

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

CYNTHIA MORAIS GOMES

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES
CERÂMICAS TRIAXIAIS UTILIZANDO ABORDAGEM DO
DELINEAMENTO DE MISTURAS

FLORIANÓPOLIS

2004

CYNTHIA MORAIS GOMES

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES
CERÂMICAS TRIAXIAIS UTILIZANDO ABORDAGEM DO
DELINEAMENTO DE MISTURAS**

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina como exigência parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

FLORIANÓPOLIS

2004

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES
CERÂMICAS TRIAXIAIS UTILIZANDO ABORDAGEM DO
DELINEAMENTO DE MISTURAS**

CYNTHIA MORAIS GOMES

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, NA ÁREA DE
MATERIAIS PARTICULADOS.**

Prof. Dr. Dachamir Hotza - Orientador

Prof. Dr. Alexandre Lago – Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Orestes Estevam Alarcón

Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira

Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri

Prof. Dr. José Antonio Ribeiro de Souza

Aos meus pais, Lenilda e Manoel, como retribuição a todo esforço e dedicação em mim investidos durante toda minha vida, e sempre me proporcionando as melhores oportunidades. Por todo seu amor e apoio incondicionais, sem os quais eu não teria conseguido vencer mais essa etapa.

A minha irmã, Cybele, por sua amizade e apoio.

A Fábio José, pessoa iluminada que tenho a sorte de ter na minha vida.

Vocês são minha fortaleza.

Escrever Agradecimentos significa o término de mais um caminho que escolhi trilhar, mais um desafio. Profissionalmente, enriquecedor. Pessoalmente, difícil. O fato de estar longe de casa reforça essa maravilhosa sensação de poder escrever Agradecimentos. Porque, realmente, só posso retribuir nessas poucas palavras todo carinho, apoio e amizade que tenho recebido desses novos amigos, nessa nova terra. Então, lembrei-me de uma passagem em um livro, citada certa vez por uma grande amiga:

“O correr da vida embrulha tudo, a vida é assim: esquenta e esfria, aperta e daí afrouxa, sossega e depois desinquieta. O que ela quer da gente é coragem. O que Deus quer é ver a gente aprendendo a ser capaz de ficar alegre a mais no meio da alegria, e inda mais alegre ainda no meio da tristeza!”

(Grandes Sertão: Veredas, Guimarães Rosa)

Agradeço, inicialmente, as pessoas que me viram crescer, em todos os sentidos. A minha família, meus pais, minha irmã, tios, tias, primos, primas e a minha avó. A Fábio José, por seu carinho, palavras de incentivo, sempre tentando transmitir sua tranquilidade e paciência. Aos amigos, de quem tanto sinto falta, em especial a Luciana, Camila e Glauber. A Universidade Federal de Campina Grande, pela excelente formação acadêmica que me proporcionou, mesmo em um estado tão pobre como a Paraíba. A Prof^a. Lisiane Navarro por todo incentivo e por ter colocado em meu caminho mais um mestre, extraordinário como profissional e como ser humano. A essa pessoa, Prof. Dachamir Hotza, devo todo meu agradecimento. Agradeço pela constante orientação, pelos ensinamentos, incentivo e confiança; a Cida e ao Adrian Hotza, por me receberem em sua família com tanto carinho. Aos maravilhosos “novos” amigos que tanto adoro: Davi Fusão, Alexandre Galiotto, Priscila Galiotto (agora tem o Guilherme!), Roberto Marchiori, Adriana Marchiori, Luis Marcos Borges, Marina Borges, Geraldo Martins (Dulce e Gabriel também!), Cláudia Kniess, Jerusa Roeder, Kleber Curto

e Henrique Pavanati. Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PGMAT, na pessoa do Prof. Alexandre Lago, pela confiança que depositou no meu trabalho desde o início. A todos os professores, colegas e funcionários do Laboratório de Materiais, LABMAT, em especial ao Prof. Aloísio Nelmo Klein e aos colegas, Luciano Giassi, Sivaldo Correia, Eliandra de Sousa, Cristiano Binder, Gisele Hammes e Priscila Klauss. A todos que fazem o Laboratório de Materiais e Corrosão, LABMAC, em especial a Kênia Warmiling, Ricardo Sheunemann, Glêdes Cabral e Patrícia Silva. Ao apoio fundamental de Jaisson Potrich dos Reis e Raquel Teixeira, sem o qual não conseguiria ter terminado esse trabalho em tão curto prazo. Espero ter contribuído um pouco para suas formações. A Agenor De Noni Jr. e Juliane Felício Luiz pelas enriquecedoras conversas.

Ao Laboratório de Propriedades Físicas e de Alimentos, PROFI, na pessoa do Prof. José Antonio Ribeiro de Souza, pela oportunidade de desenvolver parte desse trabalho.

Ao Centro de Tecnologia em Materiais, CTCmat, na pessoa do Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, por ter me proporcionado a oportunidade de enriquecer meus conhecimentos e de realizar parte desse trabalho.

À Colorminas e a Manchester Química pelo fornecimento das matérias-primas e aditivos.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento, CNPq, pelo apoio financeiro através da concessão da bolsa de estudos.

A Deus, pela força diária que sempre me renova, e pela “forcinha extra”, ao colocar em meu caminho pessoas tão maravilhosas. Obrigada!

A ciência sem a religião é parálitica – a religião sem a
ciência é cega.

ALBERT EINSTEIN

RESUMO

A abordagem integrada da formulação de massas cerâmicas juntamente com o auxílio do delineamento de misturas visa a diminuição dos experimentos em laboratório, assim como, a otimização de fatores importantes, como por exemplo, o custo das matérias-primas ou de determinado aditivo. Tal abordagem, além de melhorar a relação custo/benefício na etapa de formulação, contribui significativamente para um maior entendimento da interação processamento-microestrutura-propriedades de um produto cerâmico. O presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento reológico de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas, determinando modelos matemáticos que correlacionem o teor ótimo de defloculante à presença das matérias-primas argila, feldspato e quartzo. Para tanto, foram estudados três tipos distintos de defloculantes, segundo seus mecanismos de atuação, e diferentes concentrações de sólidos, de 40 m.% a 60 m.%. A preparação das suspensões seguiu procedimento análogo ao industrial, sendo feita a adição do defloculante anteriormente à etapa de moagem. O teor ótimo de defloculante foi determinado como sendo o teor que conduziu as suspensões aos menores valores de viscosidade aparente. Também foi estudada a estabilidade à sedimentação de suspensões cerâmicas concentradas. Através da obtenção de modelos matemáticos, e curvas de nível, foi possível otimizar o custo de composições cerâmicas, tendo como restrições, o consumo de defloculante e a altura relativa de sedimentação das suspensões. A programação linear também se mostrou eficaz na otimização dos custos relacionados a produção de materiais cerâmicos.

Palavras-chave: processamento via úmida, defloculação, delineamento de misturas, otimização.

ABSTRACT

The integrated approach of ceramic compositions formulation and mixture design, comes as an alternative way to decrease the number of laboratory experiments, as well as to optimise important variables, as raw materials and additive costs. Such approach, besides improving the relationship cost/benefit in formulation stages, contributes significantly to a larger understanding in processing, microstructure and properties interaction in ceramic products. The aim of the present work is to study the rheological behaviour of triaxial ceramic compositions obtained through a mixture design approach. Mathematical models correlating the optimum amount of each deflocculant and the presence of the clay mineral, feldspar and quartz could be achieved. Three different types of deflocculants, according to their mechanisms of deflocculation, were studied. Loading concentration was varied from 40 wt.% to 60 wt.%. The suspensions were prepared similarly to industrial procedure, with deflocculant addition previously the grinding stage. The optimum amount of deflocculant was found as being the experimental point corresponding to the lowest value of apparent viscosity, for each composition. The sedimentation relative height was also evaluated in concentrated suspensions. Mathematical models and constant contour plots were used to optimise the costs related to ceramic bodies production. As restrictions, deflocculant consumption and sedimentation relative height were used. Linear programming and graphic optimisation were used to determine only one composition that minimize costs and fulfil rheological restrictions.

Key words: wet processing, deflocculation, mixture design and cost optimisation.

INDICE

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	II
LISTA DE TABELAS.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
1.2.1 <i>Objetivo Geral</i>	2
1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	2
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	3
2. TECNOLOGIA DO PROCESSAMENTO CERÂMICO.....	5
2.1 O PROCESSAMENTO CERÂMICO VIA SECA.....	6
2.2 O PROCESSAMENTO CERÂMICO VIA ÚMIDA	6
2.3 MASSAS CERÂMICAS.....	7
3. INTRODUÇÃO À REOLOGIA DE SUSPENSÕES CERÂMICAS	9
3.1 O CONCEITO DE VISCOSIDADE.....	10
3.2 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES	13
3.3 COMPORTAMENTOS REOLÓGICOS INDEPENDENTES DO TEMPO.....	14
3.3.1 <i>Pseudoplasticidade</i>	15
3.3.2 <i>Dilatância</i>	17
3.4 COMPORTAMENTOS REOLÓGICOS DEPENDENTES DO TEMPO	18
3.4.1 <i>Tixotropia</i>	19
3.4.2 <i>Reopexia</i>	19
3.5 FUNDAMENTOS DE DISPERSÃO COLOIDAL.....	20
3.5.1 <i>Perspectiva Histórica</i>	20
3.5.2 <i>Movimento Browniano</i>	21
3.5.3 <i>Vantagens das Suspensões Estabilizadas</i>	22
3.6 DEFLOCULAÇÃO OU DISPERSÃO DE SUSPENSÕES CERÂMICAS	24
3.7 DEFLOCULANTES	26
3.7.1 <i>Defloculantes Inorgânicos</i>	27

3.7.2	<i>Defloculantes Orgânicos</i>	28
4.	PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS	30
4.1	DELINEAMENTO DE MISTURAS.....	30
4.2	METODOLOGIA DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA	35
4.2.1	<i>Modelos de Regressão</i>	35
4.3	FUNDAMENTOS DE OTIMIZAÇÃO	36
4.4	CLASSIFICAÇÃO DOS PROBLEMAS DE OTIMIZAÇÃO.....	37
4.5	SOLUÇÃO DE PROBLEMAS DE OTIMIZAÇÃO.....	38
4.6	OTIMIZAÇÃO GRÁFICA	39
5.	EVALUATING THE DISPERSANT EFFECT OF SODIUM SILICATE IN TRIAXIAL CERAMIC SUSPENSIONS PRESENTING 40 WT.% SOLIDS.....	42
5.1	INTRODUCTION	42
5.2	MATERIALS AND METHODS	43
5.3	RESULTS AND DISCUSSION	45
5.4	CONCLUSIONS	49
6.	AVALIAÇÃO DA AÇÃO DEFLOCULANTE DO SILICATO DE SÓDIO EM SUSPENSÕES CERÂMICAS TRIAXIAIS COM 55 M.% DE SÓLIDOS.....	51
6.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
6.1.1	<i>Materiais</i>	52
6.1.2	<i>Métodos</i>	53
6.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
6.2.1	<i>Composições das misturas obtidas através do Simplex</i>	53
6.2.2	<i>Teste de adequação do modelo</i>	57
6.2.3	<i>Gráficos de resposta de componentes originais</i>	58
6.3	CONCLUSÕES.....	59
7.	COMPARING THE EFFICIENCY OF SODIUM TRIPOLYPHOSPHATE AND SODIUM POLYACRYLATE AS DEFLOCCULANTS IN TRIAXIAL CERAMIC SUSPENSIONS.....	61
7.1	INTRODUCTION	61
7.2	MATERIALS AND METHODS	62
7.2.1	<i>Materials</i>	62

7.2.2	<i>Methods</i>	62
7.3	RESULTS AND DISCUSSION	63
7.3.1	<i>Raw materials characterization</i>	63
7.3.2	<i>The {3,2} augmented simplex-lattice mixture compositions.</i>	64
7.3.3	<i>Variance analysis and testing the adequacy of the model</i>	67
7.3.4	<i>Response trace plots</i>	69
7.4	CONCLUSIONS	69
8.	EVALUATING THE EFFICIENCY OF TRIPOLYPHOSPHATE AS DISPERSANT IN CONCENTRED CERAMIC SUSPENSIONS	70
8.1	INTRODUCTION.....	70
8.2	MATERIALS AND METHODS	70
8.2.1	<i>Materials</i>	70
8.2.2	<i>Methods</i>	71
8.3	RESULTS AND DISCUSSION	71
8.3.1	<i>The {3,2} augmented simplex-lattice mixture compositions.</i>	71
8.3.2	<i>Contour plots</i>	75
8.3.3	<i>Variance analysis and testing the adequacy of the model</i>	76
8.3.4	<i>Response trace plots</i>	77
8.4	CONCLUSIONS	78
9.	USING GRAPHIC OPTIMISATION TO MINIMIZE COSTS IN TRIAXIAL CERAMIC BODIES	79
9.1	INTRODUCTION	79
9.2	MATERIALS AND METHODS	79
9.2.1	<i>Materials</i>	79
9.2.2	<i>Methods</i>	80
9.3	RESULTS AND DISCUSSIONS	80
9.3.1	<i>Mixture Compositions Models for the Optimum Amount of Deflocculant.</i>	80
9.3.2	<i>Contour plots</i>	83
9.3.3	<i>Variance analysis and testing the model adequacy</i>	84
9.3.4	<i>Response trace plots</i>	86
9.3.5	<i>Sedimentation characteristics</i>	87
9.3.6	<i>Optimisation of rheological properties</i>	89

9.4	CONCLUSIONS	90
10.	USING LINEAR PROGRAMMING TO MINIMIZE COSTS IN TRIAxIAL CERAMIC BODIES	91
10.1	INTRODUCTION	91
10.2	MATERIALS AND METHODS	92
10.3	RESULTS AND DISCUSSIONS	93
10.3.1	<i>Test mixtures, variance analysis and models for rheological properties</i>	<i>93</i>
10.3.2	<i>Contour plots</i>	<i>96</i>
10.3.3	<i>Cost optimisation</i>	<i>97</i>
10.3.4	<i>Linear Programming</i>	<i>97</i>
10.4	CONCLUSIONS	98
11.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
11.1	CONCLUSÕES	99
11.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
12.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
13.	OUTRAS PUBLICAÇÕES E APRESENTAÇÕES	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Compositions of designed mixtures and the corresponding measured ODA values.	46
Tabela 2. Major statistical properties for a variance analysis	49
Tabela 3 . Composições obtidas através do delineamento de misturas e seus respectivos valores de CID.....	54
Tabela 4. Principais estatísticas relevantes para análise de variância.	55
Tabela 5. Mineralogical composition of raw materials.....	63
Tabela 6. Exchangeable cations (CC) and cation exchange capacity (CEC) presented by raw materials.	64
Tabela 7. Optimum deflocculant amount, n parameter and apparent viscosities presented by mixture compositions using Na-TPP and Na-PA as deflocculant.	65
Tabela 8. Analysis of variance for significance of regression models for ODA values.	67
Tabela 9 . Triaxial compositions of mixtures created by the augmented {3,2} simplex design.	73
Tabela 10. Optimum deflocculant amount (ODA) and apparent viscosity of compositions with 55 wt.% and 60 wt.%, added with Na-TPP.	73
Tabela 11. Major statistical properties	77
Tabela 12. Triaxial compositions of mixtures.....	81
Tabela 13. Optimum deflocculant amount (ODA) and apparent viscosity of compositions 60% wt. %, added with Na-TPP and Na-PA.	82
Tabela 14. Major statistical properties relevant for variance analysis.	84

Tabela 15. Triaxial compositions of the mixtures created by the augmented {3,2} simplex and measured values of ODA and SRH..... 94

Tabela 16. Variance analysis for the linear polynomials models for ODA and RHS..... 95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processo de fabricação de pisos cerâmicos por biqueima rápida [2].	5
Figura 2. Composição de vários corpos triaxiais de cerâmica tradicional [6].	8
Figura 3. Modelo de Newton para definir a viscosidade [11].	11
Figura 4. Reograma de suspensões cerâmicas.	12
Figura 5. Desenho esquemático indicando o efeito da presença de uma partícula esférica sobre as linhas de fluxo de um fluido submetido ao cisalhamento [9].	13
Figura 6. Comportamentos reológicos de fluidos.	15
Figura 7. Comportamento pseudoplástico típico em suspensões cerâmicas.	16
Figura 8. Comportamento dilatante típico de suspensões cerâmicas concentradas (60% sólidos) utilizando poliacrilato de sódio como defloculante (PM ~ 13.000 g/mol).	17
Figura 9. Comportamentos reológico dependentes do tempo: (a) fluidos tixotrópicos e (b) fluidos reopéxicos [2].	18
Figura 10. Processo de gelificação em suspensões: (a) formação dos aglomerados e (b) aglomerados de partículas [16].	19
Figura 11. Formação de aglomerados de partículas resultantes das colisões, na ausência de forças repulsivas [34].	21
Figura 12. Aglomerado de partículas [16].	22
Figura 13. Ilustração do fenômeno de sedimentação de partículas em suspensão: (a) dispersas e (b) aglomeradas [9].	23

Figura 14. Representação esquemática da estrutura cristalina típica de argilominerais [35].	24
Figura 15. Mecanismos de Estabilização de Suspensões: (a) Estabilização Eletrostática, (b) Estabilização Estérica e (c) Estabilização Eletroestérica [40].	26
Figura 16. Fórmula estrutural do tripolifosfato de sódio [46].	29
Figura 17. (a) Espaço experimental para processos com três variáveis independentes; (b) Superfície de resposta para todas as possíveis misturas dos componentes 1, 2 e 3. (c) Curvas de nível dessa superfície de resposta [48].	31
Figura 18. Alguns arranjos simplex com e sem pontos no centróide [51].	33
Figure 19. Representation of the methodology applied to determine the ODA point.	45
Figure 20. The ternary system clay mineral-quartz-feldspar (independent components), showing the raw materials triangle, the restricted pseudocomponents triangle and the simplex points, and the intersection area containing all compositions [63].	45
Figure 21. Optimum amount of deflocculant (ODA) for constant contour plots, expressed in terms of pseudocomponents and original components: (a) silica modulus 1.3, and (b) silica modulus 3.3.	48
Figure 22. (a) Raw residuals vs. predicted ODA values, (b) normal probability curve for the ODA residuals presented by sodium silicate with 1.3 and 3.3 silica modulus.	49
Figura 23. Curvas de nível: (a) expressas em pseudocomponentes (b) localizadas no diagrama triaxial de componentes originais.	56
Figura 24. Diagrama triaxial e curvas de defloculação das composições de misturas. (a) região próxima ao vértice do argilomineral (b) região próxima aos vértices do feldspato e quartzo.	57

Figura 25. (a) Resíduos versus valores preditos da CID, (b) curva de probabilidade da normal para os valores de resíduos da CID.	58
Figura 26. Gráficos de resposta de componentes individuais da CID (as composições movem-se a partir do centróide ao longo de cada reta que parte dos vértices dos componentes puros, em pseudocomponentes, conforme observado no diagrama triaxial à direita) [63].	59
Figure 27. Constant contour plots, expressed in terms of pseudo-components: (a) Na-TPP and (b) Na-PA.	67
Figure 28. Raw residuals vs. predicted ODA values presented by: (a) Na-TPP and (b) Na-PA.	68
Figure 29. Normal probability curve for the ODA residuals presented using as deflocculant: (a) Na-TPP and (b) Na-PA.	68
Figure 30. Predicted ODA trace plots presented by compositions using as deflocculant: (a) Na-TPP, and (b) Na-PA.	69
Figure 31. The ternary system clay-quartz-feldspar (independent components) showing the raw materials triangle and the intersection area containing only compositions that fulfill viscosity restrictions.	72
Figure 32. Flow curves presented by suspensions with: (a) 55 wt.% and (b) 60 wt.%.	74
Figure 33. Constant contour plots, expressed in pseudo-components (diagram on the right for composition location. The shaded area represents the available range of compositions): (a) 55 wt.% solid content; and (b) 60 wt.% solid content.	76
Figure 34. Predicted vs observed plot: (a) 55 wt.% of solids and (b) 60 wt.% of solids.	77
Figure 35. Predicted ODA trace plots presented by compositions with different solid loading: (a) 55 wt.% and (b) 60 wt.%.	78

Figure 36. Flow curves presented by suspensions with: (a) Na-TPP and (b) Na-PA.	82
Figure 37. Constant contour plots, expressed in pseudocomponents: (a) Na-TPP and (b) Na-PA as dispersing agent.	84
Figure 38. Raw residuals vs. predicted ODA values presented by: (a) Na-TPP and (b) Na-PA.....	85
Figure 39. Normal probability curve for the ODA residuals presented using as deflocculant: (a) Na-TPP and (b) Na-PA.	86
Figure 40. Predicted ODA trace plots presented by compositions with different solid loading: (a) Na-TPP and (b) Na-PA.	86
Figure 41. Settling behaviour of triaxial ceramic suspensions using different concentrations of Na-TPP (mixture 6): (a) before test, (b) after 24 hours resting.	87
Figure 42. Dependence of relative height of sedimentation (RHS) for various Na-TPP concentrations.....	88
Figure 43. Constant contour plots, expressed in pseudo-components (diagram on the right for composition location. The shaded area represents the available range of compositions).	88
Figure 44. Intersection of the Na-TPP optimum amount of deflocculant and the relative height of sedimentation surfaces, expressed in terms of pseudo-components. The shaded area is the composition within which ODA \leq 0.2 wt.% and SRH = 0.	89
Figure 45. Raw residuals vs. predicted (a) ODA and (b) RHS values.	95
Figure 46. Normal probability curve for the (a) ODA and (b) RHS values.	96
Figure 47. Contant (a) ODA and (b) RHS plots vs. composition, expressed in terms of pseudocomponents.	97

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

O processamento de materiais cerâmicos por via úmida tem sido uma das rotas cada vez mais utilizadas pela indústria cerâmica brasileira devido aos benefícios que gera, principalmente, nas etapas de homogeneização e mistura das matérias-primas. Nesse tipo de processo, por exemplo, é possível otimizar as características do material granulado ajustando as propriedades reológicas da suspensão e/ou sua concentração de sólidos. Dessa forma, as suspensões cerâmicas devem ser preparadas de forma a atender requisitos tecnológicos importantes, tais como manter as partículas em suspensão, apresentar elevado teor de sólidos concomitantemente a baixos valores de viscosidade. No entanto, quando dispersas em meio aquoso, a aglomeração ou a formação de estruturas tridimensionais de partículas é favorecida, devido à atuação de forças de van der Waals, originadas pela interação entre os dipolos elétricos, permanentes ou induzidos, presentes em seu interior. Sendo assim, a elevada fluidez desejada associada à alta concentração de sólidos não é tão facilmente atingida, uma vez que o aumento na concentração de sólidos e, conseqüentemente, a diminuição do livre caminho médio entre as partículas conduz a uma maior interação entre os campos elétricos superficiais.

Comumente, substâncias denominadas dispersantes ou defloculantes vêm sendo utilizadas com o objetivo de reduzir e/ou eliminar estas interações através da neutralização física ou química da superfície dos pós. Industrialmente, os defloculantes mais utilizados têm sido os sais inorgânicos, em função de apresentarem baixo custo associado à fácil disponibilidade de mercado. Em contrapartida, defloculantes orgânicos possuem poder defloculante mais elevado, além de proporcionarem uma melhor estabilização da suspensão, embora sejam mais caros. Além disso, a escolha do defloculante adequado está relacionada também ao seu poder de defloculação, isto é, à quantidade mínima necessária para conduzir as suspensões cerâmicas a valores mínimos de viscosidade. Neste sentido, para cada mudança na formulação de massas cerâmicas, ensaios laboratoriais são necessários para determinar este teor ótimo de defloculante, o

que demanda grande quantidade de ensaios, custos operacionais e tempo. Vários estudos já demonstraram que o teor ótimo de defloculante aumenta em função do teor de argilominerais presente. Isto porque são as superfícies das partículas de argilomineral que apresentam desbalanceamentos de carga (valências livres) originados tanto por substituições isomórficas no reticulado cristalino, como por ligações químicas quebradas nas arestas das partículas ou substituições do hidrogênio por hidroxilas nas camadas octaédricas.

Sendo assim, seria de grande utilidade a determinação de modelos matemáticos que permitissem correlacionar o teor ótimo de defloculante em função, por exemplo, do teor de fração argilosa presente. Atualmente, as ferramentas estatísticas têm sido utilizadas em campos distintos da ciência e tecnologia. Como exemplo, pode-se citar o uso do delineamento de misturas, isto por que, uma vez que neste tipo de planejamento a variável de resposta é função apenas das proporções relativas entre os componentes presentes na mistura, este tipo de ferramenta tem se mostrado útil no desenvolvimento de formulações de massas cerâmicas e esmaltes. Com essa metodologia é possível otimizar os custos envolvidos no desenvolvimento de novos materiais em função das quantidades de matérias-primas e aditivos cerâmicos.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento reológico de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas, através de modelos matemáticos que correlacionem o teor ótimo de defloculante à presença das matérias-primas argila, feldspato e quartzo.

1.2.2 Objetivos Específicos

De maneira detalhada, este trabalho objetiva ainda:

- avaliar a ação defloculante do silicato de sódio, com diferentes razões molares $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, em suspensões cerâmicas triaxiais com 40 m.% de sólidos;
- avaliar a ação defloculante do silicato de sódio em suspensões cerâmicas triaxiais com 55 m.% de sólidos;

- comparar a ação defloculante do tripolifosfato de sódio e do poliacrilato de sódio em suspensões cerâmicas triaxiais com 55 m.% de sólidos;
- avaliar a ação defloculante do tripolifosfato de sódio em suspensões cerâmicas com diferentes concentrações de sólidos, 55 m.% e 60 m.%;
- otimizar o comportamento reológico de suspensões cerâmicas concentradas, utilizando os métodos gráfico e de programação linear.

1.3 Estrutura da Dissertação

O presente trabalho encontra-se dividido em 13 capítulos. Nos Capítulos de 2 a 4 é feita uma revisão da literatura, incluindo aspectos relacionados ao processamento de massas cerâmicas, fundamentos de reologia e de dispersão coloidal, mecanismos de defloculação de suspensões cerâmicas, assim como o delineamento experimental e otimização matemática.

Nos Capítulos 5 a 10, o trabalho é apresentado sob a forma de artigos, correspondentes aos objetivos específicos propostos. Em cada artigo, divididos por sua vez em introdução, procedimento experimental, resultados e discussão, e conclusão, são abordados aspectos específicos e complementares, relacionados ao objetivo geral do trabalho.

No Capítulo 5, é abordado o comportamento reológico de suspensões de massas cerâmicas, obtidas a partir do delineamento de misturas, a uma concentração de sólidos de 40 m.%. Como defloculante, são utilizadas duas amostras de silicato de sódio anidro, apresentando diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ e, conseqüentemente, poderes de defloculação distintos.

No Capítulo 6, a concentração de sólidos das suspensões cerâmicas é aumentada para 55 m.%, sendo utilizado o silicato de sódio com menor razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$.

No Capítulo 7, é realizado um estudo comparativo da eficiência defloculante entre dois polieletrólitos: o tripolifosfato sódico e o poliacrilato sódico. A concentração de sólidos foi mantida em 55 m.%.

No Capítulo 8, o efeito da concentração de sólidos é avaliado para um mesmo tipo de defloculante. Foi avaliada a ação do tripolifosfato de sódio em suspensões apresentando 55 m.% e 60 m.% de sólidos.

Um procedimento análogo ao do Capítulo 7 é feito no Capítulo 9, aumentando-se apenas a concentração de sólidos para 60 m.%, além de avaliar a sedimentação apresentada pelas suspensões cerâmicas.

No capítulo 10, é realizado um estudo de otimização dos custos envolvidos no processamento cerâmico, em função da variável de entrada (composição), utilizando a técnica de programação linear.

Por fim, no Capítulo 11 são apresentadas as conclusões gerais, relativas aos Capítulos anteriores, bem como sugestões de trabalhos futuros. No Capítulo 13 estão relacionadas algumas publicações e apresentações, referentes ao tema principal de estudo da dissertação, cujos textos não foram incluídos diretamente nesta monografia.

2. TECNOLOGIA DO PROCESSAMENTO CERÂMICO

A obtenção de um produto qualquer depende tanto de fatores materiais como de não materiais, por exemplo, os aspectos econômicos do mercado, a resposta dos consumidores, as tolerâncias dimensionais, a qualidade aparente e a produtividade. A fabricação de produtos cerâmicos pode ser descrita como um conjunto seqüenciado de operações que objetivam transformar as matérias-primas em produtos acabados. A tipologia das matérias-primas iniciais poderia ser, então, o único elemento determinante na qualidade do produto final. No entanto, a escolha do tipo de processamento, assim como o entendimento das transformações por ele introduzidas, está assumindo uma importância crescente dentro do processo produtivo tanto para melhoria do nível qualitativo do produto final, como para abertura de novos caminhos para uma produção diferenciada [1].

Atualmente, os caminhos, ou processos, para fabricação de produtos cerâmicos podem ser diferenciados de acordo com o tipo de moagem utilizada na mistura, homogeneização e/ou redução do tamanho de partícula das matérias-primas, podendo ser classificados em processamento por via seca ou via úmida.

Na Figura 1, pode-se visualizar as diferentes rotas de processamento que podem ser utilizadas, por exemplo, para obtenção de revestimentos cerâmicos.

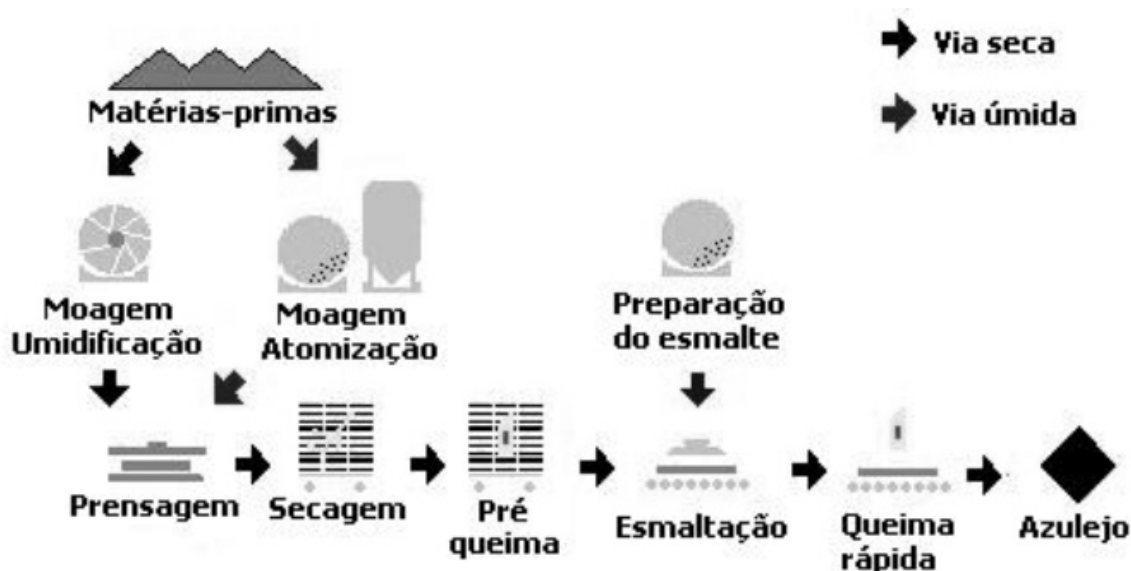


Figura 1. Processo de fabricação de pisos cerâmicos por biqueima rápida [2].

2.1 O Processamento Cerâmico Via Seca

No processamento por via seca, as matérias-primas são moídas e misturadas sem nenhuma adição de água e, à massa obtida, é adicionado um baixo teor de umidade, próximo ao necessário para a compactação. As vantagens do processo por via seca são um menor investimento de capital e custos de funcionamento e produção mais baixos. As operações básicas são a moagem, a mistura e a granulação.

A moagem reduz o tamanho dos aglomerados das matérias-primas e a mistura combina as partículas. A redução do tamanho de partícula deve preceder à mistura por via seca. É necessário um equipamento de mistura de energia muito alta para poder dispersar eficazmente as partículas finas com as de maior tamanho, e de misturá-las de maneira uniforme. É importante o conteúdo de umidade dentro dos pós de alimentação, que influenciam marcadamente na resistência mecânica dos aglomerados.

A fase de granulação também deve ser cuidadosamente controlada. Uma questão de grande importância é a capacidade de poder introduzir a umidade de modo uniforme por todo o volume da carga e produzir grânulos de tamanho, forma e densidade controlados.

2.2 O Processamento Cerâmico Via Úmida

Embora apresente elevados custos de investimento e produção, o processamento de materiais cerâmicos via úmida mostra-se eficiente quando é necessário preencher, principalmente, os seguintes requisitos [2]:

- Maior homogeneidade dos componentes;
- Menores tamanhos de partícula após a etapa de moagem;
- Pós mais reativos e com melhores propriedades reológicas (melhor distribuição de carga no molde, maior velocidade de preenchimento do molde, maior uniformidade da peça prensada);

Nesse tipo de processo, a moagem e a mistura podem ser realizadas em uma única fase, geralmente em moinhos de bola, com as matérias-primas dispersas em um meio líquido. As massas cerâmicas processadas como

suspensões são misturadas, dispersas, bombeadas, peneiradas e, por fim, atomizadas.

Os custos do processamento, por unidade de produto granulado, se reduzem de forma significativa quando a suspensão tem um alto conteúdo em sólidos, que corresponde a uma umidade menor a ser eliminada. Para se alcançar este objetivo, se requer um bom controle da defloculação química e da distribuição granulométrica na suspensão processada.

2.3 Massas Cerâmicas

As massas cerâmicas variam amplamente de composição, dependendo das propriedades requeridas no produto manufaturado. Podem ser definidas como uma mistura de matérias-primas preparadas para a fabricação de um determinado produto cerâmico. Devem possuir características necessárias para possibilitar uma adequada trabalhabilidade durante o processamento e para a obtenção das propriedades finais requeridas [3].

Atualmente, a formulação de massas cerâmicas está fundamentada no conhecimento de composição, microestrutura e reações dos materiais. As propriedades finais do corpo cerâmico, obtido a partir da massa cerâmica, são afetadas pelas seguintes características como [4, 5]:

- Composição e natureza das matérias-primas;
- Estado físico das matérias-primas, particularmente a granulometria das mesmas;
- Método de preparação da massa crua;
- Método de formação de peças;
- Queima;
- Tratamento da superfície por vidrado, esmerilhamento ou polimento.

A Figura 2 apresenta um diagrama triaxial de massas para cerâmica tradicional, de forma que qualquer ponto representa um total de 100% dos três componentes principais: argila, feldspato e quartzo. Como pode ser observado, dependendo do teor de cada matéria-prima, diferentes produtos são alcançados.

Dependo também do produto final, diferentes tipos de processos de conformação podem ser empregados.

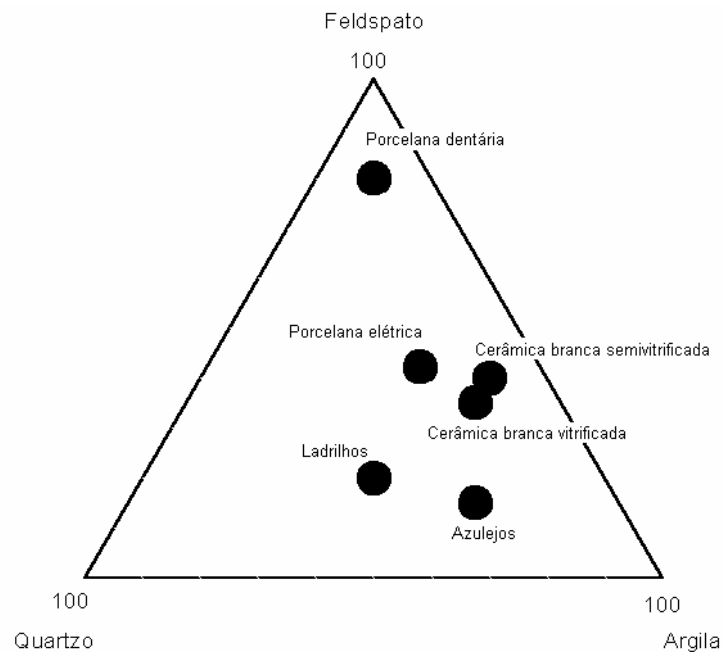


Figura 2. Composição de vários corpos triaxiais de cerâmica tradicional [6].

Em composições cerâmicas para porcelana, por exemplo, a função da argila é de fornecer plasticidade à massa, devido à sua elevada área superficial combinada com a morfologia de suas partículas. O feldspato atua como fundente, viabilizando a sinterização por fase líquida. Finalmente, o quartzo, responsável pelo “esqueleto” da peça de porcelana, participa na formação da microestrutura [7], diminuindo a retração durante a secagem, devido à presença de partículas mais grosseiras e evitando deformações no corpo cerâmico durante a queima.

Em temperaturas mais elevadas, o quartzo se dissolve no vidro feldspático aumentando a quantidade de silício no vidro e mantendo a viscosidade elevada, ajudando a evitar a deformação piropiástica.

3. INTRODUÇÃO À REOLOGIA DE SUSPENSÕES

CERÂMICAS

O desenvolvimento da indústria química, no início do século XX, assim como o aumento da produção em larga escala dos polímeros sintéticos, então recém descobertos, fez crescer o número de novos materiais que apresentavam um “estranho” comportamento ao fluxo. Em 1920, o estudo desses novos materiais motivou o então professor de química da Universidade de Lehigh, Eugene Bingham, a criar uma nova palavra, o que se tornou uma nova ciência: a *reologia*. A palavra possui origem no verbo grego, $\rho\epsilon\iota\nu$ (fluir), sendo definida como “o estudo do escoamento e da deformação”. Nesse sentido, está associada a todo comportamento de fluxo, seja na aeronáutica, hidráulica, dinâmica dos fluidos ou, até mesmo, na mecânica dos sólidos [8]. No entanto, na prática, a reologia tem estado restrita ao estudo das relações fundamentais, denominadas relações constitutivas, entre força e deformação em materiais, principalmente, nos líquidos. Sendo o próprio Bingham, químico de colóides, uma das motivações para criação dessa nova ciência foi o comportamento incomum apresentado por suspensões coloidais concentradas [8].

A relação mais simples e, provavelmente, uma das primeiras envolvendo força e deformação, denominada de primeira equação constitutiva, foi proposta em 1676 por Hooke, ficando conhecida como a primeira lei de Hooke. Enunciava que, para os sólidos elásticos, a deformação sofrida por estes materiais era proporcional à força ou carga aplicada. Para líquidos perfeitos, a primeira equação constitutiva, foi proposta por Isaac Newton, estabelecendo que a deformação total seria proporcional tanto ao esforço mecânico (tensão) como ao tempo durante o qual essa solicitação estaria aplicada, ficando conhecida como lei de Newton para viscosidade [9, 10, 11].

Muitos materiais reais obedecem a essas leis ideais. A lei de Hooke, por exemplo, é equação constitutiva básica na mecânica dos sólidos, e muitos materiais metálicos e cerâmicos apresentam comportamento “hookeano” ou de sólidos elásticos ideais, quando em baixas deformações. Analogamente, os fluidos newtonianos são a base para a mecânica dos fluidos clássica. Os gases e

a maioria dos líquidos com pequeno tamanho de molécula, como a água e alguns óleos, são newtonianos [8]. No entanto, como já havia sido observado por Bingham, embora esses materiais apresentem comportamento reológico bastante simples e bem conhecido, grande parte dos sólidos e fluidos de interesse tecnológico apresenta características reológicas intermediárias de maior complexidade. Independentemente do grau de complexidade envolvido, o comportamento reológico dos materiais é usualmente descrito através de relações matemáticas entre a tensão aplicada (τ) e sua respectiva deformação ou fluxo (γ), além de suas variações em relação ao tempo. Tais relações, conhecidas atualmente como equações de estado reológico, tornam-se cada vez mais abrangentes e complexas à medida que os comportamentos se desviam da idealidade [9, 10, 11].

3.1 O Conceito de Viscosidade

Deve-se a Isaac Newton o primeiro modelamento que possibilitou correlacionar a taxa de deformação de um fluido com a tensão externa ao qual este é submetido. O termo taxa é mais apropriado quando se trata de fluidos, uma vez que, diferentemente dos sólidos, quando submetidos a qualquer tensão externa, eles se deformam continuamente até se defrontarem com alguma barreira física que impeça o escoamento. Em virtude disso, a caracterização reológica dos fluidos envolve a determinação, não de uma deformação absoluta, mas da taxa de deformação do material com o tempo ($\dot{\gamma}$) [9, 10, 11]. Para investigar a relação entre a tensão (τ) e a taxa de deformação dos fluidos, Newton sugeriu um modelo composto por duas lâminas paralelas de fluido, de área “a”, separadas por uma distância infinitesimal “dx ou Δx ”, e movidas na mesma direção por velocidades distintas, conforme visualizado na Figura 3.

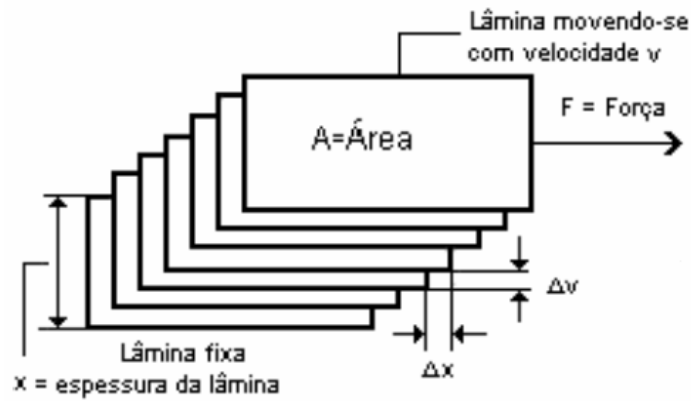


Figura 3. Modelo de Newton para definir a viscosidade [11].

Nesse modelo, a diferença de velocidade entre as lâminas (Δv) é mantida através da aplicação de uma força externa (F) a uma das lâminas de fluido. Em virtude dessa diferença de velocidade, o volume do fluido contido entre as lâminas é submetido a uma solicitação de cisalhamento simples, onde a taxa de deformação equivale ao gradiente de velocidade ao longo da distância “dx ou Δx ” e é conhecida como taxa de cisalhamento $\left(\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx}\right)$.

Utilizando este modelo, Newton verificou que há uma relação direta e linear de proporcionalidade, para diversos fluidos, entre a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e a tensão externa aplicada sobre uma das lâminas (denominada de tensão de cisalhamento, τ). A constante de proporcionalidade entre estas duas variáveis é conhecida como a viscosidade do fluido (η), conforme descrito pela equação a seguir:

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx} = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

De acordo com o Sistema Internacional de Unidades (SI), as unidades relacionadas à determinação da viscosidade são as seguintes:

$$\text{- tensão de cisalhamento: } \tau = \frac{F}{A} = \frac{N}{m^2} = [Pa] \quad (2)$$

$$\text{- taxa de cisalhamento: } \dot{\gamma} = \frac{dv}{dx} = \frac{m/s}{m} = \frac{1}{s} = [s^{-1}] \quad (3)$$

$$\text{- viscosidade: } \eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{Pa}{s^{-1}} = [Pa.s] \quad (4)$$

Pode-se observar que a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é exatamente o gradiente de velocidade (velocidade/distância, ou ((m/s)/m) como apresentado na Equação 3. Assim, quando se pensa em taxas de cisalhamento estas são, na verdade, gradientes de velocidade e podem ser associadas assim [13]. De acordo com a Equação 4, quanto menor a viscosidade de um fluido, menor é a tensão necessária para submetê-lo a uma determinada taxa de cisalhamento constante. Do ponto de vista físico, a viscosidade é um indicativo do grau de coesão entre as moléculas que constituem as lâminas adjacentes do fluido [9].

Na prática, a viscosidade pode ser determinada em viscosímetros com geometrias de cilindros concêntricos sendo medidas as tensões de cisalhamento requeridas para cisalhar o fluido a diferentes taxas. A Figura 4 apresenta uma típica curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, onde cada curva de viscosidade, neste tipo de gráfico, é conhecido por reograma.

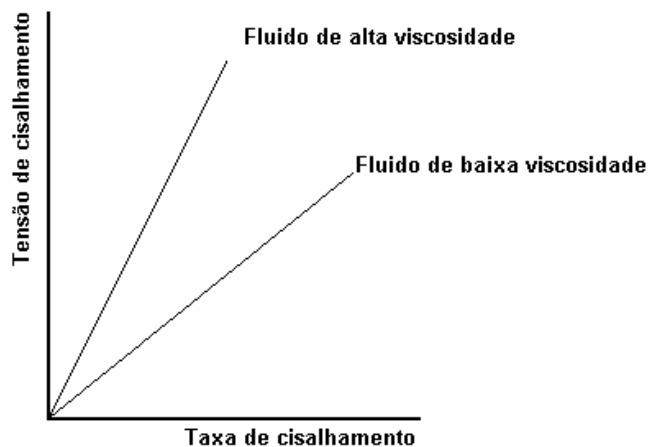


Figura 4. Reograma de suspensões cerâmicas.

Todos os fluidos que obedecem à Equação 4, apresentando um comportamento similar ao das retas acima, são denominados de fluidos newtonianos.

No entanto, como mencionado anteriormente, a maioria dos fluidos utilizados em processos tecnológicos apresenta uma correlação entre a tensão e a taxa de cisalhamento que difere da relação de proporcionalidade encontrada por Newton.

Para suspensões cerâmicas, assim como para qualquer fluido não-newtoniano, o conceito de viscosidade torna-se mais adequado quando são

informadas as condições de cisalhamento na qual a suspensão foi submetida. Dessa forma, adota-se o termo viscosidade aparente, $\eta_{ap.}$, definida como razão entre a tensão de cisalhamento medida a uma determinada taxa de cisalhamento. Por exemplo, a viscosidade aparente de uma suspensão é de 1000 mPa.s a 250 s^{-1} . Nota-se, então, que além do valor de viscosidade, devem ser informadas as condições de cisalhamento na qual aquele valor foi obtido.

3.2 Comportamento Reológico de Suspensões

Uma suspensão cerâmica pode ser definida como uma mistura de pó e líquido, aquoso ou não, com uma eventual adição de aditivos, orgânicos ou inorgânicos. Desse modo, as características e propriedades do pó influenciam o comportamento final da suspensão. Os aditivos, adicionados como um percentual dos sólidos presentes na suspensão, modificam e controlam as propriedades de interface e as interações entre o meio líquido e o meio sólido, assim como também alteram as propriedades reológicas da suspensão [13].

Para se compreender melhor o efeito da adição de partículas sobre a viscosidade de um líquido, podemos utilizar a representação da Figura 5, que ilustra a influência da presença de uma partícula sólida esférica entre as lâminas paralelas de fluido do modelo de Newton.

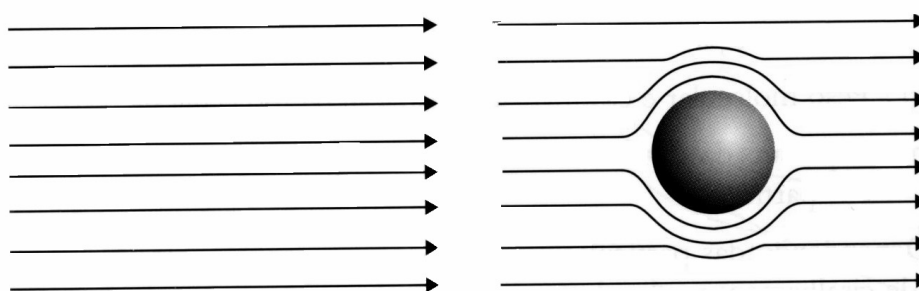


Figura 5. Desenho esquemático indicando o efeito da presença de uma partícula esférica sobre as linhas de fluxo de um fluido submetido ao cisalhamento [9].

A partícula atua como uma barreira ao escoamento do líquido ao seu redor, que deixa de se deslocar através de lâminas paralelas e passa a formar linhas de fluxo curvadas que contornam a partícula. Considerando-se que a viscosidade é uma medida da resistência que o fluido oferece ao escoamento, é fácil imaginar

que a dificuldade imposta pelas partículas ao fluxo do líquido ao seu redor aumente a viscosidade do fluido ou da suspensão.

Para baixas concentrações de sólidos (< 5% em volume), os principais fatores que afetam a viscosidade da suspensão são:

- concentração volumétrica de sólidos;
- características do meio líquido (viscosidade, densidade, etc.)
- temperatura;

No entanto, à medida que se eleva a concentração de sólidos, as partículas passam a interagir entre si, e o comportamento reológico da suspensão se desvia do modelo newtoniano, passando a depender também de uma série de outras variáveis, como:

- características físicas das partículas (distribuição granulométrica, densidade, morfologia, área superficial específica, rugosidade superficial etc.)
- tipo de interação entre as partículas (atração, repulsão, etc.)

O comportamento reológico das suspensões se torna ainda mais complexo quando da adição de aditivos auxiliares de processo, como dispersantes, ligantes, etc. As moléculas de aditivos podem ser adsorvidas à superfície das partículas, de modo a impedir a formação de aglomerados. Neste caso, podemos ainda adicionar as seguintes variáveis:

- concentração de moléculas de dispersante no meio líquido;
- peso molecular e conformação espacial da molécula de dispersante;
- espessura da camada de moléculas de dispersante adsorvidas em torno das partículas.

Todas essas variáveis podem influenciar a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento de suspensões concentradas, desviando o seu comportamento daquele previsto por Newton através da Equação 4. Em virtude disso, novas equações de estado reológico são necessárias para descrever o comportamento desse tipo de suspensão.

3.3 Comportamentos Reológicos Independentes do Tempo

A Figura 6 apresenta seis tipos de comportamento reológicos independentes do tempo.

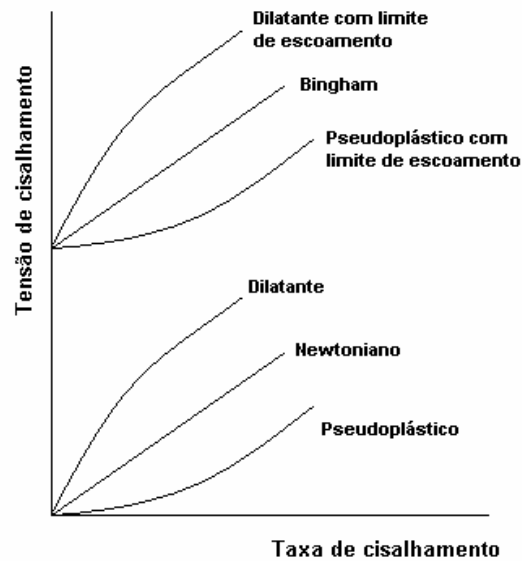


Figura 6. Comportamentos reológicos de fluidos.

A seguir, serão apresentadas as principais características que determinam os comportamentos pseudoplástico e dilatante de suspensões de partículas. Os demais fluidos apresentam as mesmas propriedades gerais que caracterizam os comportamentos newtoniano, pseudoplástico e dilatante, com a particularidade de exigirem a aplicação de uma tensão mínima de cisalhamento para o início do escoamento.

3.3.1 Pseudoplasticidade

O comportamento pseudoplástico é verificado quando a viscosidade aparente do fluido diminui com o aumento da taxa e/ou da tensão de cisalhamento [9], Figura 7.

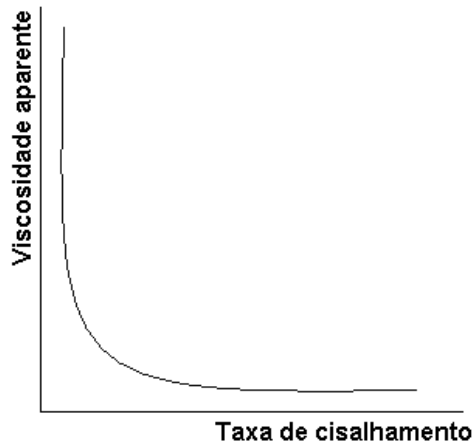


Figura 7. Comportamento pseudoplástico típico em suspensões cerâmicas.

Este tipo de comportamento pode ser causado por diversos fatores, dentre os quais pode-se citar [9, 11]:

- Características físicas das partículas (área superficial, formato e dimensões);
- Tipo de interação entre as partículas
- Concentração, peso molecular e conformação de moléculas de dispersantes presentes no meio líquido.

Segundo a literatura [11, 12, 13] o comportamento pseudoplástico é típico de suspensões com presença de aglomerados nas quais, em baixas taxas de cisalhamento, as forças atrativas interpartículas são predominantes sobre as forças hidrodinâmicas, levando a formação de “flocos”. Quando em altas taxas de cisalhamento, as forças hidrodinâmicas exercidas pelo fluxo tornam-se maiores e, conseqüentemente, os “flocos” são destruídos e a água aprisionada em seu interior é, gradualmente, libertada para auxiliar no fluxo das partículas, fazendo com que a viscosidade da suspensão diminua.

As interações atrativas responsáveis pelo aparecimento de aglomerados, são normalmente decorrentes da atuação de forças de van der Waals entre as partículas [9]. No entanto, nos casos em que são utilizados polímeros ou polieletrólitos como agentes dispersantes, o comportamento pseudoplástico pode surgir em decorrência da atração entre as partículas da suspensão promovida pelas moléculas de dispersante. Tal atração pode se originar em virtude de oscilações pontuais de concentração de moléculas de dispersante no volume do

líquido, através de um mecanismo conhecido como efeito de depleção. Outra maneira das moléculas de dispersante promoverem a aglomeração da suspensão é através da adsorção simultânea de uma única cadeia molecular sobre a superfície de duas partículas distintas, chamado efeito de ponteamento.

A equação de estado reológico mais utilizada para descrever o comportamento pseudoplástico das suspensões é dado pela seguinte lei de potência:

$$\tau = k (\dot{\gamma})^n \quad (5)$$

onde k é uma constante, denominada índice de consistência, e n é um índice de comportamento do fluido que, para suspensões pseudoplásticas, deve ser menor que 1.

3.3.2 Dilatância

O comportamento dilatante é verificado quando a viscosidade aparente ($\tau/\dot{\gamma}$) do fluido aumenta à medida que se eleva a taxa e/ou a tensão de cisalhamento [9], conforme pode ser visualizado na Figura 8.

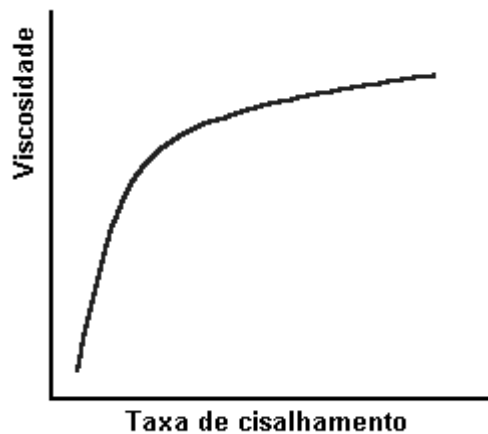


Figura 8. Comportamento dilatante típico de suspensões cerâmicas concentradas (60% sólidos) utilizando poliacrilato de sódio como defloculante (PM ~ 13.000 g/mol).

Este comportamento é característico de suspensões altamente concentradas, onde as partículas encontram-se bem empacotadas e bastante próximas entre si. Para que haja escoamento nessa situação, é necessário que o meio líquido flua através dos estreitos canais entre as partículas. Embora o fluxo

entre as partículas seja relativamente fácil a baixas taxas de cisalhamento, em condições de cisalhamento intensas torna-se mais difícil, resultando em um aumento da viscosidade aparente da suspensão em função da taxa de cisalhamento. Comportamentos dilatantes têm sido encontrados quando do uso de polifosfatos e poliacrilatos [13] como agentes defloculantes.

Diversos fatores favorecem o aparecimento do comportamento dilatante na suspensão, dentre os quais pode-se citar:

- Diminuição do livre caminho médio entre partículas;
- Partículas com elevada rugosidade superficial e formato assimétrico;
- Interações entre as cadeias poliméricas não adsorvidas à superfície das partículas;
- Distribuições granulométricas estreitas.

O comportamento dilatante das suspensões pode ser descrito através da lei de potências apresentada na Equação 5. Neste caso, o índice de comportamento do fluido, n , é superior a 1.

3.4 Comportamentos Reológicos Dependentes do Tempo

Suspensões cujas características reológicas dependem do tempo são semelhante às apresentadas na Figura 9 (a) e (b). Basicamente, existem dois tipos de comportamentos reológicos não-newtonianos dependentes do tempo que caracterizam suspensões cerâmicas: tixotropia e reopexia [9, 13].

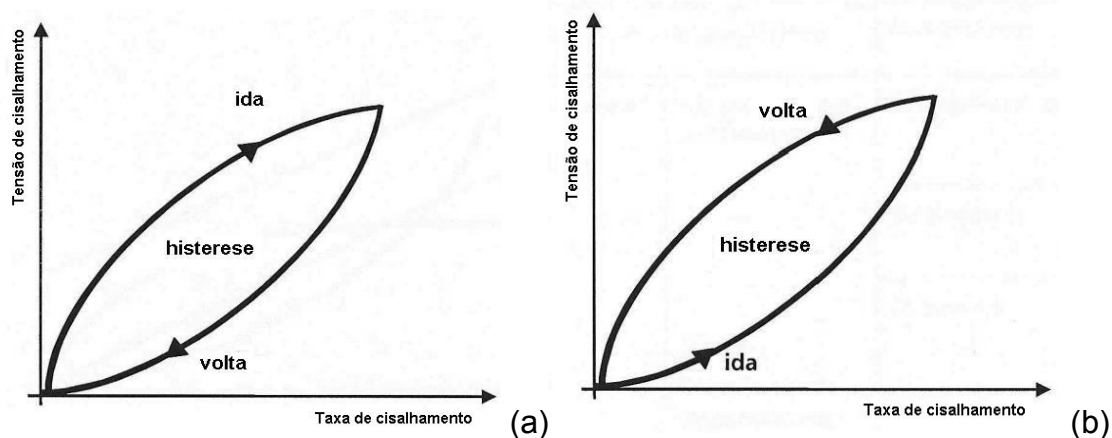


Figura 9. Comportamentos reológico dependentes do tempo: (a) fluidos tixotrópicos e (b) fluidos reopéxicos [2].

3.4.1 Tixotropia

O fenômeno de tixotropia consiste na redução da viscosidade aparente em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante, podendo ser observado em suspensões contendo aglomerados fracos de partículas, como aqueles responsáveis pelo aparecimento da pseudoplasticidade [9].

A tixotropia é típica de suspensões pseudoplásticas floculadas que exibem o processo de gelificação (Figura 10). Quando um fluido tixotrópico é cisalhado, as estruturas gelificadas são destruídas e a viscosidade aparente diminui. Quando o cisalhamento é interrompido e a suspensão é mantida em repouso, o fenômeno de gelificação retorna e a viscosidade aparente aumenta.

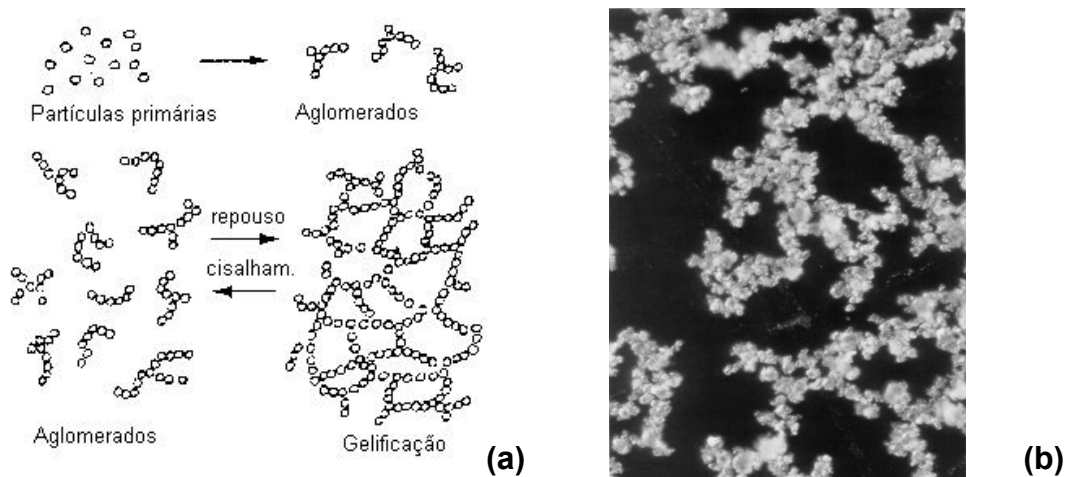


Figura 10. Processo de gelificação em suspensões: (a) formação dos aglomerados e (b) aglomerados de partículas [16].

3.4.2 Reopexia

Reopexia é um fenômeno reológico caracterizado pelo aumento da viscosidade aparente em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante (Figura 9 (b)). A reopexia pode ser considerado um fenômeno inverso da tixotropia e, por isso, normalmente é observada em suspensões contendo aglomerados fracos ou partículas assimétricas. Os dois comportamentos se distinguem com relação à história de cisalhamento da suspensão.

O fenômeno ocorre quando suspensões contendo aglomerados fracos, por exemplo, são primeiramente mantidas em intenso cisalhamento por um longo intervalo e, em seguida, submetidas a baixas taxas em um período relativamente curto de tempo. Nesse caso, ao contrário da tixotropia, uma parcela das partículas em suspensão, submetida a baixa taxa de cisalhamento, se une gradativamente para a formação de novos aglomerados, que aumentam a viscosidade aparente da suspensão em função do tempo [9].

3.5 Fundamentos de Dispersão Coloidal

Colóides são definidos como partículas que apresentam, ao menos, uma de suas dimensões entre 10^{-3} a $1 \mu\text{m}$. A característica principal dos sistemas coloidais é a elevada área de contato existente entre as partículas e o meio no qual encontram-se dispersos. Como consequência, as forças interpartículas (ou superficiais) influenciam, fortemente, o comportamento reológico da suspensão [9, 17]. Além de influenciar a reologia, a formação de aglomerados afeta diretamente a microestrutura do material cerâmico conformado.

O estudo dos fenômenos envolvidos no processamento coloidal tem conduzido a avanços em diferentes áreas de processamento como, por exemplo, no processamento cerâmico, no recobrimento de superfícies, tintas, farmácia e processamento de alimentos [17].

O sistema argila-água, primeiro sistema coloidal estudado extensivamente, vem sendo destacado em diversos textos na área cerâmica [18, 19, 20, 21] e até os dias atuais, tem servido como base para a cerâmica tradicional.

3.5.1 Perspectiva Histórica

Há milênios, os materiais cerâmicos vêm sendo processados por “rotas” coloidais. Um dos ofícios mais antigos de que se tem registro envolve a fabricação de potes de argila a 7000 a.C [18, 19]. Muitos dos diferentes métodos de processamento utilizados atualmente, incluindo a colagem de barbotinas, a extrusão, a filtro-prensagem e a prensagem a seco, são originários dos séculos XVIII e XIX [11, 18].

No entanto, apenas a partir da década de 90, o processamento coloidal de materiais cerâmicos foi reconhecido como um novo campo da ciência. Diversos

trabalhos foram decisivos para obtenção de um maior embasamento científico nessa área, dentre os quais destacam-se o pioneirismo dos ceramistas [22, 23, 24, 25, 26], demonstrando a importância das relações existentes entre estrutura, propriedades e processamento; de pesquisadores [27, 28, 29] que desenvolveram novos caminhos para síntese de pós cerâmicos com controle de pureza, morfologia e tamanho de partículas; e de cientistas coloidais, que desenvolveram a base teórica para modelagem das interações coloidais nas suspensões [30, 31, 32, 33], assim como técnicas para medição de tais interações.

3.5.2 Movimento Browniano

Quando partículas muito pequenas estão suspensas em um meio líquido, observa-se que as partículas se movem de uma maneira muito rápida e aleatória em decorrência do impacto das moléculas do líquido contra sua superfície.

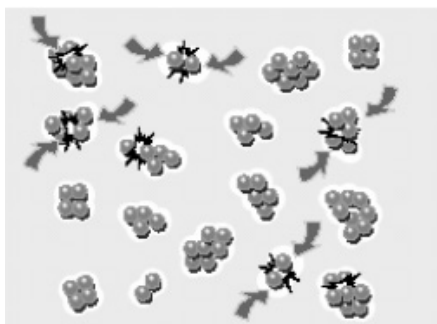


Figura 11. Formação de aglomerados de partículas resultantes das colisões, na ausência de forças repulsivas [34].

Essa movimentação aleatória, conhecida como movimento browniano, causa colisões partícula-partícula (Figura 11). Quanto menor o tamanho da partícula, maior é o efeito do impacto das moléculas do líquido em sua movimentação e, portanto, maior a probabilidade de haver colisão entre as partículas da suspensão [9].

A estabilidade das suspensões coloidais é diretamente dependente do modo como as partículas interagem durante o momento de colisão. Uma possibilidade é a formação de aglomerados de partículas (Figura 12). Esses aglomerados são estruturas porosas formadas pela união de diversas partículas primárias que, quando presentes em suspensão, podem adsorver parte da água ou do líquido originalmente destinada para a separação das partículas [9].

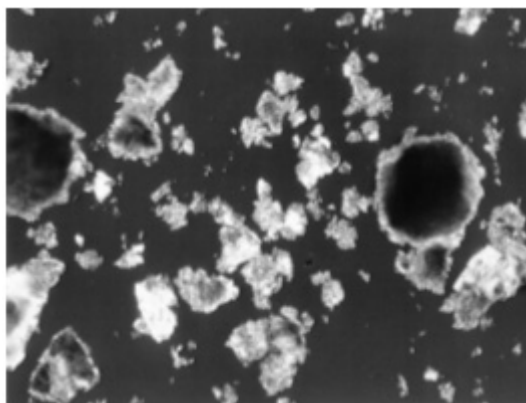


Figura 12. Aglomerado de partículas [16].

3.5.3 Vantagens das Suspensões Estabilizadas

A eliminação dos aglomerados de partículas pode resultar em uma série de benefícios com relação tanto à reologia das suspensões como às características de corpos conformados e sinterizados.

Quanto à reologia das suspensões, verifica-se que a redução da distância entre as partículas finas [13] provocadas pelo aprisionamento de água ou líquido no interior dos aglomerados, eleva o número de colisões entre elas e, com isso, a viscosidade da suspensão. Além disso, os aglomerados podem ser considerados unidades significativamente maiores que as partículas primárias que as originam e, por isso, causam maior perturbação das linhas de fluxo do líquido durante o escoamento da suspensão, aumentando sua viscosidade. Tal aumento da viscosidade acarreta desvantagens no processamento cerâmico, uma vez que suspensões altamente viscosas dificultam os processos de transporte e conformação.

Suspensões dispersas, por outro lado, além de apresentarem baixa viscosidade, permitem a utilização de maiores concentrações de sólidos no processo, reduzindo custos envolvidos nas etapas posteriores de eliminação da água das suspensões. Além disso, em suspensões dispersas, as partículas encontram-se individualizadas e, por isso, são pouco influenciadas pela força da gravidade, permitindo que as suspensões permaneçam homogêneas e estáveis por um maior período. No caso das suspensões contendo partículas aglomeradas, a sedimentação dos aglomerados é favorecida, promovendo uma rápida separação entre as fases sólidas e líquidas da suspensão, prejudicando

sua homogeneidade e estabilidade. A Figura 13 ilustra o fenômeno de sedimentação de partículas para suspensões (a) dispersas e (b) aglomeradas.

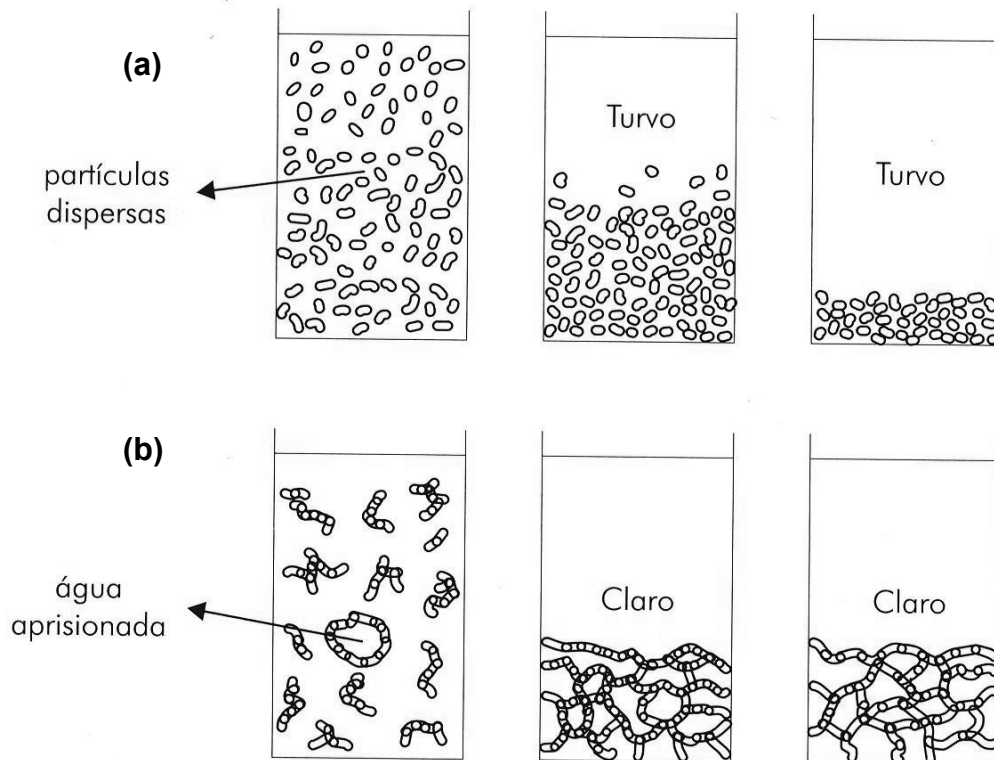


Figura 13. Ilustração do fenômeno de sedimentação de partículas em suspensão: (a) dispersas e (b) aglomeradas [9].

Quanto às características de corpos conformados e sinterizados, o estado de aglomeração das partículas afeta a densidade e a microestrutura dos compactos a verde, as quais, por sua vez, controlam as propriedades das cerâmicas sinterizadas.

Suspensões dispersas geralmente proporcionam compactos com alta densidade a verde e microestrutura homogênea, devido a um bom empacotamento das partículas. O fato de tais suspensões gerarem um bom empacotamento de partículas possibilita que os corpos conformados apresentem baixas retrações de secagem e de queima.

Essa característica facilita o controle dimensional das peças que é, muitas vezes, uma das exigências mais importantes de um processo cerâmico. A ausência de aglomerados resulta em corpos com alta densidade após sinterização e menor concentração de defeitos.

No caso de suspensões dispersas, os aglomerados podem gerar poros que não apenas prolongam o tempo de sinterização requerido para a densificação, mas também reduzem as propriedades mecânicas dos corpos sinterizados.

3.6 Defloculação ou Dispersão de Suspensões Cerâmicas

Segundo Dinger [13], o processo de defloculação consiste, basicamente, no surgimento de forças de repulsão interpartículas na suspensão cerâmica. Quando estas suspensões são defloculadas é esperado que apresentem comportamento reológico pseudoplástico.

No entanto, é necessário compreender como estas forças repulsivas surgem. Do ponto de vista mineralógico, os argilominerais são considerados aluminossilicatos hidratados, apresentando ainda em sua estrutura metais alcalinos, alcalino-terrosos, ferro, titânio e magnésio [21]. São compostos por um arranjo lamelar de tetraedros de SiO_2 e octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sobrepostos em vários tipos de combinações, conforme pode ser observado na Figura 14.

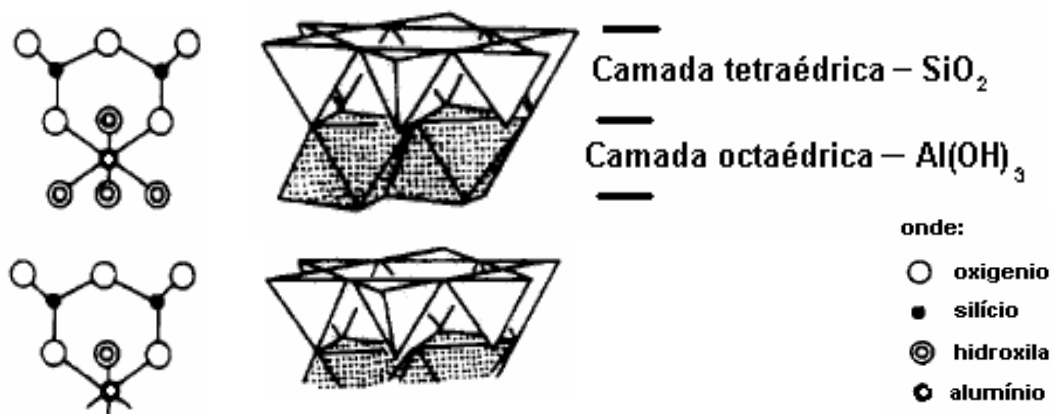


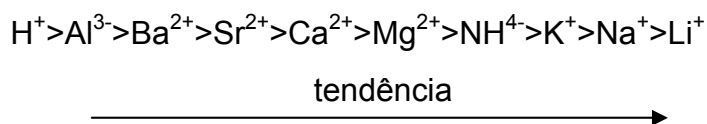
Figura 14. Representação esquemática da estrutura cristalina típica de argilominerais [35].

No sítio tetraédrico destas estruturas, o silício tetravalente pode ser substituído por um alumínio trivalente e, no sítio octaédrico, o alumínio trivalente pode ser substituído por ferro e magnésio bivalentes. Estas substituições, denominadas isomórficas, promovem o surgimento de desbalanceamentos de cargas na estrutura do argilomineral, que podem ser parcialmente compensadas pela adsorção de cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos à estrutura. Desta

forma, o surgimento de cargas na superfície de uma partícula de argila está associada a um dos seguintes mecanismos [11]:

- desorção e dissolução de íons da estrutura do argilomineral;
- reações químicas entre a superfície sólida e o meio líquido;
- adsorção preferencial de íons presentes no líquido.

Segundo Güler et al. [36], as partículas de argila apresentam cargas superficiais preferencialmente negativas, possuindo então a capacidade de adsorver cátions presentes no meio. Geralmente, quanto maior a carga e o número atômico do cátion, mais rapidamente este é adsorvido. Esta tendência que diferentes cátions possuem em serem adsorvidos pode ser predita pela série liotrópica, proposta por Grimshaw:



Cátions monovalentes, tais como potássio e sódio, por serem maiores e possuírem menor valência são mais facilmente hidratados, por esta razão, possuem uma hidrosfera de água de hidratação muito maior que, quando adsorvida na superfície da argila, promove um maior espaçamento entre as partículas, com conseqüente defloculação.

No entanto, partículas de argila que não possuem estes cátions adsorvidos na superfície exibem uma tendência à aglomeração e conseqüente floculação. Com a finalidade de suprir esta deficiência, são adicionadas substâncias denominadas defloculantes. De maneira geral, os mecanismos pelos quais os defloculantes podem atuar na estabilização de suspensões cerâmicas, são os seguintes [37, 38, 39]:

- Estabilização Eletrostática – gerada através do desenvolvimento de cargas elétricas na partícula em decorrência da interação da sua superfície com o meio líquido.
- Estabilização Estérica – atua através da adsorção de moléculas poliméricas que dificultam a aproximação de outras partículas por impedimento mecânico, ou estérico, sendo importante mencionar que este impedimento pode ser prejudicado com o aumento do peso molecular do polímero empregado.

Quando maior o tamanho de cadeia apresentado pelo polímero, maior a tendência à floculação, devido à formação de emaranhados de partículas.

- Estabilização Eletroestérica – ocorre devido à adsorção de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície da partícula (eletroestérico), formando-se uma “nuvem” de grupos ionizáveis em torno das partículas, denominada dupla camada elétrica. À medida que a partícula se movimenta, a “nuvem” de íons é arrastada, de modo que a repulsão eletroestérica entre estas “nuvens” soma uma barreira eletrostática ao efeito estérico .

A Figura 15 apresenta, esquematicamente, o mecanismo pelos quais os defloculantes podem atuar.

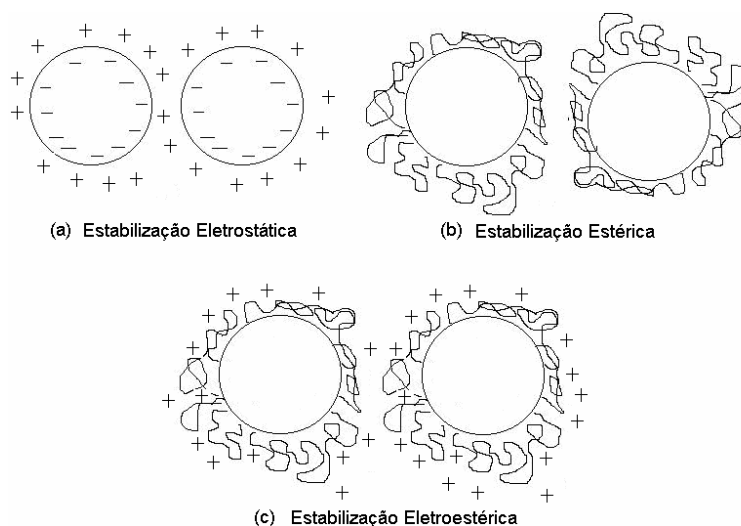


Figura 15. Mecanismos de Estabilização de Suspensões: (a) Estabilização Eletrostática, (b) Estabilização Estérica e (c) Estabilização Eletroestérica [40].

3.7 Defloculantes

Defloculantes podem ser definidos como aditivos auxiliares de processamento cuja função principal é diminuir a viscosidade das suspensões, através da individualização das partículas dispersas, evitando também a sedimentação. Podem ser hidróxidos de cátions monovalentes, tais como, Na^+ , K^+ , NH_4^+ , ou sais destes cátions que se hidrolisam numa base (Na_2CO_3 ou Na_2SiO_3), ou podem ser colóides orgânicos tais como: ácido tânico, ácido húmico ou sais alcalinos destes materiais [41].

Segundo Pozzi, seis mecanismos fundamentais podem explicar a ação dos defloculantes [42]:

- 1) Mudança do pH em direção a valores básicos introduzindo no sistema sólido/H₂O os íons OH⁻, através da agregação das bases monovalentes ou eletrólitos básicos, que por hidrólise, resultam em íons OH⁻. Um excesso de íons OH⁻ pode provocar a sobredefloculação.
- 2) Substituição de íons Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺ com outro cátion que constitua o lado positivo do próprio estado difuso.
- 3) Aumento da carga negativa existente sobre as partículas argilosas por adsorção de algum tipo de ânion (adsorção é preferencial pelos ânions de valência mais elevada dotados de um forte campo elétrico).
- 4) Aumento da carga negativa total existente no sistema sólido-líquido introduzindo-se um colóide com carga negativa.
- 5) Agregação de um colóide protetor que protege as partículas suspensas da ação flocculante.
- 6) Eliminação dos íons flocculantes presentes e formação de complexos estáveis.

3.7.1 Defloculantes Inorgânicos

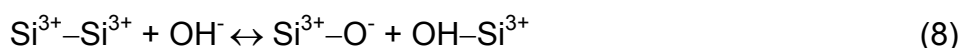
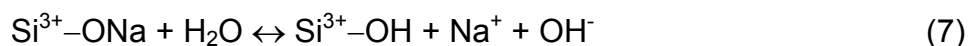
Os defloculantes inorgânicos são compostos basicamente por eletrólitos, tais como bases monovalentes, carbonatos, silicatos e fosfatos de sódio. Nas indústrias cerâmicas é comum o uso de: carbonato de sódio, silicatos de sódio, borato de sódio, pirofosfato de sódio e hexafosfato de sódio. Devido a seu baixo custo e seu razoável poder de defloculação, o silicato de sódio tem sido um dos defloculantes mais utilizados pela indústria cerâmica [43].

Comercialmente, os silicatos de sódio possuem a seguinte fórmula molecular [44]:



onde, m e n representam a razão entre o número de moles de SiO₂ e H₂O, por mol de Na₂O, respectivamente.

A dissolução dos silicatos é considerada de fundamental importância para a deflocação adequada do sistema. A taxa com que ocorre a dissolução dependerá da razão m , do teor de sólidos presente, da temperatura, pressão e tamanho de partícula do silicato [44]. Pode-se resumir esse processo de dissolução em duas etapas não-consecutivas:



O mecanismo através do qual este tipo de defloculante atua pode ser resumido como sendo decorrente da migração do cátion sódio (Na^+), livre na solução, para a superfície da partícula de argilomineral, aumentando a camada de água adsorvida e promovendo a deflocação do sistema. Além disso, o íon silicato combina-se com íons flocculantes presentes no meio, tais como, Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} formando silicatos destes íons, insolúveis em água, e assim precipitando-os [13].

3.7.2 Defloculantes Orgânicos

Os defloculantes orgânicos são na sua grande maioria eletrólitos ou polieletrólitos sob a forma de um sal de sódio ou amônio.

O uso de polieletrólitos para promover a estabilização de suspensões contra a flocação tem sido uma das alternativas utilizada na indústria cerâmica. Esta classe de polímero caracteriza-se por apresentar grupos ionizáveis às cadeias, proporcionando um efeito de repulsão eletrostática que se soma à barreira estérica oferecida por moléculas poliméricas. [9, 40].

O tripolifosfato de sódio (TPF), assim como todos os polifosfatos, é um bom agente defloculante por atuar adsorvendo-se às partículas, provocando a repulsão entre elas devido ao mecanismo de estabilização eletroestérico assim como também elimina os íons flocculantes, como Ca^{2+} e o Mg^{2+} , através da formação de complexos estáveis com os mesmos. Em ambos os casos, para que o TPF seja efetivo é necessário que se encontre dissolvido, já que é o ânion $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ que atua. O mecanismo de ação aproveita o fato que o ânion fosfato é um dos ânions que preferencialmente são adsorvidos na partículas de argila, aumentando a carga negativa e conseqüentemente aumentando o potencial zeta (diferença de potencial existente entre a camada de íons de carga contrária a superfície –

camada de Stern – e a camada difusa de íons presentes no meio [34]) , o que contribui de modo determinante para um maior efeito dispersante.

O TPF é um sal pentassódico, de um ânion tripolifosfato e sua fórmula estrutural está apresentada na Figura 16. Três formas cristalinas distintas são conhecidas: duas anidras e uma terceira hexaidratada [45].

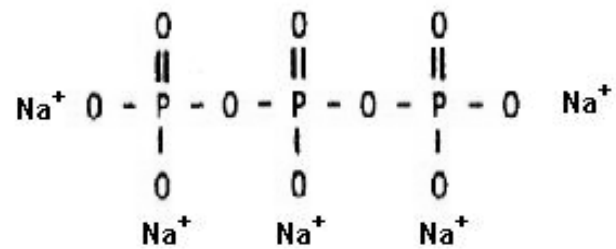


Figura 16. Fórmula estrutural do tripolifosfato de sódio [46].

4. PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS

4.1 Delineamento de Misturas

A estatística lida com a coleta, a apresentação, a análise e o uso dos dados para tomar decisões, resolver problemas e planejar produtos e processos. Devido a muitos aspectos na prática da engenharia envolverem o trabalho com dados, torna-se importante o conhecimento de estatística [47].

Dentre diversas técnicas de análise e planejamento experimentais, o uso do delineamento de misturas vem crescendo continuamente, despertando interesse, não só nas universidades, como também na indústria. Isso porque muitos materiais são formados pela mistura de vários componentes e muitas propriedades do produto manufaturado dependem das proporções dos componentes na mistura. O planejamento experimental utilizado para misturas difere dos planejamentos fatoriais, uma vez que as propriedades de uma mistura são determinadas pelas *proporções* de seus componentes, e não pela quantidade total. Além disso, as proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes. A soma de todas elas tem que resultar sempre em 100%. Para uma mistura de q componentes então tem-se:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (9)$$

onde x_i representa a proporção do i -ésimo componente numa escala em que 100 % corresponde a um. A existência dessa restrição torna o espaço disponível para experimentação mais restrito. Para sistemas com três fatores independentes é possível investigar todos os pontos contidos no cubo mostrado na Figura 3(a). Um estudo da variação da viscosidade de suspensões com x_1 = concentração de sólidos, x_2 = teor de defloculante e x_3 = temperatura, por exemplo, seria um caso típico. No caso de misturas de três componentes, a Equação 9 torna-se $x_1 + x_2 + x_3 = 1$. Essa equação corresponde geometricamente a um triângulo equilátero inscrito no cubo, Figura 17(a). As diferentes composições possíveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às misturas binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo

representam as possíveis misturas de três componentes. A variação de uma dada propriedade com a composição da mistura pode ser representada por uma superfície de resposta desenhada acima do triângulo, como se mostra na Figura 17(b). Representando essa superfície por suas curvas de nível seria obtido o diagrama triangular da Figura 17(c).

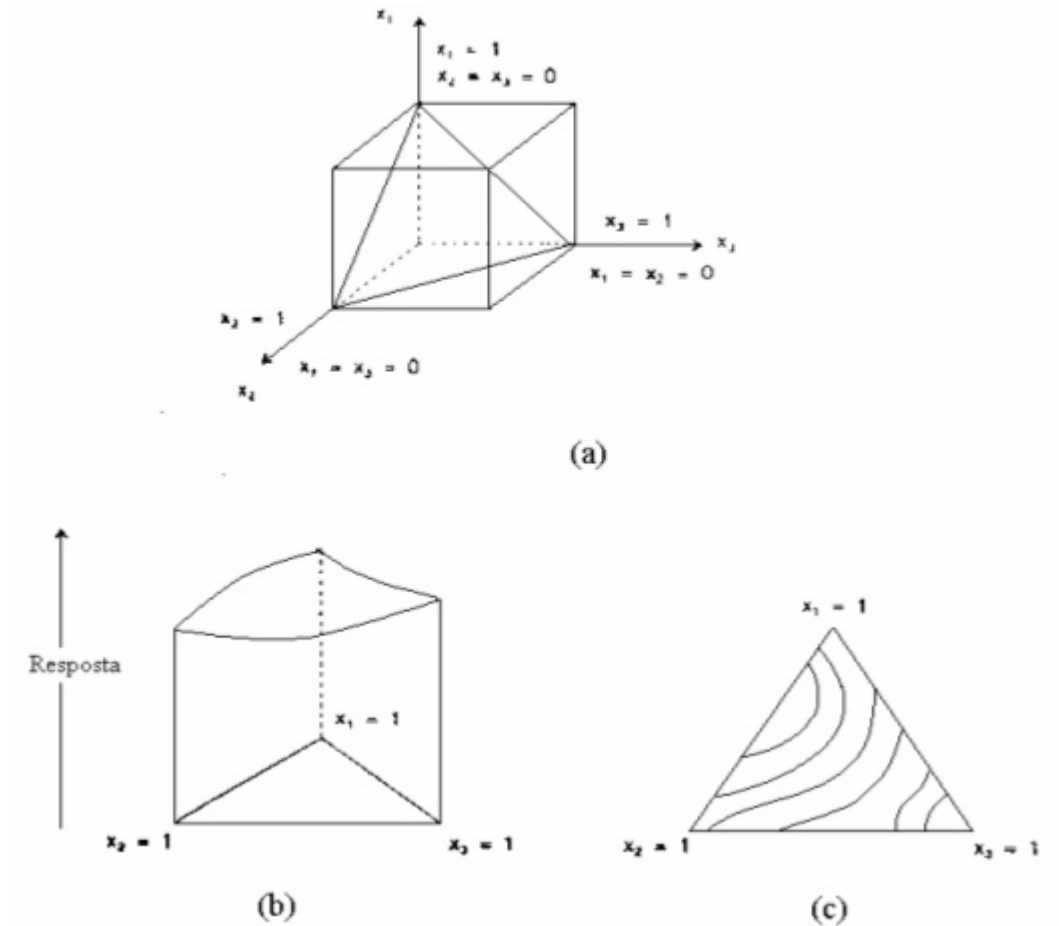


Figura 17. (a) Espaço experimental para processos com três variáveis independentes; (b) Superfície de resposta para todas as possíveis misturas dos componentes 1, 2 e 3. (c) Curvas de nível dessa superfície de resposta [48].

Uma abordagem natural é tomar uma distribuição uniformemente espaçada de pontos experimentais no espaço de fator disponível. Isso resulta em planejamentos em rede simplex.

Foi demonstrado que se o número de componentes na mistura é q , o espaço de fator disponível torna-se uma figura simples com $(q - 1)$ dimensões (por exemplo, um triângulo para $q = 3$, um tetraedro para $q = 4$) [48].

Um planejamento simplex $\{q, m\}$ para q componentes (onde m é o grau do modelo) consiste de pontos que são definidos pelo conjunto de coordenadas, onde as proporções de cada componente são tomadas a $m+1$ valores igualmente espaçados de 0 a 1,

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \quad (10)$$

e todas as combinações possíveis – ou misturas – são formadas usando as proporções dos componentes da Equação 10.

Para um sistema com $q = 3$ componentes, o fator de espaço disponível é um triângulo equilátero e as proporções de cada componente serão 0, $\frac{1}{2}$, 1 quando $m = 2$. Então o simplex $\{3, 2\}$ consiste de seis pontos localizados nas arestas do triângulo:

$$(x_1, x_2, x_3) = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \quad (11)$$

Os três pontos $(1, 0, 0)$ ou $x_1 = 1, x_2 = x_3 = 0$, $(0, 1, 0)$ ou $x_1 = x_3 = 0, x_2 = 1$ e $(0, 0, 1)$ ou $x_1 = x_2 = 0, x_3 = 1$ representam as misturas dos componentes puros e estão localizados nos três vértices do triângulo. Os pontos $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ representam as combinações binárias ou misturas de dois componentes $x_i = x_j = \frac{1}{2}, x_k = 0, k \neq i, j$, e estão localizados no centro das arestas (lados) do triângulo. O simplex $\{3, 2\}$ é mostrado na Figura 18 (a) e (c). Cada uma das proporções dos componentes na mistura é um número fracionário e a soma das frações é igual a um. Quando delimitados numa rede esses pontos formam um arranjo simétrico com relação aos vértices e lados do simplex.

Uma abordagem alternativa da rede simplex é o simplex com pontos no centróide (Figura 18(b)). Nesse tipo de planejamento, existirão além de $2^p - 1$ pontos, os pontos do centróide $(1/p)$. No entanto, questiona-se [50] o fato de, nesses planejamentos, os pontos estarem localizados majoritariamente nos limites das regiões, o que inclui apenas $p - 1$ componentes. Assim, quando deseja-se observar a influência real da mistura dos p componentes, utiliza-se o planejamento simplex aumentado.

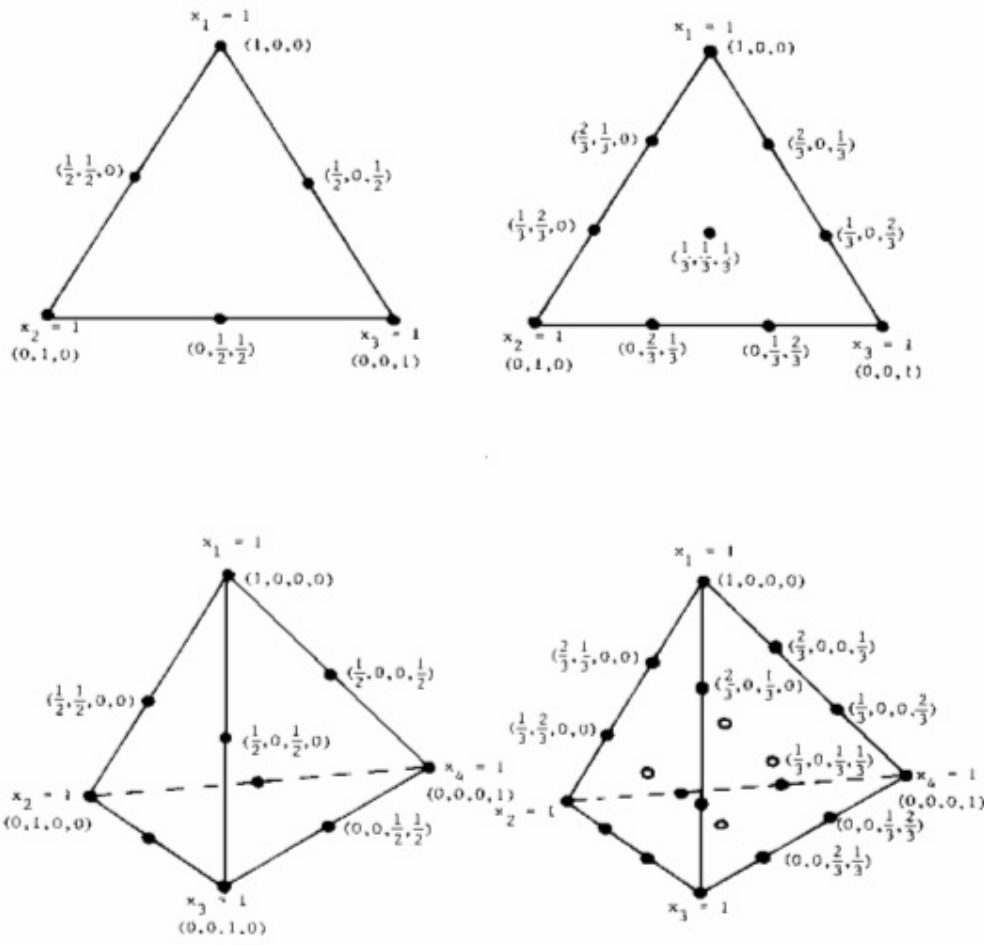


Figura 18. Alguns arranjos simplex com e sem pontos no centróide [51].

Algumas propriedades atrativas do arranjo simplex $\{q, m\}$ são:

- A rede consiste de um arranjo simétrico e uniforme dos pontos sobre o simplex, e assim, é dada igual segurança para cada componente do sistema.
- O arranjo é extremamente simples para montar (determinar as combinações dos componentes)
- As estimativas dos mínimos quadrados dos coeficientes do modelo de regressão (superfícies de resposta) são facilmente calculadas das médias das observações dos pontos do delineamento.

Uma desvantagem do arranjo simplex $\{q, m\}$ acontece quando q é grande e $m \geq 2$, pois o número de pontos experimentais pode se tornar excessivo.

Freqüentemente há casos em que não se explora totalmente o simplex, por causa de certas restrições nos limites das proporções dos componentes. Restrições nos limites inferiores de x_i limitam as misturas a uma sub-região do

simplex. Essa limitação a uma sub-região também resulta na definição dos limites superiores de alguns componentes da mistura. Um outro caso que ocorre com frequência é quando os limites inferiores e superiores de algumas ou de todas proporções dos componentes são limitadas, ou seja, requer-se a presença de todos os componentes para que se tenha um produto aceitável. Em qualquer uma dessas situações, o fato de se ter um subconjunto do simplex, ou uma região menor de experimentação para a análise, diminui o custo e o tempo de experimentação, bem como aumenta a precisão das estimativas do modelo.

Desde que a restrição dos limites inferiores de x_i forma uma sub-região do simplex original, é natural redefinir as coordenadas dessa sub-região em termos de “pseudo” componentes. Os pseudocomponentes são definidos como combinações das proporções dos componentes originais e a principal razão de introduzi-los é que a construção dos experimentos e o ajuste do modelo são mais fáceis quando feitos em sistemas pseudocomponentes do que quando feitos em sistemas com os componentes originais. Contudo, deve-se lembrar que pseudocomponentes são “pseudo” e, deseja-se observar o efeito dos componentes originais que compõem o sistema deve-se também ajustar o modelo aos componentes originais ou fazer a transformação inversa para produzir um modelo em função dos componentes originais.

Os L-pseudocomponentes são definidos em termos dos componentes originais e seus limites inferiores. Em termos gerais diz-se que o sistema consiste de q componentes e $L_i \geq 0$ representa o limite inferior para o componente i , $i = 1, 2, \dots, q$. A condição de contorno para o limite inferior é expressa na forma geral por:

$$0 \leq L_i \leq x_i, \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, q \quad (11)$$

onde qualquer ou alguns dos L_i pode ser igual a zero. Os L-pseudocomponentes (x_i') são definidos pela subtração dos limites inferiores L_i de x_i e dividindo esse valor pela diferença $1 - (soma dos L_i)$, como:

$$x_i' = \frac{x_i - L_i}{1 - L} \quad (12)$$

$$\text{onde } L = \sum_{i=1}^q L_i < 1. \quad (13)$$

4.2 Metodologia de Superfícies de Resposta

A metodologia de superfície de resposta, ou MSR, é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas úteis para a modelagem e análise nas aplicações em que a resposta de interesse seja influenciada por várias variáveis e o objetivo seja *otimizar* essa resposta. Por exemplo, suponha que um engenheiro químico deseje encontrar os níveis de temperatura (x_1) e concentração da alimentação (x_2) que maximizem o rendimento (y) de um processo. O rendimento do processo é uma função dos níveis de temperatura e concentração de alimentação, como

$$Y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (14)$$

onde ε representa o ruído ou erro observado na resposta Y . Se denota-se a resposta por $E(Y) = f(x_1, x_2) = \eta$, então a superfície representada por

$$\eta = f(x_1, x_2) \quad (15)$$

é chamada de superfície de resposta [47].

O delineamento experimental de misturas é um tipo especial de problema que envolve MSR. Neste caso, os fatores são componentes ou ingredientes de uma mistura, e a resposta depende das proporções dos ingredientes presentes [52].

4.2.1 Modelos de Regressão

Na maioria dos problemas de MSR, a forma da relação entre a resposta e as variáveis independentes é desconhecida. Assim, a primeira etapa na MSR é encontrar uma aproximação adequada para a relação verdadeira entre Y e as variáveis independentes. Geralmente, emprega-se um polinômio de baixo grau em alguma região das variáveis independentes. Se a resposta for bem modelada por uma função linear das variáveis independentes, então a função de aproximação será o modelo de primeira ordem:

$$f = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i \quad (16)$$

De maneira análoga ao modelamento em primeira ordem, temos os modelos de segunda e terceira ordem, respectivamente:

$$f = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (17)$$

$$f = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j < k}^k \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (18)$$

Em um projeto experimental consistindo de N ensaios, $N > k$, o valor observado ou medido para a resposta será denotado por y_i , o qual contém o erro experimental ε_i :

$$y_i = f + \varepsilon_i, 1 \leq i \leq N \quad (19)$$

Assume-se que o erro experimental ε_i é distribuído aleatoriamente com $E(\varepsilon_i) = 0$ e $\text{Var}(\varepsilon_i) = \sigma^2$.

Após a coleta de N observações, os parâmetros desconhecidos ou coeficientes no modelo são estimados pelo método dos mínimos quadrados [47].

4.3 FUNDAMENTOS DE OTIMIZAÇÃO

A formulação de um problema de otimização envolve considerações, definição geral das metas e exigências para uma dada atividade, de forma que seja possível transcrevê-las em completas séries de equações matemáticas bem definidas. Mais precisamente, a formulação de um problema de otimização envolve [53,54,55]:

- Seleção de uma ou mais variáveis de otimização;
- Escolha de uma função objetivo;
- Identificação de restrições.

A função objetivo e as restrições devem ser função de uma ou mais variáveis de otimização (x_i), expressas como um modelo matemático. Uma grande classe de situações envolvendo otimização pode ser expressa na seguinte forma matemática [53, 54, 55]:

Achar um vetor de variáveis de otimização, $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$, sendo n representando o número total de variáveis de otimização, com o objetivo de:

- Minimizar (ou maximizar) uma função objetivo, $f(\mathbf{x})$

Sujeito a

$$g_i(\mathbf{x}) \leq 0 \quad \text{ou} \quad g_i(\mathbf{x}) \geq 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (21)$$

$$h_i(\mathbf{x}) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (22)$$

$$x_{iL} \leq x_i \leq x_{iU} \quad i = 1, 2, \dots, r \quad (23)$$

onde nas Equações do tipo (21), m é equivalente ao número total de inequações de restrição. Equações do tipo (22) referem-se a restrições formadas por equações, sendo p o número total de equações de restrição. A restrição do tipo (23) limita as fronteiras das variáveis de otimização, em um extremo inferior (x_{iL}) e/ou superior (x_{iU}).

Se o número de restrições de igualdade é igual ao número de variáveis de otimização, isto é, se $p = n$, o problema não é de otimização. Resolvendo as equações pode-se encontrar a solução. Se $p > n$, o problema de otimização não está formulado corretamente, uma vez que as restrições devem ser dependentes umas das outras. Assim, na formulação de um problema de otimização geral, $p < n$. Como as restrições formadas por inequações não representam uma relação específica entre variáveis de otimização, não existe limite para o número de inequações em um problema.

4.4 Classificação dos Problemas de Otimização

Os métodos para resolver problemas de otimização tendem a ser complexos e exigem considerável esforço numérico. Em muitas situações, métodos especiais e eficientes são disponíveis para certas formas especiais do caso geral. Os problemas de otimização são geralmente classificados nos seguintes tipos [53, 54, 55]:

Problemas sem restrições

Estes problemas têm uma função objetivo sem restrições. A função objetivo pode ser não-linear. Uma das possíveis soluções obtidas para a função objetivo pode ser a solução que satisfaz as metas propostas.

Problemas de programação linear

Se a função objetivo e as restrições são todas funções lineares das variáveis de otimização, o problema é chamado de programação linear. Um algoritmo chamado método simplex é utilizado para resolver estes problemas.

Problemas de programação quadrática

Se a função objetivo é uma função quadrática e todas as restrições são funções lineares das variáveis de otimização, o problema é chamado programação quadrática. É possível resolver problemas de programação quadrática usando adaptações do método para problemas de programação linear.

Problemas de programação não-linear

O caso geral dos problemas de otimização com restrições, no qual uma ou mais funções são não-lineares, é chamado programação não-linear.

4.5 Solução de Problemas de Otimização

Os problemas de otimização podem ser solucionados por uma das seguintes alternativas:

Otimização gráfica

Para problemas envolvendo duas variáveis de otimização, é possível obter uma solução através da construção do contorno de funções que compõem as restrições e a função objetivo. Este é um método geral, que também fornece um grande número de possibilidades de escolhas no interior do espaço de todas as regiões prováveis [53]. Entretanto, uma vez que os resultados são lidos diretamente dos gráficos, o método não poderá dar uma resposta precisa.

Métodos numéricos para problemas sem restrições

Existem vários métodos disponíveis para solução de problemas de otimização sem restrições. Algumas das técnicas incluem gradiente conjugado e métodos de Newton [53, 54, 55].

Método simplex

Este é um algoritmo para resolver problemas de programação linear (PL). O método pode ser facilmente usado para lidar com problemas envolvendo

milhares de variáveis e restrições. Uma modificação do método pode ser usado em problemas de programação quadrática (PQ).

Métodos de pontos interiores para PL e PQ

Estes métodos relativamente recentes estão se tornando atraentes devido às suas características de convergência. Na prática, o método simplex é ainda mais amplamente usado. Vários métodos para resolver problemas de otimização não-lineares geram problemas de PQ como intermediários [53].

Métodos numéricos para problemas não-lineares

Os métodos diretos são baseados na idéia de encontrar uma direção de busca através da linearização da função objetivo e suas restrições. Atualmente, um dos mais populares métodos, conhecido com programação seqüencial quadrática, é baseado nesta idéia [53].

4.6 Otimização Gráfica

Otimização gráfica é um método simples para resolver problemas de otimização envolvendo uma ou duas variáveis. No caso de duas variáveis, é possível obter uma solução através da construção de gráficos das funções que representam as restrições e a função objetivo.

Problemas envolvendo três variáveis poderão ser transformados em problemas de duas variáveis se for possível relacionar estas três variáveis. No caso de experimentos com mistura, a soma das variáveis é igual à unidade, o que possibilita que a função se transforme em duas variáveis. Como exemplo, seja a função que relaciona a retração linear (RL) com a composição x_1 , x_2 e x_3 [56]:

$$RL = 14,88x_1 + 6,72x_2 - 11,94x_3 - 3,36x_1x_2 + 20,62x_1x_3 + 77,24x_2x_3 - 134,85x_1x_2x_3 \quad (24)$$

Colocando x_3 como função de x_1 e x_2 , isto é, $x_3 = 1 - x_1 - x_2$, a Equação (24) passa a ter a forma:

$$RL = -11,04 + 47,44x_1 + 95,90x_2 - 236,07x_1x_2 - 20,62x_1^2 - 77,24x_2^2 + 134,85x_1^2x_2 + 134,85x_1x_2^2 \quad (25)$$

A partir do caso mais genérico descrito pelas Equações 21 a 23, considere um problema de otimização envolvendo duas variáveis de otimização, por exemplo, a Equação 25, escrita na seguinte forma padrão:

Encontrar o vetor de variáveis de otimização, (x_1, x_2) visando:

Minimizar ou maximizar um função objetivo, $f(x_1, x_2)$

Sujeito a

$$g_i(x_1, x_2) \leq 0 \quad \text{ou} \quad g_i(x_1, x_2) \geq 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (26)$$

$$h_i(x_1, x_2) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (27)$$

O procedimento para a solução gráfica deste problema envolve as seguintes etapas:

- Escolher uma faixa apropriada para as variáveis de otimização.
- Construir contornos para cada função de restrição para representar suas fronteiras.
- Construir vários contornos para a função objetivo.

A seguir cada uma destas etapas será descrita detalhadamente.

a) Escolha de uma faixa apropriada para as variáveis de otimização

Os valores inferiores e superiores dessa escolha devem conter o(s) ponto(s) ótimo(s). Uma faixa muito grande pode resultar em contornos gráficos de difícil diferenciação entre as diferentes restrições. Por outro lado, uma faixa muito estreita para os valores das variáveis pode não mostrar a região que representa os valores para a solução ótima [53].

b) Construção dos contornos das funções de restrições

A região sobre a qual todas as restrições estão satisfeitas é chamada *região viável*. Admitindo que as restrições são escritas na forma padrão (menor ou igual que, maior ou igual que, com o lado direito sendo igual a 0), torna-se necessário construir linhas representando equações $g_i(x_1, x_2) = 0$ e $h_i(x_1, x_2) = 0$. Estas linhas de contorno podem ser construídas selecionando-se vários valores para uma das variáveis e resolvendo-se para a outra variável da função de restrição. Para cada valor de x_1 , deve-se computar o correspondente valor de x_2 pela solução da equação $g_i(x_1, x_2) = 0$. Uma linha passando através dos pares

(x_1, x_2) representa um contorno para a função $g_i(x_1, x_2) = 0$. Após todos os contornos das funções de restrições serem construídas, a *intersecção* dos lados viáveis de todas as restrições representa a região viável para o problema de otimização. Os pontos no interior da região viável satisfazem todas as restrições.

c) Construção dos contornos da função objetivo

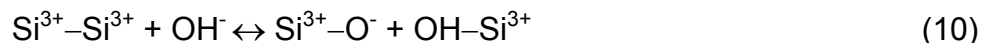
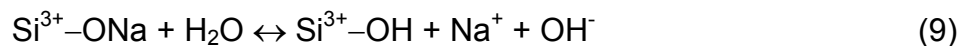
Nesta etapa, deve-se selecionar um ponto no domínio viável que tem os valores ótimos para a função objetivo. Isto é obtido construindo-se alguns (no mínimo dois) contornos para a função objetivo para determinar a direção na qual a mesma está crescendo (ou decrescendo). Após escolher os valores para os limites, os contornos da função objetivo podem ser traçados de maneira similar ao caso das funções de restrições.

5. EVALUATING THE DISPERSANT EFFECT OF SODIUM SILICATE IN TRIAXIAL CERAMIC SUSPENSIONS PRESENTING 40 WT.% SOLIDS¹

5.1 Introduction

Among all requirements that must be accomplished in wet ceramic processing, high solids content and low viscosity are strongly desired. In this sense, the ceramic suspension should present a deflocculated state, with interparticle repulsive forces within suspension [13]. Deflocculants are substances used to reach this state of low viscosity enhancing repulsive forces basically according to electrostatic, steric or electrosteric mechanisms. Electrostatic and steric stabilization leads, respectively, to the separation among suspended particles through the formation of an electric double layer or by the adsorption of polymeric molecules on the particle surfaces. Electrosteric stabilization can be considered as a combination of both mechanisms [40].

Sodium silicate is widely used in ceramic industry due to its low cost and suitable deflocculant effect, which occurs, mainly, by electrostatic stabilization. Its dissolution has an important commercial value and depends on the silica modulus (the number of moles of SiO₂ per mole of Na₂O), solids concentration, temperature, pressure and particle size. The dissolution proceeds by a two-step mechanism that involves ion exchange and network breakdown, according, respectively, to the following equations:



Commercially, sodium silicate has the general molecular formula [44]:



¹ "Using mixture design to optimise the amount of deflocculant in triaxial ceramic suspensions", C.M. Gomes, A. De Noni Jr, J.P. Reis, A.P.N. Oliveira, D. Hotza, publicado no *American Ceramic Society Bulletin*, v. 80, n. 11, 2004, pg. 9301-9304, disponível em www.ceramicbulletin.org.

where m is the silica modulus, and n is the number of water molecules. If sodium silicate is added to ceramic suspensions, the viscosity decreases due to the formation of face-to-face contacts [57] ; in addition, the area of hysteresis loop in a flow curve decreases and its non-Newtonian behaviour increases^[5]. According to Dinger [13], sodium silicate removes flocculating cations, such as Mg^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} , by the combination of these cations with silicate ions, resulting in an insoluble precipitate. The Na^+ cations in solution can move to the particles' negative surface sites, cancelling its superficial charge.

In addition to the efficiency of the deflocculant, Pozzi and Galassi [41] emphasise some important factors that influence directly on the rheological behaviour of concentrated systems: mineralogical composition, physical and chemical characteristics, granulometry and presence of impurities. Concerning the mineralogical composition, for instance, non-plastic materials, such as quartz and feldspar, are characterized by the absence of cationic exchanges, consequently, hindering the ionic adsorption on the particles. On the other hand, in different types of clay, as kaolinite, mica, montmorillonite and illite, the electrolyte ions are mainly adsorbed on the fracture crystals having unsaturated areas due to broken valences bonds [57]. Such complexity involved in multiphase suspensions can make the relationship between the solids concentration and the suspension properties more complex, depending on the activity, surface area and hydrophilicity of the components [59].

Investigations of the influence of solids and electrolytes concentration on the rheological behaviour of aqueous suspensions from clay [57] , clay-kaolin [41,58,59] and clay-feldspar-quartz [36, 59, 60] have been reported and some models proposed, however no statistical approach has been used. Industrially, each change in chemical composition presented by raw materials or some processing additives (as deflocculant or pigments) requires new laboratory experiments to optimise their content and preview some effects in the final properties. Thus, design of experiments and mixture design come as an important aid trying to solve these problems. The present work is directed towards studying the influence of triaxial compositions on the optimum deflocculant concentration, using a mixture design approach.

5.2 Materials and Methods

The raw materials used were potash feldspar (95.0 wt.% microcline), quartz sand (99.5 wt.% α -quartz), and two clays (A-39 and A-12), all supplied by Colorminas (Criciúma, SC, Brazil). A mixture of the two clays was used throughout the work (77.0 wt.% of A-39 clay and 23.0 wt.% of A-12 clay). The chemical composition of the clays was determined by X-ray fluorescence, XRF (Philips/ Model PW 2400), and their crystalline phases were identified by X-ray diffraction, XRD (Philips/ Model X'Pert). The clay mineral fraction was quantified by rational analysis [61]. The quartz sand and the potash feldspar were considered to be pure, whereas the clay mixture was composed mainly by aluminosilicates (kaolinite, muscovite and montmorillonite).

Suspensions with 40 wt.% solids were prepared using a planetary ball mill with alumina grinding media until the residue left in a 325-mesh sieve (44 μm) was less than 0.6 wt.%. As deflocculant, dehydrated sodium silicate powders (Manchester, silica modulus equal to 1.3 and 3.3) were used, calculated in a solid dry mass basis, being added before the ball milling, similar to the procedure commonly used in ceramic industries [62]. Apparent viscosity measurements were carried out with a rotational viscometer (Rheotest 2.1, MLW) using coaxial cylinders geometry, with a shear rate of 400s^{-1} at room temperature (about 23°C).

The mixture design requires finding a unique value of deflocculant content that leads the suspensions to a minimum apparent viscosity, for each composition. This optimum deflocculant amount (ODA) was found as being the experimental point corresponding to the lowest value of apparent viscosity considering two nearest experimental points, as can be seen in Figure 19. These values were then used to calculate the coefficients of the regression equations, which represent a model relating the optimum amount of deflocculant (ODA) with the weight fractions of clay mineral, feldspar and quartz present in the mixtures. All the calculations were carried out with Statistica (StafSoft, 2000).

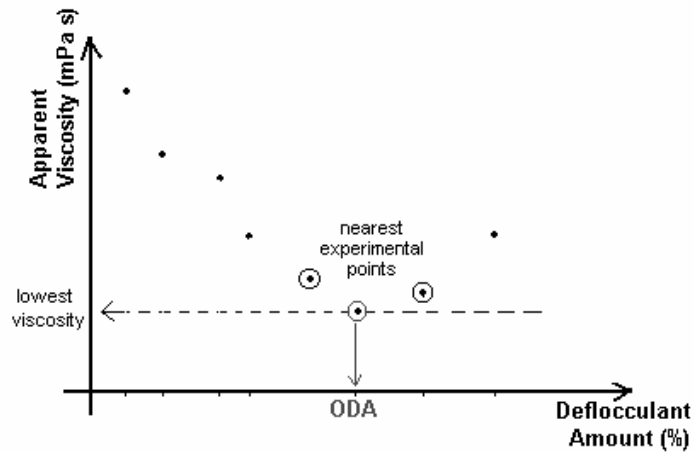


Figure 19. Representation of the methodology applied to determine the ODA point.

5.3 Results and Discussion

The distinctive roles commonly applied in ceramic processing industry were used to establish the lower bound limits (20 wt.% of clay mineral, 15 wt.% of potash feldspar and 15 wt.% of quartz) [63]. Figure 20 represents a restricted composition triangle of pseudocomponents on which a {3,2} simplex lattice (six points) was set.

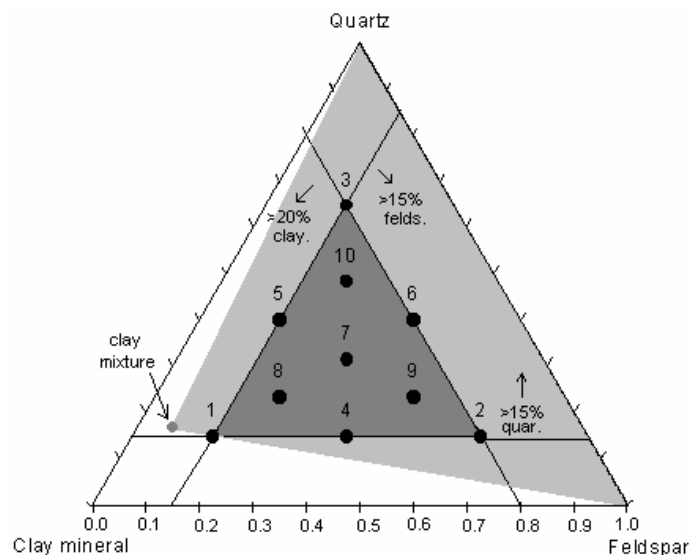


Figure 20. The ternary system clay mineral-quartz-feldspar (independent components), showing the raw materials triangle, the restricted pseudocomponents triangle and the simplex points, and the intersection area containing all compositions [63].

To these original six points, a central point was first added (centroid simplex), followed by three more (augmented {3,2} simplex lattice). Table 1 presents the 10 compositions of those 10 mixtures (M_i , $i = 1, 2, 3, \dots, 10$) in terms of the independent components, and the measured values for ODA, presented by sodium silicate with different silica modulus.

Table 1. Compositions of designed mixtures and the corresponding measured ODA values.

Design Mixture	Weight Fractions			ODA (wt. %)	
	Clay mineral	Feldspar	Quartz	Silica modulus 1.3	Silica modulus 3.3
1	0.700	0.150	0.150	0.70	0.70
2	0.200	0.650	0.150	0.02	0.10
3	0.200	0.150	0.650	0.05	0.08
4	0.450	0.400	0.150	0.20	0.60
5	0.450	0.150	0.400	0.05	0.50
6	0.200	0.400	0.400	0.07	0.20
7	0.367	0.317	0.316	0.30	0.70
8	0.533	0.23	0.234	0.10	0.30
9	0.283	0.483	0.234	0.02	0.10
10	0.283	0.233	0.484	0.05	0.06

Having only one value for the response property (ODA) at specific coordinates (Table 1), a regression equation can be sought for sodium silicate with different silica modulus. In both cases, a special cubic model was found, with a significance level of 10%:

For silica modulus 1.3:

$$ODA = 2.6097X_C + 0.7971X_F + 1.3927X_Q - 7.6182X_CX_F - 10.1055X_CX_Q - 5.5775X_FX_Q + 30.7483X_CX_FX_Q \quad (28)$$

and for silica modulus 3.3:

$$\text{ODA} = 0.5453X_C - 0.7769X_F - 0.5289X_Q + 2.8816X_CX_F + 1.4416X_CX_Q + 1.7614X_FX_Q - 2.0327X_CX_F X_Q \quad (29)$$

In Equations (28) and (29), X_C represents the clay mineral fraction, X_F , the feldspar fraction and X_Q , the quartz fraction, in original components. For sodium silicate presenting a silica modulus equal to 1.3, the individual clay mineral, feldspar and quartz weight fraction as well as the interaction of the three components contributed in a synergic way to increase the consumption of deflocculant. However, the binary interactions presented an antagonistic behaviour. For sodium silicate with 3.3 silica modulus, the behaviour was different. The binary interactions contributed in a synergic way to increase the deflocculant consumption while individual contributions decrease this consumption, except for the clay mineral fraction. So, for both sodium silicates by increasing clay mineral weight fractions, throughout the compositions of design mixture, a tendency to higher consumption of deflocculant was observed. Furthermore, higher consumption was observed for sodium silicate presenting higher silica modulus, as shown on Figure 21. It can be seen that the clay mineral (X_C) has the strongest effect on the ODA values (i.e. above 0.7 wt.%) for both sodium silicate. For those compositions it was observed that the values of apparent viscosity were higher than 49 mPa·s. The lowest ODA values (0.02 and 0.05 wt.%) were found for those compositions with higher amounts of non-plastic materials, such as feldspar and quartz. The apparent viscosity of these compositions varied from 2.5 to 5.5 mPa·s, for sodium silicate with silica modulus of 1.3 and 3.3, respectively.

Figure 22 (a) is a plot of the ODA raw residuals (i.e. difference between the experimentally determined value and the calculated estimate) as a function of the predicted ODA values, for both sodium silicates. As can be seen, the errors can be considered randomly distributed around a zero mean value, hence are uncorrelated, which suggests a common constant variance for all the ODA values 47.

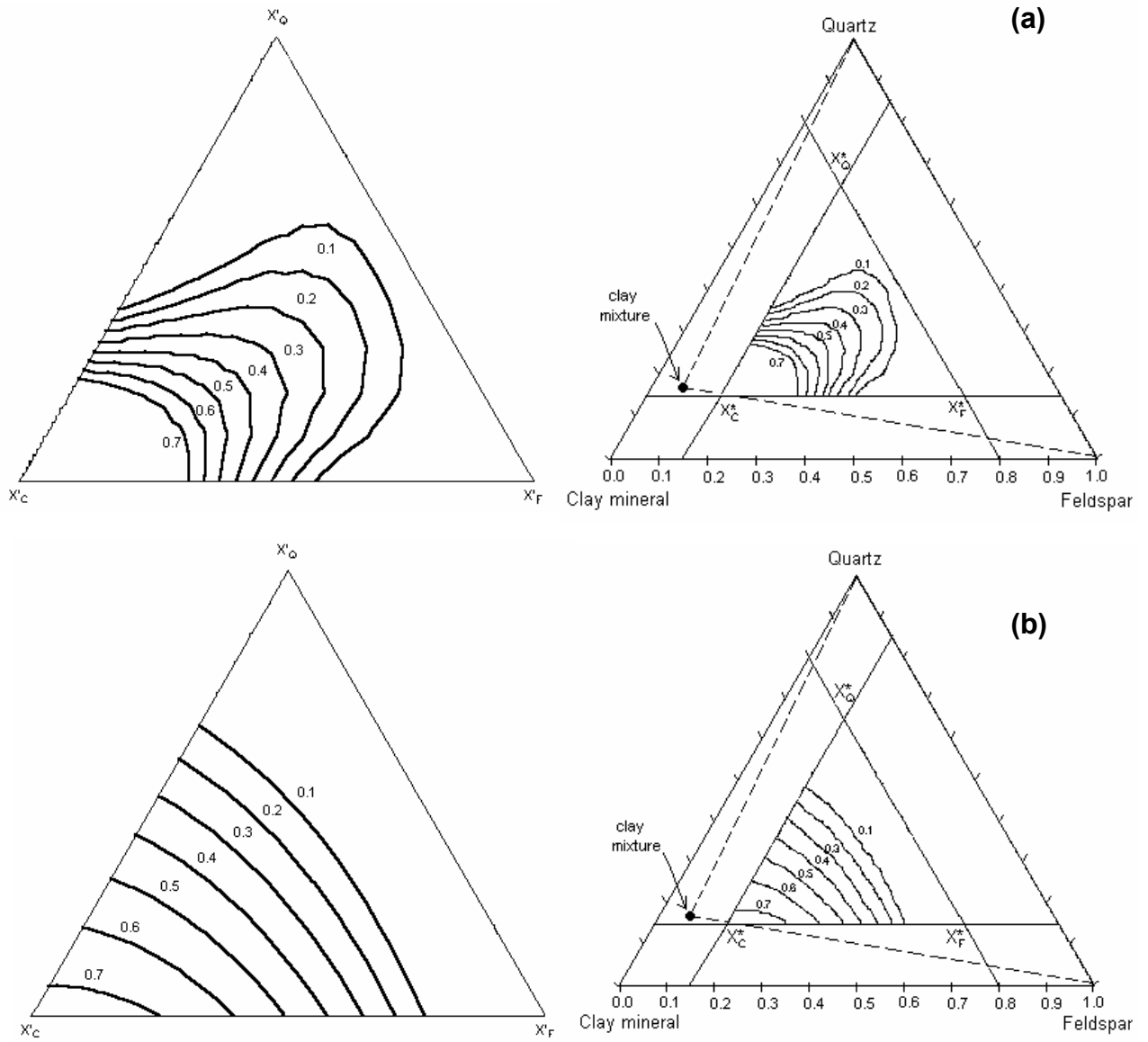


Figure 21. Optimum amount of deflocculant (ODA) for constant contour plots, expressed in terms of pseudocomponents and original components: (a) silica modulus 1.3, and (b) silica modulus 3.3.

Figure 22 (b) shows that a straight line can be considered to relate the residuals with the expected normal values, meaning that the distribution is normal. Thus, a good estimate of the property under consideration (ODA) can be obtained, using Equations (31) and (32) and the fractions of the independent components.

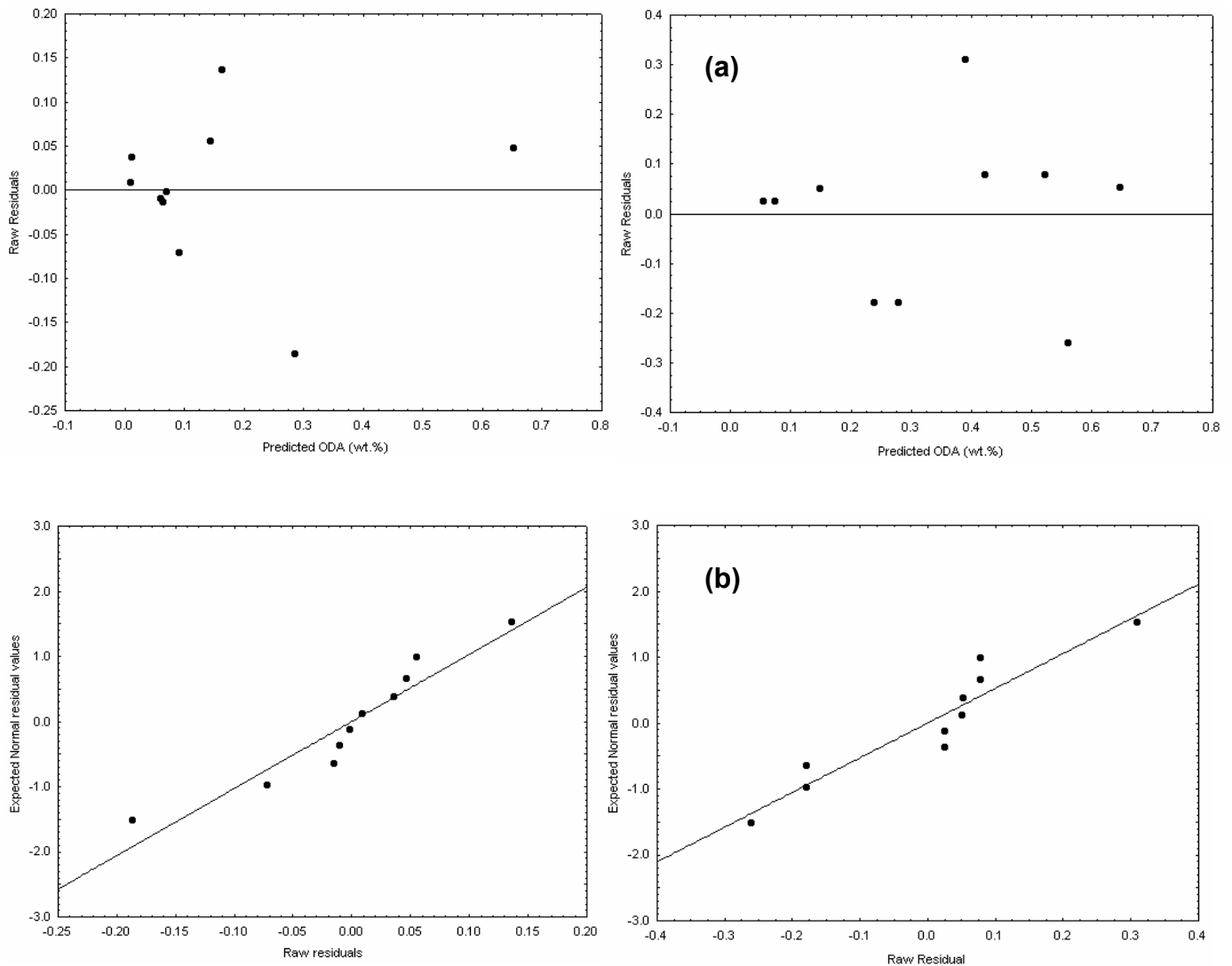


Figure 22. (a) Raw residuals vs. predicted ODA values, (b) normal probability curve for the ODA residuals presented by sodium silicate with 1.3 and 3.3 silica modulus.

Nevertheless, some statistical properties relating the optimum amount of deflocculant (ODA) and the weight components fraction, presented by both regressions under a significance level of 10%, were not enough to correlate the influence of these variables on the optimum deflocculant concentration (Table 2).

Table 2. Major statistical properties for a variance analysis.

Response Property		P-Value	R^2
Optimum amount of deflocculant (wt.%)	Silica modulus 1.3	0.4769	0.8361
	Silica modulus 3.3	0.9797	0.6106

5.4 Conclusions

The design of mixture experiments and the use of response surface methodologies enabled the calculation of regression models relating optimum values of deflocculant concentration with composition, using sodium silicate with different silica modulus. A limit of apparent viscosity is specified, this methodology can be used to select the best combination of given raw materials and the deflocculant type.

6. AVALIAÇÃO DA AÇÃO DEFLOCULANTE DO SILICATO

DE SÓDIO EM SUSPENSÕES CERÂMICAS TRIAXIAIS

COM 55 M.% DE SÓLIDOS²

A escolha crescente, por parte das indústrias cerâmicas mundiais, pelo processamento via úmida faz com que seja cada vez mais necessário o entendimento das propriedades reológicas das suspensões de pós cerâmicos. Este melhor entendimento pode refletir-se em uma maior homogeneização da massa, redução de defeitos no produto acabado, melhor controle microestrutural e das propriedades cerâmicas, assim como redução dos custos envolvidos na produção [9]. Para tanto, as suspensões devem apresentar elevada estabilidade à formação de aglomerados, traduzindo-se em baixas viscosidades a elevadas concentrações de sólidos [13].

Em virtude das elevadas energias superficiais que apresentam os pós cerâmicos, quando em meio líquido, as forças de van der Waals atuam no sentido da desestabilização das suspensões, pela formação de aglomerados [59]. Com o objetivo de eliminar esses efeitos, são utilizadas substâncias que buscam neutralizar essa reatividade entre as partículas. Tais substâncias, denominadas defloculantes, podem atuar segundo três mecanismos básicos: estabilização eletrostática, estérica e eletroestérica [41]. Dentre os defloculantes mais utilizados pela indústria cerâmica, os sais à base de sódio tem importante destaque, por seu baixo custo e considerável efeito defloculante [41].

Em laboratório, a eficiência dos defloculantes é comumente investigada através das curvas de defloculação, que objetivam determinar a menor quantidade de defloculante necessária para conduzir as suspensões a seus menores valores de viscosidade aparente. Diversas metodologias [21, 64] vêm sendo propostas com intuito de determinar o ponto ideal ou crítico, uma vez que,

² “Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas”, Cynthia Moraes Gomes, Jaisson Potrich dos Reis, Juliane Felício Luiz, Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Dachamir Hotza. Submetido a Revista Cerâmica, em maio de 2004, e apresentado durante o 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, 2004.

devido aos diferentes perfis que as curvas podem apresentar, não é tão óbvia a sua determinação, sendo necessária a realização de um número grande de experimentos. Nesse sentido, a abordagem do delineamento de misturas visa a diminuição do número de experimentos necessários para determinação de propriedades ótimas do sistema em estudo, tais como as propriedades reológicas.

Os planejamentos experimentais para estudo de misturas têm encontrado larga aplicação na ciência, na engenharia e particularmente na indústria [48, 65, 66, 67]. A partir de um delineamento de misturas, a resposta ou propriedade muda somente quando são feitas alterações nas proporções dos componentes que fazem parte dessa mistura. Portanto, a finalidade principal de se utilizar essa metodologia é verificar como as respostas ou propriedades de interesse são afetadas pela variação das proporções dos componentes da mistura. Nesse caso, as proporções dos componentes (X_i) não são independentes, pois a soma de todas elas sempre tem que totalizar 100% [48].

Com os resultados obtidos no delineamento de misturas, podem-se utilizar polinômios simplificados, que definem uma superfície de resposta, para relacionar a propriedade de interesse às diversas proporções utilizadas. Isso possibilita a previsão quantitativa das propriedades de qualquer formulação no sistema estudado, fazendo somente alguns experimentos [68].

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a defloculação de massas cerâmicas triaxiais (argila/feldspato/quartzo) obtidas a partir do delineamento de misturas, utilizando como agente defloculante o silicato de sódio com razão sílica/sódio de 1,3, sendo possível a obtenção de um modelo matemático que represente a concentração ideal de defloculante em função das frações mássicas dos componentes das misturas.

6.1 *Materiais e Métodos*

6.1.1 *Materiais*

Para formulação das composições, foi utilizada uma mistura de duas argilas plásticas (23,0% da argila A-12 e 77,0% da argila A-39), um feldspato potássico e uma amostra de quartzo (Colorminas, Criciúma, SC). Todas as matérias-primas foram caracterizadas mineralogicamente, por difração de raios-X (Philips, modelo

X'pert) utilizando radiação $K\alpha$ do Cu e filtro de Ni (40kV, 20mA) e, quimicamente, por fluorescência de raios-X (Philips, modelo PW2400). A quantificação das fases foi realizada por análise racional, segundo metodologia proposta por Coelho et al.[61].

As misturas estudadas foram obtidas a partir de um planejamento em rede simplex {3,2}, aumentado.

6.1.2 Métodos

Suspensões cerâmicas com 55 m.% de sólidos foram preparadas em moinho planetário de laboratório, utilizando esferas de alumina como carga moedora, até resíduo inferior a 2 m.%, em massa. Como defloculante, foi utilizado silicato de sódio anidro (Manchester Química, Criciúma,SC), apresentando razão molar Na_2O/SiO_2 igual a 1,3, adicionado anteriormente à etapa de moagem, procedimento similar ao industrial [62].

As medidas de viscosidade foram tomadas em viscosímetro rotacional, com geometria de cilindros concêntricos, modelo Bohlin Visco 88 BV – Bohlin Instruments, a uma taxa de cisalhamento de 42 s^{-1} , característica das etapas de mistura. As curvas de defloculação foram obtidas a partir da adição de quantidades crescentes de defloculante. Para aplicação do delineamento de misturas, a concentração ideal de defloculante (CID) foi determinada como sendo o ponto experimental que apresentasse o menor valor de viscosidade aparente, quando considerados dois pontos experimentais adjacentes, conforme apresentado na Figure 19.

Com a determinação dos valores de CID, foi possível gerar uma equação de regressão correlacionando esses valores com as frações mássicas de cada matéria-prima presentes nas misturas. Todas as regressões foram obtidas com auxílio do software Statistica (StafSoft, 2000).

6.2 Resultados e Discussão

6.2.1 Composições das misturas obtidas através do Simplex

Os limites inferiores utilizados para cálculo das composições foram estabelecidos considerando as diferentes funções que cada matéria-prima exerce no processamento cerâmico, sendo estes de 20 m.% para a fração argilominerais

e 15 m.% para as frações feldspato e quartzo [63]. A partir da determinação desses limites foi possível obter o diagrama ternário ou triaxial de misturas em L-pseudocomponentes, utilizando uma rede simplex {3,2} aumentada, conforme visualizado na Figure 20.

A Tabela 3 apresenta as 10 composições de misturas (M_i , $i = 1, 2, \dots, 10$) em termos de componentes independentes, assim como os respectivos valores de CID.

Tabela 3 . Composições obtidas através do delineamento de misturas e seus respectivos valores de CID.

Misturas	Frações Mássicas			CID (m. %)
	Argilomineral	Feldspato	Quartzo	Silicato de sódio
1	0,700	0,150	0,150	0,67
2	0,200	0,650	0,150	0,00
3	0,200	0,150	0,650	0,20
4	0,450	0,400	0,150	0,30
5	0,450	0,150	0,400	0,23
6	0,200	0,400	0,400	0,13
7	0,367	0,317	0,316	0,34
8	0,533	0,23	0,234	0,47
9	0,283	0,483	0,234	0,13
10	0,283	0,233	0,484	0,20

A partir dos resultados apresentados na Tabela 3 foi possível, então, gerar equações de regressão ou modelos, correlacionando as frações mássicas dos componentes originais com a CID. Três tipos de regressão puderam ser avaliadas, a um nível de significância de 5%. A Tabela 4 apresenta as estatísticas observadas nas diferentes regressões ou modelos.

Tabela 4. Principais estatísticas relevantes para análise de variância.

Modelo	SQR	gl	MQR	SQr	gl	MQr	Teste F	valor P	R ²	R ² _A
Linear	0,2907	2	0,1453	0,0349	7	0,0055	26,4290	0,0005	0,8805	0,8496
Quadrático	0,0228	3	0,0076	0,0156	4	0,0039	1,9412	0,2647	0,9524	0,8928
Cúbico Especial	0,0119	1	0,0117	0,0039	3	0,0013	8,8867	0,0585	0,9879	0,9639
Ajuste total	0,3292	9	0,0365							

*Onde SQR: soma quadrática da regressão; gl: graus de liberdade; MQR: média quadrática da regressão; SQr: soma quadrática dos resíduos; MQr: média quadrática dos resíduos; R²: coeficiente de correlação; R²_A: R² ajustado.

Utilizando a abordagem do teste *F* (maior valor possível de *F*), pode-se observar que o modelo linear apresentou o melhor valor desta estatística (26,4290), quando comparado aos demais modelos. O valor do parâmetro *p* também confirma o ajuste adequado do modelo linear aos dados experimentais.

A equação final, para o modelo linear, correlacionando os valores de CID com as frações mássicas dos componentes originais é apresentada a seguir:

$$\text{CID (m.\%)} = 0,9341X_C - 0,2525X_F + 0,0141X_Q \quad (30)$$

onde *X_C* representa a fração mássica de argilomineral, *X_F* a fração mássica de feldspato, e *X_Q* a fração mássica de quartzo.

Na Equação 30, pode-se observar que as frações de argilominerais e quartzo possuem efeito sinérgico no valor da CID, enquanto que feldspato apresenta um efeito antagônico.

A Figura 24 (a) apresenta as curvas de nível, referentes à projeção da superfície de resposta, calculadas para os valores de CID, em pseudocomponentes, onde pode ser observado que o aumento na fração mássica de argilomineral conduz a um maior consumo de defloculante. Segundo Yildiz [57], esse aumento no consumo de defloculante pode ser atribuído ao maior

número de ligações insatisfeitas presentes na superfície dos argilominerais. Na Figura 24 (b), observa-se que as composições que apresentaram os menores valores de concentração de defloculante estão localizadas para teores de argilominerais entre 20 e 25%, teores de feldspato entre 50 e 65% e quartzo entre 15 e 40%, em peso. Esse baixo consumo de defloculante, em composições que apresentaram elevados teores de materiais não-plásticos, pode ser atribuído à impossibilidade de adsorção superficial de íons apresentada por essa classe de matérias-primas [41].

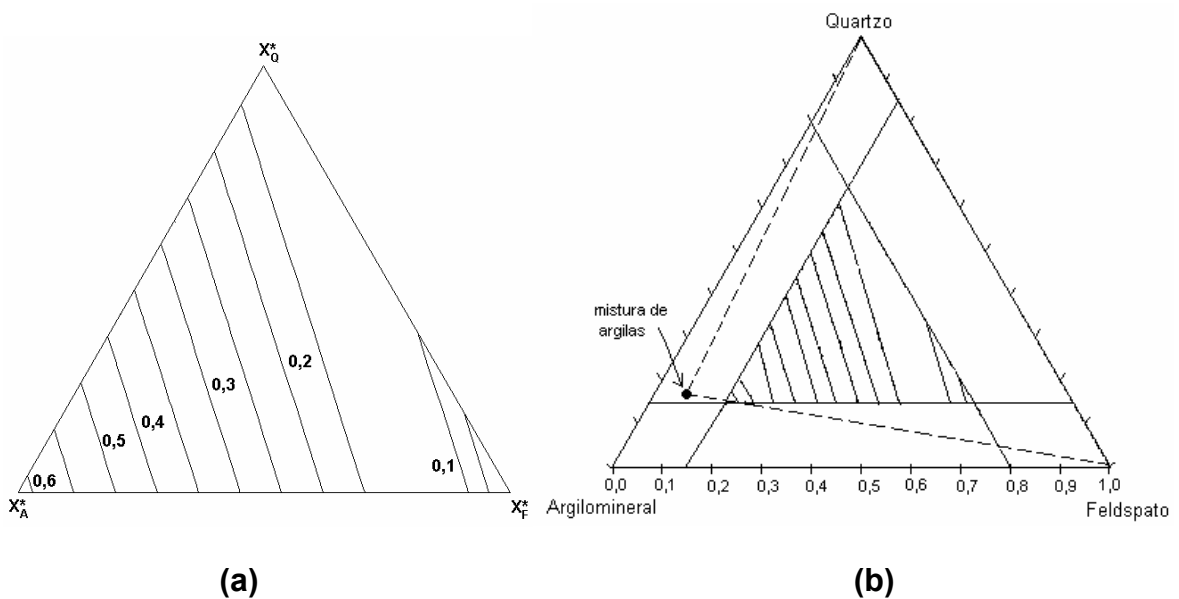


Figura 23. Curvas de nível: (a) expressas em pseudocomponentes (b) localizadas no diagrama triaxial de componentes originais.

As Figura 24 (a) e (b) apresentam as curvas de defloculação das suspensões das composições de misturas, de acordo com a localização no diagrama triaxial.

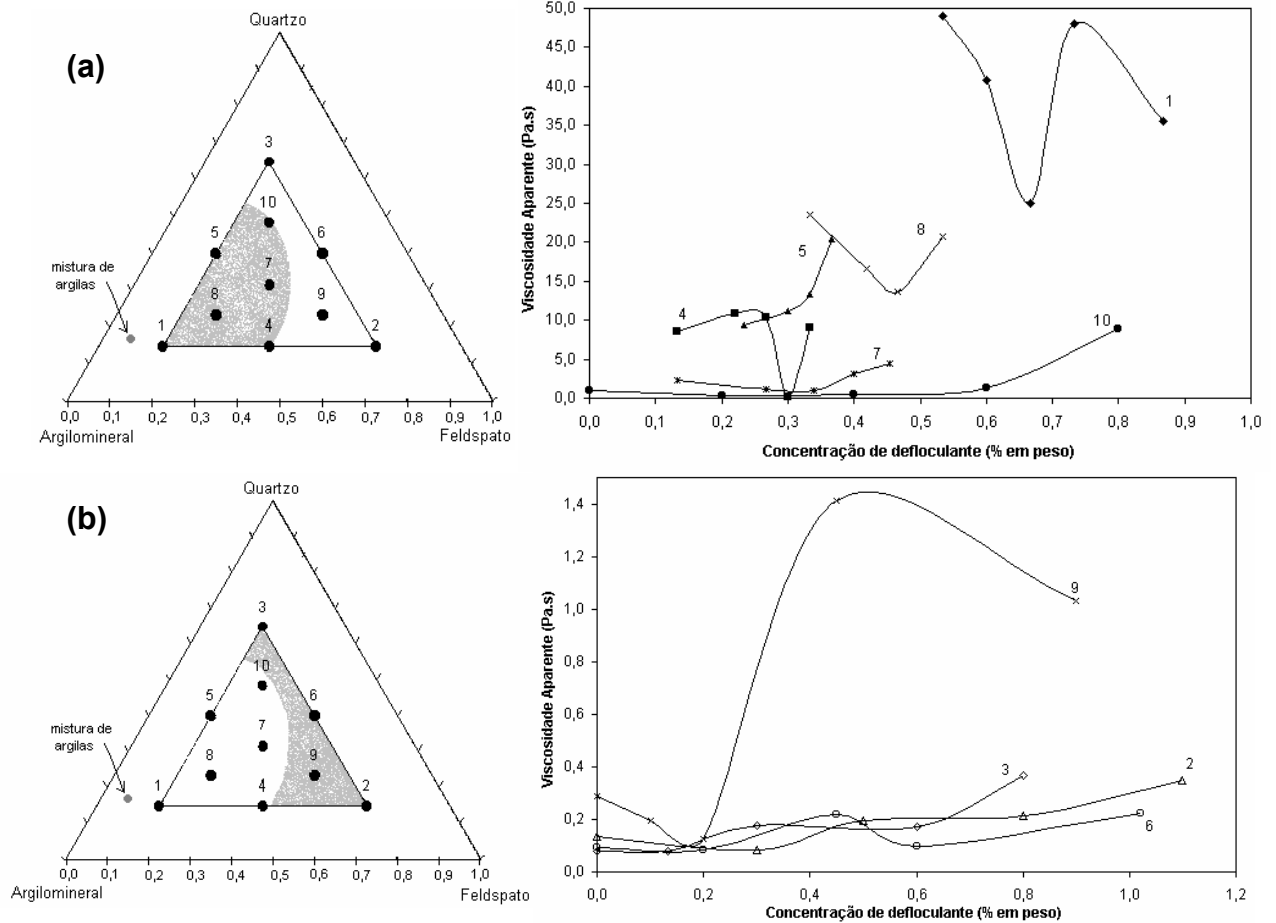


Figura 24. Diagrama triaxial e curvas de defloculação das composições de misturas. (a) região próxima ao vértice do argilomineral (b) região próxima aos vértices do feldspato e quartzo.

Uma análise das Figura 24 (a) e (b) permite observar que os menores valores de viscosidade foram encontrados para as composições localizadas próximo aos vértices do feldspato e do quartzo. No entanto, essas composições apresentaram-se instáveis, com sedimentação total da massa em um período de 48 horas, devido, provavelmente, à elevada densidade dos componentes feldspato e quartzo.

Dentre as misturas localizadas próximas ao vértice do argilomineral, observa-se que as composições 1, 4, 5, 7 e 8 apresentaram estado sobredefloculado, com elevados valores de viscosidade aparente.

6.2.2 Teste de adequação do modelo

Antes de considerar o modelo escolhido como sendo adequado para descrever o comportamento da CID em função das frações mássicas dos

componentes originais, faz-se necessário realizar uma análise dos resíduos. A Figura 25 (a) apresenta o gráfico dos resíduos originais da CID (diferença entre os valores determinados experimentalmente e os valores estimados pelo modelo) em função dos valores preditos pelo modelo.

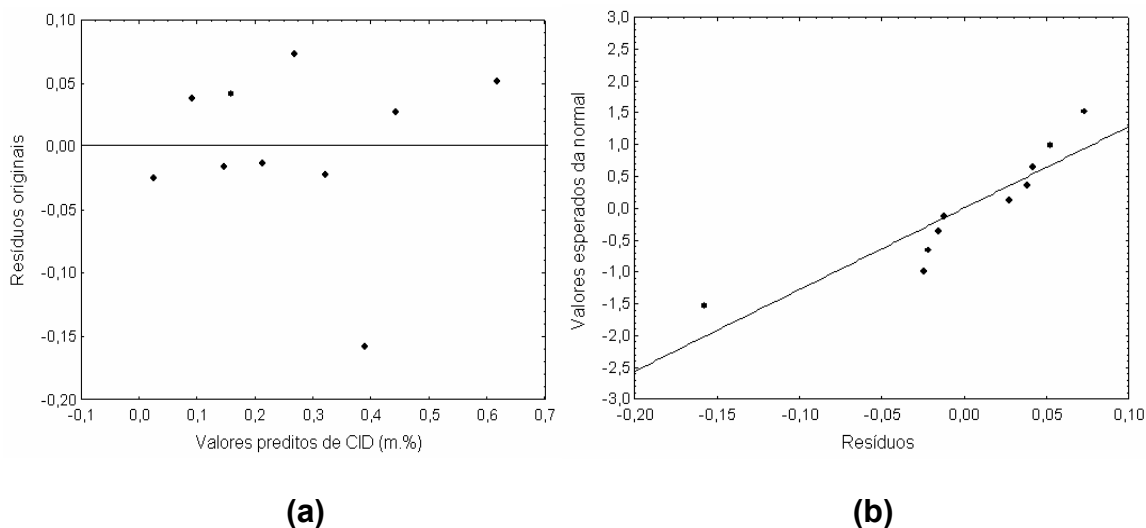


Figura 25. (a) Resíduos versus valores preditos da CID, (b) curva de probabilidade da normal para os valores de resíduos da CID.

Na Figura 25 (a), pode-se observar que os erros associados ao modelo linear encontram-se aleatoriamente distribuídos em torno de um valor médio igual a zero, estando não-correlacionados, com variância constante. A Figura 25 (b) mostra que uma linha reta pode ser ajustada quando relacionam-se os resíduos com os valores esperados da normal, indicando que o modelo segue uma distribuição normal [69, 70].

Em resumo, a Equação (30) pode ser tomada como sendo estatisticamente significativa para descrever o comportamento da CID em função das frações mássicas dos componentes originais.

6.2.3 Gráficos de resposta de componentes originais

Nos gráficos de resposta de componentes originais (*response trace plots*) visualiza-se a influência individual de cada matéria-prima sobre a propriedade analisada. Estes gráficos mostram uma estimativa da variação da propriedade estudada, em função da composição (em pseudocomponentes), quando se toma uma linha reta que parte dos vértices de cada componente passando por um

ponto de referência. Nesses casos, enquanto há variação de um componente, a proporção entre os outros dois permanece constante, Figura 26. O ponto de referência adotado foi a composição presente no centróide do simplex, que corresponde a 33,33 m.% de argilomineral, 23,33 m.% de feldspato e 43,34 m.% de quartzo.

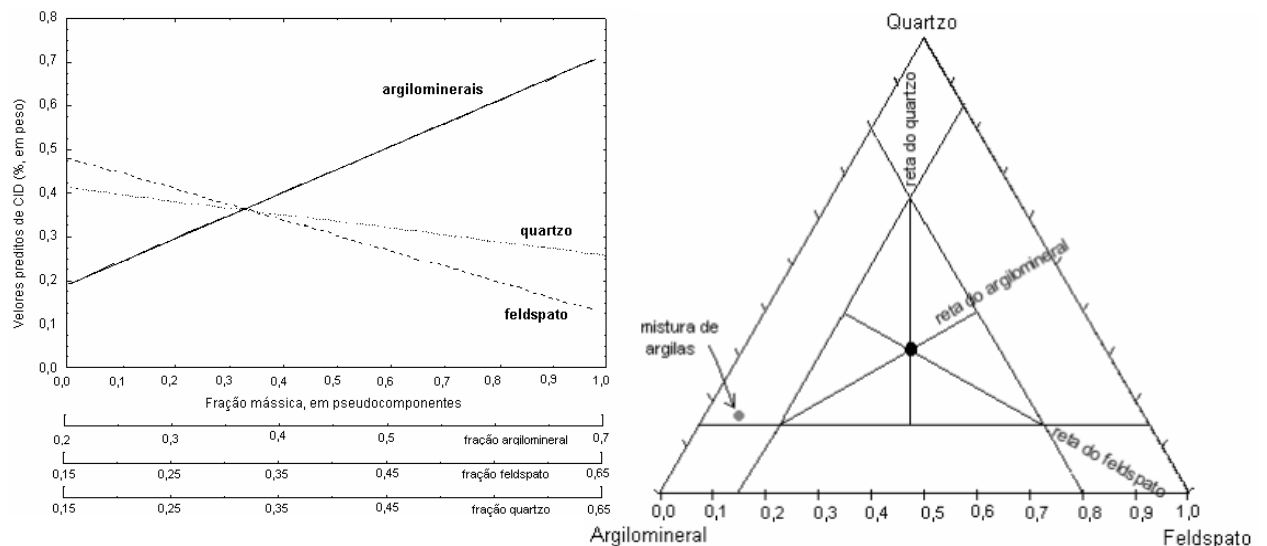


Figura 26. Gráficos de resposta de componentes individuais da CID (as composições movem-se a partir do centróide ao longo de cada reta que parte dos vértices dos componentes puros, em pseudocomponentes, conforme observado no diagrama triaxial à direita) [63].

Na Figura 26, são utilizados três eixos auxiliares para permitir a conversão direta das frações mássicas, em pseudocomponentes, para componentes originais. A concentração ideal de defloculante é significativamente afetada pelo aumento na fração mássica de argilominerais, tendendo sempre à maximização. Já composições com teores superiores a 35 m.%, de feldspato ou quartzo (componentes originais) tendem a minimizar o consumo de defloculante.

6.3 Conclusões

A utilização do delineamento de misturas com o objetivo de modelar matematicamente a concentração ideal de defloculante (CID) de composições cerâmicas triaxiais mostrou-se bastante adequada, sendo possível a obtenção de um modelo do tipo cúbico especial que correlacionasse a CID com as proporções das matérias-primas nas misturas. É importante ressaltar a utilização de análises

estatísticas, testes de adequação do modelo escolhido, assim como sua validação experimental, abordagens pouco exploradas nos trabalhos publicados nessa área.

Através das curvas de nível e dos gráficos de resposta de componentes originais foi possível observar que o aumento no teor de argilomineral conduz diretamente a um aumento no consumo de defloculante, enquanto que composições com teores acima de 35%, em peso, de feldspato ou quartzo tendem a consumir teores decrescentes de defloculante, podendo este fato ser atribuído a não adsorção dos íons defloculantes nas superfícies dessa classe de material.

7. COMPARING THE EFFICIENCY OF SODIUM TRIPOLYPHOSPHATE AND SODIUM POLYACRYLATE AS DEFLOCCULANTS IN TRIAXIAL CERAMIC SUSPENSIONS*

7.1 Introduction

The advantages associated with suspension stabilization to the wet ceramic processing is well known. Homogeneity on the microstructure, high density and low values of fired shrinkage could represent some of these benefits [9]. However, ceramic powders have the tendency to agglomerate when in aqueous medium due to the attractive interparticle van der Waals forces. This tendency can be eliminated with the addition of appropriate dispersants that alter the powder surface properties resulting in stabilized suspensions [71]. Depending on the nature of the dispersant, they could act according to electrostatic, steric or electrosteric mechanism. Sodium tripolyphosphate and sodium polyacrylates, often called polyelectrolytes, consisting in a hydrocarbon chain and a polar ionic part, are recognized to act in an electrosteric way. The interparticle repulsion is either resulting from the overlapping of electrical double layers or due to steric hindrance resulting from adsorption of large molecules [71, 72, 73, 74]. Dispersant addition can reduce the viscosity of slurries with very high solids content, consequently ceramic industry has a constant demand for effective dispersants or deflocculants. The kind of deflocculant to be used in a particular ceramic system, as well as its optimum quantity, have to be determined in order to prepare stable slurries of high solids content that can produce defect-free bodies [73, 74, 75, 76]. Many real problems, in the most different fields of application, can be successfully

* "Comparing the efficiency of polyelectrolytes as deflocculants in triaxial ceramic suspensions", C.M. Gomes, J.P. dos Reis, A.P.N. de Oliveira, D. Hotza. Submetido a *Materials Research* em julho de 2004, apresentado durante o XVI Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, Porto Alegre, novembro de 2004.

solved when studied according to the techniques of experimental design. Among them, a great part involves finding the best composition of a mixture of more than two components [77]. The design of mixture experiments is a special case of response surface methodologies, which assume that a given mixture property depends only on the component fractions (x_i , summing up to unity), and not on the overall amount of the mixture. In ceramic field, some recent works [78, 79, 80] have been developed in the attempt to optimise ceramic properties in traditional formulations using mixture design approach. The present work is directly towards to use the mixture design to study the effectiveness of sodium tripolyphosphate and sodium polyacrylate as deflocculants in triaxial ceramic suspensions, correlating their optimum quantity with the compositions of traditional ceramic formulations.

7.2 *Materials and Methods*

7.2.1 *Materials*

The raw materials used to prepare the triaxial ceramic compositions were potash feldspar (95.0 wt.% microcline), quartz sand (99.5 wt.% α -quartz), and two clays (A-39 and A-12), all supplied by Colorminas (Criciúma, SC, Brazil). A mixture of the two clays was used throughout the work (77.0 wt.% of A-39 clay and 23.0 wt.% of A-12 clay). The chemical composition of the clays was determined by X-ray fluorescence, XRF (Philips/ Model PW 2400) and their crystalline phases were identified by X-ray diffraction, XRD (Philips/ Model X'Pert). The total amount of and the nature of the exchangeable cations were determined by atomic absorption spectrometry, AA (UNICAM, Solaar 969). The clay mineral fraction was quantified by rational analysis [61]. The quartz sand and the potash feldspar were considered to be pure, whereas the clay mixture was composed mainly by aluminosilicates (kaolinite, muscovite and montmorillonite). The concentration of sodium tripolyphosphate powder was determined by titration (Na^+ cations) and atomic absorption spectrometry (Na_2O).

7.2.2 *Methods*

Suspensions with 55 wt.% were prepared using a planetary ball mill with alumina grinding media until the residue left in a 200-mesh sieve (74 μm) was less

than 2.0 wt.%. As deflocculants, sodium tripolyphosphate powder (mass ratio $P_2O_5/Na_2O=1.5$, Manchester, in the following: Na-TPP) and sodium polyacrylate (molecular weight ~ 13.000 g/mol, Manchester, in the following: Na-PA) were used, calculated in a solid dry mass basis, being added before the ball milling, similar to the procedure commonly used in ceramic industries [62]. Rheological measurements were carried out using a coaxial cylinder viscometer (VT550, ThermoHaake, measuring devices MV and NV). The temperature was kept constant at $25 \pm 0.1^\circ C$. Flow curves, obtained under continuous flow, were adjusted according to a Herschel-Buckley model, where the n and η parameters were determined at a shear rate of 42 s^{-1} . The optimum deflocculant amount (ODA) was found as being the experimental point corresponding to the lowest value of apparent viscosity considering two nearest experimental points [80]. These values were then used to calculate the coefficients of the regression equations, which represent a model relating the ODA with the weight fractions of clay mineral, feldspar and quartz present in the mixtures. All the calculations were carried out with Statistica (StafSoft, 2000).

7.3 Results and discussion

7.3.1 Raw materials characterization

Table 5 presents the results of the rational analysis, in terms of mineralogical composition of the raw materials. In Table 6, the results of exchangeable cations (CC) and cation exchange capacity (CEC) presented by the raw materials can be observed.

Table 5. Mineralogical composition of raw materials.

Raw Materials	Minerals (wt.%)					
	Kaolinite	Muscovite	Montmorillonite	Quartz	Microcline	Other
AC-12	40.23	9.91	-	47.46	-	2.40
AC-39	72.67	-	10.31	6.61	9.31	1.10
Feldspar	-	-	-	-	99.5	0.5
Quartz	-	-	-	99.5	-	0.5

Table 6. Exchangeable cations (CC) and cation exchange capacity (CEC) presented by raw materials.

Raw Materials	CC (meq/100g)				CEC (meq/100g)
	Na	K	Mg	Ca	
AC-12	0.24	1.29	2.10	1.02	4.65
AC-39	0.95	1.33	16.33	24.15	42.76
Feldspar	0.73	1.05	0.05	0.35	2.18
Quartz	0.15	0.04	0.02	0.12	0.33

According to the results presented in Tables 5 and 6, the presence of a calcium-magnesium montmorillonite at AC-39 clay can be confirmed, which is responsible for the higher exchangeable cations capacity presented. The influence of the montmorillonite phase on the rheological properties of suspensions is remarkable [81], once it could present basal expansion due to the adsorption of water or organic molecules between their lamella. This phenomenon will influence the amount of water required to deflocculate the suspensions, and could difficult its processing at high solids content.

7.3.2 The {3,2} augmented simplex-lattice mixture compositions.

The bound limits used were 20 wt.% of clay mineral, 15 wt.% of potash feldspar and 15 wt.% of quartz, based on the ceramic processing literature [78]. Figure 20 represents a restricted composition triangle of pseudocomponents.

The Herschel-Buckley model was used to adjust the rheological measurements presented by triaxial ceramic suspensions added with Na-TPP and Na-PA as deflocculant. The n parameter was used as an indicative of the degree of shear thinning ($n < 1$), Newtonian ($n = 1$) or shear thickening ($n > 1$) behaviours.

Table 7 shows the optimum deflocculant amount (ODA), the n parameter and the apparent viscosities (η) found at the ODA point, for those 10 mixtures (Figure 20).

Table 7. Optimum deflocculant amount, n parameter and apparent viscosities presented by mixture compositions using Na-TPP and Na-PA as deflocculant.

Mixtures	Na-TPP			Na-PA		
	ODA (wt. %)	n	Apparent Viscosity* (mPa.s)	ODA (wt. %)	n	Apparent Viscosity* (mPa.s)
M1	0.70	0.9874	1317.5	0.83	1.0150	964.4
M2	0.05	1.0490	18.4	0.04	1.1210	21.6
M3	0.15	1.1580	16.9	0.04	1.0620	13.1
M4	0.50	0.9788	213.7	0.28	1.0390	105.4
M5	0.30	1.0050	109.4	0.33	1.0390	91.6
M6	0.05	1.0970	18.7	0.04	1.0770	14.7
M7	0.20	1.0270	64.2	0.17	1.0640	19.1
M8	0.50	0.8765	210.9	0.55	1.0240	165.3
M9	0.10	1.0390	26.1	0.03	0.8881	53.5
M10	0.10	1.1570	9.8	0.05	1.1140	20.7

All suspensions presented a shear thinning behaviour at low concentration of deflocculant. Increasing concentration led to a change in the rheological behaviour from shear thinning to Newtonian, although some deviations were observed comparing the experimental n values to the theoretical [10] ones. It is important to highlight the higher efficiency of Na-PA, which produced the lowest values of apparent viscosity.

To model a regression equation correlating the optimum amount of each deflocculant with the weight fractions of the components, it was necessary to find only one value for the desired response property (ODA), at specific coordinates (Table 1). So, a regression equation could be sought for Na-TPP and for Na-Pa, both as a linear model, with a significance level of 5%.

For Na-TPP:

$$\text{ODA (wt. \%)} = 1.1143X_C - 0.4790X_F - 0.0477X_Q \quad (31)$$

and Na-Pa:

$$\text{ODA (wt. \%)} = 1.3765X_C - 0.4034X_F - 0.3568X_Q \quad (32)$$

In Equations (31) and (32), X_C represents the clay mineral fraction, X_F , the feldspar fraction and X_Q , the quartz fraction, in original components.

It can be noted that, for both deflocculants, the individual clay mineral fraction contributed in a synergic way to increase the consumption of deflocculant, while both feldspar and quartz fractions presented an antagonistic behaviour on the ODA values, decreasing the deflocculant consumption. According to Pozzy and Galassi [41], due to the absence of cationic changing in non plastic materials, the ionic adsorption on their surface is null. This behaviour can be confirmed through the low values of CEC presented by feldspar and quartz sand. It is important to highlight that Na-TPP mechanism of deflocculation is based on the electrostatic neutralization of charged surfaces, being necessary that the solids, when dispersed in water, develop superficial charges. In Na-PA, the mechanism is based on electrosteric stabilization, with the adsorption of long polymeric chains on the particle surface, being possible to deflocculate the non-plastic materials.

Figure 27 (a) and (b) show the constant contour plot of ODA values presented for Na-TPP and Na-PA, respectively. It can be confirmed the strongest effect of the clay mineral fraction on the property.

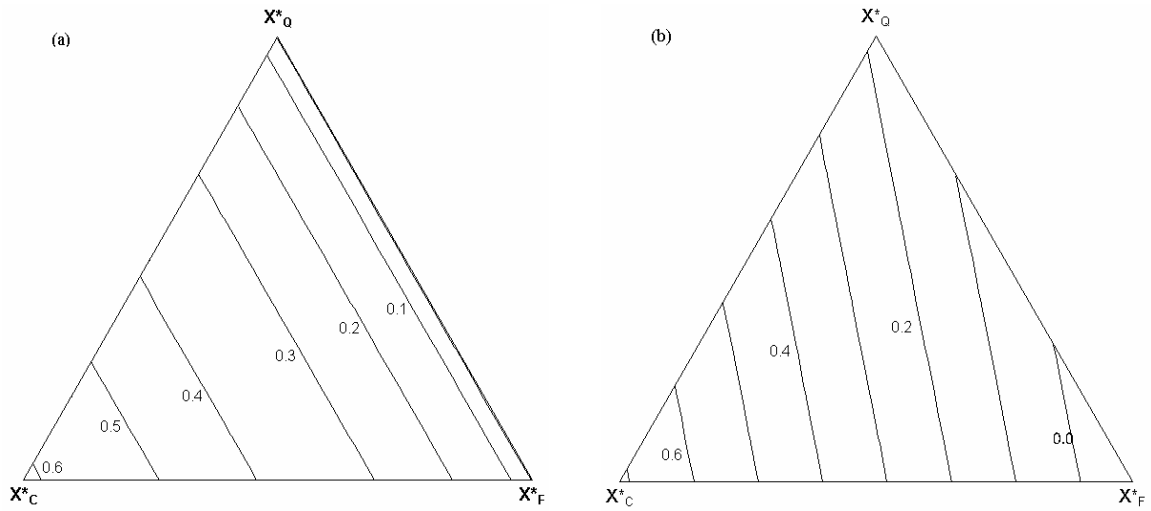


Figure 27. Constant contour plots, expressed in terms of pseudo-components: (a) Na-TPP and (b) Na-PA.

7.3.3 Variance analysis and testing the adequacy of the model

Table 8 presents the major statistical properties of the regression, presented in Equations (31) and (32) (F – test, P - value, coefficient of multiple determination, R^2 , and adjusted coefficient of multiple regression, R_A^2), for both deflocculants.

Table 8. Analysis of variance for significance of regression models for ODA values.

Response property	Deflocculant	Model	F -test	P -value	R^2	R_A^2
ODA (wt. %)	Na-TPP	Linear	34.5901	0.0002	0.9081	0.8819
	Na-PA		12.3447	0.0050	0.7791	0.7159

Using the P -value approach to hypothesis testing (P -value \leq significance level), both models were statistically significant at significance level of 5%. Nevertheless, the coefficient of multiple determination, R^2 and the adjusted coefficient of multiple determination, R_A^2 , shows that the model adjusted to Na-PA presented some variability.

Figure 28 (a) and (b) are plots of ODA raw residuals (i.e. difference between the experimentally determined value and the calculated estimate) as a function of the predicted ODA values, presented for both deflocculants, and show that the errors can be considered randomly distributed around a zero mean value, being uncorrelated, suggesting a common constant variance for all the ODA values.

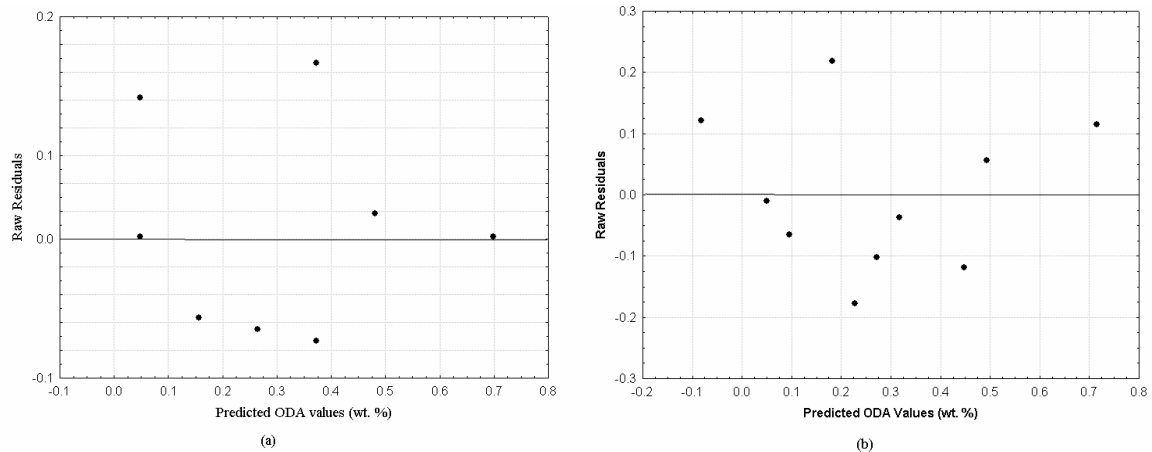


Figure 28. Raw residuals vs. predicted ODA values presented by: (a) Na-TPP and (b) Na-PA.

Figure 29 (a) and (b) show that a straight line can be considered to relate the residuals with the expected normal values, meaning that the distribution is normal [69, 70]. Thus, a good estimate of the property under consideration (ODA) can be obtained for both deflocculants, using Equations (31) and (32) and the fractions of the independent components.

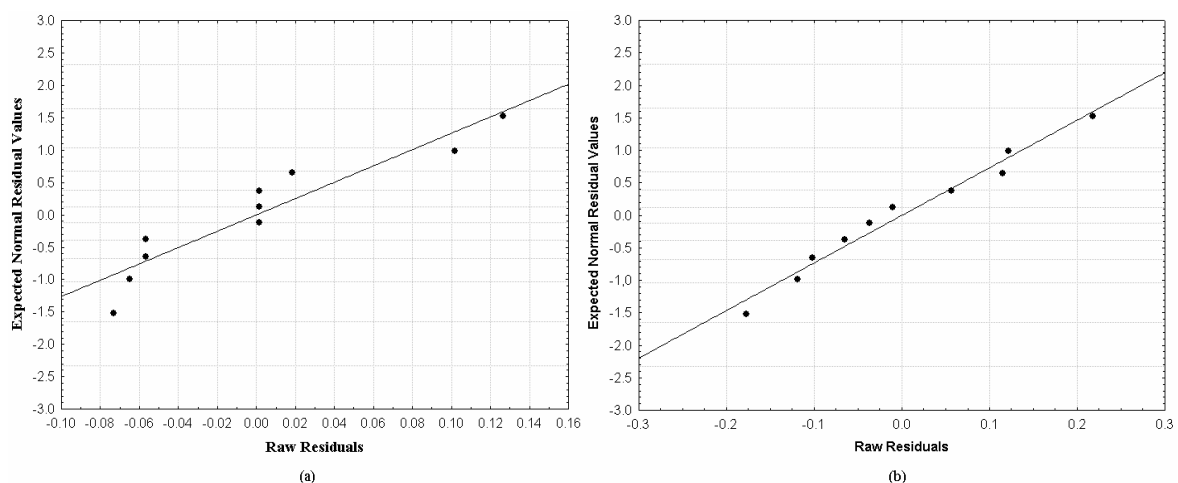


Figure 29. Normal probability curve for the ODA residuals presented using as deflocculant: (a) Na-TPP and (b) Na-PA.

7.3.4 Response trace plots

The effect of each raw material can be better visualised when response trace plots are constructed. Figure 30 (a) and (b) show the response trace plots of estimated ODA for each pseudocomponent. There are two auxiliary axes in Figure 30, to help the conversion of weight fractions from pseudocomponents into original components.

Figure 30 confirms the high influence of clay mineral fractions on the ODA values presented by both deflocculants. However, feldspar and quartz act in a way to decrease it. For Na-TPP, response trace plots show that as feldspar as quartz influence in the same way on the ODA values.

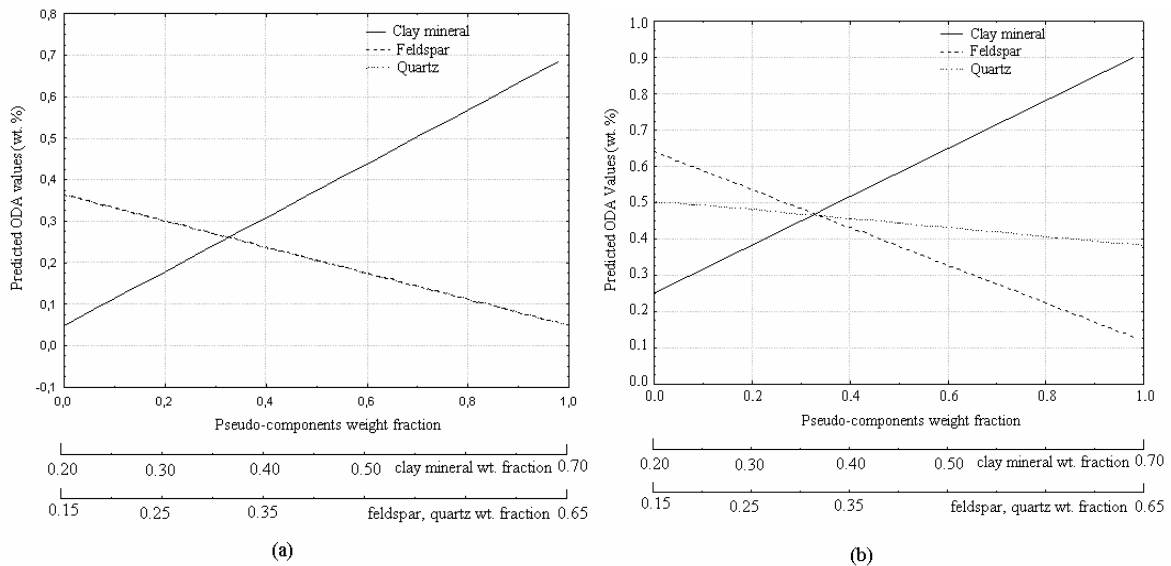


Figure 30. Predicted ODA trace plots presented by compositions using as deflocculant: (a) Na-TPP, and (b) Na-PA.

7.4 Conclusions

The use of mixture design showed to be useful to study the effectiveness of different kinds of deflocculants in compositions of triaxial ceramic. It has proved to be a useful tool for planning and analysing experiments on the influence of raw materials on rheological properties of ceramic triaxial bodies. The regression models calculated were found to be statistically significant at the required level and presented small variability.

8. EVALUATING THE EFFICIENCY OF **TRIPOLYPHOSPHATE AS DISPERSANT IN** **CONCENTRED CERAMIC SUSPENSIONS**

8.1 Introduction

Concentrated suspensions are desired in industrial field due to economical factors and to optimise energy requirements. Paper or ceramic industries, for instance, commonly use concentrated suspensions to reach the best properties on the final product [9, 14]. However, with increasing solid loading, processing becomes difficult [82]. Once their rheological behaviour is related to the solid concentration, it is important to control the variables involved in the suspension stabilization. In general, the rheological behaviour of concentrated suspensions is affected not only by solid loading, but also by particle interactions, which in turn are dependent on chemical factors, as addition of dispersing agents [14], and on solid composition [41]. Triaxial ceramic is the wide system used in ceramic industry. Clay, feldspar and quartz are commonly components. Due to differences in chemical compositions it is difficult to predict aspects related, for instance, to their dispersing behaviour. The aim of the present work is study the rheological behaviour of triaxial ceramics using a mixture design approach. Response surfaces and mathematical models assist the understanding of dispersing comportment of concentrated ceramic suspension (55 wt.% and 60 wt.%), using sodium tripolyphosphate as deflocculant agent.

8.2 Materials and Methods

8.2.1 Materials

The raw materials used to prepare the triaxial ceramic compositions were potash feldspar, quartz sand, and a mixture of two clays (77 wt.% A-39 and 23 wt.% A-12), all supplied by Colorminas (Criciúma, SC, Brazil). The sodium tripolyphosphate powder (mass ratio $P_2O_5/Na_2O=1.5$, Manchester, in the following: Na-TPP) was characterized by atomic absorption spectrometry.

8.2.2 Methods

Suspensions with 55 and 60 wt.% were prepared using a planetary ball mill with alumina grinding media until the residue left in a 200-mesh sieve (74 μm) was less than 2.0 wt.%. Rheological measurements were carried out using a viscometer (VT550, ThermoHaake, middle (MV) and low (NV) viscosities geometry), with concentric cylinder geometry. The temperature was kept constant at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Flow curves were obtained under continuous flow conditions and the apparent viscosities were determined in a shear rate of 42 s^{-1} , for all compositions.

The optimum deflocculant amount (ODA) values were found as being the experimental point corresponding to the lowest value of apparent viscosity considering two nearest experimental points [80]. These values were then used to calculate the coefficients of the regression equations, which represent a model relating the ODA with the weight fractions of clay mineral, feldspar and quartz present in the mixtures. All the calculations were carried out with Statistica (StafSoft, 2000).

8.3 Results and Discussion

8.3.1 The {3,2} augmented simplex-lattice mixture compositions.

The lower bound limits were 20 wt.% of clay mineral, 15 wt.% of potash feldspar and 15 wt.% of quartz were, based on the ceramic processing literature [78]. Figure 31 represents a restricted composition triangle of pseudocomponents on which a {3,2} simplex lattice (six points) was set. To these original six points, a central point was first added (centroid simplex), followed by three more (augmented {3,2} simplex lattice).

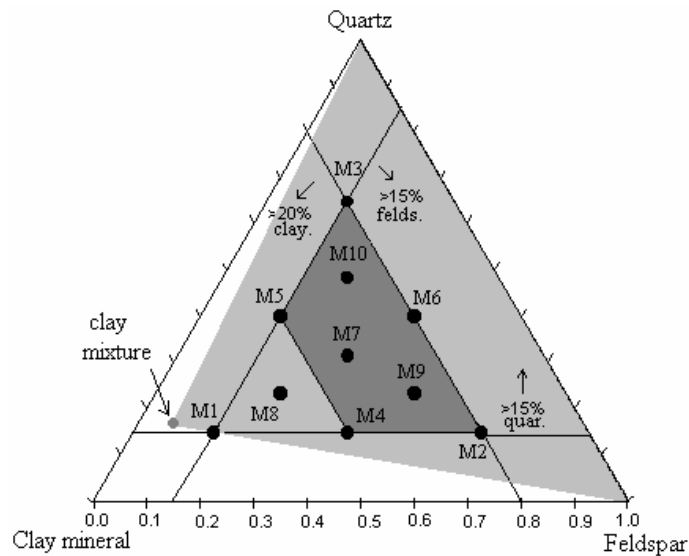


Figure 31. The ternary system clay-quartz-feldspar (independent components) showing the raw materials triangle and the intersection area containing only compositions that fulfill viscosity restrictions.

In wet ceramic processing, suspensions should present values of apparent viscosity lower than 1000 mPa.s [1, 11]. Bearing this value in mind, some compositions with higher clay mineral weight fraction could not be tested due to restrictions in the viscotester work range. Thus, these mixtures were not included in the model. Nevertheless, suspensions that presented values of apparent viscosity near 1000 mPa.s, and successfully measured, were included in the statistic model. Table 9 presents only 8 compositions of those 10 mixtures in terms of independent components. Compositions M1 and M8 could not be tested due to processing restrictions.

Table 10 present the optimum deflocculant amount (ODA) and apparent viscosities presented by suspensions with 55 and 60 wt.%, using Na-TPP as deflocculant.

Table 9 . Triaxial compositions of mixtures created by the augmented {3,2} simplex design.

Mixtures	Weight Fractions		
	Clay mineral	Feldspar	Quartz
M2	0.200	0.650	0.150
M3	0.200	0.150	0.650
M4	0.450	0.400	0.150
M5	0.450	0.150	0.400
M6	0.200	0.400	0.400
M7	0.367	0.317	0.316
M9	0.283	0.483	0.234
M10	0.283	0.233	0.484

Table 10. Optimum deflocculant amount (ODA) and apparent viscosity of compositions with 55 wt.% and 60 wt.%, added with Na-TPP.

Mixtures	55 wt.%		60 wt.%	
	ODA (wt. %)	Apparent Viscosity (mPa.s)	ODA (wt. %)	Apparent Viscosity (mPa.s)
M2	0.05	20.0	0.05	53.2
M3	0.15	14.4	0.07	19.3
M4	0.50	228.0	0.30	690.0
M5	0.30	114.0	0.50	930.0
M6	0.05	16.8	0.06	31.8
M7	0.20	68.2	0.20	290.0
M9	0.10	28.5	0.15	260.0
M10	0.10	8.8	0.20	150.0

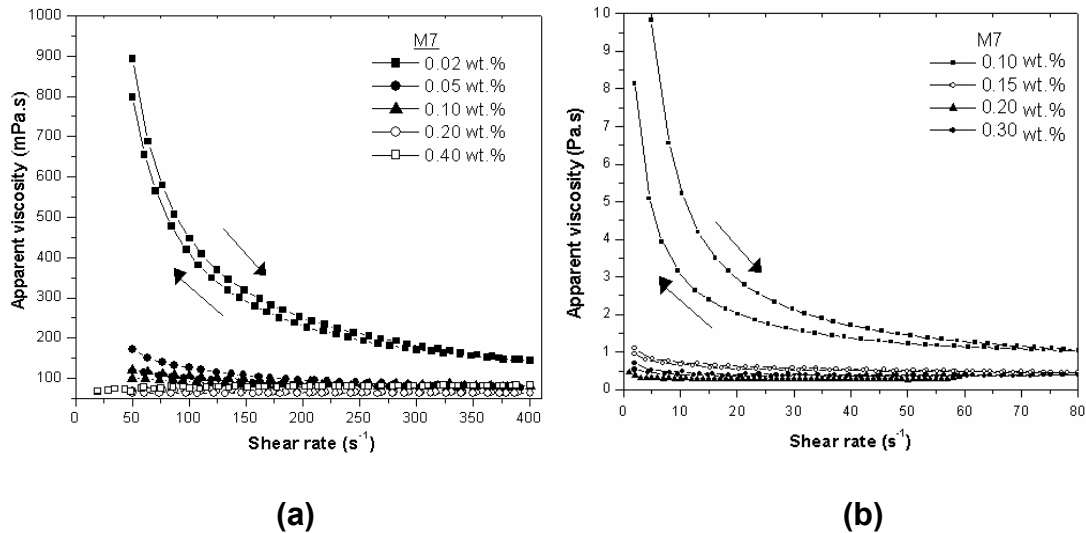


Figure 32. Flow curves presented by suspensions with: (a) 55 wt.% and (b) 60 wt.%.

Suspensions with 55 wt.% of solids presented a shear thinning behaviour at low concentration of deflocculant. Increasing concentration led to a change in the rheological behaviour from shear thinning to Newtonian, as can be seen in composition 7 (Figure 32 (a)).

Since shear thinning characteristic is typical of agglomerated suspensions, at low shear stress, the attractive interparticle forces are predominant over the hydrodynamic forces, leading to formation of flocs. When increasing shear rate, the hydrodynamic forces exerted by the flow field become higher and, consequently, flocs are broken down into smaller units and the liquid entrapped within them is gradually released, so the viscosity decrease [15]. Probably, increasing deflocculant concentration hinders flocs formation and, consequently, rheological behaviour becomes Newtonian. In addition, for this solid load, all values of apparent viscosity were lower than the industry specification [1, 11], 1000 mPa.s.

On the other hand, suspensions with 60 wt. % of solids presented shear thinning behaviour. In this case, the deflocculant addition was not enough to prevent the flocs formation. Tixotropy also was evaluated. Suspensions with higher solid loading (60 wt.%) and low deflocculant concentration presented evident tixotropic behaviour. Increasing amounts of deflocculant hide the tixotropy. These results are in agreement with the literature [1, 36].

To model a regression equation correlating the optimum amount of deflocculant with the weight fractions of the components, to both solids content, it was necessary to find only one value for the desired response property (ODA), at specific coordinates (Table 9). So, a regression equation could be sought for Na-TPP with 55 wt.% (as a quadratic model), and for 60 wt.% (as linear model), both with a significance level of 10%, respectively:

$$\text{ODA (wt.\%)} = 3.5821X_C + 0.3661X_F + 1.0134X_Q - 4.5141X_CX_F - 7.5686X_CX_Q - 1.5724 X_QX_F \quad (33)$$

$$\text{ODA (wt. \%)} = 1.0897X_C - 0.2982X_F - 0.1048X_Q \quad (34)$$

In Equations (33) and (34), X_C represents the clay mineral fraction, X_F , the feldspar fraction and X_Q , the quartz fraction, in original components. It can be noted that, for 55 wt.%, the individual components fraction contributed in a synergic way to increase the deflocculant consumption, although the binary interactions presented a antagonistic behaviour. For 60 wt.%, the comportment was reverse. Only the clay mineral fraction contributed in a synergic way to increase the deflocculant consumption.

8.3.2 Contour plots

Figure 33 (a) and (b) show the projection of the calculated constant surface (in pseudo-components) onto the composition triangle, as constant property contours (contour plots). The shaded area represents the only the available range of compositions which obey the apparent viscosity restriction.

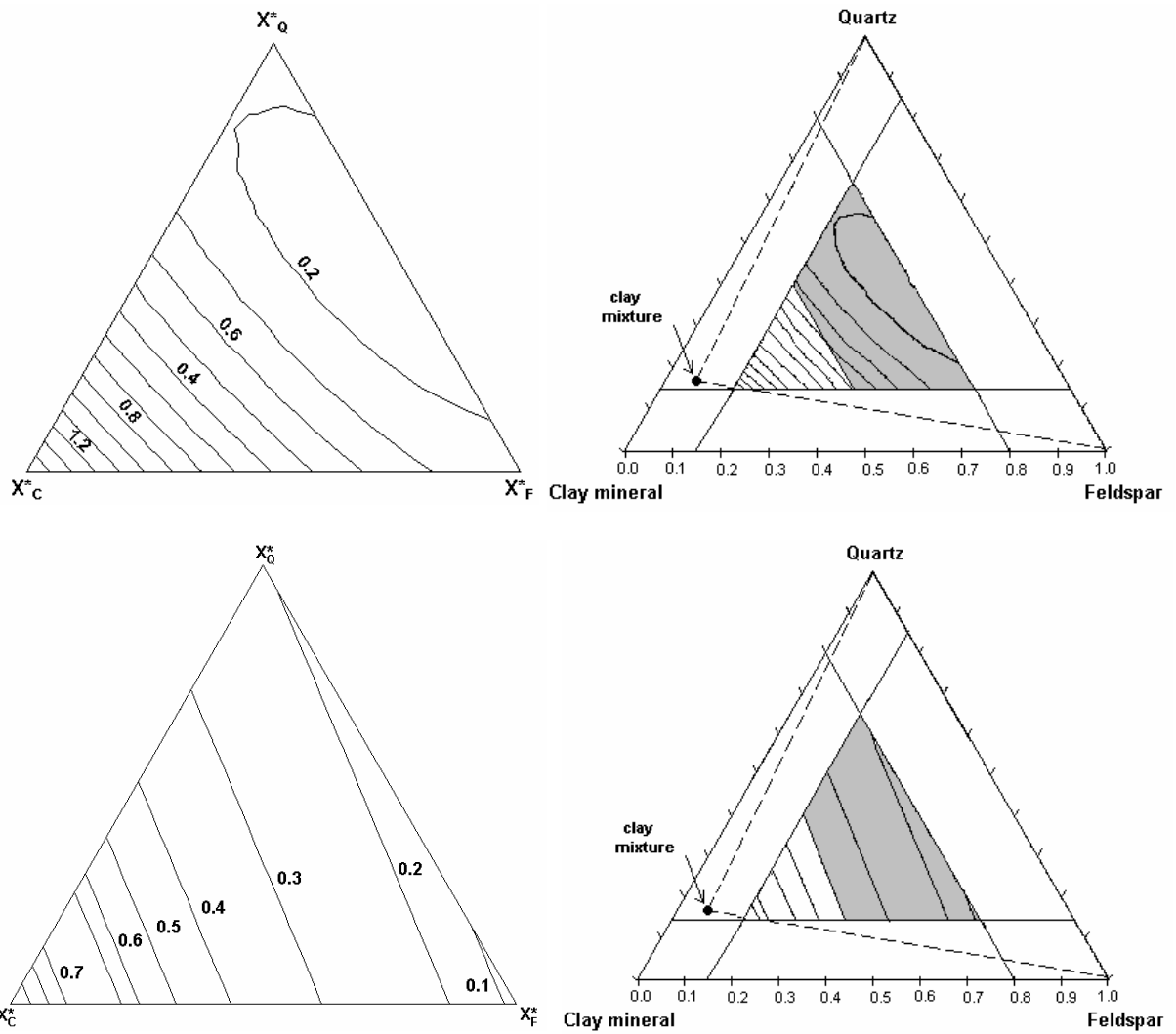


Figure 33. Constant contour plots, expressed in pseudo-components (diagram on the right for composition location. The shaded area represents the available range of compositions): (a) 55 wt.% solid content; and (b) 60 wt.% solid content.

It can be seen that the clay mineral (X^*_C) has the strongest effect on the property. For both solid concentrations, low values of ODA (e.g. below 0.2 wt.%) could be found to compositions corresponding to clay mineral content below ~ 40 wt.% (as independent component).

8.3.3 Variance analysis and testing the adequacy of the model

Table 11 presents the major statistical properties of the regression, presented in Equations (1) and (2) (p -value, coefficient of multiple determination, R^2 , and adjusted coefficient of multiple regression, R_A^2), for both solid loading.

Table 11. Major statistical properties.

Response property	Solid loading (wt.%)	Model	<i>F</i> -test	<i>p</i> -value	R^2	R_A^2
ODA (wt.%)	55	Quadratic	14.6349	0.0646	0.9865	0.9526
	60	Linear	16.9183	0.0059	0.8712	0.8197

Using the *p*-value approach to hypothesis testing (p -value \leq significance level), only the quadratic model, adjusted to compositions with 55 wt.% of solids ($p = 0.0646$), was statistically significant at a level of 10%. On the other hand, for the special cubic model, adjusted to compositions with 60 wt.% of solids, as the coefficient of multiple determination, R^2 , as the adjusted coefficient of multiple determination, R_A^2 , shows that the model presented a very small variability [69, 70]. The adequacy of the model was tested as a predicted *versus* observed plot. Figure 34 (a) and (b) show that a straight line can be considered relating the experimental values of the property with the ones predicted by the adjusted model.

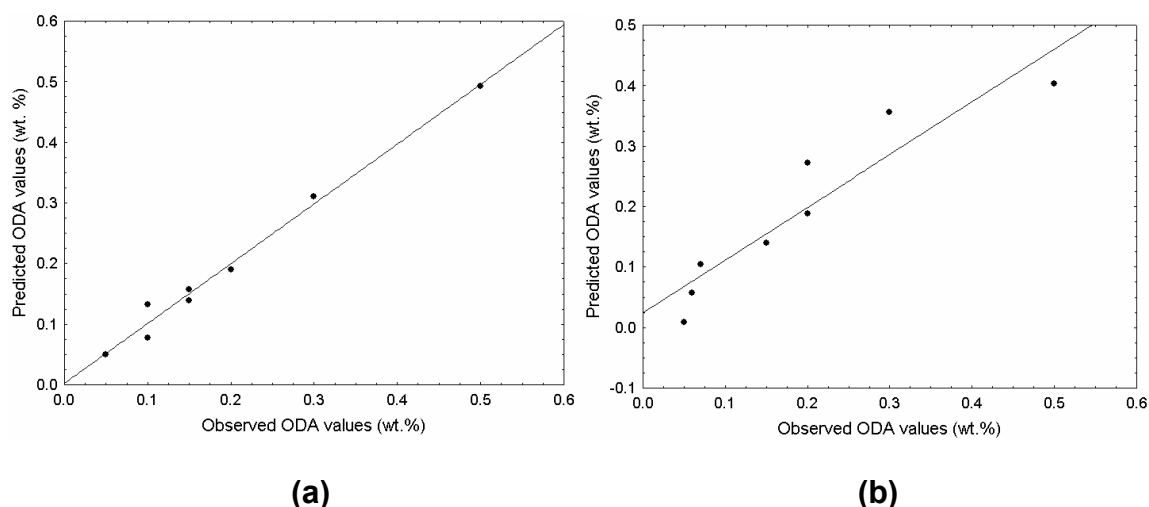


Figure 34. Predicted vs observed plot: (a) 55 wt.% of solids and (b) 60 wt.% of solids.

8.3.4 Response trace plots

Figure 35 (a) and (b) show the response trace plots of estimated ODA for each pseudocomponent. There are two auxiliary axes in Figure 35, to help the conversion of weight fractions from pseudocomponents into original components.

Figure 35 confirms the high influence of clay mineral fractions on the ODA values, presented by both solid loading, in the range of 20 to 45 wt.%, in original components. Feldspar and quartz presented similar behaviours, decreasing the ODA values. When increasing the solid loading since 55 wt% to 60 wt.%, compositions with less than 35 wt.% of clay mineral, in original components, did not present variations in the ODA values. It is important to highlight that this range of compositions incorporate all porcelain formulations.

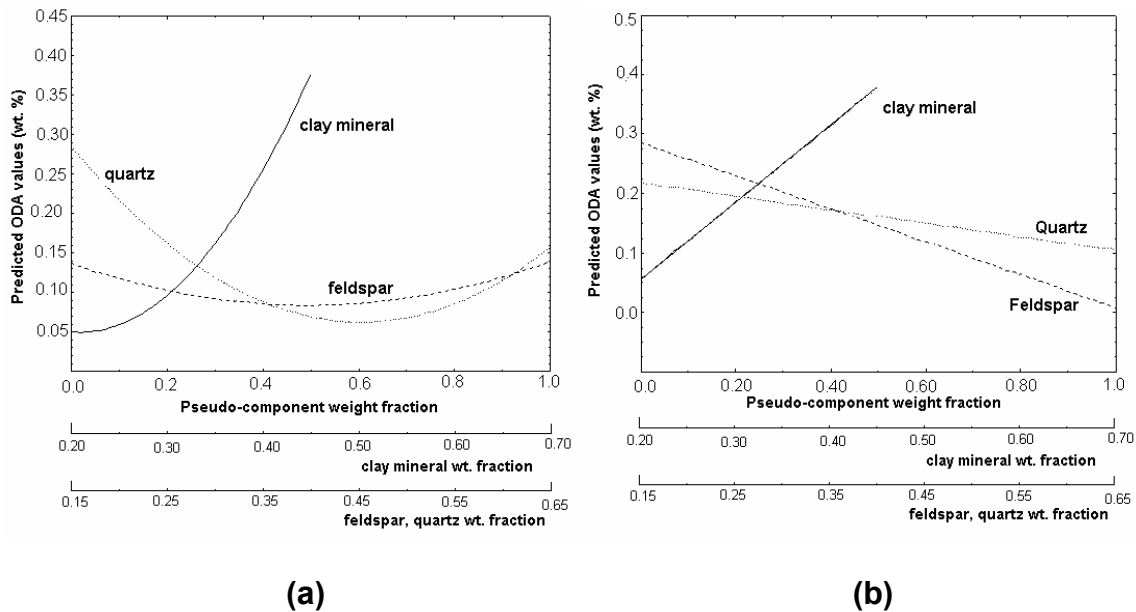


Figure 35. Predicted ODA trace plots presented by compositions with different solid loading: (a) 55 wt.% and (b) 60 wt.%.

8.4 Conclusions

The use of mixture design show to be useful to study the influence of different solid loadings in dispersion of triaxial ceramic suspensions. It has proved to be a useful tool for planning and analysing experiments on the influence of raw materials on rheological properties of ceramic triaxial bodies. Variations in solid loading of industrial porcelain compositions will not affect the amount of deflocculant required to lead the suspensions to the lowest values of apparent viscosity. The regression models calculated were found to be statistically significant at the required level and presented small variability.

9. USING GRAPHIC OPTIMISATION TO MINIMIZE COSTS

IN TRIAXIAL CERAMIC BODIES

9.1 Introduction

The use of mixture design to model desired responses (or properties) as a function of components is an important tool to obtain regression equations that could be combined to delimit composition ranges that fulfil specified properties. This can be done by mathematical optimisation [69, 70], solving the system of simultaneous linear and non-linear equations obtained. First, general goals and requirements must be defined (e.g. the type of ceramic product to be manufactured). This in turn identifies the set of constraints, usually inequality constraints, for each property (the desired property value or value range, to meet the specified product type).

Formulation of an optimisation problem involves taking statements, defining general goals and requirements of a given activity, and transcribing them into a series of well-defined mathematical statements. It involves selecting one or more optimisation variables, choosing an objective function, and identifying a set of constraints.

The aim of the present work is to optimise the rheological behaviour of triaxial concentrated ceramic suspensions, in terms of the optimum amount of deflocculant and settling stability. As deflocculant, sodium tripolyphosphate and sodium polyacrylate were used. Regression models could be found, and bearing in mind the cost of raw materials, it was possible to find only one composition that fulfils, simultaneously, all those cited requirements.

9.2 Materials and Methods

9.2.1 Materials

The raw materials used to prepare the triaxial ceramic compositions were potash feldspar, quartz sand, and a mixture of two clays (77 wt.% A-39 and 23 wt.% A-12), all supplied by Colorminas (Criciúma, SC, Brazil). As deflocculant, sodium tripolyphosphate powder (mass ratio $P_2O_5/Na_2O=1.5$, Manchester, in the

following: Na-TPP) and sodium polyacrylate (MW ~ 13000g/mol, in the following: Na-PA) were used.

9.2.2 Methods

Suspensions with 60 wt.% were prepared using a planetary ball mill with alumina grinding media until the residue left in a 200-mesh sieve (74 μm) was less than 2.0 wt.%. The dispersants used, in a solid dry mass basis, were added before the ball milling, similar to the procedure commonly used in ceramic industries [62,77]. Rheological measurements were carried out using a viscometer (ThermoHaake, VT550), with concentric cylinder geometry, and measuring devices MV and NV, for medium and low viscosities. The temperature was kept constant at $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Flow curves were obtained under continuous flow conditions and the apparent viscosities were determined in a shear rate of 42 s^{-1} , for all compositions.

The optimum deflocculant amount (ODA) was found as being the experimental point corresponding to the lowest value of apparent viscosity considering two nearest experimental points [64]. These values were then used to calculate the coefficients of the regression equations, which represent a model relating the ODA with the weight fractions of clay mineral, feldspar and quartz present in the mixtures. All the calculations were carried out with Statistica (StafSoft, 2000).

The effects of different deflocculating agents and their optimum amount in the settling characteristics of ceramic suspensions were studied. The ratio between the suspension initial height (h_0) and the sediment height (h_1), measured after 1 day, called relative height of sedimentation (RHS) were determined [9]. A mathematical model relating the RHS and the weight fractions of the clay mineral, feldspar and quartz was also found.

9.3 Results and Discussions

9.3.1 Mixture Compositions Models for the Optimum Amount of Deflocculant.

The lower bound limits used were 20 wt.% of clay mineral, 15 wt.% of potash feldspar and 15 wt.% of quartz, based on the ceramic processing literature

[56] (Figure 31). Due to wet ceramic processing restrictions (viscosity lower than 1000 mPa.s [1, 11]), some compositions with higher clay mineral weight fraction were not included.

Table 12 presents only 8 compositions, of those 10 mixtures (M_i , $i = 1, 2, \dots, 10$), in terms of independent components. Compositions M1 and M8 could not be tested due to processing restrictions (see chapter 8).

Table 12. Triaxial compositions of mixtures.

Mixtures	Weight Fractions		
	Clay mineral	Feldspar	Quartz
M2	0.200	0.650	0.150
M3	0.200	0.150	0.650
M4	0.450	0.400	0.150
M5	0.450	0.150	0.400
M6	0.200	0.400	0.400
M7	0.367	0.317	0.316
M9	0.283	0.483	0.234
M10	0.283	0.233	0.484

Table 13 presents the optimum deflocculant amount (ODA) and apparent viscosities presented by suspensions with 60 wt.%, using Na-TPP and Na-PA as deflocculant. All suspensions presented a shear thinning behaviour, as can be seen in Figure 36. The addition of increasing amounts of dispersants showed a reduction in viscosity for increasing shear rate until the optimum amount of deflocculant was reached. Additional amounts led to increasing apparent viscosities.

Table 13. Optimum deflocculant amount (ODA) and apparent viscosity of compositions 60% wt. %, added with Na-TPP and Na-PA.

Mixtures	Na-TPP		Na-PA	
	ODA (wt. %)	Apparent Viscosity (mPa.s)	ODA (wt. %)	Apparent Viscosity (mPa.s)
M2	0.05	53.2	0.03	84.7
M3	0.07	19.3	0.03	34.7
M4	0.30	690.0	0.72	1340.0
M5	0.50	930.0	0.72	733.0
M6	0.06	31.8	0.03	43.0
M7	0.20	290.0	0.28	89.4
M9	0.15	260.0	0.04	65.4
M10	0.20	150.0	0.04	300.0

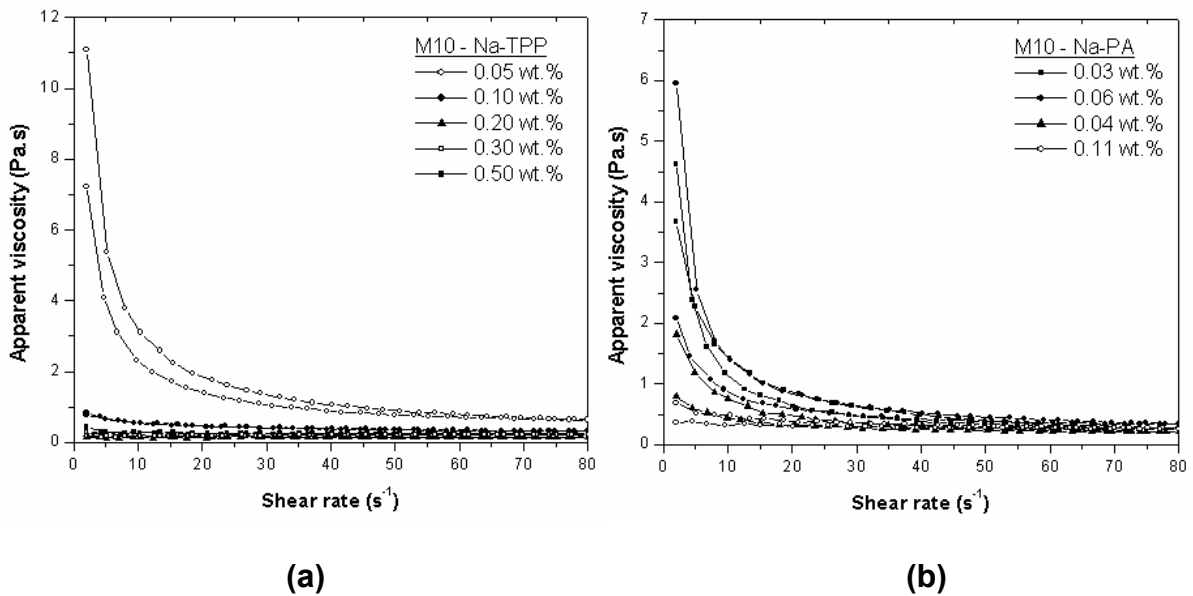


Figure 36. Flow curves presented by suspensions with: (a) Na-TPP and (b) Na-PA.

To model a regression equation correlating the optimum amount of deflocculant to the weight fractions of the components, for both dispersing agents,

it was necessary to find only one value for the desired response property (ODA), at specific coordinates (Table 12). So, a regression equation could be sought for Na-TPP and Na-PA, respectively, as a special cubic model, both with a significance level of 5%:

$$\text{ODA (wt. \%)} = -2.3901X_C - 1.4830X_F - 2.0536X_Q + 10.7095X_CX_F + 13.6986 X_CX_Q + 7.6320 X_FX_Q - 38.1600 X_CX_FX_Q \quad (35)$$

$$\text{ODA (wt. \%)} = 9.6022X_C + 1.0786X_F + 1.0786X_Q - 17.2082X_CX_F - 17.2082X_CX_Q - 0.8641 X_FX_Q + 4.3207X_CX_FX_Q \quad (36)$$

In Equations (35) and (36), X_C represents the clay mineral fraction, X_F , the feldspar fraction and X_Q , the quartz fraction, in original components. The model adjusted to the Na-TPP ODA presented contrary coefficient signals comparing to Na-Pa ODA. Using Na-PA as dispersing agent, the optimum content will be influenced only by clay mineral fraction. On the other hand, for Na-TPP as dispersing agent, only the interactions between the components act in a synergic way to increase the deflocculant consumption.

9.3.2 Contour plots

Figure 37 (a) and (b) show the projection of the calculated constant surface (in pseudocomponents) onto the composition triangle, as constant property contours (contour plots). The shaded area represents the viable range of compositions which obey the apparent viscosity restriction.

It can be seen that the clay mineral (X_A^*) has the strongest effect on the property, mainly when is used Na-Pa as dispersing agent.

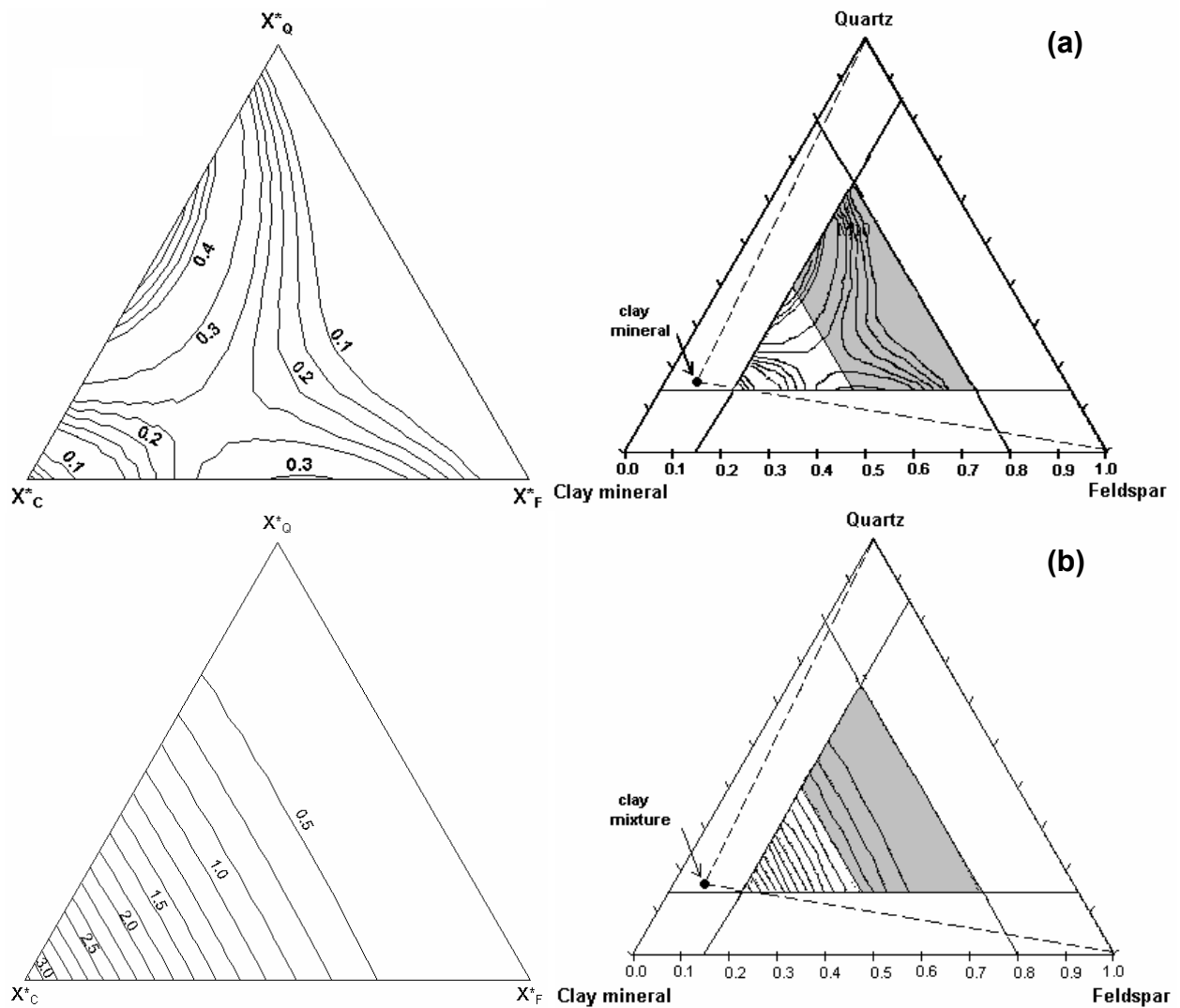


Figure 37. Constant contour plots, expressed in pseudocomponents: (a) Na-TPP and (b) Na-PA as dispersing agent.

9.3.3 Variance analysis and testing the model adequacy

Table 14 presents the major statistical properties of the regression, presented in Equations (1) and (2) (P -value, coefficient of multiple determination, R^2 , and adjusted coefficient of multiple regression, R_A^2), for both solid loadings.

Table 14. Major statistical properties relevant for variance analysis.

Response property	Deflocculant	Model adjusted	F -test	p value	R^2	R_A^2
ODA (wt.%)	Na-TPP	Special cubic	21.7430	0.1344	0.9986	0.9903
	Na-PA		567162.0	0.000002	1.0000	1.0000

Using the *p-value* approach to hypothesis testing ($p\text{-value} \leq \text{significance level}$), only the special cubic model, adjusted to Na-PA of ODA ($p = 0.00002$), was statistically significant at a level of 5%. On the other hand, both special cubic models, according to R^2 and R^2_A , show that the model presented a very small variability [69, 70].

Figures 38 (a) and (b) are plots of ODA raw residuals (i.e. difference between the experimentally determined value and the calculated estimate) as a function of the predicted ODA values, presented for both deflocculants. The errors can be considered randomly distributed around a zero mean value, being uncorrelated, suggesting a common constant variance for all the ODA values.

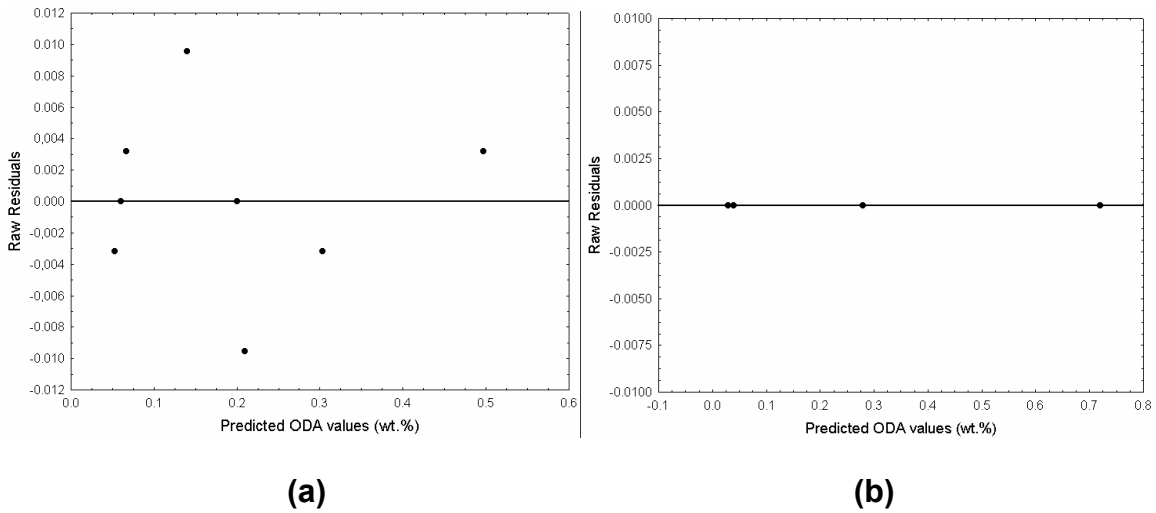


Figure 38. Raw residuals vs. predicted ODA values presented by: (a) Na-TPP and (b) Na-PA.

Figures 39 (a) and (b) show that a straight line can be considered to relate the residuals with the expected normal values, meaning that the distribution is normal [69, 70]. Thus, a good estimate of the ODA can be obtained for both deflocculants, using Equations 35 and 36, and the fractions of the independent components.

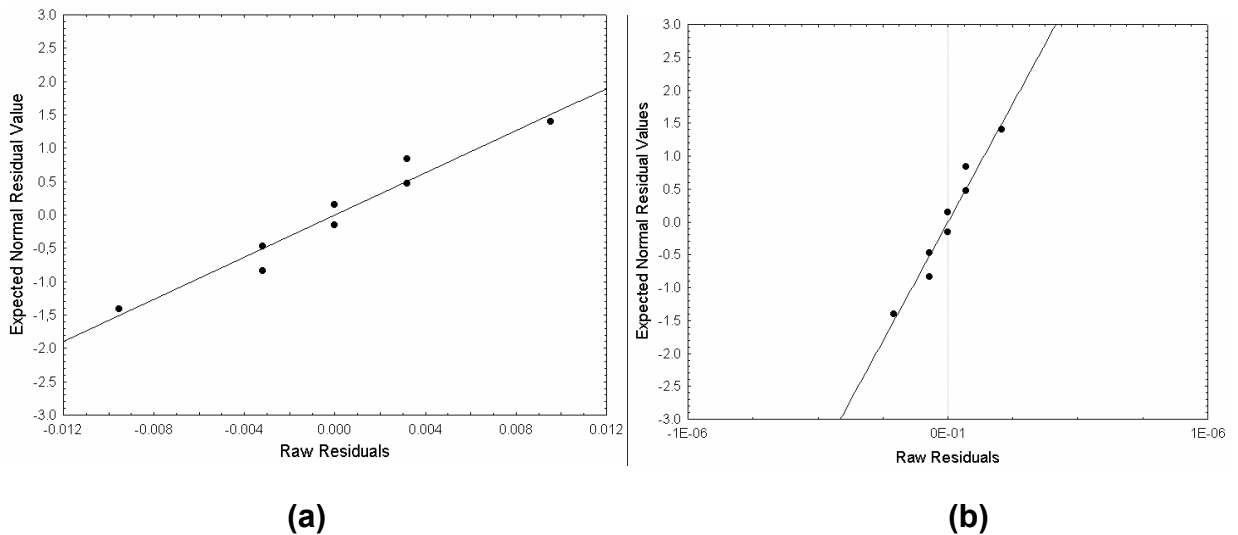


Figure 39. Normal probability curve for the ODA residuals presented using as deflocculant: (a) Na-TPP and (b) Na-PA.

9.3.4 Response trace plots

Figures 40 (a) and (b) show the response trace plots of estimated ODA for each pseudocomponent. There are two auxiliary axes in Figure 40, to help the conversion of weight fractions from pseudocomponents into original components.

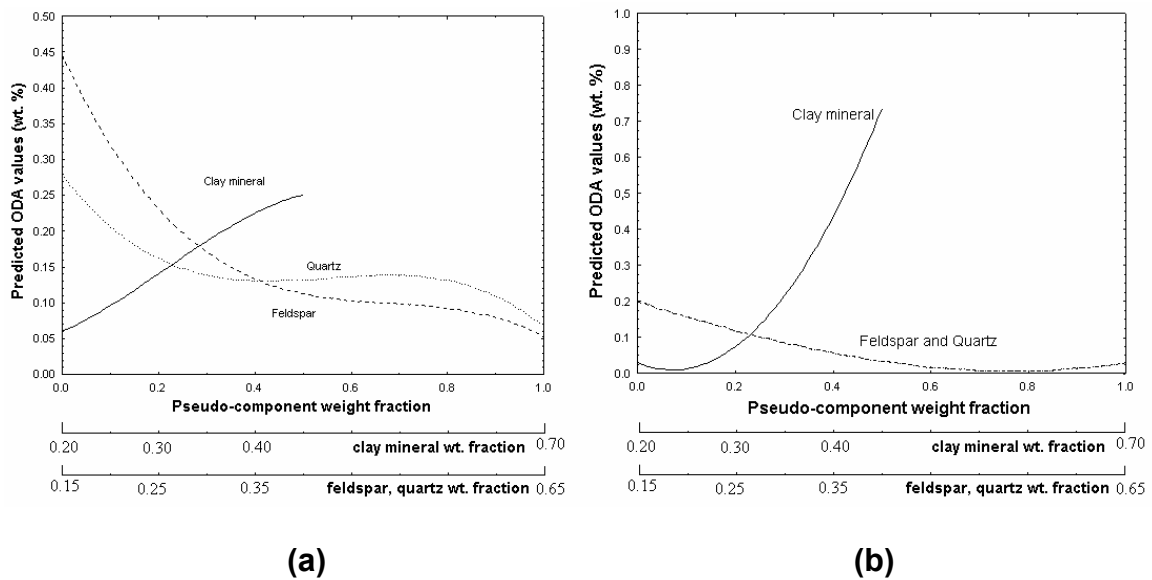


Figure 40. Predicted ODA trace plots presented by compositions with different solid loading: (a) Na-TPP and (b) Na-PA.

Figure 40 confirms the high influence of clay mineral fractions on the ODA values, presented for both deflocculants, in the range of 20 to 45 wt.%, in original components. For Na-PA, feldspar and quartz presented the same behaviour,

decreasing the ODA values, evidencing that for this kind of dispersant, the optimum amount of deflocculant is influenced mainly by clay mineral weight fraction.

9.3.5 Sedimentation characteristics

Besides low viscosity and high solids loading, stability is an important characteristic to describe the rheological behaviour of a ceramic suspension. The settling test consists in keeping the suspensions resting for a period of 24 hours, measuring the height of sedimentation, before (H_0) and after (H_1) the test. The sedimentation relative height (SRH) was determined in the ODA points, for all suspensions, as being the ratio between the H_1/H_0 .

Figure 41 (b) shows the settling behaviour presented for composition M6 after 1 day. Figure 42 presents settling behaviour of compositions M2, M3, M6, using Na-TPP as deflocculant. Suspensions added with Na-PA presented null sedimentation, due to the high stability provided by this kind of dispersant [8, 9, 11].

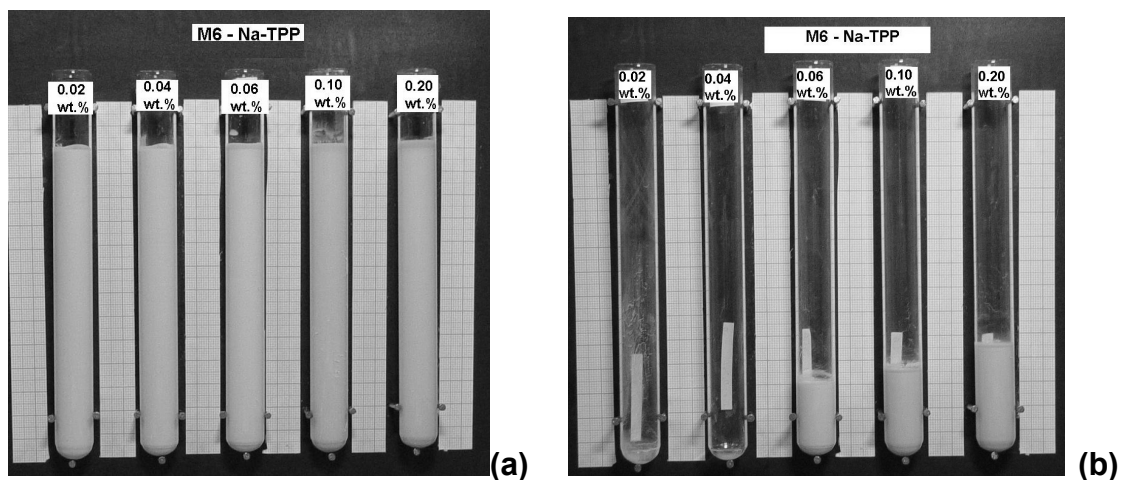


Figure 41. Settling behaviour of triaxial ceramic suspensions using different concentrations of Na-TPP (mixture 6): (a) before test, (b) after 24 hours resting.

To model the system behaviour correlating the relative height of sedimentation with the weight fractions of the components, it was necessary to find only one value for the desired response property (SRH), at specific coordinates. These specific coordinates were considered as being the SRH values at the ODA points. So, a regression equation could be sought for SRH of

suspensions added with Na-TPP, as a quadratic model ($R^2 = 0.9446$ and $R^2_A=0.8067$), with a significance level of 10%.

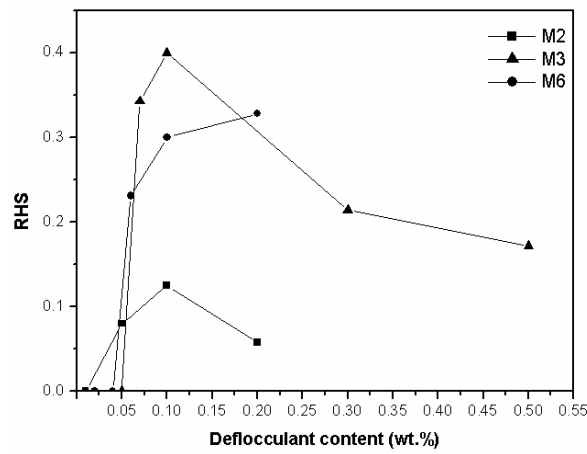


Figure 42. Dependence of relative height of sedimentation (RHS) for various Na-TPP concentrations.

$$SRH = 3.6959X_C + 0.6851X_F + 1.8365X_Q - 8.0807X_CX_F - 10.9004X_CX_Q + 0.0092X_FX_Q \quad (37)$$

And the projection of the calculated constant surface (in pseudo-components) onto the composition triangle, as constant property contours (contour plots) is better visualised in Figure 43.

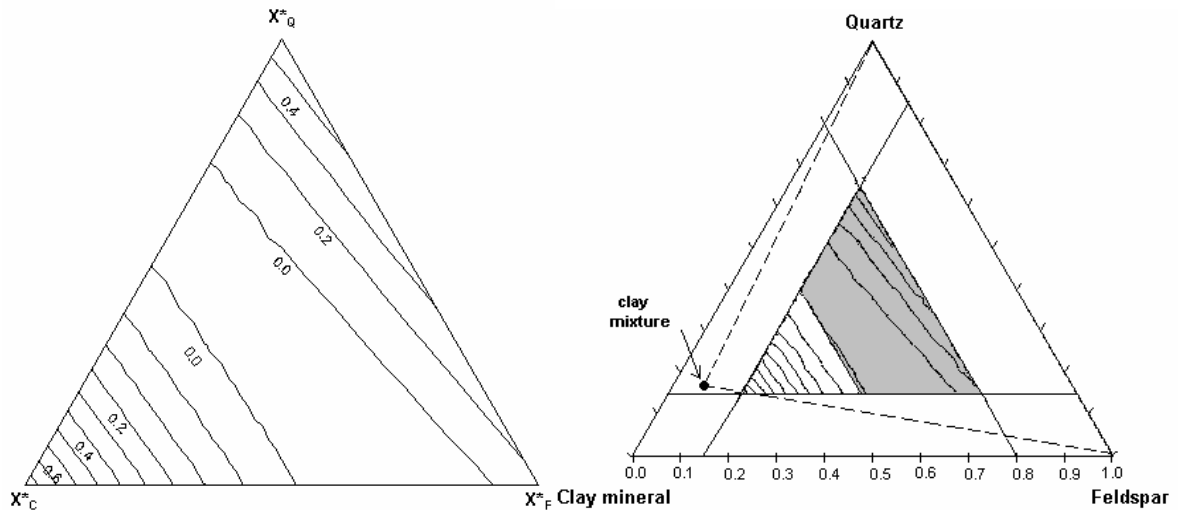


Figure 43. Constant contour plots, expressed in pseudo-components (diagram on the right for composition location. The shaded area represents the available range of compositions).

The sedimentation relative height is directly influenced (negatively) by quartz and feldspar weight content, probably, due to the higher density present by

both components when compared to clay minerals. No sedimentation was measured for compositions presenting ~ 20 - 40 wt.% of clay mineral, 15 - 40 wt% of feldspar and quartz.

9.3.6 Optimisation of rheological properties

Assuming that the raw materials studied in this work were to be used in wet processing, a set of constraints can be placed on the values of ODA and RHS:

$$\text{ODA} \leq 0.2 \text{ wt.}, \text{ and} \quad (38)$$

$$\text{SRH} = 0 \quad (39)$$

This optimisation problem aims to find a vector of optimisation variables (x_1 , x_2 and x_3 , which are, respectively, the clay, feldspar and quartz fraction) in order to minimize the objective function, which is the cost [83]:

$$\text{Cost} = 9.74X_C + 77.89X_F + 32.65X_Q \quad (40)$$

After all constraint contours are drawn, the intersection of feasible sides of all constraints represents the *feasible region* for the optimisation. All points inside the feasible region satisfy constraints presented in Equations 38 and 39. The resulting area is represented in a triangular diagram (Figure 44).

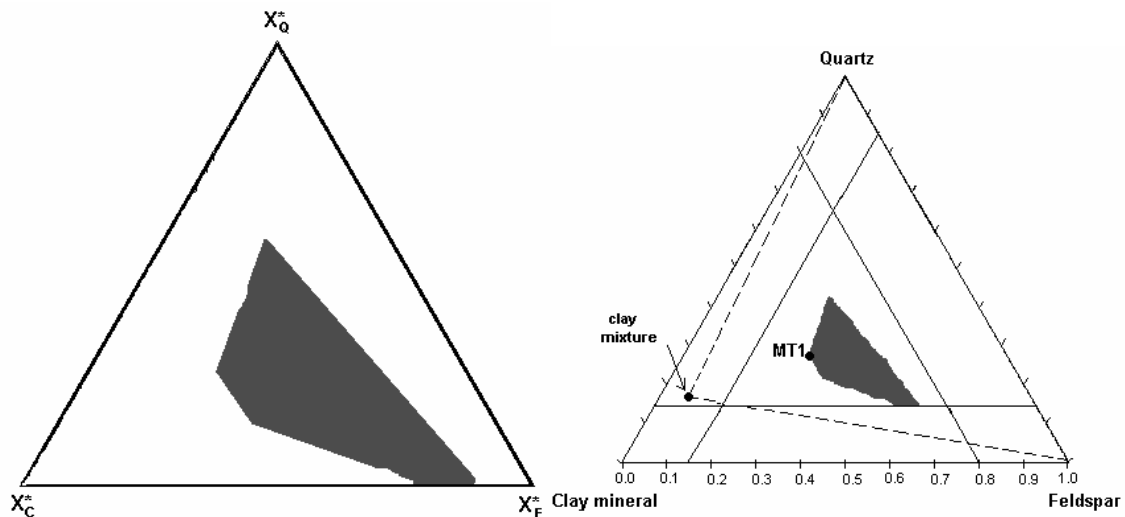


Figure 44. Intersection of the Na-TPP optimum amount of deflocculant and the relative height of sedimentation surfaces, expressed in terms of pseudo-components. The shaded area is the composition within which $\text{ODA} \leq 0.2 \text{ wt.}$ and $\text{SRH} = 0$.

The feasible region is represented in the shaded area. Within the shaded area, a line with the same clay mineral content is presented (near the clay mineral axis), being impossible to choose only one composition. Thus, taking quartz as the second cheaper component, composition MT1 (~ 45 wt.% clay mineral, 27 wt.% feldspar and 28 wt.% quartz) was found as being the one that fulfil all imposed constraints and present the lowest cost (\$34.55/ton.)

9.4 Conclusions

The mixture design approach shows to be a useful tool in the study the influence of different dispersing agents in triaxial ceramic suspensions. It has proved to be a useful tool for planning and analyzing experiments on the influence of raw materials on rheological properties of ceramic triaxial bodies. The intersecting surfaces show that, for the particular raw materials under consideration, there is a rather forgiving composition range within which it is possible to simultaneously specify the values of two different rheological properties.

10. USING LINEAR PROGRAMMING TO MINIMIZE COSTS IN TRIAXIAL CERAMIC BODIES

10.1 Introduction

The use of mixture design to model desired responses (or properties) as a function of components is an important tool to obtain regression equations that could be combined to delimit composition ranges that fulfil specified properties. This can be done by mathematical optimisation [69, 70], solving the system of simultaneous linear and non-linear equations obtained. First, general goals and requirements must be defined (e.g. the type of ceramic product to be manufactured). This in turn identifies the set of constraints, usually inequality constraints, for each property (the desired property value or value range, to meet the specified product type).

Formulation of an optimisation problem involves taking statements, defining general goals and requirements of a given activity, and transcribing them into a series of well-defined mathematical statements. It involves selecting one or more optimisation variables, choosing an objective function, and identifying a set of constraints.

Optimisation has become a major interesting area in process systems engineering [84, 85, 86, 87]. It has evolved from a methodology of academic interest into a technology that has and continues to make significant impact in industry. Basically, optimisation problems can be classified in terms of continuous and of discrete variables. The major problems for continuous optimisation include linear programming (LP) and non-linear programming (NLP) [88]. Since 1950, advances in LP are remarkable. In the last years, LP has been considered a fundamental tool to optimise cost in business companies all over the world. In this case, linear programming is not related to computer programming, but it is related with planning activities. Some papers also report the use of linear programming to reformulation problems, particularly in ceramics field [89, 90].

Problems that can be solved by linear programming are widespread and well implemented [88]. The problems should be formulated to reach the following structure:

- Minimize or maximize the objective function:

$$f(\mathbf{x}) = C_1x_1 + C_2x_2 + \dots + C_nx_n, \quad (40)$$

subject to the constrains:

$$g(\mathbf{x}) = a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n \leq b_1 \quad (41)$$

$$h(\mathbf{x}) = a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n \leq b_2 \quad (42)$$

⋮

$$i(\mathbf{x}) = a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \dots + a_{mn}x_n \leq b_m \quad (43)$$

$$x_1 \geq 0, x_2 \geq 0, \dots, x_n \geq 0 \quad (44)$$

Any situation which mathematical formulation could be adjusted in this model is a linear programming problem. The function to be minimized or maximized, $f(x)$ is called objective-function. The restrictions are called constraints. The first constraint, in the form $a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + \dots + a_{in}x_n$, sometimes are called functional constraints. In the same way, the restrictions $x_j \geq 0$ are called non-negatively constraints. The constants, a_{ij} , b_i , and c_j , are called model parameters.

The aim of the present is to minimize the costs of ceramic bodies as a function of the raw materials, considering rheological properties, as optimum amount of deflocculant and settling stabilization, using linear programming.

10.2 *Materials and Methods*

The raw materials used were potash feldspar, quartz sand, and a mixture of two clays (77 wt.% A-39 and 23 wt.% A-12), all supplied by Colorminas (Criciúma, SC, Brazil). As deflocculant, sodium tripolyphosphate powder (mass ratio $P_2O_5/Na_2O=1.5$, Manchester, in the following: Na-TPP) was used.

Suspensions with 60 wt.% were prepared using a planetary ball mill with alumina grinding media until the residue left in a 200-mesh sieve (74 μm) was less than 2.0 wt.%. The Na-TPP, used in a solid dry mass basis, was added before the ball milling. Rheological measurements were carried out using a viscometer

(ThermoHaake, VT550), with concentric cylinder geometry, and measuring devices MV and NV. The temperature was kept constant at $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Flow curves were obtained under continuous flow conditions and the apparent viscosities were determined in a shear rate of 42 s^{-1} , for all compositions.

The optimum deflocculant amount (ODA) was found as being the experimental point corresponding to the lowest value of apparent viscosity considering two nearest experimental points [62]. These values were then used to calculate the coefficients of the regression equations, which represent a model relating the ODA with the weight fractions of clay mineral, feldspar and quartz present in the mixtures. All the calculations were carried out with Statistica (StafSoft, 2000).

The settling characteristics of ceramic suspensions were studied. The ratio between the suspension initial height (h_0) and the sediment height (h_1), measured after 1 day, called sedimentation relative height (SRH) was determined [9]. Mathematical model relating the SRH and the weight fractions of the clay mineral, feldspar and quartz was found. An optimisation using linear programming was performed with MathCad 8.0 Professional (MathSoft., 1998).

10.3 Results and Discussions

10.3.1 Test mixtures, variance analysis and models for rheological properties

Table 15 presents the measured values for ODA and SRH. Having a measured value for the response properties at specific coordinates, a regression equation can be sought.

Table 15. Triaxial compositions of the mixtures created by the augmented {3,2} simplex and measured values of ODA and SRH.

Mixtures	Compositions			ODA	RHS
	Clay mineral	Feldspar	Quartz		
M2	0.200	0.650	0.150	0.05	0.08
M3	0.200	0.150	0.650	0.07	0.40
M4	0.450	0.400	0.150	0.30	0.00
M5	0.450	0.150	0.400	0.50	0.00
M6	0.200	0.400	0.400	0.06	0.23
M7	0.367	0.317	0.316	0.20	0.00
M9	0.283	0.483	0.234	0.15	0.00
M10	0.283	0.233	0.484	0.20	0.00

On the basis of the analysis of the results in Table 15, and linear programming requirements, the experimenters selected the linear model for describing the effect of raw materials on ODA and SRH, with a significance level of 5%:

$$\text{ODA (wt.\%)} = 1.089X_C - 0.2982X_F - 0.1048X_Q \quad (45)$$

$$\text{SRH} = - 0.5538X_C + 0.1538X_F + 0.5846X_Q \quad (46)$$

In Equations (45) and (46), X_C represents the clay mineral fraction, X_F , the feldspar fraction and X_Q , the quartz fraction, in original components.

It can be noted that, for the ODA regression, clay mineral fraction increase the deflocculant consumption, while both feldspar and quartz weight fractions acts in an antagonistic way. According to literature [41, 57], clay mineral crystals are characterised by the presence of cationic exchange due to unsaturated areas proceeding to broken valences bonds. These characteristics influence directly in the amount of dispersant agent necessary to become stable a ceramic suspension. On the other hand, to the RHS regression, feldspar and quartz weight fractions increase the sedimentation height, due to their higher density, about 2.55 and 2.65 g/cm³ respectively [91].

Table 16 give the statistical properties of the regressions, using nomenclature commonly found in the literature [69, 70].

Table 16. Variance analysis for the linear polynomials models for ODA and RHS.

Response property	Model adjusted	SS _{Effec.}	df _{Effec}	MS _{Effec}	SS _{Error}	df _{Errpr}	MS _{Error}	F test	p value
ODA (wt.%)	Linear	0.1402	2	0.0700	0.0207	5	0.0041	4.7853	0.0689
RHS		0.1028	2	0.0514	0.0537	5	0.0107	16.918	0.0059

In order to evaluate if the model can be considered adequate, it is necessary to analyse the residuals. Figures 45 (a) and (b) show, respectively, a plot of the ODA and RHS raw residuals as a function of their predicted values.

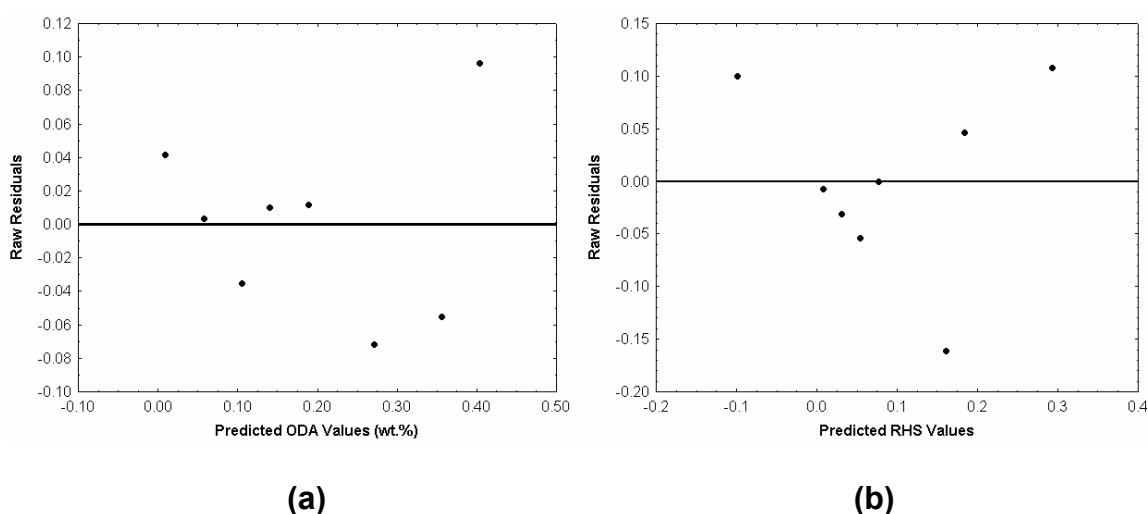


Figure 45. Raw residuals vs. predicted (a) ODA and (b) RHS values.

The plots show that the errors can be considered randomly distributed around a zero value that means a miscorrelation, suggesting a common constant variance for all the ODA and RHS values.

Figures 46 (a) and (b) show that a straight line can be considered to relate the residuals with the expected normal values, meaning that the distribution is normal [48, 69]. Thus, a good estimate of the properties (ODA and SRH) can be

obtained, using Equations (45) and (46) and the fractions of the independent components.

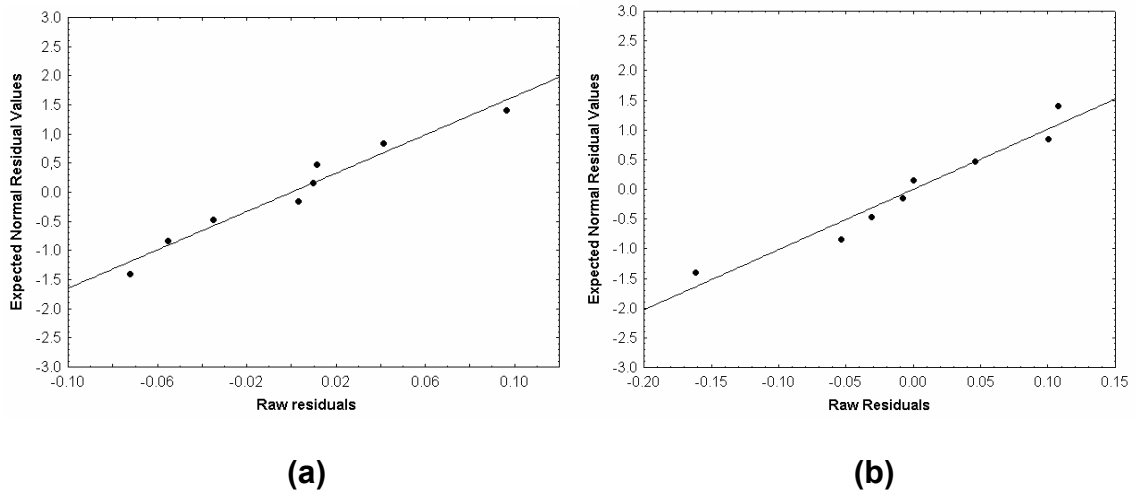
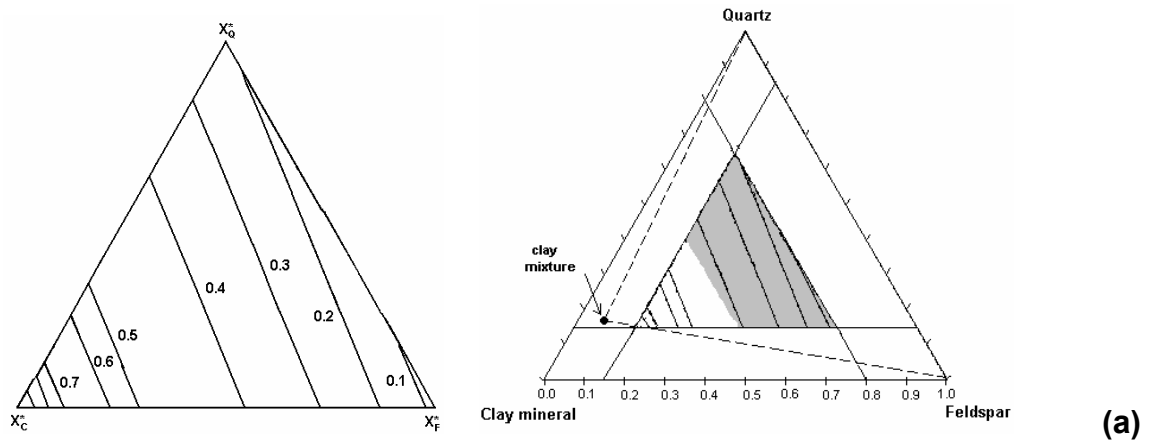


Figure 46. Normal probability curve for the (a) ODA and (b) RHS values.

10.3.2 Contour plots

Figures 47 (a) and (b) show, respectively, the projections of the calculated constant surfaces (in pseudocomponents) onto the composition triangle, as constant ODA and SRH contours (contour plots). The shaded area represents the available range of compositions that obey the apparent viscosity restriction.



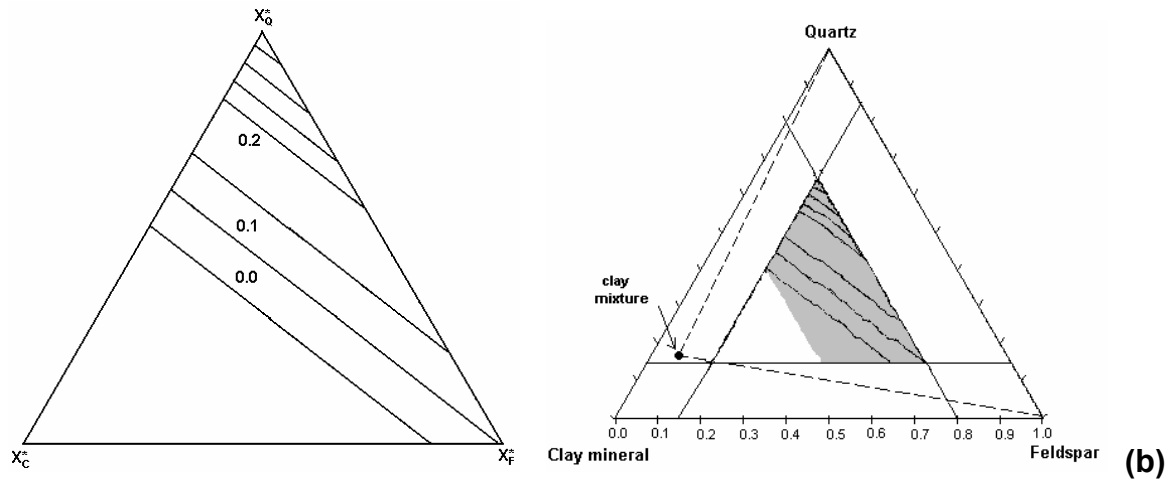


Figure 47. Contant (a) ODA and (b) RHS plots vs. composition, expressed in terms of pseudocomponents.

It can be seen that lower amounts of deflocculant (ODA < 0.2 wt.%) can be reached with clay mineral contents below 20 wt.% (as raw material). Nevertheless, null sedimentation is reached with clay mineral content above 50 wt.%, as raw material. In addition, quartz fraction has the major influence on the sedimentation height comparing to feldspar.

10.3.3 Cost optimisation

Assuming that the raw materials studied in this work were to be used in a wet processing, a set of constraints can be placed on the values of ODA and SRH:

$$\text{ODA} \leq 0.2 \text{ wt.}\% \quad (47)$$

$$\text{SRH} \leq 0.0 \quad (48)$$

This optimisation problem aims to find a vector of optimisation variables (x_1 , x_2 and x_3 , which are, respectively, the clay, feldspar and quartz fraction) in order to minimize the objective function, which is the cost [83]:

$$\text{Cost} = 9.74X_C + 77.89X_F + 32.65X_Q \quad (49)$$

10.3.4 Linear Programming

In linear programming, we define the function Cost (Equation 49) to be minimized, assuming the following constrain system:

$$1.0897X_C - 0.2982X_F - 0.1048X_Q \leq 0.2 \text{ wt.}\% \quad (50)$$

$$- 0.5538X_C + 0.1538X_F + 0.5846X_Q \leq 0.0 \quad (51)$$

$$X_C + X_F + X_Q = 1 \quad (52)$$

$$X_C \geq 0 \quad (53)$$

$$X_F \geq 0 \quad (54)$$

$$X_Q \geq 0 \quad (55)$$

By solving the linear problem, the vector found that minimizes the function Cost followed by constrains system (Equations 50-55) was, in pseudocomponents:

$$\text{Minimize (Cost, } X_C, X_F, X_Q) = \begin{bmatrix} 0.333 \\ 0.478 \\ 0.189 \end{bmatrix}$$

In terms of original components, this result can be expressed as 33.3 wt.% of clay mineral, 47.8 wt.% of feldspar and 18.9 wt.% of quartz, presenting the smallest cost in ceramic bodies production (\$46.64/ton) followed by rheological constrains.

10.4 Conclusions

Mixture design experiments and the use of response surface methodologies enabled the calculation of regression models relating rheological properties to the initial composition. Furthermore, the use linear programming shows that, for the particular raw materials under consideration, an optimised composition can be found, in order to minimize materials cost, subjected to restrictions imposed by specification standards.

11. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS

FUTUROS

11.1 Conclusões

Tendo como objetivo o estudo do comportamento reológico de suspensões cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas, através da utilização de modelos matemáticos que correlacionassem o teor “ótimo” de defloculante à presença das matérias-primas argila, feldspato e quartzo, pôde-se concluir que:

- a aplicação de técnicas de delineamento de misturas, em composições cerâmicas triaxiais, mostrou-se uma importante ferramenta para o estudo de seus comportamentos reológicos;

- o uso de silicato de sódio, apresentando diferentes concentrações molares de Na_2O , como defloculante em suspensões cerâmicas triaxiais, só foi possível em suspensões apresentando concentração de sólidos inferior a 55 m.%;

- em concentrações superiores a 55 m.% de sólidos, o tripolifosfato de sódio mostrou-se um agente defloculante adequado para uso no triaxial cerâmico;

- em concentrações superiores a 55 m.% de sólidos, o poliacrilato de sódio também se apresentou adequado para uso no triaxial cerâmico, promovendo uma maior estabilidade das suspensões cerâmicas;

- a obtenção de superfícies de resposta e curvas de nível permitiu verificar que o aumento na fração mássica de argilominerais conduz a aumentos significativos no consumo de defloculante;

- suspensões cerâmicas concentradas apresentando teores de argilominerais superiores a, aproximadamente, 45 m.% não puderam ser processadas por via úmida, por apresentarem valores de viscosidade aparente superiores a faixa de trabalho do viscosímetro utilizado;

- o uso da metodologia de otimização gráfica permitiu encontrar uma faixa de composições viável que apresentasse consumo de defloculante inferior a 0,2

m.% e sedimentação nula, quando do uso de tripolifosfato de sódio como agente defloculante.

- o uso de programação linear permitiu encontrar uma única composição cerâmica que satisfizesse as três restrições impostas: baixo consumo de defloculante, mínima altura relativa de sedimentação, concomitantemente a baixo custo de produção.

11.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para o desenvolvimento de novos trabalhos, pode-se relacionar:

- Inclusão de pelo menos mais uma variável de composição no planejamento experimental, para avaliar os efeitos de outros componentes;
- Uso de outros agentes dispersantes;
- Utilização de outros modelos, além dos canônicos polinomiais, para obtenção dos modelos de regressão, de modo a se ter os melhores ajustes para cada propriedade específica;
- Uso da programação não-linear para otimização de propriedades de interesse.

12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FONSECA, A.T. **Tecnologia do processamento cerâmico**. Lisboa: Universidade Aberta, 2000.
2. ITC, **Fabricación de baldosas cerámicas por monococión**, Apostila do curso de Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos, São Paulo, 15-17/outubro 2003.
3. DUALIBI FILHO, J., MONTEIRO, S. N., VIEIRA, C. M. F., Formulação de massas de revestimento cerâmico com argilas plásticas de Campos dos Goytacazes (RJ) e Taguá (SP), **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 6, p. 43-49, nov./dez. 2001.
4. KLEIN, C., HURLBUT, C.S., **Manual of mineralogy**, 21st edition, New York: John Wiley and Sons, 1993.
5. SINGER, F, SINGER, S.S., **Industrial Ceramics**, London: Chapman and Hall, 1963.
6. NORTON, F.H., **Introdução à tecnologia cerâmica**, São Paulo: Edgar Blücher, 1973.
7. CHINELATTO, A.L., SOUZA, D.P.F., Porcelanas elétricas aluminosas: parte I – Revisão da literatura, **Cerâmica**, v. 50, p. 62-68, 2004.
8. MACOSKO, C.W., **Rheology: Principles, measurements and applications**, New York: VCH Publishers, 1993.
9. PANDOLFELLI, V., OLIVEIRA, I.R., STUART, A.R., PILEGGI, R.G., **Dispersão e empacotamento de partículas – Princípios e aplicações em processamento cerâmico**, São Paulo: Fazendo Arte, 2000.
10. BARNES, H.A., HUTTON, J.F., WALT, K., **An introduction to rheology**, Rheology series, vol. 3, The Netherlands: Elsevier Science Publisher, 1989.
11. MORRISON, F.A., **Understanding rheology**, New York: Oxford University Press, 2001.
12. REED, J.S., **Principles of ceramic processing**, 2nd edition, New York: John Wiley and Sons, 1995.
13. DINGER, D.R., **Rheology for ceramists**, Kearney: Morris Publishing, 2002.
14. RICCERI, R., PIANI, L., PAPO, A., Sodium tripolyphosphate and polyphosphate as dispersing agents for kaolin suspensions: rheological

- characterization, **Colloids and Surface – A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, p. 219-230, 2002.
15. GNANAM, F.D., VISHISTA, K., Role of deflocculants on the rheological properties of boehmite sol, **Materials Letters**, v. 58, p. 1576-1581, 2004.
 16. PRECITECH, **Equipamentos para laboratórios e seminário de reologia**, 2004, cd-rom.
 17. LEWIS, J.A., Colloidal Processing of Ceramics, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 10, p. 2341-2359, 2000.
 18. NORTON, F.H., **Fine Ceramic: Technology and Applications**, New York: McGraw-Hill, 1970.
 19. _____, **Elements of Ceramics**, 2nd edition, Massachusetts: Addison-Wesley, 1974.
 20. WORRALL, W.E., **Clays and Ceramic Raw Materials**, New York: Wiley, 1975.
 21. SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, 2^a edição, v. 1, São Paulo: Edgard Blücher LTDA., 1989.
 22. AKSAY, I.A., Microstructure control through colloidal consolidation, in **Advanced Ceramics, Forming of Ceramics**, v.9, p. 94-104, Ohio: American Ceramic Society, 1984.
 23. KINGERY, W.D., Firing – The proof test for ceramic processing, in **Ceramic Processing Before Firing**, New York: Wiley, 1978.
 24. BOWEN, H.K., Basic Research needs on high-temperature ceramics for energy applications, **Journal of Materials Science Engineering**, v. 44, n. 1, p. 1, 1980.
 25. RHODES, W.H., Agglomeration and particle size effects on sintering of Ytria-stabilized zirconia, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, p. 19-33, 1981.
 26. LANGE, F.F. et al., Processing Related Fracture Origins: I, II and III, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 65, p. 396-408, 1983.
 27. STOBER, W., FINK, A., BOHN, E., Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, **Journal of Colloid Interface Science**, v. 26, p. 62-69, 1968.
 28. MATIJEVIC, E., Monodispersed metal (hydrous) oxides – A fascinating field of colloid science, **Accounts of Chemical Research**, v. 14, p. 22-29, 1981.

29. BARRINGER, E.A., BOWEN, H.K., Formation, packing and sintering of monodisperse TiO₂ powders, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 65, n. 12, p. C-199-C-201, 1982.
30. TABOR, D., WINTERTON, R.H.S., The direct measurements of normal and retarded van der Waals forces, **Proceedings of the Royal Society London A**, v. 312, p. 435-450, 1969.
31. ISRAELACHVILI, J.N., TABOR, D., The measurements of van der Waals dispersion forces in the range 1.5 to 130nm, **Proceedings of the Royal Society London A**, v. 331, p. 19-38, 1972.
32. ISRAELACHVILI, J.N., ADAMS, G.E., Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0-100 nm, **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 1 n. 74. p. 975-1001, 1978.
33. DRUCKER, W.A., SENDEN, T.J., PASHLEY, R.M., Direct measurements of colloidal forces using an atomic force microscope, **Langmuir**, v. 8, p. 1831-1836, 1992.
34. ZETA-METER Inc., **Potencial Zeta: Un curso completo en 5 minutos**, p. 1-8, www.zeta-meter.com/redchile.pdf, acessado em 13 de julho de 2004.
35. KONTA, J., Clay and man: clay raw materials in the service of man, **Applied Clay Science**, v. 10, n. 279, 1995.
36. GÜLER, Ç., BALCI, E., Effect of some salts on the viscosity of slip casting, **Applied Clay Science**, v. 13, n. 213, 1998.
37. LASKOWSK, J.S., RALSTON, J., **Colloid Chemistry in Mineral Processing**, New York: Elsevier Publisher, 1992.
38. RUDIN, A., **The Elements of Polymer – Science and Engineering**, 2nd edition, San Diego: Academic Press, 1999.
39. HUNTER, R.J., **Foundations of Colloid Science**, 2nd edition, Oxford University Press, 2001.
40. ORTEGA, F.S. et al, Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas – Parte II, **Cerâmica**, v. 43, março/abril, 1997.
41. POZZI, P. et al., **La reologia dei materiali ceramici tradizionali**, Faenza: Gruppo Editoriale Edritice, 1994.
42. POZZI, P. et al., **Reologia ceramica applicata**, Bologna: Faenza Edritice, 1989.

43. CHECCHINATO, F., Influência das características físico-químicas do tripolifosfato de sódio na defloculação de suspensões cerâmicas, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2002.
44. FALCONE Jr., J., Silicon Compounds (Silicates), **Encyclopedia of Chemical Technology**, 4ª edição, v. 22, New York: John Wiley & Sons, 1997.
45. VICIANO, F. et al., Controle de qualidade dos tripolifosfatos sódicos empregados na fabricação de engobes e esmaltes, **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 4, julho/agosto, p. 18-25, 2000.
46. FAISON, J., HABER, R.A., Use of polyphosphates as deflocculants of alumina, **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, n.12, p. 106-115, 1991.
47. MONTGOMERY, D.C., RUNGER, G.C., **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**, 2ª edição, Rio de Janeiro, 2003.
48. MONTGOMERY, D.C., **Design and analysis of experiments**, 4th ed., New York: John Wiley and Sons, 1997.
49. BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. E., BRUNS, R. E., **Planejamento e otimização de experimentos**, 2ª edição, São Paulo: Editora da Unicamp, 1996.
50. JURAN, J. M., **Controle da qualidade. Vol. 7 – Métodos especiais de apoio à qualidade**. São Paulo: McGraw-Hill, 1993.
51. CORNELL, J. A., **Experiments with mixtures-designs, models, and the analysis of mixtures data**, 2nd edition, New York: Wiley, 1990.
52. BERGMAN, R. et al., Experimental design and optimization, **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 42, p. 3-40, 1998.
53. BHATTI, M.A., **Practical optimization methods with Mathematica applications**, New York: Springer Telos, 2000.
54. MILLER, R.E., **Optimisation foundations and applications**, New York: John Willey and Sons, 2000.
55. EDGAR, T.F., HIMMELBLAU, D.M., **Optimization of chemical process**, New York: McGraw Hill, 1989.
56. CORREIA, S.L., HOTZA, D., SEGADÃES, A.M., Assessing the effect of raw materials on the linear shrinkage of fired ceramic bodies, **American Ceramic Society Bulletin**, v. 83, p. 9102-9108, 2004.
57. YILDIZ, N., EROL, M., BARAN, B., SARIKAYA, Y., CALIMLI, A., **Applied Clay Science**, v.13, p. 65, 1998.

58. GARRIDO, L., GAINZA, J., PEREIRA, E., **Applied Clay Science**, v.3, p. 323, 1988.
59. STANEVA, N.N., KASABOV, I.H., LONCHEV, H.A., **Ceramics International** v. 21, p. 119, 1995.
60. LAGALY, G., **Applied Clay Science**, v.4, p. 105, 1989.
61. COELHO, C., ROQUEIRO, N., HOTZA, D., **Materials Letters**, v. 52, p. 394, 2002.
62. PEREIRA, F.R., OLIVEIRA, A.P.N., DE NONI JR., A., HOTZA, D., SEGADÃES, A.M., LABRINCHA, J.A., **Industrial Ceramics**. v.23, p.87, 2003.
63. CORREIA, S. L., HOTZA, D., SEGADÃES, A.M., **Ceramics International**. v. 30, n. 6, p. 917, 2004.
64. GOMES, C.M., REIS, J.P., OLIVEIRA, A.P.N, SOUZA, J.A.R., HOTZA, D., Anais do V Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, UFRRJ, Rio de Janeiro, 2003.
65. YANG, C.H., LI, Y.J., WEN, T.C., **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 5, p. 1614-1621, 1997.
66. YANG, C.H., LI, Y.J., WEN, T.C., WU, M.S., CHANG, J.S., **Polymer**, v. 40, n. 4 p. 871-885, 1999.
67. CORNELL, J.A., RAMSEY, P.J., **Technometrics**, v. 40, n. 1, p. 48-61, 1998.
68. SCHABBACH, L.M., OLIVEIRA, A.P.N., FREDEL, M.C., HOTZA, D., **American Ceramic Society Bulletin**, v. 82, p. 47-50, 2003.
69. CORNELL, J.A., **Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixture Data**, 3rd edition, New York: John Wiley & Sons, 2002.
70. MYERS, R.H., MONTGOMERY, D.C., **Response Surface Methodology: Process and Product Optimisation Using Designed Experiments**, New York: John Wiley & Sons, 2002.
71. TSETSEKOU, A., AGRAFIOTIS, C., MILIAS, A., **Journal of European Ceramic Society**, v. 2, n.1, 363-373, 2001.
72. HORN, R.G., **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n.5, 1117-1135, 1990.
73. MCHALE, A.E., **Processing Additives. Engineered Materials Handbook - Ceramics and Glasses**, v. 4, American Technical Publishers, Herts, 115-121, 1991.

74. BRINKER C., SCHERER, G., **Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego: Academic Press, 1990.
75. SHEPPARD, L. M., **American Ceramic Society Bulletin**, v. 69, n. 5, 802-806, 1990.
76. MORENO, R., **American Ceramic Society Bulletin**, v. 71, n. 10, 1521-1531, 1992.
77. CAFAGGI, S., LEARDI, R., PARODI, B., CAVIGLIOLI, G., BIGNARDI, G., **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 65 139 – 147, 2003.
78. CORREIA, S.L., CURTO, K.A.S., HOTZA, D., SEGADÃES, A.M., **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, 2813-2818, 2003.
79. CORREIA, S.L., HOTZA, D., SEGADÃES, A.M., **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, (submitted), 2004.
80. GOMES, C.M., DE NONI JR., A., REIS, J.P., OLIVEIRA, A.P.N., HOTZA, D., **American Ceramic Society Bulletin**, vol. 83, n. 11, p. 9301-9304, 2004.
81. AMOROS, J.L., BARBA, A., BELTRAN, V., **Estructuras cristalinas de los silicatos e óxidos de las materias primas cerámicas**, Castellon: ITC, 1994.
82. SINGH, B.P., BESRA, L., BHATTACHARJEE, S., Factorial design of experiments on the effect of surface charges on stability of aqueous colloidal ceramic suspension, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 204, p. 175-181, 2002.
83. CORREIA, S.L., Desenvolvimento de metodologia de formulação de massas cerâmicas triaxiais utilizando delineamento de misturas e otimização, Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2004.
84. DEGEN, A., KOSEC, M., ROCAK, D., Ceramic suspension optimization using factorial design of experiments, **Journal of the European Ceramic Society**, n. 22, p. 391-395, 2001.
85. FERNANDEZ, C., VERNÉ, E., VOGEL, J., CARL, G., Optimisation of the synthesis of glass-ceramic matrix bicomposites by the “response surface methodology”, **Journal of the European Ceramic Society**, n. 23, p. 1031-1038, 2002.
86. YOON, D.H., LEE, B.I., Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications – Part I: Optimization using design of

- experiments, **Journal of the European Ceramic Society**, n. 24, p. 739-752, 2003.
87. GUILLAUME, B., BOSCHINI, F., GARCIA-CANO, I., RULMOT, A., CLOOTS, R., AUSLOOS, M., BaZrO₃ sintering process optimization with a precise control of the initial powder size distribution. A factorial design statistical analysis, **Journal of the European Ceramic Society**, Article in press, 2004.
88. BIEGLER, L.T., GROSSMANN, I.E., Retrospective on optimization, **Computers and Chemical Engineering**, n. 28, p. 1169–1192, 2004.
89. ADAMS, K.V. et al., Reformulation of whiteware bodies using characterization and linear programming methods and techniques, **Ceramic Bulletin**, n. 8, v. 63, p. 1039-1050, 1984.
90. PHELPS, G.W., Reformulation of whiteware bodies, **American Ceramic Society Bulletin**, n. 5, v. 55, p. 528-532, 1976.
91. STEFANOV, S., BATSCHWAROV, S., **Smalti Ceramici**, Faenza: Faenza Edritici, 1991.

13. OUTRAS PUBLICAÇÕES E APRESENTAÇÕES

- C.M. Gomes, A. De Noni Jr., J.P. Reis, J.A.R. Souza, A.P.N. Oliveira, D. Hotza, COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES CERÂMICAS TRIAXIAIS, apresentado durante a realização da IX Jornada de Jóvenes Investigadores de AUGM, Argentina, setembro de 2003.
- C.M. Gomes, J.P. Reis, J.A.R. Souza, A.P.N. Oliveira, D. Hotza, DETERMINAÇÃO DO TEOR ÓTIMO DE DEFLOCULANTE EM SUSPENSÕES CERÂMICAS TRIAXIAIS, apresentado no V Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, COBEQ-IC, Rio de Janeiro, novembro de 2003.
- C.M. Gomes, A. De Noni Jr., J.P. Reis, J.A.R. Souza, A.P.N. Oliveira, D. Hotza, WET PROCESSING OF TRIAXIAL CERAMICS USING A MIXTURE DESIGN APPROACH, In Proceedings of 4th International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, CD-ROM, submetido a revista MATERIALS SCIENCE FORUM, Guarujá, novembro de 2003.
- C.M. Gomes, A. De Noni Jr., J.P. Reis, J.A.R. Souza, A.P.N. Oliveira, D. Hotza, PROCESSAMENTO DE MASSAS CERÂMICAS TRIAXIAIS BASEADAS NO DELINEAMENTO DE MISTURAS, em Anais do XVIII Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia, CRICTE, Itajaí, 2003.
- C.M. Gomes, J.P. Reis, A. De Noni Jr., A.P.N. Oliveira, D. Hotza, INFLUENCE OF DIFFERENT TYPES OF SODIUM SILICATE IN COMPOSITIONS OF TRIAXIAL CERAMICS USING A MIXTURE DESIGN APPROACH, In VIII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico - QUALICER, Castellón, 2004.
- C.M. Gomes, J.P. Reis, A. De Noni Jr., A.P.N. Oliveira, D. Hotza, INFLUENCE OF COMPOSITION ON THE RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF TRIAXIAL CERAMICS, apresentado durante a International Conference of Particle Technology - PARTEC, Nuremberg, 2004.