito diluída, contendo partículas que não interagem entre si e não são solvatadas, e por fim que a forma das partículas restrinja-se a esferas rígidas.

Para concentrações mais elevadas ($\phi > 0,05$), as interações afetam o comportamento reológico, deixando por isso de se aplicar a relação anterior. Neste caso são usados modelos empíricos como o de Krieger-Dougherty [30]:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-[\eta]\phi_{\max}} \quad (2.31)$$

ou o modelo de Quemada [30]:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-2} \quad (2.32)$$

onde ϕ_{\max} é a fração volumétrica máxima e $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca (2,5 para partículas esféricas).

2.9.2 Efeito da forma das partículas

A equação de Einstein foi deduzida para partículas esféricas. Em sistemas reais, as partículas geralmente apresentam formas diferentes da esférica.

Para um fluxo laminar, os movimentos hidrodinâmicos de partículas não esféricas são descritos como elipsóides em revolução com seus eixos de rotação adequadamente orientados em relação à direção do escoamento. Estes movimentos elipsoidais aumentam a quantidade de energia dissipada e, conseqüentemente, a viscosidade do fluido [56].

Como está definido pela equação (2.23), a viscosidade intrínseca $[\eta]$ é igual a constante k na equação de Einstein.

O quanto uma partícula aproxima-se de uma forma elíptica, quando em revolução, é definido pela razão de aspecto $\theta = c/a$, onde c é o eixo de rotação do elipsóide e a o outro eixo. Para o caso de uma partícula de argila em forma de placa, c é igual a espessura (e) e a igual a dimensão lateral da placa (l).

Neste caso, θ é menor que a unidade e é representado por uma elipse com os pólos achatados, e a viscosidade intrínseca é dada por Kuhn e Kuhn [referenciado em 56] como:

$$[\eta] = \frac{5}{2} + \frac{32}{15\pi} \left(\frac{1}{\theta} - 1\right) - 0,628 \left[\frac{1 - \theta}{1 - 0,075\theta} \right] \quad (2.33)$$

Assim, suspensões de partículas argilosas apresentando uma relação de comprimento/espessura (l/e) de 100 ($\theta = 0,01$), devem apresentar uma viscosidade intrínseca de 69,1, muito maior que o valor de 2,5 previsto para partículas esféricas.

Barnes [80] desenvolveu formas empíricas para o efeito de razões de aspecto elevadas na viscosidade intrínseca $[\eta]$, para as seguintes formas:

$$\text{discos: } [\eta] = 3 (\text{razão de aspecto})/10 \quad (2.34)$$

$$\text{cilindros: } [\eta] = 7 [(\text{razão de aspecto})^{5/3}]/100. \quad (2.35)$$

A Figura 2.27 mostra a variação da viscosidade de suspensões para partículas com diferentes formas, para a mesma concentração de sólidos.

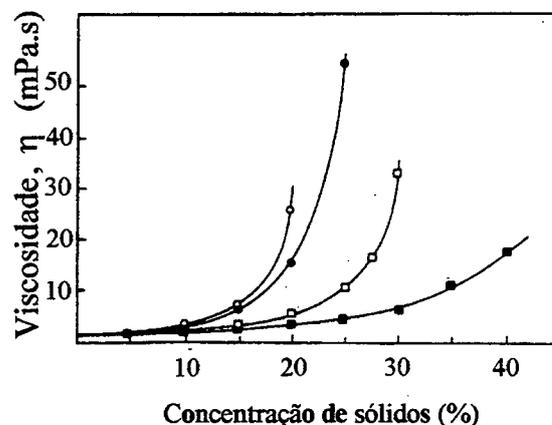


Figura 2.27. Viscosidade de suspensões de partículas com formas diferentes em função da concentração de sólidos, para uma taxa de cisalhamento de 300 s^{-1} (■) esferas; (□) grãos; (●) placas; (○) bastões [56].

O efeito da forma da partícula no comportamento reológico das suspensões concentradas não é ainda bem compreendido. De uma forma geral tem sido afirmado que uma elevada razão de aspecto ou formas irregulares, conduzem a um baixo valor de $\phi_{\text{máx}}$ e a viscosidades mais elevadas do que as partículas esféricas (para uma mesma concentração de sólidos e tamanho de partícula).

2.9.3 Efeito do tamanho e da distribuição

A mistura de vários tamanhos de partículas, até uma distribuição contínua de tamanhos, conduz a um empacotamento das mesmas diferente do esperado para partículas do mesmo tamanho.

Furnas [30] desenvolveu um modelo para a determinação da densidade máxima de empacotamento de partículas em misturas bimodais de tamanhos. Neste modelo, a densidade máxima de empacotamento depende da proporção e razão de tamanhos, $R_{g/f}$, entre grossos e finos, Figura 2.28, sendo que as partículas finas deverão ser suficientemente pequenas para preencher os espaços intersticiais que resultam do empacotamento das partículas grossas. Quanto maior a razão de tamanhos, maior a densidade de empacotamento máxima. Isto é verdade para uma razão de tamanhos limite de aproximadamente 20:1, mas requer uma diferença de no mínimo 20% nos tamanhos das partículas para que se atinja um máximo [57].

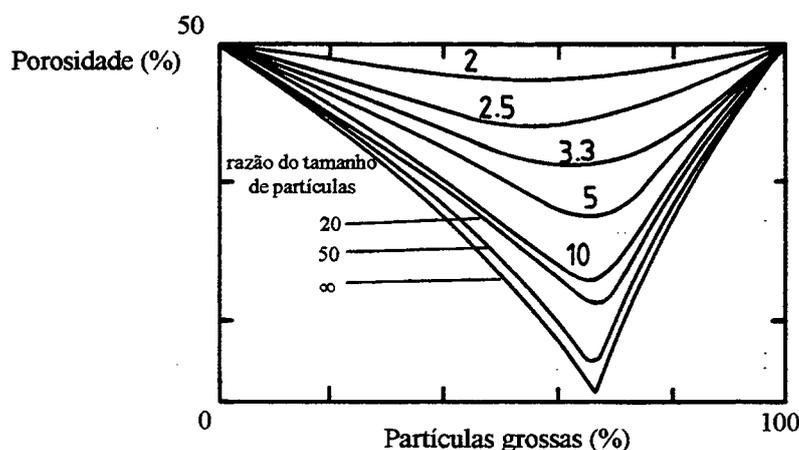


Figura 2.28. Variação da densidade de empacotamento com a composição de uma mistura bimodal de tamanhos. Estruturas bi-dimensionais são mostradas para cinco composições possíveis [59].

Mais tarde o modelo de Furnas foi estendido para misturas ternárias e multimodais por McGeary [58], que demonstrou experimentalmente que para se obter um empacotamento eficiente deve existir no mínimo uma diferença de sete vezes entre os diâmetros das esferas dos vários componentes que compõe individualmente a mistura.

Estes estudos permitiram verificar que a fração máxima do volume ocupado por sólidos, $\rho_{\text{máx}}$ (densidade máxima de empacotamento), podia ser bastante superior à do empacotamento aleatório denso ($\rho_{\text{máx}} = 0,64$), podendo atingir valores de $\rho_{\text{máx}} = 0,85$, desde que a razão de tamanhos fosse a correta. Ressalta-se que estes modelos se aplicam apenas a partículas grossas ($>10 \mu\text{m}$) e que a existência de heterogeneidades e inclusões [30] provocam a diminuição de $\rho_{\text{máx}}$.

O trabalho de Zok [59] evidencia, através de um modelo geométrico, o efeito de inclusões rígidas que provocam os chamados efeito de superfície e efeito de contato entre as inclusões, conforme pode ser visto na Figura 2.29. O volume excluído do empacotamento das partículas da matriz pelo efeito de superfície é o equivalente às calotas esféricas representadas na Figura 2.29.a. O efeito de contato entre as partículas grossas exclui do empacotamento das partículas da matriz um volume equivalente ao anel pendular representado na Figura 2.29.c

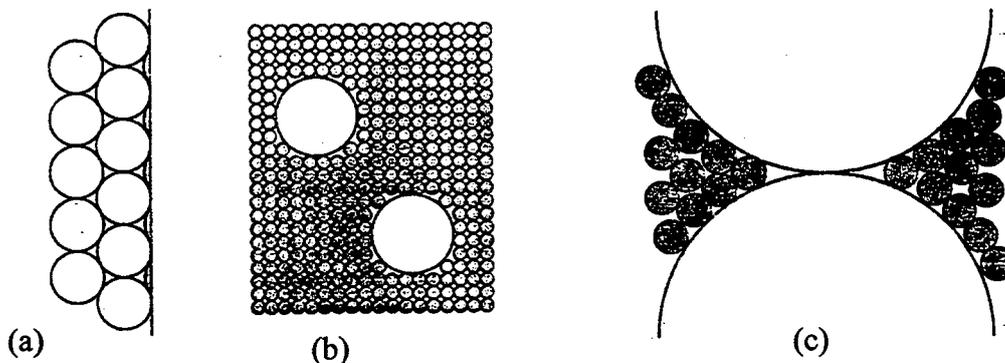


Figura 2.29. (a) Representação esquemática da perturbação no empacotamento de partículas da matriz, devida à superfície de inclusões. (b) Idealização do empacotamento das partículas da matriz na superfície da inclusão. (c) Representação esquemática da perturbação no empacotamento de partículas da matriz devida ao contato inclusão-inclusão [60]

O empacotamento das partículas tem também um efeito pronunciado no comportamento reológico, particularmente no caso de concentrações muito altas.

O aumento da viscosidade relativa das suspensões com a redução do tamanho das partículas é um comportamento reconhecido por diversos autores [35,50,60]. No caso da moagem via úmida de argilas, a variação da viscosidade com o tempo de moagem

dá-se principalmente pelo aumento da fração de finos e pela destruição dos aglomerados, com o conseqüente aumento da área de contato entre sólido e líquido.

Quando o tamanho das partículas torna-se pequeno (faixa coloidal), relações entre o raio da partícula, r , e a espessura da camada adsorvida, δ (representando um aumento do volume aparente das partículas), devem ser consideradas.

Higashitani et. al. [referenciado em 50] desenvolveram a seguinte relação:

$$\phi_{efec} = \phi \left[1 + \left(\frac{\delta}{r} \right) \right]^3 \quad (2.36)$$

onde ϕ_{efec} representa a fração efetiva de sólidos. Para uma dada concentração de sólidos, a viscosidade é tanto mais elevada quanto mais finas forem as partículas [50].

De acordo com a equação de Krieger-Dougherty (14), quanto maior $\phi_{m\acute{a}x}$, menor η_r para um mesmo valor de ϕ . Segundo Phelps et al [61], pode-se diminuir η_r alargando a distribuição de tamanho das partículas. Porém, o critério de melhor empacotamento parece ser o mais adequado, Figura 2.30. A minimização do volume de poros, através de um empacotamento mais eficiente das partículas, requer menor quantidade de líquido para fazer o sistema fluir, Figura 2.31, permitindo que se possa aumentar a concentração de sólidos sem variação, ou mesmo com redução, da viscosidade [50].

São vários os estudos que mostram como o uso de distribuições bimodais ou contínuas pode diminuir a viscosidade e aumentar a fração volumétrica máxima antes do escoamento ficar impedido [30]. Em muitos destes estudos foram utilizadas partículas grandes ($>5 \mu\text{m}$) onde as interações hidrodinâmicas determinam o comportamento reológico.

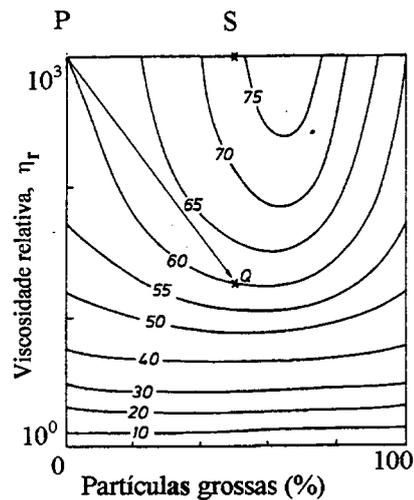


Figura 2.30. Efeito da fração de grossos numa mistura binária de partículas (razão de tamanhos de 5:1) na viscosidade, tendo como parâmetro a concentração volumétrica total das suspensões. P→Q ilustra a redução em 50 vezes na viscosidade quando uma suspensão com 60 % volume é modificada de mono para bimodal (50/50). P→S ilustra a possibilidade de aumentar em 15 % a concentração de sólidos para a mesma viscosidade quando a suspensão é transformada de mono para bimodal [57].

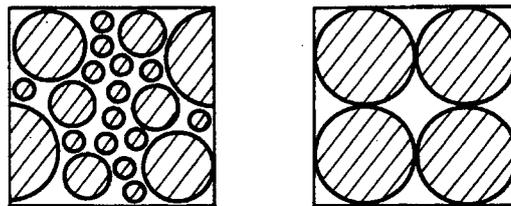


Figura 2.31. Uma quantidade relativamente maior de líquido é mobilizada no escoamento de uma suspensão contendo partículas que apresentem um maior fator de empacotamento, reduzindo a viscosidade aparente. A fração volumétrica é a mesma para as duas ilustrações [43].

2.9.4 Efeito das forças interpartículas

O comportamento reológico de uma suspensão é essencialmente determinado pelas forças que controlam o arranjo espacial e dinâmico das partículas suspensas. Numa suspensão em repouso, estas forças são principalmente relacionadas aos movimentos brownianos e às interações interpartículas (atração e repulsão). Quando a suspensão

está em movimento, entenda-se sob ação de cisalhamento, forças hidrodinâmicas se impõem às demais [56]

A repulsão entre partículas carregadas com o mesmo sinal cria uma resistência adicional ao esforço de cisalhamento, aumentando assim a viscosidade da suspensão. Numa suspensão onde as forças eletrostáticas repulsivas são dominantes, as partículas tendem a buscar posições as mais afastadas possível, formando um arranjo ordenado e estrutural de partículas. As forças brownianas irão naturalmente opor-se a esta ordem e as forças hidrodinâmicas tenderão a orientar as partículas no sentido do escoamento. As partículas carregadas podem acrescentar resistência ao escoamento de suspensões de duas maneiras diferentes, conhecidas como efeito eletroviscoso primário e secundário.

O efeito eletroviscoso primário está relacionado com a distorção da dupla camada elétrica causada pelo campo de escoamento, que altera sua forma, fazendo surgir uma força de arraste na partícula devido à esta deformação [56].

O efeito eletroviscoso secundário está relacionado com a repulsão entre partículas carregadas devido à sobreposição das suas duplas camadas elétricas. Sempre que as partículas num fluido em movimento aproximam-se umas das outras, a repulsão as afasta numa direção normal às linhas de escoamento, causando uma dissipação extra de energia, aumentando conseqüentemente a viscosidade da suspensão. O efeito é apreciável para partículas pequenas em baixas concentrações de eletrólitos (elevadas distâncias de separação).

Os estudos de Krieger e Eguiluz [30] sobre a influência da força iônica nas propriedades reológicas de partículas de látex monodispersas estabilizadas eletrostaticamente permitiram concluir que a viscosidade aumentava drasticamente quando a força iônica diminuía de $I = 1,9 \times 10^{-2}$ até à da água deionizada.

A existência de forças atrativas entre as partículas e a sua tendência para formar flocos, originam um desvio acentuado do comportamento newtoniano das suspensões. Estas forças são balanceadas na suspensão pelas forças brownianas e de repulsão

eletrostática. A interação destas forças com as forças hidrodinâmicas depende principalmente do gradiente de velocidade que é imposto ao sistema.

Os mecanismos de formação e as características dos flocos são parâmetros muito importantes no estudo do escoamento de suspensões.

A Figura 2.32 relaciona as forças interpartículas com a estrutura e a viscosidade de suspensões de alumina. Os resultados apresentados foram obtidos com suspensões floculadas, pH = 9, dispersas, pH = 4, e coaguladas com cloreto de amônia ($\phi = 0,2$). A viscosidade da suspensão dispersa (defloculada), é a mais reduzida e também pouco sensível as aumento do gradiente de velocidade.

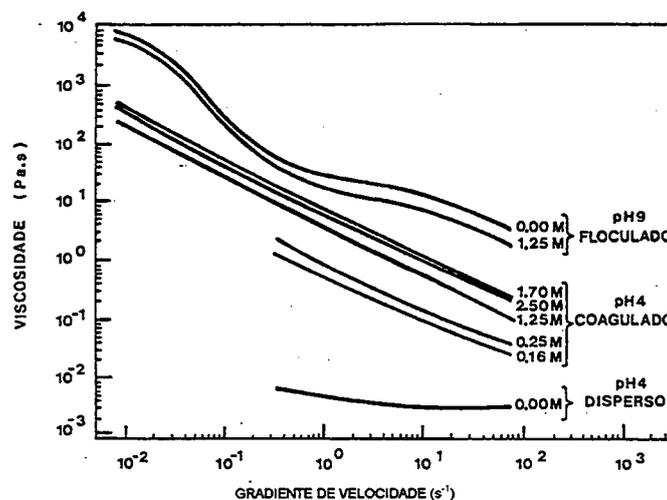


Figura 2.32. Efeito do gradiente de velocidade e da concentração de eletrólito na viscosidade de suspensões de alumina dispersas, coaguladas (pH=4), e floculadas (pH=9) [62].

Inversamente, a suspensão floculada é a mais viscosa. A diluição por cisalhamento é consistente com o aumento de energia requerida para destruir sua forte estrutura.

A viscosidade da suspensão coagulada exhibe o mesmo comportamento que a floculada, diluição com o cisalhamento (pseudoplástico), porém com valores de viscosidade inferiores à floculada. Isto significa valores de energia inferiores para destruir os agregados (flocos) de partículas coaguladas. Esta energia aumenta com a concentração do sal até atingir valores constantes a partir de 1,36 molar.

Comparando o comportamento apresentado pelas suspensões floculadas e coaguladas, os resultados sugerem a existência de estruturas do mesmo tipo em

ambos os sistemas, porém para a suspensão coagulada, o potencial atrativo é reduzido pela existência de uma parcela repulsiva de curto alcance (forças de hidratação), controlada pela concentração de sal adicionado à suspensão [63].

Na reologia de suspensões concentradas, existe uma ligação íntima entre as interações das partículas, a estrutura da suspensão, e o comportamento reológico que deve ser considerado para uma melhor compreensão do sistema partícula-líquido.

3. Procedimento experimental

Os estudos foram realizados com uma massa base (MB) de composição fixa, constituída por uma mistura de três argilas, à qual se adicionou um feldspato (B), numa proporção também fixa, 60% do volume da mistura de massa base e 40% de feldspato (60MB/40B). Esta composição foi escolhida por representar uma formulação típica de massa cerâmica tipo grés, definida previamente com a empresa fabricante de pavimentos interessada no desenvolvimento deste trabalho.

Sendo um dos objetivos deste trabalho a análise do efeito da incorporação de um aditivo fundente (feldspato) no comportamento reológico de uma suspensão de argila e feldspato, este último foi moído separadamente em sistemas distintos de moagem. Este procedimento fundamentou-se baseado em trabalhos desenvolvidos anteriormente por outros pesquisadores [27], que mostraram que a eficiência de moagem é melhorada quando da moagem separada dos componentes plásticos (argilas) dos não-plásticos (feldspatos). Outro fator decisivo para a adoção deste procedimento é o de ter-se a possibilidade de controlar a granulometria do material fundente adicionado à massa, fato que atualmente não é possível nas indústrias cerâmicas de pavimento, pois estas moem todas as matérias-primas num mesmo moinho, simultaneamente, impossibilitando o controle da distribuição granulométrica das matérias-primas que compõem a massa. Assim, dentre os equipamentos disponíveis, os sistemas de moagem usados foram: o moinho de bolas, com tempos de moagem de 1, 4 e 7 horas, designados respectivamente por B1, B4 e B7; moinho mortar, com tempos de moagem de 5, 20 e 35 minutos, designados respectivamente por M5, M20 e M35; moinho excêntrico, com tempos de moagem de 5, 20 e 35 minutos, designados respectivamente por E5, E20 e E35; e “jet-mill”, designado por JET.

3.1 Caracterização física das partículas

Reveste-se de elevada importância o conhecimento da forma, tamanho e distribuição de tamanhos das partículas dos pós precursores. De fato, o comportamento dos pós

nas fases posteriores de preparação das suspensões e conformação é fortemente influenciado pelas suas características físicas.

3.1.1 Tamanho médio e distribuição de tamanhos das partículas sólidas

O tamanho médio e a distribuição de tamanhos das partículas dos pós cerâmicos foram determinados pelo método de difração de raios laser usando o equipamento Zeta Sizer 4 da Malvern com a célula ZET5104 e o Helos Vectra da Sympatec, que operam segundo o mesmo princípio e permitem a aquisição automática de resultados (computadorizados).

(A) Preparação da amostra para a determinação dos tamanhos das partículas

Como os dois equipamentos usados são semelhantes, descrever-se-á apenas o funcionamento do ZetaSizer, que é mais minucioso.

Para a realização destes ensaios, prepararam-se soluções com 2% em volume de sólidos em balões aferidos de 100 ml, utilizando-se como meio suspensor a água destilada e como agente dispersante o hexametáfosfato de sódio.

A preparação destas soluções compreendeu a agitação manual dos balões aferidos, seguida de agitação em um banho de ultra-sons (ASTRASON modelo 11 HTE) por 2 minutos e de novo agitação manual. Vertiam-se então, destes balões, aproximadamente 25 ml da solução para um béquer de 100 ml, no qual se introduzia um ímã. Procedia-se à agitação dessa solução num prato magnético, (Janke e Kunkel GMBH & CO KG, IKA-WERK, Tipo RCT) durante aproximadamente 10 minutos. Nesse momento, mantendo a agitação, retiravam-se 3 a 4 ml de solução, diluindo-se algumas gotas desta coleta num béquer com 250 ml de água destilada. O pH deste meio era então ajustado para um valor próximo de 9.

Esta solução diluída era mantida em agitação e, após 5 minutos, recolhiam-se cerca de 6 a 8 ml de solução que era em seguida introduzida no equipamento. A concentração adequada da solução para a realização deste tipo de ensaio, era verificada por

observação do valor lido no indicador do equipamento e corrigida , se fosse necessário (maior diluição).

Uma vez introduzida a amostra e estabilizada a temperatura, em primeiro lugar deve-se dispor o equipamento para realizar medidas de tamanhos de partículas (i.e, escolhe-se "*Particle Sizing*" na primeira opção do menu base). Segue-se a escolha da forma de apresentação dos resultados e, tal como sugere o manual, no caso de não ser necessária a comparação com outras técnicas de determinação de tamanhos deve escolher-se "*Intensity Distribution*", uma vez que esta é a distribuição que é calculada diretamente a partir dos dados obtidos pelo equipamento. Selecionando então a opção de ajuste das medições, há que introduzir valores para os seguintes parâmetros:

- tamanho estimado (nm); caso não seja conhecido, deve introduzir-se o valor 0 (zero), e deste modo o equipamento (o Zeta Sizer 4) irá verificar a amostra e escolher automaticamente o valor que melhor se ajusta;

- duração do ensaio (segundos); neste caso o valor escolhido foi de 120 segundos, valor típico para as medidas de determinação de tamanhos de acordo com o manual do equipamento;

- gama de tamanhos em análise (ajusta a razão entre a maior e a menor dimensão usada na análise de determinação de tamanhos das partículas). Para este parâmetro o valor escolhido foi 0 (zero), o que leva o computador a procurar automaticamente o melhor valor;

- medidas simples ou repetidas; deve-se escolher apenas entre ativo e não ativo. No caso presente foi escolhido ativo;

- número de medidas repetidas; neste caso foi introduzido o valor 3,

- intervalo entre medidas repetidas; introduziu-se o valor 0 (zero), para que o equipamento mantenha os ajustes iniciais para todas as medidas repetidas da mesma amostra.

3.1.2 Fator de forma

Esta é uma característica muito importante na densidade de empacotamento alcançada pelo método de conformação usado. A sua determinação foi realizada a partir de fotografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

(A) Preparação da amostra para a determinação do fator de forma

Para medir o fator de forma (ϕ) das partículas preparou-se previamente uma solução aquosa diluída das partículas a analisar. Num suporte de alumínio adequado para o MEV usado (HITACHI, S4100 - emissão de campo) colou-se um pedaço de vidro, sobre o qual se colocava uma gota da solução acima referida. Este suporte era então colocado por aproximadamente 3 minutos dentro de uma estufa a 110° C. Em seguida procedia-se ao revestimento com ouro, usando para este efeito um evaporador de ouro POLARON EQUIPMENT LIMITED, SEM COATING UNIT E500, ao qual está acoplado uma bomba de vácuo EDWARDS Modelo EDM 2 e uma garrafa de Argônio N46. Os parâmetros de controle da operação são o vácuo, tendo-se usado $1,33 \cdot 10^4$ mPa (0,1 Torr), a corrente, 10 mA, e o tempo de deposição o qual variou entre 1 e 2 minutos. A amostra era então colocada no MEV para ser fotografada.

Uma vez fotografadas as partículas, digitalizava-se a imagem obtida para posterior análise através de software próprio da LEICA (Quantimet 500).

3.1.3 Composição química e mineralógica

A composição química foi determinada por fluorescência de raios-X, usando para o efeito um equipamento da Philips, modelo PW 2400, o qual utiliza para controle do equipamento, análise e emissão de resultados um software próprio. A determinação das fases cristalinas presentes nos pós precursores foi conseguida através de ensaios de difração de raios - X, usando para o efeito um equipamento da Rigaku Geiger Flex. O ângulo 2θ foi variado entre 4° e 70°.

3.2 Caracterização das suspensões

3.2.1 Mobilidade eletroforética

Considerando que para se alcançar eficazmente o estado coagulado, as partículas em suspensão devem encontrar-se numa fase inicial perfeitamente dispersas surgiu a necessidade de se conhecer o comportamento destas em suspensão com a alteração do valor do pH do meio suspensor. Para este efeito realizaram-se ensaios de microeletroforese no equipamento já anteriormente referido, o Zeta Sizer 4 da Malvern com a célula ZET5104.

Os ensaios de microeletroforese foram realizados com amostras de MB e de B (com tamanho de partícula $< 5\mu\text{m}$) isoladamente, em suspensões aquosas com 2% em volume de sólidos.

(A) Preparação da amostra para as medidas de microeletroforese

De forma a explicar como se deve preparar uma amostra para as medidas de microeletroforese, relembra-se de modo breve como surge o potencial zeta e quais os fatores que o afetam. Além do tamanho das partículas o potencial zeta é bastante sensível a pequenas concentrações de contaminantes. Os fatores que o afetam são:

- O pH da solução. Se as cargas na superfície das partículas em suspensão forem devidas a grupos ácidos ou a grupos básicos, então o potencial zeta vai depender do pH do meio suspensor. Nestes casos, a amostra evidencia um ponto, PI, i.e., um valor de pH para o qual a mobilidade é zero.

- A concentração de sal no meio suspensor. De um modo geral, quanto mais alta a concentração de sal, menor é o potencial zeta. Íons de carga elevada e oposta à da superfície das partículas em suspensão, têm um efeito marcante no potencial zeta.

- A presença de agentes surfatantes (detergentes ou agentes de dispersão) e de polímeros no meio suspensor. Concentrações muito baixas destes reagentes químicos podem causar importantes variações no potencial zeta, podendo mesmo inverter-lhe o sinal.

A técnica usada para a preparação das amostras para o Zeta Sizer, compreendeu vários passos. Primeiro, a preparação de soluções aquosas com 2% em volume de sólidos em balões aferidos de 100 ml. Durante a preparação destas soluções fez-se uso de um banho ultra-sônico por um período curto (2 minutos) para destruição de possíveis aglomerados. Uma parte desta solução (aproximadamente 25 ml) era então vertida para um béquer de 100 ml e agitada com a ajuda de um prato magnético (anteriormente referido). Com a solução em agitação, e utilizando-se uma seringa, fazia-se a coleta de 3 a 4 ml dessa suspensão diluindo-se algumas gotas dessa coleta em 250 ml de KCl 0,001M, o qual funciona como um protetor da dupla camada elétrica das partículas em suspensão. Esta solução era mantida em agitação e o acerto final da concentração da solução em análise era realizado com base num indicador visual do equipamento o qual permitia decidir sobre se havia que concentrar ou diluir a solução.

Os parâmetros introduzidos no equipamento para a realização dos ensaios são os já referidos para o ensaio de determinação de tamanho e distribuição de tamanhos das partículas, havendo no entanto alterações relativas aos valores introduzidos. Assim, tem-se:

- tamanho (diâmetro) médio estimado (nm); mantido o valor 0 (zero),
- duração do ensaio (segundos); o manual do equipamento aconselha 10 segundos para ensaios de microeletroforese. Nos ensaios realizados foi escolhido um tempo total de 30 segundos.
- gama de tamanhos em análise; mantido o valor 0 (zero),
- medidas simples ou repetidas; manteve-se esta opção ativa,
- número de medidas repetidas, manteve-se o valor 3,
- intervalo entre medidas repetidas, manteve-se o valor 0 (zero),
- faixa de potencial zeta (ajusta a faixa de valores de potencial zeta em mV, para análise). Nos ensaios realizados a faixa de valores escolhida foi de -50 a +50 mV.

3.2.2 Comportamento reológico

Os métodos reológicos são largamente utilizados para determinar as propriedades de suspensões de pós cerâmicos concentrados.

O comportamento reológico pode ser utilizado como um parâmetro direto do processo, o qual deve ser apropriadamente ajustado para a obtenção de propriedades ótimas do corpo a verde após conformação. Esta abordagem requer uma compreensão mais aprofundada dos métodos de conformação cerâmica e do comportamento reológico que apropriadamente se associa com cada método de conformação. Na maior parte do trabalho realizado o método de conformação usado foi a filtração sob pressão.

Com vistas a obter-se uma ampliação da visão sistêmica sobre o processamento de cerâmicos a partir do pó, foram realizados ensaios para a consolidação das suspensões através da filtração sob pressão, técnica que possibilita a confecção de corpos cerâmicos diretamente da suspensão. Este método, aliado a técnica de coagulação das suspensões, evita a reintrodução de defeitos (aglomerados ou agregados de partículas) que possam causar falhas no empacotamento das partículas, ficando o arranjo destas sujeito somente aos efeitos das interações eletroquímicas entre as superfícies das partículas e o meio suspensor.

Pretendeu-se com estes ensaios caracterizar os diversos tipos de suspensão quanto ao seu comportamento reológico. Considerando que um determinado tipo de comportamento reológico é indicador da estrutura da suspensão, i.e., da forma como as partículas se distribuem no seio do meio suspensor, procurou-se através destes ensaios compreender a relação existente entre a composição dos sólidos e/ou a existência de um sal nas suspensões preparadas, e o comportamento reológico das mesmas.

(A) Preparação das amostras para a determinação do comportamento reológico das suspensões

Para os estudos reológicos foram preparadas, numa primeira etapa, suspensões aquosas com 20% em volume da mistura de sólidos, MB+Bi (com $i = 1, 4$ e 7) e

MB+JET. Os estudos foram realizados com a suspensão sem adições de qualquer tipo de sal (pH = 4,6) e com a suspensão estabilizada a pH = 9,0 (o pH era ajustado com adições de trietanolamina 1 N), sem ou com adição de um sal (nesta etapa inicial o NH_4Cl), numa concentração de 1 molar. Numa segunda etapa, prepararam-se suspensões com 30% em volume de sólidos para a mistura MB+B7 e MB+JET com

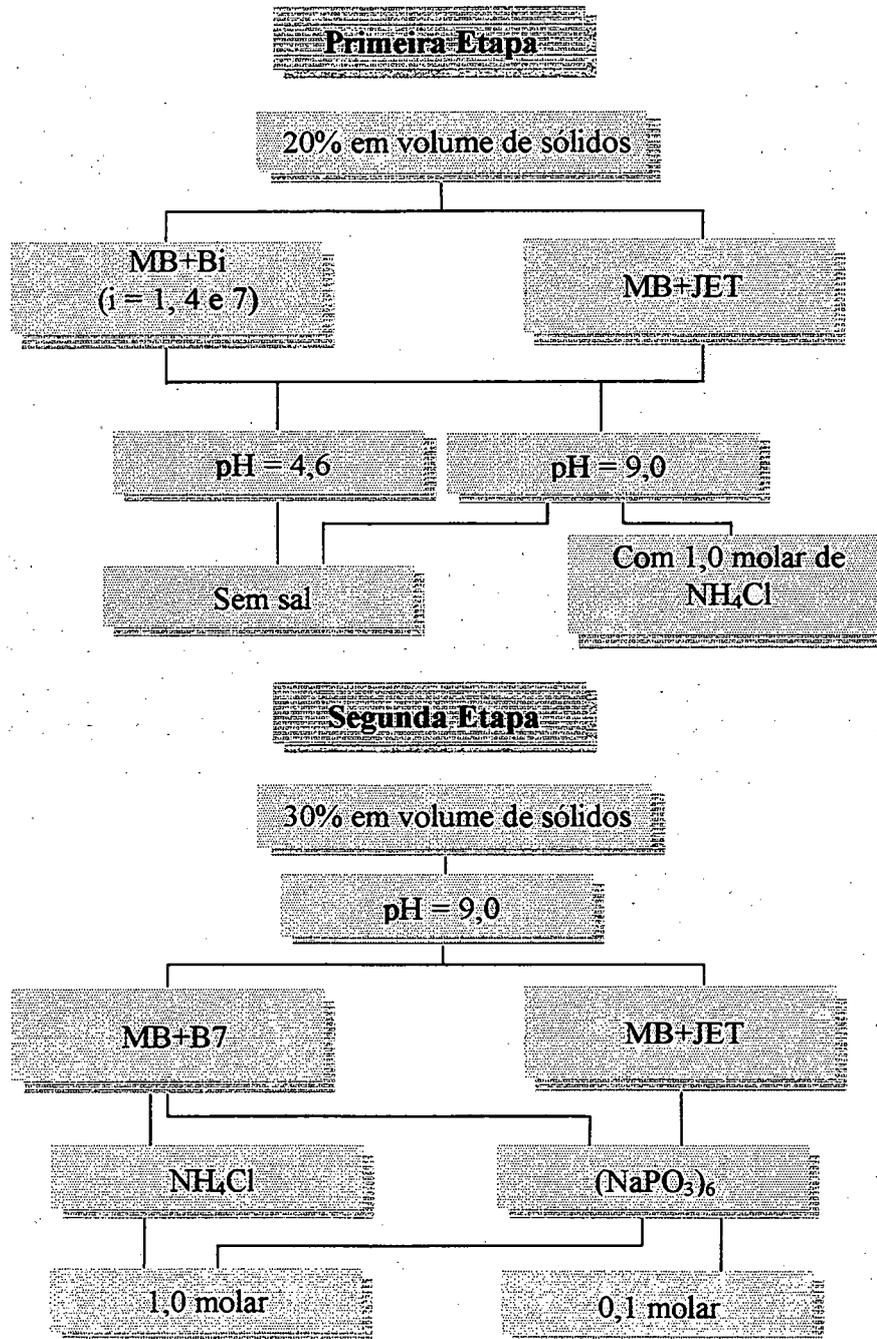


Figura 3.1. Fluxograma da preparação das suspensões para os ensaios de reologia.

um pH de 9,0. À primeira mistura (MB+B7), adicionou-se 1 molar do sal NH_4Cl e ainda 0,1 e 1 molar de $(\text{NaPO}_3)_6$, enquanto que à mistura de MB+JET, se adicionou apenas o $(\text{NaPO}_3)_6$ nas concentrações 0,1 e 1 molar, Figura 3.1.

Usou-se para a preparação destas suspensões um béquer de 50 ml, dentro qual se misturavam durante 30 minutos, com a ajuda de um prato magnético e um ímã, 20 cm^3 de água destilada com 10 g de sólidos. No final do tempo de agitação, mas mantendo esta, era feita a coleta de aproximadamente 9 ml de suspensão com uma seringa de 10 ml. Colocava-se então a quantidade correta de amostra no cilindro externo do reômetro, a qual era ajustada em função da posição da linha de contato formada entre a suspensão e o chanfro do cilindro externo, Figura 3.2.

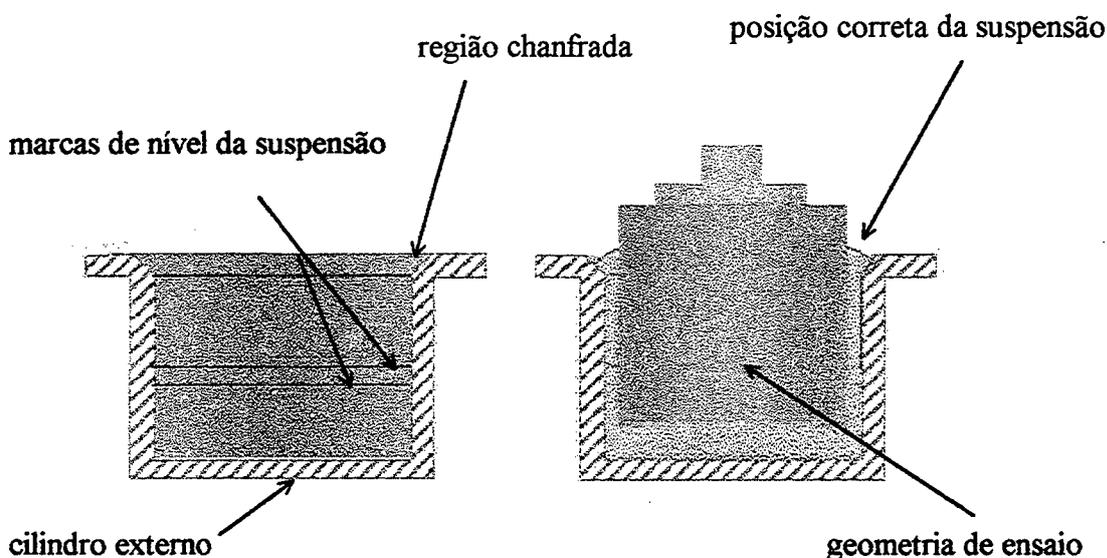


Figura 3.2. Imagem em corte: (a) do cilindro externo vazio e (b) com a suspensão e a geometria, mostrando neste último caso a posição correta da suspensão no chanfro.

Uma vez que o objetivo era não só verificar o efeito do pH do meio suspensor, mas também o efeito das características físicas (tamanho médio e distribuição de tamanhos) e do teor de sólidos sem e com a presença de um sal, neste caso do NH_4Cl e do $(\text{NaPO}_3)_6$, prepararam-se ao todo 11 suspensões para a realização dos ensaios.

Assim, na primeira etapa realizaram-se ensaios a pH 4,6 e 9,0, sem qualquer adição de sal para que se observasse o efeito do pH do meio no comportamento reológico das suspensões. Sobretudo, verificar como é que se equilibravam os efeitos das

características físicas dos sólidos e do pH no comportamento reológico exibido. Seguiram-se então os ensaios para pH 9,0 com adição de 1,0 molar de NH_4Cl . Pode-se assim observar a ação do sal para as misturas de sólidos provenientes dos dois sistemas de moagem, moinho de bolas e "jet-mill". Na segunda etapa, com a preparação de suspensões com 30% em volume de sólidos, foi possível avaliar o efeito do teor de sólidos na variação do comportamento reológico da suspensão, mantendo constantes as condições de pH, tipo e concentração de sal. Prepararam-se posteriormente para as mesmas misturas de sólidos, novas suspensões onde se variou relativamente às anteriores apenas o tipo de sal, $(\text{NaPO}_3)_6$ em vez de NH_4Cl .

As medições reológicas das suspensões preparadas foram realizadas com um reômetro Carri-Med CSL 50 Rheometer, com os parâmetros de "gap" de 4,0 mm, aceleração a taxa constante até um gradiente de velocidades de 450 s^{-1} e retorno a zero sem patamar na mesma taxa. A temperatura do ensaio foi mantida a $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Uma vez introduzida a quantidade correta de amostra iniciava-se o ensaio. Cada amostra era ensaiada 3 vezes. Para tanto, deram-se instruções ao equipamento através de um pequeno programa escrito na opção "LINK".

3.3 Caracterização física dos corpos consolidados

Uma vez determinados os parâmetros de processamento das suspensões, procedeu-se à sua preparação para posterior consolidação dos sólidos através da técnica da filtração sob pressão. Usou-se também como técnica de consolidação a prensagem uni-direcional.

3.3.1 Filtração sob pressão

A técnica de preparação das suspensões para filtração é a que se esquematiza na Figura 3.3.

Para os ensaios de filtração sob pressão foram preparadas suspensões com um volume total de 25 ml compostas por 5 cm^3 ou $7,5 \text{ cm}^3$ de sólidos para respectivamente 20% e 30% em volume de sólidos. As suspensões foram todas colocadas a pH 9,0 através da adição de trietanolamina 1 N, e a agitação da mistura realizada por 15 minutos.

Após estabilização do valor do pH era adicionado o sal (NH_4Cl ou $(\text{NaPO}_3)_6$), nas concentrações de 0,1 e 1,0 molar, e a agitação era prolongada por mais 30 minutos.

Uma vez preparada a suspensão, esta era vertida para o interior da célula de filtração. A célula era então ligada a uma tomada de ar comprimido de pressão controlada através de um redutor de pressão. O ensaio era iniciado com a pressão de $1 \cdot 10^5$ Pa, a qual se mantinha por 5 minutos; seguia-se o aumento da pressão com incrementos de uma unidade até $5 \cdot 10^5$ Pa ao mesmo tempo que se diminuía o tempo de permanência em cada pressão de uma unidade de tempo. Assim tinha-se: $1 \cdot 10^5$ Pa por 5 minutos, $2 \cdot 10^5$ Pa por 4 minutos, $3 \cdot 10^5$ Pa por 3 minutos, $4 \cdot 10^5$ Pa por 2 minutos e $5 \cdot 10^5$ Pa até final da filtração.

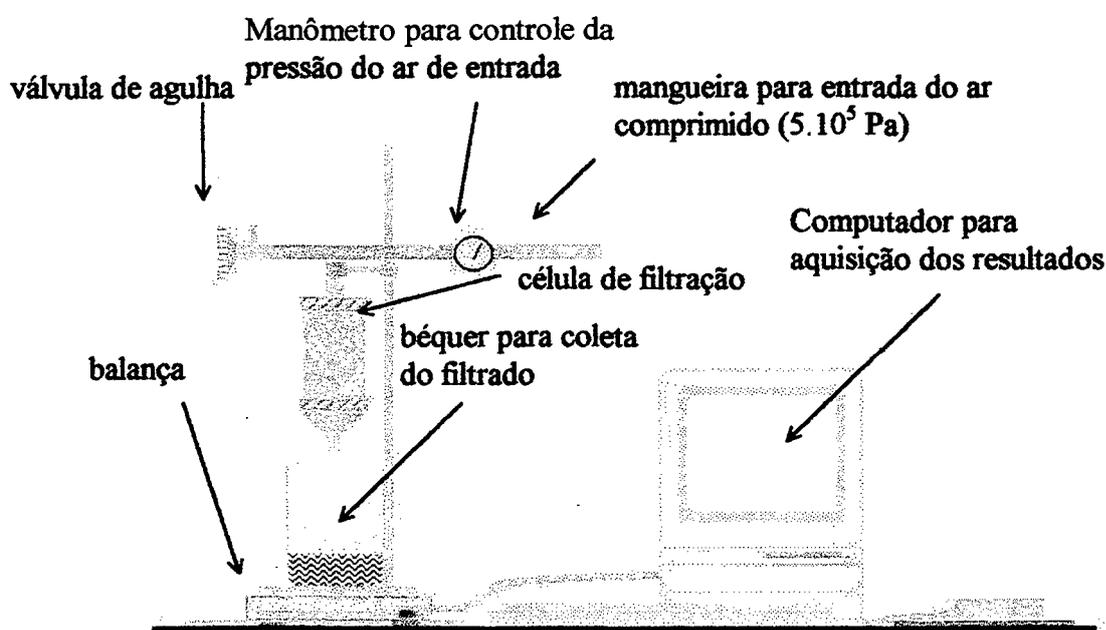


Figura 3.3. Representação da montagem do equipamento para a realização da filtração sob pressão.

O filtrado era recolhido num béquer de 150 ml, o qual se encontrava sobre uma balança ligada a um computador (Macintosh Classic II) para aquisição direta dos resultados, Figura 3.3. Para este efeito foi desenvolvido um pequeno programa (sobre a aplicação "4^{ème} Dimension") que permitia o controle total da balança a partir do computador, bem como a aquisição automática dos dados em intervalos de tempo de

30 segundos. O corpo consolidado, ou bolo de filtração, era então retirado do interior da célula para uma caixa de Petry e pesado.

Posteriormente procedia-se à operação de secagem, em estufa de convecção natural, em três etapas. As duas primeiras às temperaturas de 40 e 60 ° C durante 12 horas, e a última a 120 ° C durava 24 horas. No final da secagem o corpo consolidado era pesado.

3.3.2 Prensagem uni-direcional

Para a prensagem uni-direcional utilizou-se pó granulado com um diâmetro médio inferior a 350 µm.

As matéria primas após moagem eram dosadas e misturadas por via úmida. Para tal, colocavam-se 1000 ml de suspensão, composta por 1925 g de sólidos em 230 ml de água destilada num béquer de 1500ml e agitava-se por 1h com um agitador mecânico a 1200 r.p.m. Esta mistura era posteriormente seca em estufa a 110 °C, seguindo-se a desagregação por moagem a seco durante 30 minutos em moinho de bolas. O pó desagregado era granulado por via úmida (5,7% em massa de água sobre a massa seca) em malha de 350 µm. Por fim, separavam-se as quantidades necessárias para a prensagem, as quais eram colocadas úmidas em sacos plásticos e armazenadas por 24 horas à temperatura ambiente.

A prensagem era realizada mantendo fixos os parâmetros de pressão de compactação e umidade do pó, respectivamente 22,1 MPa e 0,057 kg de água/kg de sólido seco.

3.3.3 Densidade aparente dos corpos consolidados

Para a determinação da densidade aparente dos corpos consolidados se utilizou a técnica de imersão em mercúrio baseada no princípio de Arquimedes (empuxo que os corpos experimentam quando imersos), usando para o efeito o dispositivo construído no departamento de Cerâmica da Universidade de Aveiro, Figura 3.4.

O dispositivo é constituído dos seguintes componentes:

- a) Balança, com sistema de tara (Mettler PC 4400) com as seguintes características: precisão de 0,01 g na faixa de 0,00 a 400,00 g e precisão de 0,1 g na faixa de 400,0 a 4000,0g;
- b) Sistema de sujeição, que permite o deslocamento vertical do sistema de imersão, mediante um ajuste grosseiro e um fino;
- c) Sistema de imersão da amostra no mercúrio, que consta de um suporte metálico e uma agulha niveladora soldados a uma haste sem-fim roscada;
- d) Recipiente de vidro (béquer) com mercúrio.

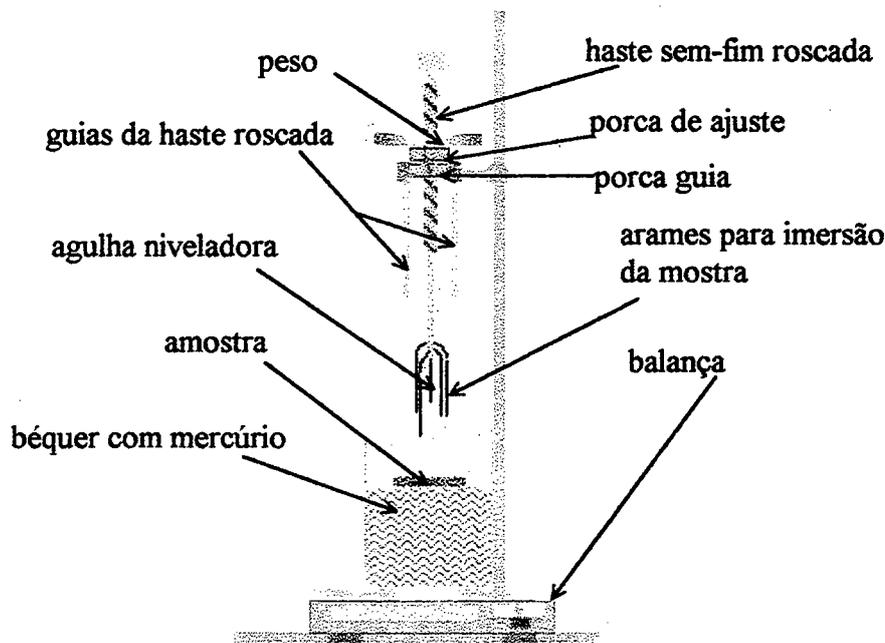


Figura 3.4. Esquema do equipamento montado para a determinação da densidade aparente por imersão em mercúrio.

O procedimento de medição consiste das seguintes etapas. Primeiro a pesagem da amostra ao ar (peso seco) com a balança com precisão de 0,01 g (m). Posteriormente, o béquer contendo mercúrio é colocado na balança e mediante os ajustes grosseiro e fino se desloca verticalmente o sistema de imersão da amostra até que a agulha niveladora toque a superfície do mercúrio e se tare a balança.

Em seguida, se eleva o sistema de imersão e se coloca a amostra sobre o mercúrio, tendo o cuidado para que esta não toque as paredes do recipiente. Mediante os ajustes grosseiro e fino, faz-se com que o conjunto amostra/sistema de imersão sejam submergidos no mercúrio até que a agulha niveladora toque a superfície deste.

Finalmente, se registra a massa que indica a balança (m_{Hg}) que corresponde ao empuxo que o mercúrio exerce sobre a amostra, e também a temperatura do mercúrio para que seja determinada sua densidade.

O volume aparente (V_{ap}) e a densidade aparente (ρ_{ap}) das amostras se calculam mediante as seguintes equações:

$$V_{ap} = m_{Hg} / \rho_{Hg} \quad (3.1)$$

$$\rho_{ap} = m / V_{ap} \quad (3.2)$$

3.4 Caracterização dos corpos sinterizados

Os corpos secos, depois de terem sido caracterizados neste estado, eram queimados a 1200 °C por um período de 30 minutos, usando para o efeito um forno de ciclo rápido da Termolab, com controlador PID da Eurotherm.

Após queima/sinterização, a densidade aparente era determinada utilizando-se para o efeito a técnica anteriormente apresentada de imersão em mercúrio.

4. Resultados e discussão

4.1 Caracterização das matérias-primas

As curvas de distribuição de tamanhos de partículas de feldspato moído de acordo com as condições descritas, são apresentadas nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4. A curva da distribuição de tamanhos de partículas da mistura das três argilas (MB) é apresentada para efeito comparativo. Pode ser observado que a eficiência de moagem é diferente para cada sistema analisado individualmente (B, M, E e JET), porém os tipos de curva de distribuição de tamanhos são similares em relação a forma de distribuição das partículas quando comparadas entre si para cada tipo de moagem, classificados como moagem rápida, média e longa para B1, M5 e E5; B4, M20 e E20; e B7, M35 e E35, respectivamente, Figuras 4.5, 4.6 e 4.7. Esta semelhança é mais evidente para as distribuições geradas pelos sistemas que possuem esferas como corpos moedores (B e M).

Para os sistemas de moagem que utilizam bolas como meios moedores ficou evidente, em função das similaridades constatadas, que a forma das curvas de distribuição de tamanhos das partículas não é influenciada pelo sistema de moagem (cilindro rotativo ou taça excêntrica), mas pelo tempo de moagem.

Exceção quanto a forma e distribuição de tamanhos das partículas é feita para as curvas obtidas através do “jet-mill” e do moinho mortar que possuem aparência distinta das demais em função das especificidades desses sistemas de moagem.

O diâmetro médio das partículas e a razão de tamanhos grossos/finos para a mistura de argilas e cada sistema de moagem são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Diâmetro médio (dm) das partículas após moagem e razão grossos/finos (Rg/f) na mistura de argilas (MB) e feldspato, para os vários sistemas de moagem.

	JET	MB	E35	E20	E5	M35	M20	M5	B7	B4	B1
dm(μ m)	4,9	9,5	9,5	15,0	65,0	13,0	22,0	70,0	19,0	32,0	130,0
R g/f	1,9	-	1,0	1,6	6,8	1,4	2,3	7,4	2,0	3,4	13,7

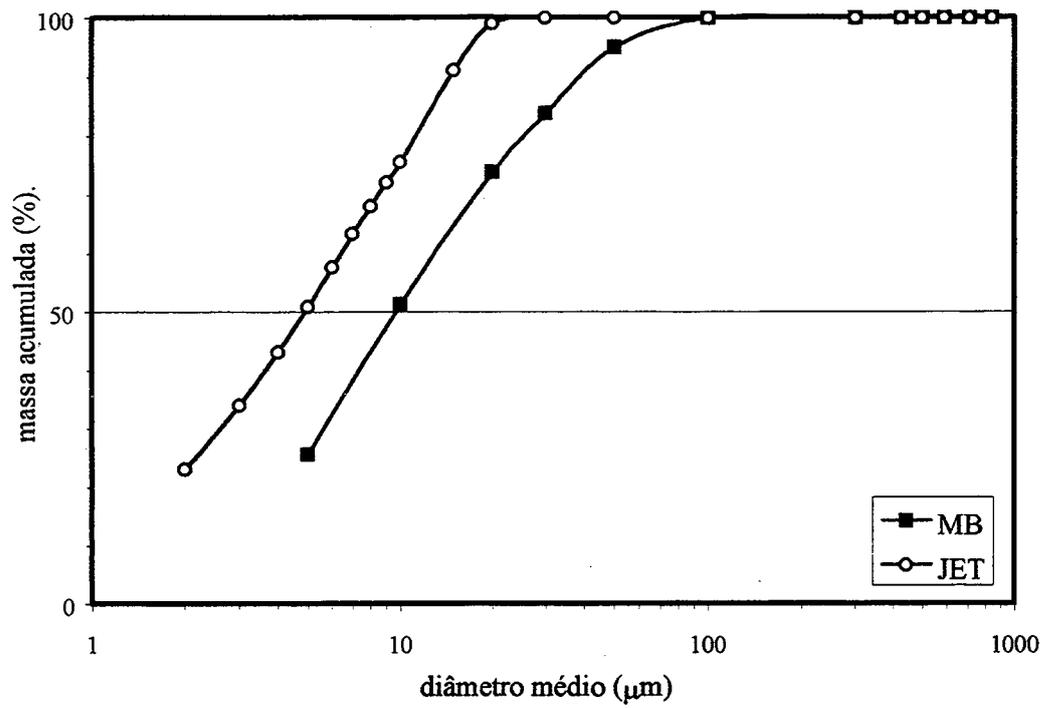


Figura 4.1. Distribuição de tamanhos das partículas da mistura de argilas (MB) e do feldspato moído no “jet-mill” (JET).

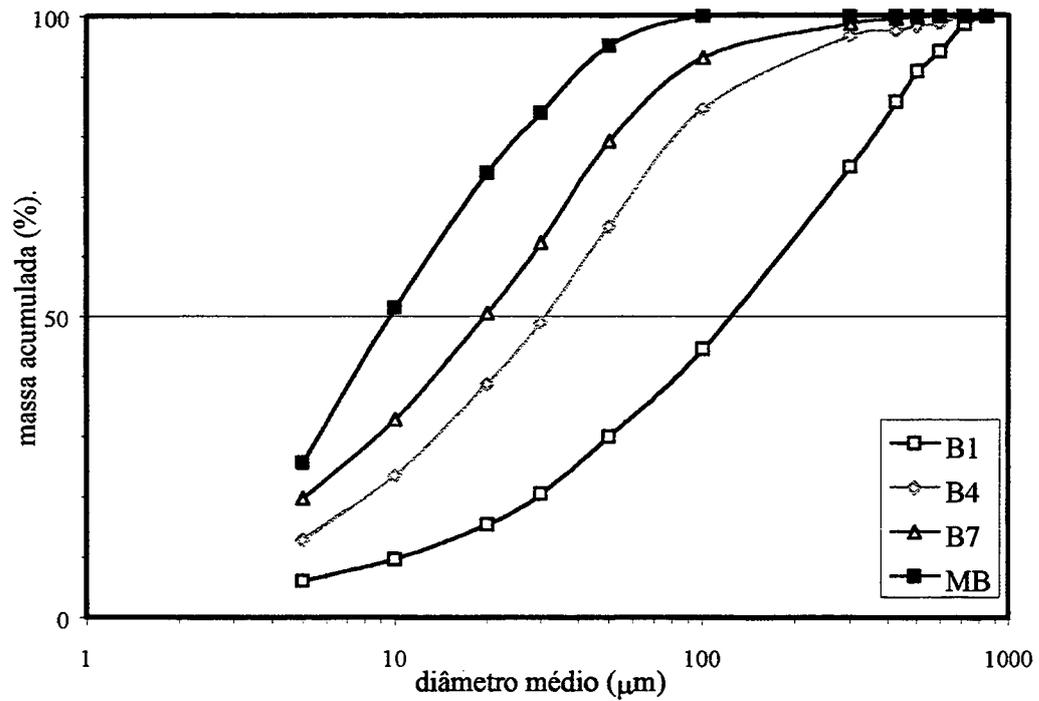


Figura 4.2. Distribuição de tamanhos das partículas da mistura de argilas (MB) e do feldspato moído em moinho de bolas (B) durante 1 (B1), 4 (B4) e 7 (B7) horas.

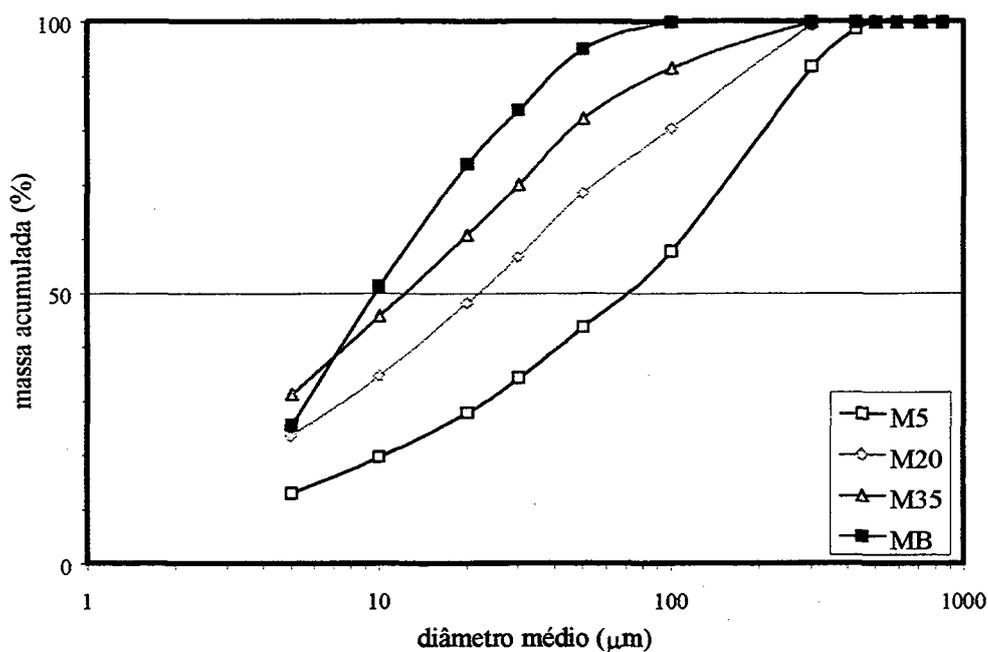


Figura 4.3. Distribuição de tamanhos das partículas da mistura de argilas (MB) e do feldspato moído em moinho mortar (M) durante 5 (M5), 20 (M20) e 35 (M35) minutos.

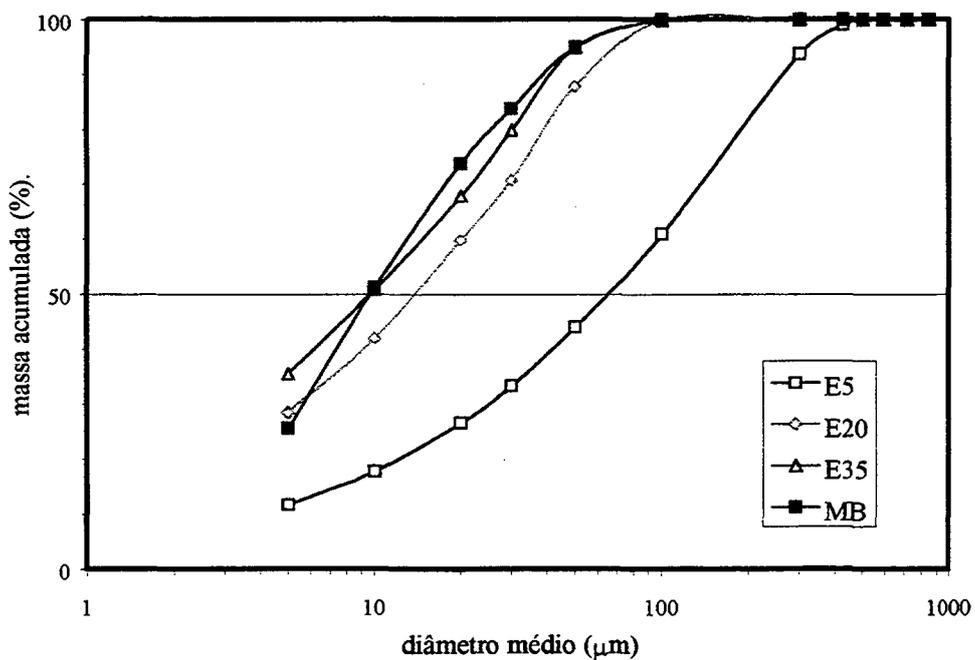


Figura 4.4. Distribuição de tamanhos das partículas da mistura de argilas (MB) e do feldspato moído em moinho excêntrico (E) durante 5 (E5), 20 (E20) e 35 (E35) minutos.

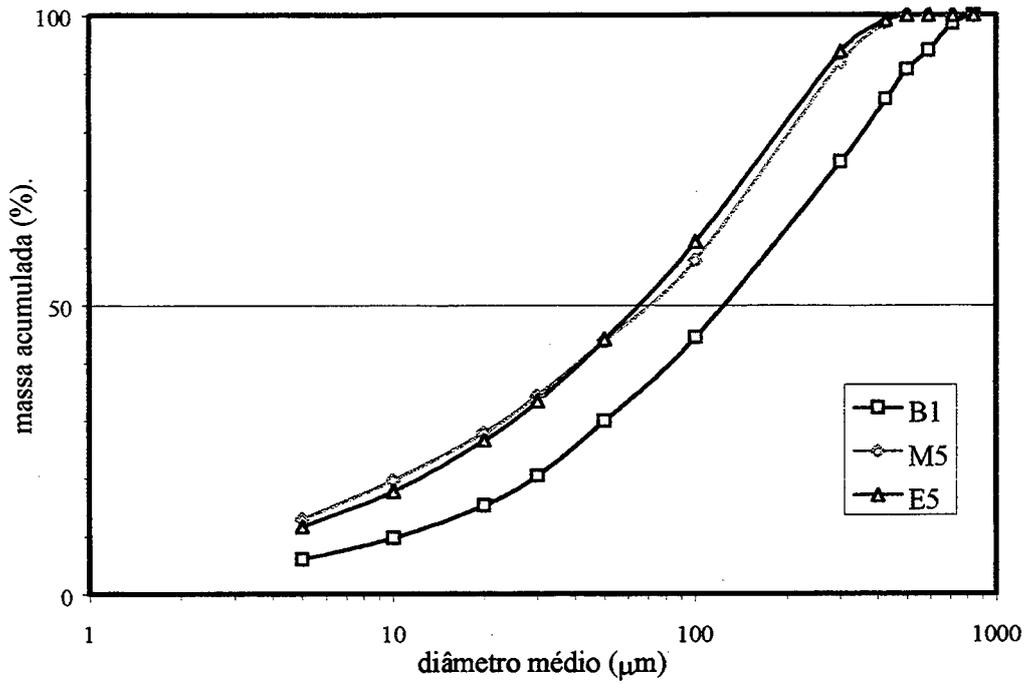


Figura 4.5. Comparativo das curvas de distribuição de tamanhos das partículas do feldspato moído em moinho de bolas, 1 hora (B1), morteiro e excêntrico, 5 minutos (M5 e E5).

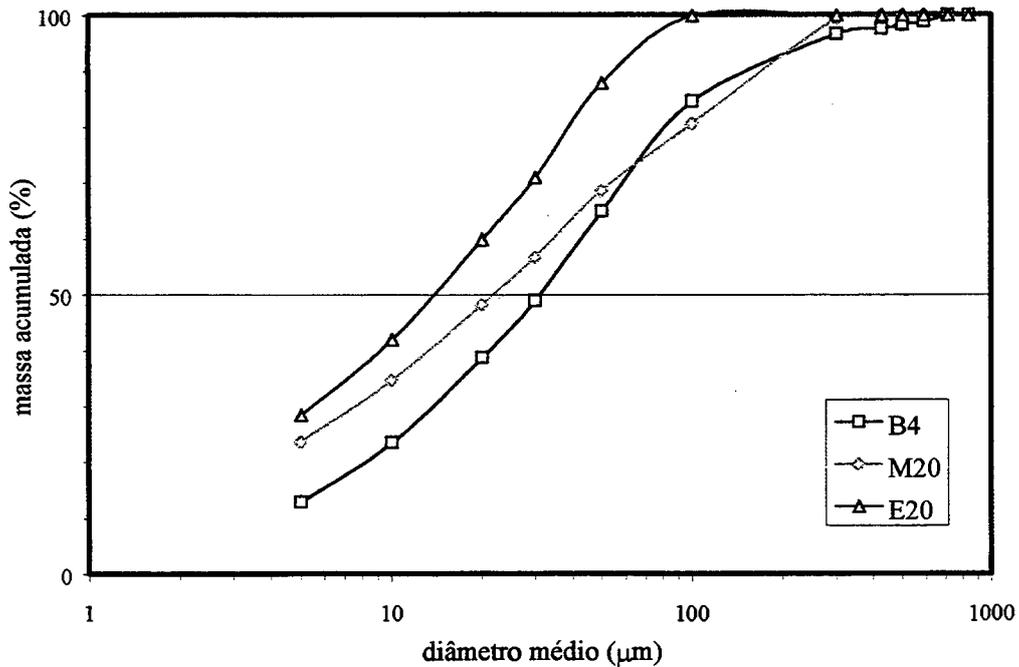


Figura 4.6. Comparativo das curvas de distribuição de tamanhos das partículas do feldspato moído em moinho de bolas, 4 horas (B4), morteiro e excêntrico, 20 minutos (M20 e E20).

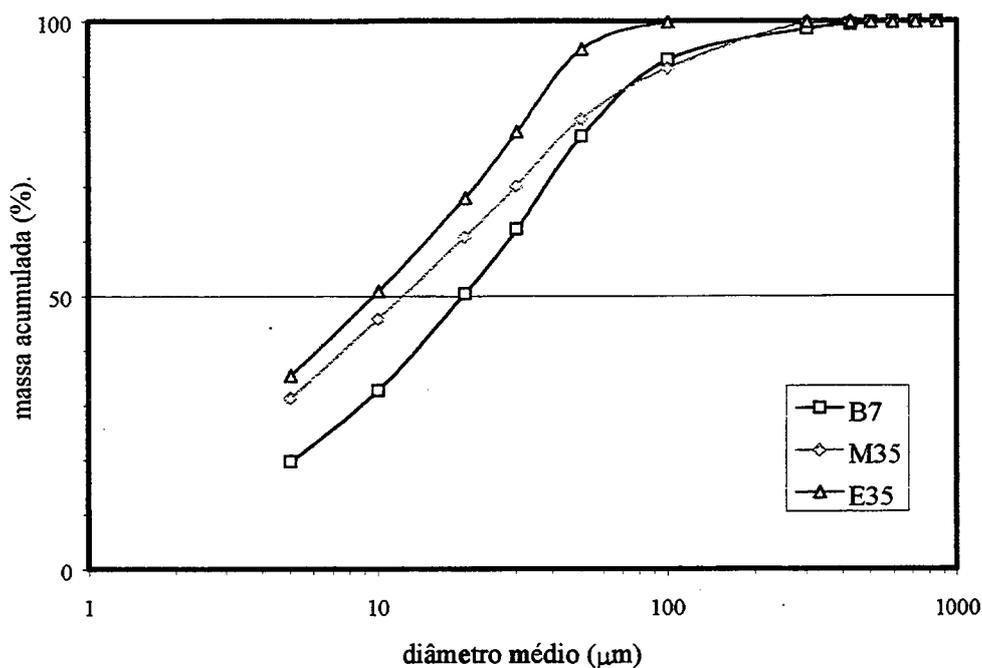


Figura 4.7. Comparativo das curvas de distribuição de tamanhos das partículas do feldspato moído em moinho de bolas, 7 horas (B7), mortor e excêntrico, 35 minutos (M35 e E35).

As espécies mineralógicas encontradas com maior intensidade na mistura de argilas MB são a caulinita (21%), a ilita (24%) e o quartzo (55%). No feldspato são o feldspato sódico, albita (42%), o feldspato potássico, microclina (23,5%), a anortita (2,5%) e o quartzo (32%), como pode ser observado nas Figuras 4.8.a e 4.8.b.

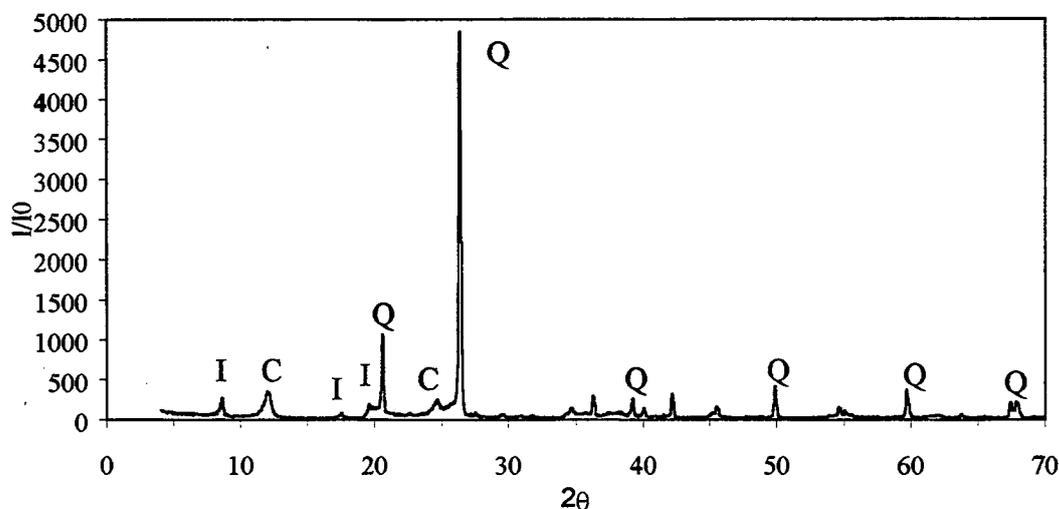


Figura 4.8.a. Difratoograma da mistura de argilas (MB), mostrando os picos característicos da caulinita (C), ilita (I) e do quartzo (Q).

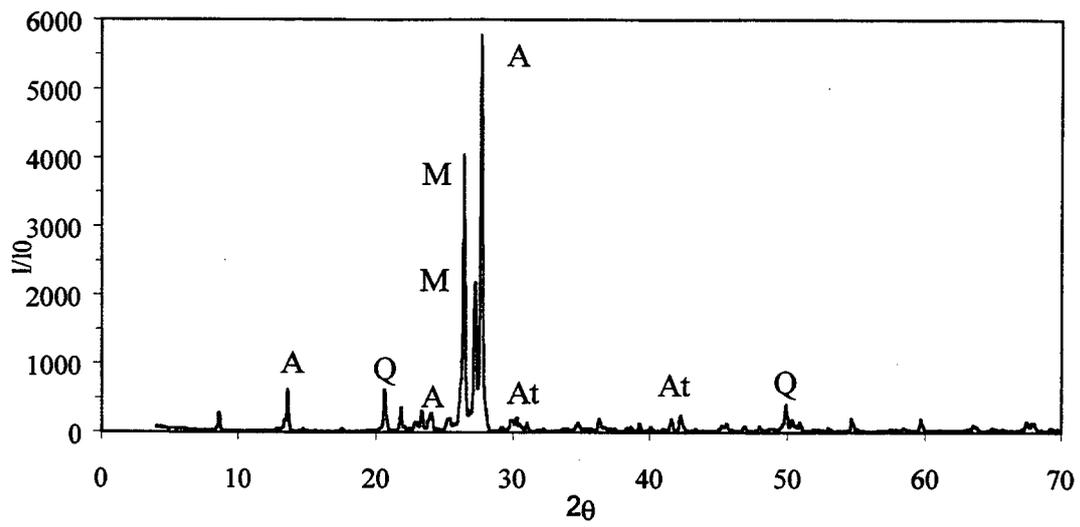


Figura 4.8.b. Difratoograma do feldspato (B) mostrando os picos característicos da albita (A), microclina (M), anortita (At) e quartzo (Q).

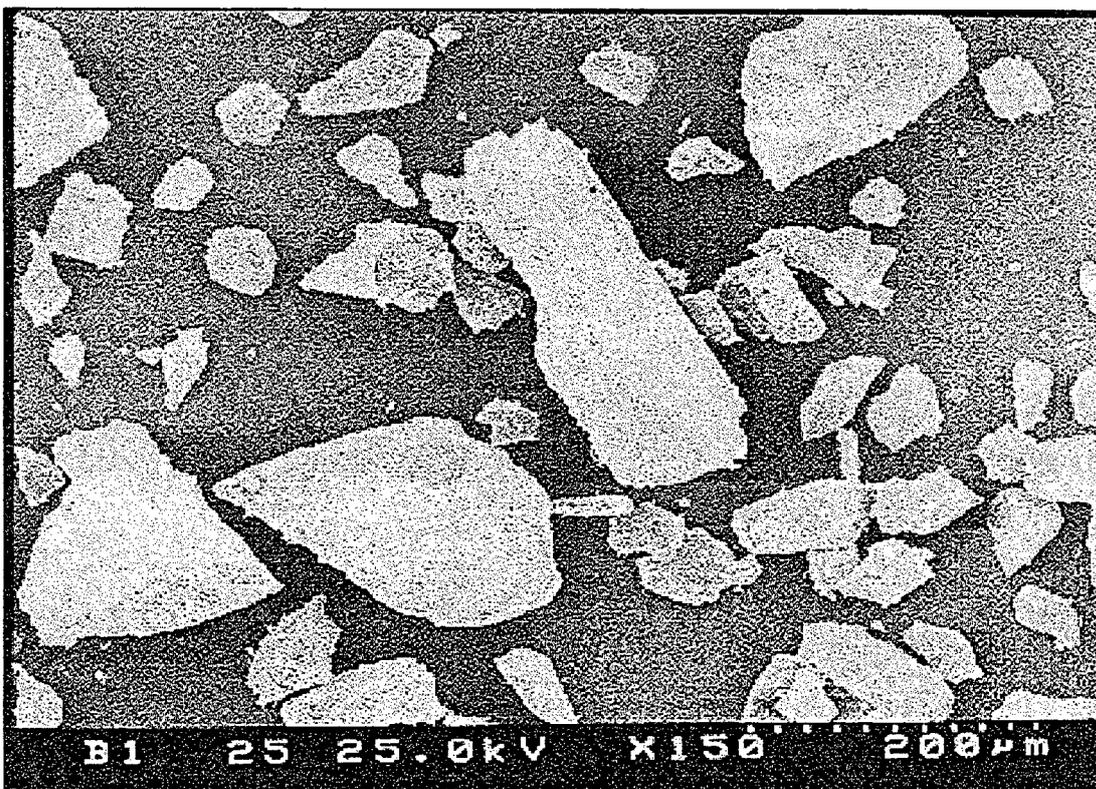


Figura 4.9.a. Micrografia da fração grossa dos pós ($\phi_g=0,689$) (B1).

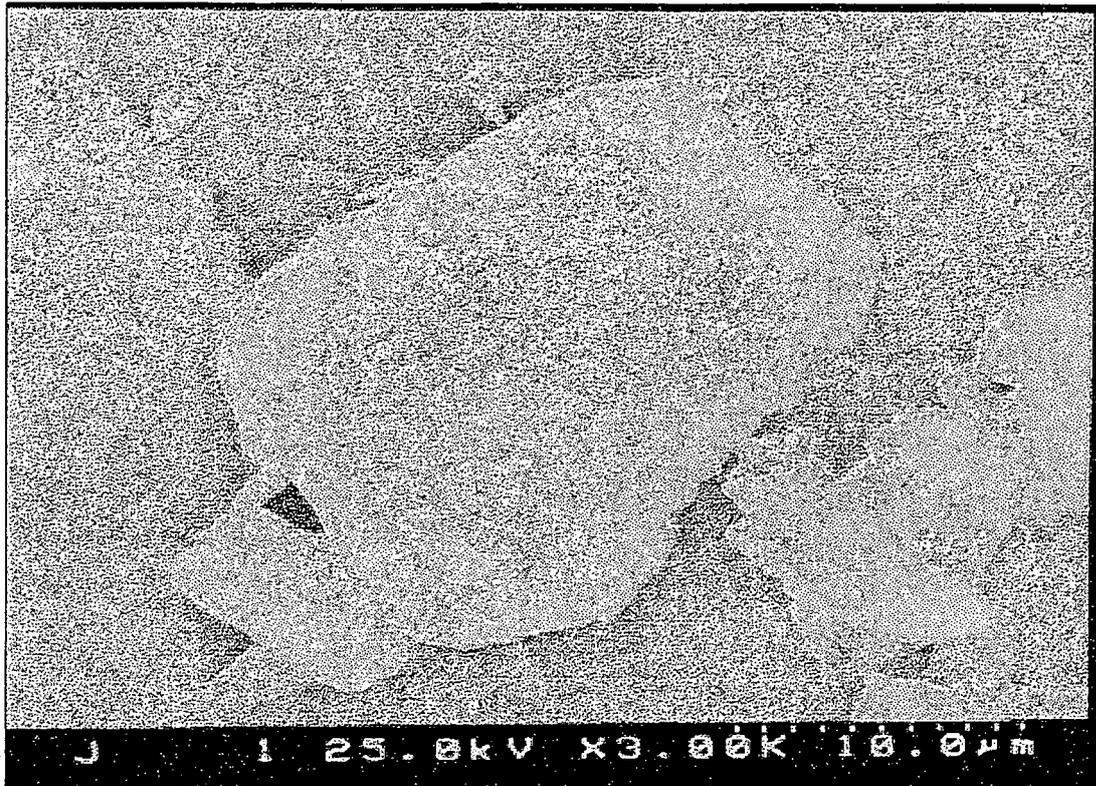


Figura 4.9.b. Micrografia da fração fina dos pós ($\phi=0,843$) (JET).

Quanto à morfologia dos pós ficou evidente, pela análise das micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV), a forma angulosa das partículas maiores, Figura 4.9.a, e o arredondamento das superfícies com a redução do tamanho médio das partículas, Figura 4.9.b, resultado que é consistente com a análise do fator de forma dos pós (ϕ), com valores de 0,689 e 0,843, respectivamente. Portanto, quanto mais fina for a partícula, maior o seu grau de arredondamento.

Na Figura 4.10 pode ser observado o comportamento eletrocinético das partículas dos pós individualmente (MB e B). Para a curva da MB ficou evidente a existência de um ponto isoelétrico (PI), potencial zeta (ζ) = 0, para $\text{pH} \cong 2,7$, o mesmo não ocorrendo para o B. Estes resultados indicam a existência de superfícies com cargas de sinal contrário no caso da MB, que é uma característica típica dos argilominerais, onde também o PI representa o ponto de inversão do sinal da carga global na superfície da partícula. Portanto, na região próxima do PI as partículas da MB estão num ponto de mínimo potencial eletrostático repulsivo, favorecendo a floculação da suspensão. No entanto, os valores de potencial zeta para o B indicam a existência de

cargas de um único sinal no intervalo pesquisado, revelando que a variação do pH somente reduz o potencial na dupla camada elétrica, porém não a ponto de neutralizar o potencial da superfície das partículas, caracterizando um comportamento mais estável (disperso) para as partículas do feldspato.

Foram encontrados valores de potencial ζ de -27 mV e -40 mV para pH = 9,0 nas curvas de MB e B, respectivamente. Por este ensaio pode-se afirmar que existe uma região de $7,5 < \text{pH} < 9,5$, onde a superfície das partículas dos minerais majoritariamente presentes, caulinita e feldspato, não manifestaram grande variação no valor do potencial ζ , sugerindo que estas espécies apresentam igual comportamento para adsorção de íons H^+/OH^- (que são os íons determinadores de potencial, IDP, na suspensão). Para valores de pH maiores que 7,5, os valores do potencial zeta são os mais altos, indicando que estas regiões são as que favorecem a repulsão eletrostática das partículas em suspensão.

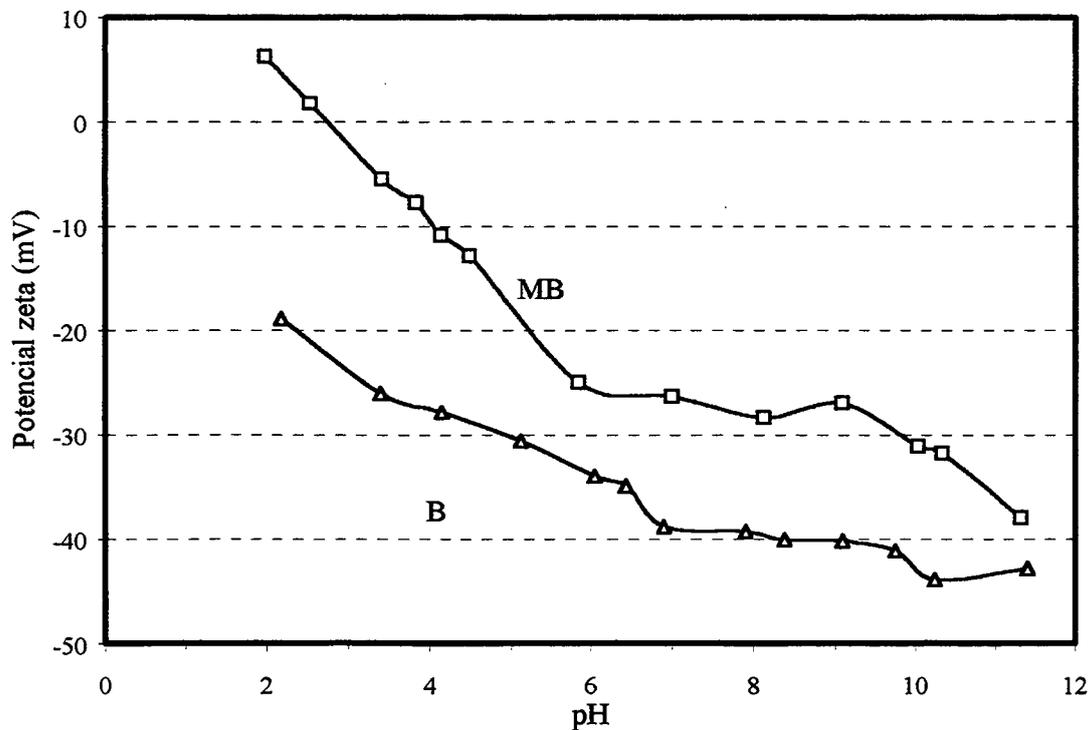


Figura 4.10. Comportamento eletrocinético dos pós da mistura de argilas (MB) e do feldspato moído (B).

4.2 Densidade de empacotamento das misturas MB+Bi, MB+Mi e MB+Ei

Amostras dos pós resultantes das misturas MB+Bi ($i = 1, 4$ e 7), MB+Mi ($i = 5, 20$ e 35) e MB+Ei ($i = 5, 20$ e 35) foram compactadas por prensagem unidirecional e comparadas suas densidades aparentes antes da sinterização. A Figura 4.11 apresenta a variação da densidade relativa das amostras em função da variação da razão grossos/finos para as diversas misturas obtidas pelos sistemas de moagem anteriormente descritos. Estes resultados estão de acordo com o modelo proposto por Furnas [65] que prevê um aumento na densidade de empacotamento do compacto quanto maior for a razão grossos/finos na mistura.

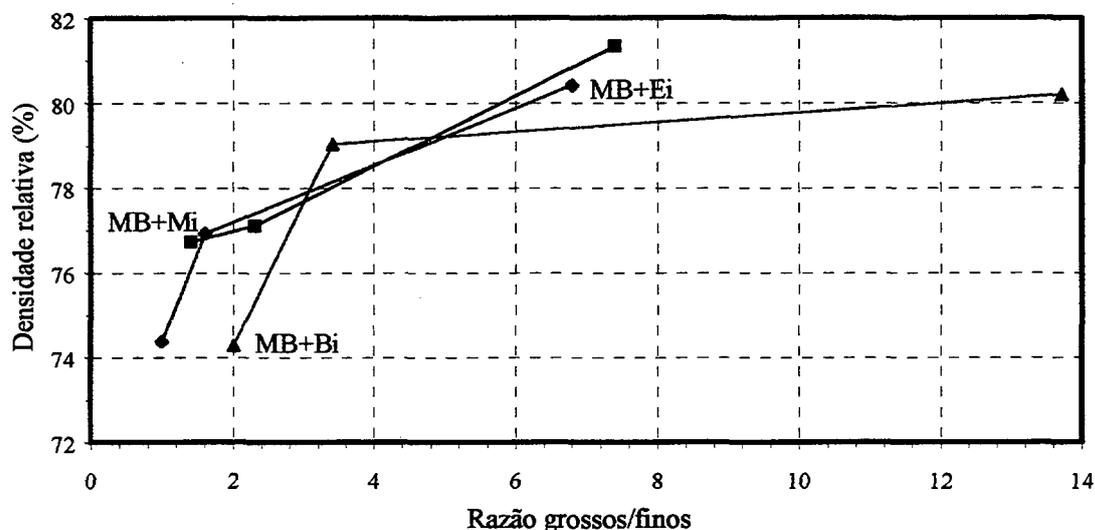


Figura 4.11. Comparativo entre os sistemas moídos em moinho de bolas (MB+Bi), mortor (MB+Mi) e excêntrico (MB+Ei).

A densidade de empacotamento máxima depende também, além da razão de tamanhos grossos/finos, da fração mássica de grossos/finos na mistura dos pós. A Figura 4.12 mostra a variação da densidade de empacotamento dos corpos compactados com a fração de feldspato adicionado à mistura para uma razão de tamanhos fixa de grossos/finos de 4,2. Constatou-se que a variação não é linear e é sempre maior que o valor calculado para uma mistura ponderada de densidades de empacotamento. A densidade de empacotamento resultante atinge um patamar com valor máximo de $\approx 79,5\%$ para uma fração de 40-50% em massa de feldspato, valor diferente do

máximo teórico calculado pelo modelo de Furnas (72,0%). São apresentados também os valores de densidade de empacotamento para a fração utilizada no trabalho, que é de 40% em massa, para as misturas de MB+Bi ($i = 1, 4$ e 7), que apresentam uma razão de tamanhos de grossos/finos de 13,7, 3,4 e 2,0, e densidade de empacotamento de 80,2%, 79,0% e 74,3%, respectivamente.

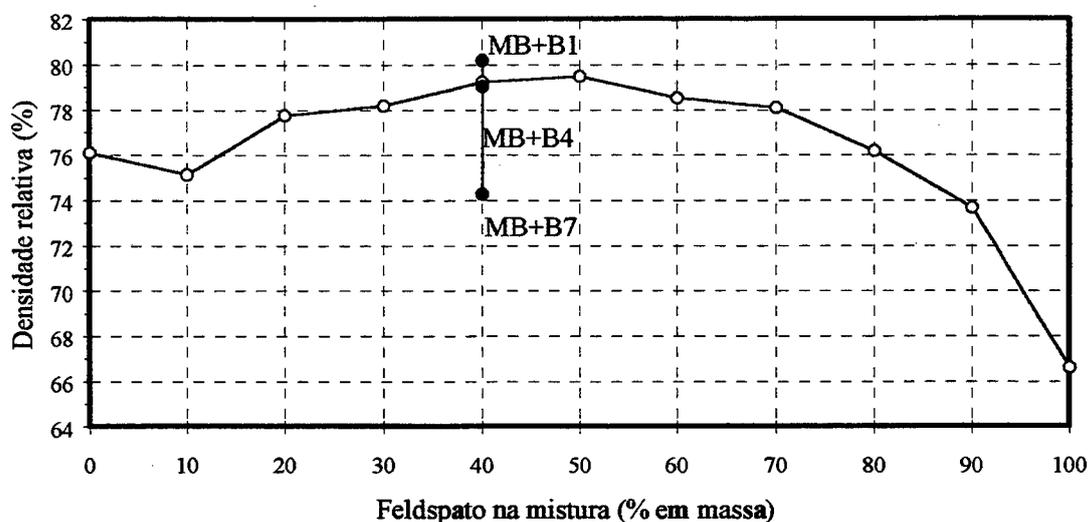


Figura 4.12. Variação da densidade de empacotamento dos corpos compactados com a quantidade de feldspato na mistura MB+B, com $R_{gr} = 4,2$ fixa. São apresentados também os valores de densidade de empacotamento para as misturas de MB+Bi ($i = 1, 4$ e 7).

4.3 Caracterização reológica das misturas

De acordo com os resultados obtidos pela análise eletrocinética das partículas espera-se a variação da viscosidade com a variação do pH, ou seja, partículas com potenciais mais elevados (originados pela formação de duplas camadas elétricas) repelem-se com maior facilidade, diminuindo o atrito entre elas quando sob ação de cisalhamento.

A Figura 4.13.a apresenta as curvas de viscosidade, η , em função do gradiente de velocidades, D , das suspensões MB+Bi a pH natural ($\text{pH} = 4,6$). Estas suspensões apresentam o comportamento característico de suspensões parcialmente floculadas (pseudoplástico). Como seria de esperar pelos valores apresentados na Tabela 4.1 e na Figura 4.2, para as suspensões com B4 e B7, nas quais os tamanhos e as distribuições de tamanhos de partículas são semelhantes, as viscosidades e o efeito do gradiente de velocidade sobre a viscosidade, são semelhantes. Contrariando trabalhos

experimentais publicados anteriormente [35], a suspensão com B1, que apresenta o maior tamanho médio de partícula e a distribuição de tamanhos mais larga, é também a que apresenta as viscosidades mais altas. A forma mais angulosa destas partículas poderá não ser alheia a este efeito, já que dificultará o seu empacotamento e rearranjo em resposta à variação do gradiente de velocidade.

Este efeito mantém-se, Figura 4.13.b, nas suspensões dispersas (pH = 9,0). Porém, as suspensões MB+B4 e MB+B7 apresentam o comportamento esperado para suspensões parcialmente dispersas, evidenciado pelos baixos valores de viscosidade para toda faixa de gradiente de velocidades estudado. A porção vertical no início destas curvas denotam a baixa força de ligação entre as partículas nas suspensões parcialmente dispersas, a tal ponto fraca que a resistência ao escoamento só é percebida pelo reômetro somente depois de se atingir um determinado valor de gradiente de velocidades. Embora não seja tão evidente, verificou-se que os valores a partir dos quais a variação da viscosidade das três suspensões se torna independente da tensão de cisalhamento são, neste caso, praticamente coincidentes. Este ponto voltará a ser discutido mais adiante, Figura 4.14.b.

O efeito de um eletrólito adicionado (NH_4Cl) sobre o comportamento das suspensões é particularmente óbvio no caso das suspensões com partículas mais finas, Figura 4.13.c. As curvas de $\eta \times D$ das suspensões com partículas mais finas aproximam-se à da suspensão MB+B1 e readquirem um comportamento pseudoplástico mais acentuado. Novamente se verifica que os valores a partir dos quais a viscosidade das três suspensões se torna independente da tensão de corte são praticamente coincidentes e muito próximos dos observados nas suspensões dispersas.

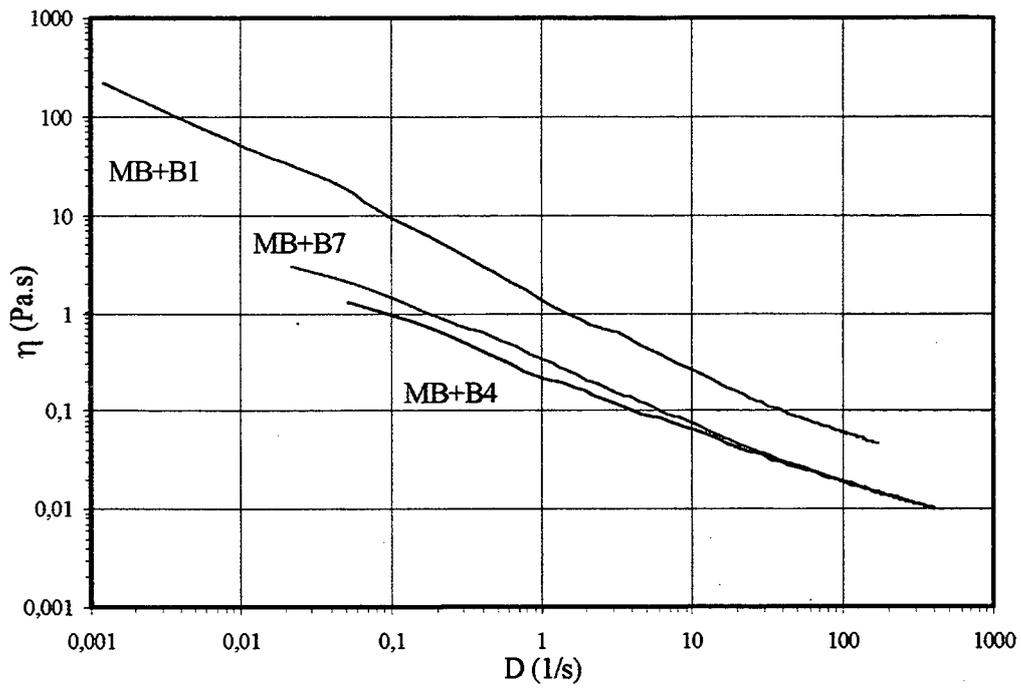


Figura 4.13.a. Curvas de escoamento $\eta \times D$ ($pH = 4,6$) para as misturas com feldspato moído em moinho de bolas.

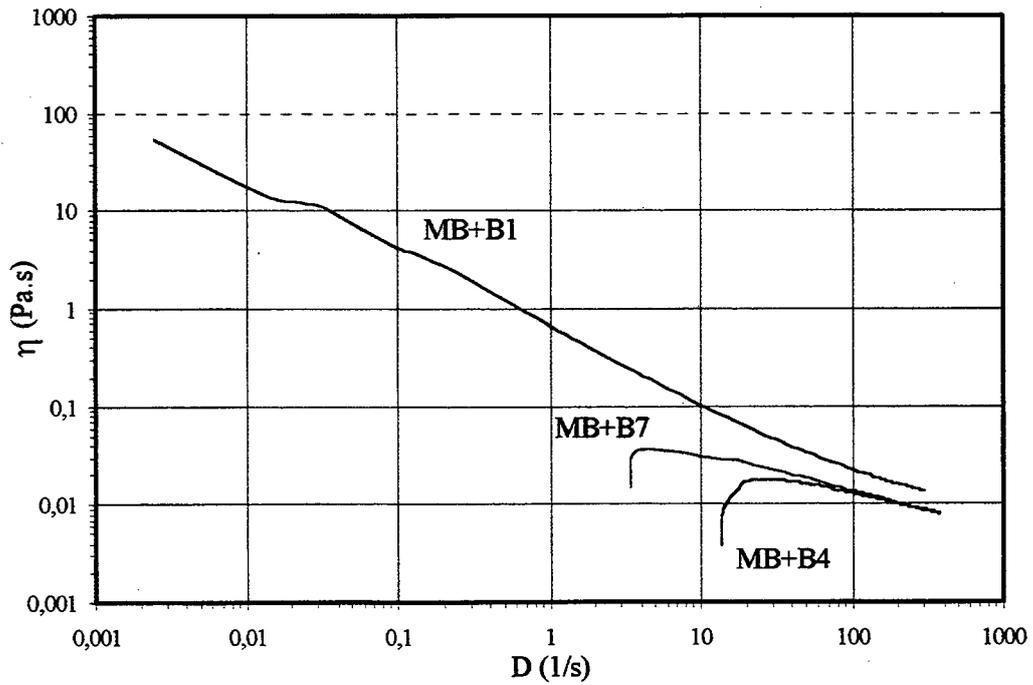


Figura 4.13.b. Curvas de escoamento $\eta \times D$ ($pH = 9,0$) para as misturas com feldspato moído em moinho de bolas.

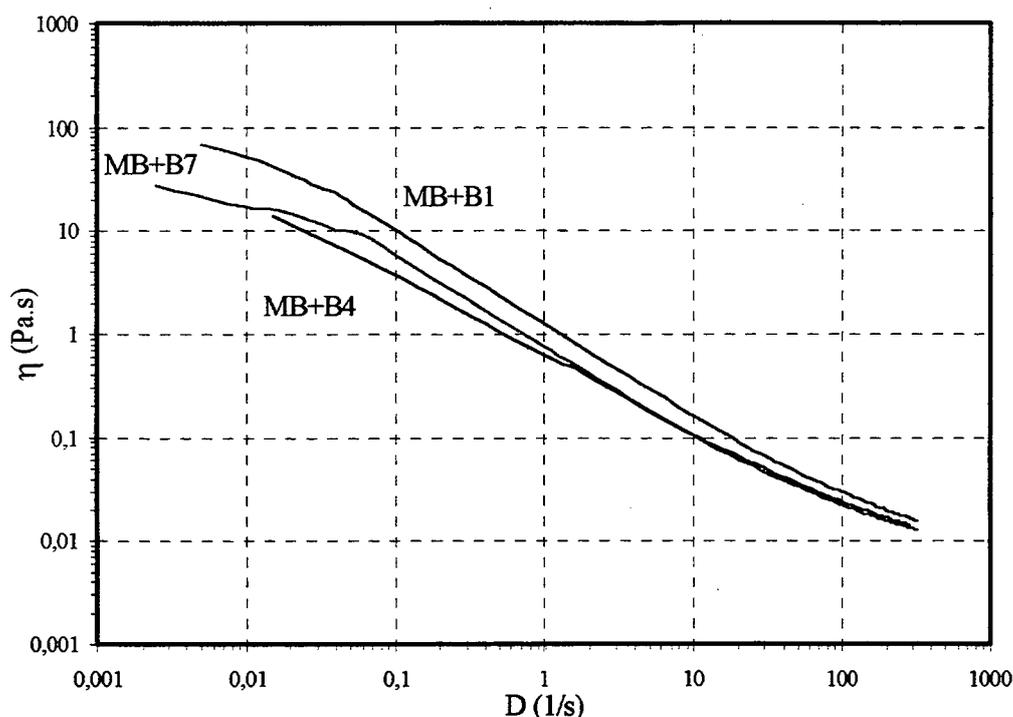


Figura 4.13.c. Curvas de escoamento $\eta \times D$ (pH = 9,0 com 1,0 mol NH_4Cl) para misturas com feldspato moído em moinho de bolas.

Nas amostras com pH = 4,6 e pH = 9,0 com adição de 1,0 mol de NH_4Cl , a suspensão apresentou uma diminuição da viscosidade com o aumento do gradiente de velocidades (pseudoplasticidade), ajustando-se ao modelo descrito por Herschel-Buckley [30], onde $\tau = \tau_{l.e.} + kD^n$ (comportamento pseudoplástico). Para as suspensões com pH = 9,0 sem adição do sal, com exceção da curva B1 (provavelmente pelos fatores geométricos e de empacotamento), as demais curvas características apresentaram pouca variação da viscosidade com o aumento do gradiente de velocidades.

Tabela 4.2. Tensão limite de escoamento das suspensões

Amostra	Tensão limite de escoamento $\tau_{l.e.}$ (Pa)		
	pH = 4,6	pH = 9,0	pH = 9,0 com 1,0 mol NH_4Cl
B1	1,608	0,637	1,117
B4	0,379	0,0	0,711
B7	0,322	0,030	0,660

Valores de tensão limite de escoamento $\tau_{l.e.}$ são apresentados na Tabela 4.2. Estes demonstraram que, nas regiões de baixos gradientes de velocidades (D) e de pequenas

tensões de cisalhamento (τ), há um comportamento diferenciado do restante da curva de escoamento da suspensão, apresentando valores de viscosidade muito elevados, que podem ser atribuídos ao rompimento das interações entre partículas e/ou a um reordenamento da estrutura antes que esta possa fluir completamente [66]. Estas características revelaram um comportamento elástico da suspensão (ruptura e reestruturação das ligações). É nesta região que tornam-se mais evidentes as influências da distribuição de tamanhos das partículas, mostradas nas Figuras 4.14.a, 4.14.b e 4.14.c, onde são apresentadas as curvas de escoamento $\eta \times \tau$.

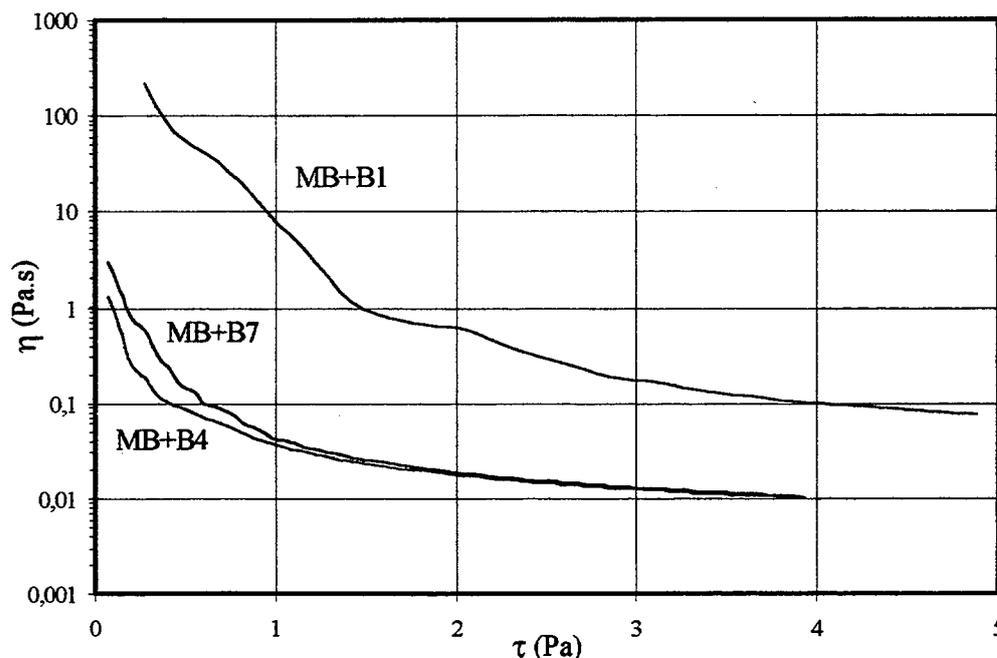


Figura 4.14.a. Curvas de escoamento $\eta \times \tau$ (pH = 4,6) para as misturas com feldspato moído em moinho de bolas.

As implicações das diferenças entre os comportamentos floculado, disperso e coagulado podem ser evidenciadas na representação gráfica das correspondentes curvas $\tau \times D$, Figura 4.15, que explicitam o caráter tixotrópico das suspensões por intermédio da histerese observada. A suspensão MB+B1 a pH natural (pH = 4,6), a mais viscosa, é a menos tixotrópica, Figura 4.15.a. Com a dispersão, enquanto que a tixotropia das suspensões mais finas quase não se altera, a da suspensão MB+B1 aumenta substancialmente aproximando-se à das mais finas, Figura 4.15.b. A

coagulação das suspensões dispersas, Figura 4.15.c, uniformizou o comportamento tixotrópico.

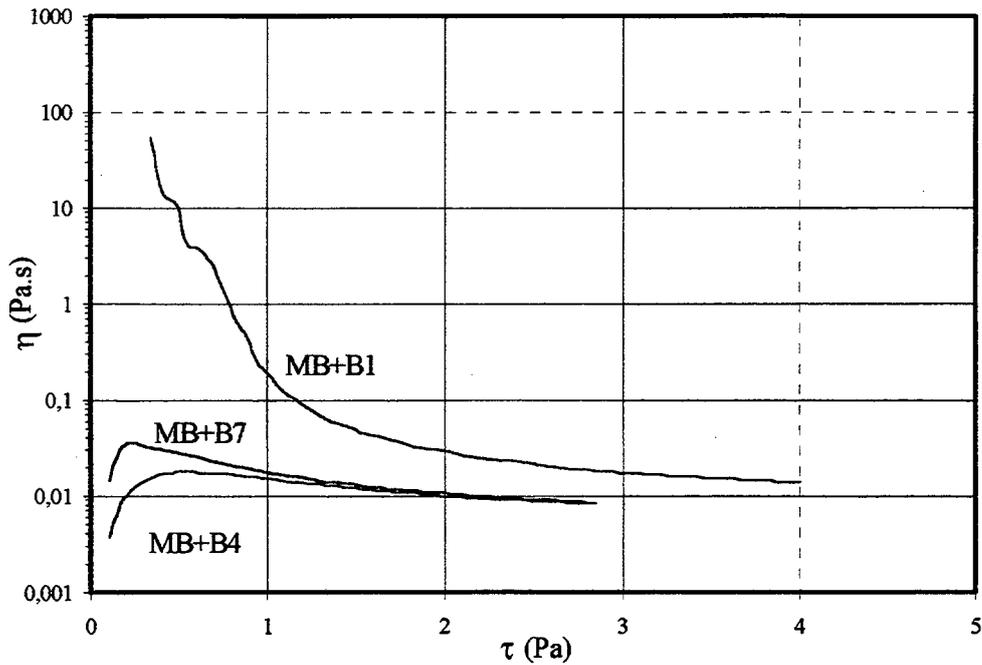


Figura 4.14.b. Curvas de escoamento $\eta \times \tau$ (pH = 9,0) para as misturas com feldspato moído em moinho de bolas.

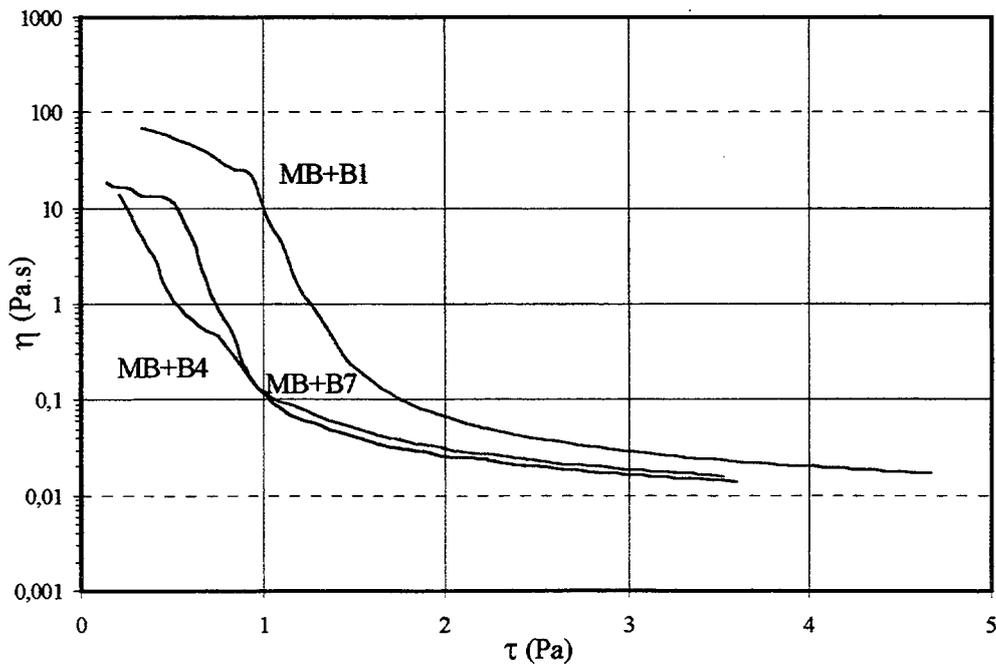


Figura 4.14.c. Curvas de escoamento $\eta \times \tau$ (pH = 9,0 com 1,0 mol NH_4Cl) para as misturas com feldspato moído em moinho de bolas.

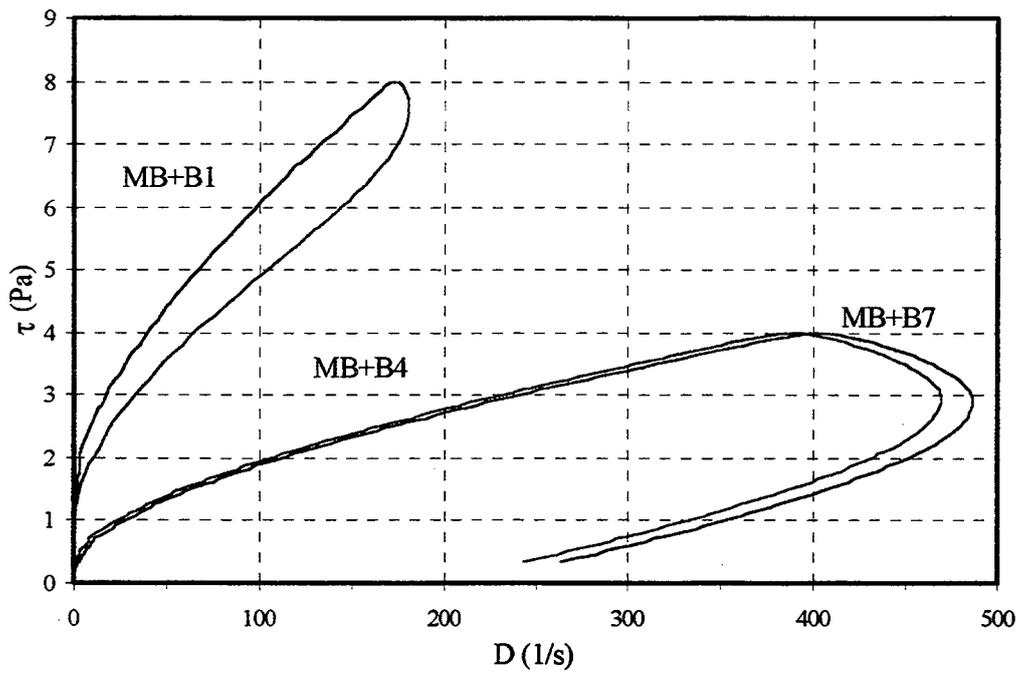


Figura 4.15.a. Curvas de escoamento $\tau \times D$ (pH = 4,6) para as misturas com feldspato moído em moinho de bolas.

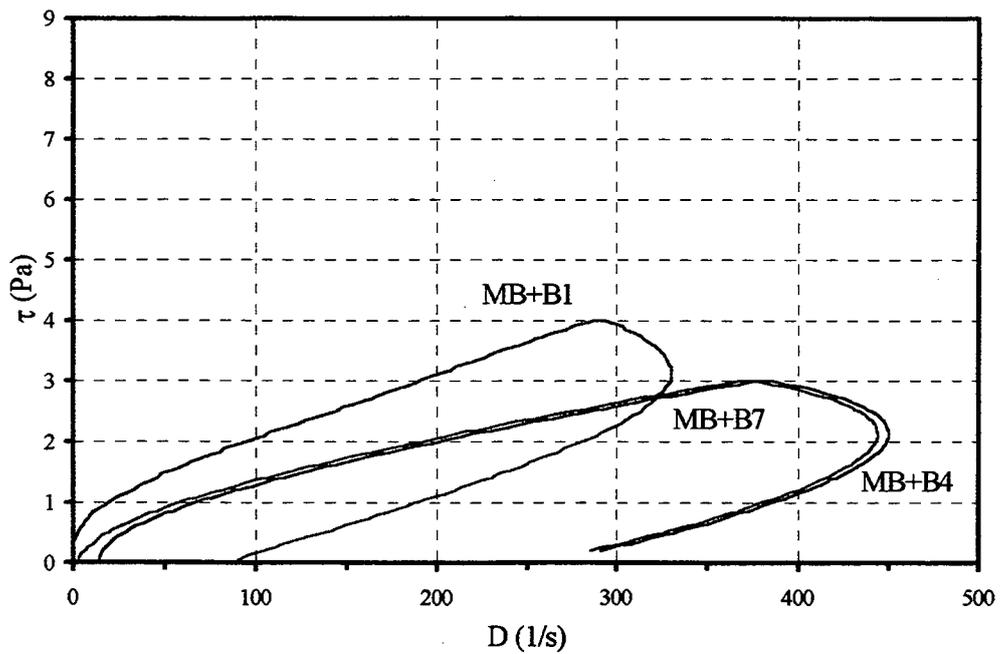


Figura 4.15.b. Curvas de escoamento $\tau \times D$ (pH = 9,0) para as misturas com feldspato moído em moinho de bolas.

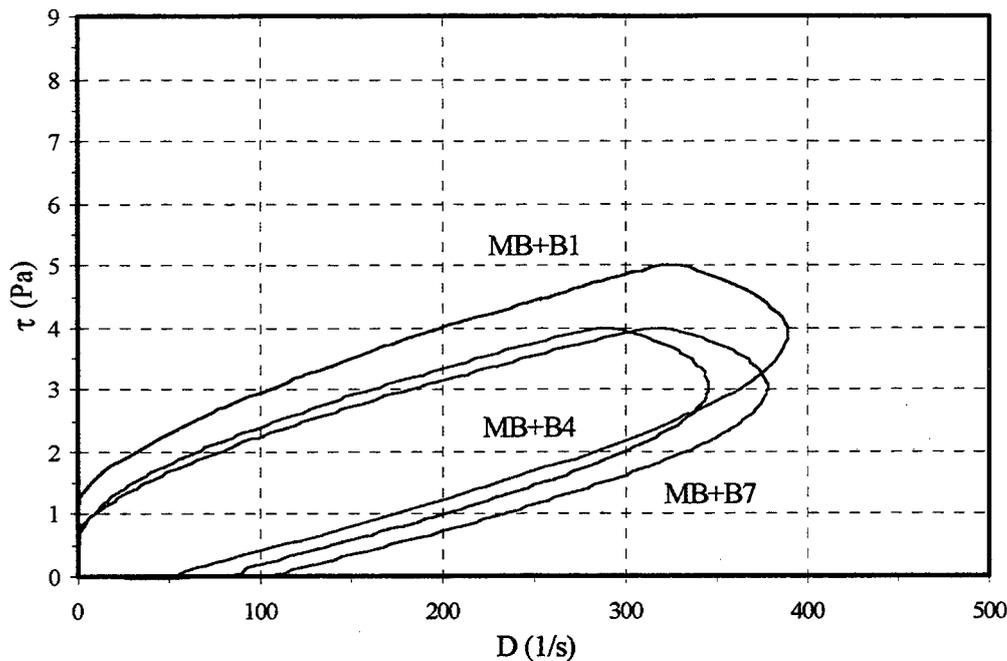


Figura 4.15.c. Curvas de escoamento $\tau \times D$ ($pH = 9,0$ com $1,0$ mol NH_4Cl) para as misturas com feldspato moído em moinho de bolas.

4.4 Comparação entre o comportamento reológico apresentado pelas suspensões coaguladas com NH_4Cl $1,0$ mol, obtidas através da mistura de uma massa padrão (MB) com feldspato moído em moinho de bolas (MB+B7) e em “jet-mill” (MB+JET).

Os dados analisados daqui em diante são referidos exclusivamente a dois sistemas, MB+B7 e MB+JET. Esta restrição teve por objetivo concentrar o trabalho em sistemas que apresentaram diferenças mais acentuadas em suas características básicas, especificamente no tamanho e distribuição de tamanhos das partículas, como pode ser observado na Figura 4.16, onde são mostradas as curvas individuais para cada sistema particulado. Como as curvas de escoamento são resultado da medição do comportamento reológico da mistura de uma massa padrão (MB) com o feldspato moído em moinho de bolas (B7) ou no “jet-mill” (JET), são apresentadas na Figura 4.17 as curvas dos dois sistemas (MB+B7 e MB+JET), com a intenção de realçar as características de cada sistema quando misturados (manteve-se a fração mássica de 60/40% de massa padrão e feldspato, respectivamente).

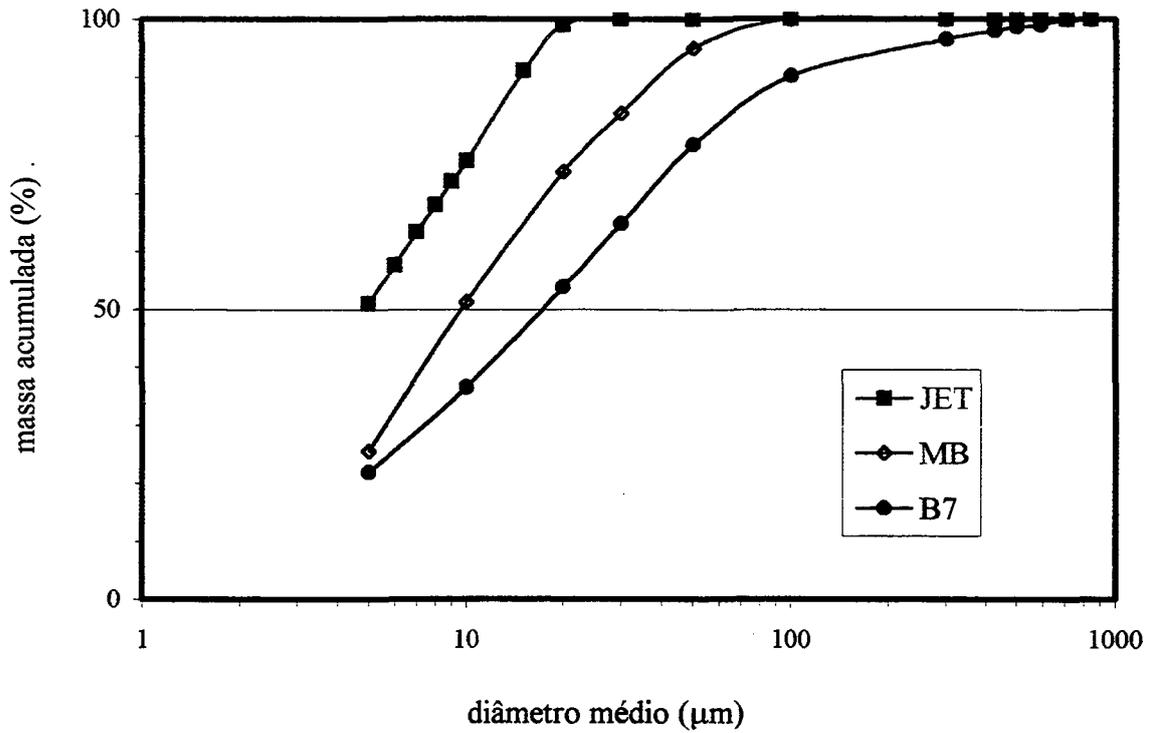


Figura 4.16. Distribuição de tamanhos das partículas da mistura de argilas (MB), do feldspato moído em moinho de bolas (B) durante 7 horas (B7), e do feldspato moído em “jet-mill” (JET).

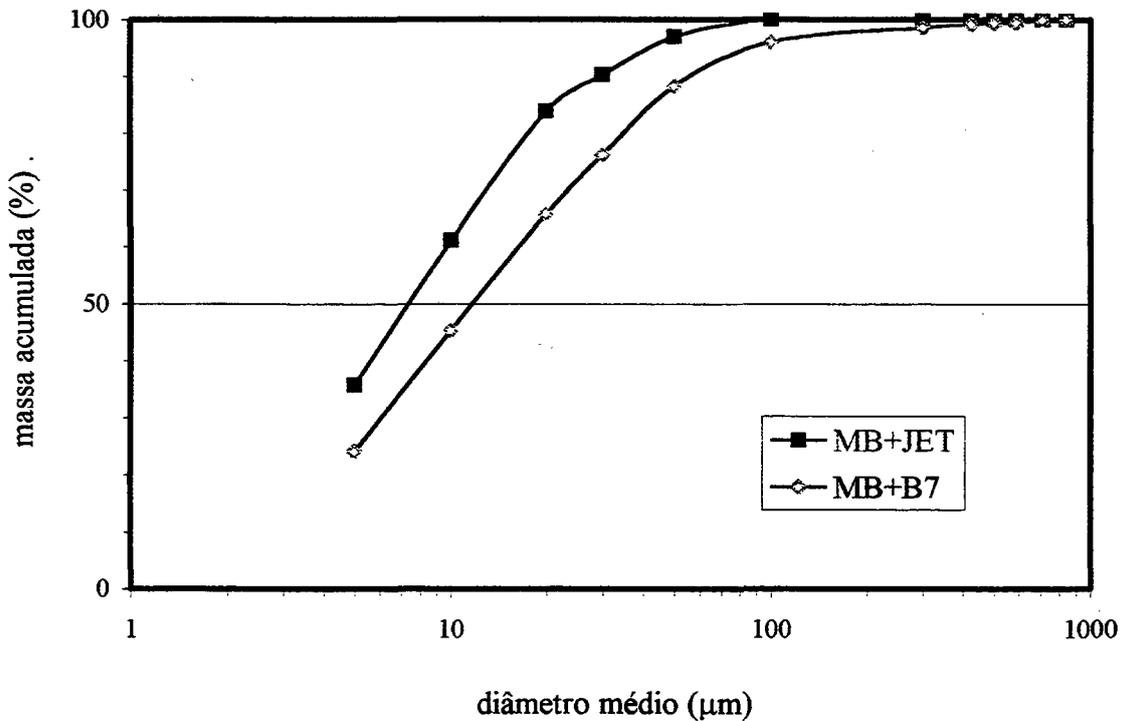


Figura 4.17. Distribuição de tamanhos das partículas da mistura da massa padrão com feldspato moído em moinho de bolas durante 7 horas, MB+B7 e da mistura da massa padrão com feldspato moído em “jet-mill”, MB+JET.

As suspensões concentradas de partículas cerâmicas coloidais coaguladas são caracterizadas por um comportamento reológico pseudoplástico e por um determinado grau de tixotropia (área do laço de histerese na curva $\tau \times D$), como ficou demonstrado pelos trabalhos de Lange et al.[63] e Lopes et al.[67,68] para suspensões de alumina.

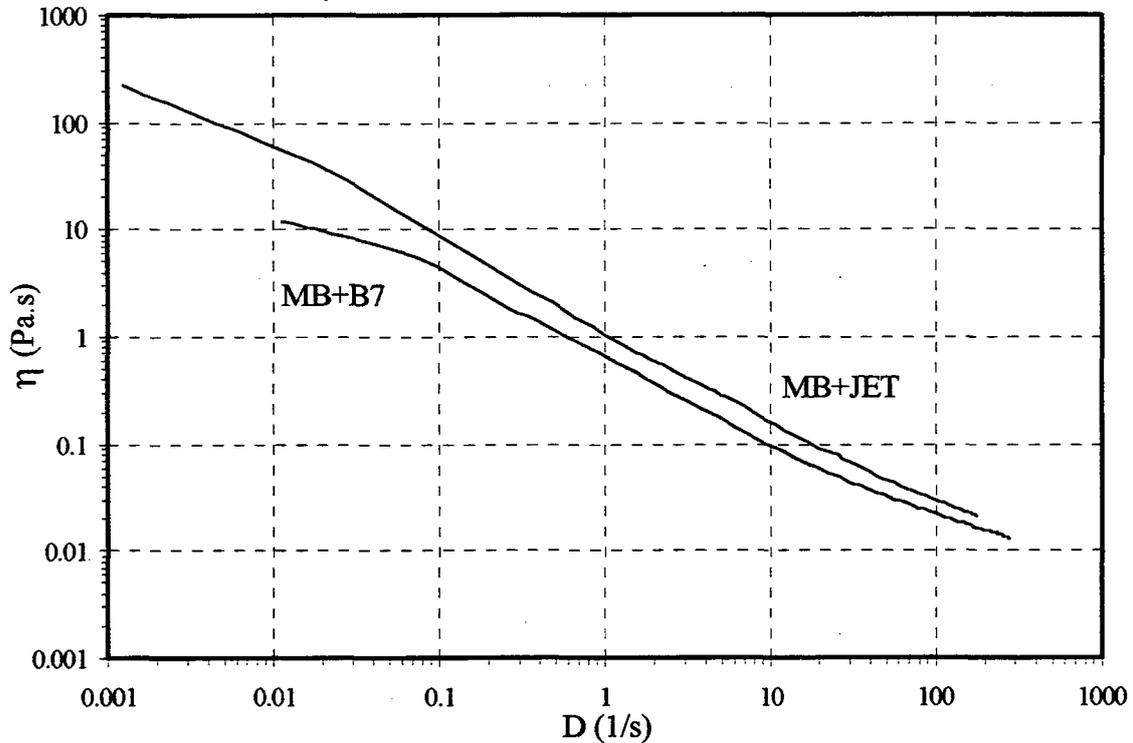


Figura 4.17.a. Curvas de escoamento $\eta \times D$ (pH = 9,0 com 1,0 mol NH_4Cl) para a mistura MB+B7 e MB+JET com 20% em volume de sólidos na suspensão.

Para as suspensões de argila-feldspato, ficou comprovada a existência de um comportamento semelhante, i.e., pseudoplasticidade e tixotropia, o qual pode ser observado qualitativamente nas Figuras 4.17.a e 4.17.b.

As diferenças entre os dois sistemas foram quantificadas utilizando o modelo de Herschel-Bulkley [30], resultando nos seguintes valores:

	MB+B7	MB+JET
Tixotropia (Pa s^{-1})	714,3	415,5
Tensão limite de escoamento, $\tau_{l.e.}$ (Pa)	0,613	1,293

A suspensão MB+JET apresenta valores característicos que sugerem a existência de

uma mistura com uma rede de partículas mais estruturada, e portanto mais resistente ao escoamento.

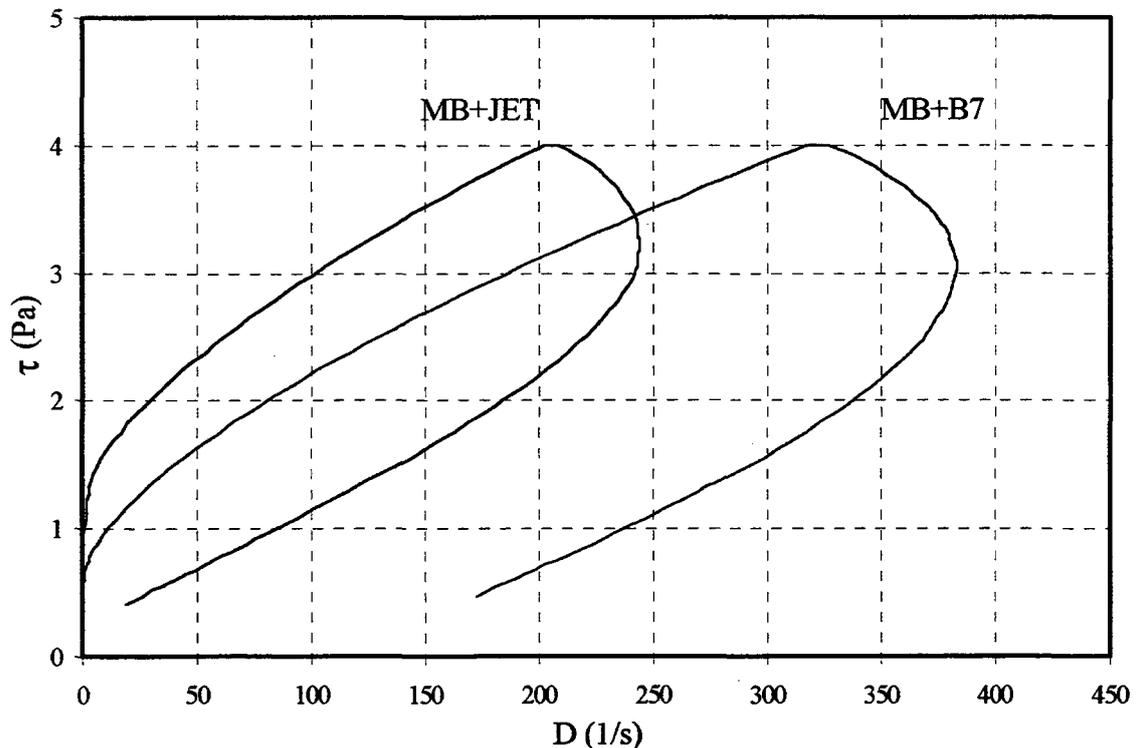


Figura 4.17.b. Curvas de escoamento $\tau \times D$ (pH = 9,0 com 1,0 mol NH_4Cl) para a mistura MB+B7 e MB+JET com 20% em volume de sólidos na suspensão.

Estes resultados podem ser explicados com base nas características físicas das partículas primárias de feldspato produzidas pelos dois sistemas de moagem. Destaca-se que o diâmetro médio das partículas de feldspato obtidas por moagem em “jet-mill”, JET (4,9 μm), é bem menor que o das partículas de feldspato obtidas por moagem em moinho de bolas, B7 (19,0 μm), Tabela 4.1. Portanto, o sistema de moagem JET origina partículas com uma superfície específica maior do que a que se consegue com o sistema de moagem B7. Como resultado, tem-se uma ação mais eficaz do eletrólito sobre as partículas obtidas pelo sistema de moagem JET. Esta ação faz com que as partículas sofram um aumento no diâmetro relativo (variação entre o diâmetro hidratado e o diâmetro da partícula primária) das partículas solvatadas, sendo que este efeito é mais pronunciado para partículas na faixa coloidal, o que provoca uma diminuição no caminho médio livre entre as partículas no meio líquido.

A existência de uma quantidade maior de líquido rigidamente ligado às partículas mais finas aumenta o atrito interno do sistema pela diminuição da água livre para a sua movimentação resultando em viscosidades maiores [69].

Outra característica relevante para diferenciar o comportamento apresentado pela suspensão MB+JET em relação à suspensão MB+B7, é o fato das partículas obtidas pelo sistema de moagem JET apresentarem uma distribuição de tamanhos mais estreita que as obtidas na condição de moagem B7, Figura 4.16. Conseqüentemente, o arranjo espacial das partículas primárias na suspensão MB+JET é mais homogêneo, o que no entanto não implica necessariamente uma densidade de empacotamento maior.

Esta discussão ganha força quando se analisa o comportamento das suspensões através da Figura 4.17.c.

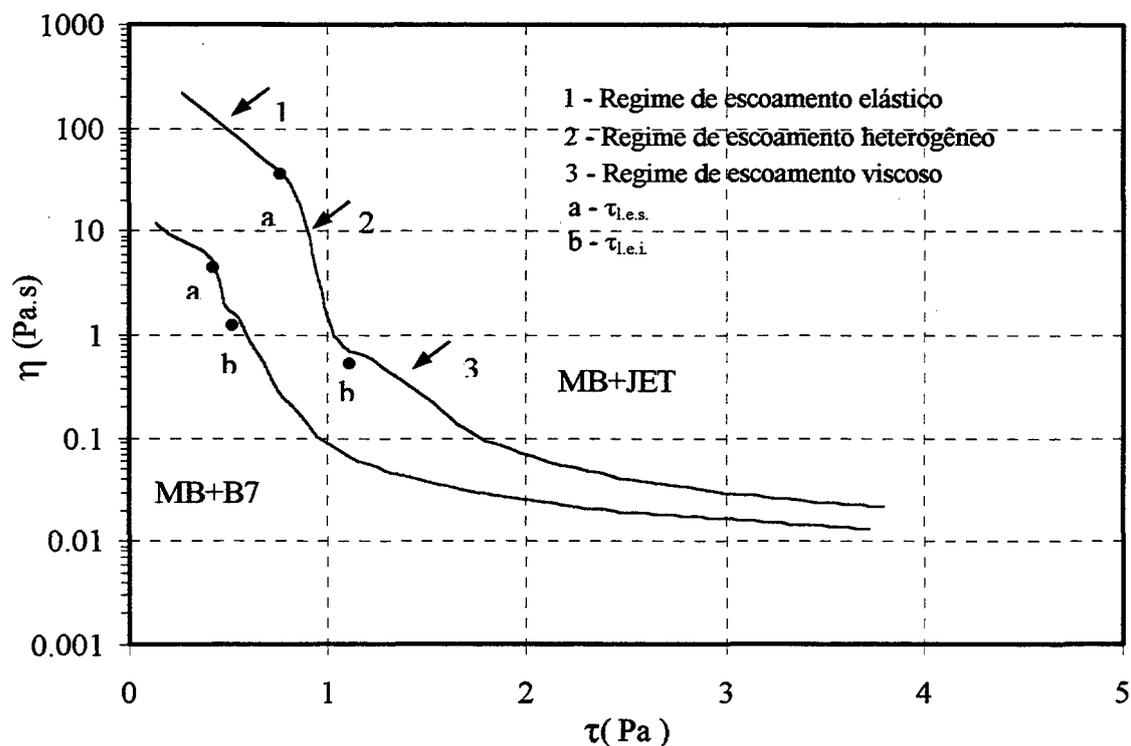


Figura 4.17.c. Curvas de escoamento $\eta \times \tau$ (pH = 9,0 com 1,0 mol NH_4Cl) para a mistura MB+B7 e MB+JET com 20% em volume de sólidos na suspensão.

De fato, considerando que a região de maior relevância para a obtenção de informações sobre a constituição da suspensão (já que uma vez iniciado o escoamento viscoso ocorrem somente interações hidrodinâmicas, região 3, Figura 4.17.c) é a de

baixos valores de τ ($\tau \rightarrow 0$), percebe-se que a viscosidade da suspensão MB+JET é aproximadamente uma ordem de grandeza maior que a da suspensão MB+B7. A região onde a taxa de variação da viscosidade é linear (deformação elástica, região 1, Figura 4.17.c) em relação à tensão de cisalhamento, até que τ atinja valores de $\tau_{1.e.i.}$, é mais ampla para o sistema MB+JET do que para o sistema MB+B7[§].

A fase inicial do escoamento ($0 < \tau < 1,0$ Pa), sugere uma deformação elástica da rede de partículas da suspensão MB+JET maior do que a apresentada pela suspensão MB+B7. Esta característica elástica da suspensão é uma evidência da existência de uma rede estruturada de partículas, a qual está intimamente relacionada com a taxa de destruição/reconstrução das ligações de superfície entre as partículas primárias presentes nas suspensões, dando origem ao comportamento exibido no intervalo de τ considerado.

Neste intervalo, a viscosidade é o resultado de um equilíbrio metaestável da rede de partículas que caracteriza a suspensão no início do escoamento, onde o aumento da tensão de cisalhamento não provoca uma diminuição da viscosidade a taxa constante, para toda faixa de tensões de cisalhamento, como seria de esperar para sistemas pseudoplásticos ideais.

Esta resposta do sistema coagulado à destruição da rede de ligações formadas pelas partículas primárias solvatadas somente se modifica de um comportamento elástico para viscoso quando a tensão de cisalhamento, que com o tempo é crescente, atinge valores suficientemente elevados ($\tau_{1.e.s.}$) para ocasionar um número maior de quebra de ligações entre partículas coaguladas do que de reconstituição de novas entidades estruturadas.

[§] As grandezas $\tau_{1.e.s.}$ e $\tau_{1.e.i.}$ foram utilizadas para caracterizar as regiões distintas exibidas pelas suspensões analisadas na Figura 4.17.c, e por exibirem um comportamento similar ao de muitos metais. A nomenclatura foi extraída daquela utilizada para caracterizar a deformação de materiais policristalinos, particularmente os aços de baixo carbono, que apresentam um tipo de transição heterogênea localizada, da região de deformação plástica para a elástica, conhecida por fenômeno do limite de escoamento descontínuo, causado pela movimentação de discordâncias bloqueadas [70].

Atingido o valor da tensão limite de escoamento superior, $\tau_{l.e.s.}$, (pontos a, na Figura 4.17.c), a suspensão MB+JET apresenta uma queda quase instantânea da viscosidade para valores aproximadamente duas ordens de grandeza menores, ponto aqui considerado como tensão limite de escoamento inferior, $\tau_{l.e.i.}$ (pontos b, na Figura 4.17.c), enquanto que na suspensão MB+B7 a variação da viscosidade é menos abrupta.

Superando a tensão limite de escoamento inferior, $\tau_{l.e.i.}$, as suspensões começam a evidenciar o esperado comportamento viscoso resultante das interações hidrodinâmicas das partículas com o meio líquido.

Ainda na mesma região ($0 < \tau < 1,0$ Pa), a energia (proporcional à área abaixo da curva no intervalo considerado) necessária para que ocorra a ruptura das ligações é maior para o sistema MB+JET, evidenciando novamente a maior estruturação da suspensão quando comparado com o sistema MB+B7. Esta característica também reforça a explicação para o menor grau de tixotropia evidenciado pelo sistema MB+JET, Figura 4.17.b. De fato, quanto maior a energia necessária para que ocorra a ruptura das ligações, menor é o tempo requerido para que o sistema recupere a sua estrutura, o que explica a menor tixotropia do sistema MB+JET.

Indutivamente, conclui-se que suspensões concentradas que apresentam um caráter mais elástico possuem um menor grau de tixotropia.

4.5 Efeito da concentração de sólidos e do tipo de defloculante no comportamento reológico das misturas MB+B7

Para o desenvolvimento da etapa de consolidação através da filtração sob pressão, procurou-se desenvolver uma suspensão adequada ao processamento, o que significa neste caso, em termos de propriedades reológicas, que esta deve apresentar uma baixa tixotropia e uma baixa tensão limite de escoamento.

Tão logo se atinja um estado de homogeneização adequado durante a mistura e a manipulação da suspensão, mecanismos provedores da manutenção deste estado otimizado devem atuar evitando a ação degradante provocada pelos demais mecanismos presentes durante o processamento, sendo o mais relevante a ação das

forças gravitacionais. Em se tratando de uma mistura binária de partículas com formas geométricas diferentes, o efeito da cinética de sedimentação pode ser ainda mais pronunciado.

Como a ação deste mecanismo é função do tempo, pode ocorrer segregação mássica durante o processamento da suspensão. Portanto, diminuir o grau de liberdade das entidades no meio líquido, limitando sua movimentação, pode diminuir ou mesmo eliminar estes efeitos. Uma das maneiras de se conseguir esta restrição ao movimento é provocar a diminuição da tixotropia, estado que é plenamente atingido quando da correta coagulação da suspensão.

A coagulação oferece, como fator diferenciador dos processos convencionais de estabilização de suspensões, a possibilidade de se manipular os efeitos da força atrativa, que está permanentemente presente entre as partículas, através da redução do potencial repulsivo, tornada possível pela diminuição controlada da espessura da dupla camada elétrica, provocada pela adição de um sal.

Procurando-se otimizar a manipulação da suspensão, é desejável que o escoamento ocorra de forma facilitada. De fato, quando a suspensão é depositada no recipiente de filtração, esta fica sob a ação de um gradiente de velocidade que tende para um valor mínimo, até anular-se. É nesta região onde se evidencia a necessidade da suspensão apresentar um caráter pouco elástico. Portanto, desenvolver uma suspensão com uma tensão limite de escoamento relativamente baixa é condição necessária.

Além de controlar o comportamento reológico, atenção foi dispensada para otimizar as etapas do processamento da suspensão, quais sejam a filtração, secagem e sinterização. O ganho principal na utilização da técnica de coagulação se revela totalmente quando evitamos a introdução de novos defeitos no arranjo espacial das partículas durante a etapa de consolidação da suspensão. Assim, como inexistem outros elementos adicionados à suspensão além da fase sólida original e o meio líquido, é com este último que devem ser tomadas as devidas precauções para que a sua eliminação ocorra de maneira a não provocar novos defeitos. Uma das ações neste sentido foi reduzir o volume total de líquido na suspensão.

Porém, ao reduzir-se o volume de líquido, com o conseqüente aumento da concentração da fase sólida, ocorreram alterações no comportamento reológico da suspensão. As curvas de escoamento para uma suspensão contendo a mistura MB+B7 com 20 e 30% em volume de sólidos podem ser observadas na Figura 4.18.

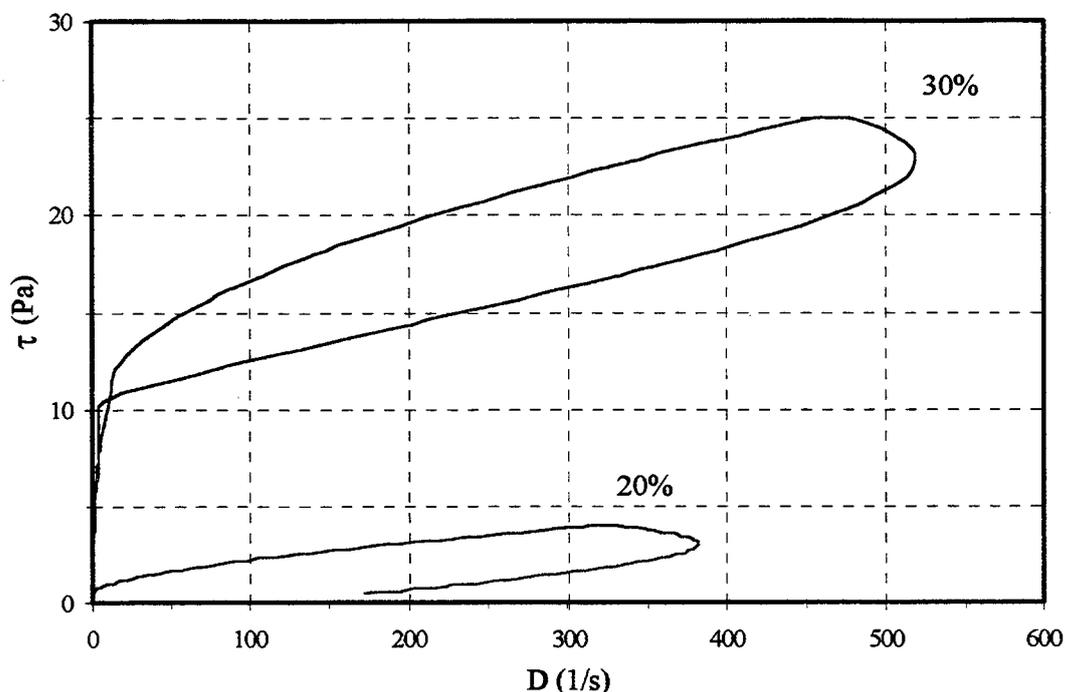


Figura 4.18. Curvas de escoamento $\tau \times D$ ($\text{pH} = 9,0$ com $1,0 \text{ mol NH}_4\text{Cl}$) para a mistura MB+B7 com 20 e 30% em volume de sólidos na suspensão.

Qualitativamente observa-se imediatamente o aumento da tixotropia e também da tensão limite de escoamento para a suspensão mais concentrada (30% em volume de sólidos).

Aplicando-se novamente o modelo desenvolvido por Herschel-Bulkley [30], quantitativamente temos, para as duas suspensões apresentadas na Figura 4.18, os seguintes valores:

MB+B7, $\text{pH} = 9,0$, $1,0 \text{ mol NH}_4\text{Cl}$	20%Vol.	30%Vol.
Tixotropia (Pa s^{-1})	714,33	2281,33
Tensão limite de escoamento, $\tau_{l,e}$ (Pa)	0,61	9,49

Pelos dados apresentados, conclui-se que o aumento da concentração de sólidos resulta no afastamento das características previamente especificadas e desejáveis para o bom desempenho de uma suspensão a ser filtrada sob pressão.

Como os parâmetros de controle de processamento impostos à suspensão concentrada devem ser mantidos, necessita-se encontrar alternativas para ajustar os desvios causados pelo aumento da concentração de sólidos.

Como as partículas primárias que formam a fase sólida, majoritariamente formada por partículas lamelares de caulinita e por partículas irregulares multifacetadas de feldspato, pertencem a um sistema no qual a composição química e mineralógica não pode ser alterada, por razões justificadas nas etapas posteriores do processamento (sinterização) ou pelo fato de que etapas de beneficiamento posterior à extração das matérias-primas, com vistas a provocar uma alteração na química de superfície das partículas, não serem financeiramente favoráveis, apesar de terem potencial para gerar resultados positivos. Também não seria recomendado a substituição do meio dispersante, preservando assim o foco do estudo nos processos postos em prática atualmente pelas indústrias cerâmicas onde a água é sem dúvida o meio líquido mais comumente encontrado. Deste modo, optou-se por variar a força iônica do meio suspensor através da substituição do sal que tradicionalmente é utilizado para coagular suspensões de alumina, o cloreto de amônia, NH_4Cl , por outro utilizado frequentemente como agente dispersante nas indústrias de cerâmicas convencionais, o hexametáfosfato de sódio, $(\text{NaPO}_3)_6$.

As alterações no comportamento reológico da suspensão da mistura MB+B7, com 30% em volume de sólidos, $\text{pH} = 9,0$, coagulada com 1,0 mol de NH_4Cl ou $(\text{NaPO}_3)_6$, são mostrados na Figura 4.19

Qualitativamente observa-se a redução da tixotropia e também da tensão limite de escoamento para a suspensão coagulada com 1,0 mol de $(\text{NaPO}_3)_6$, que apresenta no entanto uma viscosidade mais acentuada.

Aplicando-se o modelo desenvolvido por Casson [30], quantitativamente temos, para as duas suspensões apresentadas na Figura 4.19, os seguintes valores:

MB+B7, pH = 9,0, 1,0 mol, 30%Vol	NH ₄ Cl	(NaPO ₃) ₆
Tixotropia (Pa s ⁻¹)	2281,33	1000,23
Tensão limite de escoamento, $\tau_{l.e.}$ (Pa)	9,49	4,51
Viscosidade, η (mPa.s)	7,12	66,59

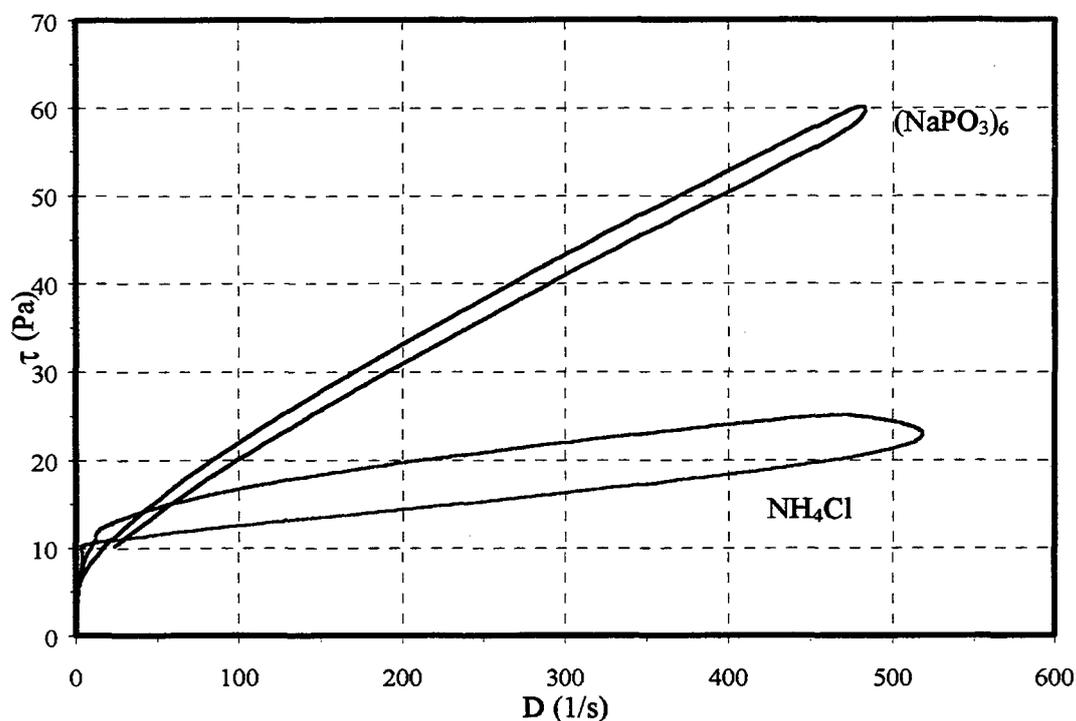


Figura 4.19. Curvas de escoamento $\tau \times D$ para a mistura MB+B7 com 30% em volume de sólidos na suspensão, pH = 9,0 com a adição de 1,0 mol de NH₄Cl ou (NaPO₃)₆.

Para facilitar a compreensão dos resultados evidenciados nos reogramas da Figura 4.19, recorda-se que a suspensão deve apresentar inicialmente um grau elevado de dispersão das partículas primárias, necessário para garantir a eficácia do sal coagulante, se não na totalidade mas na maior quantidade possível de superfície livre das partículas. A dispersão máxima foi obtida pela criação de uma superfície eletricamente uniforme das partículas em suspensão, neste caso totalmente negativa, através da adição de uma base, até que se estabeleceu um potencial repulsivo de longo alcance suficientemente elevado, o qual é traduzido pelo aumento do potencial zeta das partículas em suspensão. Este estado pode ser confirmado através do comportamento eletrocinético em função do pH da suspensão, Figura 4.10.

A participação de uma quantidade maior de superfície livre da fase sólida, devido ao maior número de partículas em suspensão (suspensão com 30% em volume de sólidos), conduz a uma maior estruturação da suspensão, causada pela obstrução física ao movimento, resultante do aumento de contatos entre as partículas (consequência relativa à redução da quantidade de fase líquida), limitando o espaço livre disponível para as partículas se movimentarem. Do ponto de vista eletroquímico, o sal NH_4Cl já não se mostra suficientemente eficaz para promover a coagulação de todas as partículas. Esta deficiência do NH_4Cl permite que ocorram interações de curto alcance, conduzindo os contatos partícula-partícula a um mínimo primário de energia, provocando o aumento das grandezas medidas, como pode ser constatado pelo reograma, Figura 4.19, o que justifica assim a maior tixotropia e $\tau_{1.e.}$ do sistema.

Quando se faz uso do $(\text{NaPO}_3)_6$ como sal, percebe-se a maior eficácia do mesmo no processo de coagulação, o que é evidenciado pela menor tixotropia e menor $\tau_{1.e.}$ da suspensão.

Tomou-se como referencial de comparação para avaliar o efeito do tipo de sal a seguinte condição: o sistema é majoritariamente composto por partículas de caulinita, ilita e feldspato. As espécies possuem no estado disperso as superfícies completamente negativas pela ação dos íons determinadores de potencial, OH^- e H_3O^+ , os únicos presentes nesta etapa inicial do processamento coloidal. A ação de cada IDP é específica, ou seja, os cátions são adsorvidos preferencialmente nas faces das partículas de caulinita e ilita, aumentando o potencial repulsivo destas, e os ânions produzem o mesmo efeito repulsivo, só que agindo nas bordas das partículas de caulinita e ilita e na superfície das partículas de feldspato. Como constatado por outros pesquisadores, estas duas últimas superfícies apresentam estruturas semelhante [49]. Assim, tanto o cátion Na^+ quanto o ânion PO_3^- , que são as espécies iônicas resultantes da dissociação do $(\text{NaPO}_3)_6$, são mais eletropositivas e eletronegativas, respectivamente, do que os NH_4^+ e os Cl^- , que são as espécies iônicas resultantes da dissociação do NH_4Cl . Estas propriedades são as principais responsáveis pelo comportamento diferente encontrado nas suspensões coaguladas com um ou outro tipo de sal.

4.6 Influência do comportamento reológico das suspensões nas características dos corpos consolidados.

O primeiro resultado apresentado revela a influência do efeito da variação do sal, $(\text{NaPO}_3)_6$ ou NH_4Cl na concentração de 1,0 mol, na densidade do corpo consolidado a partir de suspensões com 30% em volume de sólidos, $\text{pH} = 9,0$ (MB+B7), antes e após a sinterização, Figura 4.20.

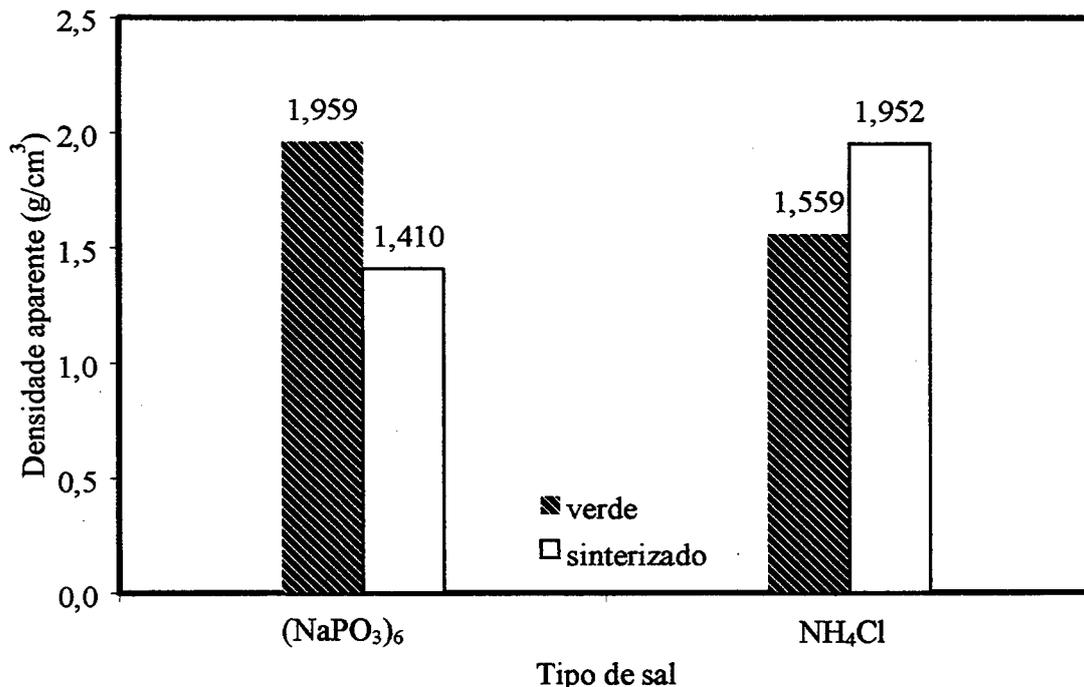


Figura 4.20. Efeito da variação do sal, $(\text{NaPO}_3)_6$ ou NH_4Cl na concentração de 1,0 mol, na densidade do corpo consolidado a partir de suspensões com 30% em volume de sólidos, $\text{pH} = 9,0$ (MB+B7), antes e após a sinterização.

Estes resultados confirmam de um modo mais evidente a ação do $(\text{NaPO}_3)_6$ no arranjo espacial das partículas, tanto na suspensão quanto no corpo consolidado. A ação do sal permite durante a filtração que estas sejam conduzidas a ocupar posições mais estáveis na estrutura em formação, ordenando o empilhamento das espécies em suspensão, graças ao elevado caráter repulsivo de curto alcance que se manifesta nas partículas em suspensão e que comporta-se como um filme lubrificante. Este efeito do sal justifica o valor mais alto encontrado para a densidade aparente a verde do corpo consolidado a partir de uma suspensão coagulada com $(\text{NaPO}_3)_6$, e que

comparativamente, é cerca de 25,6% maior do que a densidade aparente a verde do corpo consolidado a partir de uma suspensão coagulada com NH_4Cl .

Relativamente aos valores encontrados para a densidade aparente dos corpos sinterizados, conclui-se que o efeito do sal $(\text{NaPO}_3)_6$, não se limita somente às relações de empacotamento das partículas mas também se manifesta durante a sinterização. De fato, o sódio em forma de óxido atua como fundente, e a quantidade adicionada através do sal, considerando que todo o sódio se solubilize e que livre se combine para formar o óxido de sódio (Na_2O), foi suficiente para deslocar a composição da mistura original para valores estequiométricos mais próximos do eutético de mais baixa temperatura (1050°C). O diagrama de equilíbrio ternário $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, indica os pontos da mistura original, M1, e o ponto da mistura final, M2, que considera o sódio adicionado, Figura 4.21.

Através do triângulo de Alkemade $\text{S} - \text{A}_3\text{S}_2 - \text{NAS}_6$, Figura 4.21, pode-se estimar a quantidade de fase líquida formada para as temperaturas de interesse. A tabela abaixo mostra os valores calculados pela regra da alavanca para as composições M1 e M2.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Composição	% de líquido	Observação
1050	M1	27	primeiro líquido
1050	M2	88	
1200	M1	38	
1200	M2	100	fusão completa

Portanto, para o $(\text{NaPO}_3)_6$, deve existir um ponto intermediário que equacione de maneira adequada a temperatura de sinterização, composição química e mineralógica inicial e teor de sal adicionado, para que o corpo sinterizado apresente resultados mais satisfatórios de densidade aparente.

No caso do NH_4Cl , não foi constatado nenhuma interferência do sal no equilíbrio químico das fases formadas durante o processo de sinterização. Assim, os resultados verificados estão de acordo com o esperado pela análise do diagrama ternário da mistura inicial, M1. A densificação do corpo verde ocorre com a formação de fase líquida que preenche de forma parcial a porosidade resultante do empacotamento das partículas da mistura, fato constatado pelo valor de densidade aparente final obtida

para o corpo sinterizado, $1,952 \text{ g/cm}^3$, Figura 4.20, estar distante do valor teórico da densidade real esperada para os sólidos que compõe a mistura ($2,5 - 2,6 \text{ g/cm}^3$).

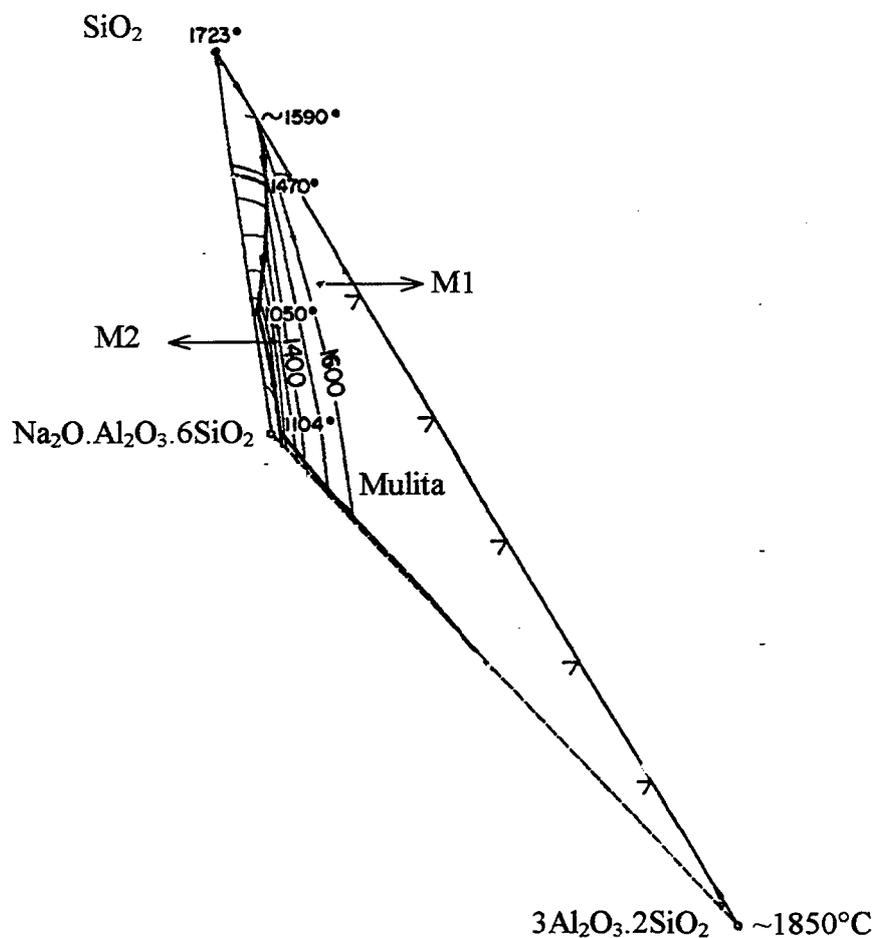


Figura 4.21. Diagrama de equilíbrio ternário $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ [71]

Comparando-se o efeito da variação da concentração do sal $(\text{NaPO}_3)_6$, na densidade do corpo consolidado a partir de suspensões com 30% volume de sólidos, $\text{pH} = 9,0$ (MB+B7 e MB+JET), percebe-se claramente a relação de dependência entre a densidade aparente a verde e o teor de sal adicionado a suspensão, Figura 4.22. A

concentração de sal apresenta-se como uma propriedade aditiva, evidenciando que quanto maior a força iônica do meio, maior a densidade aparente dos corpos consolidados. O efeito mostrou-se ainda ser independente do sistema particulado. Estes resultados também sugerem, quando comparados com as curvas da Figura 4.23, que os parâmetros reológicos que predominam no empacotamento das partículas são a tixotropia e a tensão limite de escoamento e não a viscosidade.

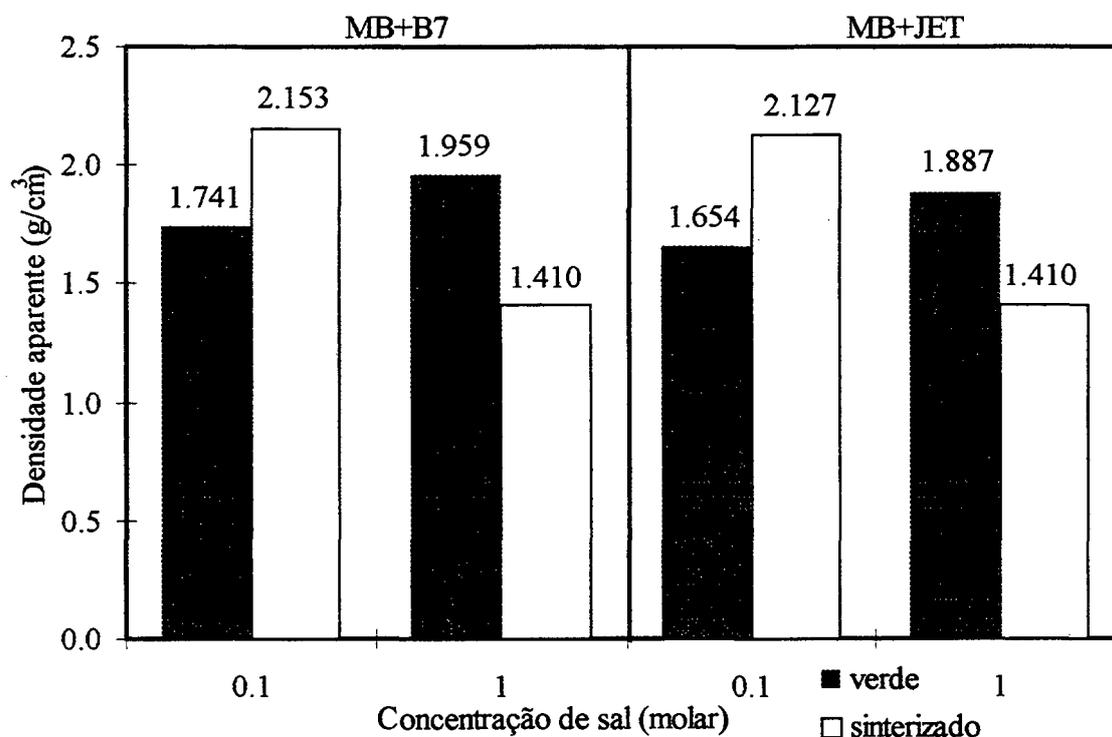


Figura 4.22. Efeito da variação da concentração do sal (NaPO_3)₆, na densidade do corpo consolidado a partir de suspensões com 30% volume de sólidos, pH = 9,0 (MB+B7 e MB+JET), antes e após sinterização.

Destaca-se também que o sistema que possui a distribuição de tamanhos mais estreita MB+JET, empacota pior do que o sistema MB+B7, quando comparados para um mesmo teor de sal. Neste caso prevalece o efeito da distribuição de tamanho das partículas, e nesta situação, sistemas com distribuição mais larga, MB+B7, resultam em densidades a verde mais elevadas.

Porém, é de se realçar ainda que o efeito do sal sobrepõe-se ao efeito da distribuição de tamanhos de partículas no empacotamento, quando compara-se o sistema

MB+JET 1,0 mol de $(\text{NaPO}_3)_6$ com o MB+B7 0,1 mol de $(\text{NaPO}_3)_6$. enfatizando o potencial da técnica de coagulação na consolidação de suspensões cerâmicas.

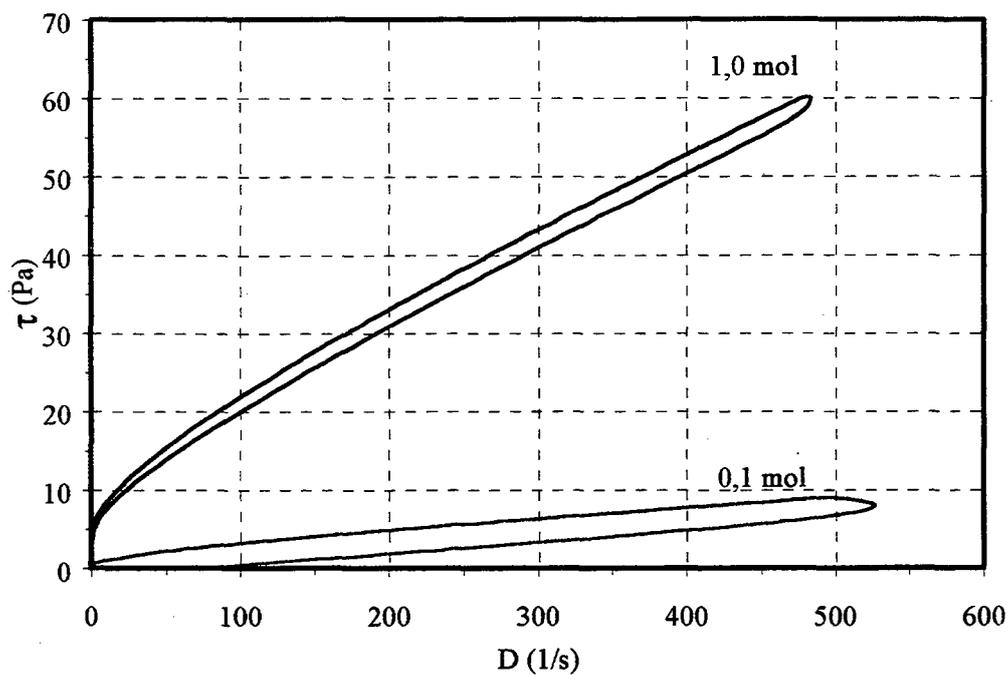


Figura 4.23. Curvas de escoamento $\tau \times D$ para a mistura MB+B7 com 30% em volume de sólidos, pH = 9,0 com concentrações de 0,1 e 1,0 mol de $(\text{NaPO}_3)_6$.

5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1 Conclusões

O presente trabalho evidenciou a alteração do comportamento reológico exibido por uma mesma suspensão de pós cerâmicos em função das características geométricas (tamanho, distribuição e forma das partículas) de um de seus componentes, e mostra como essas diferenças de comportamento podem ser atenuadas manipulando-se as forças interpartículas geradas em suspensão.

De fato, as partículas obtidas através da moagem por moinho de bolas (B7) apresentaram formas geométricas mais irregulares, diâmetro médio maior e distribuição de tamanhos mais larga do que as obtidas pelo “jet-mill” (JET).

A suspensão da mistura MB+B7 com 20% em volume de sólidos, evidenciou um comportamento reológico caracterizado por uma elevada tixotropia e baixa tensão limite de escoamento, condições que mostraram-se opostas quando analisou-se a suspensão da mistura MB+JET com 20% em volume de sólidos (baixa tixotropia e elevada tensão limite de escoamento), estando ambas as suspensão coaguladas.

Quando a concentração em volume de sólidos foi aumentada de 20% para 30%, ocorreu um aumento significativo da tixotropia (de 714,33 para 2281,33 Pa.s⁻¹) e da tensão limite de escoamento (de 0,61 para 9,49 Pa), para um mesmo sistema coagulado (MB+B7).

Quando se substituiu o sal de coagulação, NH₄Cl por (NaPO₃)₆, os valores da tixotropia foram reduzidos de 2281,31 para 1000,23 Pa s⁻¹, evidenciando a maior eficácia do (NaPO₃)₆ no processo de coagulação e portanto de sua capacidade de produzir uma suspensão mais estruturada.

Dentre as características reológicas analisadas, demonstrou-se que a viscosidade é o fator que menos influenciou nos resultados dos corpos consolidados por filtração. Estes resultados estão de acordo com o esperado para este tipo de processo de

conformação onde os gradientes de velocidade são muito baixos. Desta forma, durante o processo de formação do “bolo” filtrado, com a diminuição das tensões de cisalhamento na suspensão, prevaleceu a ação dos mecanismos de atração e repulsão entre as partículas e não mais as interações hidrodinâmicas que ocorre normalmente entre partículas quando em agitação acentuada, efeitos que evidenciam a viscosidade da suspensão.

A consolidação dos pós processados por via úmida exigiu características específicas das suspensões. A manipulação das forças interpartículas levando à coagulação da suspensão, permitiu controlar o comportamento reológico das suspensões, alargando a tolerância dos parâmetros de processamento.

A filtração sob pressão de cerâmicos tradicionais, aliada a técnica de coagulação, mostrou-se mais eficaz na consolidação de corpos cerâmicos quando comparada aos métodos tradicionais (exemplo: prensagem). Foram obtidos ganhos de aproximadamente 5,5% na densidade aparente a verde com a utilização de aproximadamente 2% da pressão utilizada na prensagem, resultados que estão em consonância com os alcançados para cerâmicos técnicos a base de alumina [30].

Portanto, enfatizou-se os benefícios alcançados através do processamento coloidal, que possibilitou o controle eficiente das características reológicas das suspensões, levando a uma otimização das propriedades finais dos corpos verdes e sinterizados.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Desenvolver trabalhos no sentido de caracterizar a microestrutura das amostras sinterizadas, quantificando os efeitos do sal na composição e na quantidade de formação da fase líquida, relacionando ainda estes efeitos com a porosidade do corpo verde.

Caracterizar os tipos de complexos hidratados que se formam na superfície das partículas dos argilominerais e de feldspato, com o objetivo de identificar a cinética de coagulação dos eletrólitos.

Estudar o efeito de polieletrólitos na coagulação.

Caracterizar os comportamentos dependentes do tempo, como a fluência e o envelhecimento, definindo apropriadamente o caráter viscoelástico das suspensões coaguladas.

Realizar experimentos para verificar a extensão dos efeitos de coagulação das suspensões em outras técnicas de consolidação, como na prensagem unidirecional de pós atomizados. Este trabalho teria como objetivo central otimizar as características dos pós para prensagem (resistência e densidade dos grânulos), proporcionando ao corpo compactado uma densidade otimizada. Uma rota alternativa de processamento sem a necessidade da introdução de aditivos plastificantes acena como uma proposta interessante no sentido do aprimoramento constante das técnicas de fabricação.

6. Bibliografia

1. BROOK, R.J., editor., Concise encyclopedia of advanced ceramic materials., 1st.ed., Pergamon Press, 1991.
- 2 . Revista Anamaco, Guia de negócios e produtos/FEICON/EXPOLUX,p.22-23, São Paulo, SP, 1996.
- 3 . PHADKE, M.S., Quality engineering using robust design, AT&T Bell Laboratories, New Jersey.: Prentice Hall, 1989.
- 4 . SEZZI, G., World production and consumption of ceramic tiles, Ceramic World Review, n.20, p.46-54, 1996.
- 5 . Anuário Brasileiro de Cerâmica, Publicação da ABC, pp 31-3, 1996.
- 6 . AMORÓS, J.L., GHORRA, G., Wet vs dry processing: granulation of ceramic powders, Ceram.Eng.Sci.Proc., 8 (11-12) p.1211-1219, 1987.
- 7 . ANDERS, A.C., GHORRA, G., RIGUTTO, R.V., Wet vs dry processing: granulation of ceramic powders (2nd in a Series), Ceram.Eng.Sci.Proc., 10 (1-2) p.18-35, 1989.
- 8 . NASSETTI, G., TIMELLINI, G., Granulation of powders for whitebody ceramic tiles, Ceram.Eng.Sci.Proc., 12 (1-2) p.328-342, 1991.
- 9 . NASSETTI, G., PALMONARI, C., Dry fine grinding and granulation vs wet grinding and spray drying in the preparation of a redware mix for fast-fired vitrified tile, Ceram. Eng. Sci. Proc., 14 (1-2), 15-24, 1993.
- 10 . NEGRE, F., SANCHEZ, E., Advances in spray-dried powder processing for tile manufacture, p.169-181, Proceedings of the Science of Whitewares Conference, edited by HENKES, V.E., ONODA G.Y.,CARTY, W.M., published by Amer. Ceram. Soc., Ohio, 1996.
- 11 . VARSOS, D., Innovative process for dry preparation for dust pressing, GMV Dinamica SpA, Castellarano, Italy, comunicação privada.

- 12 . AMORÓS ALBARO. J.L., Pastas ceramicas para pavimentos de monococcion. Influencia de las variables de prensado sobre las propiedades de la pieza en crudo y sobre su comportamiento durante el prensado y la coccion., Tese de doutoramento, Universidade de Valência, p.24-30, 1987.
- 13 . VIDOSSICH, F., O setor de cerâmica de revestimento de Santa Catarina. Série Modernização industrial:1, Sistema FIESC/IEL-SC, 1996.
14. MANFREDINI, T., PENNISI, L., Recent innovations in fast firing process, p.213-223, Proceedings of the Science of Whitewares Conference, edited by HENKES, V.E., ONODA G.Y., CARTY, W.M., published by Amer. Ceram. Soc., Ohio, 1996.
15. GOMES, C.F., Argilas, o que são e para que servem, p.305-314, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.
16. IPT, Certificado de análises, amostra padrão 28, argila Pará., 1979.
17. IPT, Certificado de análises, amostra padrão 32, argila plástica., 1980.
18. IPT, Certificado de análises, amostra padrão 42, argila São Simão., 1981.
19. ORTS TARÍ, M.J., Sinterización de piezas de pavimento gresificado., Tese de doutoramento, Universidade de Valência, p. 84, 1991.
20. AMOROS, J.L., BARBA, A., BELTRAN, V., Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas, 1ª ed., p.116-118, Instituto de Tecnologia Cerámica, Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas, Castellón, Espanha, 1994.
21. CORREIA, S. L., Efeito das matérias-primas nas propriedades tecnológicas de massas cerâmicas para pavimento gresificado. Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis, 1996.
22. MUSSOLIN, S., DONEDA, C. ESPIANDORIN, A, ALARCON, O., Caracterização e controle do defeito ocasionado pelo uso de fonolito em massa cerâmica de monoqueima, 40º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, 1996.

23. CRUZ, R.C.D., LOPES, R.A., SEGADÃES, A.M., KLEIN, A.N., Comportamento reológico de suspensões de argila e feldspato: efeito do processo de moagem, 40º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, 1996.
24. MUSSOLIN, S., DONEDA, VITÓRIO, C., ALARCON, O., Caracterização do fonolito utilizado na formulação de pavimentos cerâmicos, 40º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, 1996.
25. RODRIGUES NETO, J. B. et alii. Caracterização de matérias-primas fundentes utilizadas em massa tipo grés, Anais do 39º CBC, Águas de Lindóia, SP, 1995.
26. BELTRÁN, V., SÁNCHEZ, E., GARCÍA-TEM, J., GINÉS, F. Materias primas empleadas en la fabricación de baldosas de pasta blanca en España. Técnica Cerámica, nº241, p.123, 1996.
27. RODRIGUES NETO, J. B., Caracterização do processo de moagem de uma massa cerâmica grês, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1994.
28. NASSETTI, G., Use of variable mill speed in the wet grinding process for the preparation of ceramic mixes with discontinuous drum ball mills, Cer.Acta, n.2, p.19-25, 1992.
29. CAVAZZUTI, E., PEVERINI, S., Nuova generazione di mulini continui; una esperinxa di cogenerazione applicata, Industrie Cibec SpA, Fiorano, Italia, 1994, comunicação privada.
30. PUGH, R. J., BERGSTROM, L. eds. Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing. Surfactant science series, v.51, p.141-148. New York,N.Y.: Marcel Dekker, 1994.
31. LOPES, R.A., SEGADÃES, A.M. Rheological behaviour of coagulated slurries - the effect of the nature and size of particles, em publicação no J.Eur.Ceram.Soc.
32. van HOLPHEN, H. An introduction to clay colloid chemistry, 2nd edition., New York.: Wiley-Interscience, 1977.

33. VELAMAKANNI, B.V., LANGE, F.F. Effect of interparticle potentials and sedimentation on particle packing density of bimodal particle distributions during pressure filtration. *J. Am. Ceram. Soc.*, V.74, n.1, p.166-172, 1991.
34. SMITH, P.A., HABER, R.A., Effect of particle packing on the filtration and rheology behaviour of extended size distribution alumina suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.*, V.78, n.7, p.1737-1744, 1995.
35. MANFREDINI, T., PELLACANI, G.C., POZZI, P., FUENTES, A.B., MEDALL, F.N. Some general considerations on the rheological behaviour of aqueous clay suspensions: dependence on the physico-chemical properties of inorganic salts, calcium(II) ion presence and grinding times. *Ind. Ceram.*, V.9, n.2, p. 58-62, 1989.
36. HASHI, Y., SENNA, M. Relationship between rheological properties of slurries and pore size distribution of cast compressed compacts of mullite. *Powder Tech.*, V.83, p.187-191, 1995.
37. Ceramic Tile, Definitions, classification, characteristics and marking; Draft 13006, Ceramic tiles - The international standards, p.13-58, CERLabs - European Network of National Ceramic Laboratories, Ed. Int. CERLabs.
38. LACH, V., Microstructural changes during the firing of wall tile and sanitaryware, *Ceram. Intern.* vol. 4, n.1, p. 28-33,1978.
39. AMORÓS, J.L, MORENO, A., ORTS, M.J., ESCARDINO, A. La operación de prensado en la fabricación de pavimentos por monococción. II. Influencia de la naturaleza del polvo de prensas sobre las propiedades de las piezas en cocido. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* vol.29, n.3, p.151-158, 1990.
40. ROOSEN, A., BOWEN, H.K., Influence of various consolidation techniques on the green microstructure and sintering behavior of alumina powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.71, n.11, p.970-977, 1988.
41. ISIK, G., MESSER, P.F., The effect of compaction pressure on the coarsening of open pores in fired compacts made with agglomerated powder. *Proc. Brit. Ceram. Soc.* n. 33, p. 39-50, 1983.
42. PARFIT, G. D., Dispersion of powders in liquids. John Wiley, New York, 1979.

43. REED, J. S., Principles of ceramics processing, Second edition, John Wiley, New York, 1995.
44. HUNTER, R. J., Foundations of colloid science, v.1, Clarendon Press, Oxford, New York, 1987.
45. ADAMSON, A.W., Physical chemistry of surfaces, 4th. Ed., John Wiley & Sons, New York, 1982
46. BOCKRIS, J. O'M., REDDY, A. K. N., Modern electrochemistry. An introduction to interdisciplinary area. Plenum/Rosetta Ed..
47. JANG, H., Colloid interface science for ceramic powder processing, p. 157-196, Chemical processing of ceramics, edited by LEE, B. I., POPE, E. J. A., Marcel Dekker, New York, 1994.
48. FERREIRA, J. M. F., FONSECA, A. T. Reologia de suspensões coloidais de sistemas cerâmicos, Notas de aula, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro/INESC, Portugal, 1995.
49. DOBIÁS, B., Coagulation and flocculation: theory and applications, Marcel Dekker, Inc., New York, 1993.
50. FERREIRA, J. M. F., A interface carboneto de silício-solução aquosa e o enchimento por barbotina, Tese de doutoramento, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Portugal, 1992.
51. ISRAELACHVILI, J., ADAMS, G. E., Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0-100 nm, J. Chem. Soc., Faraday Trans., vol.1, n° 74, p. 975-1001, 1978.
52. PASHLEY, R. M., Hydration forces between mica surfaces in aqueous electrolyte solutions, J. Colloid Interface Sci., vol 80, n.1, 1981.
53. PASHLEY, R. M., DLVO and hydration forces between mica surfaces in Li⁺, Na⁺, K⁺, and Cs⁺ electrolyte solutions: a correlation of double-layer and hydration forces with surface cation exchange properties, J. Colloid Interface Sci., vol 83, n.2, 1981.

-
54. HORN, R. G., Surface forces and their action in ceramic materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.73, n.5, p.1117-1135, 1990.
55. WHORLOW, R.W., *Rheological Techniques*, Ellis Horwood Limited, John Wiley & Sons, England, 1980
56. GÜVEN, N., POLLASTRO, R.M., *Clay - Water Interface and its Rheological Implications*, vol. 4, cms workshop lectures, The Clay Minerals Society, 1992
57. BARNES, H.A., HUTTON, J.F., WALTERS, K.F.R.S., *Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo, 1989
58. GERMAN, R.M., *Particle packing characteristics*, M.P.F.I., New Jersey, 1989
59. Mc GEARY, R.K., "Mechanical Packing of Spherical Particles", *J. Am. Ceram. Soc.*, 44 [10], 513-522 (1961)
60. ZOK, F., LANGE, F.F. "Packing density of composite powder mixtures", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [8] 1880-1885, 1991
61. VELAMAKANNI, B.V., LANGE, F.F., "Effect of Interparticle Potentials and Sedimentation on Particle Packing Density of Bimodal Particle Distributions During Pressure Filtration", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [1] 166-72, 1991
62. PHELPS, G.W., Mac LAREN, M.G., "Particle Sizes Distribution and Slipes Properties", *Ceramic Processing Before Firing*, Ed. Wiley & Sons, New York, 1978
63. CHANG, J. C., LANGE, F. F., PEARSON, D. S., Viscosity and yield stress of alumina slurries containing large concentrations of electrolyte, *J. Am. Ceram. Soc.*, V.77, n.1, p.19-26, 1994.
64. DUCKER, W.A., XU,Z., CLARKE,D.R., ISRAELACHVILLI, J.N., "Forces between alumina surfaces in salt solutions: non-dlvo forces and the implications for colloidal precessing", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [2] 437-443, 1994.
65. FURNAS, C.C., "The Relations Between Specific Volume, Voids, and Size Compositions in Systems of Broken Solids of Mixed Sizes", U.S. Bureau of Mines, R.I. 2894, 1928.

66. SONNTAG, H., STRENGE, K., Coagulation kinetics and structure formation, Plenum Press, New York, 1987.
67. LOPES, R. P. A., Cerâmicos refractários porosos para aplicação em queimadores de gás natural, Dissertação de mestrado, Universidade de Aveiro, 1993.
68. LOPES, R. A., SEGADÃES, A. M., Effect of the green body processing history on the properties of very porous ceramics, Third Euro-Ceramics, Proceedings ECerS'93, vol. 1, p. 570-584, Processing of ceramics, Ed. Durán, P., Fernandez, J. F., Faenza Editrice Iberica, Madrid, 1993.
69. SANTOS, P. S., Ciência e tecnologia de argilas, 2ª Ed., vol. 1, Ed. Edgard Blücher Ltda., 1989
70. DIETER, G. E., Metalurgia Mecânica, Goanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981
71. SLAG ATLAS, Ed. Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Sthaleisen M. B. H., Düsseldorf, 1981.

Apêndice

Cálculo das composições para o diagrama de equilíbrio ternário

A formulação em estudo MB + B é composta, como descrito anteriormente, por uma mistura de argilas (MB) e um feldspato (B) na proporção mássica de 60/40%, respectivamente. A mistura MB é composta de três argilas, a saber: argila A9, argila A8 e silte argiloso S5, que foram misturados na proporção mássica de 35/35/30%, respectivamente, para compor a mistura.

Na Tabela I abaixo são apresentados as composições químicas das matérias primas individuais utilizadas, A9, A8, S5 e B, caracterizadas por fluorescência de raios x (FR-X). Para efeito do balanço mássico da composição, as análises foram recalculadas, subtraindo de suas composições o valor da perda ao fogo (P.F), pois esta fração da matéria não participará das reações de sinterização a temperaturas elevadas. A Tabela II apresenta os valores recalculados das matérias primas bem como o cálculo da mistura de argilas, MB, e da formulação (MB + B).

Tabela I. Composição químicas das matérias-primas por FR-X.

Óxidos	A8	A9	S5	B
SiO ₂	67.58	72.75	81.88	74.49
Al ₂ O ₃	19.93	15.36	11.77	14.18
Fe ₂ O ₃	1.55	1.64	0.61	0.65
CaO	0.01	0.06	0.01	0.50
MgO	0.65	0.64	0.19	0.13
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	4.99
K ₂ O	2.15	1.35	0.59	3.99
TiO ₂	1.07	1.06	0.86	0.04
MnO	0.00	0.01	0.00	0.04
P ₂ O ₅	0.06	0.06	0.04	0.02
P.F.	6.78	6.62	4.40	0.85
Total	99.78	99.55	100.35	99.88

Tabela II. Composição recalculada das matérias-primas, da mistura de argilas MB e da formulação MB + B.

Óxidos	A8	A9	S5	B	MB	MB+B
SiO ₂	72.67	78.28	85.34	75.22	78.43	77.15
Al ₂ O ₃	21.43	16.53	12.27	14.32	16.97	15.91
Fe ₂ O ₃	1.67	1.76	0.64	0.66	1.39	1.10
CaO	0.01	0.06	0.01	0.50	0.03	0.22
MgO	0.70	0.69	0.20	0.13	0.55	0.38
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	5.04	0.00	2.02
K ₂ O	2.31	1.45	0.61	4.03	1.50	2.51
TiO ₂	1.15	1.14	0.90	0.04	1.07	0.66
MnO	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.02
P ₂ O ₅	0.06	0.06	0.04	0.02	0.06	0.04
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Para simplificar a análise das reações que ocorreram com a formulação MB + B, foram considerados apenas os teores de SiO₂, Al₂O₃, Na₂O e K₂O, pois estes óxidos compõe quase que a totalidade da massa de óxidos presentes na formulação, como pode ser visto na Tabela III.

Tabela III. Composição dos óxidos majoritários nas matérias-primas e na formulação

Óxidos	A8	A9	S5	B	MB	MB+B
SiO ₂	72.67	78.28	85.34	75.22	78.43	77.15
Al ₂ O ₃	21.43	16.53	12.27	14.32	16.97	15.91
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	5.04	0.00	2.02
K ₂ O	2.31	1.45	0.61	4.03	1.50	2.51
Total	96.41	96.26	98.22	98.61	96.90	97.59

Como o óxido que interfere no equilíbrio estabelecido pela formulação básica é o óxido de sódio, Na₂O, aportado pela adição de hexametáfosfato de sódio, (NaPO₃)₆, durante a coagulação da suspensão, utilizou-se apenas o diagrama ternário Na₂O - Al₂O₃ - SiO₂ para ilustrar a variação das propriedades observadas nos corpos sinterizados. Assim, a composição foi recalculada somente com os óxidos de SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, denominada composição M1, que é dada na Tabela IV abaixo.

Tabela IV. Composição M1 para análise do diagrama ternário $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Óxidos	MB+B	(MB+B)Na	M1
SiO_2	77.15	77.15	81.14
Al_2O_3	15.91	15.91	16.73
Na_2O	2.02	2.02	2.12
K_2O	2.51	-	-
Total	97.59	95.08	100.00

A partir dos valores percentuais calculados para a composição M1, foi marcado no triângulo de compatibilidade S- A_3A_2 - NAS_6 , o ponto correspondente à mistura, conforme pode ser identificado na Figura I abaixo.

Como mencionado anteriormente, a mudança de composição da mistura original M1 foi alterada quando se usou como agente coagulante o hexametáfosfato de sódio, $(\text{NaPO}_3)_6$. A seguir são apresentados a memória de cálculo da nova composição.

Para uma concentração de 1,0 mol $(\text{NaPO}_3)_6$ na suspensão, foram adicionados 5,26 g de $(\text{NaPO}_3)_6$. Foi necessário calcular a quantidade de sódio metálico (Na_m) que estaria livre para reagir com oxigênio (O) durante a sinterização, visto que este elemento é que se ioniza quando da adição do sal na suspensão. Considerando esta hipótese, temos que:

O peso molecular do $(\text{NaPO}_3)_6$ é dado por :

$$\text{Na} = 23 \times 6 = 138 \text{ (0.2255)}$$

$$\text{P} = 31 \times 6 = 186 \text{ (0.3039)}$$

$$\text{O} = 16 \times 3 \times 6 = 288 \text{ (0.4706)}$$

A soma é 612 g/mol (o número em parênteses indica a fração de cada elemento no composto).

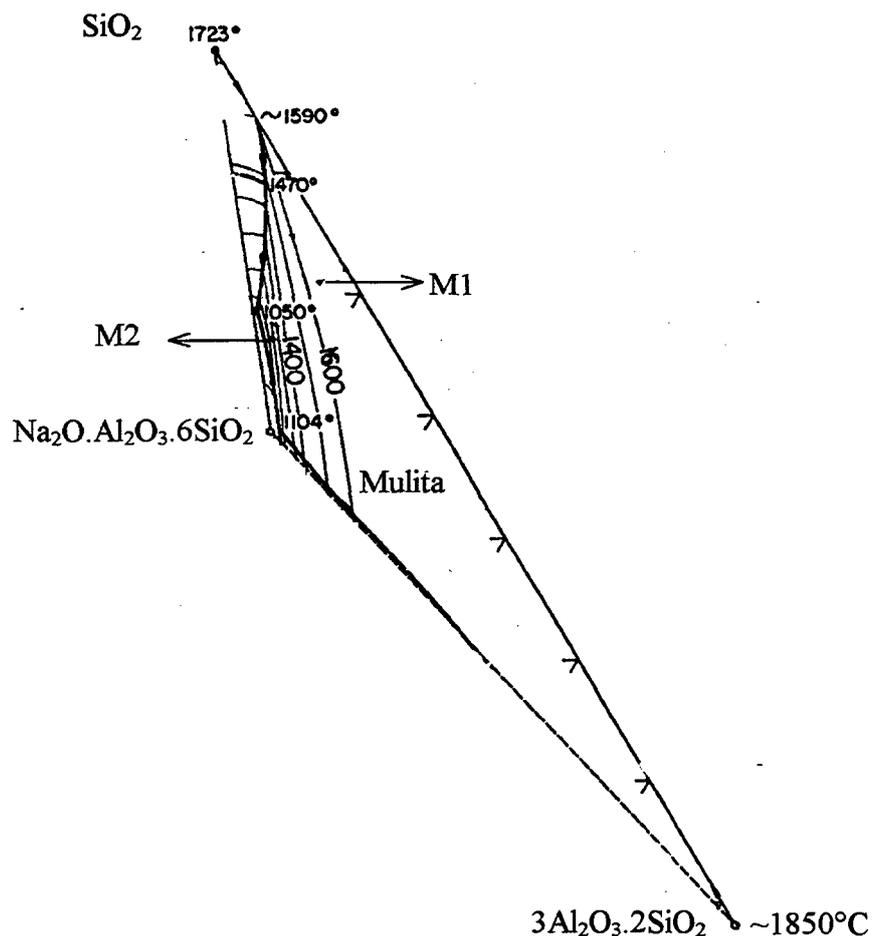


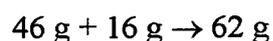
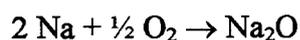
Figura I. Diagrama de equilíbrio ternário $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ - SiO_2 [71]

Portanto, em 5,25 g de $(\text{NaPO}_3)_6$ temos uma massa de sódio de:

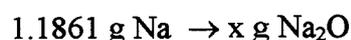
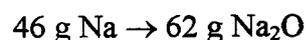
$$\text{Massa de Na} = 5,26 \text{ g } (\text{NaPO}_3)_6 \times 0,2255 \text{ Na / mol } (\text{NaPO}_3)_6$$

$$\text{Massa de Na} = 1,1861 \text{ g / mol.}$$

Na hipótese que o sal é 100% solúvel, teremos sódio livre, Na_m , para ser combinado com oxigênio para formar Na_2O . Assim, a massa de Na_2O formada pela reação de oxidação do sódio metálico dada abaixo será de:



Montando uma equação do tipo



Resolvendo temos que a massa de Na_2O formada é de 1.60 g para 5,26 g de $(\text{NaPO}_3)_6$.

A mistura M2 da suspensão é composta de 25 g de massa seca e 1.60 g de Na_2O , que resulta na composição dada na Tabela V:

Tabela V. Composição M2 para análise do diagrama ternário $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Óxidos	M1	M1	M- Na_2O	M2	M2
SiO_2	81.14	20.29	--	20.29	76.28
Al_2O_3	16.73	4.18	--	4.18	15.71
Na_2O	2.12	0.53	1.60	2.13	8.01
Total (g)	100.00	25.00	1.60	26.60	100.00

Assim, a partir da composição M2, foi marcado no triângulo de compatibilidade $\text{S-A}_3\text{A}_2 - \text{NAS}_6$, o ponto correspondente à mistura, conforme ilustrado na Figura I.

Com os pontos definidos foi possível, aplicando a regra da alavanca entre o eutético de menor temperatura, 1050 °C, e os pontos M1 e M2, determinar as quantidades de fase líquida formada para cada temperatura de interesse, conforme apresentado na tabela abaixo:

Temperatura (°C)	Composição	% de líquido	Observação
1050	M1	27	primeiro líquido
1050	M2	88	
1200	M1	38	
1200	M2	100	fusão completa