

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

Fernando Cardoso Figueira

**OBTENÇÃO DE GRANILHAS POR GELIFICAÇÃO DE
SUSPENSÕES CERÂMICAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Dachamir Hotza

Coorientador:

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Florianópolis

2013

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da
Universidade Federal de Santa Catarina



Fernando Cardoso Figueira

OBTENÇÃO DE GRANILHAS POR GELIFICAÇÃO DE SUSPENSÕES CERÂMICAS

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de materiais.

Florianópolis, 26 de março de 2013.

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Dachamir Hotza,
Orientador, UFSC

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin,
Coorientador, UNESC

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi,
Membro externo, UFSCar

Prof. Dr. Valdir Soldi
Membro interno, QMC/UFSC

Dr^a. Luciana Maccarini Schabbach
Membro interno, PGMAT/UFSC

Dedico este trabalho à minha esposa Adriana e minha filha Manuela que são as razões da minha vida e à minha querida mãe, que mesmo não estando mais entre nós, continua presente em nossas vidas e corações.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Dachamir Hotza e Adriano Michael Bernardin pela orientação, aprendizado, confiança no meu trabalho e outras contribuições.

A toda minha família e em especial a minha esposa Adriana e minha filha Manuela pelo apoio, carinho e compreensão.

Ao Juliano, Claudinei e Jucilene pela amizade e caminhada juntos durante o mestrado.

À empresa Smalticeram pela disponibilidade de laboratórios, equipamentos e apoio na realização do mestrado.

À Eng.^a Daiane da empresa Natreb pelo fornecimento do equipamento utilizado na caracterização das granilhas.

Ao professor Valdir Soldi, pelo auxílio nos ensaios de caracterização.

Ao IDT - Instituto de Engenharia da UNESC, ao IMG - Instituto Maximiliano Gaidzinski, e aos laboratórios da UFSC pelos ensaios necessários para o desenvolvimento da dissertação.

A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada.

Albert Einstein

RESUMO

O alginato de sódio é um polissacarídeo encontrado tanto na matriz intercelular de algas marrons como em algumas espécies de bactérias. Devido a suas propriedades estabilizantes, gelificantes e espessantes, o alginato é amplamente usado industrialmente. Neste trabalho, o alginato de sódio é avaliado quanto à ação de promover a gelificação de uma suspensão cerâmica, gerando granilhas cerâmicas com forma de pequenos grânulos. As granilhas são matérias-primas amplamente utilizadas na indústria cerâmica de revestimento, pois conferem às placas de pavimento propriedades como resistência à abrasão, risco, e deslizamento, além de efeitos de textura. Inicialmente, foi desenvolvido um esmalte mate, sendo avaliado seu comportamento reológico e realizada sua caracterização físico-química. O alginato de sódio foi adicionado ao esmalte cerâmico durante a etapa de moagem e então pulverizado sobre uma solução de cloreto de cálcio com auxílio de uma pistola aerógrafa. As variáveis envolvidas no processo de obtenção das granilhas foram a fonte e a concentração de alginato de sódio e concentração de cloreto de cálcio, cada uma avaliada a dois níveis segundo um planejamento experimental estatístico. Os alginatos foram caracterizados quanto ao seu comportamento reológico, peso molecular e razão entre ácidos manurônicos e gulurônicos. As granilhas a verde foram avaliadas quanto a sua resistência mecânica à compressão, e a superfície dos grânulos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. As granilhas foram aplicadas sobre placas de pavimento e queimadas em forno a rolo. Os revestimentos cerâmicos foram avaliados quanto à resistência à abrasão superficial, resistência ao ataque químico e por microscopia óptica. Os resultados mostram que a resistência mecânica dos grânulos é afetada pela fonte e concentração de alginato de sódio e concentração de cloreto de cálcio. A morfologia, superfície e porosidade da superfície dos grânulos a verde não sofreram influência das variáveis envolvidas no processo de sua produção. As propriedades finais como resistência à abrasão superficial e resistência ao ataque químico das placas de revestimento cerâmico contendo as granilhas não apresentaram diferenças relacionadas às variáveis de processo. As imagens de microscopia óptica realizada nas placas de revestimento após o ensaio de abrasão mostram que existe uma relação entre a área e tamanho médio dos poros com a fonte de alginato de sódio empregada para obtenção das granilhas.

Palavras-chave: Granilha cerâmica. Alginato de sódio. Gelificação.

ABSTRACT

Sodium alginate is a polysaccharide found both in the intercellular matrix of brown algae and in some species of bacteria. Due to its stabilizing, thickening and gelling properties, alginate is widely used industrially. In this work sodium alginate is evaluated regarding the action of promoting the gellification of a ceramic suspension generating ceramic grits with form of small granules. Grits are materials widely used in the ceramic tile industry because they give the tile properties such as resistance to abrasion, scratch and slippage, as well as texture effects. Initially, a ceramic matte glaze was developed, and its rheological behavior and physicochemical characterization were carried out. Sodium alginate was added to the ceramic glaze during the grinding step and then pulverized into a solution of calcium chloride with the aid of a spray. The variables involved in obtaining the grits were source and concentration of sodium alginate, and calcium chloride concentration. Each variable was evaluated at two levels in a design of experiments (DoE). Sodium alginates were characterized regarding rheological behavior, molecular weight and ratio of mannuronic and guluronic acid. The green grits were evaluated by compression strength and the surface of the beads was analyzed by scanning electron microscopy. The grits were applied on tiles and fired in roller oven. Ceramic tiles were evaluated for surface abrasion resistance, resistance to chemical attack and by optical microscopy. The results show that the mechanical strength of the granules is affected by the source and concentration of sodium alginate and calcium chloride concentration. The morphology, surface area and porosity of the surface of the green granules were not influenced by variables of production process. The final properties such as surface abrasion resistance and resistance to chemical attack of tiles containing the granillas showed no differences related to process variables. Optical microscopy images carried out in tiles after abrasion test showed that there is a relationship between the average size and area of pores with a source of sodium alginate used to obtain the grits.

Keywords: Ceramic grits. Sodium alginate. Gelling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processos empregados para obtenção de granilhas a partir de fritas e suspensões cerâmicas.	26
Figura 2 - Característica estrutural dos alginatos: (a) monômeros do alginato, (b) conformação da cadeia, (c) distribuição de blocos (Draget et al., 2005).....	33
Figura 3 - Degradação de um alginato isolado de <i>Laminaria</i> , medida em função da viscosidade intrínseca ($[\eta]$) depois de 5h em diferente pH a 68°C (HAUG; LARSEN, 1963).....	35
Figura 4 - Curva de fluxo de dissolução do alginato de sódio com distintas concentrações medidas a 25°C (SANTACRUZ et al., 2005). 36	
Figura 5 - Viscosidade em solução aquosa de 1% em diferentes temperaturas (MCHUGH, 1987).....	37
Figura 6 - Esquema do processo de gelificação para (a) sistemas coloidais e (b) poliméricos (HIRATSUKA et al., 1995).....	39
Figura 7 - Tecnologia sol-gel e produtos obtidos (CANNAVALE et al., 2010).	40
Figura 8 - Mecanismo de gelificação do alginato na presença de cátions de cálcio (SANTACRUZ et al., 2005).	41
Figura 9 - Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados no estudo.	43
Figura 10 - Equipamento utilizado para pulverizar o esmalte sobre a solução de cloreto de cálcio.	50
Figura 11 - (a) Equipamento utilizado para determinar a resistência mecânica a verde das granilhas, (b) detalhe do punção superior, porta-amostra e indicador digital.	52
Figura 12 - Curvas de defloculação para os três defloculantes empregados no estudo.	58
Figura 13 - Viscosidade do esmalte EM em função da rotação.	58
Figura 14 - Viscosidade reduzida (μ_{red}) versus concentração (c) das soluções de alginato de sódio.	59
Figura 15 - Espectro de infravermelho do alginato de sódio ASV (a) e ASD (b).	61
Figura 16 - Viscosidade das soluções de alginato de sódio ASV e ASD em diferentes concentrações (taxa de cisalhamento 100s^{-1}).	62
Figura 17 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento aplicada as diferentes soluções de alginato de sódio.....	62

Figura 18 - Pressão de compactação em função da concentração de alginato de sódio (a) concentração de cloreto de cálcio de 0,2 mol/L e (b) concentração de cloreto de cálcio de 1,0 mol/L.	64
Figura 19 - Pressão de compactação em função da concentração do cloreto de cálcio (a) concentração do alginato de sódio 0,4 % m/v e (b) concentração do alginato de sódio 0,6 % m/v.....	65
Figura 20 - Micrografias das granilhas desenvolvidas (GR1 a GR8). ..	66
Figura 21- Micrografias da superfície das granilhas GR1 e GR2.	67
Figura 22- Micrografias da superfície das placas cerâmicas de revestimento. Poros evidenciados pelo agente manchante óxido de ferro vermelho.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição em carga do esmalte mate (EM) utilizado na produção da granilha.	45
Tabela 2 - Esmaltes obtidos com diferentes fontes e concentrações de alginato de sódio.	48
Tabela 3 - Valores de densidade e tempo de escoamento para os esmaltes desenvolvidos.	49
Tabela 4 - Granilhas desenvolvidas por diferentes condições de processamento.	50
Tabela 5 - Distribuição granulométrica das granilhas.	51
Tabela 6 - Nomenclatura das placas cerâmicas de revestimento obtidas pelas granilhas produzidas com diferentes condições de processamento.	53
Tabela 7 - Composição química expressa em óxidos do esmalte utilizado na obtenção da granilha cerâmica.	56
Tabela 8 - Coeficiente de dilatação térmica linear e ponto de fusão do esmalte mate EM e suporte cerâmico utilizado.	57
Tabela 9 - Valores da massa molecular viscosimétrica dos alginatos estudados.	60
Tabela 10 - Variáveis do processo de obtenção das granilhas e valores da pressão de compactação.	63
Tabela 11 - Classificação das placas de revestimento cerâmica quanto à resistência química.	68
Tabela 12 - Percentual e diâmetro médio dos poros da superfície das placas cerâmicas de revestimento.	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de variância
AS	Alginatos de sódio
ASD	Alginato de Sódio Dinâmica
ASV	Alginato de Sódio Vetec
C	Constante de calibração do capilar
<i>c</i>	Concentração de alginato de sódio
CET	Coeficiente de Expansão Térmica
CTCmat	Centro de Tecnologia em Materiais
EM	Esmalte mate
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
G	Ácido gulurônico
GR	Granilha
IDT	Instituto de Engenharia
IMG	Instituto Maximiliano Gaidzinski
M	Ácido manurônico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
M_v	Massa molar viscosimétrica
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
PA	Ponto de Amolecimento
PCR	Placa cerâmica de revestimento
PEI	Classe de abrasão
pH	Potencial hidrogeniônico
RPM	Rotações por minuto
α	Coeficiente de expansão térmica linear
γ	Radiação gama
μ_{red}	Viscosidade reduzida
μ_s	Viscosidade do solvente
[μ]	Viscosidade intrínseca
<i>v</i>	Viscosidade cinemática
ρ	Densidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	23
1.1 OBJETIVO GERAL	24
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
2 REVISÃO DA LITERATURA	26
2.1 GRANILHA CERÂMICA.....	26
2.1.1 Granilhas de frita	27
2.1.2 Granilhas de aglomerados.....	27
2.1.3 Propriedades e aplicações.....	29
2.2 FRITAS E VIDRADOS CERÂMICOS	29
2.2.1 Fritas cerâmicas	29
2.2.1.1 Óxidos formadores de rede.....	30
2.2.1.2 Óxidos modificadores de rede	30
2.2.1.3 Óxidos estabilizadores de rede	30
2.2.2 Vidrados cerâmicos.....	31
2.2.2.1 Matérias-primas reguladoras da fusibilidade.....	31
2.2.2.2 Matérias-primas matificantes	32
2.2.2.3 Matérias-primas reguladoras de reologia.....	32
2.3 ALGINATOS.....	33
2.3.1 Propriedades dos alginatos.....	34
2.3.1.1 Estabilidade de alginatos	34
2.3.1.2 Solubilidade.....	35
2.3.1.3 Viscosidade	36
2.3.2 Processo sol-gel.....	38
2.3.3 Mecanismo de gelificação dos alginatos	40
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
3.1 PREPARAÇÃO DO ESMALTE CERÂMICO	44
3.1.1 Estudo do comportamento reológico do esmalte	45
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ESMALTE	46
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ALGINATO DE SÓDIO	46
3.3.1 Comportamento reológico	46
3.3.2 Massa molecular por viscosidade intrínseca.....	47
3.3.3 Determinação da razão entre ácido manurônico e	
gulurônico	48
3.4 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS GRANILHAS ..	48

3.4.1 Classificação granulométrica.....	51
3.4.2 Resistência mecânica a verde.....	51
3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura	52
3.5 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS CERÂMICAS.....	53
3.5.1 Aplicação das granilhas sobre as placas	53
3.5.2 Resistência à abrasão superficial.....	54
3.5.3 Determinação de resistência ao ataque químico	54
3.5.4 Microscopia óptica.....	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 ESMALTE.....	56
4.1.1 Análise química	56
4.1.2 Análise dilatométrica	56
4.1.3. Comportamento reológico.....	57
4.2 ALGINATO DE SÓDIO	59
4.2.1 Massa molecular	59
4.3.2 Razão entre ácido manurônico e gulurônico	60
4.3.3 Comportamento reológico.....	61
4.4 GRANILHAS A VERDE	63
4.4.1 Resistência mecânica a verde.....	63
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura	65
4.5 PLACAS CERÂMICAS SINTERIZADAS	67
4.5.1 Resistência à abrasão superficial.....	67
4.5.2 Determinação de resistência ao ataque químico	67
4.5.3 Microscopia óptica	68
5 CONCLUSÕES.....	72
6 REFERÊNCIAS.....	74

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

As granilhas são materiais amplamente utilizados no setor de revestimento cerâmico como complemento aos esmaltes bases que cobrem todo o suporte argiloso. Estas são aplicadas a seco sobre os esmaltes de maneira que ficam sobre a superfície do revestimento após a queima, sendo, portanto os primeiros elementos a sofrer a ação de agentes químicos e físicos (MONRÓS et al, 2000).

Os processos comumente empregados para obtenção de granilhas são realizados a partir de: (i) fritas cerâmicas que são secas, moídas e classificadas com tamanhos de partícula definidos com a utilização de peneiras e (ii) suspensão cerâmica que é preparada pela moagem de um esmalte cerâmico, seguida pela aglomeração e ocasionalmente trituração dos aglomerados, por fim classificação granulométrica dos grânulos. As granilhas obtidas com uma faixa de tamanho de partícula definida são então aplicadas sobre o produto cerâmico por dispersão homogênea ou de forma seletiva e heterogênea.

Um inconveniente no processo de obtenção de granilha por fritas cerâmicas é a grande variedade de fritas que deve ser produzida para se obter granilhas com diferentes características como tipologia, dilatação térmica, temperatura de amolecimento, textura superficial. Esse amplo portfólio de produtos dificulta o planejamento de processo e gestão de estoques de uma planta industrial. Além do exposto, existem outras dificuldades como a grande quantidade de subproduto que é gerado (partículas com tamanho fora de especificação). Por fim, há um problema na fabricação de granilhas, que é a presença de pequenas partículas infundidas oriundas da frita, que provocam a aparição de defeitos pontuais, como arestas cortantes sobre a superfície vidrada após a queima.

Os aglomerados de suspensão cerâmica inicialmente resolveram o problema de infundidos e, por permitirem a adição de uma ampla gama de matérias-primas in natura, pode-se obter uma grande variedade de propriedades sem a necessidade de um grande portfólio de fritas. Os aglomerados apresentam como ponto negativo o alto custo energético de produção, além de grandes investimentos para montagem da planta industrial.

Nesse sentido, o presente trabalho consistiu no desenvolvimento de um método alternativo para produção de granilhas, que tem como princípio a gelificação de uma suspensão cerâmica. O

método consiste em envolver um vidrado cerâmico em um gel à base de alginato de sódio.

O alginato é amplamente utilizado em alimentos, cosméticos, medicamentos e também encontra aplicação na indústria têxtil e de papel. Atualmente vem sendo utilizado em aplicações inovadoras na área médica, farmacêutica e cerâmica (DRAGET; TAYLOR, 2011).

Os alginatos são polissacarídeos naturais que podem ser empregados no processamento cerâmico como ligantes. Além disso, devido ao seu comportamento espessante, os alginatos apresentam interessantes propriedades como agente gelificante (SANTACRUZ et al., 2005).

O gel pode ser obtido em função das propriedades do ácido algínico em apresentar sais solúveis com metais alcalinos e insolúveis com metais di ou polivalentes. Assim sendo, o alginato de sódio diluído na suspensão cerâmica, quando gotejado em uma solução de cloreto de cálcio, origina um composto insolúvel como resultado da interação eletrostática entre o cátion e os grupos iônicos e polares do alginato. O resultado dessa reação é a formação de uma estrutura uniforme, tridimensional que assume a forma de um *pellet*.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um método alternativo para produção de granilhas, utilizando como princípio a gelificação de uma suspensão cerâmica.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Estudar as granilhas cerâmicas quanto a suas propriedades físicas e químicas e os processos empregados em sua fabricação;
- Avaliar o alginato de sódio como agente responsável pela gelificação de uma suspensão cerâmica;
- Compreender os fenômenos envolvidos no processo de gelificação;
- Determinar as propriedades necessárias em uma suspensão cerâmica para seu emprego como granilha;
- Definir e otimizar as variáveis envolvidas no processo de obtenção das granilhas pelo processo de gelificação;

- Caracterizar as granilhas quanto as suas propriedades físicas e químicas e correlacioná-las com as variáveis de processo envolvidas na sua produção;
- Caracterizar as placas cerâmicas de revestimento contendo as granilhas obtidas por gelificação quanto às propriedades finais exigidas para sua comercialização.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 GRANILHA CERÂMICA

As granilhas cerâmicas são compostas de partículas com tamanho compreendido entre 500 a 1500 μm , obtidas a partir de fritas moídas ou por aglomeração de suspensões cerâmicas (Figura 1). Esses materiais são amplamente empregados na cerâmica de revestimento, pois conferem às placas de pavimento propriedades mecânicas como resistência à abrasão, ao risco, ao deslizamento e diversos efeitos de textura.

A granilha obtida com uma faixa de tamanho de partícula definida é então aplicada sobre o produto cerâmico por dispersão homogênea ou de forma seletiva e heterogênea.

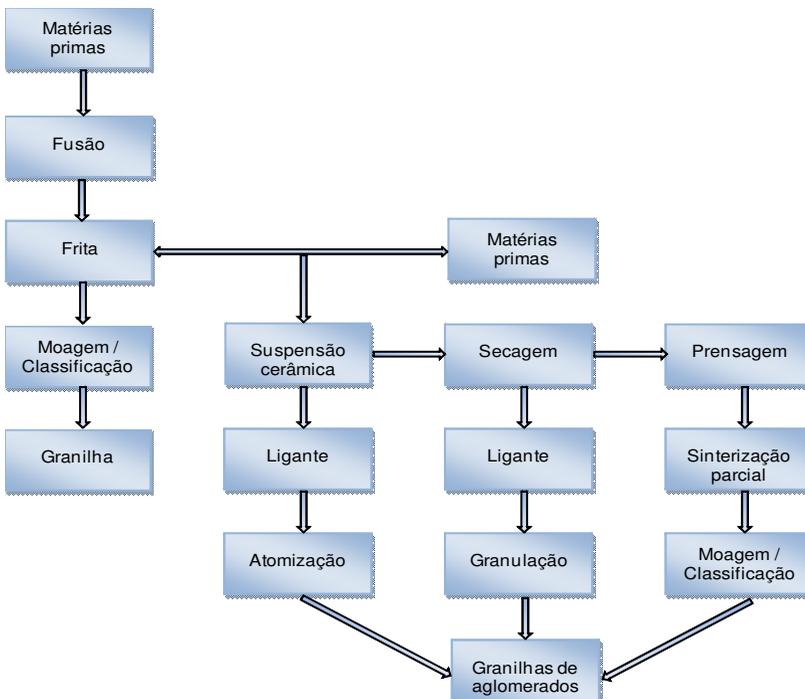


Figura 1 - Processos empregados para obtenção de granilhas a partir de fritas e suspensões cerâmicas.

2.1.1 Granilhas de frita

O processo comumente empregado para obtenção de granilhas consiste na produção de fritas cerâmicas que são secas para eliminar a umidade resultante do processo de fritagem. Em seguida, são moídas e classificadas por peneiras em uma distribuição de tamanho de partículas preestabelecida.

Sendo a frita a única matéria-prima utilizada nesse processo de produção de granilhas, é necessário que esta seja criteriosamente formulada para que atenda todas as especificações para seu emprego, como tipologia, dilatação térmica, temperatura de amolecimento, textura e resistência mecânica e química.

Os efeitos estéticos obtidos mediante o emprego de combinações dos diversos tipos de frita podem ser alterados utilizando essas mesmas fritas, mas com distribuições de tamanhos de partículas distintas (DURÁN et al., 2001).

Algumas dificuldades encontradas no processo para obtenção de granilhas são a grande quantidade de subproduto que é gerada (partículas com tamanho fora de especificação) e a presença de pequenas partículas infundidas englobadas na frita, que provocam a aparição de defeitos pontuais, como partículas cortantes e com arestas sobre a superfície vidrada queimada. A presença dos infundidos nas granilhas tem sua origem principalmente devido a: (i) desgaste abrasivo na parede do forno, provocado pela frita durante sua fusão; (ii) presença de partículas de matérias-primas refratárias, que não tiveram tempo suficiente para se dissolver.

Após a obtenção das fritas, a produção das granilhas se dá por uma operação física de redução do diâmetro das partículas. Durante o peneiramento da frita moída não é suficiente apenas obter-se uma granilha que esteja entre um intervalo mínimo e máximo, e sim obter todo o intervalo da distribuição de tamanho de partícula controlado segundo padrões específicos (RINCÓN et al., 1992).

2.1.2 Granilhas de aglomerados

As granilhas de aglomerados surgiram inicialmente para superar o problema resultante da presença de infundidos na frita, visto que quando as partículas de infundidos são finamente moídas, o defeito praticamente desaparece. No início, o componente principal do aglomerado era uma única frita. Atualmente, esses produtos são

fabricados geralmente com diferentes ingredientes, como é o caso das composições para vidrados de pavimento.

O processo de fabricação de um aglomerado compreende as seguintes etapas básicas: preparação e moagem a úmido, secagem, aglomeração, ocasionalmente trituração dos aglomerados, e classificação por tamanhos. A moagem é realizada geralmente por via úmida para se obter um tamanho de partícula adequado e uma mistura íntima dos componentes. Os procedimentos empregados para obtenção dos aglomerados podem ser classificados em dois grandes grupos, tendo como critério o tipo de ligação existente entre as partículas:

- Procedimentos baseados na adição de ligantes orgânicos;
- Procedimentos baseados na sinterização.

Independentemente do processo adotado, os aglomerados resultantes devem possuir uma resistência mecânica suficiente para suportarem sem deterioração as ações mecânicas a que estarão submetidos, fundamentalmente durante seu transporte e aplicação (RINCÓN et al., 1992).

(a) Procedimentos baseados na adição de ligantes

Alguns destes processos têm por base a adição de um ligante orgânico ao pó do esmalte moído e seco. A aglomeração é realizada em granuladores contínuos ou descontínuos. Outro procedimento muito empregado consiste em adicionar o ligante à suspensão de barbotina e efetuar de forma simultânea a secagem e a aglomeração das partículas em altas temperaturas em um granulador ou por meio de atomização, obtendo-se assim grânulos muito resistentes.

(b) Procedimentos baseados em sinterização parcial

O material previamente conformado, geralmente por prensagem, é submetido a um ciclo térmico que permite a sinterização parcial da peça pela fusão de alguns de seus componentes.

Para que a peça conformada (na forma de pastilha ou retangular) adquira a consistência necessária para sua manipulação nas etapas anteriores à queima, na formulação são adicionados componentes plásticos e em certas ocasiões pequenas proporções de ligantes. A sinterização parcial da peça é realizada em fornos de queima rápida. A temperatura de sinterização varia, de um vidrado para outro, entre 550 e 800°C. A peça sinterizada é triturada e separada em faixas de tamanho

de partículas de acordo com o intervalo de tamanhos adequado (RINCÓN et al., 1992).

2.1.3 Propriedades e aplicações

As granilhas, entre outras aplicações, são comumente empregadas em produtos que exigem uma elevada resistência à abrasão superficial, como os pavimentos de áreas externas com alto tráfego. A granilha aplicada sobre a superfície esmaltada reduz o contato entre o produto e a partícula abrasiva, conservando assim as propriedades originais do produto.

Outras propriedades importantes a serem destacadas estão relacionadas com a resistência ao risco e elevados coeficientes de atrito, em função da redução da área de contato como detalhado anteriormente. Assim, os revestimentos cerâmicos granilhados têm aplicação em calçadas e ambientes escorregadios.

Existem, porém, alguns produtos que têm uma aplicação de granilha em apenas alguns detalhes da peça, como os listelos e outras peças especiais. A granilha muito fina, com tamanho de partícula compreendido entre 0,05 e 0,25 mm, comumente chamada de “vítrosa”, é aplicada de forma seletiva sobre desenhos, e após a queima adquire efeitos de relevo e textura.

2.2 FRITAS E VIDRADOS CERÂMICOS

2.2.1 Fritas cerâmicas

As fritas cerâmicas são materiais de natureza vítrea, preparadas por fusão, em temperaturas elevadas (em torno de 1500°C), a partir de uma mistura de matérias-primas de natureza cristalina. Essas, durante o processo de fabricação, formam uma massa fundida homogênea que, ao final do processo, é resfriada instantaneamente em ar ou água, com o objetivo de manter sua estrutura vítrea e favorecer sua desintegração em pequenos grânulos ou escamas de vidro, originando a frita propriamente dita (SÁNCHEZ; ENRIQUE, 1996).

As fritas puras ou misturadas com outras matérias-primas são moídas e aplicadas na superfície do corpo cerâmico que, após a queima, adquirem aspecto vítreo. Todos os vidrados utilizados na fabricação industrial de revestimentos cerâmicos apresentam uma parte fritada em maior ou menor proporção em sua composição, sendo que essa proporção vai depender do tipo de produto e condições de queima.

Do ponto de vista de sua composição química, as fritas cerâmicas são combinações de diferentes óxidos provenientes de um grande número de matérias-primas, sendo considerada a ação de cada componente no resultado final de suas propriedades físico-químicas. Assim, as fritas são formadas por constituintes cujas funções são semelhantes aos constituintes de um vidro comum, como apresentado a seguir:

2.2.1.1 Óxidos formadores de rede

São elementos responsáveis pela formação do esqueleto das estruturas vítreas e, portanto, responsáveis por suas características principais. São formados por unidades estruturais que não se repetem a distâncias regulares. A unidade básica consiste em uma combinação tetraédrica (tetraedro Si-O) ou triangular (B-O) de um elemento formador de vidro, com o oxigênio.

Essas condições podem ser cumpridas por óxidos de fórmula RO_2 , RO_3 e R_2O_3 de forma em que é confirmada a existência de vidros de B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 e P_2O_5 (RENAU, 1991).

2.2.1.2 Óxidos modificadores de rede

São elementos que ocupam os interstícios da rede do vidro enfraquecendo as ligações (diminuindo, portanto a energia necessária para rompê-las). Assim, quando se introduz um elemento modificador na estrutura do vidro, suas propriedades mudam, em consequência afetando a fusibilidade, dureza, estabilidade da rede, entre outras. Os modificadores de rede mais comumente utilizados são o Li, Na, K, Ca, Mg, Ba, Sr, Pb e Zn (RENAU, 1991).

2.2.1.3 Óxidos estabilizadores de rede

O vidro possui uma estrutura não cristalina, ou seja, uma estrutura desordenada. Essa estrutura se encontra termodinamicamente instável e assim apresenta uma tendência a voltar ao estado cristalino, um fenômeno conhecido como devitrificação. Os estabilizantes de rede (R_2O_3) atuam dando estabilidade à estrutura não cristalina (evitando, portanto, a transformação de uma estrutura não cristalina a uma estrutura cristalina). O principal estabilizador de rede é o Al_2O_3 (RENAU, 1991).

2.2.2 Vidrados cerâmicos

Os vidrados são camadas finas de material que recobrem a superfície de uma peça cerâmica, denominada suporte. Sua natureza pode ser exclusivamente vítrea, constituída por uma ou várias fases imiscíveis, ou vitrocristalinas, contendo uma matriz vítrea e uma ou várias fases cristalinas (ESCRIG, 2010).

O emprego de vidrados para recobrimento dos suportes cerâmicos apresenta dois grandes objetivos; (i) adequar o produto à necessidade ao uso no qual está destinado e/ou (ii) proporcionar qualidades estéticas específicas. A adequação do produto ao uso está, em geral, relacionada com a melhora das propriedades superficiais comuns ao suporte cerâmico, tais como, tornar o corpo impermeável e de fácil limpeza, menos poroso, mais resistente ao risco e desgaste abrasivo, insolúvel em água e a reativos que podem entrar em contato com ele.

As características estéticas e decorativas dos vidrados estão relacionadas com as propriedades finais que se deseja no produto, e constituem um meio de expressão artística, conjugando elementos de cor, formas, textura, brilho, transparência e opacidade (CORDONCILLO; CARDA, 2001).

Em geral, pode-se admitir que as matérias-primas empregadas para formular um vidrado devam cumprir algumas das seguintes funções:

- Regular a fusibilidade;
- Matificar;
- Evitar a sedimentação da suspensão aquosa.

2.2.2.1 Matérias-primas reguladoras da fusibilidade

As matérias-primas fundentes mais importantes utilizadas na formulação dos vidrados são as fritas, que conferem ao vidrado a estrutura vítrea básica e cujas propriedades são alteradas pelos componentes restantes.

O outro grupo de matérias-primas que confere fusibilidade aos vidrados são os feldspatos. Os mais utilizados são os sódico-potássicos, com relações sódio/potássio variáveis que modificam seu grau de fusibilidade (SÁNCHEZ, 1997).

2.2.2.2 Matérias-primas matificantes

O efeito mate produzido na superfície de alguns vidrados cerâmicos tem sua origem na rugosidade desta superfície, provocada por existência de inclusões heterogêneas, pelo desenvolvimento de finos cristais superficiais e também por alterações químicas e mecânicas em sua superfície. Nos vidrados aplicados por via úmida, a rugosidade final do vidrado pode ser obtida basicamente por dois mecanismos: (i) Fusão ou dissolução incompleta de algumas das matérias-primas durante a queima do vidrado; ou (ii) (b) Devitrificação de algumas espécies cristalinas durante a etapa de resfriamento do ciclo de queima do vidrado.

No primeiro caso, a matéria-prima normalmente utilizada para matificar, por não ser solúvel na fase vítrea, é a alumina (Al_2O_3). Esse é um material muito refratário que dissolve apenas durante a queima do vidrado. Assim, há uma relação direta do grau de matificação do vidrado final com o tamanho de partícula da alumina utilizada.

Alternativamente, a matificação produzida por devitrificação é normalmente consequência da presença de fases cristalinas cálcicas e de zinco. A matéria-prima normalmente empregada para introduzir CaO é o carbonato de cálcio. Alternativamente ao carbonato de cálcio, podem ser utilizadas wolastonita e dolomita ($CaCO_3.MgCO_3$). No que se refere aos vidrados matificados pela presença de willemita, adiciona-se como matéria-prima cristalina o óxido de zinco (ZnO) (SÁNCHEZ, 1997).

2.2.2.3 Matérias-primas reguladoras de reologia

Para a correta aplicação dos vidrados é necessário ajustar as propriedades físico-químicas das suspensões aquosas para adaptar a aplicação às diferentes técnicas de esmaltação (DURÁN et al., 2001). Para se conseguir estes objetivos, é empregada uma série de aditivos de natureza orgânica e inorgânica (carboximetilcelulose, defloculantes) e algumas matérias-primas, consideradas a seguir.

O caulim é utilizado com a finalidade de evitar a sedimentação das partículas suspensas na água da barbotina. Além do caulim, é empregada com a mesma finalidade a bentonita, que é um mineral argiloso muito plástico e contendo partículas muito finas. Deve-se levar em conta, entretanto, que por suas características peculiares as bentonitas modificam acentuadamente as propriedades reológicas das suspensões, aumentando sua pseudoplasticidade e viscosidade. Assim,

devem ser utilizadas em pequenas proporções e com cuidado (SÁNCHEZ, 1997).

2.3 ALGINATOS

O alginato, sal do ácido algínico, é um polissacarídeo encontrado como um componente estrutural em algas marinhas marrons (*Phaeophyceae*) compreendendo até 40% do peso seco e recobrando, extracelularmente, algumas espécies de bactérias do solo (MOE et. al, 1995). A principal função do alginato nas algas é estrutural, conferindo resistência e flexibilidade ao tecido. Devido à sua habilidade de reter água e suas propriedades estabilizantes, gelificantes e espessantes, o alginato é amplamente usado industrialmente (STEPHEN, 2006).

O ácido algínico é um polímero linear contendo blocos de β -D-ácido manurônico (unidades M) e de α -L ácido gulurônico (unidades G) conforme Figura 2a. Assim, uma molécula de alginato pode ser considerada como um copolímero contendo blocos MG ligados, (Figura 2b). Os resíduos monoméricos de M e G unem-se em homopolímeros de bloco M (MMMMMM) e bloco G (GGGGGG), ou em blocos heteropoliméricos alternados (MGMGMG) (Figura 2c).

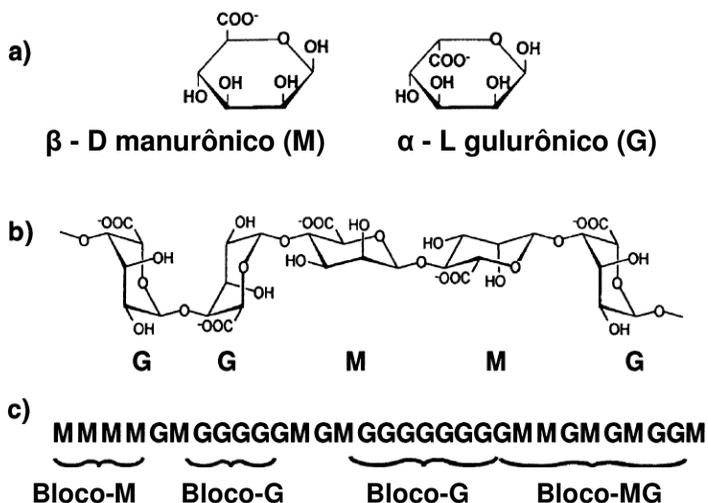


Figura 2 - Característica estrutural dos alginatos: (a) monômeros do alginato, (b) conformação da cadeia, (c) distribuição de blocos (Draget et al., 2005).

O polímero resultante, em função da posição do grupo carboxílico, forma uma estrutura em zigue-zague na região do bloco G e uma estrutura mais linear na região do bloco M (SMIDSØD et al., 1966) (SMIDSRØD, O.; HAUG, 1965).

A sequência em que se dispõem os ácidos é variável, e depende da alga e da parte desta utilizada na sua fabricação e também do período de existência da alga, pois a transformação das unidades (M em G) é realizada por enzimas que estão presentes em algas de maior idade (REES; WELSH, 1977).

Portanto, os ângulos de ligação formados nos grupos G são mais favoráveis a uma união eletrostática com cátions polivalentes, resultando a uma maior tendência a formar géis (ARMISÉN, 2000 apud SANTACRUZ et al., 2005). A quantidade dos diferentes tipos de blocos presentes no alginato vai determinar as propriedades gelificantes, e sua manipulação permite obter uma grande variedade de propriedades.

2.3.1 Propriedades dos alginatos

2.3.1.1 Estabilidade de alginatos

O alginato é susceptível a uma variedade de processos de despolimerização. Em função do pH, a degradação do alginato é mínima próxima ao pH neutro e aumenta em ambas as direções (HAUG; LARSEN, 1963) conforme verifica-se na Figura 3. O aumento da instabilidade em valores de pH menores que 5 é explicado por uma hidrólise catalisada por próton, enquanto a reação responsável pela degradação em pH 10 e acima é a eliminação β -alcóxi (SMIDSØD et al., 1963).

Radicais livres degradam o alginato principalmente em despolimerização por reações de oxidação-redução causadas por contaminação de agentes redutores como polifenóis quando presentes em algas marrons (SMIDSØD et al., 1967). O efeito da radiação γ é geralmente desastroso e leva a um dano irreversível. Acredita-se que, sob estas condições, o O_2 é consumido pela formação de um radical livre OH muito reativo (MALONE et al., 1990).

O alginato de sódio é produzido em vários graus, geralmente descrito como alginato de baixa, média e alta viscosidade (em relação à solução aquosa a 1%). Alginatos com alta viscosidade são menos estáveis que aqueles com uma baixa viscosidade (MCHUGH, 1987).

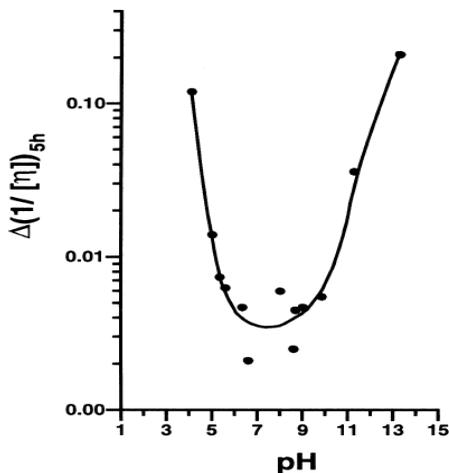


Figura 3 - Degradação de um alginato isolado de *Laminaria*, medida em função da viscosidade intrínseca ($[\eta]$) depois de 5h em diferente pH a 68°C (HAUG; LARSEN, 1963).

Alginatos de sódio de baixa viscosidade (até cerca de 50 mPa·s) foram armazenados a 10-20°C, sem alteração observável durante 3 anos. Alginatos de sódio de viscosidade média (até cerca de 400 mPa·s) mostram uma perda de 10% a 25°C e 45% de perda em 33°C após um ano, e alginatos de alta viscosidade são menos estáveis (MCHUGH, 1987).

2.3.1.2 Solubilidade

Existem essencialmente três parâmetros químicos que determinam o limite de solubilidade do alginato em água. O pH do solvente é importante (em pH ácido precipita o ácido algínico), a força iônica do meio também tem um papel importante e obviamente, o conteúdo de íons gelificantes no limite de solubilidade do solvente. Nesse último caso, a dureza da água (i.e., o conteúdo de íons Ca^{2+}) é provavelmente o maior problema (STEPHEN, 2006).

Por outro lado, a solubilidade do alginato é também controlada por fatores físicos. Quando pós de alginatos solúveis são molhados em água, ocorre a hidratação das partículas resultando em uma superfície pegajosa. A menos que algumas precauções sejam tomadas, as partículas irão se unir rapidamente, resultando em aglomerados que são muito lentos para se hidratarem e dissolverem completamente. O

tamanho e tipo de partícula afetam o comportamento de solubilidade (MCHUGH, 1987).

2.3.1.3 Viscosidade

Muitos dos usos do alginato dependem do seu efeito de espessamento, sua capacidade para aumentar a viscosidade de sistemas aquosos usando concentrações relativamente baixas. Nas concentrações utilizadas na maioria das aplicações, a viscosidade das soluções de alginato apresenta um comportamento pseudoplástico, onde a solução flui mais facilmente quanto mais é agitada ou bombeada (a viscosidade diminui quando a taxa de cisalhamento aumenta). Esse efeito é reversível exceto em taxas de cisalhamento muito elevadas. É mais marcante com alginatos de alta massa molecular e com soluções de alginato de sódio que contêm íons de cálcio. Vários fatores influenciam a viscosidade de soluções de alginato, como descrito a seguir (MCHUGH, 1987).

(a) Concentração

Ao aumentar a concentração da dissolução, a viscosidade aumenta fortemente. A Figura 4 apresenta as curvas de fluxo de dissoluções de alginato de sódio a diferentes concentrações (0,1%, 0,5% e 1,0% em massa).

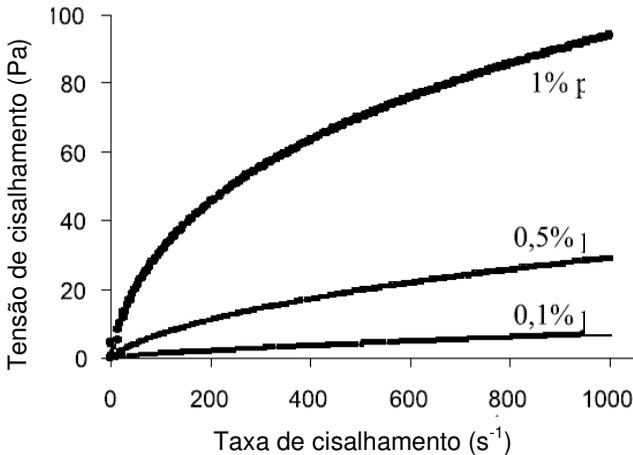


Figura 4 - Curva de fluxo de dissolução do alginato de sódio com distintas concentrações medidas a 25°C (SANTACRUZ et al., 2005).

À baixa concentração (0,1%) a curva apresenta um comportamento newtoniano. No entanto, ao aumentar a concentração, o comportamento reológico passa a ser pseudoplástico e aumenta a viscosidade para a mesma taxa de cisalhamento. Nos três casos, o pH é constante (6,7) (COTTRELL; KOVACS, 1980 apud SANTACRUZ et al., 2005).

(b) *Temperatura*

A viscosidade diminui com o aumento da temperatura, a uma taxa média de 2,5% por °C (Figura 5). Ao se resfriarem, não recuperam os valores de viscosidade inicial devido à despolimerização produzida, a qual depende da temperatura, do tempo de aquecimento e da massa molecular do alginato (WHISTLER; BEMILLER, 1993).

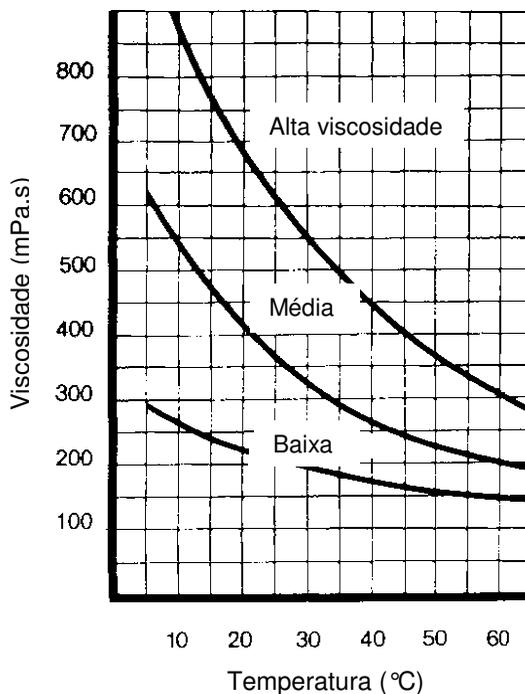


Figura 5 - Viscosidade em solução aquosa de 1% em diferentes temperaturas (MCHUGH, 1987).

(c) *pH*

A viscosidade de soluções de alginato não é afetada no intervalo de pH de 5-11. Em pH abaixo de 5, os íons livres $-\text{COO}^-$ da cadeia começam a se tornar protonados para $-\text{COOH}$, e deste modo a repulsão eletrostática entre as cadeias é reduzida. Assim, essas são capazes de se aproximarem e formar pontes de hidrogênio, produzindo maior viscosidade (KING, 1983).

Quando o pH é ainda mais reduzido, um gel irá se formar, geralmente entre pH 3-4. No entanto, se existir alginato de cálcio residual esta gelificação pode ocorrer próxima ao pH 5. Se o pH é reduzido rapidamente de pH 6 para pH 2, um precipitado gelatinoso de ácido algínico irá se formar. Acima de pH 11, despolimerização lenta ocorre nas soluções de alginato, resultando em uma queda na viscosidade (KING, 1983).

(d) *Íons de cálcio*

Baixas concentrações de íons de cálcio em uma solução de alginato aumentam a sua viscosidade, e quantidades maiores resultarão na formação de um gel. A adição de Ca^{2+} é, portanto, uma forma de aumentar a viscosidade de uma solução sem ter que aumentar tanto a quantidade de alginato dissolvida ou a massa molecular do alginato usado. Isso também permite que as propriedades de fluidez das soluções sejam ajustadas (reduzidas) pela adição de agentes sequestrantes de sais como EDTA e policarboxilatos (MCHUGH, 1987).

2.3.2 Processo sol-gel

O termo sol é definido para uma dispersão de partículas coloidais com dimensão entre 1 e $100\mu\text{m}$, estáveis em um fluido, enquanto que o gel pode ser visto como sendo formado por dois sistemas: (i) estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) resultante da agregação linear de partículas primárias (Figura 6a) que ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas; (ii) cadeias poliméricas (gel polimérico) que são preparadas por soluções onde a gelificação ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (Figura 6b) (HIRATSUKA et al., 1995).

Reagentes químicos para a preparação de fases estacionárias sol-gel normalmente incluem pelo menos um precursor, geralmente um metal alcóxido $\text{M}(\text{OR})_x$, um solvente para dispersão do precursor, um

catalisador que pode ser um ácido ou uma base e água (KUMAR et al., 2008).

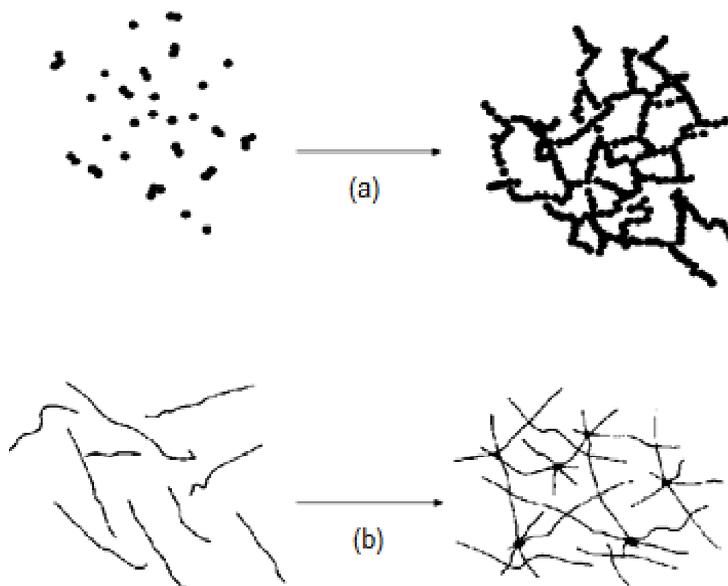


Figura 6 - Esquema do processo de gelificação para (a) sistemas coloidais e (b) poliméricos (HIRATSUKA et al., 1995).

Um método sol-gel típico para fabricação de materiais inicia-se com uma solução consistente de composto metálico, como um metal alcóxido e acetilacetona como fonte de óxidos, água como agente de hidrólise, álcool como solvente e catalisador ácido ou básico. O composto metálico sofre hidrólise e policondensação à temperatura ambiente, dando origem ao sol, onde polímeros ou finas partículas são dispersas. Reações adicionais conectam as partículas, solidificando o sol em um gel úmido, que ainda contém água e solvente. Geralmente várias formas são geradas durante a transformação sol-gel. Vaporização da água e do solvente produz um gel seco como produto final. Aquecimento do gel a altas temperaturas produz um material de óxido denso como produto final. A Figura 7 mostra os passos no processamento sol-gel de materiais e exemplos de microestruturas finais dos produtos (CANNAVALE et al., 2010).

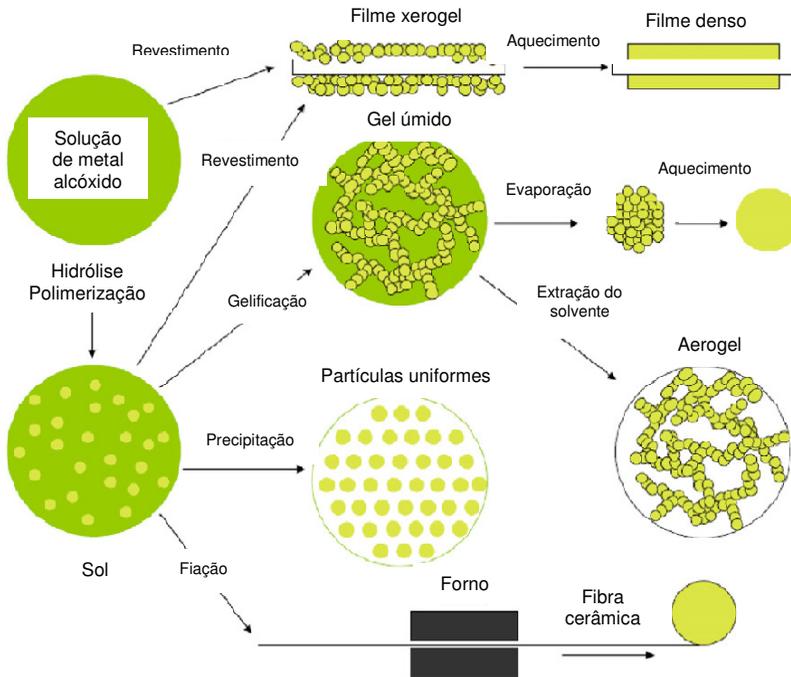


Figura 7 - Tecnologia sol-gel e produtos obtidos (CANNAVALE et al., 2010).

2.3.3 Mecanismo de gelificação dos alginatos

Quando se adiciona um sal de cátion polivalente na solução de alginato aparece instantaneamente um gel ou precipitado, como resultado da interação eletrostática entre o cátion e os grupos iônicos e polares do alginato, que é favorecida pela conformação em zigue-zague de suas cadeias. O modelo aceito para formação de gel consiste no modelo de “caixa de ovo” (GRANT et al., 1973), que requer um mecanismo cooperativo de ligação de duas ou mais cadeias, Figura 8. As unidades da cadeia do ácido gulurônico são mostradas como um análogo bidimensional de uma caixa de ovo ondulada com interstícios em que os íons de cálcio podem se alojar e se coordenar, A Figura 8 ilustra esquematicamente a formação do gel devido à ligação eletrostática produzida na presença de íons de cálcio.

O cálcio tem sido empregado como o íon divalente para a formação de gel porque seus sais são menos custosos, facilmente

disponíveis e não tóxicos. Quando o teor de cálcio é pequeno, produz-se um gel fraco; no entanto, quando se adiciona um excesso de cálcio, obtém-se um gel com grumos ou ocorre a precipitação de alginato de cálcio (MCHUGH, 1987).

Alginatos são sais polivalentes insolúveis. O magnésio é o único cátion divalente que não forma gel com o alginato e pode ser explicada pela preferência de Mg^{2+} pelo retículo intramolecular, em vez da intermolecular dos demais cátions polivalentes. Assim, a adição controlada de qualquer outro cátion polivalente leva o alginato à formação de um gel, podendo estabelecer uma série de afinidade crescente dos alginatos por cátions alcalino-terrosos como $Mg << Ca < Sr < Ba$ (SANTACRUZ et al., 2005).

Em contraste com a gelificação de muitos polissacarídeos, géis de alginato são formados a frio, sendo esses géis mais ou menos independentes da temperatura. A cinética do processo de gelificação, entretanto, pode ser fortemente modificada pela alteração na temperatura, mas a transição sol/gel sempre ocorrerá se a gelificação for favorecida. Dessa forma, a propriedade final do gel será alterada se a gelificação ocorrer em diferentes temperaturas (DRAGET et al., 2005).

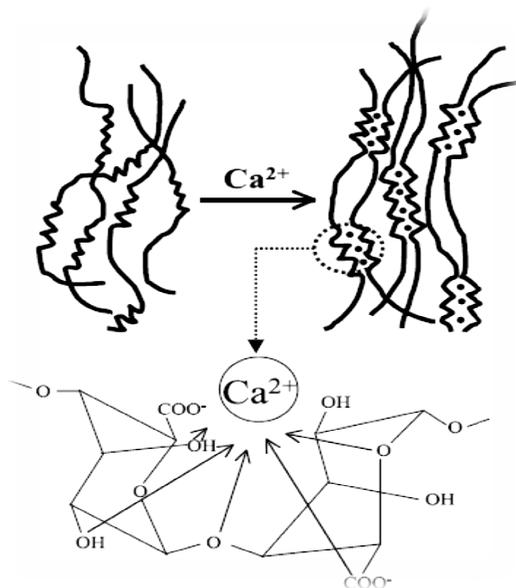


Figura 8 - Mecanismo de gelificação do alginato na presença de cátions de cálcio (SANTACRUZ et al., 2005).

A força do gel depende da fonte (espécie das algas), da concentração e do grau de polimerização do alginato e da concentração de cálcio em solução. Alginatos de algas marinhas distintas podem ter diferentes razões de ácido manurônico em relação ao ácido gulurônico em suas estruturas e diferentes proporções de blocos M, G e MG. A variação dessa relação e a distribuição dos ácidos nas cadeias de alginato têm um efeito marcante na formação do gel e na força do gel. Alginatos com uma grande proporção de blocos G formam géis rígidos (MCHUGH, 1987).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais realizados para a obtenção e caracterização das granilhas produzidas por gelificação de um esmalte cerâmico, assim como os parâmetros experimentais e matérias-primas utilizadas. A Figura 9 apresenta de forma esquemática os procedimentos utilizados no experimento.

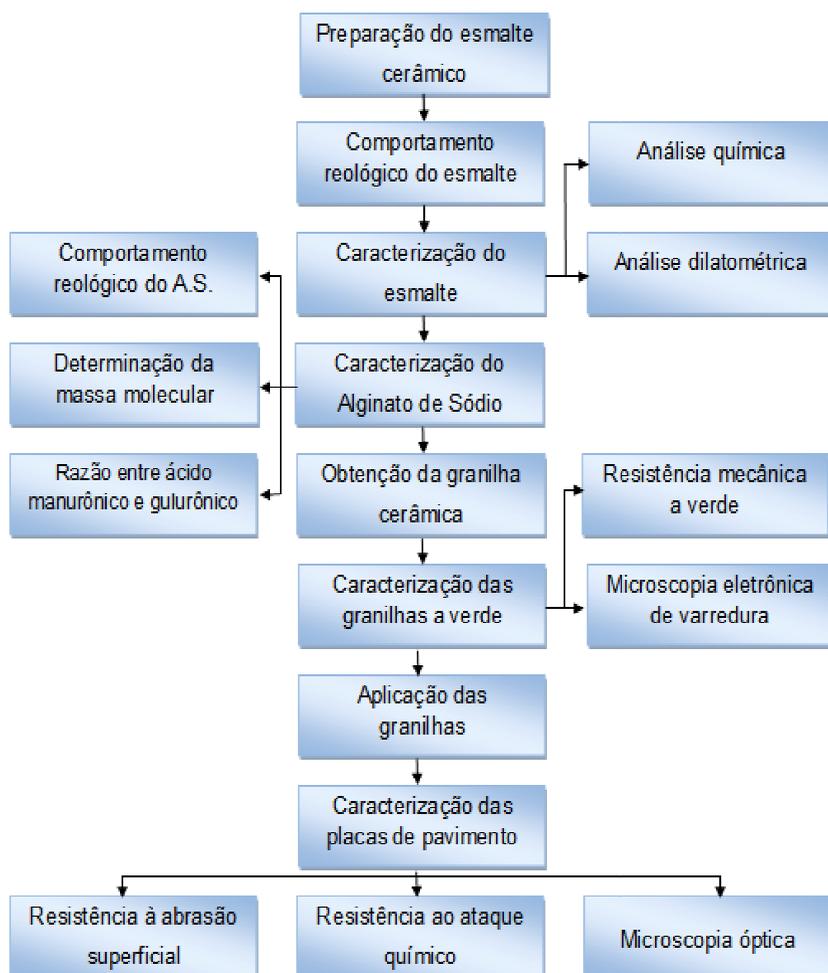


Figura 9 - Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados no estudo.

Os procedimentos experimentais assim como as análises de expansão térmica linear, microscopia óptica, resistência à abrasão superficial e determinação da resistência ao ataque químico em placas cerâmicas (produtos esmaltados) foram realizados no laboratório de pesquisa da empresa Smalticeram Unicer do Brasil, Içara, SC. As análises de espectrometria de fluorescência de raios X, espectrometria de absorção atômica e reometria foram realizados no Centro de Tecnologia em Materiais (CTCmat) do SENAI, em Criciúma, SC. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica/UFSC. A espectroscopia de infravermelho foi realizada no Instituto de Engenharia (IDT) da UNESC, Criciúma, SC, e a viscosimetria foi determinada no laboratório de cerâmica do Instituto Maximiliano Gaidzinski (IMG), em Cocal do Sul, SC.

Neste capítulo, são apresentados os procedimentos realizados para a obtenção e caracterização das granilhas obtidas por gelificação de suspensão cerâmica, assim como os parâmetros experimentais e matérias-primas utilizadas.

3.1 PREPARAÇÃO DO ESMALTE CERÂMICO

Granilhas com tipologia mate são empregadas em grande escala na cerâmica de revestimento, devido uma combinação de propriedades mecânicas e estéticas que proporcionam. A granilha obtida na estudo foi produzida a partir de um esmalte cerâmico com tipologia mate (EM), cujas matérias-primas e respectivos percentuais utilizados são apresentados na Tabela 1. As fritas empregadas, assim como as demais matérias-primas, foram fornecidas pela empresa Smalticeram Unicer do Brasil. As fritas mates de cálcio e zinco, nefelina e óxido de zinco foram adicionados à formulação como matérias-primas reguladoras de fusibilidade e para fornecer óxidos que favorecem a matização do esmalte. Como agente regulador das características reológicas, foi adicionado o caulim para evitar a sedimentação das partículas suspensas na água (SÁNCHEZ, 1997). O quartzo foi empregado na formulação como regulador de fusibilidade e para melhorar as propriedades físico-químicas.

No processo estudado, a adição do alginato de sódio diretamente à suspensão cerâmica gera um grande aumento da viscosidade, dificultando assim o processamento para obtenção da granilha. Assim, torna-se necessário um estudo do comportamento reológico do esmalte com o intuito de minimizar a sua viscosidade.

Tabela 1 - Composição em carga do esmalte mate (EM) utilizado na produção da granilha.

Matéria-Prima	Quantidade (% massa)
Frita mate de zinco	40
Frita mate de cálcio	29
Nefelina	10
Óxido de zinco	5
Quartzo	8
Caulim	8

3.1.1 Estudo do comportamento reológico do esmalte

Os defloculantes atuam como fluidificantes, baixando a viscosidade aparente da suspensão de esmalte e facilitando sua aplicação sobre o suporte (RENAU, 1991). O tripolifosfato sódico, assim como todos os polifosfatos, atua sobre os esmaltes da seguinte maneira: (i) adsorve-se sobre as partículas provocando a repulsão entre elas devido ao mecanismo de estabilização eletroestérica, (ii) elimina os íons floculantes, como o Ca^{2+} e o Mg^{2+} , através da formação de complexos estáveis com os mesmos (VICIANO et al., 2000).

A remoção dos cátions livres como o Ca^{2+} presentes na suspensão cerâmica é importante para evitar uma gelificação antecipada após a adição do alginato de sódio. Para isso sequestrantes de sais como citratos, fosfatos e outros sais inorgânicos são frequentemente utilizados. (MORENO et al., 2001).

Três defloculantes comerciais empregados na cerâmica tradicional foram avaliados quanto à defloculação e remoção dos sais solúveis: tripolifosfato de sódio (Siderquímica), hexametáfosfato de sódio (Inducolor) e o Disperlan SM (Lambra), um defloculante à base de sal sódico e ácidos específicos. Para a seleção do melhor defloculante a ser empregado, os testes foram realizados com a adição de 0,4% em massa de alginato às suspensões cerâmicas. As suspensões foram moídas em moinho rápido de laboratório até atingir uma massa residual de 2 a 3% em malha 325 mesh (43 μm). A determinação da curva de defloculação foi realizada de forma descontínua, preparando-se uma suspensão de esmalte para cada porcentagem de defloculante ensaiado.

As suspensões foram preparadas com água deionizada. Os ensaios de viscosidade foram realizados em um viscosímetro digital Brookfield modelo DV-1+ utilizando um *spindle* LV3. A rotação do *spindle* utilizado foi de 100 RPM.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ESMALTE

A composição química do esmalte (EM) foi determinada por Fluorescência de Raios X (FRX), utilizando um espectrômetro WDS Philips PW 2400, a partir de amostras fundidas com tetraborato de lítio. Para determinar o percentual de lítio e boro presentes no esmalte, utilizou-se a técnica de Absorção Atômica (AA) em um equipamento Unicam, modelo 969 AA. O Coeficiente de Expansão Térmica (CET) e Ponto de Amolecimento (PA) foram analisados por dilatometria em um equipamento BP, modelo RB 3000-20. O esmalte foi disposto sobre a caneleta de uma placa refratária, e secado em estufa elétrica a $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Os corpos-de-prova secos foram queimados a 1200°C com ciclo de 1 h em um forno a rolo semi-industrial (Kemac, modelo FL10). Amostras com dimensões de 50 ± 2 mm de comprimento foram obtidas. O ensaio dilatométrico foi realizado a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e o coeficiente de expansão térmica linear foi calculado no intervalo de temperatura de 25 e 325°C .

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ALGINATO DE SÓDIO

Os alginatos de sódio (AS) utilizados nesse trabalho foram adquiridos de duas fontes, respectivamente denominados ASV (Alginato de Sódio Vetec) e ASD (Alginato de Sódio Dinâmica). Ambos os alginatos foram caracterizados quanto ao seu comportamento reológico, peso molecular e razão entre ácidos manurônicos e gulurônicos.

3.3.1 Comportamento reológico

O comportamento reológico do alginato de sódio em solução foi estudado por meio de um reômetro Carri-Med CSL^o 500 (TA Instruments) a 25°C , utilizando um cilindro concêntrico DIN53019. Para as duas amostras de alginato de sódio (ASV e ASD) foram preparadas soluções aquosas com água deionizada e estudadas em concentrações crescentes de 0,2, 0,5 e 1% em massa (MORENO, 2002).

3.3.2 Massa molecular por viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca é uma propriedade característica de uma macromolécula em um dado solvente e é uma medida do volume hidrodinâmico ocupado pelo polímero. Depende primeiramente da massa molecular, da rigidez da cadeia e da qualidade do solvente (CLEMENT et al., 1999).

A massa molecular do AS foi determinada através da medida de viscosidade intrínseca, $[\mu]$. Primeiramente, determinou-se a viscosidade cinemática (ν) de soluções do polissacarídeo em diferentes concentrações (2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 6×10^{-4} , 8×10^{-4} e $1 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$) em uma solução 0,1 M de NaCl a 25°C. As medidas foram realizadas em triplicatas utilizando um viscosímetro Cannon-Fenske, capilar número 75, para medir o tempo de escoamento das soluções e do solvente. A viscosidade cinemática foi calculada pela Equação 1:

$$\nu = C.t \quad (1)$$

onde C é a constante de calibração do capilar utilizado, neste caso $C = 0,008 \text{ cS}\cdot\text{s}^{-1}$; t é o tempo (s) de escoamento da solução através do capilar.

Calculou-se a viscosidade dinâmica (μ) das amostras como mostrado na Equação 2:

$$\mu = \nu.\rho \quad (2)$$

onde μ é expresso em centipoise (cP) e ρ é a densidade da solução (g/cm^3).

A partir da viscosidade dinâmica determinou-se a viscosidade reduzida conforme Equação 3:

$$\mu_{red} = (\mu - \mu_s)/(\mu_s.c) \quad (3)$$

onde μ_s é a viscosidade do solvente e c é a concentração de alginato, expressa em $\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$.

Por fim, a viscosidade intrínseca $[\mu]$ pode ser determinada extrapolando a curva de viscosidade reduzida (μ_{red}) versus concentração de alginato (c) para c tendendo a zero (Equação 4) (CLEMENT et al., 1999).

$$[\mu] = \lim (c \rightarrow 0) \mu_{red} \quad (4)$$

O valor da massa molecular viscosimétrica (M_v) foi estimado através da Equação de Mark-Houwink (Equação 5). Os valores das constantes k e α do alginato de sódio foram obtidos na literatura (MARTINSEN et al., 1991), sendo $k = 7,30 \times 10^{-3}$ e $\alpha = 0,92$.

$$[\mu] = k(M_v)^\alpha \quad (5)$$

3.3.3 Determinação da razão entre ácido manurônico e gulurônico

A proporção entre ácido manurônico e gulurônico (M/G) do alginato de sódio foi determinada pelo método desenvolvido por Filippov e Kohn (1974), através da razão entre a absorvância no infravermelho do grupo manurônico (1125 cm^{-1}) e do grupo gulurônico (1030 cm^{-1}). A razão M_{1125}/G_{1030} corresponde à intensidade da banda em 1125 cm^{-1} relacionada à deformação C-O e à intensidade da banda 1030 cm^{-1} relacionada à deformação C-O-C. O espectro de infravermelho foi obtido em um equipamento Shimadzu, IR Prestige - 21, com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$.

3.4 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS GRANILHAS

O esmalte preparado (EM) para obtenção das granilhas foi processado com diferentes fontes de alginato de sódio (ASV e ASD), sendo cada um em duas concentrações diferentes conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Esmaltes obtidos com diferentes fontes e concentrações de alginato de sódio.

Esmalte	Fonte do alginato de sódio	Concentração do alginato de sódio (% massa)
EMV4	ASV	0,4
EMD4	ASD	0,4
EMV6	ASV	0,6
EMD6	ASD	0,6

Trabalhos prévios adicionando-se o alginato de sódio à suspensão cerâmica em diferentes etapas do processo apresentaram valores de viscosidade semelhantes. Sendo assim, por questões práticas, optou-se por adicionar o AS ao esmalte cerâmico no início da moagem

simultaneamente com o defloculante empregado. Os esmaltes foram moídos em moinho rápido de laboratório por um tempo de 30min até atingir uma massa residual de 2 a 3% em malha 325 mesh (43 μm). A Tabela 3 apresenta os valores de densidade para os esmaltes desenvolvidos, concentração de partículas sólidas e o tempo de escoamento realizado em um copo Ford com abertura de 4 mm.

Tabela 3 - Valores de densidade e tempo de escoamento para os esmaltes desenvolvidos.

Esmalte	Densidade (g/cm^3)	Concentração de partículas sólidas (%)	Tempo de escoamento (s)
EMV4	1,70	66,5	40
EMD4	1,70	66,5	27
EMV6	1,70	66,5	81
EMD6	1,70	66,5	37

Como agente solidificante foi utilizado o cloreto de cálcio PA di-hidratado (Vetec). Para avaliar a influência da concentração do cloreto de cálcio no processo de gelificação e nas propriedades finais das granilhas, duas soluções aquosas com concentrações molares de 0,2 e 1,0 mol/L foram preparadas em água deionizada.

O processo de gelificação das suspensões cerâmicas para obtenção das granilhas foi realizado pela pulverização da suspensão sobre a solução de cloreto de cálcio, utilizando uma pistola aerógrafa GAV modelo Z300 HVLP, com um bico de 1,2mm, pressão de 1bar e abertura mínima de ar. A Figura 10 mostra o equipamento utilizado para a pulverização do esmalte.

Após o processo de pulverização, as granilhas foram mantidas na solução de cloreto de cálcio por 30 min para garantir uma completa reação de gelificação.

A Tabela 4 apresenta as características das granilhas (GR) desenvolvidas por diferentes condições de processamento. Como se observa, cada variável estudada (fonte e concentração de AS e concentração de cloreto de cálcio) foi avaliada a dois níveis.



Figura 10 - Equipamento utilizado para pulverizar o esmalte sobre a solução de cloreto de cálcio.

As granilhas obtidas foram então lavadas com água deionizada, para remoção dos sais residuais provenientes do processo de gelificação. Após lavagem, estas foram secas em estufa de laboratório a uma temperatura de 110°C por 8 h, para eliminar a água residual.

Tabela 4 - Granilhas desenvolvidas por diferentes condições de processamento.

Granilhas	Esmalte	Fonte do alginato de sódio	Concentração do alginato de sódio (% massa)	Concentração de cloreto de cálcio (mol/L)
GR1	EMV4	ASV	0,4	0,2
GR2	EMD4	ASD	0,4	0,2
GR3	EMV6	ASV	0,6	0,2
GR4	EMD6	ASD	0,6	0,2
GR5	EMV4	ASV	0,4	1,0
GR6	EMD4	ASD	0,4	1,0
GR7	EMV6	ASV	0,6	1,0
GR8	EMD6	ASD	0,6	1,0

3.4.1 Classificação granulométrica

Após etapa de secagem, para obtenção de uma faixa de tamanho de partícula desejada, as granilhas foram classificadas utilizando um vibrador de peneiras eletromagnético de bancada (Vibrotech, modelo CT-025) e um conjunto de peneiras com abertura das malhas decrescentes. A Tabela 5 apresenta a distribuição granulométrica das granilhas obtidas.

Tabela 5 - Distribuição granulométrica das granilhas.

Malha (#)	Abertura (μm)	Quantidade (%)
35	500	29.7
40	425	22.9
60	250	41.1
100	150	6.3

3.4.2 Resistência mecânica a verde

As granilhas empregadas na cerâmica tradicional devem apresentar resistência mecânica a verde suficiente para que possam suportar as tensões a que são impostas durante as etapas de fabricação, estocagem, manuseio e aplicação sobre as placas de revestimento. Para determinar a resistência mecânica a verde das granilhas obtidas por gelificação, utilizou-se o protótipo de uma prensa de laboratório inicialmente desenvolvida para determinar o índice de plasticidade das argilas por força de indentação (CONSTANTINO, 2007).

Para execução do ensaio, foi alterado na prensa o punção superior com terminação cônica por um punção com terminação cilíndrica para poder compactar as granilhas. A Figura 11 apresenta o equipamento empregado para determinar a resistência mecânica das granilhas. O ensaio consiste primeiramente em alimentar com a granilha a cavidade do porta-amostra (diâmetro de 25mm e profundidade de 30 mm) e nivelar com uma espátula para retirar o excesso de material. O porta-amostra foi então centrado abaixo do punção superior e o equipamento, acionado.



Figura 11 - (a) Equipamento utilizado para determinar a resistência mecânica a verde das granilhas, (b) detalhe do punção superior, porta-amostra e indicador digital.

O ensaio é realizado com a subida do porta-amostra a uma velocidade constante até compactar a granilha a uma espessura de 20mm. A força (kgf) necessária para o porta-amostra atingir o fim do curso é captada por uma célula de carga que, por sua vez, transmite os valores para um indicador digital. A pressão necessária para compactação da granilha é então relacionada com resistência mecânica a verde. Os grânulos com maior resistência mecânica necessitam de uma maior pressão para sua compactação. O ensaio foi realizado em triplicata para cada amostra estudada.

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

Para análise da morfologia, superfície e porosidade, foram obtidas imagens dos grânulos utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para realização do ensaio empregou-se um microscópio da marca Philips, modelo XL-30. Como as amostras apresentam uma baixa condução elétrica, as amostras foram revestidas com uma fina película de ouro utilizando um metalizador Baltec, modelo SCD0005.

Para avaliação dos parâmetros do processo de produção das granilhas quanto às propriedades de morfologia, superfície e porosidade, foram obtidas imagens da superfície de todas as granilhas estudadas.

3.5 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS CERÂMICAS

As placas cerâmicas de revestimento foram avaliadas quanto a sua resistência à abrasão superficial, resistência ao ataque químico e por microscopia óptica.

3.5.1 Aplicação das granilhas sobre as placas

As granilhas classificadas com um tamanho de partícula definido foram aplicadas sobre placas cerâmicas de revestimento do tipo BIa (Eliane). Utilizando uma pistola aerógrafa, aplicou-se uma camada de cola para granilha (Colagran MG-10, Manchester) sobre a placa de revestimento com dimensão de 40 cm ×40 cm. Em seguida, com auxílio de uma peneira com 20 mesh (22 μ m) aplicou-se de forma uniforme uma camada de 40 g da granilha sobre a placa. As placas cerâmicas foram secas em estufa de laboratório a uma temperatura de $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ com tempo de permanência de 2 h. As placas obtidas foram queimadas a 1200°C com ciclo de 1 h em um forno a rolos semi-industrial (Kemac, modelo FL10). A Tabela 6 mostra a relação com a nomenclatura das placas cerâmicas de revestimento (PCR) obtidas a partir de granilhas processadas por diferentes condições.

Tabela 6 - Nomenclatura das placas cerâmicas de revestimento obtidas pelas granilhas produzidas com diferentes condições de processamento.

Granilhas	Fonte do alginato de sódio	Concentração do AS (% massa)	Concentração de cloreto de cálcio (mol/L)	Placas cerâmicas de revestimento
GR1	ASV	0,4	0,2	PCR1
GR2	ASD	0,4	0,2	PCR2
GR3	ASV	0,6	0,2	PCR3
GR4	ASD	0,6	0,2	PCR4
GR5	ASV	0,4	1,0	PCR5
GR6	ASD	0,4	1,0	PCR6
GR7	ASV	0,6	1,0	PCR7
GR8	ASD	0,6	1,0	PCR8

3.5.2 Resistência à abrasão superficial

Os revestimentos cerâmicos contendo granilhas são geralmente indicados para produtos usados em ambientes com alto tráfego, sujeitos a desgastes e solicitações mecânicas, como pisos de centros comerciais, supermercados, entre outros. Sendo assim, é imprescindível que esses produtos apresentem elevadas propriedades mecânicas como resistência ao desgaste abrasivo e resistência ao risco.

Para avaliar a resistência à abrasão superficial, as placas de revestimento cerâmico contendo as granilhas foram ensaiadas conforme a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, NBR13818/97 – Anexo D (produtos esmaltados). Para realizar o ensaio foi utilizada uma caixa padrão de observação conforme especificado pela norma, um abrasímetro da marca Gabbrielli – Sesto Fiorentino, luxímetro digital MLM – 1011 (Imimipa) e uma estufa CT – 036 da marca Servitech.

3.5.3 Determinação de resistência ao ataque químico

Entre as principais características do vidro, sua elevada resistência química à ação de agentes em que constantemente está em contato, como a água, ácido e base, ganha grande importância na indústria de revestimento, pois determina a vida útil do produto. Os principais fatores que influenciam no ataque químico são a composição do vidro, o pH do meio e o tempo e temperatura de exposição do produto cerâmico ao meio (RENAU, 1991).

A avaliação da resistência ao ataque químico das placas cerâmicas foi realizada conforme a norma da ABNT, NBR13818/97 – Anexo H (produtos esmaltados).

3.5.4 Microscopia óptica

A porosidade final (volume total, tamanho, distribuição de tamanhos e morfologia) da camada vítrea das placas de revestimentos tem forte influência sobre a perda de resistência mecânica e manchamento (ARANTES et al., 2001). A quantidade e o tamanho de poros são determinados por diferentes fatores como o empacotamento a cru da camada de partículas do esmalte, reatividade do vidro com o suporte, possíveis devitrificações durante a queima, retenção de gases, entre outros (ESCARDINO et al., 2004).

Após o ensaio de resistência à abrasão superficial, as placas de pavimento foram avaliadas quanto à porosidade interna por microscopia óptica (MO), utilizando um microscópio Cosmo, conectado a um sistema de análise de imagem (BEL Engineering versão 4.7.1). Um total de quatro amostras foi avaliado para cada placa cerâmica. As imagens foram reproduzidas a partir do centro e canto das placas. Para evidenciar os poros, foi aplicado sobre as placas abrasionadas o agente manchante vermelho de óxido de ferro em óleo leve. O agente manchante permaneceu sobre a peça por 24 h e depois foi cuidadosamente removido com água quente, mantendo assim a impregnação nos poros.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESMALTE

4.1.1 Análise química

A Tabela 7 apresenta a análise química quantitativa expressa em óxidos, realizada por fluorescência de raios-X e absorção atômica para o esmalte em estudo. Com base nos valores em percentuais para cada óxido, pode-se confirmar a presença de uma grande quantidade de óxidos formadores de rede como SiO_2 e em menor quantidade o B_2O_3 que também reduz o ponto de fusão do esmalte. Como estabilizador de rede, encontra-se Al_2O_3 e como modificadores de rede, os óxidos alcalinos Li_2O , Na_2O e K_2O e alcalino-terrosos como MgO , CaO e ZnO que estão presentes em níveis elevados, favorecendo assim a matização no esmalte.

Tabela 7 - Composição química expressa em óxidos do esmalte utilizado na obtenção da granilha cerâmica.

Óxidos	(%)
Al_2O_3	15,1
B_2O_3	0,8
CaO	8,9
K_2O	1,7
Li_2O	0,1
MgO	3,3
Na_2O	2,9
SiO_2	53,0
ZnO	12,4
ZrO_2	1,7
Impurezas	0,1

4.1.2 Análise dilatométrica

O gretamento e o lascamento são defeitos dos revestimentos cerâmicos provocados pela falta de acordo entre as expansões térmicas do vidrado e suporte. Durante a queima o vidrado reage de forma seletiva com o suporte cerâmico formando uma interface, que pode

afetar as tensões que se desenvolvem entre esses componentes (AMORÓS et al., 1996). Sendo assim, realizou-se um estudo do comportamento de expansão térmica do sistema. A Tabela 8 mostra o coeficiente de dilatação térmica linear e ponto de amolecimento (PA) do esmalte mate EM e do suporte cerâmico utilizado.

A resistência à tração (400 a 500 kgf/cm²) dos vidrados cerâmicos é muito menor que sua resistência à compressão (10.000 kgf/cm²), fazendo com que o defeito de gretamento seja muito mais frequente que o lascamento.

Tabela 8 - Coeficiente de dilatação térmica linear e ponto de fusão do esmalte mate EM e suporte cerâmico utilizado.

Descrição	$\alpha_{(25-325)} (\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	PA ($^\circ\text{C}$)
Esmalte mate (EM)	580	994
Suporte cerâmico	670	> 1100

Na prática é conveniente trabalhar com vidrados que tenham um coeficiente de dilatação linear inferior ao do suporte ($100 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ menor), forçando o vidro a uma pequena compressão. Deve-se levar em conta que o suporte pode sofrer posteriormente uma expansão por umidade e afetar o vidro (RENAU, 1991).

Conforme Tabela 8, pode-se verificar que o esmalte apresenta uma dilatação na ordem de $90 (\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$ unidades de dilatação abaixo do suporte cerâmico, o que é adequado para não provocar o gretamento do esmalte.

4.1.3. Comportamento reológico

A utilização do poliacrilato de sódio (Disperlan) como agente defloculante e sequestrante de sais apresentou-se mais eficiente que o tripolifosfato de sódio e o hexametáfosfato de sódio, conforme se verifica na Figura 12. O ponto mínimo na curva de defloculação foi obtido com a adição de 0,4% em massa na suspensão cerâmica. O tripolifosfato de sódio foi mais efetivo que o hexametáfosfato de sódio, no entanto, verifica-se uma sobredefloculação acentuada logo após se atingir o ponto mínimo da viscosidade, obtido com adição de 0,3% em massa. O hexametáfosfato de sódio apresentou um baixo desempenho na defloculação da suspensão utilizada.

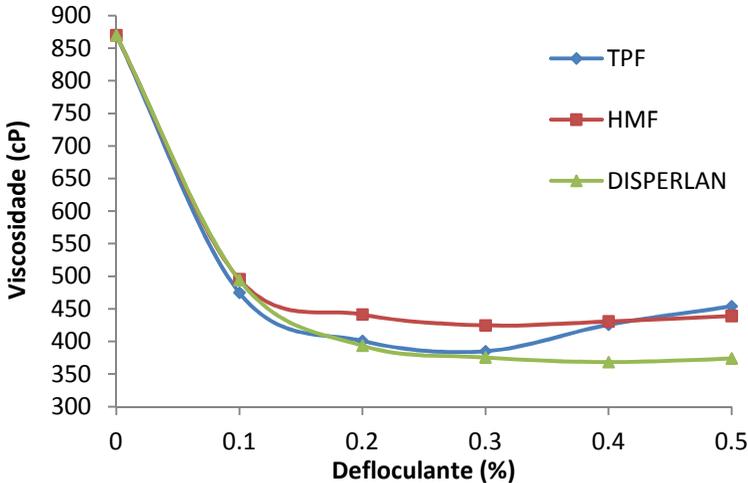


Figura 12 - Curvas de defloculação para os três defloculantes empregados no estudo.

Com base nos resultados obtidos na curva de defloculação empregando diferentes agentes defloculantes, optou-se pela utilização do poliacrilato de sódio (Disperlan), que resultou em uma menor viscosidade e menor sobredefloculação, sendo adicionada uma quantidade de 0,4% em massa ao EM.

As suspensões cerâmicas avaliadas com diferentes quantidades e fontes de defloculantes apresentaram comportamento pseudoplástico. A Figura 13 mostra a viscosidade em função da rotação do *spindle* para o esmalte contendo 0,4% Disperlan SM.

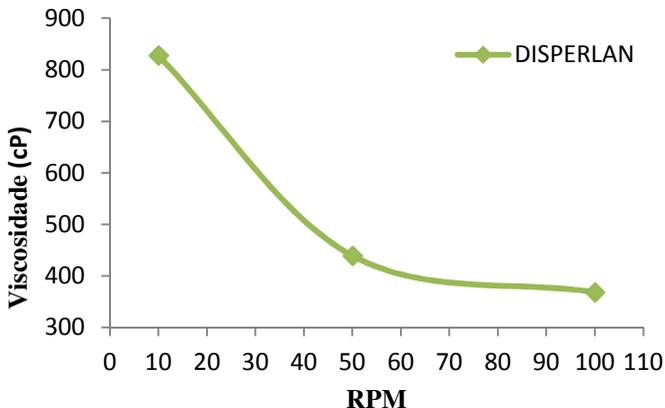


Figura 13 - Viscosidade do esmalte EM em função da rotação.

À medida que aumenta a tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada e quanto maior a força, maior a ordenação e, conseqüentemente, menor a viscosidade aparente.

4.2 ALGINATO DE SÓDIO

4.2.1 Massa molecular

O conhecimento da massa molecular do alginato de sódio é de grande importância para sua aplicação, pois está principalmente relacionada com sua viscosidade. Estudos têm mostrado que essas propriedades dependem fortemente da composição química e da massa molecular (MARTINSEN et al., 1991).

As massas moleculares do ASV e ASD foram determinadas por viscosimetria. A viscosidade intrínseca $[\mu]$ foi estimada extrapolando a curva de viscosidade reduzida (μ_{red}) versus concentração do alginato (c) para c tendendo a zero. A Figura 14 mostra a variação da viscosidade reduzida em função da concentração de ASV e ASD.

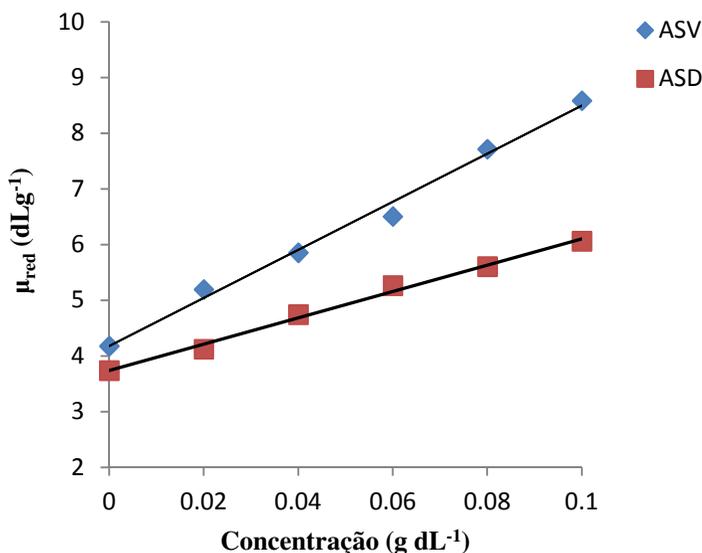


Figura 14 - Viscosidade reduzida (μ_{red}) versus concentração (c) das soluções de alginato de sódio.

Após a determinação da viscosidade intrínseca, via Equação de Mark-Houwink (Equação 5) foi obtida a massa molecular viscosimétrica (M_v) dos alginatos de sódio estudados. A Tabela 9 mostra os valores das constantes k e α , viscosidade intrínseca e valores da massa molecular do ASV e ASD. Conforme se verifica na Tabela 9, o alginato de sódio ASV apresenta um maior valor de massa molecular.

Tabela 9 - Valores da massa molecular viscosimétrica dos alginatos estudados.

Fonte de Alginato	Constantes Mark-Houwink		$[\mu]$ ($dL \cdot g^{-1}$)	M_v (KDa)
	k ($dL \cdot g^{-1}$)	α		
ASV	$7,3 \times 10^{-5}$	0,92	4,17	148
ASD	$7,3 \times 10^{-5}$	0,92	3,73	131

4.3.2 Razão entre ácido manurônico e gulurônico

A determinação da razão entre os grupos manurônicos e gulurônicos (M/G) do alginato de sódio foi realizada através do quociente entre a absorvância em 1125 cm^{-1} (M) e 1030 cm^{-1} (G) pelo método desenvolvido por Filipov e Kohn (FILIPOV; KOHN, 1974). A Figura 15 mostra o espectro de infravermelho do ASV e ASD no estado sólido.

A razão entre a absorvância no infravermelho para o grupo manurônico e gulurônico encontrada para ASV foi de 0,98 (Figura 15a), correspondendo assim a uma constituição de 49,5% de ácido manurônico e 50,5% de ácido gulurônico. A razão entre a absorvância encontrada para o ASD foi de 1,34 (Figura 15b), sugerindo que esse é constituído por 57,3% de ácido manurônico e 42,7% de ácido gulurônico.

Alginatos com uma baixa razão M/G fornecem géis fortes e quebradiços, enquanto que alginatos com uma elevada relação M/G fornecem géis elásticos que são relativamente tolerantes a altos níveis de cálcio (PENMAN; SANDERSON, 1972). Conforme resultados obtidos o alginato de sódio ASV se apresenta favorável para obtenção de granilhas mais resistentes.

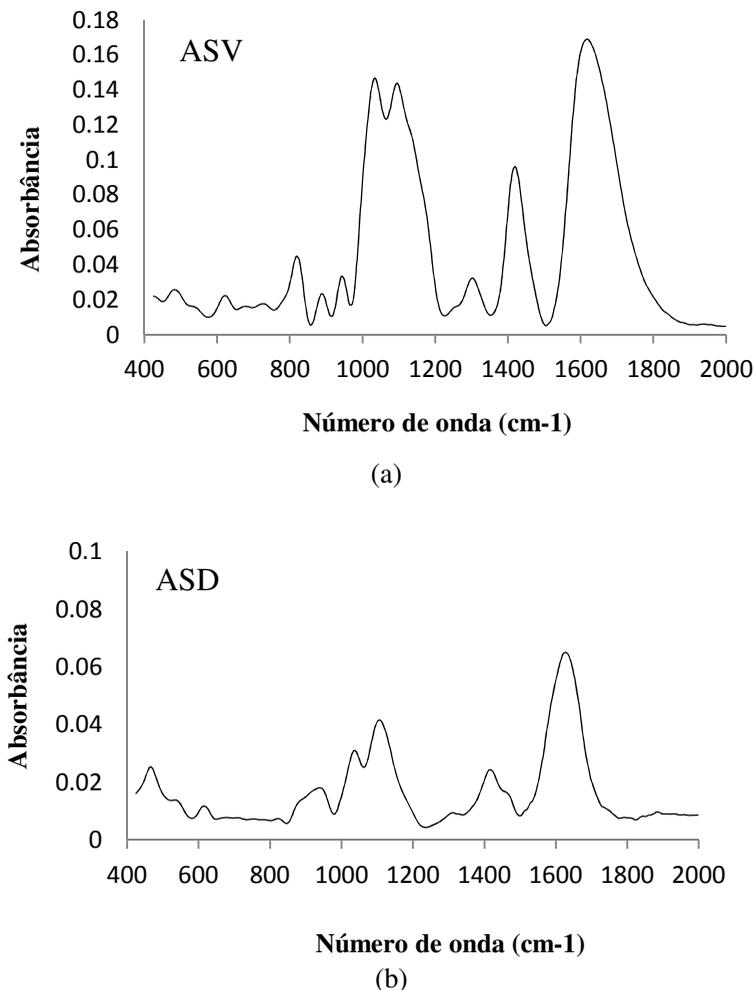


Figura 15 - Espectro de infravermelho do alginato de sódio ASV (a) e ASD (b).

4.3.3 Comportamento reológico

A Figura 16 apresenta a viscosidade das soluções aquosas de alginato de sódio em diferentes concentrações realizadas para as duas fontes de alginato de sódio em estudo (ASV e ASD). Conforme mostra a Figura 16, o ASV apresenta uma maior viscosidade em relação ao ASD e também um aumento mais expressivo da viscosidade à medida que se

aumenta a concentração de alginato na solução. Para ambos os casos, a viscosidade aumenta com o aumento da concentração de alginato.

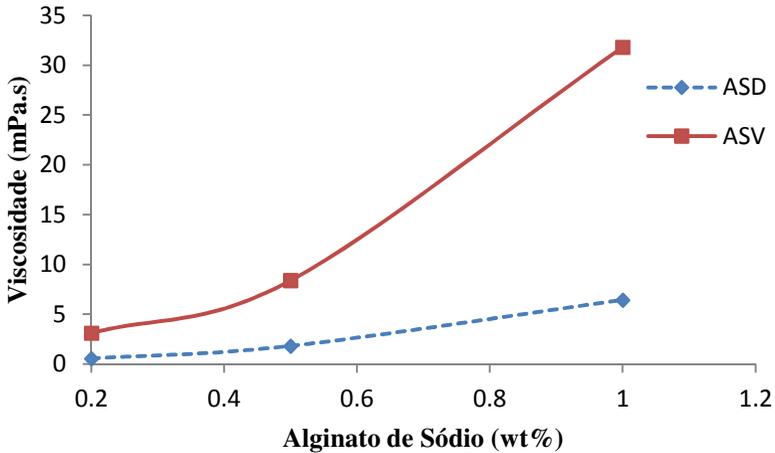


Figura 16 - Viscosidade das soluções de alginato de sódio ASV e ASD em diferentes concentrações (taxa de cisalhamento 100s^{-1}).

A Figura 17 apresenta o comportamento da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para todas as soluções de alginato de sódio avaliadas.

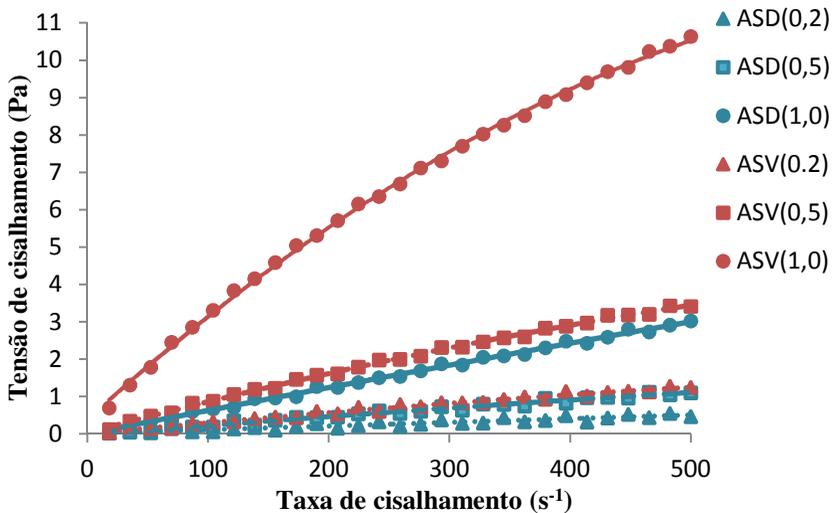


Figura 17 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento aplicada as diferentes soluções de alginato de sódio.

Para baixas concentrações, principalmente para o ASD que apresenta uma menor viscosidade, as curvas apresentam um comportamento newtoniano. No entanto, ao aumentar a concentração, o comportamento reológico passa a ser pseudoplástico, ou seja com o aumento da taxa de cisalhamento o crescimento da tensão de cisalhamento é menor.

4.4 GRANILHAS A VERDE

4.4.1 Resistência mecânica a verde

A Tabela 10 apresenta as granilhas cerâmicas e os respectivos valores da pressão necessária para sua compactação, obtidos no teste de resistência a verde.

Tabela 10 - Variáveis do processo de obtenção das granilhas e valores da pressão de compactação.

Granilhas	Fonte do alginato de sódio	Concentração do alginato de sódio (% massa)	Concentração de cloreto de cálcio (mol/L)	Pressão de compactação (kgf/cm²)*
GR1	ASV	0,4	0,2	1,65 ± 0,03
GR2	ASD	0,4	0,2	1,05 ± 0,02
GR3	ASV	0,6	0,2	2,12 ± 0,05
GR4	ASD	0,6	0,2	1,66 ± 0,05
GR5	ASV	0,4	1,0	2,64 ± 0,04
GR6	ASD	0,4	1,0	2,34 ± 0,06
GR7	ASV	0,6	1,0	2,80 ± 0,03
GR8	ASD	0,6	1,0	2,67 ± 0,05

*Média ± erro padrão.

Para analisar a influência das variáveis de processamento sobre a resistência mecânica das granilhas, foi aplicada uma análise de variância (ANOVA). As variáveis foram consideradas significativas quando $p \leq 0,05$. A Figura 18 apresenta a pressão de compactação em função da concentração de alginato de sódio para as duas quantidades de cloreto de cálcio empregadas.

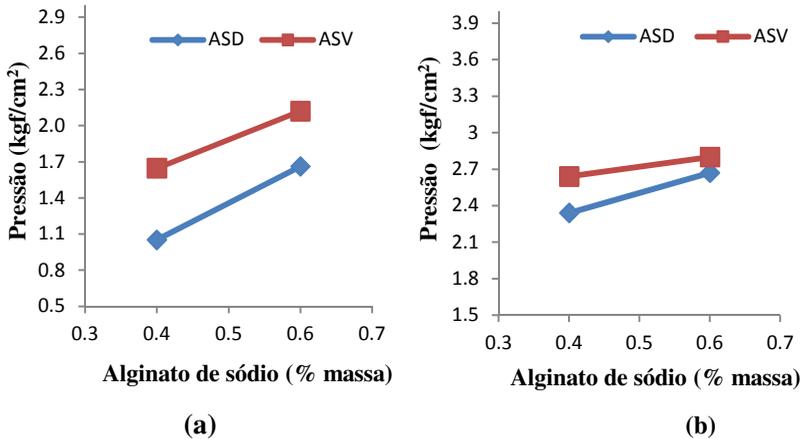


Figura 18 - Pressão de compactação em função da concentração de alginato de sódio (a) concentração de cloreto de cálcio de 0,2 mol/L e (b) concentração de cloreto de cálcio de 1,0 mol/L.

Com base na Figura 18 e Tabela 10, pode-se verificar que a resistência mecânica dos grânulos aumenta à medida que aumenta a concentração do alginato de sódio. Com o aumento da concentração de alginato de sódio, maior é o número de cadeias poliméricas interligadas, favorecendo assim um gel mais resistente e conseqüentemente grânulos também mais fortes. Esse comportamento foi verificado nas diferentes concentrações de cloreto de cálcio utilizado. A validade do ensaio foi confirmada por análise de variância, ANOVA ($F_{\text{calculado}} = 53,42 > F_{\text{crítico}} = 4,35$, $p \leq 0,05$).

A fonte de alginato de sódio empregada resultou em granilhas com diferenças na resistência mecânica. O ASV apresentou-se mais eficiente, com grânulos mais resistentes como se pode verificar nas Figuras 18a e 18b. O ensaio apresenta valores esperados, correspondendo ao ASV com uma maior concentração de ácido gúlrônico em relação ao ASD. Os alginatos com uma grande proporção de blocos G formam géis mais rígidos (MCHUGH, 1987). Os resultados da ANOVA confirmam a validade do ensaio ($F_{\text{calculado}} = 53,42 > F_{\text{crítico}} = 4,35$, $p \leq 0,05$).

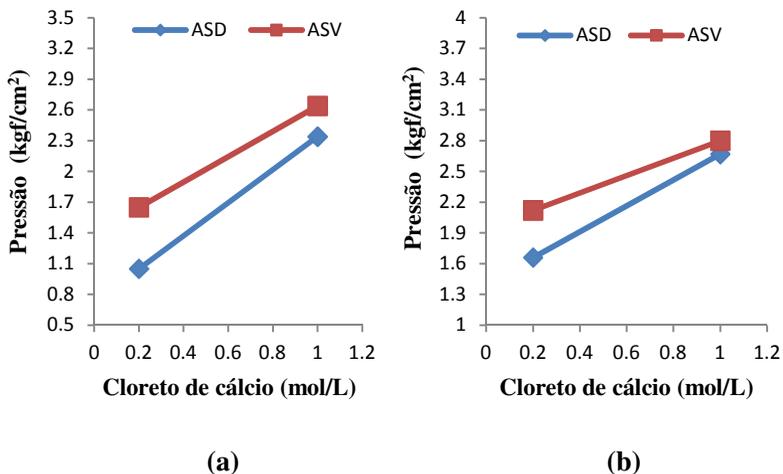


Figura 19 - Pressão de compactação em função da concentração do cloreto de cálcio (a) concentração do alginato de sódio 0,4 % m/v e (b) concentração do alginato de sódio 0,6 % m/v.

A concentração de cloreto de cálcio das soluções, nas quais as granilhas foram pulverizadas para sua gelificação, causaram modificações na resistência mecânica a verde das granilhas. Para a concentração mais alta (1,0 mol/L), os grânulos apresentaram-se mais resistentes, comparados aos grânulos processados em concentração molar mais baixa (0,2 mol/L). A Figura 19 mostra a pressão de compactação em função da concentração de cloreto de cálcio. Quando se aumenta a concentração do cloreto de cálcio, maior o número de cátions livres na solução, resultando assim em uma maior interação eletrostática entre os cátions e os grupos iônicos e polares do alginato, dessa forma obtendo-se géis mais resistentes. As diferenças encontradas no ensaio foram confirmadas pela análise de variância, ANOVA ($F_{\text{calculado}} = 340,97 > F_{\text{crítico}} = 4,35$, $p \leq 0,05$).

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 20 ilustra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície das granilhas produzidas por diferentes condições de processamento. As imagens mostram grânulos com grande irregularidade na superfície e um formato aproximadamente esférico para todas as amostras obtidas.

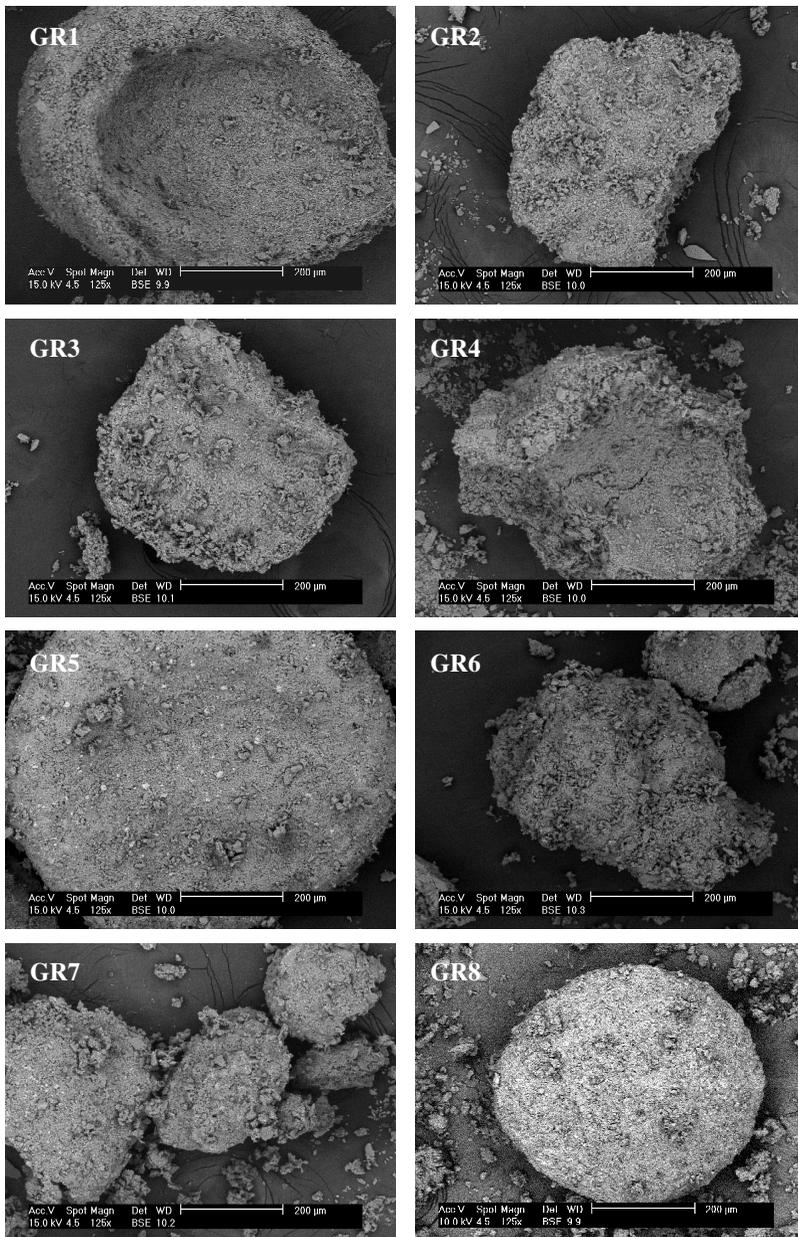


Figura 20 - Micrografias das granilhas desenvolvidas (GR1 a GR8).

A Figura 21 mostra a superfície das granilhas GR1 e GR2 que foram produzidas com diferentes fontes de alginato. As imagens obtidas mostram semelhança na superfície de ambas as granilhas, com partículas de tamanho similar e a presença de pequenos poros resultantes do empacotamento das partículas do esmalte cerâmico.

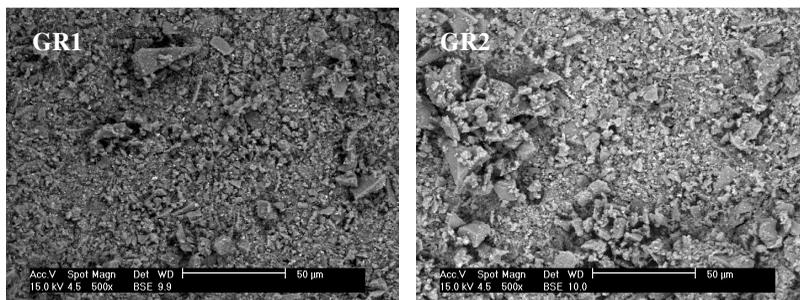


Figura 21- Micrografias da superfície das granilhas GR1 e GR2.

4.5 PLACAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

4.5.1 Resistência à abrasão superficial

O ensaio de resistência à abrasão superficial foi realizado para as placas cerâmicas contendo as granilhas produzidas (GR1 a GR8). O número máximo de giros utilizados foi de 12000, sem que houvesse mudança de aspecto em nenhuma das etapas de abrasão. Segundo a norma NBR13818/97 – Anexo D, a classe PEI5 abrange simultaneamente a resistência à abrasão de 12000 ciclos e a resistência ao manchamento após a abrasão. Assim, as placas abrasionadas foram submetidas ao ensaio de resistência ao manchamento segundo a norma NBR13818/97 – Anexo G. Em todos os casos as manchas puderam ser removidas utilizando os métodos propostos pela norma para a limpeza. Portanto, as placas cerâmicas de revestimento com as granilhas estudadas foram enquadradas na classe de abrasão PEI5.

4.5.2 Determinação de resistência ao ataque químico

A Tabela 11 apresenta a classificação de resistência ao ataque químico das placas cerâmicas de revestimentos. Como visto anteriormente, os principais fatores que influenciam no ataque químico

são a composição do vidrado, o pH do meio e o tempo e temperatura de exposição do produto cerâmico ao meio. Assim, as variáveis empregadas no desenvolvimento das granilhas como fonte e concentração de alginato de sódio e concentração do cloreto de cálcio não afetaram a resistência ao ataque químico das placas cerâmicas de revestimento, que apresentaram um comportamento similar.

Tabela 11 - Classificação das placas de revestimento cerâmica quanto à resistência química.

Agentes agressivos	Placas cerâmicas (PCR1 a PCR8)*
Cloreto de amônia - 100g/L	GA
Hipoclorito de sódio - 20mg/L	GA
Ácido clorídrico - 3% (v/v)	GLA
Ácido cítrico - 100g/L	GLA
Ácido clorídrico - 18% (v/v)	GHB
Ácido láctico - 5% (v/v)	GHA
Hidróxido de potássio - 30g/L	GLA
Hidróxido de potássio - 100g/L	GHA

Nota: *G (*glazed*) - esmaltado, L (*low concentration*) - baixa concentração, H (*high concentration*) - alta concentração, A e B - Classes de resistência química.

Com exceção do ácido clorídrico de concentração 18% em volume, os demais agentes agressivos não atacaram a superfície das placas cerâmicas de revestimento. As placas foram, então, classificadas com a resistência química mais elevada, classe A. O vidrado cerâmico utilizado para obtenção das granilhas apresenta em sua composição uma elevada quantidade de fritas de cálcio, que são susceptíveis ao ataque com ácido clorídrico (REGO et al., 2006), sendo assim os responsáveis pela classificação de classe B.

4.5.3 Microcopia óptica

O manchamento das placas cerâmicas é fortemente dependente do diâmetro médio dos poros abertos presentes na superfície do produto. O tamanho crítico para o diâmetro de poros está entre 5 e 20 μm . No caso de poros com diâmetro inferior a 5 μm , o agente manchante encontra dificuldades em ocupá-los; já para diâmetros superiores a 20

μm , as manchas são facilmente removíveis (ALVES, et. al, 2009). A Tabela 12 apresenta a área total (%) e tamanho médio dos poros da superfície das placas cerâmicas após a etapa de abrasão. Os resultados mostram um tamanho médio de poros encontrado nas placas PCR1 a PCR8 acima do valor crítico de $20\mu\text{m}$. Dessa forma, os agentes manchantes foram facilmente removidos e as placas cerâmicas puderam ser classificadas na classe de abrasão PEI5.

Tabela 12 - Percentual e diâmetro médio dos poros da superfície das placas cerâmicas de revestimento.

Granilhas	Área total (%)	Diâmetro médio (μm)
PCR1	$1,06 \pm 0,23$	$40,86 \pm 1,62$
PCR2	$2,14 \pm 0,41$	$50,36 \pm 3,76$
PCR3	$1,09 \pm 0,30$	$41,75 \pm 3,47$
PCR4	$2,12 \pm 0,53$	$50,03 \pm 2,09$
PCR5	$1,47 \pm 0,22$	$44,57 \pm 3,45$
PCR6	$1,70 \pm 0,46$	$46,19 \pm 1,68$
PCR7	$1,13 \pm 0,38$	$44,04 \pm 1,25$
PCR8	$2,25 \pm 0,10$	$53,07 \pm 1,90$

Para verificar a influência das variáveis de processamento sobre a área e diâmetro dos poros na superfície das placas, foi aplicada uma análise de variância (ANOVA). Os resultados mostram que o total de poros ($F_{\text{calculado}} = 22,92 > F_{\text{crítico}} = 4,75$, $p \leq 0,05$) e seu diâmetro médio ($F_{\text{calculado}} = 23,75 > F_{\text{crítico}} = 4,35$, $p \leq 0,05$) sofreram influência da fonte de alginato de sódio empregada. As placas cerâmicas PCR2, PCR4, PCR6 e PCR8 processadas com as granilhas contendo o alginato ASD apresentaram uma maior área e diâmetro médio dos poros.

A Figura 22 ilustra a micrografia da superfície das placas cerâmicas de revestimento. Nas imagens são perceptíveis o tamanho médio e percentual de poros maiores para placas PCR2, PCR4, PCR6 e PCR8, visto que essas foram processadas a partir de granilha obtidas com o alginato ASD.

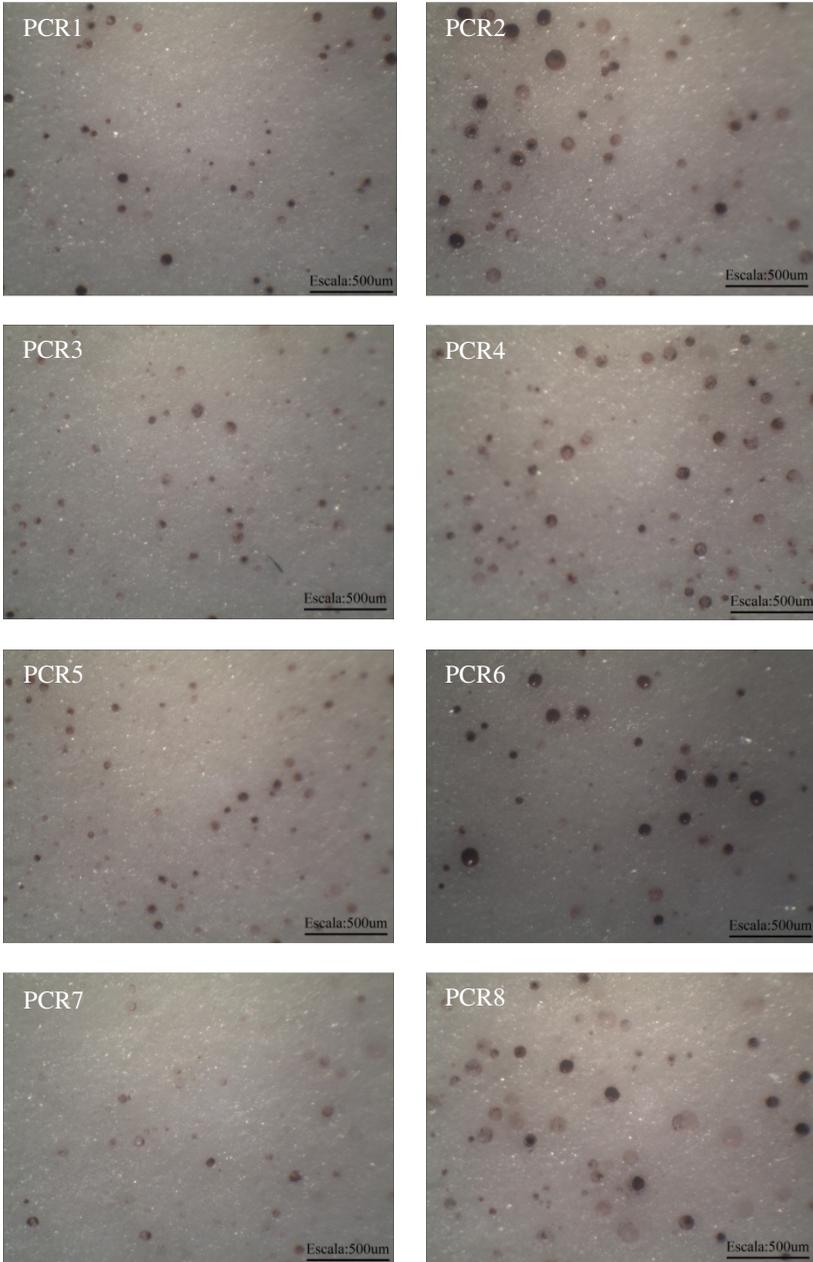


Figura 22- Micrografias da superfície das placas cerâmicas de revestimento. Poros evidenciados pelo agente manchante óxido de ferro vermelho.

A quantidade e o tamanho de poros são determinados por diferentes fatores como o empacotamento a cru da camada de partículas do esmalte, reatividade do vidrado com o suporte, possíveis devitrificações durante a queima, retenção de gases, entre outros (ESCARDINO et al., 2004). Conforme os resultados apresentados na caracterização do alginato de sódio, o ASD forma géis mais fracos com uma estrutura mais aberta, resultando em um menor empacotamento das partículas e um maior volume de poros.

As demais variáveis de processo como a concentração de alginato de sódio e cloreto de cálcio não afetaram o percentual e tamanho médio de poros. Os resultados foram confirmados por análise de variância (ANOVA), onde $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$ e $p > 0,05$.

5 CONCLUSÕES

Os melhores resultados nas propriedades da granilha a verde e nas placas cerâmica de revestimento foram obtidos pelo processamento da suspensão cerâmica com a utilização do alginato de sódio ASV, com concentração de 0,6% em massa, pulverizada sobre a solução de cloreto de cálcio a uma concentração de 1 mol/L. Essas condições formaram granilhas com a maior resistência a verde, menor porosidade após queima e não afetaram a resistência à abrasão superficial e ao ataque químico das placas cerâmicas de revestimento.

Os estudos do comportamento reológico das suspensões cerâmicas mostraram que a adição do alginato de sódio aumenta fortemente a viscosidade, principalmente em concentrações mássicas acima de 0,5%. Assim, o emprego de defloculantes e sequestrantes de sais é de grande importância para garantir a fluidez necessária para o seu processamento.

Tanto a viscosidade das suspensões quanto a resistência dos géis formados são fortemente influenciadas pelas propriedades do alginato de sódio, como massa molecular e percentual de ácido gulurônico presentes na composição. O aumento da viscosidade ocorre com alginatos de maiores massas moleculares, e a resistência dos géis é melhorada com a presença de maiores concentrações de ácidos gulurônico.

A resistência mecânica das granilhas a verde foi afetada pelas variáveis envolvidas no processamento. O alginato de sódio com maior massa molecular e percentual de ácidos gulurônicos produziu granilhas com maior resistência mecânica à compressão. A concentração de alginato de sódio na suspensão e de cloreto de cálcio como agente gelificante provocou alterações na resistência à compressão das granilhas. À medida que se aumenta a respectiva concentração, maior a resistência mecânica.

As granilhas cerâmicas a verde obtidas pela gelificação da suspensão cerâmica apresentaram forma aproximadamente esférica para os grânulos. Os diferentes processos empregados para sua obtenção não alteraram seu aspecto.

As placas cerâmicas de revestimento contendo as granilhas obtidas pela gelificação da suspensão apresentaram propriedades finais compatíveis com as exigidas para sua comercialização. Essas apresentaram resistência à abrasão superficial classificadas em PEI 5. Com exceção do ácido clorídrico 18%, que apresentou uma classificação

GHB, os demais agentes químicos não atacaram a superfície das placas de revestimento.

A microestrutura da camada vítrea após a etapa de abrasão apresentou uma porosidade com forma arredondada e diâmetro médio entre 40 e 53 μm que facilita a remoção de agentes manchantes impregnados, favorecendo assim a limpeza da placa de revestimento.

Por fim, o processo de obtenção de granilhas por gelificação da suspensão cerâmica apresentou-se eficiente quanto a seu processamento, resistência mecânica a verde e propriedades finais das placas de revestimento.

6 REFERÊNCIAS

ALVES, H.J.; MINUSSI, F.B.; MELCHIADES, F.G; BOSCHI, A.O. Poroidade susceptível ao manchamento em porcelanato polido. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 1, p. 21 - 26, 2009.

AMORÓS, J.L.; NEGRE, F.; BELDA, A.; SÁNCHEZ, E. Acordo esmalte-suporte (I): A falta de acordo como causa do empenamento. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 4/5, p. 6 – 13, 1996.

ARANTES, F.; GALESI, D.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O manchamento e a porosidade fechada de grés porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v.6, n. 3, p. 18 – 25, 2001.

ARMISÉN, R. **Ficocoloides. Polisacáridos de algas marinas**. Madrid: R. Armisén Arbós, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Placas cerâmicas para revestimentos – Especificação e métodos de ensaios – Anexo D**. NBR 13818/97. 1997. 17 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Placas cerâmicas para revestimentos – Especificação e métodos de ensaios – Anexo G**. NBR 13818/97, 1997. 28 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Placas cerâmicas para revestimentos – Especificação e métodos de ensaios – Anexo H**. NBR 13818/97, 1997. 31 p.

CONSTANTINO, D. R. **Desenvolvimento de um protótipo para determinar o índice de plasticidade por força de indentação, 2007**. 76f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.

CORDONCILLO, E.; CARDA, J. B. **Vidrados y pigmentos cerâmicos**. Castellón: Faenza Editrice, 2001. 299 p.

COTTRELL, I. A.; KOVACS P. **Hand-book of water-soluble gums and resins**. New York: McGraw-Hill, 1980. 700 p.

CANNAVALE, A.; FIORITO, F.; MANCA, M.; TORTORICI, G.; CINGOLANI, R.; GIGLI, G. Multifunctional bioinspired sol-gel coatings for architectural glasses. **Building and Environment**, v. 45, n. 5, p. 1233-1243, 2010.

CLEMENTE, F.; MORESI, M.; PARENTE, E. Carbohydrate biotechnology protocols. In.: BUCKE, C. **Methods in Biotechnology**. Totowa, NJ: Humana Press, , 1999. 30 p.

DRAGET, K.; TAYLOR, C. Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 2, p. 251- 256, 2011.

DRAGET, K. I.; SMIDSRØD, O.; SKJÅK-BRAÆK, G. **Polysaccharides and polyamides in the food industry. Properties, production, and patents**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 519 p.

DURÁN, A.; HEVIA, R.; CENTRITTO, N.; OLIVEIRA, P. A. N.; BERNARDIN, A. M. **Introducción a los vidrados cerámicos**. Faenza: Faenza Editrice, 2002. 224 p.

ESCARDINO, A.; ORTS, M. J.; GOZALBO, A.; MESTRE, S.; APARISI, J. F.; FERRANDO, F. J.; RAMOS, A. J.; SÁNCHEZ, L. F. Porosidad de vidriados pulidos obtenidos por aplicación vía seca. In: CONGRESSO MUNDIAL DE CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERAMICO – QUALICER, 8., 2004, Castellón. **Anales...** Castellón, 2004. p. 449-463.

ESCRIG, M.C. **Desarrollo de fritas, vidrados y pigmentos cerámicos**. Castellon: Conselleria D`Educació, Cultura y Esports, 2010. 246 p.

FILIPOV, M. P.; KOHN, R. Determination of composition of alginates by infrared spectroscopic method. **Chemicke Zvesti**, v. 28, p. 817-819. 1974.

GRANT, G. T.; MORRIS, E.R.; REES, D.A.; SMITH, J.P.C.; THOM, D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the eggbox model. **FEBS Letters**, v.32, n. 1, p.195-198. 1973.

HAUG, A.; LARSEN B. The solubility of alginate at low pH, **Acta Chemica Scandinavica**, v.17, n. 6, p. 1653-1662. 1963.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: Uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

KING, A.H. Brown seaweed extracts (Alginates). p. 115-188. In GLICKSMAN, M. **Food hydrocolloids**. Boca Raton (Florida): Vol. 2, CRC Press, 1983. 361 p.

KUMAR, A.; MALIK, A. K.; TEWARY, D. K.; SINGH, B. A review on development of solid phase microextraction fibers by sol-gel methods and their applications. **Analytica Chimica Acta**, v. 610, n. 1, p. 1-14, 2008.

MCHUGH, D. J. Production, properties and uses of alginates. In: **FAO Fisheries Technical Papers**. n. 288, p. 58-115, 1987.

MALONE, D.M.; MCLOUGHLIN, A.J.; LEO, W.J. Effects of sterilization treatments on some properties of alginate solution and gels. **Biotechnology Processes**, v. 6, n. 1, p. 51, 1990.

MARTINSEN, A.; SMIDSRØD, O.; SKJÅK-BRAÆK, G. Comparison of different methods for determination of molecular weight and molecular weight distribution of alginates. **Carbohydrate Polymers**, v. 15, p. 171–193, 1991.

MOE, S.T.; DRAGET, K. I.; SMIDSRØD, O.; SKJÅK-BRAÆK, G. Alginates. In: Stephen, A.M. (Editor), **Food polysaccharides and their applications**, Marcel Dekker, New York, p. 245–286, 1995.

MONRÓS, G; MESTRE, A; FERRANDO, V. SANMIGUEL, F. Influencia del vidriado base en la desvitrificación de granillas. In: CONGRESSO MUNDIAL DE CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERAMICO – QUALICER, 6., 2000, Castellón. **Anales...** Castellón, p. 181-197, 2000.

MORENO, R.; NIETO, M. I.; SANTACRUZ, I. Application of alginate gelation to aqueous tape casting technology. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 4, p. 671-682, 2002.

MORENO, R.; NIETO, M. I.; SANTACRUZ, I. Nuevas aplicaciones de los alginatos en el conformado cerâmico. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 44, n. 1, p. 45-52, 2005.

MORENO, R.; NIETO, M. I.; SANTACRUZ, I.; GUTIÉRREZ, C. A. Fast consolidation in aqueous tape casting through alginate gelation. **Advanced Engineering Materials**, v. 3, n. 11, p. 906-909, 2001.

NAVARRO, J.M.F. **El vidrio**. 3 ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003. 684 p.

PENMAN, A.; SANDERSON, G. R. A method for the determination of uronic acid sequence in alginates. **Carbohydrate research**, v. 25, n. 2, p. 273-282, 1972.

PEREZ, F. Inovações em produtos defloculantes para barbotinas cerâmicas de via úmida. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 4, p. 31-33, 2007.

REGO, B. T.; MELCHIADES, F. G.; ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A. O. Resistência ao ataque químico dos esmaltes mates acetinados. Parte 2: Alternativas para o desenvolvimento de esmaltes mates de alta resistência ao ataque químico. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 5, p. 17 - 20, 2006.

RENAU, R.G. **Pastas y vidriados: En la fabricación de pavimentos y revestimientos cerâmicos**. Castellon: Faenza, 1991. 250 p.

REES, D.A.; WELSH, E.J. Secondary and tertiary structure of polysaccharides in solutions and gels. **Angewandte Chemie**, v. 16, n. 4, p. 214-224, 1977.

RINCÓN, J.M.; CARDA, J.; ALARCÓN, J. **Nuevos productos y tecnologías de vidrados y pigmentos cerâmicos**. Castellón: Faenza Editrice, 1992. 201 p.

SÁNCHEZ, E. Matérias-primas para a fabricação de fritas e vidrados cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 3/4, p. 32-40. 1997.

SÁNCHEZ, E.; ENRIQUE, J.E. Materias primas empleadas en la laboración de fritas cerâmicas. In: **I Jornadas sobre Materias Primas**

de la Industria Cerámica. Castellón: Asociación Española de Técnicos Cerámicos, 1996.

STEPHEN, A. M. **Food polysaccharides and their applications.** 2 ed. New York: Taylor & Francis, 2006. 328 p.

SMIDSRØD, O.; HAUG, A.; LAERSEN, B. Oxidative-reductive depolymerization: a note on the comparison of degradation rates of different polymers by viscosity measurements. **Carbohydrates Research**, v.5, n. 4, p. 482-485, 1967.

SMIDSRØD, O.; HAUG, A.; LAERSEN, B. A study of the constitution of alginic acid by partial hydrolysis. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 20, p. 183-190, 1966.

SMIDSRØD, O.; HAUG, A. Fractionation of alginates by precipitation with calcium and magnesium ions. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 19, p. 1221-1226. 1965.

SMIDSRØD, O.; HAUG, A.; LAERSEN, B. The degradation of alginate at different pH values. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 17, n.5, p. 1466-1468, 1963.

VICIANO, F.; BOU, E.; ORTS, M. J.; SÁNCHEZ, E. Controle de qualidade dos tripolifosfatos sódicos empregados na fabricação de engobes e esmaltes. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 4, p. 13-20, 2000.

WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N. **Industrial gums. Polysaccharides and their derivatives.** 3. ed. San Francisco: Academic Press, 1993.