

INFLUÊNCIA DO ÍON CÁLCIO NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE ESMALTES CERÂMICOS

G. J. M. Martins, ¹ Elita. U. C. Frajndlich²; H. G. Riella³

¹ Universidade Federal de Santa Catarina - PGMAT - geraldo@labsolar.ufsc.br

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN/CNEN-SP
Av. Lineu Prestes, 2242-Cidade Universitária CEP 05508-000 São Paulo, SP

³ Universidade Federal de Santa Catarina - Campus Universitário Trindade Cx. Postal 476

RESUMO

A existência dos íons Ca^{2+} , faz surgir à propriedade denominada de dureza, que altera com relevância as propriedades físico-químicas e reológicas da água e suspensões obtidas através de seu uso.

Este estudo analisou as interferências da água com diversos teores de dureza nas características reológicas de uma suspensão de esmalte cerâmico. Os esmaltes foram caracterizados através de análise química, pH, condutividade iônica, curvas de deflocação e fluxo. O incremento da dureza elevou a viscosidade e a tensão de cisalhamento das suspensões. Este fenômeno acontece devido ao consumo do tripolifosfato de sódio ao sequestrar os íons Ca^{2+} diminuindo a quantidade de deflocupante disponível para dispersar a suspensão. O incremento do íon Ca^{2+} também elevou a tixotropia da suspensão.

Palavras chaves: Cerâmica, água, reologia, esmalte, deflocação.

INTRODUÇÃO

Para a produção de revestimentos cerâmicos são consumidos de 8 a 15 litros de água por metro quadrado utilizado no setor de preparação de massa (via úmida) e de 0,4 a 0,6 litros na preparação do esmalte cerâmico[1]. Como o Brasil produz cerca de 500.10^6 m²/ano[2]. O consumo de água pelo setor esta entre 4 e 7,5 bilhões de litros de água por ano. Estes valores justificam um maior conhecimento da água utilizada no processamento, pois ela terá interferência na qualidade do esmalte resultante e sua aplicabilidade. A água possui fundamental importância, tanto na etapa de moagem, quanto na aplicação, pois além de agente suspensor, possui íons dissolvidos em seu meio. Estes íons precisam ser conhe-

ABSTRACT

The existence of ions Ca^{2+} , makes to appear the property of hardness that changes the properties physical-chemical and reological of the water and suspensions obtained through your use.

This study analyzed the interference of the water with several tenors of hardness in the reological characteristics of a suspension of ceramic enamel. The enamels were characterized through chemical analysis, pH, ionic conductivity, defloculation curves and flow. The increase of the hardness rises the viscosity and the suspensions shear stress. This phenomenon happens due to the consumption of the sodium tripolifosfate of when capture the ions Ca^{2+} decreasing the amount of available defloculant to disperse the suspension. The increment of the ion Ca^{2+} also elevated the tixotropia of the suspension.

Keywords: Ceramic, water, reologia, enamel, deflocação.

cidos e estudados a fim de que não contribuam nocivamente para o processo. A suspensão além de estável deve possuir características reológicas que permitam uma aplicação uniforme e espessa com textura superficial adequada[3,4], espessura constante e sem gretas ou grumos[5].

É conhecida pelo setor a dificuldade em obterem-se as propriedades reológicas desejadas quando se utilizam águas de elevada dureza. Este trabalho investiga a ação do íon Ca^{2+} , procurando evidenciar a influência da dureza da água nas características reológicas das águas de moagem e esmaltes cerâmicos. A dureza da água é conferida pela presença de bicarbonatos de cálcio ou de magnésio (dureza

temporária); e/ou sulfatos de cálcio ou de magnésio (dureza permanente); de alguns íons metálicos, principalmente cálcio (Ca^{+2}) e magnésio (Mg^{+2})[1,6,7,8,9,10]; e em menor grau, de ferro (Fe^{+2}) e do estrôncio (Sr^{+2})[9]. O grau de dureza pode ser determinado por titulação complexométrica[11,12], e ou por técnicas de absorção atômica[13]. O teor destes íons altera as propriedades organolépticas e características reológicas[3,5,14,15,16,17,18,19].

As impurezas contidas na água de preparação de esmalte provocam efeitos nas propriedades reológicas (viscosidade, tixotropia), nas características físico-químicas (como o pH) durante o processo de preparação, bem como, alterações em suas características químicas (íons cromóforos) e físicas (tensão superficial, dilatação, etc.) na fase de queima.

As águas excessivamente duras dificultam a estabilização da suspensão favorecendo a floculação do sistema[20]. Aumentam a tensão de cisalhamento[15], elevando o consumo de aditivos e provocam na peça defeitos bolhas, pin holes e textura com perda de brilho[17]. Por outro lado, águas excessivamente doces (ricas em Na e K), também originam problemas de suspensão e viscosidade na barbotina[16].

Para que a água possa ser utilizada na fabricação de esmaltes e porcelana ela deve ser classificada como Classe A[1,3,21], tabela I[1].

Tabela 1 – Classificação das águas para a utilização na produção de esmaltes e porcelanas.

	Máxima concentração (ppm)					
	pH	Ca	Mg	Fe	sulfato	Bicarbonato
A	7,6	31	7,5	0,3	25	117
B	7,5	43	10,0	0,6	102	86
C	7,3	53	18,0	0,4	105	78

Classe A – poderá ser utilizada sem prejuízo ao produto.

Classe B – poderá ser utilizada com restrições.

Classe C – Somente pode ser utilizada com tratamento prévio.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental foi dividido em três etapas: escolha e caracterização das matérias-primas; procedimento para a obtenção da água com propriedades específicas e sua caracterização; produção e caracterização reológica do esmalte. Os estudos experimentais foram realizados no Centro de Tecnologia

em Cerâmica (CTC), localizado na cidade de Criciúma/SC.

Para a produção do esmalte foi utilizada uma frita comercial cedida pela, Fritta S.L., porosa, com temperatura de queima entre 1090 a 1120°C, em um ciclo de 35 a 55 minutos e caulim.

Com o objetivo de se obter uma suspensão de elevada estabilidade foi utilizado como defloculante o tripolifosfato de sódio (TPF) e como espessante o carboximetilcelulose de sódio (CMC).

A análise das matérias-primas frita e caulim, foram determinadas pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X. Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, modelo PW 2400, Philips.

A distribuição de tamanho de partículas após a moagem foi determinada através de um analisador de tamanho de partículas Cilas 1604 L, para medidas 0,04 mm a 500 mm.

Os valores de potencial zeta dos íons existentes na suspensão água base e esmalte, bem como sua condutividade iônica, foi determinada no equipamento Zeta Plus da Brookhaven Inc.

A concentração hidrogeniônica das águas e do esmalte obtido com elas foi medida com pH-metro modelo b474, Micronal, com eletrodo combinado de pH.

A obtenção da curva de fluxo e de defloculação da suspensão foi realizada a 25°C em um reômetro rotacional com controle de taxa, modelo CSL², TA Instruments com geometria de cilindros concêntricos[22,23,24].

Devido à dificuldade de encontrar-se águas naturais nos intervalos de dureza desejados e que não estivessem contaminadas com outros íons que iriam interferir no estudo, optou-se pela utilização de águas preparadas. Como fonte do íon Ca^{+2} , foi utilizado o carbonato de cálcio (CaCO_3), P.A., 98 % de pureza.

Devido à pequena solubilidade do carbonato, tornou-se necessário a acidificação da água a fim de permitir sua completa dissolução. Com o incremento de um ácido também são adicionados outros íons que irão interferir nas características elétricas, conseqüente-

mente reológicas da suspensão. Optou-se por usar o ácido acético (CH_3COOH 98%, impureza máxima: Cl 0,001% e SO_4 0,0001%), por não possuir íons como Cl^- , SO_4^{2-} , conhecidos flocculantes. Embora o ácido acético também introduza novos íons na solução, a proporção utilizada foi igual para todas as amostras, de maneira a fornecer igual parâmetro de comparação, minimizando possíveis erros de interpretação.

Para ter completa solubilidade do carbonato de cálcio, a água de estudo foi preparada adicionando-se ácido acético à água deionizada na proporção de 1:1, passando a chamar-se "Água 000". O carbonato de cálcio foi adicionado à Água 000, obtendo-se as águas com as durezas desejadas: 0, 20, 50, 100, 150, 200 e 500 mg de CaCO_3/l de H_2O .

As análises químicas das águas produzidas foram realizadas através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica sem o uso do ácido nítrico. As amostras foram analisadas logo após seu preparo através do aparelho UNICAM, modelo SOLAR 969, com lâmpada de deutério pra correção de background e lâmpada de cátodo oco de cálcio.

O esmalte foi preparado utilizando a frita com tamanho de partícula inadequado para o sistema de moagem escolhido, foi realizado uma pré-moagem com o objetivo de torná-la totalmente passante em peneira com abertura de 7 mm. A tabela 2 apresenta a formulação fechada para o presente estudo.

Tabela 2 – Formulação padrão para o estudo

Composto	%
Frita FG 104-89	55,00
Caulim	4,80
Tripolifosfato de sódio	0,05
Água preparada	40,00
Carboximetilcelulose	0,15

A moagem, desagregação e homogeneização dos componentes do esmalte foram realizadas num moinho de laboratório, tipo "periquito" de porcelana com volume de 500 ml, com 300 g de esferas de alta alumina de diâmetro médio 20 mm. As suspensões foram preparadas com concentração de sólidos de 60%, e moídas por 30 minutos. Com o objetivo de

assegurar as proporções desejadas o volume de água foi medido através de balão volumétrico, o caulim, frita, TPF e CMC em balança com sensibilidade de três algarismos. O CMC foi adicionado nos 5 minutos finais da moagem.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o objetivo verificar a influência da dureza da água na cominuição das matérias-primas e conseqüentemente da distribuição de tamanho de partículas nas características reológicas foi analisada a curva de distribuição de tamanho de partículas de todos os esmaltes produzidos figura 1.

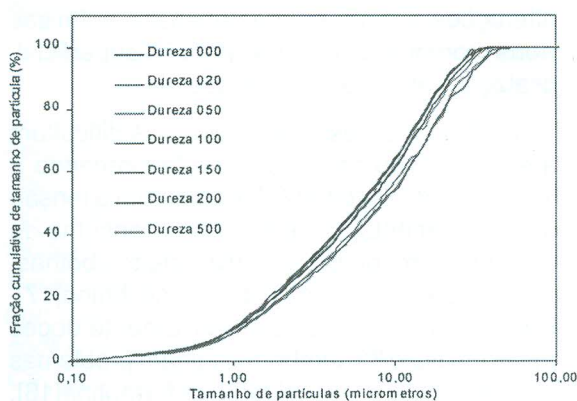


Figura 1 – Curva de distribuição cumulativa de tamanho de partículas.

Com pode ser observado, os esmaltes preparados apresentam curvas de distribuição de tamanho de partículas bastante similares, mostrando que a eficiência do processo de cominuição não foi alterada pelas propriedades físico-químicas da água.

Foram medidos o pH, condutividade iônica e potencial zeta das águas produzidas e dos esmaltes obtidos a partir delas, obtendo os valores mostrados na tabela 3.

Os valores medidos mostram crescimento proporcional do pH com o incremento de CaCO_3 . Este fenômeno acontece devido à dissociação do CaCO_3 ($\text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$). O íon CO_3^{-2} captura o íon H^+ para formar H_2CO_3 desequilibrado a relação H^+/OH^- , resultando em um incremento do pH

A elevação da condutividade iônica da solução pode ser explicada pelo acréscimo de íons portadores na solução, provindos do in-

cremento da concentrada dureza da água (íons Ca^{+2}). Com esta relação pode-se perceber que o pH do esmalte, embora tenha uma tendência crescente com o acréscimo da dureza, apresenta uma variação de crescimento com menor inclinação do que a água. Com isto pode-se deduzir que os elementos utilizados na formulação do esmalte neutralizaram uma parte dos íons Ca^{+2} , na figura 2. Este mesmo fenômeno justifica a grande diminuição dos íons Ca^{+2} , responsáveis pelo grande incremento de condutividade iônica na água, que não se mostraram presentes com tanta influência no esmalte, figura 3.

Tabela 3 – Medidas de condutividade iônica e pH das águas sintéticas e dos esmaltes preparados com elas.

Amostra Água	pH		Condutividade iônica (μS)	
	Água	Esmalte	Água	Esmalte
000	2,76	2,61	1 343,5	684,2
020	2,83	2,62	1 330,7	695,2
050	2,94	2,65	1 292,8	691,1
100	3,15	2,68	1 362,9	710,1
150	3,28	2,75	1 578,7	735,7
200	3,43	2,80	1 905,4	755,8
500	3,92	2,89	2 025,6	781,6

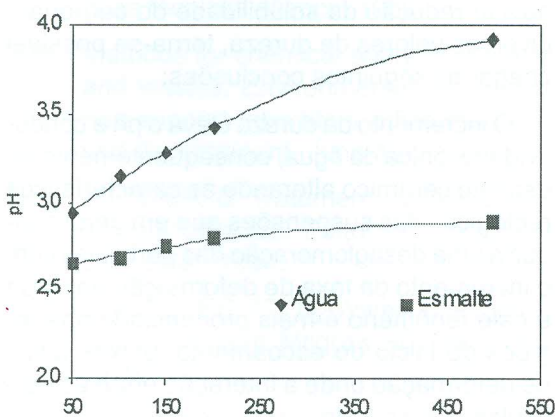


Figura 2 – Gráfico do pH em relação à dureza da água para a água e o esmalte.

Foram também analisadas as características reológicas das suspensões através de curvas de fluxo e defloculação. A figura 4 mostra a elevação dos valores de viscosidade em relação ao incremento da concentração de CaCO_3 , dureza. Os íons Ca^{+2} favorecem a aglomeração das partículas (floculação do sistema) mediante o mecanismo de compressão

da dupla capa elétrica em volta da partícula, região difusa, elevando-se sensivelmente a viscosidade do esmalte.

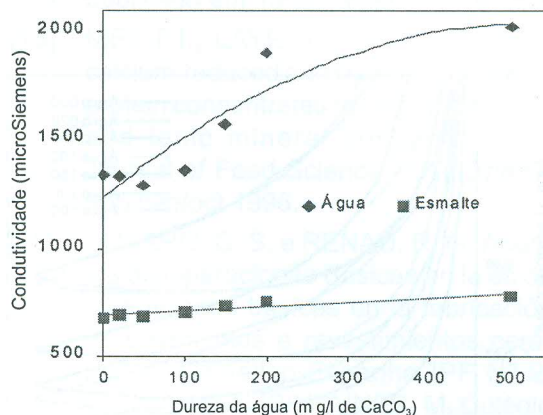


Figura 3 – Gráfico da condutividade iônica em relação à dureza da água para a água e o esmalte.

O CMC e o TPF exercem um efeito desaglomerante nos agregados de partículas a partir do mecanismo electrostérico por adsorção sobre as partículas carregadas.

Este efeito é diminuído pela ação sequestrante do TPF sobre os íons divalentes. Como a quantidade de defloculante foi igual para todas as amostras, e há consumo do TPF ao sequestrar os íons Ca^{+2} , há uma diminuição do tripolifosfato livre na suspensão com o incremento deste cátion, diminuindo a barreira electrostérica e elevando-se os valores de viscosidade e tensão de cisalhamento, figura 5.

É importante observar que o grau de histerese, região formada entre os percursos de ida e volta pelas curvas de escoamento aumentam com o incremento da dureza. Para suspensões cerâmicas a área da histerese representa o grau de tixotropia ou reopexia. No caso dos gráficos obtidos trata-se do fenômeno de tixotropia, devido ao percurso. Nota-se a partir dos gráficos de viscosidade e tensão de cisalhamento que as suspensões apresentam um comportamento pseudoplástico com limite de escoamento pertencente a todo o intervalo de concentração do carbonato. Este realizado pela curva ser no sentido horário. comportamento é típico para os esmaltes cerâmicos devido à existência da interação entre as partículas sólidas dispersas. A tensão de escoamento esta relacionada à energia do retículo

correspondente à estrutura rígida de partículas que se forma quando a suspensão é mantida em repouso, ou seja, é o ponto a partir do qual foram rompidas as interações líquido-par-

tícula e/ou interpartículas. A suspensão que antes apresentava elasticidade passa a se comportar como um líquido, observa-se também que a viscosidade aparente das suspensões diminui.

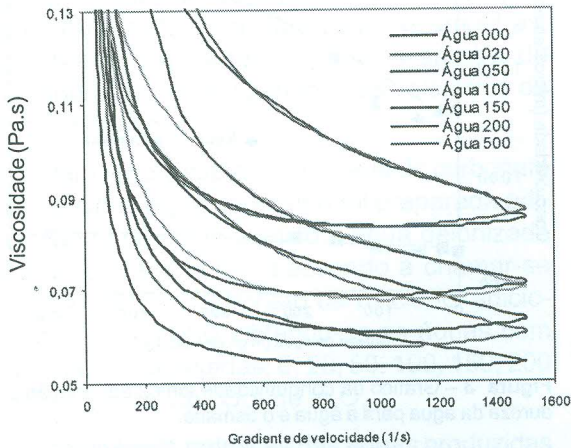


Figura 4 – Gráfico da viscosidade em relação ao incremento da dureza da água.

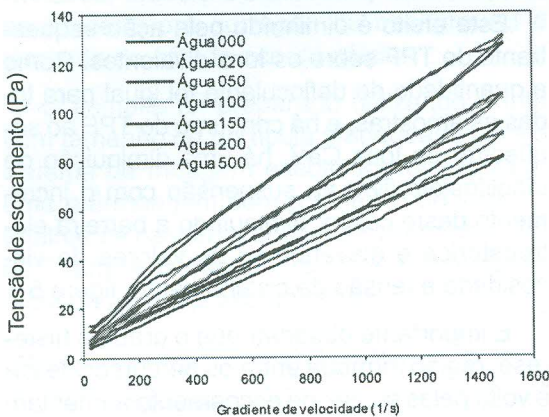


Figura 5 – Gráfico da tensão de escoamento em relação ao gradiente de velocidade com o incremento da dureza da água realizado a 25°C.

CONCLUSÕES FINAIS

Ao comparar as características do esmalte produzido com água isenta de dureza, com os demais esmaltes obtidos a partir de águas com da suspensão, resultando na redução da viscosidade.

Para valores de dureza até 200 mg CaCO₃/l H₂O, a viscosidade cresce em torno de 20% a cada Para concluir, pode-se afirmar que o emprego de águas com elevada dureza, acima de 50 mg CaCO₃/l H₂O, levou a uma alteração no comportamento reológico da suspensão, elevando a viscosidade tensão de cisalhamento e favorecendo o comportamento tixotrópico. Este fator conduz a um maior consumo de defloculante elevando o custo do esmalte, consequentemente diminuindo a margem de lucro do setor produtivo.

50 mg CaCO₃/l H₂O, após este valor de concentração, torna-se praticamente constante devido redução da solubilidade do carbonato diversos valores de dureza, torna-se possível chegar as seguintes conclusões:

O incremento da dureza eleva o ph e condutividade iônica da água, consequentemente do esmalte cerâmico alterando as características reológicas das suspensões que em geral conduz a uma desaglomeração das partículas com o incremento da taxa de deformação aplicada e este fenômeno é mais pronunciado nas regiões do início do escoamento, baixas taxas de deformação onde a interação entre as partículas é mais forte.

REFERÊNCIAS

- [01] ELIANE REVESTIMENTOS CERÂMICOS. Tratamento de água para consumo industrial. Centro de pesquisas Eliane.
- [02] Catálogo informativo sobre o panorama da industria cerâmica Brasileira. ANFACER, 2000.
- [03] NAVARRO, J. E.; AMORÓS, J. L. Tecnologia cerâmica. Valência, Instituto de Química Técnica, Vol. 5, Esmaltes cerâmicos, 1985.
- [04] SOCIETA CERAMICA ITALIANA. Reologia ceramica applicata. Faenza Editrice, 1990.
- [05] AMORÓS, J. L., et al. Defectos de fabricación cerámica y revestimientos cerámicos. Castellón: AICE Instituto de Tecnología Cerámica, 1991.
- [06] KEMMER, F. N. The NALCO water handbook. McGraw-Hill book company, New York, 1988.
- [07] CEDERSTROM, D. J. Água subterrânea, uma introdução. Centro de Publicações técnicas aliança, 1989.
- [08] Methods for chemical analysis of water and wastes. Environmental monitoring and support laboratory office research and development, June 1982.
- [09] RICHTER, C. Tratamento de água, tecnologia utilizada. Editora Edgard Blucher Ltda., 1991.
- [10] SCHROEDER, E., D. Water and wastewater treatment. Mcgraw Hill, New York, 1979.
- [11] Water analysis. Method of analyzing water for municipal and industrial use. New York, American Public Health Association, 1982.
- [12] ASTM D 1126-96. American Society for Testing and Materials Reprinted from the Annual Book of ASTM Standards Copyright ASTM, 1996.
- [13] APHA. American Public Health Association. Standard methods of examination of water and wastewater examination. Washington, DC. 1998.
- [14] Normas e padrão da potabilidade da água destinada ao consumo humano. Portaria nº 36 do Ministério da Saúde, publicado em 19 de janeiro de 1990.
- [15] MEI, F.I., LAYE, I. et al. Gelation of calcium-reduced and lipid-reduced whey protein concentrates as affected by total and ionic mineral concentrations. Journal of Food Science - 61: (5) 899-905 sep/oct 1996.
- [16] AMPARO, C. S. e RENAU, R. G. Apuntes de Operaciones Básicas en la es de Operaciones básicas en la fabricación de pavimentos e revestimientos cerámicos. Castellon-Espanha IPF Nº 2, tradução de WISINTAINER, M. Colégio Maximiliano Gaidzinski, 1989
- [17] PANDOFELLI, V. C. et al. Dispersão e empacotamento de partículas, princípios e aplicações em processamento cerâmico. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.
- [18] RODRIGUES N. Mecanismos de deflocação de suspensões coloidais de argila. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.
- [19] ROSA, A. S. N. Influencia das características de matérias-primas e de tipos de defloculantes sobre o comportamento reológico de barbotina de massa cerâmica para a monoporosa. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999
- [20] MANFREDINI, T. et al. Monomeric and oligomeric phosphates as defloculants of concentrated aqueous clay suspensions. Applied Clay Science, vol. 5, 1990.
- [21] ASTM C 375. Standard classifications of water used in milling of porcelain enamel. American Society for Testing and Materials Reprinted from the Annual Book of ASTM Standards Copyright ASTM.
- [22] T. A. Instruments CSL² - Manual. New Castle, DE, 1995
- [23] NAVARRO, J. M. F. El vidrio, constitución, fabricación propiedades. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto de Cerámica y Vidrio, 1985.
- [24] FREDRIKSON, A. G. Principles and applications of rheology. Prentice-Hall Inc. 1978