

ATENÇÃO

O ORIGINAL DESTE ÍTEM NÃO FORNECE CONDIÇÕES
PARA OBTER UMA CÓPIA DIGITALIZADA COM
MELHOR QUALIDADE



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INFLUÊNCIA DO CAULIM NAS CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS DE ESMALTES CERÂMICOS

PAULO SÉRGIO GONÇALVES

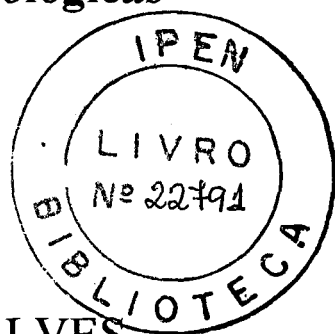
Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear-Materiais.

Orientadora:
Dra. Sonia Regina Homem de Mello Castanho

São Paulo
2003

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Influência do Caulim nas Características Reológicas de Esmaltes Cerâmicos



ENG. PAULO SÉRGIO GONÇALVES

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do grau de Mestre em Ciências na área de
Tecnologia Nuclear Materiais

Orientadora: Profa. Dra. Sonia Regina
Homem de Mello
Castanho

Dedicatória

Destino este pequeno parágrafo para registrar a preciosa e enorme contribuição dada pela minha esposa Roberta e pelo meu filho Guilherme, que por muitas horas se sacrificaram para que este trabalho fosse concluído.

A eles dedico esta dissertação, o meu trabalho e a minha vida.

Agradecimentos

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN pela oportunidade e amparo para o desenvolvimento da dissertação.

Gostaria de agradecer inicialmente a minha orientadora Profa. Dra. Sonia Mello pelo incentivo, paciência, perspicácia e determinação com a qual sempre confiei para atingir os objetivos deste trabalho.

Ao Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, na figura do Sr. Mario Eduardo Cazao, pelo apoio ao término deste trabalho.

Também gostaria de registrar meus sinceros agradecimentos a todos meus colegas que de alguma forma contribuíram para a conclusão desta dissertação.

Meu carinho e agradecimento a minha mãe Lucinda pelo incentivo e insistência para o término desta dissertação.

INFLUÊNCIA DO CAULIM NAS CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS DE ESMALTES CERÂMICOS

Paulo Sérgio Gonçalves

RESUMO

A utilização de caulins nos esmaltes cerâmicos tem como finalidade principal promover a estabilidade das suspensões. Neste trabalho, estuda-se a influência de distintos caulins no comportamento reológico de um esmalte transparente utilizado em revestimento cerâmico de monoporosa. Os caulins foram caracterizados determinando-se a curva de distribuição de tamanho de partículas, fases cristalinas presentes por DRX, estrutura química (Espectroscopia de Infravermelho - IR), morfologia por MEV e análises gravimétricas.

A reologia dos distintos caulins e dos esmaltes cerâmicos, foi analisada estudando-se a influência da concentração de defloculante adicionado, concentração de sólidos e condições de defloculação na viscosidade e no comportamento de fluxo das suspensões.

Os resultados mostraram que os caulins são constituídos principalmente pelo argilomineral caulinita, e com características distintas de área de superfície específica, concentração de troca catiônica (CTC) e distribuição granulométrica que influenciou mesmo em baixas concentrações no comportamento reológico dos esmaltes cerâmicos.

THE INFLUENCE OF THE KAOLIN IN THE REOLOGICAL CHARACTERISTICS OF GLAZE SUSPENSIONS

Paulo Sérgio Gonçalves

ABSTRACT

The addition of kaolin in the ceramic glaze promotes the stability of ceramic suspensions. This study shows the influence of same kaolin in the rheological behavior of the glaze used for ceramic coating. Kaolin samples were characterized by determining the particle size distribution, crystalline phases by XRD, chemical structure (Infrared), morphology by scanning electron microscopy and chemical analysis by gravimetric methods.

The rheological behavior of kaolin samples and ceramic glazes were analyzed studying the influence of deflocculation concentration on yield stress and apparent viscosity.

The results have shown that the kaolin is mainly composite by kaolinite with different specific surface area, cation exchange capacity (CEC) and different particle size distribution that influence the glaze rheological behavior.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Esmaltes Cerâmicos	3
2.2 Caulins	4
2.3 Estabilidade de Suspensões	9
2.3.1 Sistema Argila-Água	12
2.3.2 Origem das cargas nas partículas coloidais	15
2.3.3 Defloculação	16
2.4 Aspectos Reológicos	20
2.4.1 Reologia de Suspensões	20
2.4.2 Tipos de fluidos	23
2.4.2.1 Líquidos que independem do tempo	24
2.4.2.2 Líquidos que são dependentes do tempo	28
2.4.3 Tensão de escoamento	31
2.4.4 Medidas Reológicas	32
2.5 Técnicas utilizadas para a aplicação de esmaltes em revestimentos cerâmicos	35
2.6 Influência das variáveis de processo no comportamento reológico e estabilidade dos esmaltes cerâmicos	39

3. METODOLOGIA	52
3.1 Materiais de Partida	52
3.2 Metodologia para Caracterização dos caulins	53
3.3 Caracterização dos Esmaltes	57
3.3.1 Determinação da Curva de Defloculação do esmalte	57
3.3.1.1 Determinação do tempo de moagem	58
3.3.1.2 Curva de defloculação	59
3.3.2 Medidas Reológicas	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 Caracterização dos Caulins	62
4.2 Caracterização Reológica	74
4.2.1 Determinação do tempo de moagem	74
4.2.2 Curva de Defloculação	75
4.2.3 Comportamento reológico dos esmaltes	76
5. CONCLUSÃO	84
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1.INTRODUÇÃO

Os revestimentos cerâmicos são produtos fabricados há centenas de anos. No início, apenas pessoas com muito poder e riqueza poderiam colocar em suas luxuosas residências estes produtos.

Com o passar dos anos, novas tecnologias foram sendo aplicadas e o produto passou a ser produzido em alta escala, favorecendo o acesso da maioria da população.

Com o aumento da competitividade entre as empresas, a globalização de produtos e serviços e o aumento do nível de educação e cultura para a maioria das pessoas, o nível de exigência em relação ao desempenho dos produtos vêm aumentando gradativamente. Para responder a esta demanda de mercado, as empresas estão investindo em equipamentos, tecnologia e informação.

Os equipamentos para a indústria cerâmica tiveram um grande avanço tecnológico na década de 70, quando foram desenvolvidos os fornos a rolo, aumentando muito a produtividade das empresas. Isto exigiu dos fornecedores de matérias-primas, uma adequação a este ciclo de produção de alta produtividade.

O final do século XX e início do século XXI está sendo marcado pela diferenciação dos produtos pelo design, pela qualidade de superfície e desempenho. Todos estes importantes fatores estão intrinsecamente ligados à superfície do revestimento e, portanto, ao esmalte utilizado sobre este.

Desta forma, crescentes esforços vêm sendo realizados em pesquisar e desenvolver esmaltes que atendam às solicitações de mercado cada vez mais competitivas. Parte deste desenvolvimento gerou fritas que possuem características específicas importantes para este fim, substituindo positivamente grande parte das matérias-primas naturais, anteriormente utilizadas.

O caulim continua sendo uma matéria-prima natural fundamental na preparação e aplicação deste esmalte fritado. Sua utilização garante uma alta estabilidade da suspensão e bom desempenho no equipamento de aplicação.

Assim, fica claro a necessidade de gerar informações sobre a influência do caulim no comportamento reológico dos esmaltes. Mudanças no tipo de caulim podem gerar diferenças significativas na qualidade da superfície do produto e, portanto, no seu desempenho reológico.

Tendo como meta a adequação de caulins nacionais para aplicação em esmaltes cerâmicos, neste trabalho se estuda o comportamento reológico de suspensões de fritas utilizando-se de caulins nacionais e comparando-os com o caulim importado, normalmente utilizado para esta aplicação.

2. Revisão da Literatura

2.1 Esmaltes Cerâmicos

Os esmaltes cerâmicos são suspensões utilizadas em diversos ramos da indústria cerâmica brasileira e mundial, visando à obtenção de uma superfície que seja esteticamente adequada ao produto e que atenda às especificações de uso do produto ao qual reveste. Entre as propriedades mais solicitadas para os esmaltes cerâmicos destacam-se a resistência à abrasão superficial, resistência ao ataque químico, brilho/opacidade, dilatação térmica e etc.

Existem dois tipos básicos de esmaltes cerâmicos: o fritado e o cru.

- Esmalte cru é o esmalte cuja composição é formada somente por matérias-primas naturais, como argilas, feldspatos, talco, carbonatos e quartzo.
- Esmalte fritado é um esmalte cuja composição é formada somente por fritas e caulim.

Atualmente, com o aumento da exigência de produtos de melhor qualidade e menor custo, é crescente o uso de esmaltes fritados, que inevitavelmente, principalmente na área de revestimentos, fornece melhores resultados. ^[1]

2.2 Caulins

Matéria-prima muito utilizada em diversos ramos da indústria. Constitui uma das matérias-primas básicas na fabricação de esmaltes cerâmicos a partir de fritas. Apresenta-se na natureza como uma rocha de cor branca ou rosada derivada de alterações de outros minerais como o feldspato. ^[2]

O caulim é fundamentalmente composto pelo argilomineral caulinita, silicato da família dos filossilicatos. Apresenta uma estrutura lamelar formada por uma camada de tetraedros de silício e por outra camada de octaedros de gibsita cuja fórmula mineralógica é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A estrutura da caulinita, mais comum, é composta por uma camada de átomos de silício e oxigênio formando uma estrutura tetraédrica e outra de octaedros de alumínio e hidroxilas (Figura 1).

Entretanto, na sua composição, também podem estar presentes mais de um tipo de estrutura de silicato de alumínio hidratado, tais como: haloisita, nacrita e dicrita.

A haloisita tem uma estrutura cristalina semelhante à da caulinita, mas as camadas sucessivas estão deslocadas de frações pequenas das dimensões da célula unitária, mais ou menos ao acaso, ao longo das direções horizontais dos eixos a e b. Existem duas formas de haloisita: uma forma de maior hidratação, em que uma camada monomolecular de água separa as camadas estruturais, e uma forma de menor hidratação, que não possui essa camada de água. Embora com composições químicas muito semelhantes, existe uma diferença na morfologia entre as partículas de caulinita e as de haloisita: a caulinita aparece como partículas lamelares de perfil hexagonal ou irregular, enquanto haloisita pode aparecer como tubos ou cilindros.^[3]

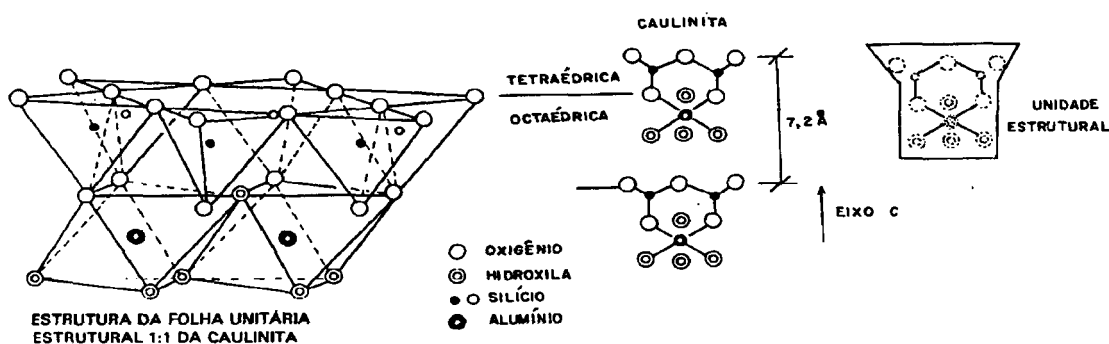


Figura 1: Estrutura cristalina da caulinita^[3]

Ao estudar a natureza das partículas tubulares, Souza Santos^[3] identificou a haloisita como sendo constituída por haloisita-2H₂O, de um tipo especial,

denominado haloisita tipo C, cuja estrutura se aproxima muito à da caulinita mal cristalizada ou com desordem ao longo do eixo b. Estes resultados demonstram que o Brasil tem extensos depósitos de caulins residuais constituídos por haloisita-2H₂O ou por misturas de haloisita-2H₂O e caulinita, muito puras e de baixo teor de ferro.

De acordo com a ocorrência, os caulins são classificados em caulins residuais e caulins sedimentares.

Os caulins residuais são formados a partir de ação do intemperismo ou da hidrotermia sobre rochas. Os caulins sedimentares resultam do transporte, deposição e purificação de caulins residuais ou argilas cauliníticas por meio de correntes de água doce e matéria orgânica.^[4]

Esta diferença na origem geológica confere aos caulins propriedades distintas. O caulim residual é geralmente constituído por quartzo, mica moscovita e caulinita bem cristalizada. Apresenta como principais características, morfologia lamelar, baixa plasticidade e baixa resistência mecânica a cru.^[3]

Os caulins sedimentares são geralmente constituídos de caulinita com baixo grau de cristalinidade e baixo teor de mica e de quartzo, além de 1% a 2% de dióxido de titânio. Suas principais características são granulometria fina, boa plasticidade e boa resistência mecânica a cru. Estes caulins são encontrados, por exemplo, na Geórgia, Estados Unidos.

O Brasil possui extensos depósitos de caulins residuais distribuídos em quase todos os estados brasileiros. Os depósitos mais importantes encontram-se nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte, e são utilizados em geral, na fabricação de azulejos e de papel. Reservas de caulins também são encontradas nos estados de Minas Gerais (principalmente em Juiz de Fora e Bicas) e nos estados de São Paulo e Rio de Janeiro ^[3].

Os caulins na forma natural ou bruta, além de possuírem uma grande quantidade de caulinita, também possuem misturas de haloisita com outros minerais como os compostos de ferro, manganês, feldspatos e micas. Entretanto, apresenta baixos percentuais em peso de material argiloso que, após o beneficiamento pode aumentar até 90 % em peso ^[5].

O beneficiamento do caulim, que se dá principalmente pelas operações de moagem e lavagem, além de enriquecê-lo em argilominerais, também possibilita a obtenção de um tamanho de partícula especificado para um processo em particular, fazendo-se por exemplo, classificação granulométrica em via úmida.

Como o tamanho das partículas, destes minerais argilosos, é muito pequeno, da ordem de microns, a retirada de frações grosseiras está relacionada com o próprio enriquecimento do caulim, em mineral argiloso. As frações grosseiras retiradas durante o beneficiamento são constituídas principalmente por quartzo e feldspato. Desta forma, o caulim após ser lavado sobre peneiras finíssimas (ABNT 325/400), a parte fina passante é rica em caulinita e o resíduo retido, é rico em quartzo e feldspato, como ilustra a Figura 2.

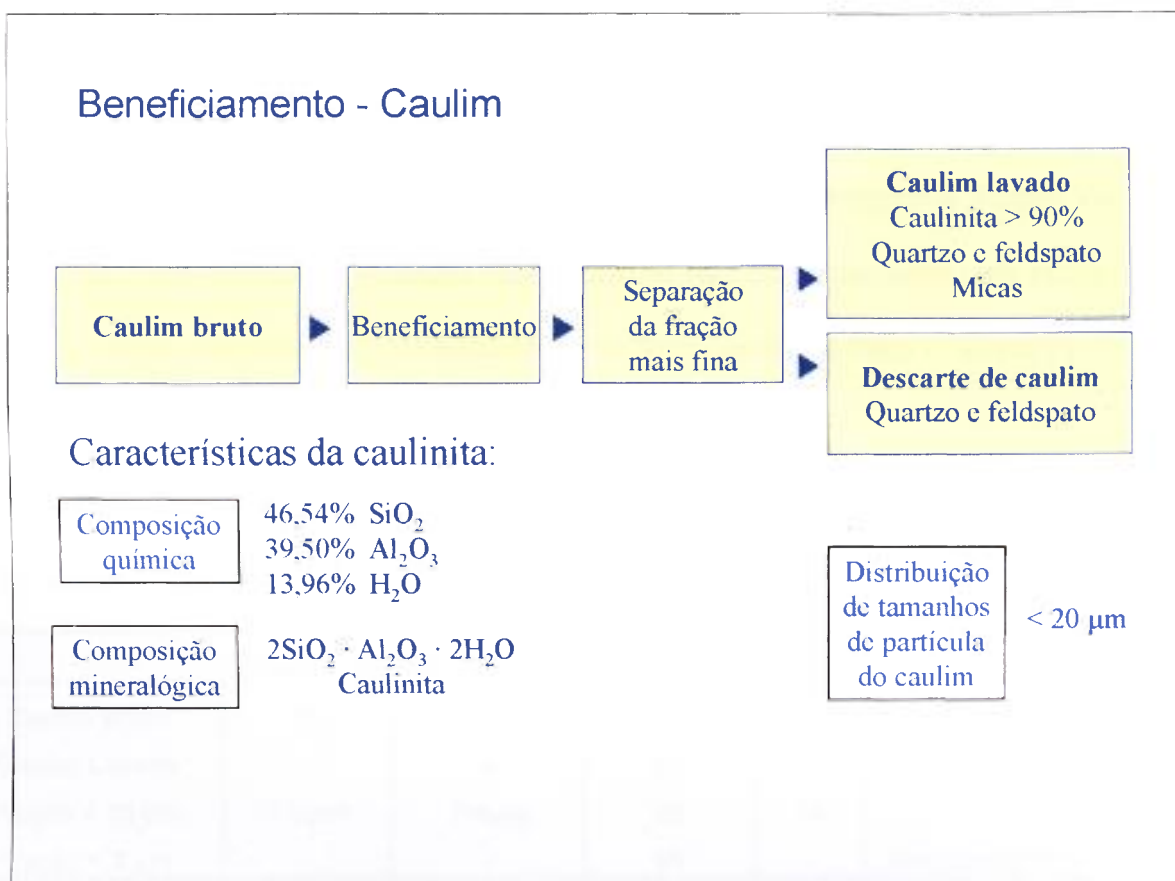


Figura 2: Diagrama de blocos do processo de beneficiamento de caulim ^[5]

Desta forma, após o beneficiamento, as porcentagens relativas finais de óxido de alumínio e de silício no caulim lavado se aproximam dos valores determinados para as composições caulinita-haloisita pura (Tabela 2). Esta variação na composição poderá influenciar seu comportamento e aplicação.

A Tabela 1 apresenta as composições mineralógicas de uma amostra de caulim, da região Nordeste do Brasil, no estado bruto e o beneficiado por lavagem e da fração de finos antes e após o beneficiamento. Observa-se, nesta tabela, que o teor de sílica diminui à medida que o quartzo é eliminado e, que o teor de caulinita, aumenta de 25 para 95% em massa, após o beneficiamento.

Na Tabela 2 estão listadas as composições em óxidos determinadas para uma amostra de caulinita - haloisita, e, uma amostra de caulim de lavra da região Nordeste do Brasil, antes e depois de beneficiada e sua respectiva fração de finos. Também se verifica, a redução de impurezas tais como os óxidos de sódio, de potássio e de magnésio em consequência da eliminação da mica (Tabela 2).

Tabela 1: Composições percentuais típicas dos minerais presentes e tamanhos de partículas em um caulim antes e após beneficiamento.^[3]

	QUARTZO	FELDSPATO	CAULINITA	MICA	OUTROS
Caulim Bruto	15	30	25	30	-
Caulim Lavado	-	5	85	10	-
Fração < 20 µm	Traços	Traços	90	10	-
Fração < 2 µm	-	-	95	-	Montmorilonitas

Tabela 2: Composição em óxidos do caulim antes e após tratamento de beneficiamento e de uma caulinita-haloisita.^[3]

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	PF
Caulinita-Haloisita	46.59	39.50	-	-	-	-	-	-	13.96
Caulim Bruto	70.15	17.76	0.84	0.07	1.21	0.56	0.62	5.40	3.32
Caulim Lavado	47.00	36.54	1.30	0.10	0.95	0.56	0.32	0.70	12.22
Fração < 2 µm	46.00	36.50	1.80	0.005	1.71	0.36	0.34	0.14	13.10

2.3 Estabilidade de suspensões em meio aquoso

O estudo dos estados de distribuição de cargas ao redor das partículas quando estas se encontram em uma suspensão líquida (ou aquosa) é fundamental para o controle e a previsão da estabilidade da suspensão coloidal. A variação do potencial elétrico de uma partícula coloidal em meio líquido com a distância de sua superfície, reflete a interação eletrostática desta com o meio no qual se encontra.

Atualmente, entre as várias teorias propostas para explicar este comportamento, aceita-se o modelo de Stern^[6] com ligeiras modificações (modelo da dupla camada). Este modelo baseia-se no fato de que uma fração dos contra-íons (contra-íons são íons dispersos na solução aquosa com carga contrária à da partícula) é adsorvida fortemente sobre superfície da partícula formando uma monocamada chamada de camada de Stern^[7]. Os contra-íons restantes irão dar origem a uma camada difusa ao redor da partícula, que diminui de concentração à medida que se afasta da superfície do sólido.

O potencial elétrico no limite exterior da camada adsorvida chama-se potencial de Stern, e o potencial existente sobre a superfície do sólido é conhecido com o nome de potencial de Nerst^[3,7] (Figura 3).

Para os líquidos, em geral, a camada de moléculas adsorvidas em torno da partícula se chama liosfera. Com exceção da liosfera, as moléculas do líquido estão livres, exibindo movimento térmico sem orientação.

O conjunto da liosfera e da capa de Stern se denomina micela coloidal. Quando a partícula coloidal migra, a micela coloidal se desloca com ela.

Quando duas partículas carregadas estão muito próximas, seus campos elétricos se sobrepõem. O resultado é uma concentração de íons, entre as superfícies, que é maior que do meio aquoso, gerando uma intensa força de repulsão entre as partículas ^[7].

O potencial existente no plano de cisalhamento entre o meio e a micela recebe o nome de potencial Zeta. Este é um parâmetro usado na avaliação da estabilidade dos sistemas coloidais. A sua determinação permite avaliar quantitativamente a força de repulsão entre as partículas, sendo esta, tanto mais intensa quanto maior o valor absoluto deste potencial.

Nos sistemas argila-água, um aumento das forças repulsivas, se traduz em uma maior dispersão das partículas na água, ou seja, a defloculação.

O potencial elétrico na superfície da partícula pode ser modificado pelo aumento de concentração de íons de sinal oposto, denominado contra-íons. Este fato pode ser utilizado para aumentar ou diminuir a estabilidade da mesma em suspensão.

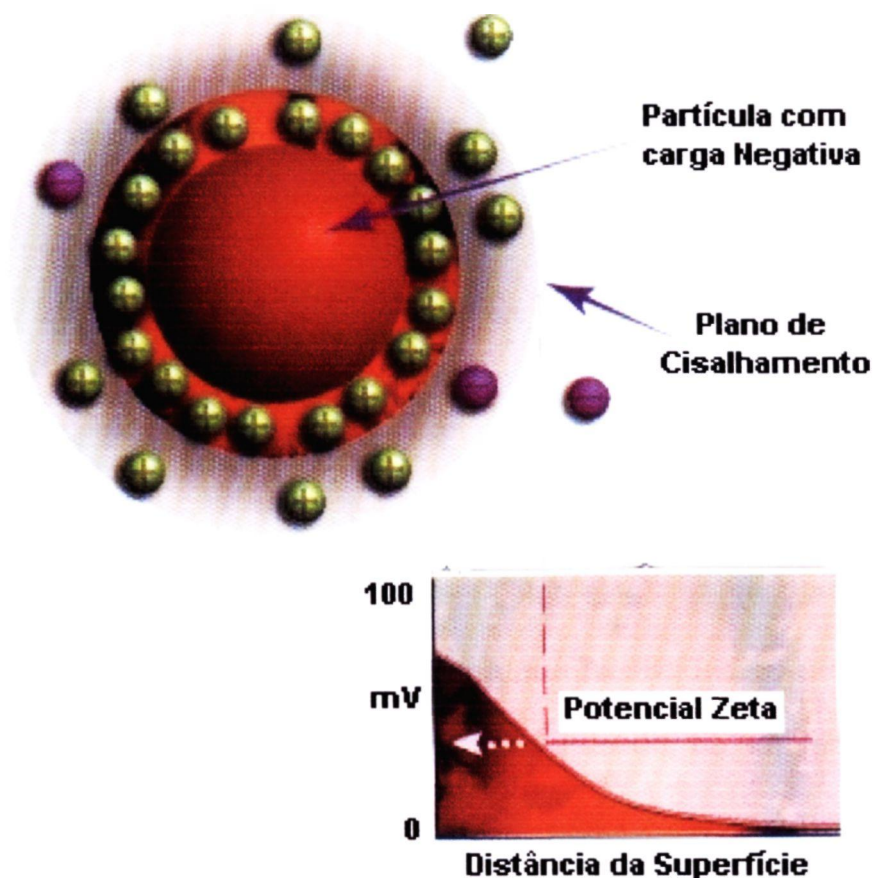


Figura 3: Representação de uma partícula em meio aquoso.^[8]

O valor do potencial Zeta também pode variar conforme a natureza e concentração dos contra-íons. Por exemplo, em baixas concentrações, os íons alcalinos e o íon amônio (Li^+ , Na^+ , Rb^{+2} , Cs^{+2} e NH_4^+) podem proporcionar um alto potencial Zeta por favorecer um aumento na espessura da dupla camada. O íon H^+ , devido à sua capacidade para modificar o potencial de Nerst, e os íons divalentes e polivalentes (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2}), devido à maior carga elétrica e menor tamanho, podem reduzir a espessura, proporcionando um baixo potencial.

Os valores de potencial zeta para sistemas coloidais em geral, se situam entre -60 mV e +60 mV. Para a maior parte dos colóides, o limite entre a floculação e da defloculação está aproximadamente em 30 mV ^[9].

2.3.1 Sistema Argila-Água

Os minerais argilosos, em geral, atuam como estabilizantes da suspensão devido às suas propriedades, destacando-se a sua plasticidade e a sua grande molhabilidade em meio aquoso. Estes são em sua maioria, de natureza coloidal, e apresentam facilidade de permanecerem em suspensão quando dispersos em um líquido. Normalmente, o sistema coloidal é constituído por duas fases, uma dispersa (o sólido finamente dividido) e uma fase contínua (o líquido). Nestes sistemas, as partículas apresentam dimensões inferiores a 1 μm , sendo que, com freqüência, o seu tamanho se concentra entre 0.2 e 0.005 μm . ^[3,4,10]

Estas partículas, em suspensão, estão submetidas a diferentes tipos de forças, como força de Van der Waals, eletrostáticas, estáticas e hidrodinâmicas, que atuam tanto isoladamente como em conjunto, interagindo-se e afetando diretamente o comportamento reológico destes sistemas.

Além da partícula, os constituintes da água utilizada para compor a suspensão, podem influenciar fortemente no seu comportamento. ^[11]

A estabilidade das partículas em suspensão pode ser promovida modificando o potencial zeta mediante a introdução de cátions em forma solvatada. Estes cátions, proporcionam um aumento no valor do potencial zeta, devido à sua limitada capacidade para reduzir o potencial elétrico nas proximidades das partículas, o que equivale a grande poder de defloculação.

Outro procedimento muito efetivo para aumentar a estabilidade de suspensões argilosas se baseia na introdução de espécies químicas que possam ser adsorvidas na superfície das partículas e que tenham um elevado volume, proporcionando uma forte repulsão do tipo estérica. Normalmente, estes compostos têm caráter iônico e, por isso, também modificam a carga superficial da partícula atuando na repulsão eletrostática.^[10,12,13,14]

Os caulins, quando colocados em meio aquoso, interagem com as moléculas de água, permitindo que as mesmas entrem entre as camadas de sua estrutura cristalina, lhe fornecendo características importantes como a plasticidade e contração na secagem. A caulinita, devido à sua morfologia hexagonal (Figura 4), possui cargas negativas em sua face quando em contato com água, onde as hidroxilas (OH^{-1}) fazem ligações secundárias com os átomos de silício da superfície da partícula. Já as arestas mudam sua carga em função do pH do meio, ou seja, em pH básico possuem cargas negativas, facilitando a defloculação e, em meio ácido, passam a ter carga positiva, formando aglomerados conhecidos como “castelo de cartas”, aumentando a viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, comportamento dilatante.^[15,16,17]

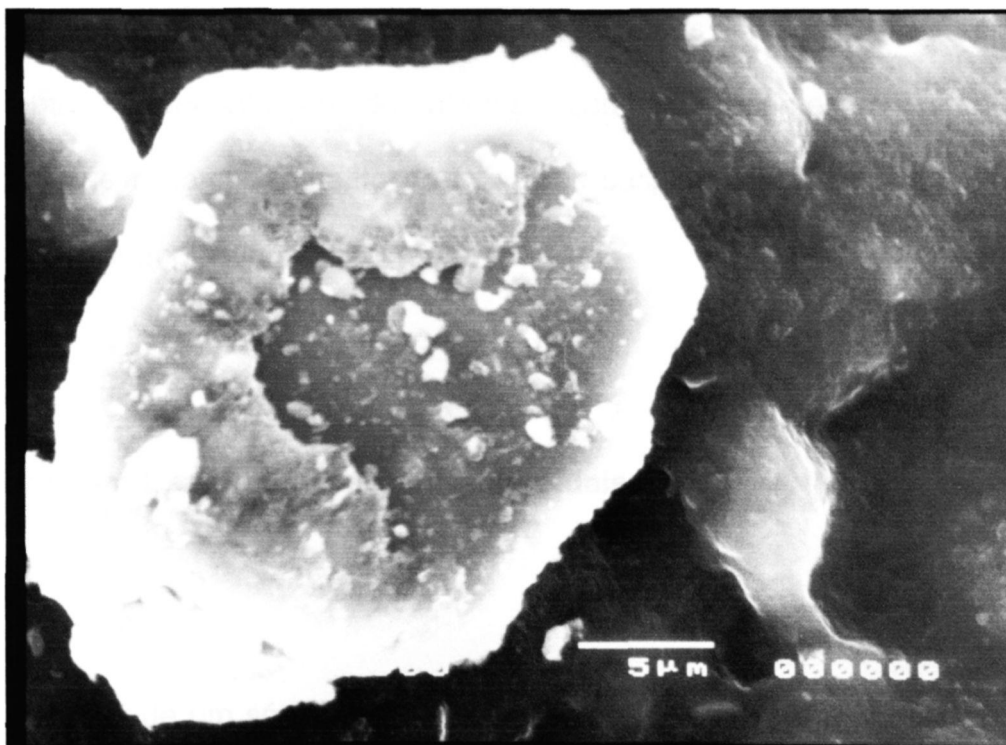


Figura 4: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um aglomerado de partículas de caulinita com morfologia próxima da hexagonal (Gentileza do Sr. Newton Haruo Saito - Escola SENAI Mario Amato)

A haloisita tubular tem área superficial duas vezes maior que a caulinita. Desta forma, são necessárias muito mais moléculas de água para que ocorra solvatação das partículas de haloisita. Portanto, espera-se que a sua viscosidade seja muito maior ^[15]. A haloisita de morfologia esférica, tem uma carga superficial muito pequena, o que resulta em uma forte dupla camada elétrica, portanto, uma baixa viscosidade.

Em termos comparativos, sob as mesmas condições, a caulinita apresenta menor viscosidade que a haloisita. Este fato mostra que as variações quantitativas nos tipos de minerais presentes no caulim, podem modificar as suas

características reológicas. Yuan and Murray^[15], em seus estudos, ao variarem as relações entre as concentrações de haloisita e caulinita presentes em um caulim, observaram que o comportamento do fluxo das suspensões pode variar desde dilatante até pseudoplástico.^[15]

2.3.2 Origem das cargas nas partículas coloidais

A superfície de um sólido torna-se carregada quando este é imerso em um líquido polar (por exemplo, água). Este fato é atribuído tanto aos íons da superfície dissociados ou dissolvidos no líquido, como aos íons da solução adsorvidos na superfície do sólido.^[18]

No caso das argilas, devido às suas propriedades anisomórficas, são propostos dois mecanismos para se explicar o aparecimento de cargas: ^[3]

a) Ligações rompidas e arestas do cristal

As partículas argilosas são lamelares, apresentando duas zonas cristalograficamente distintas (anisotrópicas), uma relativa às faces planas e a outra, relativa às arestas. As faces que correspondem às camadas (folhas) tetraédricas ou octaédricas (planos basais) quando em meio aquoso, desenvolvem cargas negativas. Nas arestas, em geral, as ligações primárias rompidas se concentram devido à "quebra" das folhas. Estas ligações tendem a

ser compensadas pela adsorção de espécies carregadas presentes no meio em que se encontram (contra-íons).

b) Substituições isomórficas

A composição química de argilas naturais também pode apresentar importantes desvios em relação à sua fórmula teórica. Assim, por exemplo, devido à substituição de parte do Al^{+3} por Mg^{+2} , é muito freqüente que o conteúdo em alumínio da caulinita seja inferior ao correspondente a fórmula teórica.^[3]

Devido a estas substituições, denominadas isomorfas, os planos basais das partículas argilosas apresentam, conforme visto anteriormente, cargas negativas. Estas cargas são equilibradas por íons que não pertencem à estrutura cristalina (contra-íons), os quais são adsorvidos sobre a superfície das partículas e podem ser intercambiados por outros, quando a argila está dispersa em água.

2.3.3 Defloculação

Quando as argilas naturais são dispersas em água, apresentam uma tendência a se aglomerar, devido à diferença de cargas existentes entre a aresta e superfície. Deste fato, resulta um comportamento excessivamente viscoso e tixotrópico que impossibilita seu uso na indústria cerâmica sem adição de defloculantes. Quando as partículas entram em contato com um meio polar, a

água, desenvolvem cargas que favorecem os contatos entre as partículas do tipo face-face ou face-aresta. Esta estrutura apresenta forte influência no comportamento reológico das suspensões e por este motivo, é importante conhecê-las e controlá-las adequadamente. A tendência à aglomeração destas partículas, dependerá do balanço das forças às quais estão submetidas. As forças que atuam neste sentido são as de Van der Waals e as eletrostáticas. [10,

19]

As forças de Van der Waals são função da constante dielétrica do meio, da massa e da separação das partículas. A modificação destas é complexa e, por isso, não é um procedimento usual para a defloculação. Por outro lado, as forças de repulsão eletrostáticas ou estéricas podem ser modificadas com relativa facilidade [10]. Estas alterações podem ser efetuadas utilizando-se aditivos que podem provocar um aumento das forças repulsão mediante a modificação da carga superficial existente nas partículas, variando-se, por exemplo, o pH do meio [20, 21].

Os defloculantes normalmente utilizados na indústria cerâmica são eletrólitos onde tanto o cátion como o ânion, atuam para estabilizar a suspensão e, são em geral, sais de sódio. Estes defloculantes (silicato de sódio, polifosfatos) podem reagir com a matéria orgânica presente na suspensão formando um colóide protetor atuando como defloculante estérico. [20,21]

Tanto a defloculação como a floculação, são dependentes tanto do pH como dos cátions e dos ânions presentes no meio. O pH também influencia a concentração necessária para a máxima defloculação ^[10].

Na Tabela 3 são apresentados alguns exemplos de defloculantes e sua forma de atuação.

Tabela 3: Comportamento de alguns defloculantes e sua forma de atuação ^[10]

	ELETROSTÁTICO			ESTÉRICO
Defloculantes	Adição de cátions defloculante	Eliminação de cátions flocculantes	Modificação da carga superficial	
Silicato de Sódio	SIM	SIM	SIM	SIM
Carbonato Sódico	SIM	SIM	SIM	
Fosfatos	SIM	SIM	SIM	SIM
Poliacrilatos	SIM		SIM	SIM
Huminatos	SIM		SIM	SIM

Entre os defloculantes cerâmicos apresentados na Tabela 3, o silicato de sódio é um dos mais eficientes, pois além de introduzir íons de sódio, a sua presença faz com que ocorra a precipitação dos íons de cálcio em forma de silicato cálcico, aumenta o pH e forma um colóide protetor sobre as partículas.^[10]

Os polifosfatos são utilizados como defloculantes devido ao seu rendimento. Esta aplicação deve-se aos seguintes fatores ^[10]:

- capacidade para formar complexos com o cálcio e eliminá-lo da solução;
- adsorção sobre as partículas, provocando um aumento da carga negativa e impedindo a aproximação das mesmas mediante um mecanismo estérico;
- aumenta o pH da suspensão e, como consequência, a carga superficial das partículas.

Os polifosfatos mais utilizados são o tripolifosfato e o hexametáfosfato sódicos. O primeiro proporciona um pH básico ao meio e possui um grande poder de formar complexos. O segundo possui, apesar de apresentar um pH ligeiramente básico, uma estrutura de cadeia longa, o que favorece o mecanismo de repulsão estérica ^[10].

A efetividade dos poliacrilatos, assim como dos demais eletrólitos, é fortemente dependente da área superficial das partículas de argila. Quanto maior a área de superfície, maior será a viscosidade da suspensão e, portanto, maior a concentração de eletrólito necessário para a defloculação ^[10].

2.4 Aspectos Reológicos

A qualidade superficial e estética do revestimento está estritamente ligada ao tipo de aplicação de esmalte utilizado e, também, à performance do esmalte no equipamento. Esta performance depende diretamente da reologia do esmalte aplicado e, portanto, da sua composição e processamento ^[1, 22]. Na composição de um esmalte o caulim apresenta-se como um importante componente que interfere diretamente na reologia do esmalte^[22]. Entretanto, as informações sobre as especificações que um caulim deve apresentar para esta aplicação específica não estão totalmente definidas. Desta forma, todo estudo realizado visando uma contribuição na obtenção destas especificações, será de grande relevância tanto para o aumento da qualidade como da reprodutibilidade do produto final.

2.4.1 Reologia de suspensões

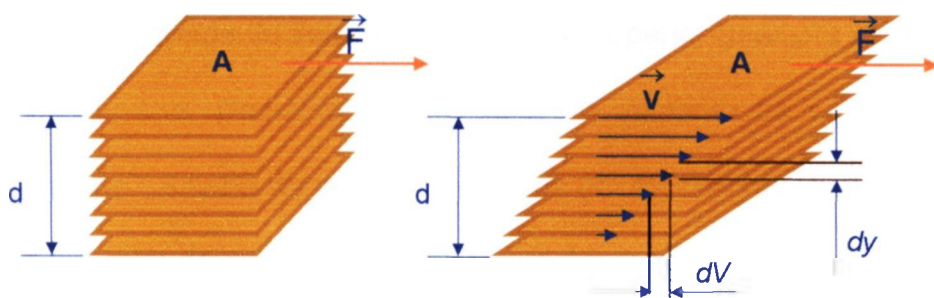
A reologia de um sistema é definida como a ciência que estuda a deformação e fluxo da matéria quando submetida a um esforço externo. Este sistema ou corpo pode ser sólido, fluido ou gasoso.^[6, 23,24,25]

Até o ano de 1687, o estudo do comportamento dos materiais devido à aplicação de esforços só era possível em corpos sólidos. Neste ano, este conceito foi modificado por Isaac Newton que publicou sua hipótese de que “a

resistência à deformação aparece devido à falta de deslizamento das partes de um líquido ao fluir e, é proporcional, à velocidade com a qual estas partes são separadas umas das outras”.

Uma forma de ilustrar este conceito foi proposta por Navier e Stokes, três séculos depois de Newton, que foi de considerar o fluido constituído por uma série de lamina de espessura infinitesimal que, ao se aplicar um esforço (tensão) ou uma taxa de cisalhamento, este sofre um deslizamento ou deslocamento ou ainda um fluxo laminar estacionário, proporcional ao esforço aplicado (Figura 5). Com base neste modelo, importantes parâmetros utilizados no estudo dos comportamentos reológicos dos materiais são definidos e apresentados a seguir:

Conceitos gerais



$$\sigma = \text{Tensão de cisalhamento} = \frac{F}{A} \left(\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right) \text{ Pa}$$

$$\dot{\gamma} = \text{Gradiente de velocidade} = \frac{dV}{dy} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

$$\eta = \text{Viscosidade} = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \text{ (Pa} \cdot \text{s)}$$

Figura 5: Esquema do modelo de Newton para um fluxo de um líquido

ideal.^[23]

Tensão de cisalhamento

Segundo o modelo de Newton, quando se aplica uma força **F** na placa superior com a superfície **A** na direção indicada, o líquido contido entre as placas começa a fluir. O quociente entre a força **F** e a superfície de contato **A** com o líquido é definido como tensão de cisalhamento:

$$\tau = F \text{ (força)} / A \text{ (superfície)} = N \text{ (Newton)} / m^2 = Pa \text{ (Pascal)} \quad (1)$$

Taxa de cisalhamento

O gradiente de velocidade ou taxa de cisalhamento é determinado pela tensão de cisalhamento τ que obriga o líquido a fluir. Considerando-se ainda o modelo da Figura 5, para um fluído ideal e, supondo o líquido fluído entre as duas placas, ocorrerá uma queda de velocidade da placa superior (máxima velocidade) até a placa inferior fixa. Desta forma ocorrerá um aumento da velocidade do líquido, conforme se caminha da placa fixa à placa em movimento. Este gradiente de velocidade para um líquido ideal é proporcional à tensão aplicada e pode ser descrito como um dos componentes do fluxo laminar pode ser descrito como:

$$\gamma = dV/dy \approx V_{\text{máx}}/dy \quad (2)$$

Considerando-se o sistema internacional de unidades, **V** [m/s] e **y** [m], tem-se que a unidade do gradiente de velocidade é [s⁻¹].

Viscosidade

Para que se inicie e se mantenha um fluxo laminar em um líquido simples, é necessário que seja aplicada uma tensão de cisalhamento. Quando esta tensão é linearmente dependente do gradiente de velocidade (ver Figura 5) $-dv/dy$, dizemos que o líquido é newtoniano.

$$\tau = \eta \times \left(\frac{-dv}{dy} \right) \quad (3)$$

A constante de proporcionalidade entre a tensão aplicada e o gradiente de taxa de cisalhamento recebe o nome de coeficiente de viscosidade η , que representa a resistência do fluxo devido à fricção interna entre as moléculas do líquido. A viscosidade determinada pelo gradiente de velocidade ou da tensão de cisalhamento denomina-se viscosidade dinâmica e é definida pela unidade [Pa.s].

2.4.2 Tipos de Fluidos

De acordo com o postulado apresentado por Newton, o coeficiente de viscosidade é independente da velocidade e do esforço aplicado ao líquido, e representa o caso ideal do fluxo de líquidos, também chamado de fluidos newtonianos como a água, os óleos e alguns tipos de cetonas.

Entretanto, a grande maioria dos fluídos apresenta um comportamento não ideal, também denominado de não newtoniano, onde o coeficiente de viscosidade é dependente da relação velocidade/tensão de cisalhamento aplicada ^[25].

2.4.2.1 Líquidos que independem do tempo

Em fluidos não newtonianos, a viscosidade é uma função do gradiente de velocidade, e por isso é expresso em função desta.

Nos processamentos cerâmicos, a grande maioria das suspensões, apresenta variações nos valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Neste caso, observa-se que a derivada da curva de fluxo varia com a tensão ou com a taxa de deformação. Desta forma, a viscosidade (derivada da curva) muda em cada ponto, sendo definida como valores pontuais de viscosidade, de acordo com a representação esquemática da Figura 6. Nesta figura observa-se que as regiões de viscosidade constante, em baixa e alta taxa de cisalhamento (zona I e III, respectivamente), e uma região de transição onde a viscosidade depende tanto da tensão como da taxa de cisalhamento aplicada (zona II).

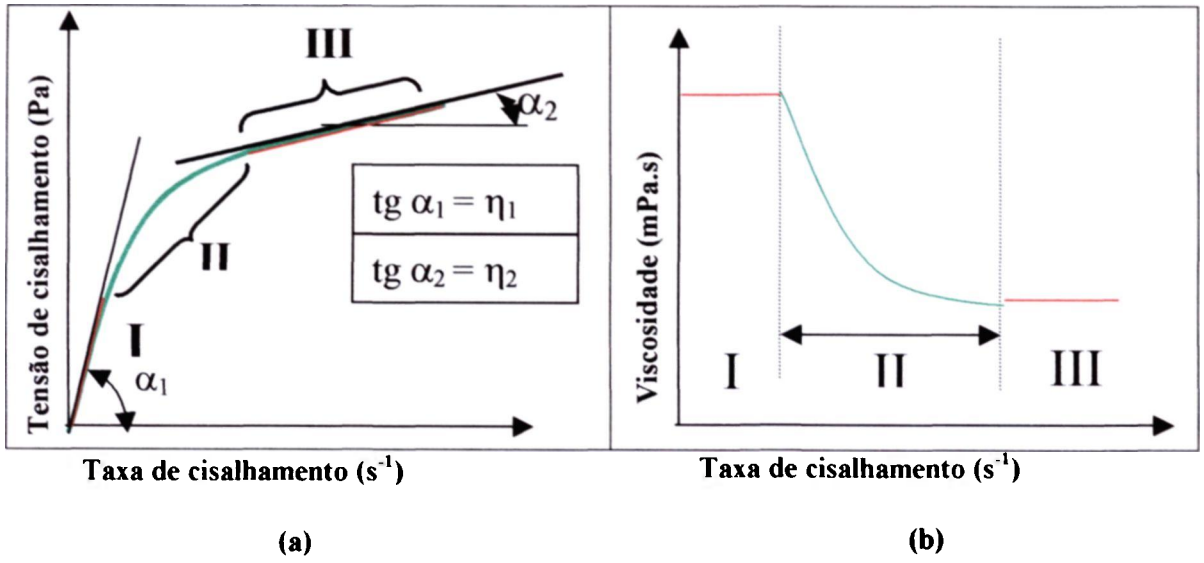


Figura 6: Relação da tensão (a) e viscosidade (b) em função da taxa de cisalhamento, considerada para um comportamento não newtoniano.^[25]

Basicamente, os comportamentos reológicos dos fluidos podem ser agrupados em 4 tipos: newtoniano, pseudoplástico, plástico e dilatante. O comportamento de fluxo destes fluidos é apresentado nas Figuras 7 e 8.

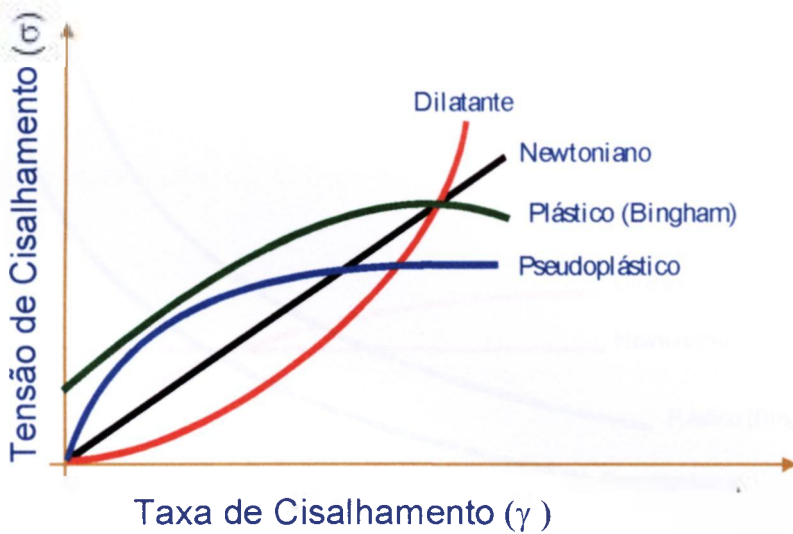


Figura 7: Esquema hipotético mostrando a curva de fluxo para vários comportamentos reológicos ^[23]

Para os líquidos não-newtonianos o quociente entre τ e γ não é constante. Desta forma, a viscosidade pode variar com a taxa de cisalhamento. Assim, se a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento o líquido é dilatante, se a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento o líquido é pseudoplástico. ^[26,27,28]

Dilatância: As substâncias classificadas como dilatantes mostram um aumento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Por exemplo, quanto mais se aumenta a velocidade de recobrimento de um Plastisol de PVC, maior é a dificuldade de fluir desta substância, é o efeito dilatante. Normalmente este efeito não é aconselhável em processos produtivos, por isso é melhor mudar a formulação para diminuir o efeito dilatante.^[26]

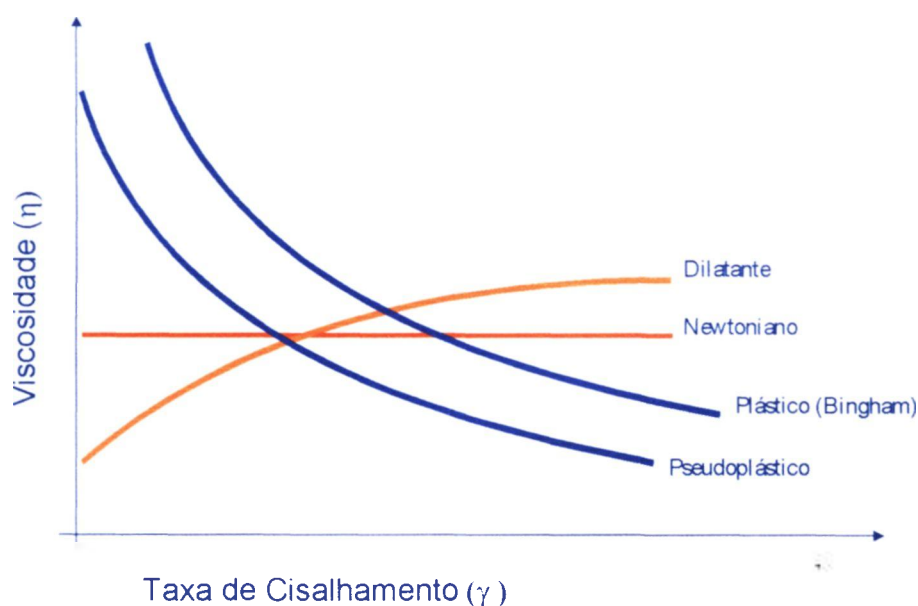


Figura 8: Esquema hipotético mostrando a variação da viscosidade em função do comportamento reológico ^[23].

Os diferentes tipos de comportamento podem ser associados a diversos fenômenos que estão diretamente relacionados com as características inerentes aos componentes dos fluidos. No caso das suspensões cerâmicas, estas podem apresentar todos os tipos de comportamentos devido à grande variedade de materiais, distribuição de tamanho de partículas, morfologia das mesmas e concentração. O comportamento dilatante, é um fenômeno clássico em

suspensões preparadas com caulim, onde as interações eletrostáticas entre faces e bordas das plaquetas geram uma estrutura do tipo “castelo de cartas” . Esta interação, que é favorecida com o aumento da velocidade de cisalhamento, gera um maior nível de desordem e de colisões entre as partículas, favorecendo a maior interação entre elas e ocasionando um aumento na viscosidade da suspensão. [3,29,30]

2.4.2.2 Líquidos que são dependentes do tempo

Tixotropia: o efeito tixotrópico apresenta-se em líquidos não-newtonianos que no término de sua tensão de cisalhamento (σ), somente conseguem recuperar sua viscosidade (η) inicial após um certo tempo (Figura 9). Muitas soluções apresentam em conjunto com a diminuição da viscosidade, uma diminuição das forças de união entre as moléculas ou partículas. Se a substância estiver em repouso, existe a formação de uma estrutura tridimensional devido às forças de coesão entre as partículas. Estas forças são relativamente débeis, quando comparadas com as forças de união primárias, como as forças que unem os átomos em uma molécula, por isso rompem facilmente quando submetidas ao cisalhamento durante a agitação. [28]

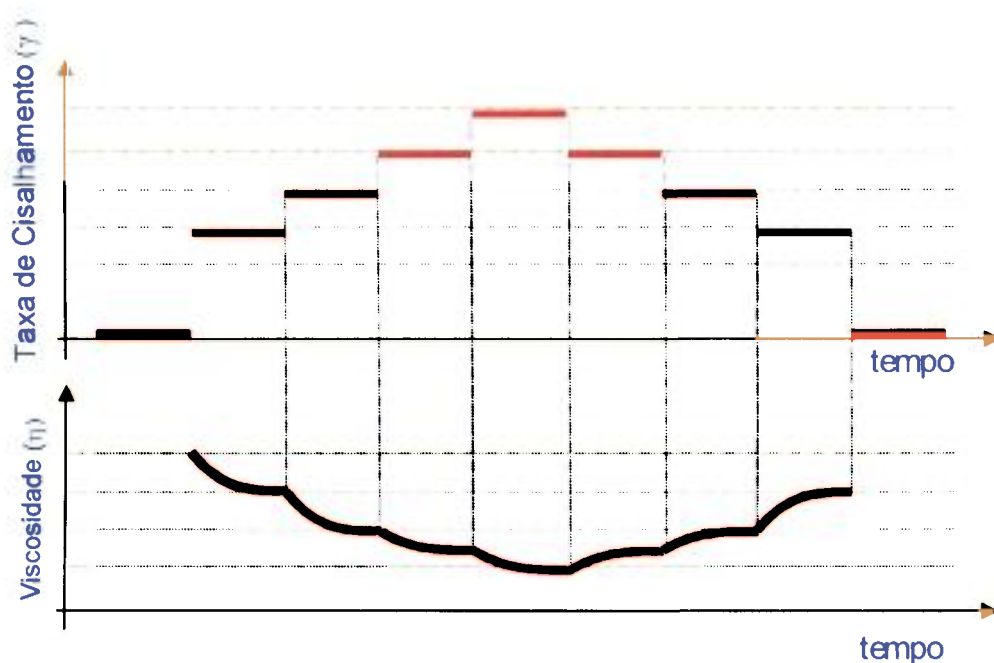


Figura 9: Esquema hipotético do comportamento reológico de um fluido tixotrópico ^[23]

O gráfico apresentado na Figura 10, ilustra o comportamento da tensão de cisalhamento (σ) e da viscosidade (η) em função do tempo. Para engobes, por exemplo, nota-se que quando as suspensões estão em repouso, a viscosidade aumenta com o tempo. Este comportamento pode ser ilustrado na Figura 10, onde a viscosidade muda não só com a taxa de cisalhamento (γ), mas também com o tempo. Observa-se que quando abaixamos a taxa de cisalhamento a viscosidade fica maior e, gradativamente, com o passar do tempo, ela permanece variando até que retorne a uma viscosidade próxima da inicial, ou seja, a um estado de maior equilíbrio ^[23].

A tixotropia é avaliada pela área entre a curva de aumento e a de diminuição da taxa de cisalhamento. ^[23]

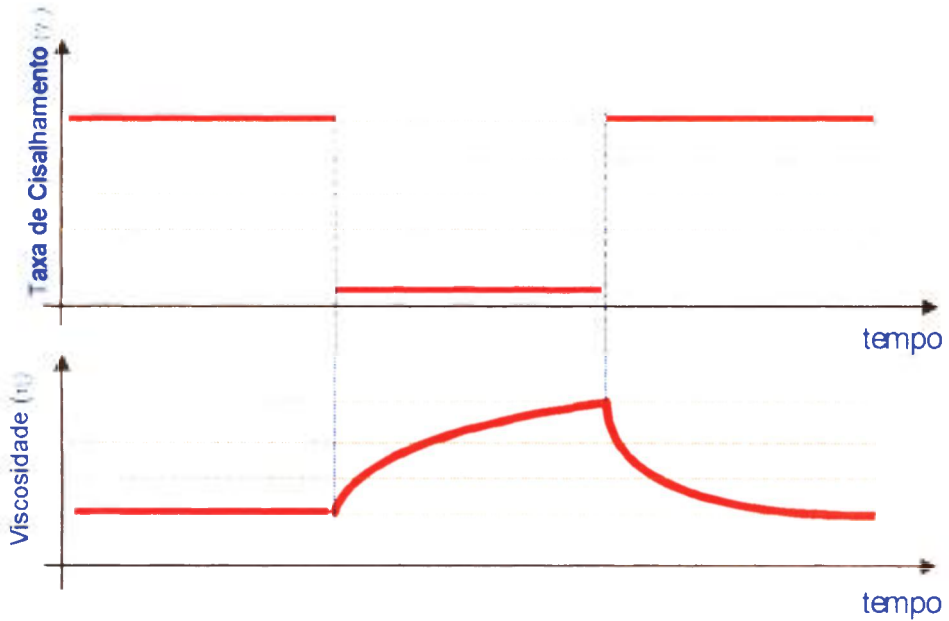


Figura 10: Esquema hipotético do comportamento reológico de um fluido tixotrópico ^[23]

Reopexia: Os líquidos reopéxicos apresentam um comportamento de fluidez na qual a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento e, a viscosidade original, somente se recupera após um tempo. Portanto, reopexia é o contrário de tixotropia. Este comportamento pode ser visualizado no gráfico da Figura 11.

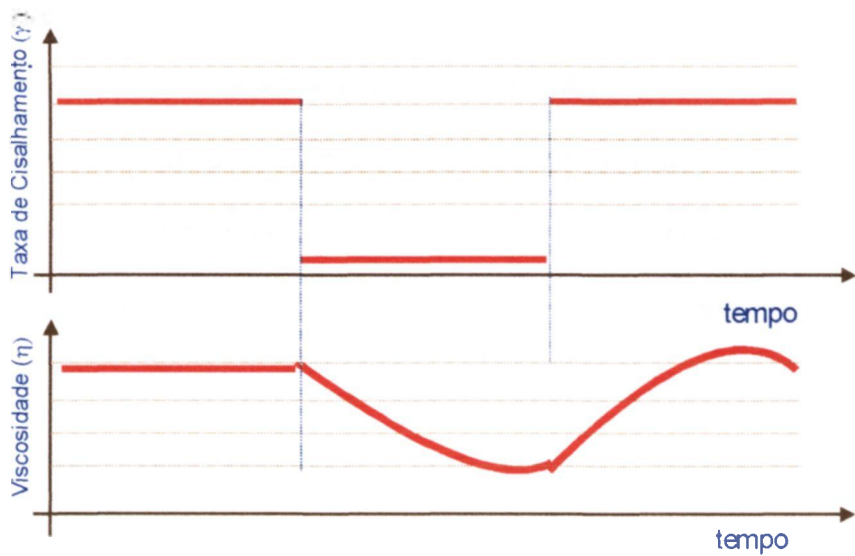


Figura 11: Esquema hipotético mostrando o comportamento reológico de um fluido reopéxico^[23]

2.4.3 Tensão de Escoamento (σ_0)

Oliveira ^[28] define tensão de escoamento da seguinte maneira: “Alguns tipos de fluidos exigem a aplicação de uma tensão mínima de cisalhamento (σ_0) para que o seu escoamento se inicie. Quando submetidos a valores de tensão inferiores à tensão de cisalhamento mínima (σ_0), tais fluidos se comportam como sólidos elásticos rígidos”.

Essa tensão mínima de cisalhamento, denominada tensão de escoamento, pode ser originada pela aglomeração das partículas do fluido, de modo a formar uma estrutura espacial rígida de partículas por toda a suspensão. A tensão de escoamento das suspensões corresponde à tensão necessária para romper essa estrutura tridimensional de partículas. Vale salientar que a formação desse tipo de estrutura exige que a suspensão apresente uma concentração de sólidos mínima, que possibilite a conexão entre as partículas por todo o volume do fluido.

O principal fator responsável pela formação dessas estruturas rígidas tridimensionais é a atração entre as partículas da suspensão. Portanto, todas as variáveis que favorecem a atuação de forças atrativas entre as partículas, também contribuem para o aparecimento da tensão de escoamento na suspensão.

Partículas com elevada área superficial específica ou que apresentam cargas elétricas superficiais de sinais opostos, por exemplo, são mais suscetíveis à atuação das forças de atração.

2.4.4 Medidas Reológicas

Acompanhando as exigências de um mercado cada vez mais competitivo, é crescente a necessidade do uso de técnicas de medidas cada vez mais precisas e que permitam um controle efetivo das variáveis de um processo de

fabricação. A caracterização reológica não ficou à margem desta realidade. Assim, na atualidade, é habitual tanto em pesquisa como na indústria, o controle dos parâmetros reológicos de uma suspensão utilizando técnicas que introduzam um certo grau de precisão, como o emprego de viscosímetros rotacionais. Neles é possível determinar curvas de fluxo com centenas de pontos, desprezando-se técnicas reológicas conhecidas como o Gallenkamp, Copoford ou Brookfield (curva reológica com velocidade controlada). Estes procedimentos são válidos para sistemas simples, como os newtonianos e, na melhor das hipóteses, fornecem curvas de fluxo a partir de medidas de viscosidade aparente em relação à velocidade de rotação. ^[31]

O avanço mais recente da reometria se refere aos reômetros de tensão controlada e oscilação. Desta forma é possível medir por tensão controlada, tanto os parâmetros que definem a viscoelasticidade de suspensões como as medidas de tensão/deformação. ^[31,32,33]

A análise reológica adequada de suspensões, permite fornecer informações sobre o comportamento da suspensão tanto em repouso como também em um amplo intervalo de tensão aplicada e de velocidade de fluxo.

A caracterização mais comum é através das curvas de fluxo^[26], em que se representa a tensão de cisalhamento (τ) pela taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), sendo que a relação entre ambas variáveis define a viscosidade (η).

Em suspensões concentradas, a elevada quantidade de partículas e, a forte interação entre as mesmas, favorece um comportamento não-newtoniano.^[5,31]

Ao descrever uma curva de fluxo não-newtoniano, muitas vezes procura-se adequá-la matematicamente, por regressão aos modelos possíveis de equações já determinados, tais como:

$$\tau = \tau_y + K\dot{\gamma}^n \quad \text{Equação de Herschel-Bulkley} \quad (4)$$

$$\tau^{0,5} = k_1 + k_2 \times \dot{\gamma}^{0,5} \quad \text{Equação de Casson} \quad (5)$$

Embora muito utilizado, este procedimento pode introduzir desvios nas análises reológicas, uma vez que as suspensões são sistemas complexos, com partículas dispersas, entre as quais se desenvolvem diversos tipos de interações.

As mudanças nas condições de contorno, como tensões ou velocidades, mudam a disposição das partículas e suas energias de interação e, portanto, o comportamento reológico. Desta forma, é freqüente encontrar suspensões cerâmicas com curvas de fluxo irregulares, constituídas por comportamentos reológicos distintos dos apresentados nas Figuras 9 e 10.^[23]

Para a maioria dos processos de conformação e acabamento por via úmida, é necessário a avaliação das variáveis reológicas, como a viscosidade, comportamento de fluxo em função da tensão e da velocidade de cisalhamento, tipo e forma das curvas obtidas nos reogramas, a fim de avaliar também as características de fluxo das suspensões.^[34,37]

2.5 Técnicas utilizadas para a aplicação do esmaltes em revestimentos cerâmicos

Os caulins são muito utilizados em vários ramos da indústria, como na de refratários, de papel, farmacêutica, louças de mesa, sanitária e revestimentos.

A indústria de revestimentos cerâmicos é atualmente, um dos setores mais importantes e promissores da indústria cerâmica brasileira, representada por uma produção anual de cerca de 500 milhões de m² e um faturamento de R\$ 2 bilhões/ano.^[35]

Os revestimentos cerâmicos são em geral, constituídos por uma base (massa) composta de diversas matérias-primas, como argilas, talco, carbonatos e etc.

O engobe, que é aplicado sobre esta base, é também uma combinação de matérias-primas cruas e/ou sintéticas, previamente moídas e preparadas com água, cujas principais funções são:

- nivelamento da superfície para posterior decoração;
- opacificação da superfície para posterior decoração;
- contribuir para o acordo dilatométrico entre massa-esmalte;

- contribuir para evitar o aparecimento de mancha de água no revestimento.

Sobre o engobe em geral é aplicado o esmalte. Este material é composto em sua maior parte de matéria-prima cerâmica sintética (frita) e caulim. Assim, como o engobe, o esmalte é moído em meio aquoso, para posterior aplicação sobre a base.

Dependendo do método ou sistema utilizados para aplicação, o poder de cobertura apresentará maior ou menor qualidade. Neste particular alguns exemplos são apresentados na sequência ^[17,23,36]:

Pulverização (aplicação a disco): este sistema se baseia na formação de pequenas gotas, a partir de uma suspensão, que se depositam sobre a placa cerâmica, formando uma camada contínua de esmalte. O esmalte é bombeado até um sistema de disco que possui orifícios em sua extremidade, e por onde são formadas as gotas. O tamanho das gotas é função da velocidade de giro de disco e a distância entre as placas que formam o sistema. A gota de esmalte ao atingir a peça deve permanecer com a sua forma, dispostas uma ao lado da outra. É interessante que neste caso, a viscosidade seja baixa quando submetida a altas tensões de cisalhamento e aumente para menores valores de tensões de cisalhamento. O comportamento reológico desejado neste caso é que a suspensão seja pseudoplástica (Figura 12).

Características da suspensão

Densidade: 1,4-1,6 g/cm³

Viscosidade a elevadas taxas de cisalhamento: 10-50 mPa-s

Comportamento plástico é necessário.

Apresentar tensão de escoamento

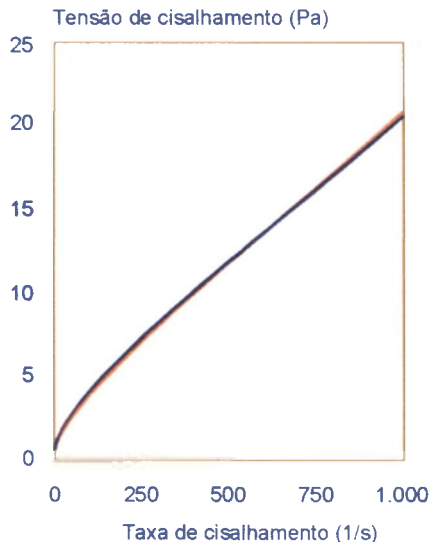


Figura 12: Comportamento reológico para aplicação a disco/aerógrafo^[23]

Aplicação com véu (campana): neste tipo de aplicação o esmalte é vertido sobre uma base metálica, formando uma cortina sob a qual passa a peça a ser esmaltada (Figura 13). Esta concepção, em geral propicia uma textura mais lisa, compacta e com menor rugosidade. A suspensão (esmalte) é bombeada de um reservatório até um tubo vertical, localizado sobre a campana, onde permanece em repouso, fluindo por gravidade através de um registro que regula a camada a ser aplicada sobre a peça. Todo o processo é realizado somente sob a ação da força da gravidade. Como as características de processo são distintas do sistema a disco, as especificações reológicas desejadas para a suspensão também são distintas. Neste caso, a ausência de orifícios para o escoamento do esmalte faz com que a ação da gravidade seja suficiente para que ocorra um escoamento uniforme. Por outro lado, a variação na viscosidade deve ser a menor possível e

desta forma, para esta aplicação, o esmalte deve apresentar características reológicas mais próximas do comportamento newtoniano (Figura 14).

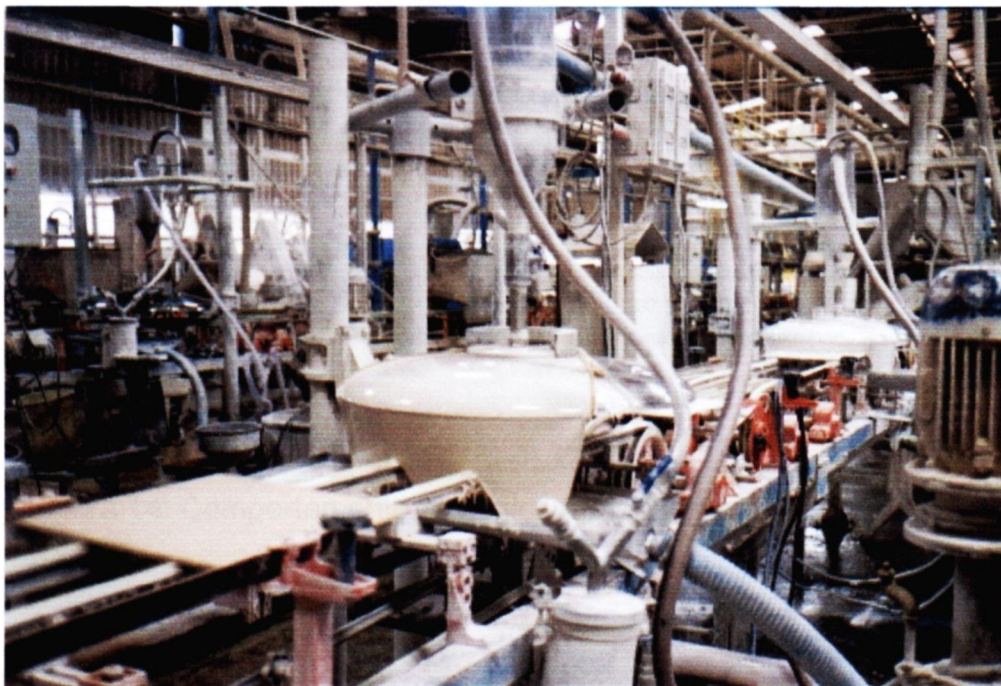


Figura 13: Equipamento conhecido como campana

(Gentileza do Sr. Newton Haruo Saito da Escola SENAI Mario Amato)

Aplicação a campana

Características da suspensão

- Densidade: 1,7- 2,0 g/cm³
- Viscosidade a elevadas taxas de cisalhamento: 100-400 mPa·s
- Comportamento reológico próximo ao newtoniano.
- Pequena tensão de escoamento.
- Baixa tixotropia.

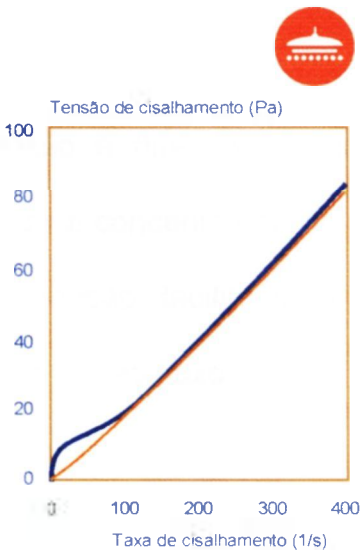


Figura 14: Comportamento reológico adequado para aplicação em campana^[23]

2.6 Influência das variáveis de processo no comportamento reológico e estabilidade dos esmaltes cerâmicos

As características reológicas sofrem influência de diversas variáveis de processo. Pequenas variações durante o processo tais como temperatura, concentração de sólidos, tamanho e distribuição de partículas, concentração e tipo de aditivo entre outras, poderão influenciar profundamente o comportamento reológico dos esmaltes afetando na maioria das vezes a qualidade final do recobrimento após queima^[17,23].

1. Concentração de sólidos

A viscosidade de uma suspensão é diretamente proporcional à fração volumétrica de sólidos. Quanto maior a concentração de sólidos maior é a interação entre as partículas em suspensão, facilitando a formação de ligações secundárias, aumentando a resistência ao fluxo.

A Figura 15 ilustra um esquema de como seria a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões preparadas da mesma forma, porém com 3 concentrações distintas de sólidos.

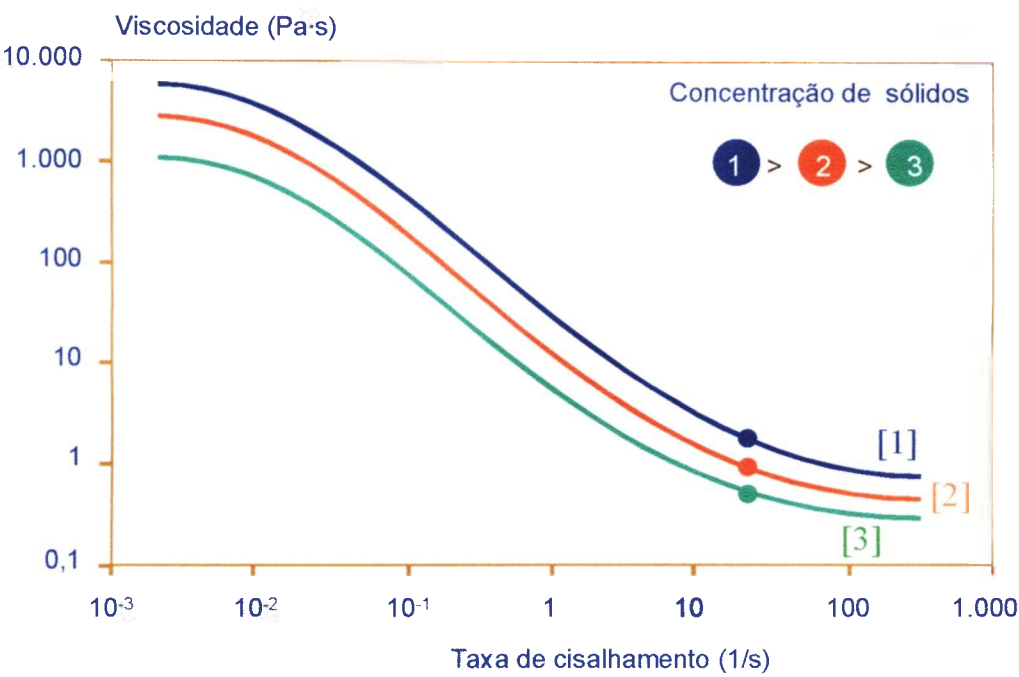


Figura 15: Gráfico hipotético mostrando a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para várias concentrações de sólidos ^[23].

2.Tamanho de partículas

A Figura 16 mostra o comportamento da variação da viscosidade para uma suspensão em função da fração em massa de sólidos, em função da fração de partículas maiores que 500µm para várias concentrações totais de sólidos. Como pode ser observado, a viscosidade também varia com a quantidade de partículas de uma dada granulometria, sendo mais sensível para maiores concentrações de sólidos.

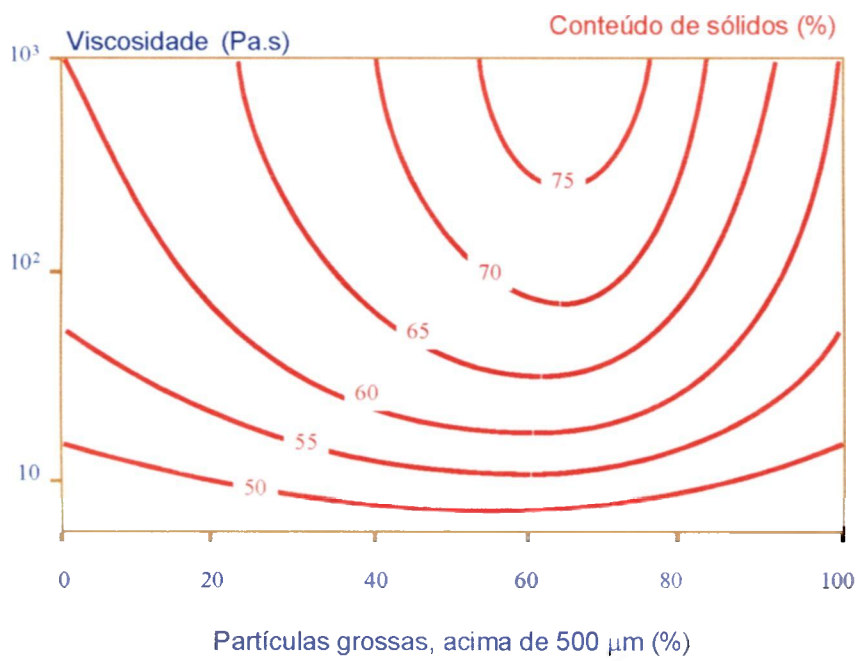


Figura 16: Gráfico hipotético mostrando a influência da concentração e da granulometria do sólido nos valores de viscosidade ^[23].

3. Distribuição granulométrica e morfologia dos grãos

A distribuição granulométrica influencia no comportamento reológico da suspensão pois quanto mais aberta a distribuição de tamanho de partículas, maior será o empacotamento, diminuindo a interação das partículas com a água e, com isso, diminuindo o volume de líquido segregado nos interstícios dos agregados. Nestas condições, maior volume de líquido é efetivamente mobilizado durante o fluxo, resultando portanto, em uma redução da viscosidade aparente. Como o empacotamento das partículas aumenta com o aumento da esfericidade das mesmas, também irá influenciar a viscosidade das suspensões como apresentado na Figura 17 ^[37].

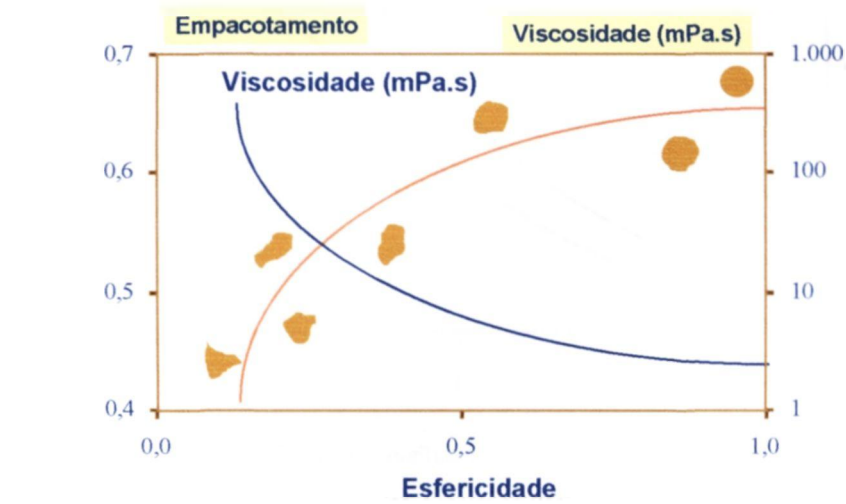


Figura 17: Representação da variação da viscosidade em função do fator de empacotamento e do grau de esfericidade das partículas^[23].

4. Redução do tamanho de partículas

Quanto menor o tamanho de partículas maior é a área de superfície para que ocorra interação por adsorção de espécies químicas. Como consequência, a redução de tamanho de partículas decorrente da operação de moagem favorece o aumento da área de superfície, criando também sítios ativos para a adsorção, ocasionando desta forma, uma maior interação entre as partículas, alterando assim, a sua viscosidade ^[23]. Isto pode ser visto na Figura 18, onde a mesma suspensão, com o mesmo teor de sólidos, foi avaliada variando-se a viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

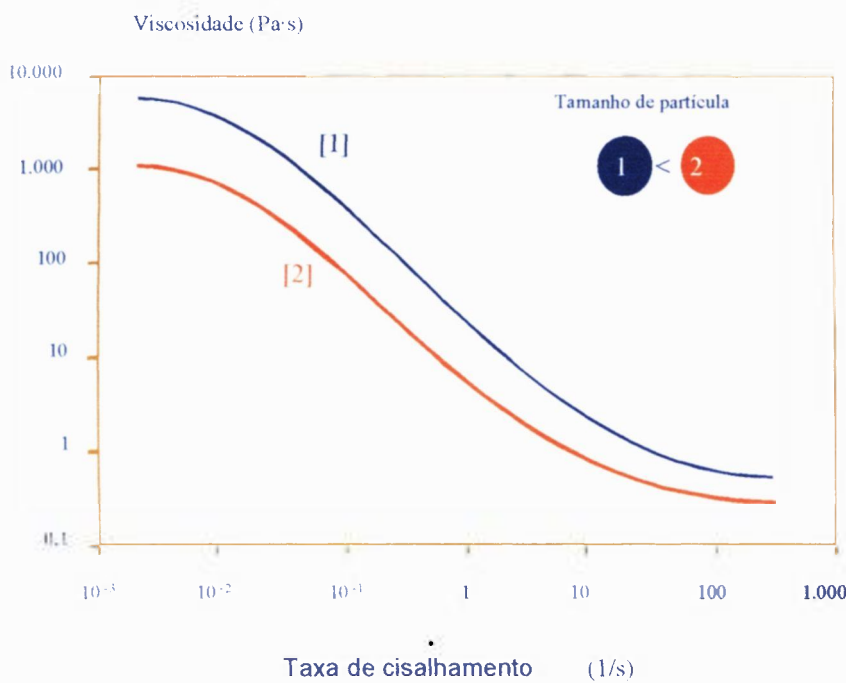


Figura 18: Gráfico hipotético mostrando a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para distintos tamanhos de partículas^[23].

5. Temperatura

Para uma mesma velocidade de cisalhamento, quanto maior a temperatura menor é a resistência ao fluxo e, portanto, menor será a viscosidade.

A influência da temperatura no comportamento reológicos de uma suspensão é exemplificado na curva de viscosidade esquematizada na Figura 19.

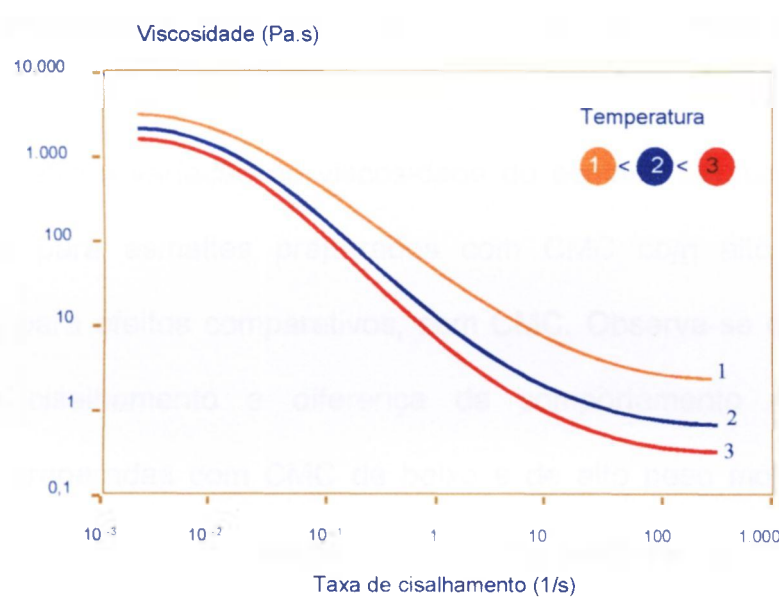


Figura 19: Gráfico hipotético mostrando o comportamento da curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para uma suspensão ensaiada em diversas temperaturas^[23]

6. Influência dos aditivos.

Além do caulim, a literatura apresenta uma vasta relação de aditivos utilizados nas suspensões cerâmicas com suas várias funções como apresentado no item 2.5. Como plastificantes, estabilizantes, dispersantes, entre outros. Os aditivos são utilizados para conferir as qualidades de estabilidade e viscosidade adequadas na preparação de esmaltes cerâmicos.^[16, 38]

O carboximetilcelulose é um plastificante polimérico muito utilizado para promover a estabilidade das suspensões cerâmicas. Entretanto, a sua eficiência como estabilizante está estreitamente relacionada com o seu peso molecular. A Figura 20, mostra a variação da viscosidade do esmalte em função da taxa de cisalhamento para esmaltes preparados com CMC com alto e baixo peso molecular e, para efeitos comparativos, sem CMC. Observa-se que para baixas tensões de cisalhamento a diferença de comportamento reológico entre suspensões preparadas com CMC de baixo e de alto peso molecular é maior, diminuindo à medida que a taxa de cisalhamento aumenta. Quando comparados com esmaltes preparados sem CMC, observa-se que a viscosidade é maior quando se utiliza o plastificante para toda a faixa de taxa de cisalhamento estudada.^[17,23]

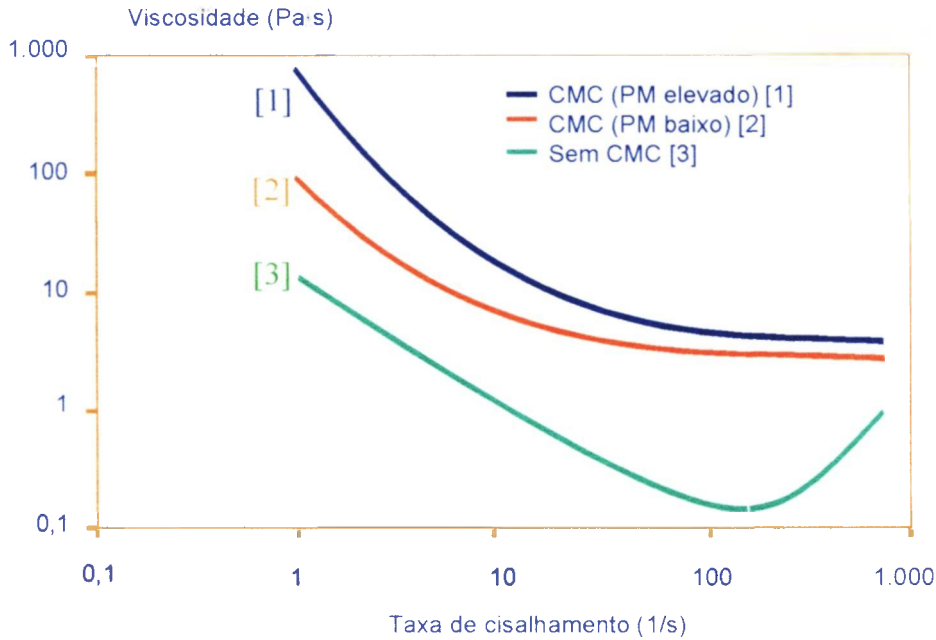


Figura 20: Gráfico hipotético mostrando a influência do peso molecular do CMC no comportamento reológico^[23].

Os esmaltes cerâmicos preparados com CMC de alto peso molecular, por apresentarem alta viscosidade são particularmente indicados para aplicações utilizando-se a técnica de campana. Para que ocorra um recobrimento uniforme e homogêneo utilizando-se esta técnica, é necessário que o fluxo de esmalte deslize pela superfície polida da campana e caia, sob a ação da força da gravidade, na forma de um filme fino, contínuo e homogêneo sobre a peça a ser recoberta. Para que estas características de fluxo sejam atendidas é necessário que o esmalte apresente viscosidade estreitamente controlada. Em geral os esmaltes para esta aplicação apresentam valores de viscosidade entre 100 a 400 mPa.s.

O CMC de baixo peso molecular, que favorece a obtenção de esmaltes com menores viscosidades, é indicado para aplicações de esmaltes pela técnica de disco. Segundo esta técnica o esmalte deve apresentar boa fluidez para evitar o entupimento dos orifícios de aspersão e, também, favorecer a formação das gotículas que irão se depositar sobre a superfície a ser recoberta. Os esmaltes para serem aplicados por esta técnica apresentam valores médios de viscosidade entre 10 a 50 mPa.s.

O CMC é um produto orgânico, de cadeia celulósica e, portanto, pode sofrer degradação por enzimas produzidas por bactérias presentes na água. Quando este fato ocorre, as cadeias de celulose são atacadas influenciando marcadamente a viscosidade da suspensão. A Figura 21 mostra a variação da viscosidade em função do tempo em dias para suspensões preparadas com os dois tipos de CMC. Observa-se que o CMC de maior peso molecular é mais sensível ao ataque por bactéria que o de menor peso molecular^[23].

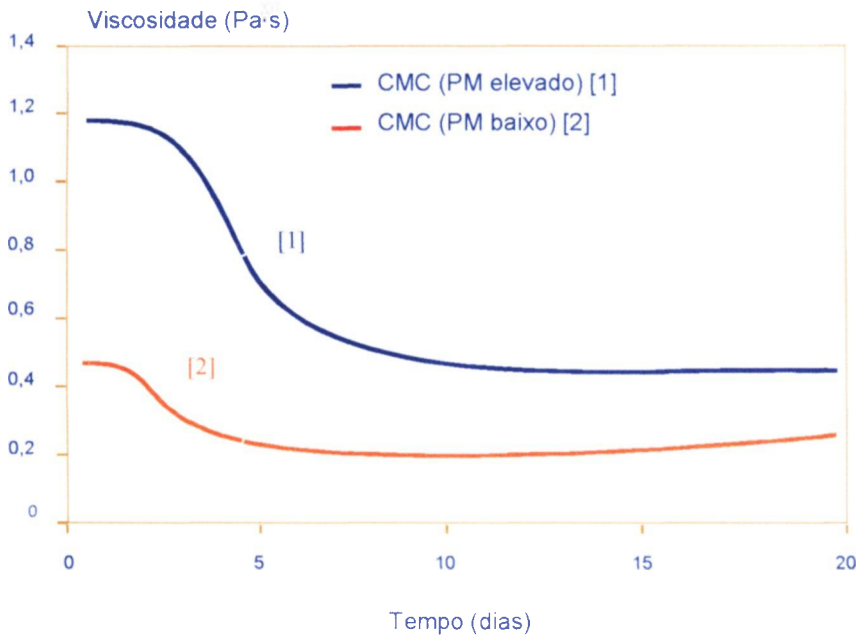


Figura 21: Gráfico hipotético mostrando a influência do tipo de CMC sobre o comportamento reológico.^[23]

A bentonita é uma matéria-prima, cujo principal argilomineral é a montmorilonita, portanto, do grupo das esmectitas, que quando beneficiada é utilizada como plastificante. Os plastificantes, em geral, aumentam a viscosidade do esmalte para toda a faixa de taxa de cisalhamento e especialmente para baixas taxas de cisalhamento (Figura 22). A bentonita também influencia o comportamento tixotrópico do esmalte. Este aspecto é importante pois a falta de plasticidade no esmalte ou no engobe é uma das causas freqüentes da ocorrência de defeitos superficiais na peça acabada.

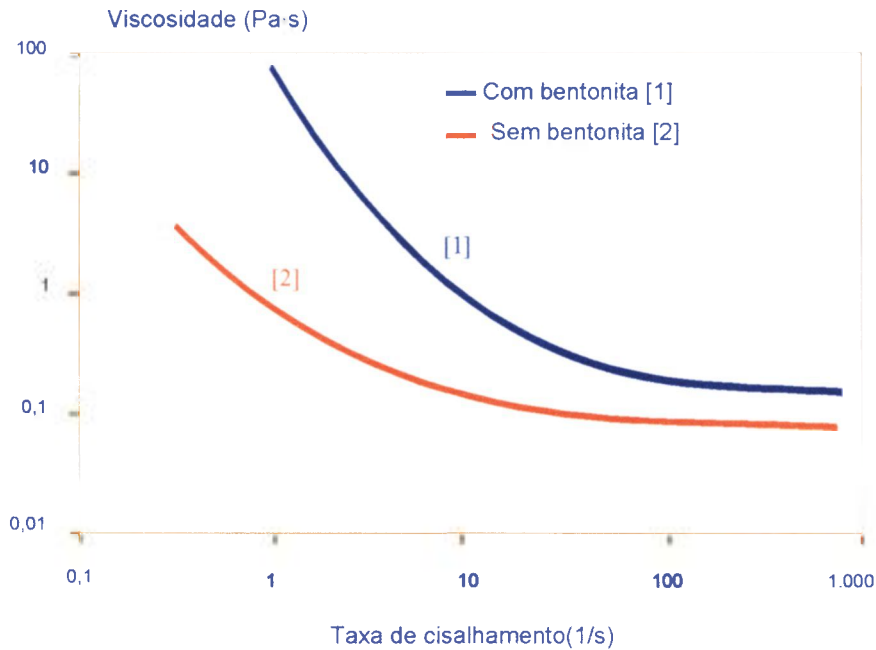


Figura 22: Gráfico hipotético mostrando a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para esmaltes preparados com e sem bentonita.^[23]

O cloreto de sódio atua diretamente sobre o potencial zeta da partícula, diminuindo este e provocando a floculação do esmalte. A Figura 23 esquematiza a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, onde observa-se que a viscosidade é reduzida com a adição de cloreto de sódio para baixos valores da taxa de cisalhamento ^[23].

O tripolifosfato de sódio atua como dispersante. Em estudos realizados^[37], observa-se que a sua ação é maior para baixas tensões de cisalhamento onde a estrutura entre partículas é maior. Para altos valores da taxa de cisalhamento e, para maiores concentrações de tripolifosfato de sódio adicionado, observa-se na Figura 24 que a viscosidade dos esmaltes diminui acentuadamente.

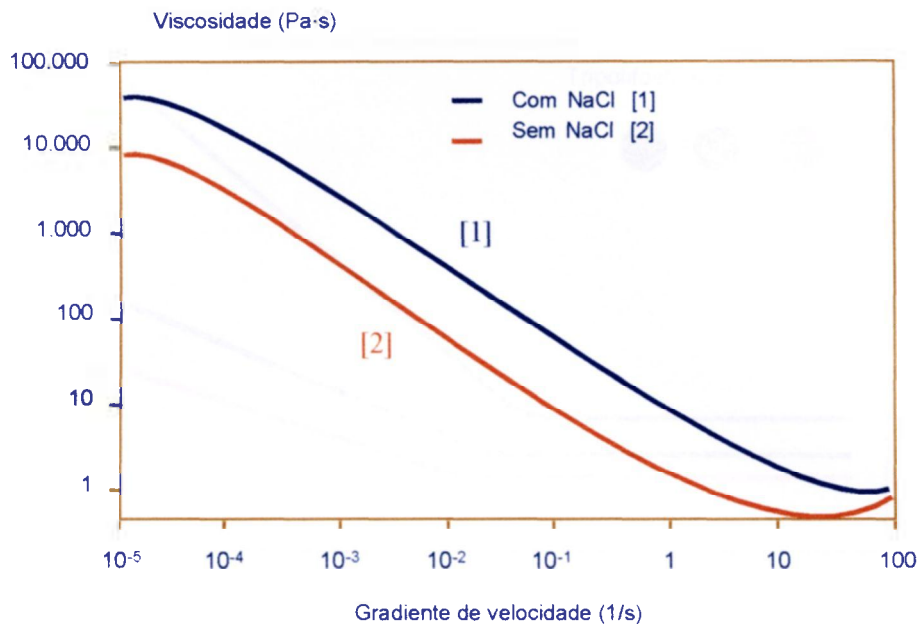


Figura 23: Gráfico hipotético mostrando a influência do cloreto de sódio no comportamento reológico ^[23].

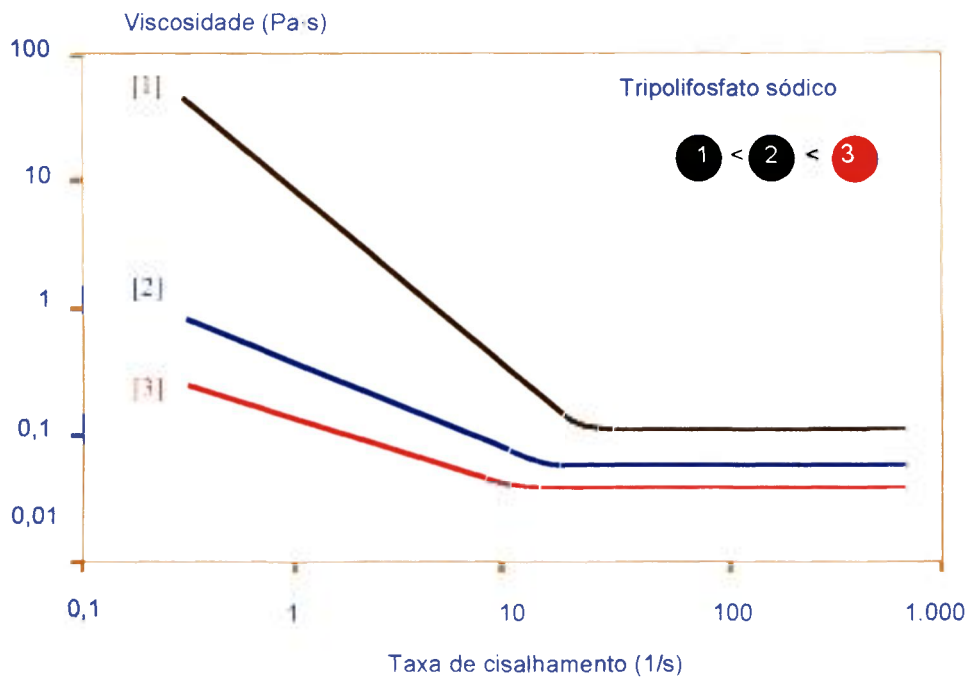


Figura 24: Gráfico hipotético mostrando a influência do tripolifosfato de sódio na variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. ^[23]

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais de partida

Foi utilizado como referência um caulim importado, aqui denominado de Caulim A, de grande uso pela indústria brasileira e mundial. Foram estudados dois caulins brasileiros de uma lavra da região do Estado da Paraíba, que serão denominados de Caulim B e Caulim C, amplamente utilizados pela indústria de revestimentos.

A amostragem para este estudo foi realizada tomando-se o cuidado de retirar amostras representativas e com uma quantidade suficiente para a realização do trabalho, assegurando-se desta forma, a confiabilidade dos resultados.

Utilizando-se da mesma metodologia, foi utilizada uma frita de monoporosa transparente da Empresa Ferro Enamel do Brasil Ltda, frita cuja composição é baseada no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$, muito consumida em esmaltes cerâmicos. O carboximetilcelulose (CMC) utilizado foi da empresa Brazmo Indústria e Comércio Ltda de alto peso molecular, usado em esmaltes para

campana. O defloculante escolhido foi o tripolifosfato de sódio (TPF), da empresa Brazmo Indústria e Comércio Ltda, por ser utilizado por diversas empresas da área de revestimentos.

3.2 Metodologia para Caracterização dos Caulins

Foi realizada a caracterização do caulim, a fim de buscar a relação entre os caulins e a característica reológica dos esmaltes.

As amostras foram desagregadas em almofariz de ágata e peneiradas em malha 200 #ABNT. Nenhuma preparação adicional foi efetuada.

Os caulins foram caracterizados com as seguintes técnicas:

- Distribuição de tamanho de partículas (análise por laser).
 - As amostras foram utilizadas com solução com 7% de sólidos, 0,05% de pirofosfato de sódio e 60 segundos no ultrassom. O método consiste em passar um feixe de laser pela amostra e os ângulos de difração do feixe que incidiram sobre as partículas são relacionados ao tamanho da partícula.
- Análise química (processo via úmida).

As análises químicas realizadas nos caulins seguiram método via úmida definido pelas seguintes normas:

- NBR 5743 – Perda ao Fogo
 - NBR 8828/8347 – SiO_2
 - NBR 8347 – Al_2O_3
 - NBR 10471 – Fe_2O_3
 - NBR 09845 - CaO
 - NBR 09270 - MgO
 - NBR 5747/89 – K_2O
- Morfologia (M.E.V).
 - Neste tipo de análise é inserido um feixe de elétrons colimado sobre a superfície da amostra, varrendo-a completamente. Os elétrons emitidos são coletados e a corrente resultante é amplificada e utilizada para modular o brilho do tubo de raios catódicos, existindo uma correspondência entre o elétron coletado de um ponto da amostra e o mesmo ponto na tela do tubo de raios catódicos^[39].
 - As amostras secas foram espalhadas sobre um porta amostra com ajuda de um burrifador. Foram recobertas com carbono para posterior obtenção das imagens. Foram obtidas imagens do Caulim A com 10,0 kV e aumento de 5000x, Caulim B com 12,0 kV e aumento de 4000x e Caulim C 20,0 kV e aumento de 8000x.

- Área de superfície específica (B.E.T).
 - Amostra analisada no aparelho Quantachrome Corporation, NOVA-1200 BET Version 3.11
- Espectroscopia de infravermelho
 - Espectroscopia de Infravermelho: o feixe de raios de infravermelho incide sobre a amostra, e isto irá ocasionar uma vibração das ligações O-H da estrutura cristalina. Esta vibração ocorre para determinados comprimentos de onda, diferenciando o material em análise e possibilitando sua identificação.
 - A amostra foi homogeneizada com KBr e prensada para obter a pastilha que seria utilizada na análise.
 - Espectrofotômetro FT-IR Nicolet – Magna – IR 550 Series II
Resolution:4,0; Mirror Velocity: 0,6329; Detector: DTGS KBr
- Difratometria de Raios-X
 - um feixe de raios-X incide sobre amostra que emitirá raios-x resultantes da interferência construtiva entre eles. A reflexão destes raios-x está diretamente relacionada ao espaçamento dos planos cristalinos da amostra e, por isso, pode ser identificada segundo a Lei de Bragg^[39]

$$n\lambda=2d \text{ sen } \theta \quad (6)$$

- amostra espalhada sobre porta amostra, seca e peneirada em malha 200 #ABNT.
 - Utilizou-se de equipamento de difração de raios-X do IPEN, com tubo de cobre com $\lambda = 1,54$.
-
- Capacidade de troca de cátions (método CTC)
 - Amostra analisada com azul de metileno segundo ASTM C837-81.
 - Este método estabelece que deve-se produzir uma solução com a argila em questão, em pH ácido, sendo que os valores de concentração de sólidos e pH variam conforme o material em análise. Depois de preparada a solução, deve-se adicionar azul de metileno de 1 em 1 ml, agitar por 5 minutos e verificar a tonalidade da solução. Para verificar a tonalidade, mergulha-se uma bagueta na solução, retira-se a bagueta e encosta sua ponta sobre o papel de filtro. O círculo formado fornece a cor da solução, sendo que quando esta cor muda, significa que a solução está saturada de azul de metileno, ou seja, todos os cátions do argilomineral já foram trocados pelo radical do azul de metileno. A concentração de azul de metileno antes da sua saturação é calculada como a Capacidade de Troca de Cátions da argila em análise.

- **Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica**
 - Foram realizadas as análises em equipamento da TA Instrument, modelo STD 2960, com fluxo de gás inerte e cadinho de platina. Velocidade de Aquecimento de 10 °C/min.

3.3 Caracterização dos Esmaltes

Para preparar os esmaltes para sua caracterização reológica foi necessário determinar a curva de defloculação dos mesmos. Para este estudo, o dispersante utilizado foi o tripolifosfato de sódio (TPF).

3.3.1 Determinação da curva de defloculação do esmalte

A curva de defloculação é obtida a partir da variação da viscosidade em função da concentração de defloculante utilizado para uma mesma condição de preparação do esmalte. E é utilizada também na indústria para se definir a melhor concentração de defloculante a ser utilizada na preparação do esmalte.

Para a obtenção da curva de defloculação, faz-se necessário conhecer a curva de moagem do esmalte, ou seja, determinar quanto tempo de moagem será

necessário para se obter resíduo de moagem de 1,5% a 2,0% em relação a massa seca, valores estes, recomendados pelo fabricante da frita e mundialmente utilizados em indústrias de revestimentos.

3.3.1.1 Determinação do tempo de moagem

A moagem do esmalte foi estudada utilizando-se um moinho de bolas de pequeno volume, utilizado como moinho de alta eficiência da Marca BP Engenharia. O meio de moagem utilizado foi esferas de porcelana. Para esta determinação foi utilizada uma massa inicial de 200g em sólido, em meio aquoso, variando-se o tempo de moagem de 30 a 120 minutos. Após cada operação, realizou-se a classificação granulométrica por peneiramento, avaliando-se a fração retida em malha 200 #ABNT.

A análise de resíduo de moagem por classificação granulométrica em peneiras é realizada, colocando-se todo o esmalte moído sobre a peneira, sob água corrente para facilitar o arraste de finos (<200 #ABNT) pela peneira. A fração retida, ou seja, o resíduo não passante de frita, é colocado em uma cápsula de alumínio e, submetido a operação de secagem em estufa a 120 °C por 48 horas. Após seco, o material é condicionado em um dessecador até posterior pesagem (Balança MARTE com 0,01 gramas de precisão). A quantidade de resíduo em termos percentuais é calculada em relação peso seco inicial de frita.

3.3.1.2 Curva de defloculação

Uma vez definido o tempo de moagem (2 horas), preparou-se amostras para a curva de defloculação, seguindo a formulação básica de 92% de frita, 8% de caulim (caulins A, B e C) e 0,02% de CMC. Para cada formulação básica foram preparados os esmaltes, variando-se o percentual de TPF. Os percentuais utilizados iniciaram em 0,02% e aumentaram em acréscimos de 0,02%, até que ocorresse o aumento da viscosidade.

Os valores de viscosidade das suspensões de frita em função da concentração de dispersante utilizado foram medidas em um viscosímetro do tipo Gallemkamp, que utiliza o método do fio de torção, onde a energia potencial gerada pela torção do fio é empregada para avaliar a resistência que o líquido oferece a rotação do cilindro.

3.3.2 Medidas Reológicas

O aparelho utilizado neste estudo foi um reômetro rotacional, com cilindros concêntricos (S1), com sistema Searle (DIN 53019), marca Rheotest modelo RN 3.1.

A avaliação reológica foi realizada preparando-se dois tipos distintos de esmaltes para cada tipo de caulim estudado. No primeiro caso foram preparados

esmaltes, utilizando-se a condição de máxima defloculação, implicando-se em concentrações diferentes de tripolifosfato de sódio (TPF) para cada tipo de caulim utilizado. Determinando-se desta forma as condições de máxima defloculação em função do caulim utilizado.

No segundo caso, foram preparados esmaltes com a concentração de tripolifosfato de sódio constante para os três tipos de caulim. O objetivo deste estudo foi verificar a influência do tipo de caulim no comportamento reológico dos esmaltes, mantendo-se todas as demais condições de preparação constantes. Dentro da indústria é comum ocorrer a mudança do caulim dentro da composição do esmalte, sem nenhum estudo adicional, mantendo-se constante todos os demais componentes, como o tripolifosfato de sódio, e efetuando-se a troca de um caulim pelo outro. Por este motivo, pretende-se analisar se realmente existem conseqüências reológicas significativas para o esmalte, quando ocorre este tipo de reformulação da composição do esmalte.

Da mesma forma descrita anteriormente, os materiais foram pesados em balança MARTE com precisão de 0,01 gramas, com a exceção do tripolifosfato de sódio (TPF) e o CMC, que foram pesados em balança analítica. Os esmaltes foram preparados com a formulação básica utilizada para a curva de defloculação, ou seja, 92% de frita e 8% de caulim. Esta é uma formulação comum em esmaltes industriais para campana. Foram formulados conforme a Tabela 4:

Tabela 4: Formulações dos esmaltes para obtenção das curvas reológicas

COMPONENTE	C1	C2	C3	C4	C5	C6
FRITA	92%	92%	92%	92%	92%	92%
TPF	0.08	0.12	0.10	0.05	0.05	0.05
CMC	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
CAULIM A	8	--	--	8	--	--
CAULIM B	--	8	--	--	8	--
CAULIM C	--	--	8	--	--	8

As formulações definidas na Tabela 4 foram preparadas fazendo-se a moagem por 2 horas no moinho BP, já descrito anteriormente, com 39% de água em relação à massa seca.

As amostras de esmaltes após preparadas foram analisadas em seguida no reômetro, evitando-se desta forma, diferenças de degradação do CMC.

Foram obtidas curvas de fluxo e, também, as curvas de viscosidade para os esmaltes.

As medidas foram realizadas em até 300 s^{-1} para todas as curvas de fluxo e para as curvas de viscosidade utilizou-se até 50 s^{-1} , pois além deste valor não houve alteração da viscosidade, estando em uma região de viscosidade estável.

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos caulins

Os resultados das análises químicas realizadas para as três amostras de caulins são apresentadas na Tabela 5. Estes valores comparados com as relações percentuais teoricamente calculados para a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3= 39,53\%$; $\text{SiO}_2= 46,52\%$ e $\text{PF}= 13,95\%$), indicam que as amostras analisadas podem possuir altas concentrações de caulinita ou haloisita, por exemplo.

Tabela 5: Composição dos caulins A, B e C.

ELEMENTOS	CAULIM A	CAULIM B	CAULIM C
P.FOGO	14,93	12,28	13,11
SiO ₂	44,12	48,30	45,33
Al ₂ O ₃	37,95	37,32	39,38
Fe ₂ O ₃	0,90	0,34	0,37
CaO	0,15	0,32	0,12
MgO	0,19	0,09	0,08
Na ₂ O	0,18	0,26	0,52
K ₂ O	1,33	1,09	0,95

O caulim A quando comparado com os demais caulins, apresenta menores valores de sílica e alumina e, maior perda ao fogo.

O Caulim B, em relação aos demais caulins, possui um percentual de sílica maior, indicando que deve possuir menor quantidade de caulinita e algum percentual de quartzo.

O Caulim C mostrou os percentuais dentro dos resultados teóricos, com a exceção da sílica, mas em um percentual muito pequeno.

Um fator interessante é o alto percentual de potássio presente nas três amostras, o que torna os caulins mais fundentes e indica a possibilidade da presença de minerais secundários como a illita ou mica moscovita, por exemplo.

As análises feitas por difração de raios X (DRX), apresentadas nas figuras 25, 26 e 27 para as amostras de caulim A, B e C respectivamente, mostram somente a presença de caulinita e quartzo.

Dentro dos limites de identificação desta técnica, e nos ângulos de difração estudados, não foram identificados picos relativos a outros minerais. Cabe ressaltar que em ângulos inferiores a 10 graus, outros argilominerais podem apresentar picos, mas como outras técnicas foram utilizadas para identificação, como Espectroscopia de Infravermelho e Análise Térmica, não foi necessário o uso da difração de raios-X para estes ângulos.

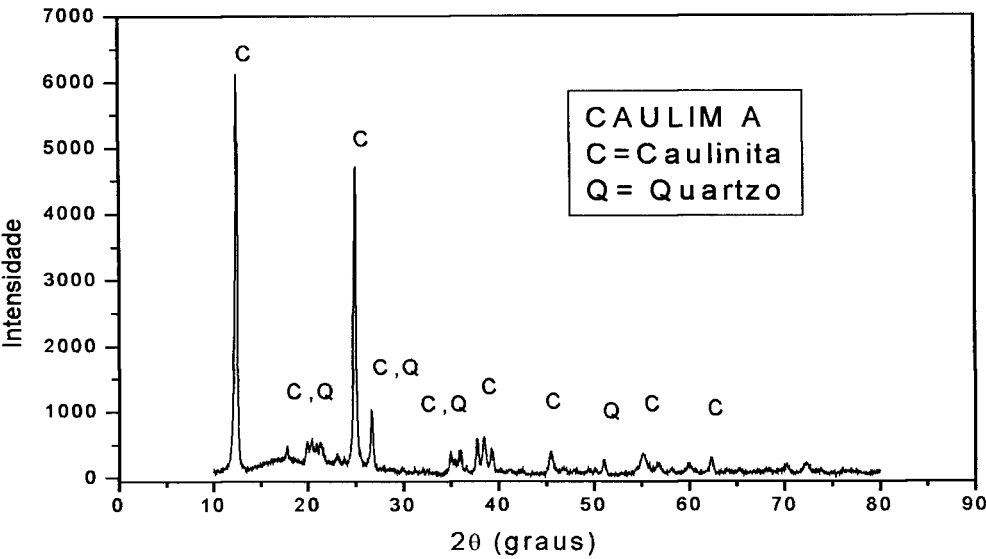


Figura 25: Difração de Raios-X para o Caulim A

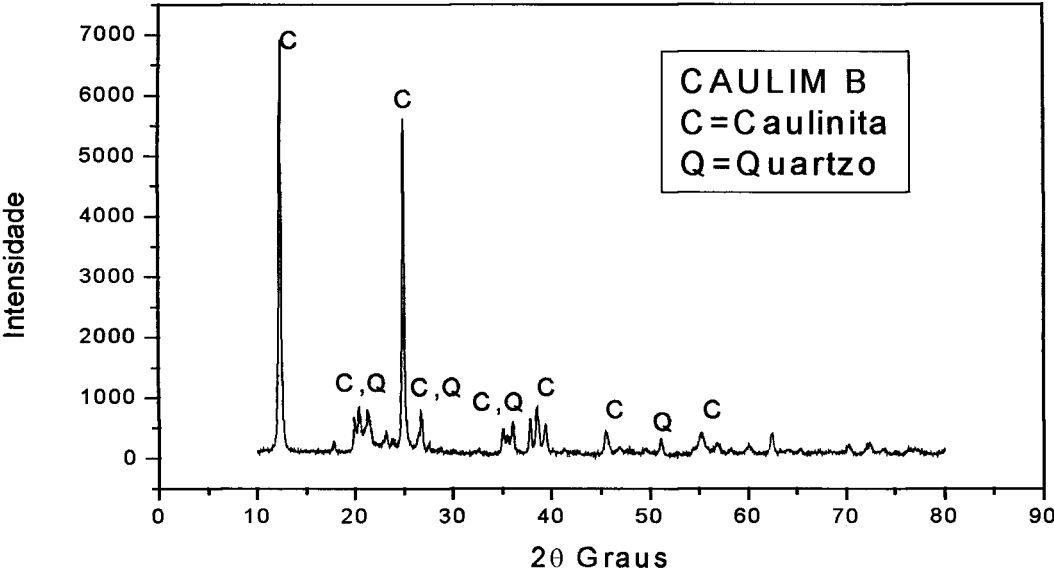


Figura 26: Difração de Raios-X do Caulim B

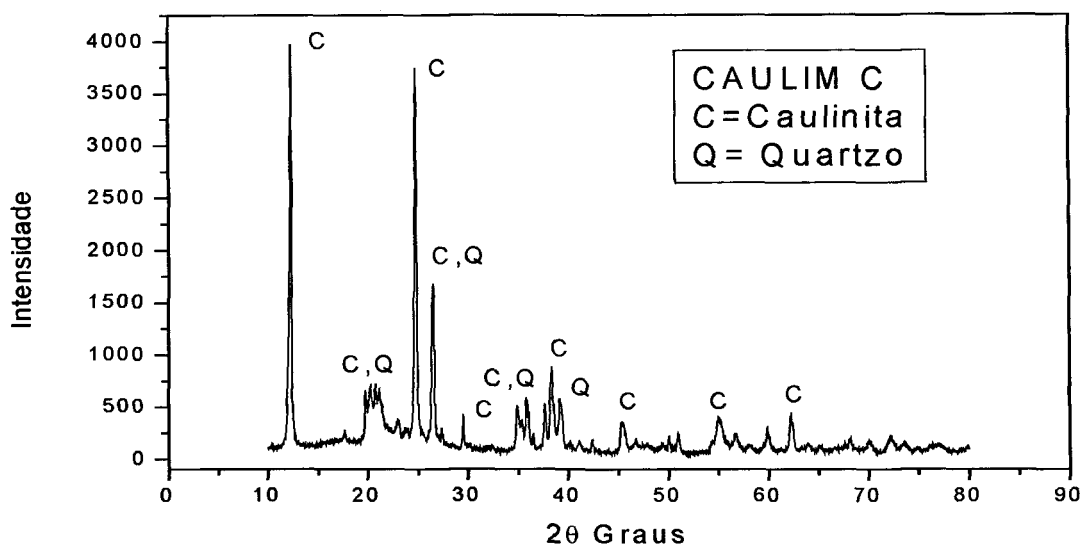
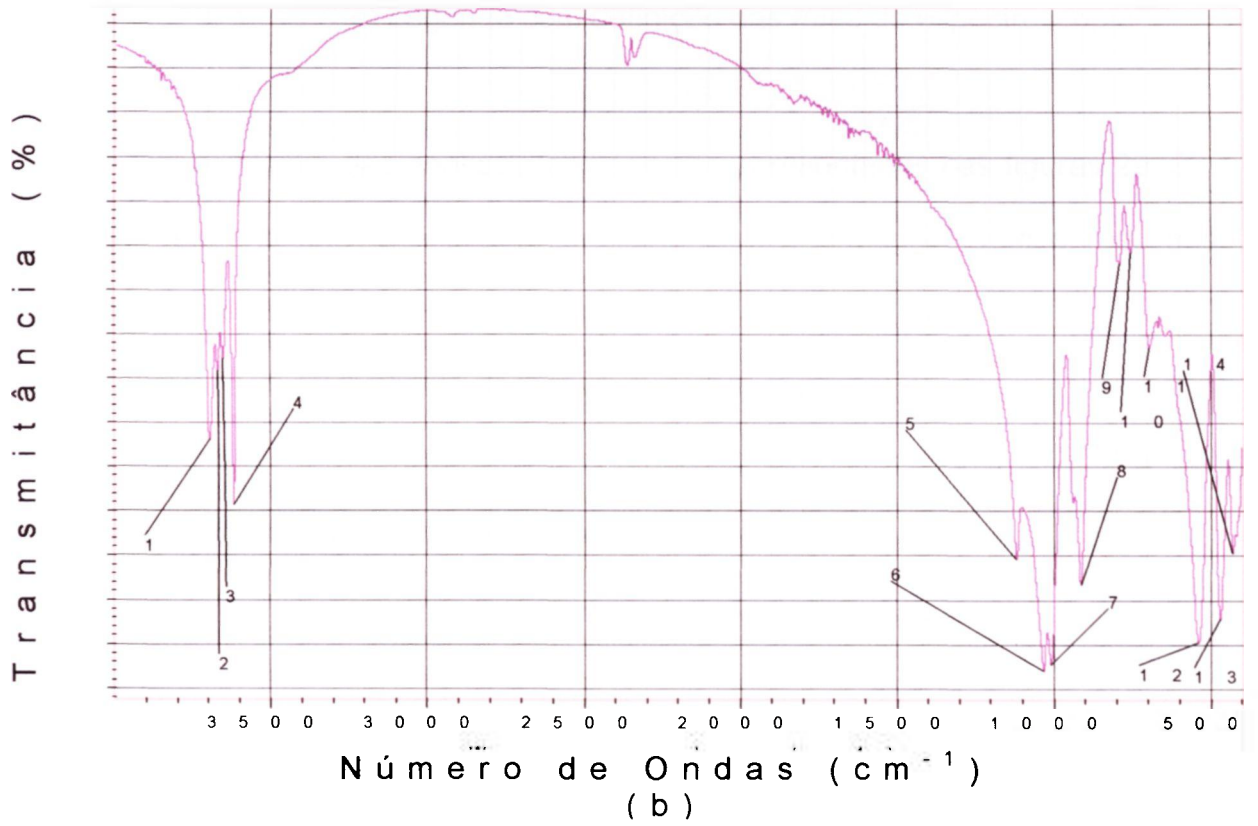
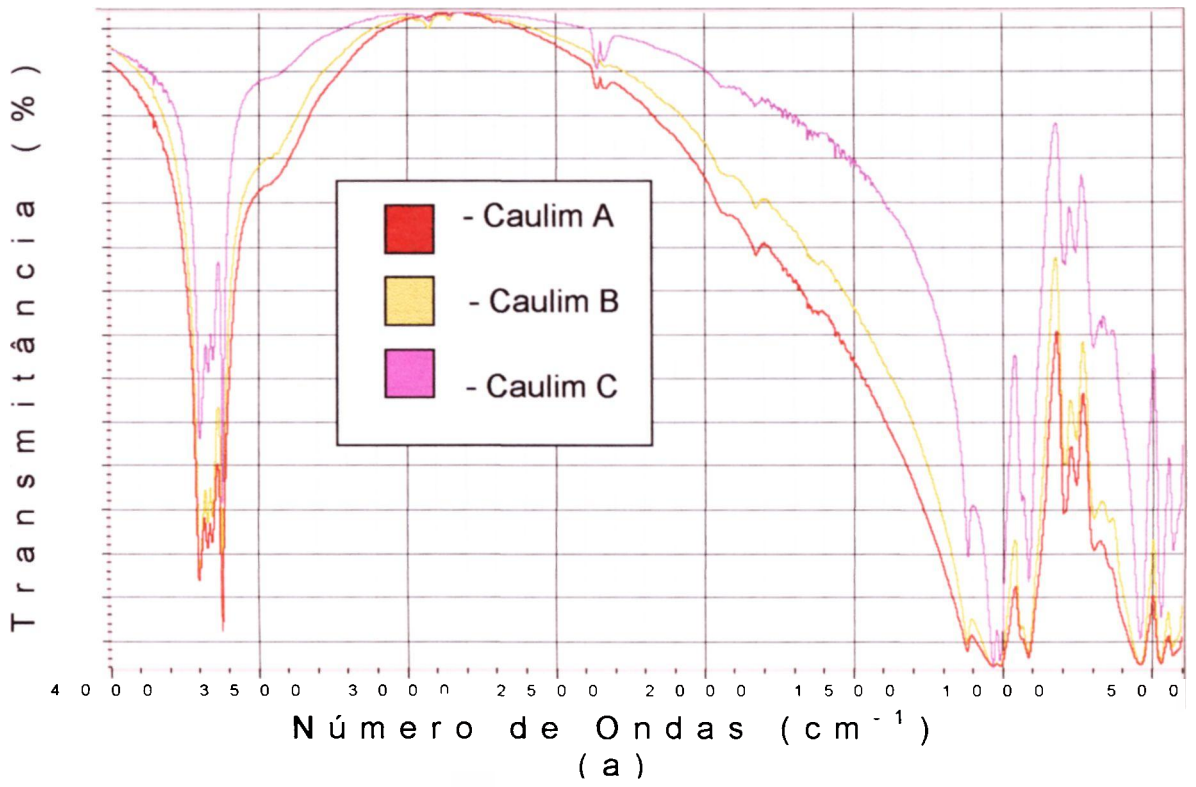


Figura 27: Difração de Raios-X para o Caulim C

Os espectros obtidos por análises de infravermelho para os três caulins estudados são apresentados na Figura 28. Todos os espectros apresentam os picos característicos da caulinite. Entretanto, o espectro do caulim C apresenta um comportamento mais próximo ao do caulim com maior grau de cristalinidade, pois este caulim apresentou uma menor transmitância, em todas as raias do espectro, sendo que quanto mais cristalina a partícula, menor será esta transmitância. Este aspecto é interessante pois o grau de cristalinidade influencia a interação do caulim com a água pelo processo de solvatação^[25], interferindo no comportamento deste quando em meio aquoso. Não foram observados picos relativos a haloisita, ilita, mica ou outros argilominerais em porcentuais maiores que a sensibilidade do equipamento. Na Figura 28 (b) e (c) identificamos as raias do espectro do Caulim C, mostrando a identificação das raias em função de sua transmitância (%) e como ocorreu sua identificação. Mostramos somente o Caulim C, pois os demais (Caulins A e B) possuem valores muito próximos, sendo desnecessária sua apresentação.



NÚMERO DO PICO	NÚMERO DE ONDAS	INTERPRETAÇÃO ^[40]
1	3696	Estas raiaes estão relacionadas aos grupos OH e definem claramente a amostra com predominância de caulinita em detrimento de outros argilo-minerais como haloisita
2	3668	
3	3651	
4	3619	
5	1107	Raiaes de deformação OH típicas de material caulínítico
6	1035	
7	1013	
8	915	
9	794	Importantes raiaes para distinção entre caulinita e haloisita
10	757	
11	700	
12	539	
13	473	
14	432	

(c)

Figura 28: (a) Espectroscopia de Infravermelho dos 3 caulins estudados
 (b) Espectroscopia do Caulim C com a identificação das raiaes
 (c) Legenda com definição das raiaes de espectroscopia^[40]

Os resultados das análises térmicas são apresentados nas figuras 29, 30 e 31 são referentes às análises térmica diferenciais e termogravimétrica, realizadas para os caulins A, B, e C, respectivamente. As reações endotérmicas e exotérmicas características da caulinita como a perda da água estrutural na temperatura em torno de 530 °C e, a formação de mulita (3Al₂O₃.2SiO₂) a 1000 °C, são observados para as três amostras.

CAULIM A

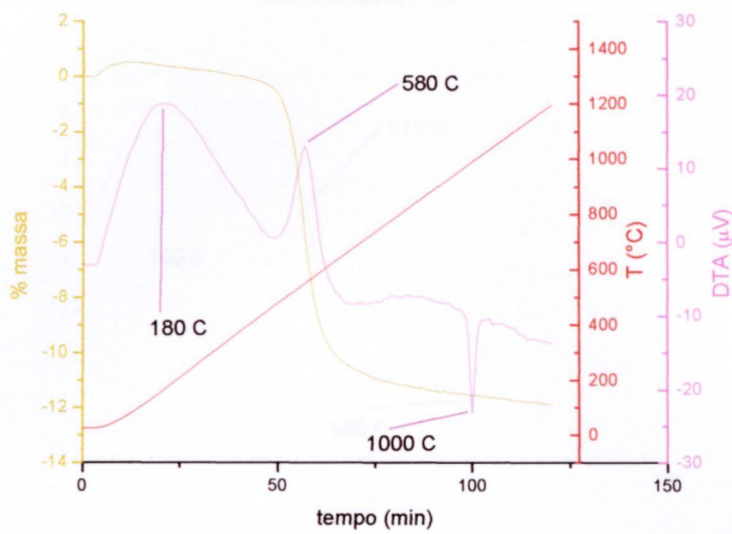


Figura 29: Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica do Caulim A

CAULIM B

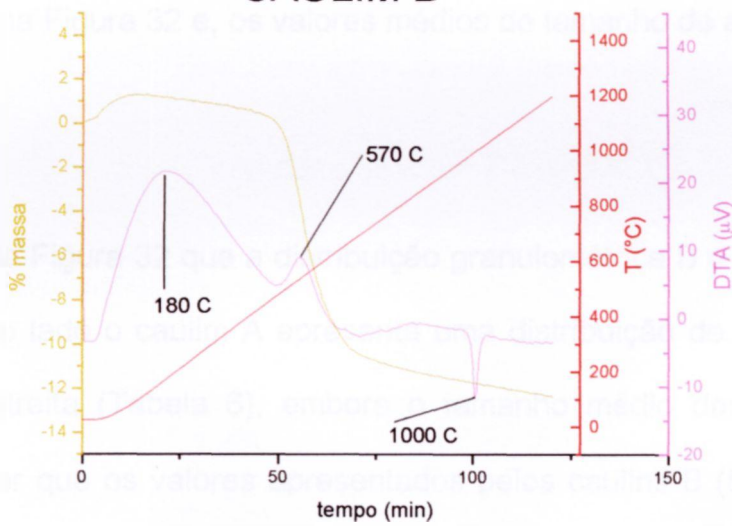


Figura 30: Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica do Caulim B

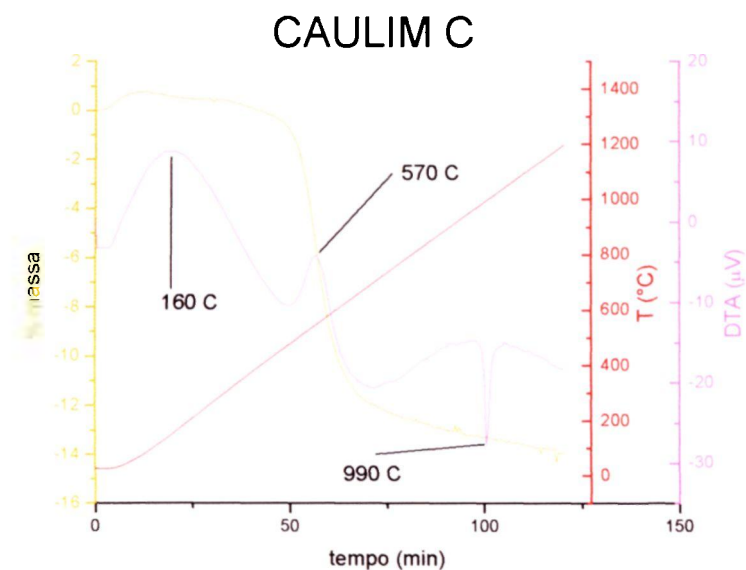


Figura 31: : Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica do Caulim C

As curvas de distribuição granulométricas determinadas para os caulins são apresentadas na Figura 32 e, os valores médios de tamanho de aglomerados na Tabela 6.

Observa-se na Figura 32 que a distribuição granulométrica B e C são muito similares. Por outro lado o caulim A apresenta uma distribuição de tamanho de partículas mais estreita (Tabela 6), embora o tamanho médio das partículas, 7,71μm, seja maior que os valores apresentados pelos caulins B (5,94μm) e C (4,84μm). Este último, o caulim B, apresentou a curva de distribuição de partículas mais aberta. Estas diferenças nas distribuições e tamanhos médios de partículas podem afetar o comportamento dos caulins quando adicionados aos esmaltes.

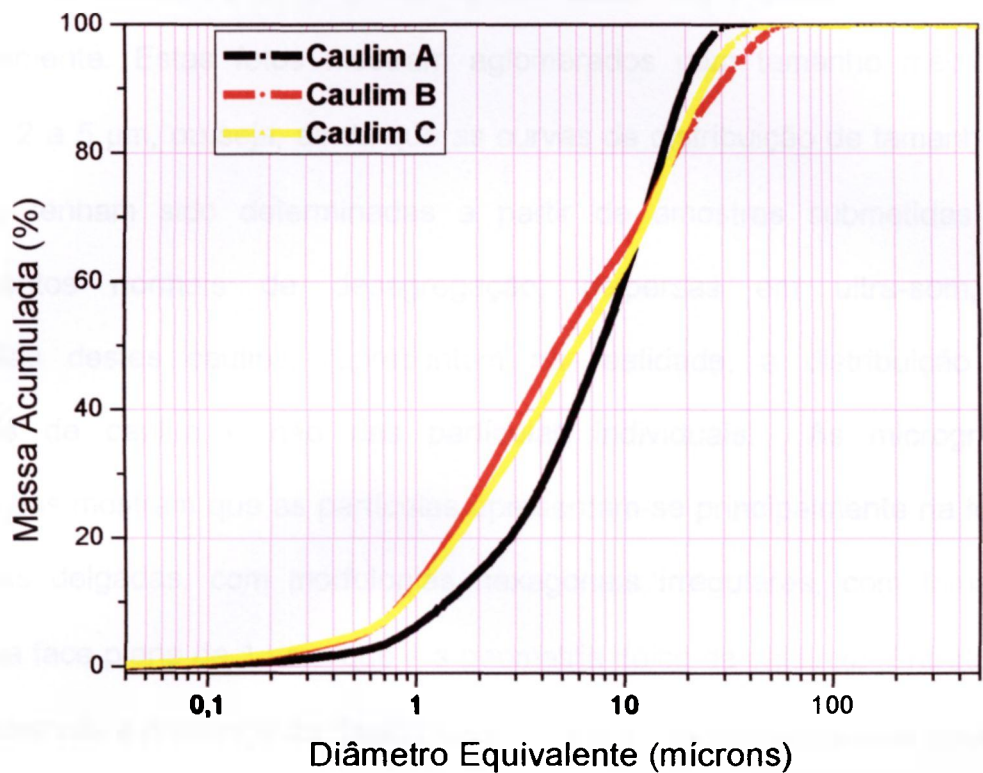


Figura 32: Análise Granulométrica dos Caulins A, B e C

Tabela 6: Valores de distribuição de tamanho de partículas

CAULIM	D ₁₀ %	D ₅₀ %	D ₉₀ %
A	1.4 µm	7.71 µm	19.58 µm
B	0.88 µm	5.94 µm	24.20 µm
C	0.86 µm	4.85 µm	28.50 µm

Este dado é de grande importância, uma vez que a curva granulométrica mais aberta implicaria num melhor empacotamento destas partículas, reduzindo a quantidade de moléculas de água que estão “retidas” entre as partículas e, portanto, a viscosidade da suspensão tende a ser menor.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura a partir de amostras dos caulins A, B, e C são apresentadas nas Figuras 33, 34 e 35 respectivamente. Estas fotos mostram aglomerados com tamanho médio da ordem de 2 a 5 μm , ou seja, ainda que as curvas de distribuição de tamanho de partículas tenham sido determinadas a partir de amostras submetidas aos procedimentos normais de desagregação, dispersas em ultra-som, as micrografias destes caulins, representam na realidade, a distribuição dos agregados de caulim e não das partículas individuais. As micrografias apresentadas mostram que as partículas apresentam-se principalmente na forma de lamínas delgadas, com morfologias hexagonais irregulares, com tamanho máximo na face plana de 1 μm , que é a geometria típica da caulinita. Entretanto, não se observou a presença de “bastonetes” que é a morfologia característica do mineral haloisita.

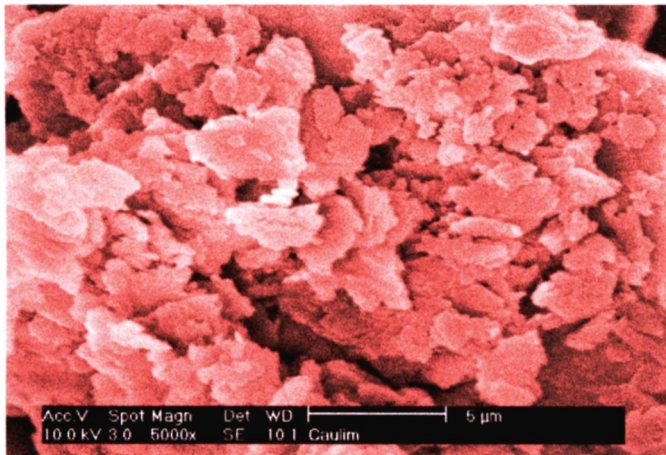


FIGURA 33: Foto de MEV do Caulim A

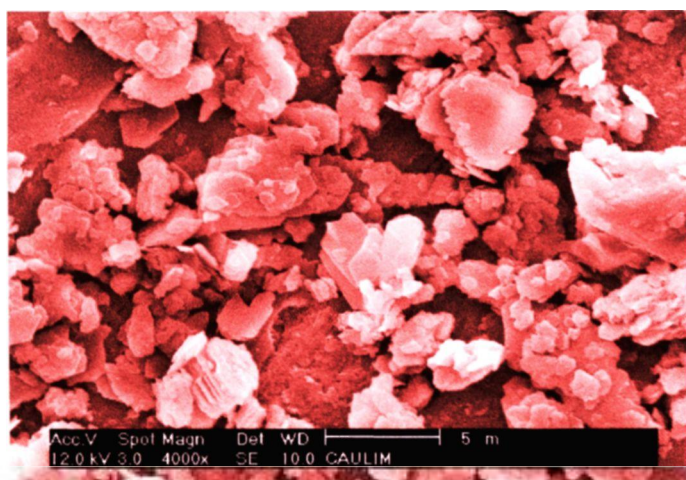


FIGURA 34: Foto do MEV do Caulim B

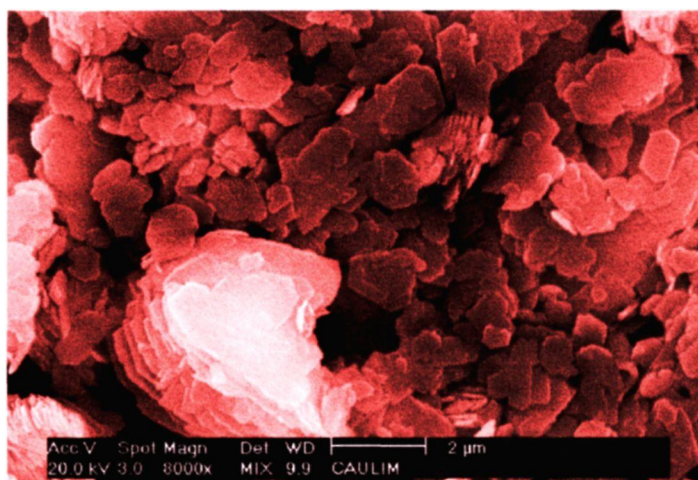


FIGURA 35: Foto do MEV do Caulim C

As determinações da área de superfície específica a partir das amostras dos caulins são apresentadas na Tabela 7, juntamente com os valores determinados nos ensaios de capacidade de troca catiônica. Os valores de BET revelam que o caulim A possui uma área de superfície específica muito maior, o que significa um maior consumo de defloculante para obter os mesmos valores de viscosidade de esmaltes produzidos com os caulins B e C.

Também pode significar um volume maior de moléculas de água retidas em suas partículas, diminuindo a quantidade de moléculas de água "livres", o que afeta diretamente a viscosidade e o comportamento reológico do esmalte, típico da função de plastificante.

Tabela 7: Valores de BET e CTC

CAULIM	BET (m ² /g)	CTC (meq/100g de material)
A	42,69	3.08
B	19,45	2.20
C	24,53	2.20

Da mesma forma, verificamos que o valor de CTC para o caulim A está acima dos demais, resultando em uma maior troca iônica com a suspensão de esmalte, o que pode indicar uma mudança de comportamento reológico.

4.2 Caracterização reológica

4.2.1 Determinação do tempo de moagem

Visando otimizar as etapas de preparação e homogeneização do esmalte, por moagem, realizou-se o ensaio determinando-se a fração de finos (resíduo), retidos em malha 200 mesh, fixando-se o equipamento e concentração de sólidos em meio aquoso. A Figura 36 ilustra o gráfico da variação da porcentagem de resíduo retido em função do tempo de moagem. Observa-se que a eficiência de redução de tamanho de partícula é grande na primeira hora de moagem, com uma redução de finos de 55 para 15% (em massa), e que tende a estabilizar após 120 minutos. Deste modo, o tempo escolhido foi de duas horas, onde o resíduo foi inferior a 2,0%.

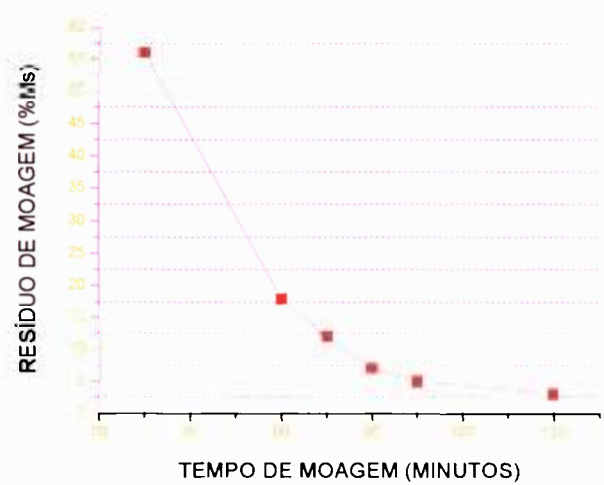


Figura 36: Curva de Moagem do Esmalte

4.2.2 Curva de Defloculação

Os valores de máxima defloculação determinados para os esmaltes preparados com amostras dos caulins A, B e C, foram determinados de acordo com os procedimentos descritos no item 3.3.1.

A curva de defloculação apresentada na Figura 37 mostra que o caulim A atinge a máxima defloculação com uma menor concentração de defloculante entretanto, apresenta um intervalo de estabilidade da viscosidade menor, ou seja, a concentração de defloculante para a máxima defloculação (menor viscosidade) e o início da floculação (pelo excesso de defloculante) é pequeno, o que dificulta o processamento de esmalte produzido com este caulim. Para os caulins B e C a faixa de estabilidade é maior, facilitando o seu processamento.

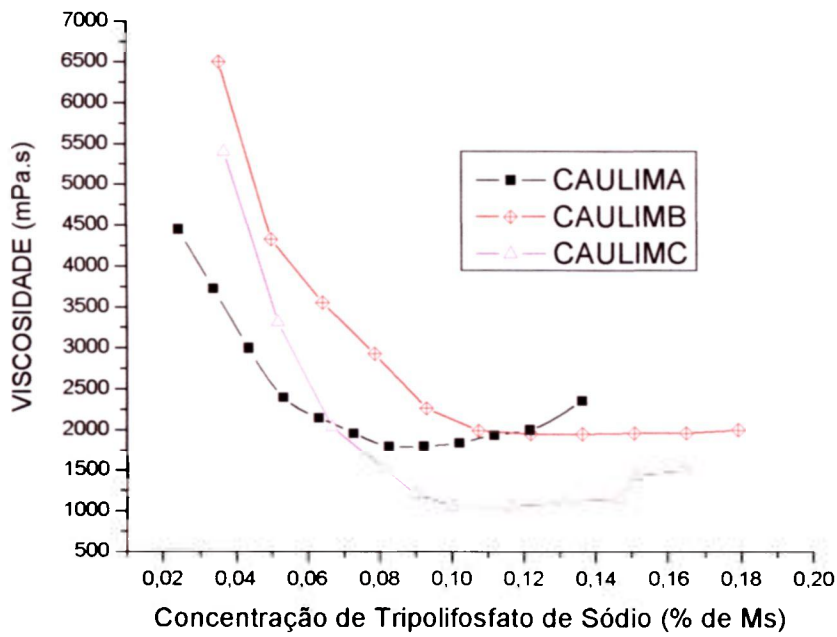


Figura 37: Curva de Defloculação para os Caulins A, B e C

Para o Caulim A, determinou-se como melhor condição (menor viscosidade) a utilização de concentração de TPF de 0,08% em massa, para os caulins B e C, as concentrações de 0,10 e 0,12 % em massa, respectivamente.

4.2.3 Comportamento reológico dos esmaltes

Conforme mencionado no item 3.3.2, iniciou-se a análise das curvas de fluxo determinadas para os esmaltes preparados a partir das distintas amostras de caulim. Os resultados, apresentados na Figura 38, mostram a variação da taxa de cisalhamento em função da velocidade de cisalhamento, para os três esmaltes C1, C2 e C3, preparados utilizando-se os caulins A, B e C, respectivamente.

As curvas referentes aos esmaltes C2 e C3 mostram que estes apresentaram um comportamento pseudoplástico para todo o intervalo de taxa de cisalhamento estudado. O esmalte C2 apresentou menores tensões de cisalhamento para todo o intervalo de taxa de cisalhamento estudado ($0-300 \text{ s}^{-1}$) e também menor tixotropia quando comparado com os demais esmaltes. O esmalte C3, apresentou os valores das tensões de cisalhamento superiores aos apresentados pelo esmalte C2.

No esmalte C1 para valores de gradientes de velocidade inferiores a $31,1 \text{ s}^{-1}$, indica uma mudança em seu comportamento reológico, pois ocorre uma

inversão das curvas de fluxo. Este fato é indicativo que este caulim (A) não possui a mesma estabilidade que os demais caulins, para baixos valores de taxa de cisalhamento. Algumas suspensões de argilas também podem apresentar este comportamento. [28]

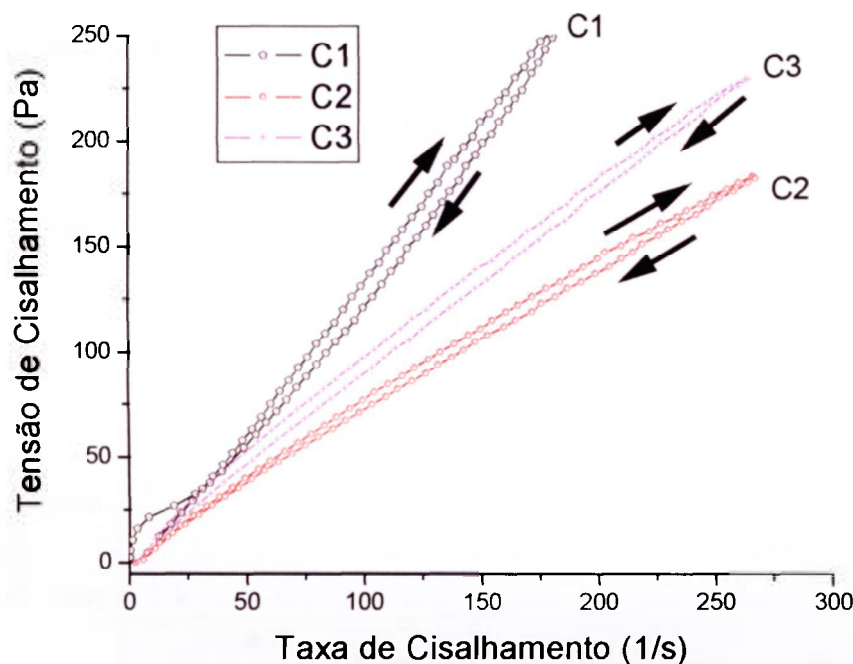


Figura 38: Curvas de Fluxo para os esmaltes C1, C2 e C3

Considerando-se que o processo de aplicação de esmaltes com campana utiliza baixos gradientes de velocidade, é importante observar os comportamentos reológicos que ocorrem a baixas taxas de cisalhamento. O comportamento apresentado pelo esmalte C1, indica que pode ocorrer acúmulo de esmalte nas bordas da campana, gerando defeitos na “cortina” de esmalte, e em consequência, na superfície da peça.

As diferenças de fluxo observadas na Fig. 38, quanto ao comportamento da viscosidade, são ilustradas nas Figuras 39. Claramente observa-se que a

viscosidade varia e diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, atingindo valores bastante próximos para altas taxas de cisalhamento. Entretanto, para baixos valores de taxa de cisalhamento observa-se que os valores de viscosidade são bem distintos mesmo que as concentrações utilizadas de defloculantes sejam os valores otimizados, demonstrando como o tipo de caulim pode alterar a viscosidade do esmalte.

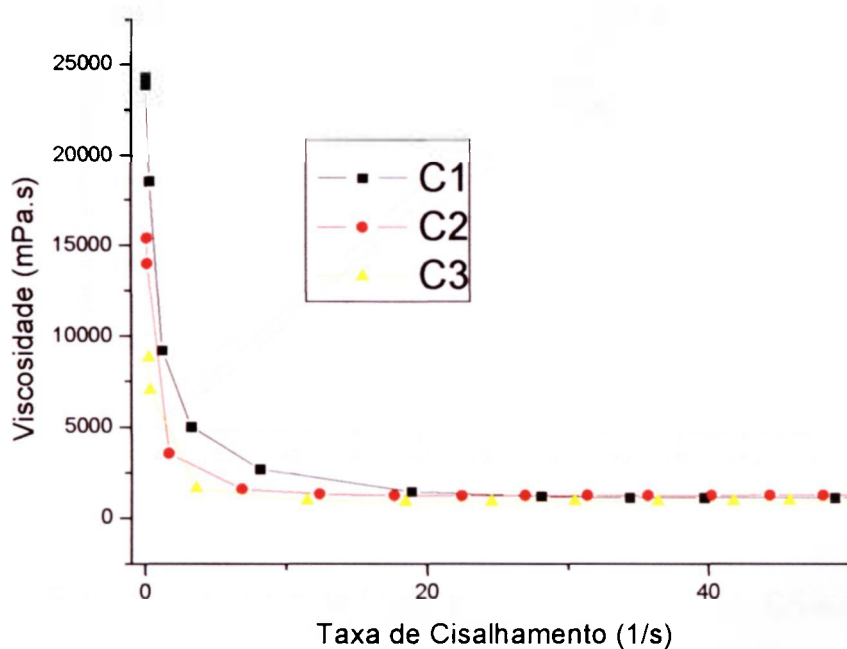


Figura 39: Curva de Viscosidade para os esmaltes C1, C2 e C3

Preparando-se as suspensões de esmalte a partir das distintas amostras de caulim com as mesmas condições e mantendo-se a concentração de defloculante constante, verificou-se o comportamento reológico para as suspensões preparadas utilizando-se os distintos caulins. Procurou-se desta forma, analisar um procedimento comum dentro das indústrias brasileiras, a mudança da composição do esmalte, a partir da mudança do tipo de caulim, mantendo-se as demais condições fixas.

As curvas de fluxo e viscosidade para os esmaltes C4, C5 e C6 são apresentadas na Figura 40, e foram preparados a partir dos caulins A, B e C respectivamente. Mais uma vez, observa-se a influência do caulim de partida no comportamento reológico do esmalte, tanto para manter a suspensão estável, como também para controlar as condições reológicas.

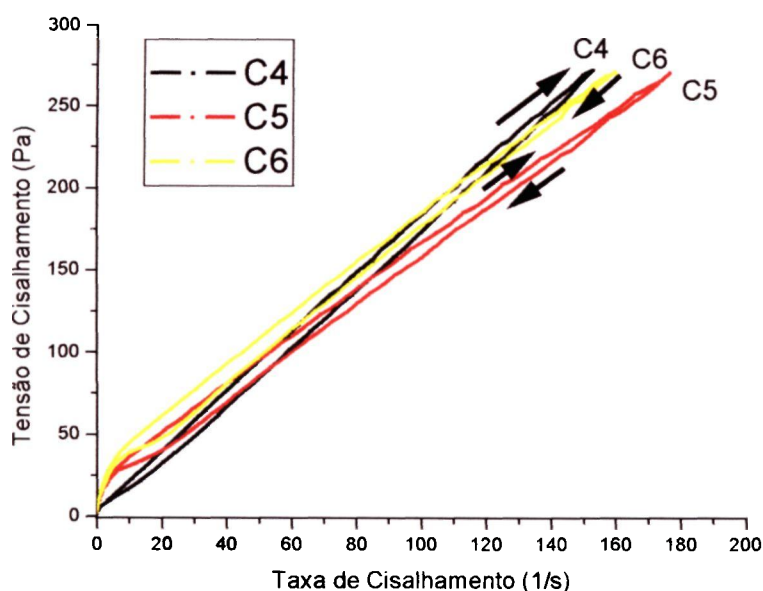


Figura 40: Curvas de Fluxo para os esmaltes C4, C5 e C6

O comportamento reológico dos caulins é bastante próximo para taxas de cisalhamento dentro do intervalo de gradiente de velocidade de 60 a 100 s^{-1} , entretanto, para valores superiores a 100 s^{-1} e valores inferiores a 60 s^{-1} , o comportamento observado é completamente distinto. Nestes intervalos observa-se a acentuada influência do caulim de partida no comportamento de fluxo de um mesmo esmalte. Evidentemente os valores de viscosidade também refletem este comportamento como pode ser observado na Figura 41, onde se tem a variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para os esmaltes C4, C5 e C6.

Observa-se que em todas as condições ensaiadas que o caulim A apresenta valores de viscosidade superiores quando comparados com os demais caulins.

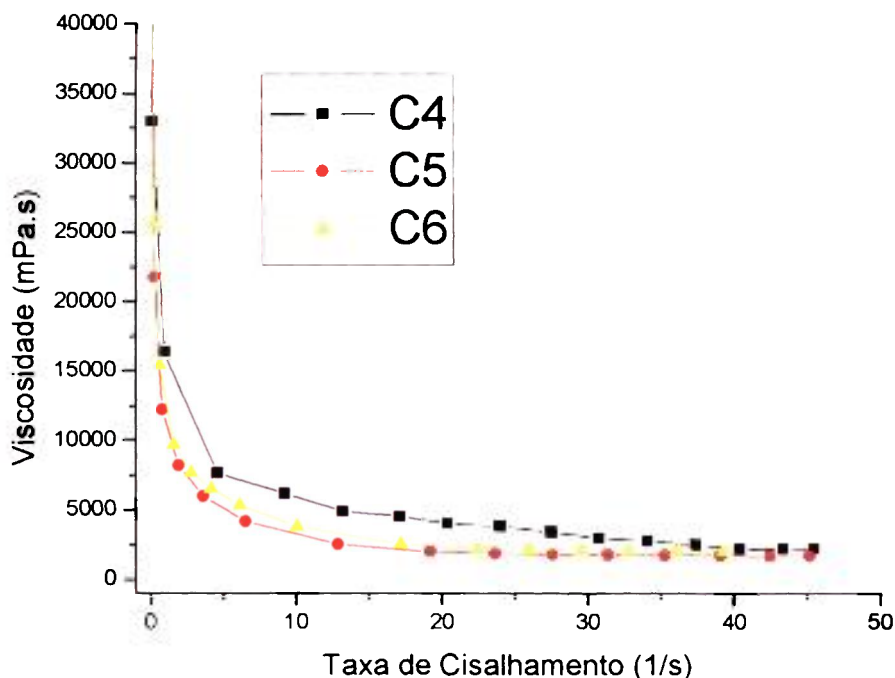
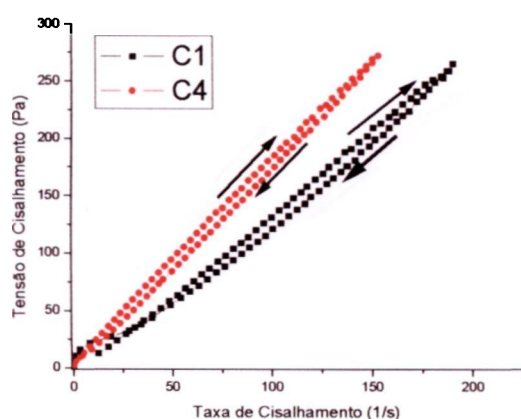


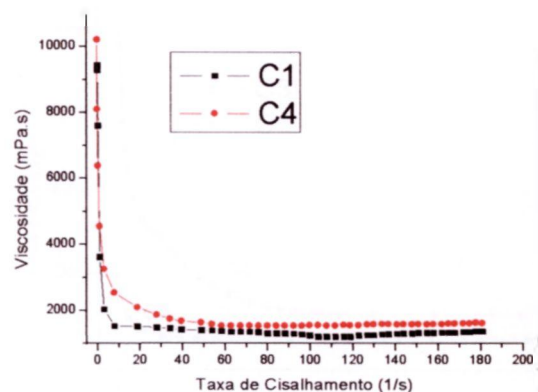
Figura 41: Curva de viscosidade para os esmaltes C4, C5 e C6

Os resultados de análise granulométrica, área específica e CTC nos mostraram que o Caulim A é bastante distinto dos demais caulins nacionais. Como possui área específica e CTC maiores, possui uma estrutura cristalina com maior número de ligações capazes de absorver cátions presentes no esmalte, o que significa uma redução da dupla camada existente na partícula em suspensão. Reduzindo-se a dupla camada, diminui-se o valor de seu potencial zeta facilitando a aglomeração das partículas, ocasionando o aumento da viscosidade (Figura 41) e a instabilidade da suspensão.

O controle da concentração de defloculante utilizado no esmalte é determinante no comportamento da suspensão de esmalte como é ilustrado nos resultados das Figuras 42 a 44. Estes esmaltes, produzidos com a mesma composição variando-se apenas a concentração de tripolifosfato de sódio, com o objetivo de reduzir a concentração utilizada sem comprometer a estabilidade da suspensão. Ao ser retirado o defloculante, a atuação externa sobre a partícula e conseqüentemente sobre a suspensão, faz com que o potencial zeta diminua em relação ao seu ponto de máxima defloculação, aumentando a viscosidade, a tensão de cisalhamento e a tensão de escoamento.

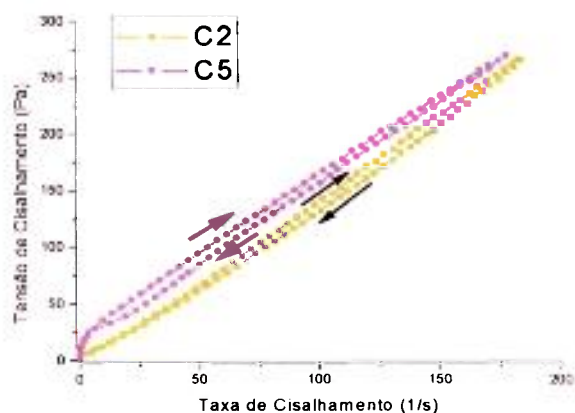


(a)

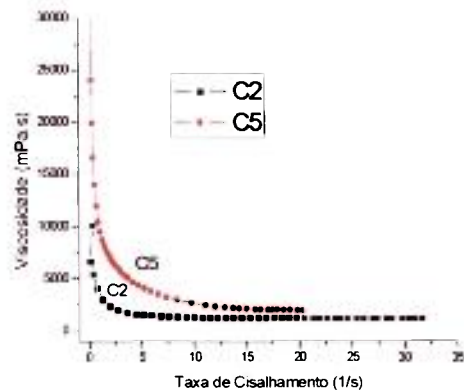


(b)

Figura 42: Comportamento reológico dos esmaltes preparados utilizando-se o Caulim A com diferentes concentrações de TPF: C1 e C4 em curva de fluxo para os esmaltes (a) e viscosidade (b) em função da taxa de cisalhamento, respectivamente.

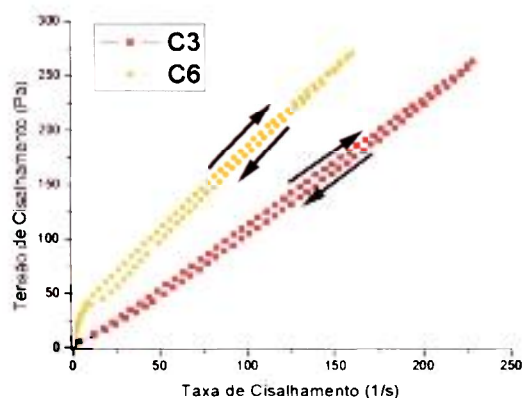


(a)

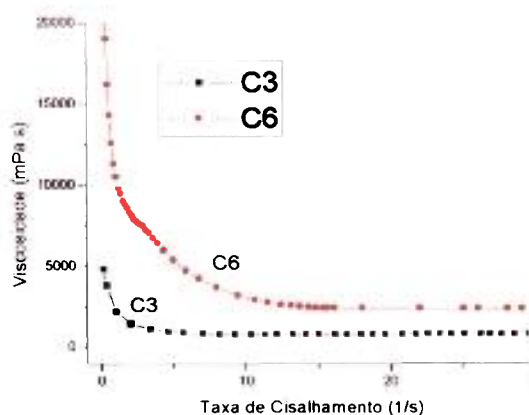


(b)

ura 43: Comportamento reológico dos esmaltes preparados utilizando-se o Caulim B com diferentes percentuais de TPF: C2 e C5 em curva de fluxo para os esmaltes (a) e viscosidade (b) em função da taxa de cisalhamento, respectivamente.



(a)



(b)

ura 44: Comportamento reológico dos esmaltes preparados utilizando-se o Caulim C com diferentes percentuais de TPF: C3 e C6 em curva de fluxo para os esmaltes (a) e viscosidade (b) em função da taxa de cisalhamento, respectivamente.

As tensões de escoamento (σ_0) determinadas para os esmaltes preparados nas diversas condições estudadas, foram determinadas e se encontram na Tabela 8. Embora seja difícil nas condições do equipamento utilizado determinar-se o ponto “zero de escoamento”, os valores apresentados são úteis para efeitos comparativos. Observa-se, em todos os casos estudados, que a tensão inicial para que o esmalte escoe é superior quando as condições de defloculação

utilizadas não são as otimizadas, como mostram os valores de C4, C5 e C6. O aumento considerável na tensão de escoamento pode significar a perda total do esmalte produzido, além de gerar uma enorme dificuldade de bombeamento e, no caso específico da campana, se tornaria inviável a utilização. A campana trabalha apenas sob ação da força da gravidade. Se o esmalte possuir uma tensão de escoamento alta apresentará conseqüentemente uma grande dificuldade de fluir sobre a campana, ocasionando falhas na “cortina” do esmalte, acúmulo de esmalte nas suas bordas e defeitos na superfície esmaltada.

Tabela 8: Valores de σ_0 para os esmaltes

ESMALTES	C1	C2	C3	C4	C5	C6
σ_0	1,72	6,09	5,84	7,7	15,7	20,3

O aumento da tensão de escoamento por sua vez, também pode estar relacionado com as condições de potencial zeta na superfície das partículas que o compõe. Menores valores de potencial estão relacionados com maior facilidade de aglomeração, gerando estruturas colapsadas que podem oferecer maior resistência ao fluxo.

5. CONCLUSÃO

Entre os caulins estudados, os caulins nacionais B e C apresentaram melhores desempenho em termos de reologia quando comparado com o caulim A (importado). O caulim importado A, muito utilizado em nosso país, não contribui para a estabilidade do esmalte a ser aplicado pela técnica de campana. Observou-se que o comportamento reológico apresentado pelo caulim A pode estar relacionado à sua elevada área de superfície específica, associada com alta capacidade de troca de cátions.

Dentro do escopo desta dissertação, demonstrou-se que o caulim possui uma forte influência nas características reológicas dos esmaltes. Portanto, apesar das fritas utilizadas nos esmaltes terem evoluído tecnologicamente, a influência do caulim continua sendo fator determinante no tipo de aplicação e qualidade final da superfície esmaltada.

Os caulins nacionais, as amostras B e C, mostraram plena capacidade de atender os requisitos necessários para sua utilização em esmaltes para campana, oferecendo uma maior estabilidade que os esmaltes preparados com o caulim importado, amostra A.

A área específica das partículas de caulinita do caulim A ($42,69 \text{ m}^2/\text{gr}$) gerou um consumo maior de defloculante e, apesar disso, houve um aumento da viscosidade em relação aos outros esmaltes, como foi visto no esmalte C4, demonstrando como este fator é impactante sobre o comportamento reológico. Relacionado a este fato, também podemos concluir que a Capacidade de Troca de Cátions (CTC) do caulim, influencia diretamente o comportamento reológico do esmalte, sendo que quanto maior este valor, maior será a interação entre as partículas e o meio, favorecendo o aparecimento de um efeito dilatante em baixas velocidades de cisalhamento (abaixo de 50 s^{-1}).

Para o desenvolvimento de esmaltes com reologia adequada ao processo de aplicação, a caracterização química e física dos caulins são fundamentais. Medidas de BET e CTC podem nos mostrar a tendência de consumo de defloculante e comportamento reológico.

Estes dados aliados à curva de defloculação e medida reológica vão garantir a manutenção de alto padrão dos esmaltes utilizados no processo de fabricação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GUERRIERI, G. A Tecnologia de Produção na Indústria de Pisos e Azulejos. Modena, Itália.: ACIMAC, 1998
2. DOMBROWSKI, T. Science of Whitewares II. The American Ceramic Society: EUA, 2000. The origins of kaolinite – implications for utilization. p. 3-12.
3. SANTOS, P.S. – Ciência e tecnologia de argilas, V.1 – Edgard Blucher Ltda 1989.
4. VELDE, B. Introduction to clay minerals. Chapman & Hall, Cambridge 1992.
5. BARTOLOMÉ, J. F. El caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones. Boletín de la Sociedad Española de cerámica y Vidrio, 36 (1) p. 7-19 (1997).
6. ORTEGA, F.S.; PANDOLFELLI, V.C.; RODRIGUES, J.A. E SOUZA, D.P.F. – Aspectos da reologia e da estabilidade eletrostática e estérica/Parte 2 – Cerâmica 43 (280) p. 77-83 (1997).
7. KELLER, J. M. et al. Rheological characterization of slips. American Ceramic Society Bulletin, 76 (3) p. 91-97 (1997).
8. Catálogo de Zetasizer 1999. Produced by Malvern Instruments, Altmann S.A.
9. ORTEGA, F.S.; PANDOLFELLI, V.C.; RODRIGUES, J.A. E SOUZA, D.P.F. Aspectos da reologia e da estabilidade eletrostática e estérica/Parte 3. Cerâmica, 43 (281.282) p. 113-119 (1997).

10. BARBA, A.; et all. Materias Primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. Instituto de Tecnologia Cerâmica/Universitat Jaume I - Castellon, Espanha 1997.
11. POITOU, A. et all. Identification and Measurement of pastes rheological properties – effects of water dissociation. *Water Science Technology*, 36 (11) p. 19-26 (1997).
12. JOHNSON, S. B.; e outros. Surface chemistry – Rheology relationships in concentrated mineral suspensions. *International Journal Mineral Processing*, 58 p. 267-304 (2000).
13. MANFREDINI, T.; et all. Monomeric and oligomeric phosphates as deflocculants of concentrated aqueous clay suspensions. *Applied Clay Science*, 5 p.193-201,1990.
14. WILLIAMS, D. J. A.; WILLIAMS, K. P. Colloid stability and rheology of kaolinite suspensions. *Transaction Journal Ceramic Society*, 81 p. 78-83 1982.
15. YUAN, J.; MURRIA, H.H. – The importance of crystal morphology on the viscosity of concentrated suspensions of kaolin's – *Applied Clay Science* 12 p. 209-219, 1997.
16. AMOROS, J.L. et all. Comportamiento reologico de las suspensiones de esmalte. Influencia de las características de la suspension. *Ceramica Informacion* 193, p. 14-24, 1993.
17. MORENO, A. Variáveis de Processo.In: *Reologia de esmaltes e técnicas de aplicação*, 2001, São Carlos/UFSCar.
18. HORN, R. G.; et all. Surface forces and their action in ceramic materials. *Journal American Ceramic Society*, 75(5) p.1117–1135, (1990).
19. FERRARI, B. MORENO, R. E. LANGE, FF. Comportamiento coloidal de un caolín deshidratado. *Boletin de la Sociedad espanola de ceramica y vidrio*, 39(2) p. 229-235, 2000.

20. MELTON, I.E. E RAND, B. Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions. Journal of colloid and interface science, 60 (2) p. 331-336, 1977.
21. LAGALY, G. Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. Applied clay science, 4 p. 105-123, 1989.
22. RINCON, J.MA.; et all. Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos. Grupo Editoriale Faenza Editrice s.p.a.- Castellón/Espanha – 1992.
23. BARBA, A.; et all. Reologia In: Tecnologia de los Revestimientos Ceramicos – Instituto de Tecnologia Ceramica/Universitat Jaume I – Curitiba-1996.
24. R. MORENO, J.S. MOYA, J. REQUENA. “Colaje de óxidos Cerâmicos II: Reologia”, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 25 (1) p. 3-9, 1986.
25. G. SCHRAMM. A practical Approach to Rheology and Rheometry. Haake, Karlsruhe, Alemania, 1994.
26. POZZI, P.; GALASSI, C. La reologia dei materiali ceramici tradizionali. Grupo Editoriale Faenza Editrice s.p.a. – Faenza-Italy 1994.
27. HAACKE Viscosímetros – Introduction a la viscosímetria práctica – Germany – HAACKE Mess-Tchnik GMBH u. Co.
28. OLIVEIRA, I.R.; et all – Dispersão e empacotamento de partículas – Fazendo Arte Editorial – SP/Brasil - 2000.
29. ORUMWENSE, F. F. O.; et all – Flocculation characteristics of kaolin – Applied Clay Science, 6 (1992) 383-393.
30. PRASAD, M.S.; et all – Kaolin: processing, properties and applications – Applied Clay Science, 6 (1991) 87-119.
31. GUTIÉRREZ, C.; et all – Plástico o pseudoplástico? Métodos de determinación y análisis del punto de fluidez de barbotinas de porcelana

- sanitaria – Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 39 (1) p. 53-65, 2000.
32. LUCKENBACH, T. A. – Controlling product quality through rheological testing – Ceramic Industry, Outubro (1996) 49 a 51.
 33. LEGER, D.; et all – Application of stress-controlled rheology measurements to the analysis of flocculation mechanisms in aqueous kaolin suspensions – Silicates Industriels 1-2, 25-30, 1995.
 34. J.W. GOODWIN. “Rheology of Ceramic Materials”, Am. Ceram. Soc. Bull., 69(10) p. 1694-1698, 1984.
 35. MENEGASSO, A.P. M. et all – Grês porcelanato. Parte I: Uma abordagem mercadológica – Cerâmica Industrial, 5 (5) Setembro/Outubro, 2000.
 36. BERTO, A.M. – Adecuación de las propiedades de tintas y esmaltes a los sistemas de aplicación y técnicas decorativas – Castellón/ QUALICER 2000.
 37. REED, J.S. – Principles of ceramics processing – John Wiley & Sons, INC – E.U.A – 1995.
 38. SMITH, M.R. Science of Whitewares. The American Ceramic Society: EUA, 2000. Physical and chemical properties of cellulose ethers p. 57-64.
 39. FILHO, F.A. E PADILHA, A.F. Técnicas de análise micro estrutural. Editora Hemus. São Paulo, 1985.
 40. WILSON, M.J. – Clay Mineralogy: Spectroscopic And Chemical Determinative Methods – Chapman & Hall, Great Britain – 1984.