

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**MECANISMOS DE DEFLOCULAÇÃO DE
SUSPENSÕES COLOIDAIIS DE ARGILA**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, ÁREA DE
CONCENTRAÇÃO MATERIAIS PARTICULADOS: CERÂMICA**

JOÃO BATISTA RODRIGUES NETO

Florianópolis, julho de 1999

MECANISMOS DE DEFLOCULAÇÃO DE SUSPENSÕES COLOIDAIS DE ARGILA

A PRESENTE TESE FOI JULGADA ADEQUADA À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO MATERIAIS PARTICULADOS: CERÂMICA, APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.



Prof. Dr. ORESTES ESTEVAM ALARCON: Orientador:



Prof. Dr. CARLOS VIANA SPELLER: Coordenador do Curso

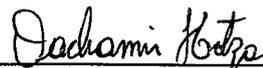
Banca Examinadora:



Prof. Dr. ALOÍSIO NELMO KLEIN (UFSC)



Dr. ANTÔNIO PEDRO NOVAES DE OLIVEIRA (UFSC)



Prof. Dr. DACHAMIR HOTZA (UFSC)



Prof. Dr. ELSON LONGO (UFSCar)



Prof. Dr. JOSÉ OCTAVIO ARMANI PASCHOAL (IPEN)

Aos meus pais João Batista
e Celina pelo seu exemplo
de vida e à Dilene por todo
o apoio, afeto e motivação.

AGRADECIMENTOS

A Università degli Studi di Modena, na pessoa do Prof. Dr. Gian Carlo Pellacani, pela parceria que possibilitou a realização de toda a parte experimental deste trabalho de tese.

Ao Prof. Dr. Orestes Estevam Alarcon pela orientação e sugestão do tema do trabalho de tese e pelo apoio proporcionado por toda sua vivência acadêmica.

Ao Prof. Dr. Paolo Pozzi por todo o apoio e por toda orientação durante a permanência junto à Università degli Studi di Modena.

Aos amigos Marco Rubbiani, Federica Bondioli (Fede), Claudia Montanari, Anna Maria F. Bertarini (Bicchi), Marcello Romagnoli, Fernanda Andreola, Cristina Sirigardi e Miriam Hanuskova, por tudo aquilo que fizeram no sentido de tornar minha permanência em Modena inesquecível.

Ao Pedro, à Sônia e suas filhas Bianca e Karine, que tomo a liberdade de dizer, que foram um referencial de família quando da minha vivência em Modena.

Ao Prof. Dr. Tiziano Manfredini pelo empenho em tornar possível a realização deste ano de doutorado na Università di Modena e por todo apoio extra universidade que me proporcionou.

Aos amigos Pedro Bernardini, Jorge Echude, Adriano Bernardin, Eduardo Furukawa, e Ivens A. Júnior, pelos bate-papos sempre construtivos e indispensáveis para a plena realização deste trabalho de tese.

À direção e aos funcionários do Centro de Tecnologia em Cerâmica pela completa abertura e disponibilidade quando da realização dos experimentos complementares deste trabalho de tese.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo apoio financeiro durante toda a realização do trabalho e pela possibilidade de permanecer um ano na Universidade italiana sob seu completo financiamento.

Enfim, a todos que de uma maneira ou de outra, contribuíram para a plena realização deste trabalho.

RESUMO

No presente trabalho, foram analisadas as alterações do comportamento reológico de suspensões coloidais de argila, causadas pela introdução de substâncias defloculantes, com o intuito de se compreender os mecanismos de defloculação com que cada uma destas substâncias atua. Para tanto, foram selecionadas dez argilas, provenientes de indústrias cerâmicas brasileiras e italianas. As argilas foram caracterizadas através de análises química e mineralógica, foram determinadas densidades em presença de água, capacidades de troca catiônica, áreas superficiais específicas, distribuições de tamanho de partículas e potenciais eletrocinéticos quando em suspensão aquosa. Para concluir esta etapa, foram realizados ensaios reológicos (determinação de curvas de fluxo), com o objetivo de se estudar a alteração do comportamento reológico das suspensões de argila em função da sua concentração volumétrica de sólidos. Na segunda etapa do trabalho, foi estudada a alteração de algumas propriedades das suspensões de argila, causada pela adição de três diferentes tipos de substâncias defloculantes. Ou seja, foi feito o estudo, propriamente dito, dos mecanismos de defloculação das suspensões de argila. Cada tipo de defloculante agiu segundo um mecanismo de defloculação específico. O tripolifosfato de sódio foi o defloculante utilizado para se estudar o mecanismo de defloculação eletrostática, o fosfonato de sódio para o mecanismo por captura de cátions flocculantes e o poliacrilato de sódio para o mecanismo por impedimento estérico. Nesta etapa, os defloculantes foram introduzidos nas suspensões de argila e foi analisada a alteração do potencial eletrocinético das partículas de argila, do pH das suspensões e das suas curvas de fluxo (ensaios reológicos) à medida que se introduzia cada um dos tipos de defloculantes. Feito isso, pôde-se constatar que cada tipo de defloculante tem uma atuação similar e específica sobre as suspensões de argilas que apresentam propriedades físicas e químicas, também, similares.

ABSTRACT

In the present work, the changes of the rheological behavior of colloidal clay suspensions, caused by the introduction of deflocculant substances, were analyzed. The finality was of understanding the deflocculation mechanisms in which each of these substances actuate. With this purpose, ten clays from the Brazilian and Italian ceramic industries were selected and in a first step the characterization of these raw materials was done. The clays were characterized through chemical and mineralogical analysis, densities in water presence, cationic exchange capabilities, specific surface areas, particle size distributions and electrokinetic potentials when in water suspensions. To conclude this step, rheological tests were made (determination of flow curves), with the objective of studying the rheological behavior changes of clay suspensions as a function of its solid volume concentration. In the second step of this work, the changes of some properties of the clay suspensions, caused by the addition of three different types of deflocculant substances, was studied. In other words, a study regarding to the deflocculation mechanism of the clay suspensions, was made. Each deflocculant type actuated according to a specific deflocculation mechanism. The sodium tripolyphosphate it was the used deflocculant to study the electrostatic stabilization mechanism, the sodium phosphonato for the mechanism of cations caption and the sodium polyacrylate for the mechanism of steric stabilization. In this step, the deflocculants were introduced in the clay suspensions and the changes of the electrokinetic potential of the clay particles suspensions, pH and flow curves were analyzed as each type of deflocculant was introduced. It was verified that each deflocculant type has a specific and similar actuation on the clay suspensions, which show also similar physical-chemical properties.

SUMÁRIO

1 - CAPÍTULO I - Introdução e Objetivos	1
2 - CAPÍTULO II - Propriedades Coloidais do Sistema Argila - Água	4
2.1 - Introdução - Conceitos Básicos	4
2.2 - A Estrutura da Interface Argila – Água	5
2.3 - A Dupla Camada Iônica e o Potencial Zeta	10
2.4 - A Capacidade de Troca Catiônica	13
2.5 - A Estabilidade das Suspensões Coloidais de Argila	18
2.6 - Mecanismos de Estabilização de Suspensões de Argila	22
3 - CAPÍTULO III - A Reologia das Suspensões de Argilominerais	28
3.1 - A Reologia - Conceitos Básicos	28
3.2 - O Comportamento Reológico dos Líquidos	30
3.3 - A Reologia de Suspensões	37
3.3.1 - Suspensões Coloidais	40
3.3.2 - Suspensões Coloidais de Argila	43

4 - CAPÍTULO IV – Procedimento Experimental	46
4.1 – Caracterização das Matérias-Primas	46
4.1.1 - Análises Químicas e Mineralógicas	46
4.1.2 - Análises Termogravimétricas	47
4.1.3 - Medidas de Densidade das Argilas em Presença de Água	47
4.1.4 - Medidas de Capacidade de Troca Catiônica	48
4.1.5 - Medidas de Área Superficial Específica	49
4.1.6 - Análises Granulométricas	49
4.1.7 - Medidas de Potencial Zeta	50
4.1.8 - Ensaio Reológico - A Influência da Concentração de Sólidos	50
4.2 – Mecanismos de Estabilização de Suspensões de Argila	51
4.2.1 - Defloculantes	51
4.2.2 - Curvas de Deflocação das Suspensões de Argila	52
4.2.3 - Medidas de Potencial Zeta	52
5 - CAPÍTULO V – Resultados e Discussões	53
5.1 – Caracterização das Matérias-Primas	53
5.1.1 - Análises Químicas e Mineralógicas	53

5.1.2 - Análises Granulométricas	58
5.1.3 - Medidas de Área Superficial Específica	60
5.1.4 - Análises Termogravimétricas	62
5.1.5 - Densidades das Argilas em Presença de Água	64
5.1.6 - Medidas de Capacidade de Troca Catiônica	66
5.1.7 - Medidas de Potencial Zeta	69
5.1.8 - Ensaio Reológico – A Influência da Concentração de Sólidos	71
5.2 - Mecanismos de Estabilização de Suspensões de Argila	90
5.2.1 - Estabilização Eletrostática	90
5.2.2 - Estabilização por Captura Catiônica	105
5.2.3 - Estabilização por Impedimento Estérico	112
6 – CAPÍTULO VI – Considerações Finais	120
6.1 – Propriedades das Partículas de Argila em Suspensão	120
6.2 – Mecanismos de Deflocação das Suspensões de Argila	123
6.2.1 – Deflocação Eletrostática	123
6.2.2 – Deflocação por Captura Catiônica	125
6.2.3 – Deflocação por Impedimento Estérico	126

6.2.4 – Considerações Gerais	126
------------------------------	-----

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128
--------------------------------	-----

8 – ANEXO	133
-----------	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Carregamento da partícula de argila por dessorção de íons.	6
Figura 2.2: Reações na interface hidratada para o caso da alumina.	8
Figura 2.3 : A carga superficial da partícula de argila para diversos valores de pH.	9
Figura 2.4: Modelos de dupla camada iônica.	11
Figura 2.5: Esquema representativo das principais fases argilominerais.	14
Figura 2.6: Curva da energia total com a distância para a teoria DVLO.	21
Figura 2.7: Curva da energia total com a distância para a estabilização estérica.	22
Figura 2.8: Os tipos de interação entre partículas de argila para cada pH.	24
Figura: 2.9: Algumas configurações dos complexos de metais de transição.	26
Figura 3.1: O comportamento reológico em função da taxa de deformação.	31
Figura 3.2: Laços de histerese típicos de líquidos tixotrópicos.	35
Figura 3.3: Respostas da tensão cisalhante em função do tempo de deformação.	36
Figura 3.4: Modelo quantitativo microestrutural segundo Fullman.	38
Figura 5.1: Curvas de distribuição granulométrica acumulada das argilas.	59
Figura 5.2: Valores de densidades corrigida e picnométrica das argilas.	65

Figura 5.3: Evolução das curvas de fluxo, para o Caulim SP, em função da concentração volumétrica de sólidos.	72
Figura 5.4: Curvas de fluxo das suspensões de argila, para concentração de 25% em volume.	73
Figura 5.5: Viscosidade aparente a 500 s^{-1} em função da fração volumétrica de sólidos, para as argilas caulínicas.	75
Figura 5.6: Viscosidades aparentes a 500 s^{-1} em função do livre caminho médio entre as partículas.	77
Figura 5.7: Tensões de escoamento das suspensões em função da fração volumétrica de sólidos.	84
Figura 5.8: Evolução de $\Delta\eta$ como função do livre caminho médio entre as partículas suspensas.	88
Figura 5.9: Viscosidade aparente das suspensões de argilas, em função do percentual de TPF.	92
Figura 5.10: Variação do pH das suspensões de argila com a adição de TPF.	94
Figura 5.11: Alteração do potencial zeta das partículas em função da adição de TPF.	96
Figura 5.12: Tensão de escoamento das suspensões de argila em função da adição de TPF..	102
Figura 5.13: Taxa de ganho de viscosidade aparente a 500 s^{-1} em função da adição de TPF.	104
Figura 5.14: Viscosidade aparente das suspensões de argilas em função do percentual de FOS.	106

Figura 5.15: Potencial zeta das partículas das suspensões de argila em função da adição de FOS.	107
Figura 5.16: Tensão de escoamento das suspensões das argilas caulínicas em função da adição de FOS.	110
Figura 5.17: Variação da taxa de ganho de viscosidade aparente a 500 s^{-1} das suspensões das argilas caulínicas com a adição de FOS.	112
Figura 5.18: Variação da viscosidade aparente das suspensões com a adição de PAC.	113
Figura 5.19: Alteração do pH das suspensões de argila com a adição de PAC.	115
Figura 5.20: Evolução das tensões de escoamento das suspensões das argilas caulínicas com a adição de PAC.	118
Figura 5.21: Variação da taxa de ganho de viscosidade das suspensões das argilas caulínicas com a adição de PAC.	119

LISTA DE SÍMBOLOS

A - Constante de proporcionalidade do modelo da viscosidade aparente $\times \lambda$.

AC - Argilas cauliníticas.

AM - Argilas montmoriloníticas.

α - Fase líquida da suspensão.

β - Partículas da fase sólida da suspensão.

C - Expoente do modelo da viscosidade aparente $\times \lambda$.

CTC - Capacidade de troca catiônica.

d_{β} - Diâmetro médio equivalente das partículas da fase sólida da suspensão.

D_e - Número de Deborah.

DLVO - Abreviação de "Derjaguin, Lanadau, Verwey e Overbeek".

Δ_{η} - Taxa de ganho de viscosidade aparente da suspensão.

E - Intensidade de campo elétrico aplicado.

ϵ - Constante dielétrica da fase líquida da suspensão.

FOS - Fosfonato de sódio.

$f_{v\beta}$ - Fração volumétrica de sólidos da suspensão.

Φ - Fração volumétrica de sólidos.

$\Phi_{\text{máx}}$ - Fator de empacotamento máximo.

G - módulo de rigidez do material.

γ - Deformação produzida em um material sólido.

$\dot{\gamma}$ - Taxa de deformação produzida em um líquido.

η - Coeficiente de viscosidade do líquido.

η_0 - Viscosidade da fase líquida da suspensão.

η_{lim} - Viscosidade limite do modelo da viscosidade aparente $\times \lambda$.

η_p - Viscosidade plástica do líquido.

$[\eta]$ - Viscosidade intrínseca do líquido.

k - Fator de consistência do modelo de Waele e Ostwald.

K - Parâmetro de Debye.

L - Molécula de um ligando.

λ - Livre caminho médio.

λ_{lim} - Livre caminho médio limite do modelo da viscosidade aparente $\times \lambda$.

M - Elementos químicos da superfície de óxidos, do tipo, Al, Si, Ti, Zr, Mg, etc.

n - Expoente do modelo de Waele e Ostwald.

Neq - Número de equivalentes.

P - Pressão.

PAC - Poliacrilato de sódio.

PCZ - Ponto de carga zero.

P.F. - Perda ao fogo da argila.

R^2 - Coeficiente de correlação do modelo da viscosidade aparente $\times \lambda$.

σ_0 - Carga elétrica superficial da partícula coloidal.

t - Tempo característico do material.

T - Tempo característico do processo de deformação.

TPF - Tripolifosfato de sódio.

τ - Tensão aplicada a um material.

τ_0 - Tensão de escoamento do líquido.

v - Velocidade eletrosmótica da partícula.

V_A - Potencial de atração.

$V_{estérico}$ - Potencial de repulsão de origem estérica.

$V_{máx.}$ - Ponto de máximo de repulsão segundo a teoria DLVO.

$V_{min. primário}$ - Ponto de mínimo primário de atração segundo a teoria DLVO.

$V_{mín. secundário}$ - Ponto de mínimo secundário de atração segundo a teoria DLVO.

V_R - Potencial de repulsão.

V_T - Potencial total resultante segundo a teoria DLVO.

x - Distância em relação à superfície.

X^{+n} - Cátions de metais alcalinos ou alcalino-terrosos.

Ψ_0 - Potencial elétrico da superfície da partícula coloidal.

Ψ_d - Potencial elétrico junto à camada rígida em torno da partícula coloidal.

Ψ_s - Potencial elétrico da superfície da partícula com adsorção preferencial de íons.

Ψ_x - Potencial elétrico a uma certa distância da superfície da partícula coloidal.

ζ - Potencial zeta ou potencial eletrocinético.

%V - Percentual em volume.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Valores de PCZ para vários óxidos.	7
Tabela 2.2: Raios iônicos hidratados para cada tipo de cátion.	15
Tabela 2.3: Valores de CTC para diversos tipos de argilominerais.	16
Tabela 3.1: Modelos empíricos para os fluidos pseudoplásticos.	34
Tabela 5.1: Resultados das análises químicas das argilas estudadas.	54
Tabela 5.2: Matérias-primas e suas fases mineralógicas majoritárias.	54
Tabela 5.3: Valores de área superficial específica para as matérias-primas.	60
Tabela 5.4: Valores obtidos das análises termogravimétricas.	62
Tabela 5.5: Resultados de CTC das argilas para cada tipo de cátion de troca.	66
Tabela 5.6: Número de equivalentes de cátions permutáveis das argilas.	67
Tabela 5.7: Resultados de potencial zeta das partículas e de pH das argilas.	70
Tabela 5.8: Livres caminhos médios entre as partículas das suspensões de argila.	76
Tabela 5.9: Valores das curvas de correlação entre viscosidade aparente e livre caminho médio das suspensões de argila.	78

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Atualmente, são muitos os setores industriais que utilizam argilominerais como matérias-primas de processo. Em particular, no setor de revestimentos cerâmicos, o consumo mundial de argilas é da ordem de 15 milhões de toneladas/ano. Levando-se em consideração a importância destes minerais, sua utilização industrial deve ser analisada, abordando-se conjuntamente aspectos tecnológicos e econômicos.

Do ponto de vista tecnológico, grande parte do setor produtivo cerâmico utiliza uma tecnologia de produção caracterizada por possuir operações unitárias que empregam estas matérias-primas em suspensão aquosa. Neste caso, a moagem e homogeneização das matérias-primas são realizadas por via úmida, pois assim se facilita operacionalmente a etapa posterior do processo, onde é feita a granulação da massa cerâmica a ser prensada.

Do ponto de vista econômico, tais suspensões, também denominadas de barbotinas, devem ser preparadas com uma alta concentração de sólidos associada a uma excelente fluidez. Tendo-se uma suspensão com estas características, o gasto energético específico da etapa de moagem é reduzido, pois a carga de moagem contém uma maior quantidade de sólidos e a energia dissipada devido ao atrito interno do fluido é menos pronunciada. Além disso, há também uma economia energética no processo de atomização. A elevada fluidez da suspensão faz com que esta possa ser bombeada com um menor consumo de energia e, com uma elevada concentração de sólidos, a quantidade de água a ser evaporada, nesta etapa, é menor.

A exigência econômica apresentada depende de um aspecto conflitante, pois o aumento da concentração de sólidos de uma suspensão de argila reduz significativamente sua fluidez. As partículas de argila formam uma suspensão coloidal e estão sujeitas a interações de atração mútua, que aumentam de uma

maneira marcante com o aumento da concentração de sólidos. Tal efeito interfere negativamente na fluidez da suspensão, pois a formação de “contatos” entre as partículas dificulta o escoamento do fluido como um todo.

A otimização do preparo de uma suspensão cerâmica depende, então, da introdução de substâncias que eliminem ao máximo as interações interpartícula, ou seja, que causem um efeito de diluição da suspensão, sem que haja a necessidade de se introduzir líquido. Estas substâncias são aditivos químicos, tanto orgânicos quanto inorgânicos, denominados defloculantes. Alguns sais de metais alcalinos (Ex: silicato, tripolifosfato, fosfonato e poliacrilato de sódio) são os tipos de compostos químicos mais freqüentemente utilizados como defloculantes. A ação de um defloculante sobre uma suspensão de argila pode ocorrer através de três mecanismos de defloculação, sendo eles: ação eletrostática; por captura catiônica; e por impedimento estérico. Cada tipo de substância defloculante apresenta um mecanismo de atuação preferencial, ou seja, os compostos podem atuar através de mais de um destes mecanismos porém, a ação de um deles é mais pronunciada.

A eficácia do processo de defloculação pode ser medida pela alteração do comportamento reológico de uma suspensão, causada pela introdução de substâncias defloculantes. Porém, são diversos os tipos de argilominerais que se encontram na natureza e a ação defloculante dessas substâncias depende das propriedades de cada mineral. Logo, é o binômio, tipo de defloculante e propriedades físicas e químicas da argila, que determina a condição ótima do processo de defloculação de uma suspensão coloidal de argila.

Este trabalho tem como objetivo principal elucidar os mecanismos de defloculação de suspensões coloidais de argila, ou seja, compreender como cada tipo de substância defloculante atua sobre as propriedades reológicas destas suspensões. Um aprofundamento teórico/experimental sobre os mecanismos de defloculação de suspensões de argilominerais, pode gerar contribuições tecnológicas com resultados econômicos expressivos para o setor industrial de revestimentos cerâmicos. Considerando que o consumo energético na etapa de atomização é de aproximadamente 800 kcal/Kg de água evaporada, pode-se estimar uma economia em torno de 3% de energia térmica no processo para cada aumento de 1% no conteúdo em sólidos da suspensão a ser atomizada.

Além disso, o equacionamento do comportamento reológico de suspensões coloidais de argilas, e de como cada tipo de substância defloculante interfere neste

comportamento, pode significar uma importante contribuição científica na área da reologia das suspensões. As argilas são minerais que possuem propriedades químicas e físicas, tais como a capacidade de troca catiônica e a existência de cargas elétricas de diferentes sinais nas regiões das faces e das arestas de suas partículas, não encontradas em óxidos quimicamente puros (utilizados como foco de estudo de muitos trabalhos na área). Estas propriedades interferem de maneira marcante sobre o comportamento reológico das suspensões e sobre a maneira com que uma substância defloculante age na alteração deste comportamento.

Visando sempre a coleta de subsídios para o alcance do objetivo deste trabalho, o capítulo a seguir trata das propriedades coloidais do sistema argila-água. Nele são abordados aspectos e propriedades das partículas de argila quando em suspensão aquosa, tais como: reações da interface argila-água; a dupla camada iônica e o potencial zeta das partículas de argila; a capacidade de troca catiônica das argilas; e, finalmente, apresenta-se o critério de estabilidade das suspensões de argila. No terceiro capítulo do trabalho são apresentados os conceitos básicos, necessários ao entendimento da reologia de suspensões de argila. Naquele capítulo mostram-se os diversos tipos de comportamento reológico característicos dos líquidos, mais precisamente, das suspensões de argila. No capítulo quatro é colocado todo o procedimento experimental do trabalho onde, primeiramente, é caracterizado um grupo de dez argilas utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos, em termos de suas propriedades físicas e químicas. Posteriormente, é avaliada a influência da concentração volumétrica de sólidos sobre as propriedades reológicas das suspensões de argila. Finalmente, a ação de cada tipo de defloculante sobre as suspensões das diversas argilas foi analisada. A ferramenta de análise, neste caso, é a alteração causada sobre as propriedades reológicas de cada suspensão de argila, por cada um dos tipos de substâncias defloculantes. No dois últimos capítulos são apresentados e discutidos os resultados dos experimentos e são colocadas as conclusões obtidas das análises, respectivamente.

CAPÍTULO II

Propriedades Coloidais do Sistema Argila - Água

2.1 - Introdução - Conceitos Básicos

Pode-se definir uma suspensão coloidal como sendo uma dispersão de uma fase sólida, constituída de partículas com dimensões no intervalo de $1\mu\text{m}$ a 1nm , em um meio líquido contínuo [34,38,39]. Dentro do espectro das matérias-primas utilizadas no campo da cerâmica de revestimentos, existe um tipo específico, as argilas, que são constituídas normalmente por cristais com dimensões nunca superiores a $5\mu\text{m}$ e que atingem, em sua grande maioria, as dimensões coloidais [28,30,34,35].

Os sistemas coloidais cerâmicos são definidos como hidrofóbicos, ou seja, são sistemas bifásicos onde a fase sólida dispersa (argilomineral) é insolúvel no líquido dispersante (água) [12,29]. Desta maneira, nota-se o aparecimento de uma abrupta descontinuidade de fase e de uma interface sólido-líquido bem definida. Outro ponto a ser lembrado é que, devido ao grau de subdivisão de suas partículas, a fase dispersa se caracteriza por uma elevada superfície específica. Com tudo isso, é razoável afirmar que as propriedades de um sistema coloidal como um todo são governadas pelos fenômenos que ocorrem na interface sólido-líquido, ou seja, por propriedades de superfície [12,29,39].

Do ponto de vista termodinâmico, pode-se afirmar que, a princípio, um sistema coloidal hidrofóbico não possui estabilidade [29,39]. O sólido disperso é insolúvel no líquido dispersante e a separação de fases tende a ser espontânea. Tal espontaneidade deve-se ao fato que, com a redução do grau de subdivisão das partículas da suspensão, reduz-se a energia livre superficial total do sistema. A separação de fases pode ocorrer por coalescência/floculação e/ou precipitação das partículas do sólido disperso.

O enfoque termodinâmico nada diz em relação à cinética do processo de separação de fases. Para o caso de uma suspensão coloidal diluída, como as partículas da suspensão são extremamente pequenas, sua velocidade de sedimentação também será pequena (Lei de Stokes) [34,40]. Logo, toda a cinética do processo é controlada pelo fenômeno de coalescimento/floculação. A separação de fases só ocorrerá depois que os aglomerados atingirem um tamanho grande, quando começarão a sedimentar. Em uma suspensão com alta concentração de sólidos, a separação de fases ocorre de maneira quase instantânea. A fase sólida forma uma estrutura tridimensional de partículas que retém a fase líquida no seu interior.

As partículas de uma suspensão coloidal são animadas por um movimento desordenado e incessante denominado "movimento browniano" [10]. Este movimento, que é devido à agitação térmica das moléculas do líquido ("mecanismo de autodifusão do líquido"), permite que ocorram colisões entre as partículas dispersas [10, 30,34,39,43]. Já foi comentado que a tendência termodinâmica é de que as partículas coalesçam durante as colisões tornando a suspensão instável. Porém, na verdade, a estabilidade de uma suspensão coloidal é consequência da interação de atração ou repulsão entre as partículas durante estas aproximações [10]. Vejamos alguns conceitos que são necessários para a compreensão de quando há atração ou repulsão entre partículas para o sistema argila e água.

2.2 - A Estrutura da Interface Argila - Água

Do ponto de vista químico, os argilominerais são aluminossilicatos hidratados contaminados, com metais alcalinos, alcalino-terrosos, ferro, titânio e magnésio [2,28]. Possuem uma estrutura composta por um arranjo lamelar de tetraedros de SiO_2 e octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sobrepostos em vários tipos de combinações [34]. No sítio tetraédrico destas estruturas, o silício tetravalente pode ser substituído por um alumínio trivalente e, no sítio octaédrico, o alumínio trivalente pode ser substituído por ferro e magnésio bivalentes. Estas substituições, denominadas substituições isomorfas, promovem um excesso de cargas negativas na estrutura do argilomineral

que são parcialmente compensadas pela adsorção de cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos à estrutura [2,17,30,34,39].

Dito isto, pode-se afirmar que a superfície de uma partícula de argila, quando em meio aquoso, pode estar carregada e que esta carga elétrica é originada por [12,39]:

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

Um exemplo típico de carregamento por desorção de íons é mostrado na figura 2.1. Nela pode-se perceber que quando uma argila é dispersa em água, os íons de metais alcalinos e alcalino-terrosos de sua estrutura migram para o meio líquido, deixando a superfície de suas partículas carregadas negativamente.

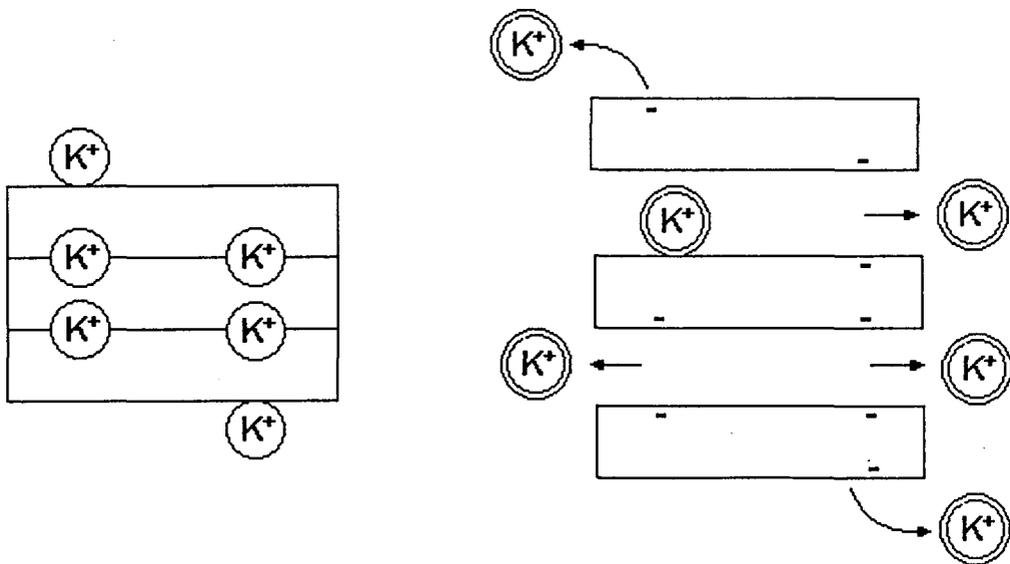
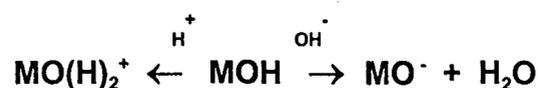


Figura 2.1: Carregamento da partícula de argila por desorção de íons [39].

Quando um óxido qualquer é disperso em água, a química da superfície é controlada por reações na interface sólido/líquido, do tipo [39]:



Onde o M representa os elementos químicos da superfície do tipo: Al, Si, Ti, Zr, Mg, etc.

Logo, a superfície de uma partícula óxida pode carregar-se devido a estas reações e o pH da suspensão é um fator que influencia notadamente a sua carga superficial [12,17,30,34,39]. Para um pH alcalino, (excesso de íons OH^-) se favorece a reação para a direita e a partícula de óxido terá uma carga superficial negativa, que será tanto maior quanto maior for o valor de pH. Um pH ácido favorece a reação à esquerda e faz com que a partícula seja carregada positivamente. Porém, quando as duas reações estão em equilíbrio termodinâmico, temos uma interface de hidróxido do metal que não possui carga elétrica residual. Este ponto é definido como “ponto de carga zero” (PCZ) e é na verdade determinado por um valor característico de pH [12,39]. Para valores de pH superiores a PCZ, o equilíbrio tende a deslocar-se no sentido de consumir estes excesso de OH^- , e temos as partículas da suspensão carregadas negativamente. Para valores inferiores, o equilíbrio se desloca no sentido de consumir o excesso de H^+ , e a carga da partícula é positiva. A tabela 2.1 mostra valores típicos de ponto de carga zero para vários tipos de óxidos.

Material	Fórmula Química	PCZ
Quartzo	SiO_2	1
Sílica Amorfa	SiO_2	3 - 4
Zirconia	ZrO_2	4 - 5
Rutilo	TiO_2	4 - 5
Magnetita	Fe_3O_4	6 - 7
Hematita	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	6 - 9
χ Alumina	$\chi\text{Al}_2\text{O}_3$	7 - 9
α Alumina	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	9 - 9,5
Itria	Y_2O_3	11
Magnésia	MgO	12 - 13
Albita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	2
Caulim	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6 - 7
Mulita	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	7 - 8

Tabela 2.1: Valores de PCZ para vários óxidos [39].

A tabela 2.1 apresenta um grande espectro de valores de PCZ, os quais estão diretamente ligados ao caráter ácido ou básico do hidróxido formado na interface sólido/líquido. Para se entender este fenômeno, necessita-se do auxílio do conceito de

ácido - base de Lewis. Ele define uma base como um receptor de prótons (H^+) e um ácido como um doador de prótons [26]. Um ácido e uma base de Lewis podem ter um caráter forte ou fraco dependendo da facilidade com que perdem ou recebem o próton. No caso de um óxido de um metal tetravalente, como o silício, o hidróxido formado na interface se comporta como um ácido forte de Lewis. Então, qualquer aumento de pH, pela introdução de íons OH^- , promoverá a reação de neutralização, tendo água como produto (reação à direita). Neste caso, o equilíbrio termodinâmico que caracteriza o PCZ só acontecerá para valores de pH muito baixos (PCZ = 1). No outro extremo, tem-se o caso do magnésio que forma um hidróxido com caráter altamente básico, já que é um metal alcalino-terroso. Para este caso, qualquer diminuição de pH favorece a reação de captura de próton (reação à esquerda) e o pH de equilíbrio é muito alto (PCZ = 13). A figura 2.2 ilustra as reações para o caso da alumina que possui uma interface com um caráter moderadamente alcalino.

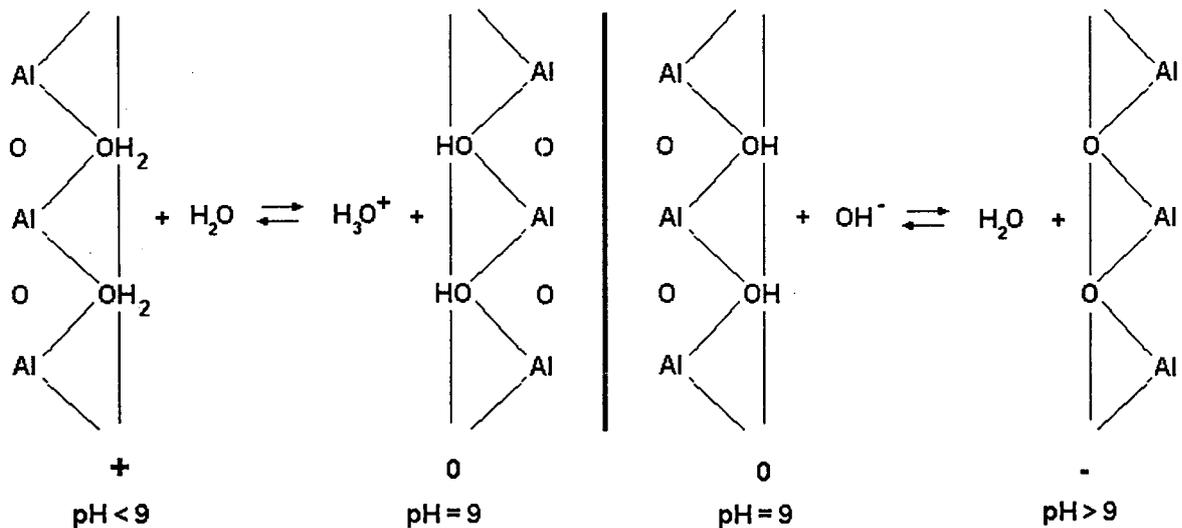
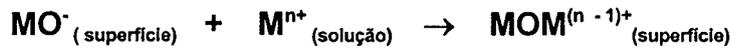


Figura 2.2: Reações na interface hidratada para o caso da alumina [39].

Numa suspensão de um óxido em água podem existir alguns íons dissolvidos no meio líquido que interagem com a superfície, adsorvendo-se à mesma. Esses íons complexos multivalentes (tanto cátions, quanto ânions) podem adsorver-se na superfície, sendo ela neutra ou carregada, e a adsorção destes pode criar ou reverter a carga da superfície de uma partícula de óxido. O mecanismo é dado por [39]:



Como uma partícula de argila possui uma morfologia lamelar, tem-se duas regiões com comportamento diferenciado quanto à carga superficial. A face plana da partícula possui uma carga superficial sempre negativa devida às substituições isomorficas da estrutura do argilomineral. Nesta região, pela própria característica da estrutura cristalina dos argilominerais (lamelas de SiO_2 ou $\text{Al}(\text{OH})_3$), não é notada a existência de ligações químicas partidas, o que impossibilita as reações que levam ao PCZ. Ao contrário, nas arestas das partículas tem-se uma superfície de aluminossilicato fraturada, onde a carga superficial é altamente dependente do pH da suspensão. Nesta região, o PCZ tem um valor compreendido dentro do intervalo dos valores característicos da sílica (pH = 1) e da alumina (pH = 9). A figura 2.3 mostra como se desenvolve a carga superficial em uma partícula de argila em função do pH da suspensão.

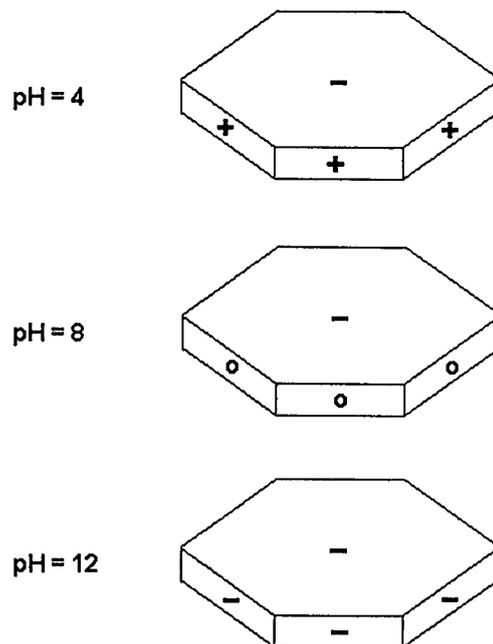


Figura 2.3 : A carga superficial de uma partícula de argila para diversos valores de pH [34].

2.3 - A Dupla Camada Iônica e o Potencial Zeta

Posto que uma partícula de argilomineral quando em suspensão é carregada, os íons e moléculas polares presentes no líquido que a envolve tenderão a ter algum tipo de interação com a mesma [3]. Forças atrativas farão com que as moléculas polares e os íons com carga oposta se aproximem da partícula aumentando sua concentração em relação àquela do líquido. Então, pode-se concluir que em torno desta partícula se desenvolve uma dupla camada iônica, formada pelos íons que geram a carga superficial da mesma ("potential determining"; íons H^+ e OH^-) e pelos íons de carga oposta ("counter ions") que dela se aproximam [3].

Numerosos estudos foram dedicados ao modelamento da estrutura da dupla camada iônica formada em torno de uma partícula dispersa [3,34,39]. Deles, conclui-se que o tipo de dupla camada formada depende diretamente do tipo de interação que ocorre entre os contra-íons ("counter ions") que circundam a partícula e a sua superfície carregada. Como resultado destas interações, pode-se ter:

- íons que são sujeitos apenas a forças de atração ou repulsão em relação à superfície. Neste caso, tem-se uma densidade espacial de cargas em torno da partícula que é alta nas proximidades da superfície e diminui gradualmente com a distância.

- íons adsorvíveis, que possuem uma interação específica de curta distância com a superfície. Neste caso, esses íons se posicionam mais próximos da partícula a uma distância de máxima interação.

A figura 2.4 apresenta esquematicamente os modelos de dupla camada mais freqüentemente encontrados na literatura [19,34,,38,47]. Nela, pode-se observar uma partícula carregada positivamente (σ_0), com um potencial elétrico correspondente a carga Ψ_0 . A figura 2.4 a) representa o modelo onde não se tem adsorção específica e os íons, de mesma carga e/ou de cargas opostas as da partícula, estão distribuídos estatisticamente em torno dela formando uma dupla camada iônica dita, difusa. Os contra-íons se aproximam, por atração coulombiana, a uma distância d da superfície, que depende do seu raio de hidratação e reduzem o potencial da superfície de Ψ_0 a

Ψ_d . No caso em que há uma adsorção específica, visualizado na figura 2.4 b) com o acúmulo de contra-íons a uma distância β da superfície, a “neutralização” da carga superficial da partícula é muito mais acentuada e o potencial Ψ_0 sofre uma redução que também é mais acentuada. Na figura 2.4 c) a adsorção dos íons é muito elevada (os íons tem grande afinidade com a superfície) o que faz com que a carga negativa a uma distância β seja superior à carga positiva da superfície. Por consequência, há uma inversão do potencial elétrico da partícula já que os potenciais Ψ_s e Ψ_d são negativos.

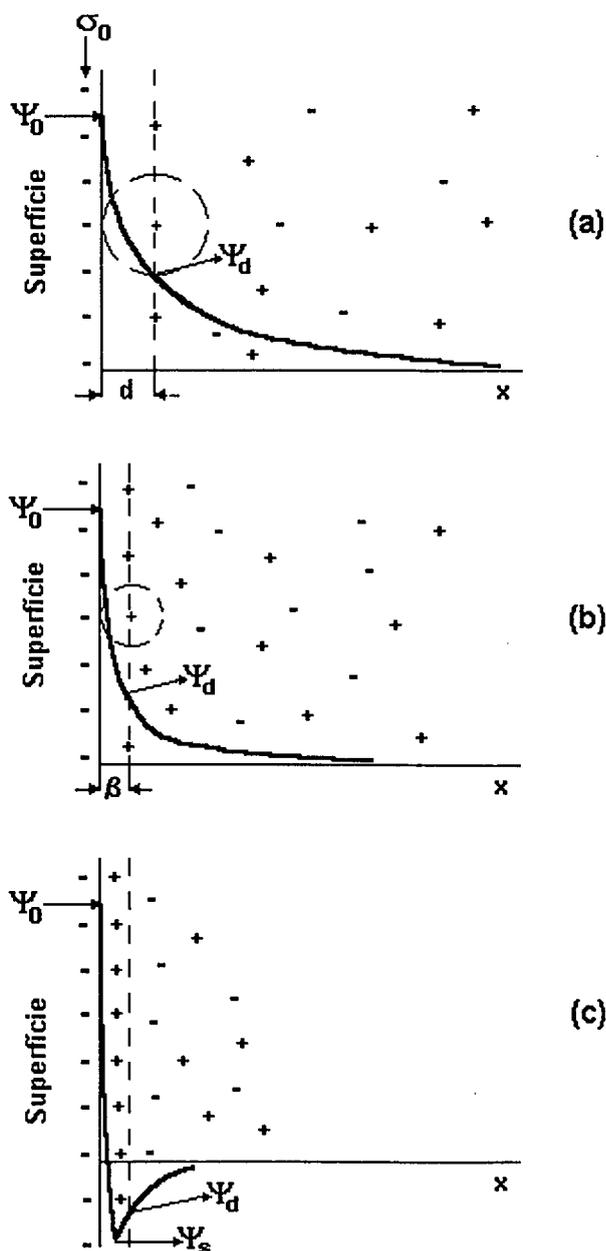


Figura 2.4: Modelos de dupla camada iônica: a) sem adsorção específica, b) com adsorção específica e c) com adsorção elevada ou “superequivalente” [34].

Os três modelos de dupla camada iônica apresentados possuem uma região, adjacente àquela, onde ocorre a adsorção dos íons, onde o potencial elétrico da superfície diminui até atingir um valor nulo. Tal região é denominada como a parte difusa da dupla camada iônica. O potencial Ψ_d é de fundamental importância na estabilidade de um sistema coloidal, já que este determina o que se pode chamar de um potencial efetivo da partícula. Porém, sua medida experimental é complexa já que o valor do potencial depende da concentração e do tipo dos íons dissolvidos no meio líquido, além de aspectos geométricos da partícula em suspensão.

A evolução do potencial elétrico ao longo da dupla camada iônica para o caso de uma superfície plana pode ser obtida pela equação [34,39]:

$$\Psi_x = \Psi_0 \exp (- K \cdot x) \quad \text{Equação 2.1}$$

Onde: Ψ_x = potencial elétrico a uma distância da superfície

Ψ_0 = potencial elétrico da superfície

K = parâmetro de Debye

x = distância em relação à superfície

O parâmetro de Debye define a espessura da dupla camada iônica de uma partícula. Este parâmetro é proporcional à concentração e à carga dos íons dissolvidos no líquido, ou seja, à força iônica da solução [38]. Uma grande concentração de cátions com elevada valência e pequeno raio de hidratação, em torno de uma partícula carregada, produz uma dupla camada iônica pouco espessa. Quanto maior o valor de K menor será a espessura da dupla camada iônica formada (espessura = $1/K$) e por consequência, menor será o valor do potencial Ψ_d .

A fim de se determinar um valor experimental para o potencial elétrico Ψ_d , convencionou-se identificar um plano a uma distância d da superfície carregada (vide figura 2.3) onde inicia a parte difusa da dupla camada iônica (definido como plano externo de Helmholtz). Na verdade, este plano é aquele onde ocorre o cisalhamento que “separa” uma partícula em movimento do resto do líquido, quando é aplicado um campo elétrico a uma suspensão coloidal. Logo, pode-se dizer que uma partícula coloidal sempre carrega junto de si uma pequena quantidade de fluido a ela aderida. O potencial Ψ_d experimental é aquele medido na fronteira do plano de Helmholtz e é

definido como “potencial zeta ou potencial eletrocinético (ζ)”. A medida experimental pode ser feita através do fenômeno da mobilidade eletroforética, isto é, da velocidade com que as partículas de uma suspensão coloidal diluída movem-se quando é aplicado um campo elétrico sobre a suspensão. O potencial zeta é obtido da seguinte equação de Smoluchowski [4]:

$$v = E \cdot \epsilon \cdot \zeta / 4\pi \cdot \eta \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde: v : velocidade eletrosmótica da partícula

E : intensidade de campo elétrico aplicado

ϵ : constante dielétrica da fase líquida da suspensão

η : viscosidade do líquido

Para as suspensões coloidais em geral, o potencial zeta pode assumir tanto valores positivos quanto negativos, dependendo da carga existente na partícula coloidal. No caso das argilas, o potencial zeta é sempre negativo e seu módulo será maior quanto maior for o número de substituições isomorfas em sua estrutura. O pH da suspensão é outra variável que interfere no potencial zeta de suas partículas. Na região das arestas das partículas de argila, a magnitude e o tipo de carga formada dependerá diretamente do pH da suspensão. Para valores de pH ácido, a carga obtida na região é positiva e o valor global da carga superficial da partícula sofre uma redução. Desta maneira, o valor do seu potencial eletrocinético, que depende diretamente do potencial em sua superfície, é menos intenso. No caso de uma suspensão com pH alcalino, a carga gerada nas arestas da partícula é negativa e seu potencial zeta passa a ser maior.

2.4 - A Capacidade de Troca Catiônica

Do ponto de vista mineralógico, as argilas são silicatos que fazem parte da classe dos filossilicatos, caracterizados por possuir uma estrutura lamelar [2,28,34,43]. A estrutura é formada, dependendo do tipo do argilomineral, por uma ou duas camadas de tetraedros de SiO_4^{4-} , com o silício ao centro e os oxigênios nos vértices,

unida (as) a uma camada octaédrica com o íon Al^{+3} (Fe^{+3} ou Mg^{+2}) ao centro e as hidroxilas (OH^-) nos vértices [2,34]. A união entre as camadas é feita pelo compartilhamento dos seus oxigênios formando-se assim a estrutura fundamental dos filossilicatos. Cada grupo de camadas, ou seja, cada lamela se une a outra por interações fracas do tipo pontes de hidrogênio ou forças de van der Waals. Com isso, há uma distância relativamente grande entre as lamelas (de 7 a 20 Å) e este espaço pode ser ocupado por moléculas de água e por íons nela dissolvidos. Então, cátions monovalentes e/ou polivalentes podem adsorver-se à estrutura do mineral para compensar as substituições isomorfas do silício e do alumínio nela existentes [2,28].

A figura 2.5 apresenta de forma esquemática a estrutura dos argilominerais mais comumente encontrados na natureza.

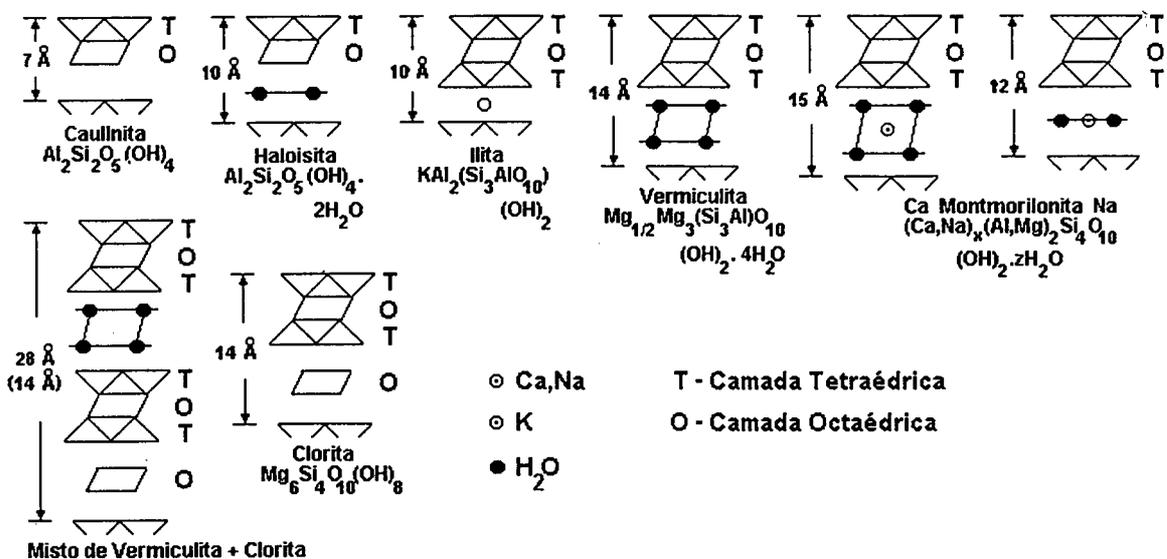


Figura 2.5: Esquema representativo das principais fases argilominerais [34].

As famílias de argila, como se pode ver na figura, se dividem segundo o tipo de lamelas obtidas quando da formação do argilomineral na natureza. Existem três tipos principais: as de estrutura dita 1:1; as de estrutura 2:1; e as de estrutura 2:1:1. No primeiro tipo a lamela é formada por uma camada tetraédrica de quartzo e uma octaédrica de alumina, tendo como minerais principais o caulim (caullnita) e a haloisita. Nota-se que estes tipos de minerais não comportam grande quantidade de água nos espaços entre suas lamelas. No caulim não existe água interlamelar e na haloisita há apenas uma camada de água. O segundo grupo, com tetraedro - octaedro - tetraedro, é o da ilita, vermiculita e das montmorilonitas. Neste caso, exceto para a ilita, os

minerais já possuem uma quantidade de água e uma distância interlamelar muito maiores. A diferença apresentada entre a montmorilonita de sódio e de cálcio é devida a que o íon Ca^{+2} possui um raio de hidratação maior (solvatado por um número maior de moléculas) do que o Na^+ e com isso traz consigo uma maior quantidade de água (vide tabela 2.2). O último é o grupo da clorita, que possui uma camada octaédrica entre as lamelas de tetraedros e octaedro. Por fim, deve-se dizer que as argilas encontradas na natureza, na maioria das vezes, apresentam uma estrutura mista com a união de lamelas dos vários tipos de famílias de argilominerais.

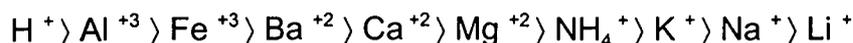
Os cátions que circundam uma partícula de argila em suspensão e aqueles que fazem parte da estrutura do argilomineral estão somente adsorvidos, ou seja, não fazem parte do retículo cristalino do argilomineral. Então, estes íons podem ser permutados por outros presentes na fase líquida da suspensão de argila mediante uma reação química. A facilidade desta reação depende da natureza particular das forças com que os cátions estão adsorvidos, ou seja, do tipo de cátion, do seu estado de hidratação (solvatação), de sua dimensão, da sua carga e da composição química/mineralógica da argila [28,34,38,43].

Cátions pequenos com grande carga são mais fortemente adsorvidos. Quando possuem o mesmo diâmetro, aquele que possuir maior valência será mais fortemente retido, enquanto que para cargas iguais os menores prevalecem [3]. Esta regra possui o íon H^+ como exceção, pois ele apesar de ser pouco carregado, é o menor de todos os cátions e o mais fortemente adsorvível [43]. Quanto maior o grau de hidratação de um cátion maior o número de moléculas de água que o circundam e com isso, maior o impedimento para este ser adsorvido [30]. A tabela 2.2 apresenta os valores dos raios de hidratação para diversos tipos de cátions.

Cátion	Raio (Å)	Hidratação (mol H_2O)	Raio de Hidratação (Å)
Li^+	0,78	14	7,3
Na^+	0,98	10	5,6
K^+	1,33	6	3,8
NH_4^+	1,43	3	-
Mg^{+2}	0,78	22	10,8
Ca^{+2}	1,06	20	9,6
Ba^{+2}	1,43	19	8,8
Al^{+3}	0,57	57	-

Tabela 2.2: Raios iônicos hidratados para cada tipo de cátion [39].

Hofmeister [28] propôs uma seqüência para os cátions segundo uma ordem decrescente do seu grau de adsorção em um argilomineral. A seqüência é apresentada abaixo:



O fato de um cátion estar mais ou menos fortemente ligado a uma partícula ou a estrutura de um argilomineral fará com que ele se mantenha a uma certa distância, que será menor quanto maior for a força de adsorção. Esta distância de equilíbrio será maior para os cátions grandes e pouco carregados (Ex: Na^+) e menor para os pequenos e fortemente carregados (Ex: Al^{+3}).

A quantidade de íons que um argilomineral é capaz de permutar com uma solução líquida que contém íons de troca do tipo Ba^{+2} (íons altamente adsorvíveis) é denominada como a sua “capacidade de troca catiônica” (CTC). Este valor representa na realidade uma medida do grau de substituição isomorfa do argilomineral [34,38]. Na tabela 2.3 são apresentados os valores da CTC para diversos tipos de argilominerais e para o contaminante mais comum presente na composição destes minerais (matéria orgânica).

Argilomineral	CTC (meq / 100g de argila)
Caulinita	3 a 15
Haloisita	10 a 30
Clorita	10 a 40
Ilita	15 a 40
Montmorilonita	70 a 150
Vermiculita	100 a 150 (250)
Matéria Orgânica	150 a 200

Tabela 2.3: Valores de CTC para diversos tipos de argilominerais [34].

Estes resultados mostram que a CTC de uma argila está diretamente ligada à sua composição química/mineralógica. Argilas montmoriloníticas ou vermiculíticas possuem grande quantidade de água nos espaços interlamelares, que possibilita uma maior mobilidade dos íons, facilitando a reação de troca catiônica [3]. Ou seja, a cinética de reação de troca catiônica, para o caso destas argilas, é mais facilitada. Logo, pode-se tratar a troca catiônica como uma reação química, que possui uma

constante de equilíbrio termodinâmico. A constante será diretamente proporcional a razão entre a concentração de cátions cedidos pela argila à solução e concentração final de cátions de troca (Ex: Ba^{+2}). A quantidade de cátions trocados, que na verdade define a CTC da argila, depende diretamente da concentração de cátions permutáveis que a mesma apresenta na composição química. A vermiculita e as montmorilonitas possuem os maiores valores de CTC, e por isso devem ter a maior quantidade de cátions permutáveis na sua composição química. De fato, a estrutura destas argilas é do tipo 2:1 (vide figura 2.5) e por isso a probabilidade de ocorrência de substituições isomorfas é maior que aquela esperada para um caulim ou uma haloisita (estrutura 1:1). Além disso o espaço interlamelar para o caso das montmorilonitas, por exemplo, é maior e pode acomodar os cátions que se adsorvem à estrutura para compensar seu excesso de carga negativa. No caso do caulim o espaço na estrutura é muito menor (7 Å) e só abriga cátions com pequeno raio de hidratação (vide tabela 2.2) [35].

Quando se adiciona uma argila a uma solução, com uma concentração de cátions de troca em excesso, se estabelecem condições para que os cátions presentes em sua composição sejam permutados pelos cátions da solução. Esta troca, ocorrerá até o ponto em que se estabelece o equilíbrio termodinâmico. Os cátions da solução migram por difusão, até os espaços interlamelares da estrutura da argila e ali se estabelece a troca. Os íons trocados migram também para a solução por difusão. O fluxo de difusão de ambos os tipos de íons é dependente da concentração dos íons e da dimensão dos espaços interlamelares presentes na estrutura da argila.

A matéria orgânica é uma das impurezas mais freqüentes na composição de uma argila. A existência destas substâncias pode ser evidenciada pela coloração da argila quando esta varia do cinza ao preto. As substâncias que compõem a matéria orgânica são os ácidos húmicos com estrutura complexa. Estas substâncias apresentam os mais diversos valores de peso molecular e a cadeia carbônica possui estrutura mista, ou seja, é caracterizada por grupos orgânicos (funções orgânicas) do tipo: i) aromáticos (anel benzênico); ii) alifáticos ($-CH_3$, $=CH_2$, ...); iii) hidroxila ($-OH$); iv) álcool ($-CH_2-OH$); v) aldeído ($-COH$); vi) cetona ($-CH=O$); etc. O grupo funcional que define um ácido húmico, que não deixa de ser um ácido carboxílico substituído, é o grupo carboxila ($-COOH$). Logo, o elevado valor de CTC, mostrado na tabela

2.3, é devido a que na presença de cátions de metais alcalinos ou alcalino-terrosos se favorece a reação de neutralização mostrada a seguir:



De uma maneira geral, pode-se afirmar que o tipo e a quantidade dos cátions adsorvidos a uma partícula e a estrutura do argilomineral exercem uma grande influência sobre o comportamento da argila quando em suspensão coloidal [34,38]. Fazendo-se a substituição dos cátions adsorvidos por outros, pode-se mudar este comportamento, já que a troca atua diretamente na alteração do potencial eletrocinético da partícula. Um cátion pode atuar no aumento ou na diminuição do potencial zeta de uma partícula em uma suspensão coloidal de duas maneiras simultâneas. Os cátions polivalentes como o Al^{+3} atuam na diminuição do potencial zeta, já que estão fortemente adsorvidos a partícula, aumentando assim o valor da constante de Debye e, por conseqüência, diminuindo a espessura da dupla camada iônica da partícula [3]. Ao mesmo tempo, substituem os cátions adsorvidos a estrutura do argilomineral, diminuindo assim a carga residual negativa e o potencial Ψ_0 da superfície plana da partícula de argila. Para cátions monovalentes como o Na^+ o fenômeno é completamente o oposto: aumentam o potencial zeta, já que aumentam também o potencial da superfície da partícula.

2.5 - A Estabilidade das Suspensões Coloidais de Argila

Com base nos conceitos apresentados anteriormente, pode-se agora dar um sentido mais preciso sobre a estabilidade de uma suspensão coloidal de argila. A estabilidade de uma suspensão é mantida quando se instaura uma barreira energética que impede a aglomeração de suas partículas. Uma suspensão estável (sol) apresenta uma distribuição aleatória de partículas no interior de sua fase líquida. As partículas atuam individualmente e neste caso, pode-se definir a suspensão como defloculada ou peptizada. Por outro lado, se a suspensão é desestabilizada (gel ou precipitado gelatinoso), suas partículas tendem a formar aglomerados. Neste caso, a fase sólida deve ser tratada como um todo, já que suas partículas formam uma

estrutura tridimensional e/ou uma fase independente. Uma suspensão que apresenta tal característica é definida como floculada.

As partículas de uma suspensão coloidal de argila estão em constante movimento (“movimento browniano”) e por isso estão sujeitas a ocorrência de colisões entre si. No momento destas colisões as partículas passam a estar sujeitas a dois tipos de interação, simultaneamente: forças de atração de van der Waals e forças de ordem repulsiva. Dentre as interações ditas de van der Waals, as que contribuem com maior intensidade para a atração entre duas partículas coloidais são as forças de London. Estas forças derivam da assimetria com que os elétrons giram em torno do núcleo dos átomos de um material, ocasionando a formação de um dipólo instantâneo em toda a sua estrutura. Em geral, pode-se dizer que estas forças atrativas atuam a grandes distâncias e são definidas por uma lei de potência, sendo inversamente proporcionais à distância elevada a sexta potência [34,38].

Em oposição às forças atrativas, se manifestam as forças de repulsão, que podem ser de dois tipos. O primeiro, diz respeito a forças de ordem eletrostática, devido à sobreposição dos campos elétricos existentes em torno de toda partícula coloidal de argila. A presença de uma dupla camada iônica em torno das partículas coloidais, impede que estas entrem em contato, devido ao efeito repulsivo que se gera quando da sobreposição da parte difusa de suas duplas camadas, que possuem uma carga elétrica de mesmo sinal. A intensidade da força repulsiva depende diretamente do valor do potencial da superfície das partículas, da quantidade e do tipo de íons que as circundam. A força repulsiva decai com o inverso da distância ao quadrado e este tipo de interação prevalece a distâncias intermediárias. O segundo tipo de interação repulsiva são forças de origem estérica. Quando sobre a superfície de partículas coloidais estão adsorvidas moléculas orgânicas poliméricas, surge um novo tipo de força de repulsão entre elas, ocasionada por um impedimento, dito, estérico [5,14,27,37]. Este impedimento é devido a dois tipos de contribuição [27]: i) uma ocasionada por um efeito osmótico, já que tem-se uma maior concentração de polímero na região de sobreposição e quando as partículas se aproximam devem expulsar o líquido que existe entre elas. Logo, cria-se uma pressão osmótica no sentido de introduzir líquido entre as partículas, para que se mantenha um equilíbrio de concentração entre a zona de

sobreposição e o seio do líquido; ii) e uma restrição de volume, ocasionada pela diminuição das possibilidades de conformação das cadeias poliméricas no espaço restrito entre as partículas à medida que elas se aproximam. Os dois efeitos prevalecem a distâncias de interação diferentes. O efeito osmótico é ativado quando da sobreposição das camadas de polímeros adsorvidas, ou seja, a uma distância de duas vezes a espessura da camada. O efeito restritivo de volume prevalece para distâncias entre as partículas inferiores àquela da camada de polímero adsorvida [27]. A intensidade das forças de repulsão estérica é influenciada pelo tipo de polímero que recobre as partículas, pelo tipo de interação polímero-líquido e pelo grau de recobrimento da superfície [5,27].

Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek desenvolveram uma teoria (teoria DLVO), que esclarece de maneira bastante eficaz as condições de estabilidade de uma suspensão coloidal de argila [12]. Segundo a teoria DLVO a resultante das forças de atração e repulsão entre as partículas de uma suspensão define uma curva de energia de interação em função da distância de separação, como a mostrada na figura 2.6. A curva apresenta três pontos característicos, ou seja, dois pontos de mínimo de atração separados por um ponto de máximo de repulsão. O ponto de mínimo primário de atração ($V_{\text{min. primário}}$) está localizado sempre a uma distância de separação muito pequena e é muito pouco influenciado pelas características da suspensão. Os pontos de máximo de repulsão ($V_{\text{máx.}}$) e de mínimo secundário de atração ($V_{\text{min. secundário}}$) apresentam um valor de intensidade que depende diretamente do valor do potencial de superfície das partículas da suspensão e da força iônica da sua fase líquida [16]. Quanto maior for o potencial de superfície e menor a concentração de cátions em torno das partículas, maiores serão os valores de intensidade do ponto de máximo de repulsão. Com isso, o ponto de mínimo secundário estará localizado a um valor de distância de separação muito acentuado, onde a magnitude das forças de atração de van der Waals é bastante reduzida. Já para o caso, de uma suspensão com partículas com elevado potencial de superfície e com uma fase líquida com alta concentração de cátions, a curva de energia de interação é caracterizada por ter a forma de um pico mais estreito que aquele mostrado na figura 2.6. A presença de grande quantidade de cátions nas vizinhanças das partículas, causa uma redução do valor do máximo de repulsão entre as partículas [16]. Neste caso, o ponto de mínimo secundário de atração se posiciona a uma distância menor e por isso, seu valor de intensidade é mais pronunciado.

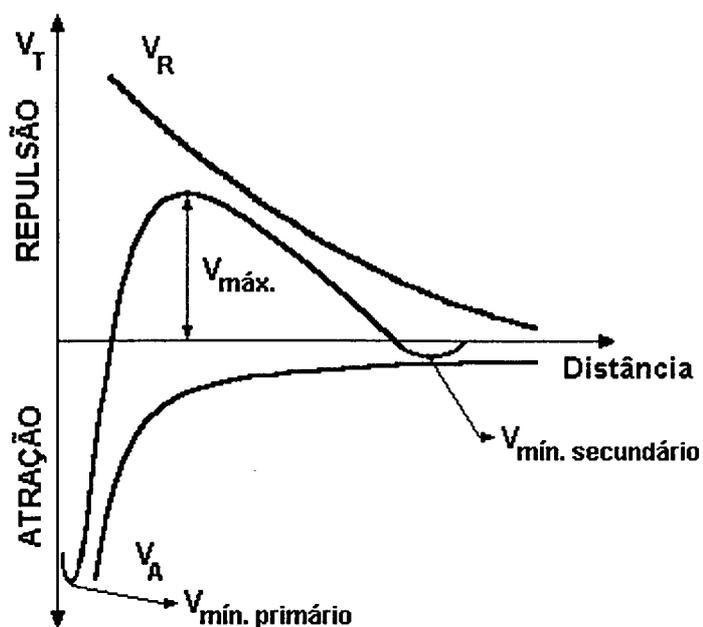


Figura 2.6: Curva da energia total com a distância para a teoria DVLO (estabilização eletrostática) [34].

Uma suspensão de argila, com partículas com elevado potencial eletrocinético (alto potencial de superfície) e pequena CTC (pequena quantidade de cátions dissolvidos no líquido) possui um valor característico de $V_{máx.}$ elevado e é bastante estável. As partículas durante as aproximações sofrem repulsão mútua e tendem a se movimentar continuamente, mantendo a estabilidade da suspensão (sol). Para valores de $V_{máx.}$ muito pequenos, a componente de atração entre as partículas é bastante intensa e estas tendem a se unir. Neste caso, a suspensão torna-se floculada e a desestabilização produz uma separação de fase. Em um gel, a separação de fases ocorre através da formação de um retículo de partículas que isola a fase líquida nos seus interstícios. Para o caso de um precipitado gelatinoso, a separação ocorre pela decantação dos aglomerados de partículas formados durante as colisões. Quando o valor de $V_{máx.}$ é intermediário se estabelece um estado, denominado como suspensão levemente floculada. As partículas da suspensão se posicionam a uma distância característica do mínimo secundário, que neste caso possui uma componente de atração, também intermediária.

A teoria DLVO não prevê a existência de forças de repulsão de origem estérica entre as partículas de uma suspensão. Na figura 2.7, é introduzida a contribuição do efeito estérico para a estabilização de uma suspensão coloidal. Nela nota-se que, com a adição deste tipo de efeito, a floculação é muito dificultada já que, para distâncias inferiores ao máximo eletrostático, a repulsão aumenta rapidamente devido ao efeito estérico osmótico e restritivo de volume. Além disso, o aumento produzido sobre a energia global de repulsão gera uma diminuição da intensidade das forças de atração do ponto de mínimo secundário. Logo, uma suspensão coloidal de argila pode tornar-se estável à medida que se introduz um filme de polímero sobre a superfície de suas partículas [5].

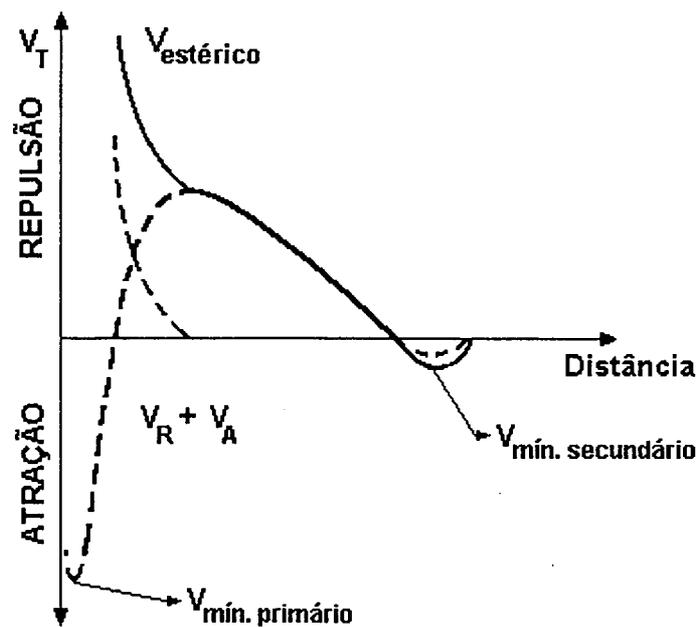


Figura 2.7: Curva da energia total com a distancia para a estabilização eletroestérica [34]

2.6 - Mecanismos de Estabilização de Suspensões de Argila

A curva de energia de interação entre as partículas de uma suspensão de argila pode ser alterada através da introdução de certos tipos de substâncias no meio dispersante. A essas substâncias dá-se o nome de floculantes ou defloculantes, dependendo da maneira com que atuam no sistema.

Ao adicionar-se um ácido a uma suspensão de argila e água, aumenta-se a concentração dos íons H^+ no meio eletrólito. O fenômeno da troca catiônica tenderá a consumir o excesso dos íons adsorvendo-os à estrutura do argilomineral e à superfície das partículas. Os íons H^+ sendo pequenos e pouco solvatados, adsorvem-se fortemente à partícula, diminuindo a sua carga superficial e formando uma dupla camada iônica de pequena espessura. Logo, o potencial zeta das partículas da suspensão sofre uma grande redução. Desta maneira, a curva de energia de interação entre as partículas da suspensão passará a ter um valor de $V_{máx.}$ e da distância característica do mínimo secundário bastante reduzidos. As partículas da suspensão terão a tendência de formar aglomerados pela ação das forças de van der Waals e a suspensão, então, será floculada.

Os ácidos exercem um forte poder floculante sobre as suspensões de argila, pois além de tudo que foi exposto anteriormente, um pH ácido favorece a formação de uma carga positiva sobre a aresta das partículas de argila. Sabe-se que o caráter anfótero das alumina, presente nas arestas das partículas de argila, possibilita a alteração da carga elétrica formada nesta região com a variação do pH da suspensão [8,16]. Por isso, os aglomerados de uma suspensão instável podem se formar, dependendo do pH da suspensão, fruto de três tipos de interação entre suas partículas: interações do tipo face-face, face-aresta e aresta-aresta. A figura 2.8, mostra quando ocorre cada tipo de interação, para valores típicos de pH. Para uma suspensão de argila com pH alcalino, a carga formada nas arestas das partículas é negativa. Este fato contribui para a estabilidade da suspensão, já que a carga das arestas contribui para o aumento do potencial de superfície das partículas. A introdução de um ácido à suspensão, provoca uma diminuição do seu pH e quando este valor está próximo ao PCZ, não existe mais carga nas arestas da partícula. Neste caso, ocorrem as interações do tipo face-face e aresta-aresta. Estas interações são fruto do posicionamento de duas partículas de argila a uma distância de separação típica do ponto de mínimo secundário de atração da teoria DLVO. Dependendo do valor da carga superficial das partículas e da força iônica da fase líquida, a intensidade das interações de atração será mais ou menos pronunciada, ou seja, a suspensão será também mais ou menos floculada [16]. Pelas próprias características das interações (face-face e aresta-aresta), a desestabilização da suspensão produz a formação de aglomerados com alto índice de empacotamento. Por isso, a separação de fases da suspensão ocorre com a formação de um

precipitado destes aglomerados. A adição de um excesso de ácido a uma suspensão produz uma redução bastante significativa no seu valor de pH. Desta maneira, forma-se sobre a aresta das partículas de argila uma carga positiva, que por atração puramente eletrostática, tende a se aproximar da região plana da partícula vizinha, mesmo que esta seja pouco carregada, formando uma interação face-aresta. Como resultado, forma-se uma estrutura tipo “cartas de baralho” e a suspensão se transforma em um gel rígido, com baixo valor de índice de empacotamento, onde o líquido fica retido nos interstícios entre as partículas [44,45].

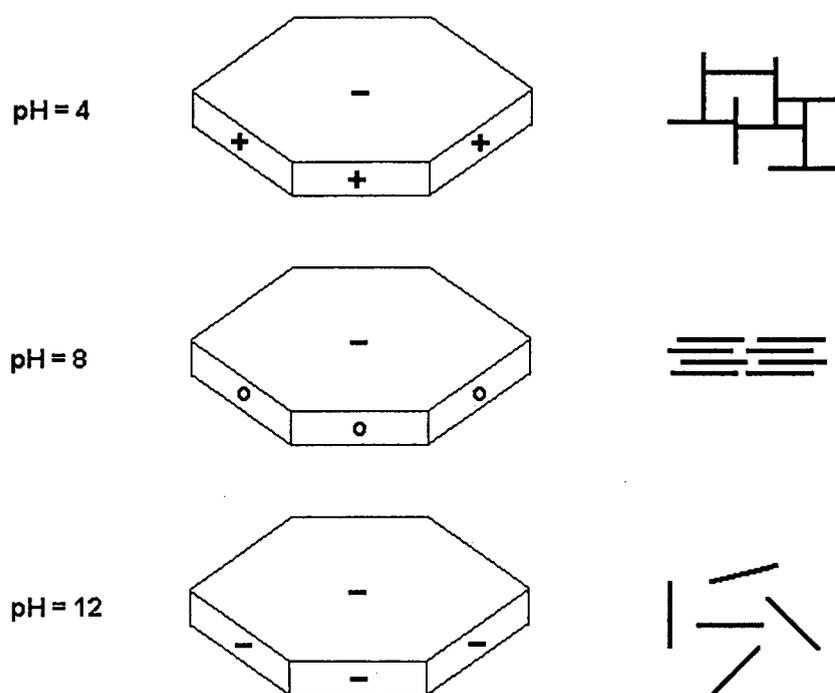


Figura 2.8: Os tipos de interação entre partículas de argila para cada pH da suspensão [34].

A adição de uma base ou de um sal com caráter básico a uma suspensão pode levá-la tanto à floculação como à defloculação, dependendo da quantidade e do tipo da base ou do sal adicionados [20-22,33]. No caso de uma base monovalente, com íons de metal alcalino do tipo Na^+ e Li^+ , sua adição provoca um aumento no potencial zeta da partícula [22-23,25]. Os íons Na^+ sendo grandes, com pequena carga e muito hidratáveis, se mantêm “fracamente” adsorvidos à partícula argilosa, formando uma dupla camada muito espessa. Por esta razão, as forças repulsivas tem um campo de atuação bastante amplo e se manifestam a uma distância onde as forças de atração

são desprezíveis. Além disso, a sua introdução atua diretamente no aumento do pH da suspensão e, por consequência, na formação de uma carga negativa na aresta das partículas, que auxilia ainda mais a defloculação do sistema [8,16,22,23] (vide figura 2.9). Entretanto, a adição de um excesso desse reagente ocasiona um forte aumento da concentração de íons Na^+ em torno da partícula. A carga negativa existente em sua superfície se manifesta de um modo menos pronunciado, diminuindo-se assim a distância do mínimo secundário de atração. Com isso, uma suspensão estável pode passar a um estado de leve floculação pela adição de um excesso destas substâncias. Este fenômeno é conhecido por "hiperdefloculação" ou "sobredifloculação", ou seja, o fenômeno de defloculação possui um ponto de máximo que, quando ultrapassado, torna a suspensão novamente instável [34,38]. Os fosfatos, polifosfatos, silicatos e carbonatos de sódio são os defloculantes mais utilizados na estabilização de uma suspensão coloidal de argila [20,22,24,36]. Neste caso, diz-se que estes tipos de defloculante atuam, preferencialmente, pelo mecanismo de estabilização eletrostática, já que a estabilização da suspensão é obtida mediante alterações do potencial elétrico efetivo das partículas.

As bases polivalentes e seus sais derivados, quando adicionados a uma suspensão de argila, conduzem normalmente a uma forte floculação, pois seus cátions apresentam elevada relação carga/diâmetro (Ca^{+2} , Ba^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3}) [23,48]. Os cátions se mantêm fortemente adsorvidos à partícula argilosa (superfície e estrutura do argilomineral), reduzindo bastante seu potencial eletrocinético, pois produzem uma dupla camada de pequena espessura. Como a remoção desses cátions da superfície da partícula, por intermédio da troca iônica é dificultada, as argilas que possuem tais cátions em sua constituição natural defloculam com maior dificuldade.

Outro tipo de mecanismo de estabilização de uma suspensão de argila envolve a captura de cátions floculantes presentes no líquido ou na estrutura do argilomineral [34,38]. Existem certos tipos de substâncias orgânicas, os "quelantes" (do grego: chele, tenaz da lagosta), que possuem a capacidade de capturar cátions através da formação de complexos metálicos (quelatos) [26]. Um complexo é formado por um metal e por certos íons ou moléculas denominados "ligandos" (quelante), presos a ele (vide figura 2.9). Cada ligando está ligado ao metal através da sobreposição de um orbital vazio do metal (cátion) com um orbital preenchido do mesmo. As ligações são, portanto, covalentes com um caráter iônico variável [26]. Em algumas moléculas que funcionam como ligandos, há mais do que um átomo que pode compartilhar um par de

elétrons com o metal. Estes são denominados ‘bidentados’, ‘tridentados’, etc. Um ligando deste tipo pode, formando um anel, encapsular o metal entre os “dentes” através de dois (ou mais) pontos de ligação [26].

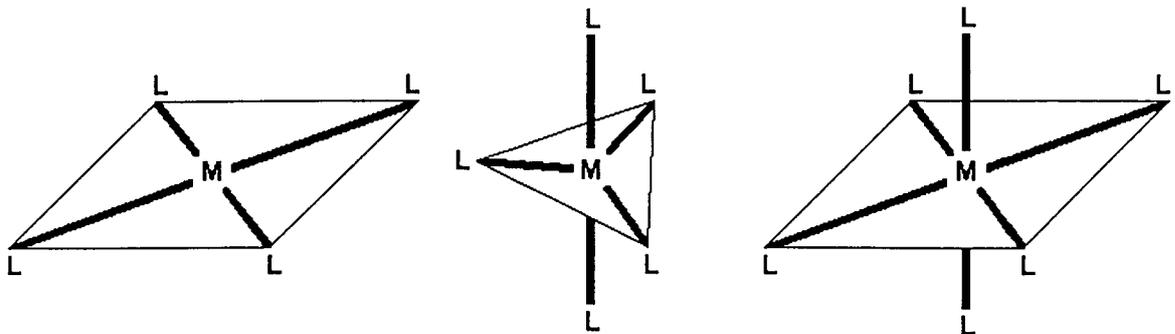


Figura: 2.9: Algumas configurações mais comuns para os complexos de metais de transição [26].

A captura é seletiva para os cátions polivalentes que são os problemáticos no que diz respeito à floculação de uma suspensão de argila. A introdução dessas substâncias em uma suspensão atua diretamente na remoção dos cátions floculantes presentes na dupla camada das partículas de argila e na estrutura da argila, ou seja, no aumento do seu potencial eletrocinético. O fosfonato de sódio ($\text{HPO}(\text{ONa})_2$) é um exemplo das substâncias utilizadas como defloculantes que agem, primordialmente, por captura catiônica [34,38]. Quando em solução aquosa, este sal se dissocia liberando o íon $\text{HPO}(\text{O})_2^-$. Este íon é nucleófilo (do grego: que gosta de núcleo) e possui portanto propriedade quelante [26]. Ao mesmo tempo a liberação do cátion Na^+ , faz com que este tipo de defloculante atue também através do mecanismo de estabilização eletrostática.

Pode-se dizer que o processo de estabilização até agora apresentado acontece pelo mecanismo de troca ou captura iônica, porém sabe-se que existem certos tipos de argilominerais onde esse fenômeno praticamente não acontece. Para certas argilas que possuem cátions polivalentes adsorvidos à estrutura, deve-se utilizar então um outro tipo de mecanismo para possibilitar a estabilização de uma suspensão que as contenha. Neste caso, pode-se recorrer ao mecanismo de impedimento estérico com a introdução, no meio dispersante, de polímeros que envolvem as partículas e impedem

o coalescimento [5,14,15,27]. Os defloculantes mais utilizados neste caso são os poliacrilatos de sódio que são na realidade bi-funcionais, ou seja, atuam no mecanismo de troca iônica e de impedimento estérico, sendo este último muito mais pronunciado [34]. Um fator importante, quando da seleção de um defloculante deste tipo, está relacionado ao seu peso molecular [15,32]. Polímeros de cadeia excessivamente longa podem proporcionar a formação de pontes poliméricas entre as partículas dispersas, neutralizando completamente o efeito defloculante destas substâncias [5,14,32]. O mesmo efeito será notado se a adição de um polímero de cadeia curta for excessiva. Logo, é o binômio peso molecular e concentração do polímero que controla a eficiência do processo de estabilização estérica [15]. Uma adição excessiva deste tipo de defloculante também acarreta o fenômeno da sobredefloculação, através do mecanismo apresentado anteriormente.

CAPÍTULO III

A Reologia das Suspensões de Argilominerais

3.1 - A Reologia - Conceitos Básicos

A reologia é definida por Bingham como a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria [4,19,34,38,47]. Em termos mais precisos, a reologia define a relação entre esforços internos do material e suas propriedades cinemáticas, ou seja, ela descreve as condições de fluxo e de deformação que um campo de tensão aplicado produz em um material. Da teoria clássica da mecânica do contínuo tem-se a definição do sólido elástico ideal de Hooke e do líquido viscoso de Newton e a reologia nasce da constatação da limitação destas teorias em descrever as propriedades de grande parte dos materiais.

Hooke (1678) define uma proporcionalidade entre a tensão aplicada (τ) e a deformação (γ) produzida em um sólido ideal. A constante de proporcionalidade é dada pelo módulo de rigidez do material (G), que é definido como a resistência que a estrutura do sólido apresenta à deformação. Em um sólido ideal de Hooke, a aplicação de uma tensão gera uma dada deformação. Ao ser cessada a tensão, o material restitui-se a sua forma original, ou seja, só existe deformação enquanto houver uma tensão aplicada a sua estrutura.

$$\tau = G \cdot \gamma \quad \text{Equação 3.1}$$

Em contraste a isso, Newton (1687) propôs que para o caso de um líquido ideal, existe uma proporcionalidade entre a tensão aplicada (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) por ela produzida. Porém, ao contrário de um sólido, o líquido ideal pode ser deformado indefinidamente e ao ser cessada a tensão, não é capaz de recuperar sua forma original. A constante de proporcionalidade, neste caso, é o coeficiente de

viscosidade (η) do líquido, sendo que o mesmo define a resistência que um fluido apresenta ao escoamento, ou seja, seu atrito interno [24].

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Equação 3.2}$$

Cabe então à reologia descrever o comportamento da matéria dentro do intervalo que possui o líquido de Newton e o sólido de Hooke como seus extremos [4]. Na verdade, as propriedades de uma material como seu módulo de rigidez ou sua viscosidade podem sofrer alteração em função da tensão aplicada ou da deformação (ou taxa de deformação) a que este é submetido, ou seja, o intervalo de tensão e deformação onde se nota uma linearidade é muito restrito [4,19,34,47]. Tal mudança de propriedades pode também ocorrer tanto instantaneamente quanto para períodos de tempo muito prolongados, ou seja, a variável tempo de aplicação de tensão e deformação também influencia as propriedades do material.

Um material pode possuir características típicas tanto de um sólido quanto de um líquido, dependendo da escala de tempo em que ocorre seu processo de deformação. Pode-se ter líquidos que se comportam como sólidos e sólidos com características típicas de um líquido. Um exemplo disso pode ser dado com o auxílio do mecanismo de deformação e fratura de um sólido. Uma deformação dúctil, obtida com uma taxa de aplicação de tensão muito pequena, dá ao sólido um aspecto de um líquido, como se ele possuísse viscosidade. Por isso, a variável tempo é de fundamental importância em reologia e na verdade é ela quem define a característica de um material.

Reiner [4] definiu um número adimensional, o número de Deborah, que fornece uma noção de como a escala de tempo é importante nas propriedades reológicas de um material. Sua idéia se baseia em que todo o material flui, se for esperado o tempo necessário para isso. O número é dado por:

$$D_e = t / T \quad \text{Equação 3.3}$$

Este número relaciona o tempo característico do processo de deformação (T) e o tempo característico do material (t). O tempo t tende ao infinito para os sólidos de Hooke e a zero para os líquidos de Newton. Logo, para D_e elevado tem-se um material

com comportamento de um sólido e para valores pequenos o comportamento é o de um líquido. Um material pode ter o comportamento de um sólido quando possui um valor de tempo característico t grande ou quando é deformado rapidamente. De fato, líquidos pouco viscosos (t pequeno) quando deformados rapidamente (elevada velocidade de aplicação da taxa de deformação) se comportam como sólidos elásticos.

Tudo isso leva a que se faça uma pergunta. O que se entende realmente por material sólido e material líquido: qual a diferença? Pode-se dizer então que um sólido ideal “é um material onde não ocorre uma alteração contínua em sua forma quando a ele é aplicada uma dada tensão”, ou seja, ele possui uma deformação final fixa que depende da magnitude desta tensão. Já um líquido ideal, “é um material que possui uma alteração contínua em sua forma, ou seja, ele flui quando sujeito a uma dada tensão, independente de que esta seja mínima” [4].

Define-se então um termo muito importante em reologia: a “viscoelasticidade”. Este termo é utilizado para descrever o comportamento dos materiais, onde o tempo em que se aplica a tensão e o próprio nível de deformação interferem diretamente nas suas propriedades, fazendo-os ora ter características de um sólido ora de um líquido [4,6,19,34,47]. Os sólidos que apresentam viscoelasticidade são denominados como sólidos viscoelásticos e os líquidos como líquidos viscoelásticos, líquido elasto-viscoso ou mais comumente líquidos elásticos.

3.2 - O Comportamento Reológico dos Líquidos

Os líquidos, de maneira geral, tem como grandeza fundamental, do ponto de vista reológico, sua viscosidade (η). Já foi comentado que os líquidos newtonianos possuem um coeficiente de viscosidade, ou seja, uma dada tensão aplicada causa sempre uma taxa de deformação proporcional. Sua viscosidade é fixa para uma dada temperatura e pressão. Porém, para os líquidos reais, a viscosidade não é dada por um coeficiente fixo (T e P constantes), pois ela é uma função da taxa de deformação aplicada e do tempo durante o qual é aplicada a taxa de deformação [4,19,24,34,47].

A figura 3.1 apresenta a influência que a taxa de deformação pode exercer sobre a viscosidade de um líquido. As curvas, também chamadas de curvas de

escoamento ou de fluxo mostram, na realidade, os vários modelos de comportamento reológico que um líquido pode assumir quando é levado em conta a influência da taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) aplicada [4,19,24,34,47].

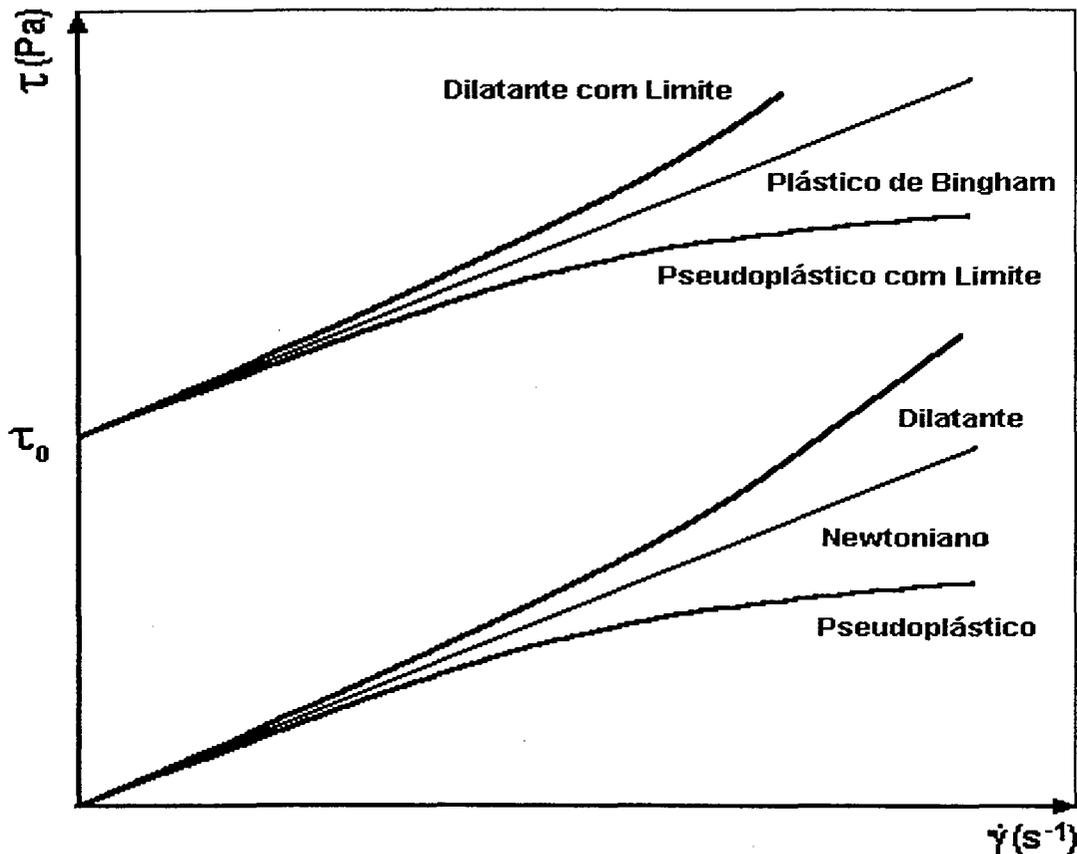


Figura 3.1: O comportamento reológico em função da taxa de deformação [34].

Para um fluido newtoniano, o gráfico de escoamento é uma reta que passa pela origem e cuja inclinação define sua viscosidade. Quando a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não variam de forma linear, a viscosidade do fluido é dada pela tangente da curva para cada valor de taxa de deformação, ou seja pela derivada da função em cada ponto. É o que acontece com os fluidos dilatantes, onde a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de deformação e nos pseudoplásticos onde a viscosidade diminui. Estes tipos de fluidos apresentam uma região newtoniana para pequenas taxas de deformação e um desvio da linearidade à medida que ela aumenta. Nos fluidos dilatantes a taxa de deformação causa um arranjo na estrutura interna do líquido fazendo com que sua viscosidade aumente. O fenômeno inverso é

observado para os líquidos pseudoplásticos, onde um aumento da taxa de deformação desfaz algum tipo de interação nele existente e a viscosidade diminui [4,19,24,34,47].

Existem ainda certos tipos de fluídos que apresentam um comportamento no qual só quando a tensão aplicada é maior que uma determinada tensão de escoamento τ_0 , é que começam a se portar realmente como um líquido. A partir deste ponto podem ter um comportamento newtoniano, como é o caso dos plásticos de Bingham, ou então um comportamento dilatante ou pseudoplástico, como nos dilatantes e pseudoplásticos com limite de escoamento, respectivamente. Estes fluidos apresentam uma certa rigidez para pequenas taxas de deformação e por isso devem ter, quando em repouso, uma estrutura tridimensional que deve ser destruída para que possam fluir. O valor da tensão de escoamento está diretamente ligado à intensidade das interações que formam a estrutura.

Todos os tipos de comportamento reológico dos líquidos apresentados, na figura 3.1, podem ser generalizados em uma simples equação:

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \quad \text{Equação 3.4}$$

Muitas propostas de modelos matemáticos para descrever a função $f(\dot{\gamma})$ foram apresentadas ao longo dos anos. Partindo de Newton (1687), onde $f(\dot{\gamma}) = \eta \cdot \dot{\gamma}$ (comportamento ideal), muitos pesquisadores concentraram atenção em descrever os fluidos que apresentam desvio da idealidade. Waele (1923) e Ostwald (1925) descreveram o comportamento dos fluidos pseudoplásticos e dos dilatantes considerando a função $f(\dot{\gamma})$ como uma lei de potência do tipo [19]:

$$f(\dot{\gamma}) = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Equação 3.5}$$

Onde k e n são constantes (k e $n \neq 0$) para um fluido particular. O valor de k , determina um fator de consistência do fluido, ou seja, quanto maior o seu valor mais “viscoso” tende a ser o líquido. A constante n representa o grau de desvio da idealidade que o fluido possui. Os líquidos pseudoplásticos apresentam valores da constante n sempre menores do que 1, enquanto que para os líquidos dilatante n é sempre maior que 1.

Bingham (1929) trabalhou com um tipo específico de fluido (plástico de Bingham) que apresenta uma curva de fluxo que intercepta o eixo das ordenadas. Logo, o líquido apresenta uma tensão de escoamento τ_0 que deve ser atingida antes que se inicie o escoamento. Antes disso, esse tipo de substância tem o comportamento típico de um sólido. Iniciado o escoamento a substância tem o comportamento de um líquido newtoniano. O modelo matemático descrito por Bingham é apresentado a seguir:

$$\begin{aligned} f(\dot{\gamma}) &= \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma} & \tau > \tau_0 \\ \dot{\gamma} &= 0 & \tau \leq \tau_0 \end{aligned} \quad \text{Equação 3.6}$$

Onde η_p é definida como a viscosidade plástica do fluido, sendo determinada pela tangente da reta obtida como curva de fluxo.

Herschel e Bulkley combinaram os modelos de Bingham e Waele-Ostwald para descrever o comportamento reológico dos fluidos pseudoplásticos e dilatantes com limite de escoamento. O modelo matemático é dado por:

$$\begin{aligned} f(\dot{\gamma}) &= \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n & \tau > \tau_0 \\ \dot{\gamma} &= 0 & \tau \leq \tau_0 \end{aligned} \quad \text{Equação 3.7}$$

Da mesma maneira que nos modelos anteriores k define um fator de consistência e valores de n inferiores a 1 caracterizam um líquido pseudoplástico com limite de escoamento e valores superiores a 1 são típicos dos líquidos dilatantes com tensão de escoamento τ_0 .

A tabela 3.1 apresenta alguns modelos matemáticos empíricos desenvolvidos por diferentes pesquisadores, para descrever líquidos com comportamento pseudoplástico. Observando a tabela, pode-se ter uma idéia da infinidade de modelos reológicos existentes na literatura e da dificuldade de se descrever o comportamento reológico dos líquidos não ideais.

Modelo	Equação
Prandtl	$f(\dot{\gamma}) = A \cdot \text{sen}^{-1}(\dot{\gamma}/C)$
Eyring	$F(\dot{\gamma}) = \dot{\gamma}/B + C \cdot \text{sen}(\tau/A)$
Powell-Eyring	$f(\dot{\gamma}) = A \cdot \dot{\gamma} + B \cdot \text{senh}^{-1}(C \cdot \dot{\gamma})$
Williamson	$f(\dot{\gamma}) = A \cdot \dot{\gamma}/(B + \dot{\gamma}) + \eta_{\infty} \cdot \dot{\gamma}$
Casson	$f(\dot{\gamma}) = (A)^{1/2} + (\eta_0 \cdot \dot{\gamma})^{1/2} \quad (\tau > A)$

Tabela 3.1: Modelos empíricos para os fluidos pseudoplásticos [19].

As características de fluxo de muitos fluidos reais não podem ser descritas somente como função da taxa de deformação aplicada, ou seja, sua viscosidade também é função do tempo de deformação (líquidos dependentes do tempo). A dependência do comportamento reológico dos líquidos em relação à variável tempo, classifica-os em tixotrópicos e reopéxicos (anti-tixotrópicos) [4,19,34,38,47]. Quando a viscosidade de um líquido diminui com o tempo em que é aplicada uma taxa de deformação fixa, ele é dito tixotrópico. Um fluido reopéxico apresenta o comportamento inverso, ou seja, a viscosidade aumenta com o tempo.

Quando se aplica uma taxa de deformação fixa em um líquido tixotrópico, uma estrutura interna deve ser desfeita progressivamente, ao longo do tempo de deformação, para que sua viscosidade diminua durante este período. A velocidade de eliminação desta estrutura é diretamente dependente do número de "ligações" existentes no seio do líquido e a mesma diminui ao longo do tempo de deformação. Por outro lado, uma taxa simultânea de recuperação da estrutura cresce à medida que o tempo de deformação aumenta, através da formação de novas "ligações" no interior do fluido. Eventualmente, a partir de um dado tempo de deformação, pode-se obter um estado de equilíbrio dinâmico, onde a velocidade de quebra da estrutura se iguala a de recuperação. Neste caso, o fluido anteriormente considerado tixotrópico passa a ser independente do tempo. Em outros casos a recuperação da estrutura acontece para períodos de tempo muito prolongados e o material passa a ser considerado como dependente do tempo.

Outra característica típica dos líquidos tixotrópicos é apresentada na figura 3.2. Eles apresentam um laço de histerese em sua curva de fluxo, quando o ensaio é realizado com a taxa de deformação crescente / decrescente. A eliminação da

estrutura do fluido pela crescente taxa de deformação, faz com que os níveis de tensão necessários para manter as mesmas taxas de deformação no retorno, sejam sempre inferiores. Para o caso A mostrado na figura, a estrutura do material, tipicamente pseudoplástico, foi totalmente eliminada e ele passa a se comportar como um fluido newtoniano. Ao contrário, no caso B, as “ligações”, que são nitidamente mais coesas, não foram completamente eliminadas e o material continua apresentando características pseudoplásticas. A mesma associação pode ser feita a fluidos que apresentam um comportamento pseudoplástico com limite de escoamento. A eliminação completa das interações faz com que o fluido no retorno do ensaio tenha comportamento newtoniano, Caso isso não aconteça o fluido assume um comportamento plástico de Bingham, apresentando ainda uma tensão de escoamento residual.

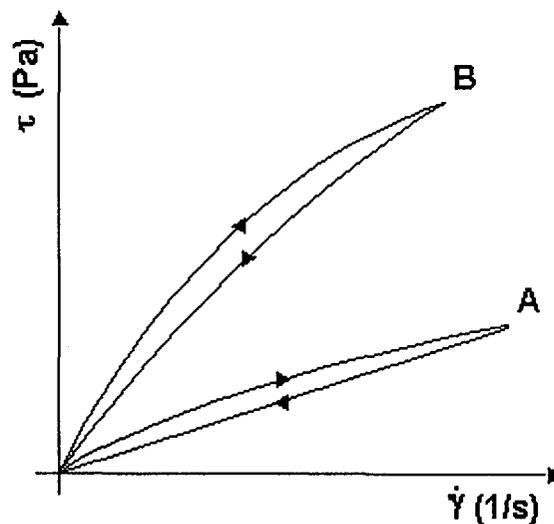


Figura 3.2: Laços de histerese típicos de líquidos tixotrópicos.

Todo um tratamento similar ao apresentado anteriormente pode ser realizado para o caso de um líquido reopéxico. Este tipo de fluido é caracterizado pela formação gradual de uma estrutura interna quando sofre deformação, fazendo com que sua viscosidade aumente com o tempo de deformação. A velocidade de estruturação cresce à medida que se aumenta a taxa e o tempo de deformação. Ao se atingir valores relativamente altos da taxa de deformação, a cinética de destruição da estrutura começa a ser relevante, ou seja, esse tipo de fluido apresenta um comportamento totalmente inverso ao de um líquido tixotrópico. Assim como os fluidos

pseudoplásticos (com e sem limite de escoamento) e plásticos de Bingham tem uma grande tendência de serem tixotrópicos, os líquidos dilatantes, com ou sem tensão de escoamento, tendem a ter um comportamento reopéxico.

A viscoelasticidade é uma propriedade reológica dos líquidos que influencia sua viscosidade e que também depende da variável tempo. Na realidade, ela depende do tempo e do valor da taxa de deformação aplicada no material. O conceito de fluido viscoelástico é muitas vezes confundido com o de fluido dependente do tempo [6], porém a diferenciação pode ser feita com auxílio da figura 3.3.

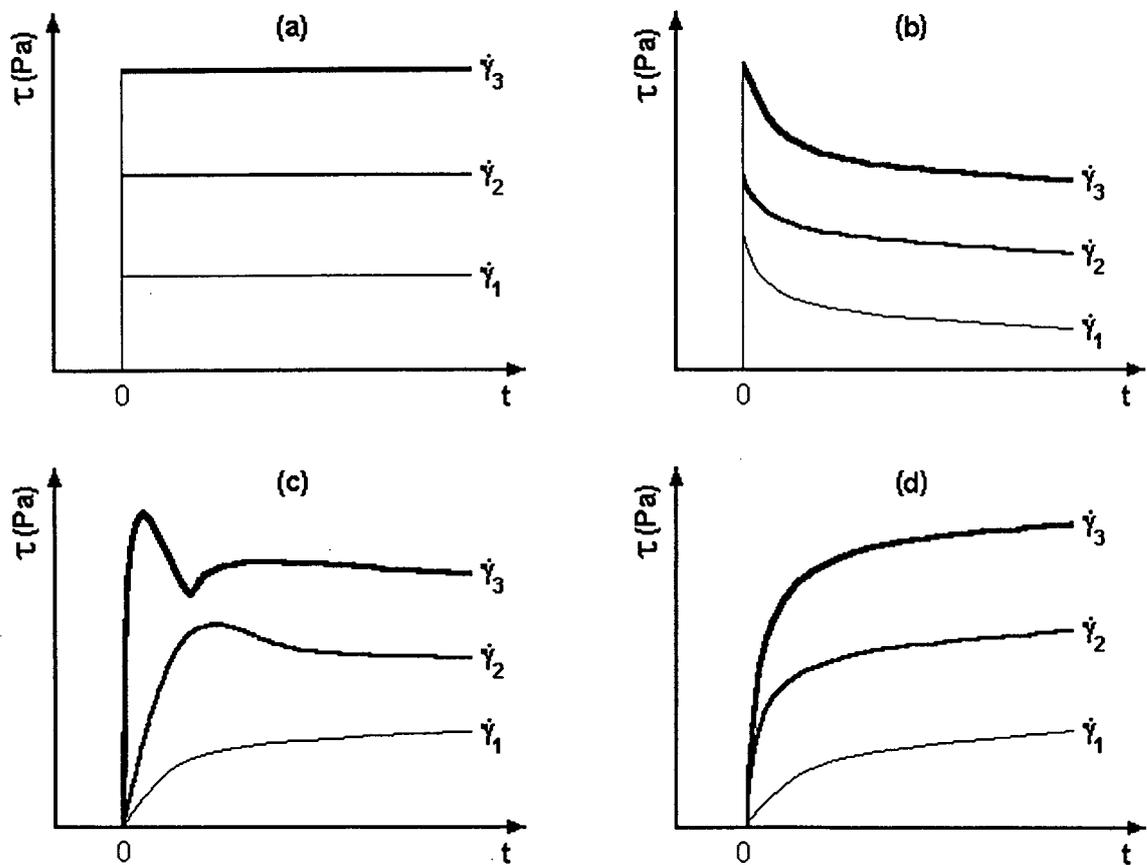


Figura 3.3: Resposta da tensão cisalhante em função do tempo para três níveis de taxa de deformação, para um líquido newtoniano (a), tixotrópico (b), viscoelástico (c) e reopéxico (d) [34].

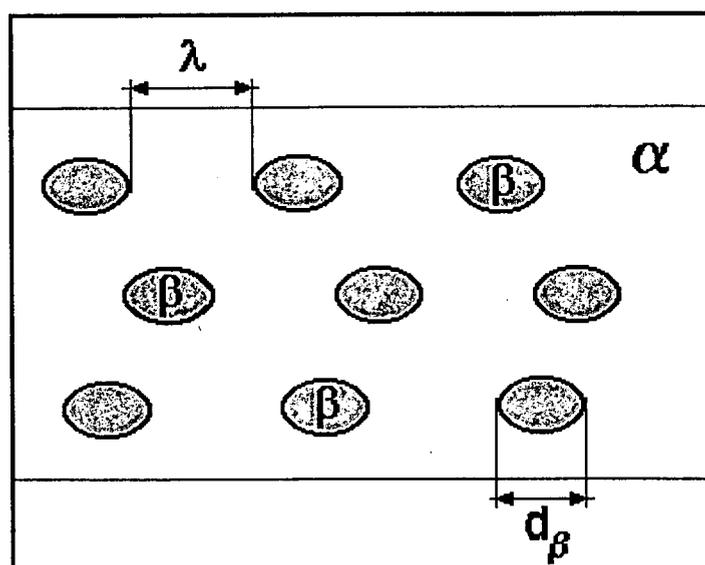
A figura 3.3 apresenta as respostas de tensão de cisalhamento em função do tempo de aplicação de três taxas de deformação, crescentes, para os líquidos newtonianos e dependentes do tempo. Um líquido newtoniano (a) não sofre alteração de viscosidade ($\eta = \tau/\dot{\gamma}$) com o tempo de deformação e o valor de tensão de cisalhamento é sempre proporcional a taxa de deformação aplicada. Para o caso do fluido tixotrópico (b), não se nota nenhum tipo de alteração na maneira com que a sua viscosidade diminui com o tempo, para os diversos valores de taxa de deformação. Da mesma forma, para um fluido reopéxico (d), os comportamentos de aumento de viscosidade com o tempo de deformação são também similares. Porém, um fluido viscoelástico (c) sofre uma grande mudança de comportamento à medida que se aumenta a taxa de deformação aplicada. Se ao líquido for aplicada uma taxa de deformação pequena, sua viscosidade também será pequena e sofrerá pouca alteração com o tempo. Se a taxa de deformação for aumentada, aumenta também a tensão necessária para iniciar a deformação, ou seja, o líquido começa a apresentar uma certa elasticidade. Além disso, a viscosidade do fluido também aumenta com a taxa de deformação e diminui com o tempo. Logo, os conceitos de fluido dependente do tempo e viscoelástico são independentes, ou seja, um líquido tixotrópico pode também ter características de viscoelasticidade [6].

3.3 - A Reologia de Suspensões

Uma suspensão de partículas sólidas em um meio líquido é um tipo especial de fluido que, pela própria característica de sua ‘microestrutura’ (líquido + sólido disperso), deve apresentar um comportamento reológico dentro dos limites entre um líquido e um sólido. No que tange à influência da fase sólida, pode-se dizer que as propriedades reológicas de uma suspensão são diretamente dependentes de três fatores básicos: i) da concentração volumétrica de sólidos; ii) das características da distribuição de tamanho das partículas sólidas; iii) e da existência de interações (atração ou repulsão) entre as partículas dispersas [5,7,13,18,19]. De fato, todas as características de fluxo de uma suspensão são definidas em função da relação entre o movimento de translação das partículas sólidas no líquido (efeito de atrito hidrodinâmico) e as interações “interpartículas” [19]. A concentração volumétrica de

sólidos e a distribuição de tamanho das partículas definem um número de partículas por unidade de volume da suspensão, ou mais precisamente, um livre caminho médio entre as partículas, que controla o movimento relativo das mesmas dentro do líquido. Interações entre as partículas sólidas ocorrerão à medida que a distância entre elas diminua, ou seja, que o livre caminho médio entre elas também diminua.

Fullman [citado em 31] define um modelo quantitativo para determinação do parâmetro microestrutural λ (livre caminho médio) que pode ser associado ao caso de uma suspensão de partículas sólidas. A figura 3.4 apresenta o modelo, onde se define uma “microestrutura” com partículas sólidas (β) dispersas em uma fase líquida (α). A equação 3.8, do modelo, relaciona diretamente o livre caminho médio (λ) com outros dois parâmetros microestruturais, sendo eles: i) a fração volumétrica de sólidos (fv_β); ii) e o diâmetro médio equivalente das partículas (d_β).



$$\lambda = (2/3) \cdot d_\beta \cdot (1 - fv_\beta) / fv_\beta$$

Equação 3.8

Figura 3.4: Modelo quantitativo microestrutural segundo Fullman [31].

Para o caso de uma suspensão diluída (fv_β pequena e/ou d_β grande), onde o livre caminho médio entre as partículas é grande, a probabilidade de contatos entre elas é muito pequena e as interações são descritas pela teoria de colisão entre dois corpos [9,19]. Einstein desenvolveu um estudo utilizando suspensões diluídas de partículas esféricas de vidro. O objetivo era o de determinar o efeito do atrito hidrodinâmico, causado pela presença de uma dada concentração volumétrica de

sólidos, sobre as propriedades reológicas da suspensão (esferas suspensas em um líquido newtoniano).

Na verdade, o estudo de Einstein comprova que a contribuição de atrito causado pelas esferas causa um efeito muito pequeno sobre a viscosidade aparente da suspensão, para valores de concentração volumétrica de sólidos de até 20%. O termo viscosidade aparente agora deve ser usado, já que se está tratando de uma 'mistura' bifásica e não mais de uma substância pura. A equação por ele desenvolvida após a obtenção dos resultados experimentais, é dada por:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + 2,5 \cdot \Phi) \quad \text{Equação 3.9}$$

Onde: η : Viscosidade aparente da suspensão;

η_0 : Viscosidade da fase líquida;

Φ : Fração volumétrica de sólidos.

Ao aumentar a concentração volumétrica e diminuir o diâmetro das partículas de uma suspensão, a probabilidade de contato entre partículas aumenta e as interações interpartícula passam a ter um papel fundamental sobre as propriedades reológicas do sistema [7,13,19,40,46]. Neste caso as colisões entre partículas envolvem vários corpos e o movimento de translação das mesmas é, significativamente, restrito [46]. Uma suspensão moderadamente concentrada onde não existe nenhum tipo de interação (atração e/ou repulsão) entre as partículas, já apresenta um comportamento reológico que é um misto entre um sólido e um líquido (fluxo viscoelástico). Agora sua viscosidade aparente não pode ser mais descrita pela equação de Einstein, ou seja, sua viscosidade aparente não é mais função linear da fração volumétrica de sólidos. A função matemática que melhor descreve esta relação ($\eta = f(\Phi)$) é uma série de potência do tipo [19]:

$$\eta = \eta_0 \cdot \{ 1 + [\eta]\Phi + [\eta]^2\Phi^2 + [\eta]^3\Phi^3 + \dots \} \quad \text{Equação 3.10}$$

Onde: $[\eta]$: Viscosidade intrínseca (para Einstein $[\eta] = 2,5$)

A razão para essa complexa dependência ($\eta = f(\Phi)$) provém do distúrbio (efeito de atrito hidrodinâmico) causado no líquido em torno das partículas, já que este está sobre a área de atuação de várias delas, e dos próprios contatos entre as várias partículas que ocorrem durante o fluxo [46].

Ao se atingir um estágio em que a suspensão pode ser denominada como “concentrada”, o livre caminho médio entre as partículas assume um valor tal que as forças de interação entre elas começam a atuar durante as colisões. Dependendo da magnitude destas forças, a microestrutura e as propriedades reológicas da suspensão podem variar sensivelmente. O fator primordial que determina a atuação ou não das forças de interação é o diâmetro das partículas, ou seja, estas forças só são efetivas em suspensões coloidais ($d_p < 1 \mu\text{m}$). Posto isto, pode-se afirmar que o termo “concentração” de uma suspensão de partículas sólidas não é traduzido apenas por sua fração volumétrica de sólidos, pois a distribuição de tamanho das partículas e a magnitude das força interpartícula são fatores importantes para a definição do termo [18,19,46].

3.3.1 - Suspensões Coloidais

Em uma suspensão coloidal, as partículas dispersas podem estar sujeitas a três tipos básicos de interação: i) forças atrativas de van der Waals; ii) forças de repulsão eletrostática; iii) e forças de repulsão estérica. A suspensão será estável (sol) sempre que as forças repulsivas sobrepuserem às atrativas. Caso contrário, tem-se a formação de uma suspensão instável (floculada), dando origem a um gel rígido ou a um precipitado gelatinoso.

Considerando o caso de uma suspensão coloidal estabilizada eletrostaticamente, caracterizada pela existência de forças repulsivas de longo alcance, a presença de uma carga elétrica em torno das partículas afeta o comportamento reológico da suspensão de duas maneiras diferentes. Para uma suspensão diluída, a dupla camada iônica (nuvem de íons + moléculas do líquido a eles aderidas) faz aumentar a contribuição de atrito hidrodinâmico causado pelas partículas durante o escoamento (efeito eletroviscoso primário). Em sistemas não diluídos, as duplas camadas iônicas das partículas começam a interagir [9]. As

forças repulsivas aumentam à medida que as partículas se aproximam e tende ao infinito quando do contato entre elas. Durante o fluxo ocorrem colisões (sobreposição das duplas camadas) e estas forças tendem a manter as partículas o mais distante possível uma da outra. A energia dissipada durante estas colisões faz aumentar a viscosidade aparente da suspensão (efeito eletroviscoso secundário). As forças eletrostáticas não são função da taxa de deformação aplicada a uma suspensão, porém os seus efeitos são mais pronunciados quando essas taxas são pequenas [40,41,42,46].

Uma suspensão concentrada, estabilizada eletrostaticamente, quando em repouso possui uma microestrutura com uma fase líquida que mantém uma estrutura de partículas no seu interior. As forças de repulsão entre as partículas fazem com que permaneçam a uma distância média, semelhante a uma distância de ligação, que é característica da estrutura de um material. Como a partícula possui carga superficial, parte do líquido está ligado a ela, através de interações do tipo coulombiana (líquido polar). Então, para que as partículas da suspensão entrem em movimento, devem ser rompidas as interações líquido-partícula. Além disso, como o livre caminho médio entre as partículas é pequeno, as mesmas podem estar posicionadas a uma distância próxima do mínimo secundário da teoria DLVO, onde prevalecem as forças de atração. Por isso, este tipo de suspensão geralmente apresenta um comportamento reológico pseudoplástico com limite de escoamento. A suspensão apresenta uma tensão de escoamento, necessária para a desestruturação, e posteriormente sua viscosidade diminui, pois para altas taxas de deformação o efeito das forças coloidais já não é mais pronunciado [40,41,42,46].

Um raciocínio similar pode ser feito para as suspensões estabilizadas estericamente. Para suspensões diluídas o efeito da presença de cadeias poliméricas em torno da partícula é muito pouco pronunciado [37]. Este efeito passa a ser importante quando, com o aumento da concentração de sólidos, há a sobreposição das cadeias poliméricas adsorvidas às partículas. Com a diminuição da distância entre elas a força de repulsão estérica cresce rapidamente. Assim, uma suspensão moderadamente concentrada tem o comportamento reológico similar ao de uma suspensão de partículas “neutras” (sem nenhum tipo de interação entre elas). Para altas concentrações o comportamento pode ser associado ao de uma suspensão eletrostaticamente estabilizada [37]. Neste caso, as forças de repulsão atuam para distâncias interpartícula menores que para o caso eletrostático, já que a

espessura da camada de polímero adsorvida é menor que a da dupla camada iônica de uma partícula [40,41,42,46].

As suspensões coloidais floculadas ou coaguladas são caracterizadas por possuir predominância de forças de atração entre as partículas de grande magnitude. Ou seja, neste caso as partículas da suspensão se posicionam a distâncias características dos mínimos primário ou secundário, descritos pela teoria DLVO. Os flocos ou agregados de partículas formam uma estrutura complexa e a reologia do sistema passa a ser de difícil tratamento tanto teórico quanto experimental [11,18]. Uma suspensão levemente floculada possui uma estrutura com partículas separadas por uma distância característica do mínimo secundário (DLVO), enquanto que a suspensão é dita coagulada quando as partículas se posicionam no mínimo primário. Logo, a energia de ligação para o caso de uma suspensão coagulada é mais intensa, já que as partículas estão separadas por uma distância menor. Quando em repouso, estas suspensões apresentam o aspecto rígido típico de um sólido (gel), ou seja, possuem um módulo de rigidez e uma tensão de escoamento [18]. Ao ser iniciado o fluxo a estrutura de partículas é gradualmente destruída, à medida que se aumenta a taxa de deformação aplicada. Para taxas de deformação muito pequenas toda a estrutura ou parte dela é mantida e a suspensão apresenta um comportamento elástico ou viscoelástico, respectivamente. O comportamento elástico nesta região é típico de um líquido plástico de Bingham enquanto que a viscoelasticidade caracteriza um líquido pseudoplástico com limite de escoamento. Porém, em todos os casos, a viscosidade aparente da suspensão decai drasticamente com o aumento da taxa de deformação e os valores desta variável são extremamente altos, mesmo a concentração volumétrica de sólidos muito pequenas. O mecanismo de fluxo destas suspensões é dado por um movimento de escorregamento ou fluência ("creep") antes que se inicie o escoamento propriamente dito, significando que a estrutura de partículas permanece e que a movimentação é baseada em rearranjos locais da estrutura. A dependência do tempo é outra característica típica destas suspensões. Neste ponto, seria interessante definir um novo conceito que é de fundamental importância para a compreensão da dependência do tempo destas suspensões. A tixotropia é definida por Mewis (1979), como a transformação termodinâmica reversível de um sistema floculado em um sistema desagregado (gel ↔ sol) [11,19]. Um fluido tixotrópico apresenta o equilíbrio deslocado para a direita, ou seja, a cinética de destruição da

estrutura sobrepõe àquela de recuperação da mesma. Ao contrário, em um fluido reopéxico a cinética de formação da estrutura é sempre preponderante (equilíbrio deslocado para a esquerda). Assim, uma suspensão coagulada tem uma grande tendência de apresentar tixotropia, bastando que as cinéticas de formação e recuperação da estrutura não se igualem. A aplicação de uma taxa de deformação reduz a estrutura da suspensão em flocos que ao longo do tempo reduzem de tamanho. Cessado o fluxo, os agregados de partícula remanescentes tornam a crescer (predominância de forças de atração) e a estrutura é recuperada durante o mesmo intervalo de tempo em que foi aplicada a taxa de deformação [11].

Em um caso extremo, onde a concentração volumétrica de sólidos de uma suspensão atinge um valor excessivo, próximo ao fator de empacotamento máximo $\Phi_{\text{máx}}$ (livre caminho médio muito pequeno), as partículas são praticamente impedidas de movimentar-se e a suspensão assume um aspecto de sólido [44,45]. Neste caso, o movimento das partículas é de natureza vibracional e de ordem de grandeza semelhante a dimensão das mesmas. Logo, pode-se comparar os estados de suspensão diluída, concentrada e “sólida”, com os estados vapor, líquido e sólido da matéria. O livre caminho médio entre os átomos (moléculas) proporciona a existência de cada um dos estados e define as propriedades do material em cada um deles.

3.3.2 - Suspensões Coloidais de Argila

As suspensões coloidais de argila, também denominadas de barbotinas, são um tipo característico de suspensão onde a fase sólida (argila) possui propriedades adicionais que também devem ser levadas em consideração. A composição mineralógica da argila, as características da interface argila-água, e as impurezas presentes afetam de maneira marcante o comportamento reológico de uma suspensão de argila. A composição mineralógica da argila interfere diretamente na reologia do sistema coloidal, já que ela dita a capacidade de troca catiônica da argila. Esta propriedade interfere diretamente na formação da estrutura de um gel ou na capacidade do sistema coloidal de se estabilizar em presença de cátions alcalinos. A formação do gel é mais facilitada para argilas com elevada CTC, já que possuem um

alta capacidade de adsorção de água à estrutura, como no caso de uma montmorilonita [24,34].

As características de interface atuam diretamente sobre o potencial eletrocinético de uma partícula de argila. Quanto maior o potencial zeta, maior é a estabilidade de uma suspensão coloidal, ou seja, maiores são as interações de repulsão entre suas partículas [25]. Além disso, dependendo da carga elétrica existente nas arestas das partículas de argilas tem-se tipos diferentes de interação (face-face, face-aresta e aresta-aresta) entre elas.

As impurezas mais freqüentes presentes na composição de uma argila são: i) o quartzo; ii) os sais e hidróxidos solúveis; e a matéria orgânica [2,28,34,38]. A presença de quartzo em uma suspensão de argila causa um efeito de “diluição”, alterando o comportamento reológico da mesma. Este mineral acessório é caracterizado por possuir partículas com dimensões sempre superiores àquelas coloidais (dimensões dentro da faixa granulométrica de uma areia. $d_p > 5 \mu\text{m}$). Logo, sua presença causa uma diminuição da concentração volumétrica efetiva de partículas coloidais, que são suscetíveis a atuação de forças de interação. Já os sais e hidróxidos solúveis, atuam na alteração do potencial eletrocinético de uma partícula de argila. Íons polivalentes (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , ...) favorecem a desestabilização de um sistema coloidal de argila, levando a sua floculação [1,48]. A presença de matéria orgânica na composição pode atuar de duas maneiras diversas sobre as propriedades de fluxo da suspensão. A presença dos ácidos húmicos torna a matéria orgânica altamente higroscópica. Assim, a concentração volumétrica aparente de sólidos da suspensão tende a crescer, já que parte da água é absorvida pelas substâncias orgânicas presentes. Por outro lado, uma parte das substâncias orgânicas pode se apresentar sob a forma de complexos estáveis do tipo argilo-orgânicos. Ao longo do tempo de formação da argila, reações químicas dão origem a ligações entre a substância orgânica e a estrutura do argilomineral. Dependendo do peso molecular (dimensão linear da cadeia orgânica) destas substâncias pode-se dar origem a “pontes” orgânicas entre as partículas de uma suspensão, através do entrelaçamento de suas cadeias carbônicas. Este processo acarreta uma diminuição da mobilidade das partículas de uma suspensão e aumenta sua tendência à floculação.

A adsorção de água à estrutura da argila e a formação de estruturas face-aresta são mecanismos que aumentam ainda mais o efeito da concentração volumétrica de sólidos sobre as propriedades reológicas do colóide. Quando as

partículas absorvem uma certa quantidade de água (estrutura do argilomineral) aumentam de volume e por conseqüência aumenta a concentração volumétrica “aparente” de sólidos. A formação da estrutura de cartas de baralho proporciona uma fase sólida com um índice de empacotamento de partículas pequeno e o movimento de translação das mesmas no seio do líquido fica comprometido [4,34,44,45]. Além disso, essa estrutura pode reter vazios no interior da fase sólida, fazendo com que a concentração volumétrica aparente de sólidos aumente e que a suspensão passe a ser trifásica (argila + água + ar).

Para completar pode-se afirmar que, de uma maneira geral, as suspensões de argila se comportam como fluidos pseudoplásticos, com ou sem limite de escoamento, apresentando características de dependência do tempo [1]. Todos os mecanismos que levam a formação de uma estrutura coloidal, mencionados anteriormente, são as responsáveis por tal comportamento. Para pequenas concentrações volumétricas de sólido, as suspensões de argila tendem a ter um comportamento pseudoplástico. Entretanto, quando o conteúdo em sólidos aumenta elas passam a um comportamento pseudoplástico com limite de escoamento [20,21,22,36]. A introdução de um defloculante a uma suspensão de argila atua diretamente no processo de estabilização da mesma, mudando completamente suas características reológicas. Uma suspensão defloculada tem um comportamento newtoniano ou com um leve desvio da idealidade (dilatante ou pseudoplástico), se não estiver completamente defloculada [14, 20, 21, 22, 23].

CAPÍTULO IV

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todo o trabalho experimental foi realizado junto à Universidade de Estudos de Modena–Itália, sendo este dividido em duas etapas básicas. Numa primeira, foi feita a caracterização das argilas e analisada a evolução do comportamento reológico de suspensões, formuladas com as mesmas, em função da concentração volumétrica de sólidos. Posteriormente, foram estudados os mecanismos de defloculação que atuam na estabilização das suspensões de cada uma das argilas.

4.1 - Caracterização das Matérias-Primas

4.1.1 - Análises Químicas e Mineralógicas

Como primeiro passo, realizou-se a seleção de dez argilas que serviram como foco de estudo do trabalho. Foram selecionadas sete argilas provenientes das indústrias cerâmicas da região de Modena-Itália (Caulim SP, Caulim C201, Bentonita W13, Bentonita 1, Bentonita 3, Argila TSMA e Argila UKR) e três argilas da região de Criciúma – SC (Argila APR1, Argila DL34 e Argila A420). O critério de seleção foi o de abranger, ao máximo, o espectro de composição dos argilominerais encontrados na natureza, que são utilizados como matérias-primas nas indústrias cerâmicas de revestimento. A composição mineralógica das argilas foi confirmada com auxílio das técnicas de difratometria de raios X e análise química via fluorescência de raios X. A preparação das amostras para as análises foi feita através de moagem manual, de aproximadamente 1 g de cada matéria-prima, previamente seca em estufa a 110 °C, em almofariz de ágata.

4.1.2 - Análises Termogravimétricas

Tais análises foram realizadas com o intuito de determinar a quantidade de água que cada tipo de argila adsorve/absorve até atingir sua saturação. Para isso foram preparadas amostras das matérias-primas, previamente secas em estufa a 110 °C, através de moagem em moinho rápido de laboratório por 10 min (condição padrão para todas as amostras de argila utilizadas neste trabalho). Posteriormente, 5 gramas de argila eram adicionadas a um recipiente contendo 100 ml de água destilada e a suspensão era mantida em repouso por 24 horas. As suspensões eram, então, filtradas a vácuo para a retirada da água em excesso das amostras de argila. Uma amostra de aproximadamente 100 mg de argila, ainda úmida (supersaturada em água), era submetida a análise termogravimétrica, em um sistema de análise térmica, com um taxa de aquecimento de 5 °C min., até a temperatura de 400 °C.

De posse dos resultados das análises era calculada a quantidade de água que cada amostra perdia no intervalo de temperatura de 100 a 200 °C. Considerava-se como água adsorvida aquela que a argila perdia no intervalo de temperatura entre 100 e 110 °C, ou seja, a quantidade de água que não estaria ligada quimicamente ao material, porém apresentaria uma interação física com a superfície das partículas sólidas. A água absorvida (perdida entre 110 e 200 °C), por outro lado, seria aquela que, de alguma maneira, estaria ligada quimicamente à argila, ou seja, é um dos tipos de água de hidratação da argila, além da água de solvatação dos cátions metais alcalinos e alcalino-terrosos, presentes nos espaços interlamelares da estrutura cristalina das argilas. Como dado final se obtinha um valor em gramas de água adsorvida/absorvida por grama de cada tipo de matéria-prima.

4.1.3 - Medidas de Densidade das Argilas em Presença de Água

O objetivo, neste ponto do trabalho, foi determinar a densidade de cada argila quando em presença de água, ou seja, obter dados para um futuro cálculo mais preciso da fração volumétrica da argila quando em suspensão aquosa. O método utilizado foi a picnometria, onde 5 amostras de aproximadamente 3 gramas de argila, seca e moída (condição padrão), eram colocadas em balões volumétricos de 10 ml e se completava parte do volume dos balões com água destilada. Posteriormente, se

fazia a aplicação de ultra-som, por 30 minutos, para a retirada de todo o ar presente no interior da amostra de argila e em seguida o volume dos balões era completado. É válido lembrar que o volume de cada balão volumétrico utilizado foi previamente tarado, completando-se seu volume com água destilada e fazendo-se a medida da massa em uma balança com resolução de 0,001g (média de 5 medidas). O volume de cada amostra era determinado pela diferença entre o volume do balão e a massa de água (medida em balança de 0,001g) adicionada para completá-lo. Porém, ao se introduzir água ao picnômetro, para se fazer a medida, certa parte é adsorvida/absorvida pela argila (valor obtido anteriormente). Logo, a medida direta de densidade (densidade picnométrica) obtida possui um erro, já que o volume da amostra de argila é determinado pela diferença entre o volume do picnômetro e o volume de água introduzido no mesmo. A determinação de uma densidade corrigida (densidade em água) foi realizada da seguinte forma: i) a quantidade de água retida pela argila ($\text{g H}_2\text{O/g argila}$) foi incorporada à massa da amostra, já que agora se considera que essa está ligada diretamente à argila. ii) a mesma quantidade de água retida foi incorporada ao volume da amostra, pois se fez a consideração que ao reter certa massa de água a amostra aumenta seu volume na mesma quantidade.

4.1.4 - Medidas de Capacidade de Troca Catiônica

Foram realizados ensaios de capacidade de troca catiônica (CTC) em cada uma das argilas estudadas. O método empregado utilizava um recipiente contendo 100 ml de uma solução aquosa (água bidestilada) de um composto químico que atuava como doador de cátions, à qual eram adicionados 10 g de argila (condição padrão) e a dispersão era mantida em agitação por 24 horas. Posteriormente era medida a quantidade de íons trocados entre o argilomineral e a solução previamente filtrada. Para isso era feita a análise química, via plasma (ICP), dos elementos Na, K, Ca, Mg, Ba, Fe e Al presentes na solução. Os resultados de CTC eram calculados em miliequivalentes (meq) dos cátions trocados por 100 g de argila. Foram utilizados o BaCl_2 (solução 0,5N), o LiCl (solução 1N) e o HCl (solução 0,1N) como doadores de cátions, com o objetivo de se investigar o efeito do tipo de cátion sobre a CTC das argilas. As concentrações das soluções de Ba e Li foram selecionadas no sentido de se manter sempre constante a concentração de cargas positivas

presentes nas soluções. Para a solução de HCl a concentração foi reduzida, devido ao alto poder de troca que o íon H^+ apresenta, além de que este poderia atacar a estrutura do argilomineral em suspensão. No caso das bentonitas, a amostra utilizada era de apenas 1 g dispersa em 100 ml de solução. Estes minerais, além de apresentarem alto valor de CTC, possuem também a tendência de formar um gel para pequenos valores de concentração, ainda mais em presença de íons floculantes como Ba^{+2} e H^+ .

4.1.5 - Medidas de Área Superficial Específica

Foram realizadas as medidas de área superficial das argilas estudadas utilizando o método BET. Este método determina a área superficial de um pó correlacionando-a com a quantidade de gás hélio que adsorve-se ao mesmo, quando submetido a temperaturas criogênicas (porta amostra imerso em nitrogênio líquido). Três amostras de cada argila (condição padrão) eram previamente tratadas a 100 °C, sob fluxo de N_2 , por um período de 2 horas, sendo posteriormente feitas as medidas. As bentonitas, que possuem água de hidratação estrutural que é perdida a temperaturas em torno dos 200 °C, eram submetidas a um tratamento a 300 °C por um tempo de 1 hora.

4.1.6 - Análises Granulométricas

Foram realizadas análises granulométricas de todas as matérias-primas, as quais eram previamente preparadas na condição padrão. Foi utilizado um granulômetro por difração laser para a realização das medidas. Uma amostra de aproximadamente 1 g de argila era dispersa em 30 ml de água destilada, com auxílio de um agitador magnético. Usando uma pipeta, introduzia-se uma quantidade desta suspensão no equipamento até se atingir uma concentração de partículas suficiente para a realização da medida. Fazendo-se medidas sucessivas, sempre sob a atuação de ultra-som, podia-se acompanhar os fenômenos de aglomeração das partículas de argila e com isso selecionar a medida mais representativa da distribuição de tamanho de partículas de cada argila.

4.1.7 - Medidas de Potencial Zeta

Os valores de potencial zeta das partículas das argilas estudadas foram determinados em um equipamento Zeta Plus. Tal equipamento mede a mobilidade eletroforética das partículas dispersas em água, via difração laser, e transforma este valor em potencial eletrocinético. A preparação das amostras a serem submetidas a medida era realizada seguindo a seguinte rotina: i) preparação de uma suspensão de argila (condição padrão), em água destilada, com concentração de 25 % em volume de sólidos; ii) medição do pH da suspensão em um equipamento com resolução de 0,01; iii) retirada de uma amostra de 2 ml de dispersão que era diluída para 10 ml (água destilada); iv) centrifugação desta amostra por um tempo de 10 min. a 1000 rpm; v) retirada de 1 ml do sobrenadante que era novamente diluído para 10 ml; vi) nova centrifugação por um período de 10 min. a 1000 rpm; vii) e finalmente uma amostra do sobrenadante da centrifugação era submetida à medida. Toda esta seqüência de procedimentos era realizada para que se obtivesse uma amostra de suspensão que possuísse apenas partículas de argila com dimensões dentro da faixa coloidal. Além disso, o equipamento exige que a amostra seja suficientemente diluída para que não ocorram colisões entre as partículas que migram entre dois eletrodos, o que acarretaria em erro na medida da mobilidade eletroforética (partículas grosseiras presentes também causam o mesmo efeito).

4.1.8 - Ensaio Reológico – A Influência da Concentração de Sólidos

Os ensaios reológicos foram realizados utilizando um viscosímetro rotacional, com controle da taxa de deformação aplicada, via computador (HAAKE). Os ensaios tinham o objetivo de determinar a evolução das curvas de escoamento de suspensões preparadas com cada uma das argilas estudadas (condição padrão) em função da concentração volumétrica de sólidos presentes. Eram preparadas amostras de 150 ml de suspensão, homogeneizadas em um moinho rápido de laboratório por 5 minutos, com concentrações variando de 5% a 30% em volume de argila, em água destilada. Para concentrações superiores ficava impossível a realização dos ensaios no equipamento utilizado. O cálculo das quantidades de argila e água necessários para a preparação de uma suspensão, com uma dada

concentração volumétrica de sólidos, eram realizados utilizando os valores de densidade em água (densidade corrigida) determinados anteriormente. Cada ensaio reológico era realizado em cinco etapas, programadas em seqüência no programa do equipamento, sendo elas: i) aplicação de uma taxa de deformação de 500 s^{-1} durante 30 s, para eliminação de toda a “história” da preparação das amostras; ii) a amostra era mantida em repouso por 2 min.; iii) aplicação de uma taxa de deformação ascendente de 0 a 500 s^{-1} num intervalo de tempo de 10 min.; iv) em seguida a taxa de deformação permanecia constante em 500 s^{-1} por um período de 10 min.; v) e finalmente era aplicada uma taxa de deformação descendente de 500 a 0 s^{-1} também num período de 10 min. Os resultados das curvas de fluxo eram arquivados em computador e, posteriormente, correlacionados com o modelo reológico de Herschel e Bulkley, através de uma opção existente no próprio programa do equipamento.

4.2 – Mecanismos de Estabilização de Suspensões de Argilas

4.2.1 - Defloculantes

Em geral, uma dispersão coloidal de argila pode ser estabilizada por defloculantes que operam segundo três mecanismos básicos: estabilização eletrostática; estérica; e por ação seqüestrante de cátions flocculantes. Neste trabalho foram utilizados defloculantes que agem, prioritariamente, segundo cada um dos três mecanismos, para a estabilização de suspensões produzidas com as argilas em estudo. O tripolifosfato de sódio PA ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) foi o defloculante utilizado para o estudo da estabilização eletrostática, já que este age, preferencialmente, através deste mecanismo; o poliacrilato de sódio ($(\text{C}_3\text{H}_5\text{-COONa})_n$) de baixo peso molecular (2100 g/gmol) o de atuação estérica; e o fosfonato de sódio ($\text{HPO}(\text{ONa})_2$), diluído em água destilada a 33% em peso, o de atuação por captura de íons flocculantes (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+3} , etc.). É válido salientar que os defloculantes utilizados apresentam mais de um dos mecanismos de defloculação, porém um deles é o mais pronunciado. Por exemplo, o tripolifosfato de sódio apesar de atuar na estabilização eletrostática, tem

uma certa atuação seqüestrante de cátions e o poliacríato atua também na estabilização eletrostática.

4.2.2 - Curvas de Defloculação das Suspensões de Argila

O efeito da adição de defloculante sobre as propriedades reológicas das suspensões de cada uma das argilas foi determinado nesta etapa do trabalho. Foram preparadas suspensões, seguindo o mesmo procedimento apresentado na etapa anterior de ensaios reológicos, com 25% de concentração volumétrica de sólidos, nas quais introduziam-se os defloculantes. Posteriormente, era feita a medida do pH das suspensões. Foram utilizados os três tipos de defloculantes, em cada uma das argilas, para quatro valores de concentração crescentes. A concentração de defloculante foi calculada em percentagem em peso, em relação à argila seca. As medidas reológicas foram realizadas no mesmo viscosímetro com controle da taxa de deformação, seguindo o mesmo procedimento apresentado, anteriormente, na etapa de ensaios reológicos.

4.2.3 - Medidas de Potencial Zeta

Os resultados obtidos nesta etapa serviram para correlacionar a influência da concentração de cada tipo de defloculante, sobre o potencial zeta das partículas das argilas estudadas. Da mesma maneira que na etapa imediatamente anterior, eram preparadas suspensões com concentração de 25% em volume de argila em água destilada, onde eram introduzidos os três tipos de defloculantes, para os mesmos quatro níveis de concentração utilizados na etapa anterior. Toda a rotina de preparação das amostras e da realização das medidas foram as mesmas utilizadas para as medidas de potencial zeta na etapa de caracterização, já apresentada.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos com a realização deste trabalho serão apresentados e discutidos, para melhor compreensão, em duas etapas. Numa primeira etapa serão apresentados e analisados os resultados de caracterização de todas as matérias-primas estudadas. Posteriormente, serão discutidos os resultados da influência da adição de defloculantes sobre as propriedades reológicas das suspensões formuladas com as argilas.

5.1 – Caracterização das Matérias-Primas

5.1.1 - Análises Químicas e Mineralógicas

Os primeiros ensaios realizados na etapa de caracterização foram os de análise química e de difratometria de raios X de todas as argilas estudadas. A tabela 5.1 apresenta os resultados de análise química dos elementos mais representativos, presentes na composição e da perda ao fogo de cada argila (P.F.). Na tabela 5.2 são apresentadas as fases mineralógicas majoritárias que fazem parte da composição de cada uma das matérias-primas. Os resultados de difração de raios X (difratogramas) são mostrados no ANEXO deste trabalho, onde as matérias-primas são separadas em grupos que possuem, basicamente, a mesma composição mineralógica qualitativa (fases majoritárias).

Comparando os resultados de análise química e de difração de raios X pode-se notar que as argilas selecionadas se dividem em quatro grupos em termos de composição: i) as caulínicas (Caulim SP, Caulim C201 e a Argila APR1); ii) as montmoriloníticas (Bentonita W13, Bentonita 1 e Bentonita 3); iii) as caulínico-

montmoriloníticas (Argila TSMA e Argila DL34); iv) e as caulínico-ilíticas (Argila UKR e Argila A420).

Matéria-Prima	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P.F.
Caulim SP	47,15	36,6	0,12	0,3	0,07	1,65	0,7	0,11	13,19
Caulim C 201	50,47	34,33	0,09	0,26	0,09	1,36	0,69	0,17	12,49
Argila APR 1	50,07	29,67	1,66	1,87	0,09	0,33	1,52	1,92	12,82
Argila UKR	63,98	23,12	0,36	0,57	0,42	2,21	1,14	1,24	6,9
Argila A 420	71,2	16,41	0,12	0,92	0,14	2,94	2,34	0,59	5,3
Bentonita W13	66,88	14,01	1,53	2,26	2,54	0,72	1,59	0,24	5,59
Bentonita 1	69,94	12,96	3,42	1,5	0,5	3,01	1,79	0,28	5,73
Bentonita 3	56,36	19,27	1,3	3,35	0,87	1,62	6,61	0,88	9,39
Argila TSMA	62,18	24,19	0,68	0,87	0,06	0,75	1,62	0,63	8,97
Argila DL 34	54,75	27,4	1,35	1,7	0,85	2,02	1,65	0,23	9,96

Tabela 5.1: Resultados das análises químicas das argilas estudadas.

Matéria-Prima	Fases Mineralógicas Majoritárias
Caulim SP	Caulinita
Caulim C201	Caulinita
Argila APR1	Caulinita - Quartzo
Argila UKR	Caulinita - Ilita - Quartzo
Argila A420	Caulinita - Ilita - Quartzo
Bentonita W13	Montmorilonita Sódica
Bentonita 1	Montmorilonita Cálcica -15 Å
Bentonita 3	Montmorilonita Cálcico-Sódica
Argila TSMA	Caulinita - Montmorilonita Cálcico-Sódica - Quartzo
Argila DL34	Caulinita - Montmorilonita Cálcica -15 Å - Quartzo

Tabela 5.2: Matérias-primas e suas fases mineralógicas majoritárias.

O Caulim SP é composto basicamente por caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), que é confirmada pela presença dos picos em 7,16, 3,58 e 1,62 Å (entre outros) em sua difração de raios X. Uma análise junto ao banco de dados do difratômetro utilizado

na realização das medidas, levando também em consideração a análise química da argila, mostra que o silicato de cálcio (Ca_2SiO_4), o óxido de titânio (TiO_2), o silicato de magnésio (MgSiO_3), e o sulfato de sódio (NaSO_4) são os prováveis contaminantes desta matéria-prima (em ordem de significância). O Caulim C201 apresenta picos de raio X em 7,17, 3,58 e 1,62 Å, que confirmam a caulinita. O quartzo (SiO_2) é o principal contaminante desta matéria-prima (picos em 3,34, 1,82 e 2,46 Å). Além deste o óxido de titânio, o silicato de cálcio, o sulfato de sódio e os feldspatos ($(\text{K,Na})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$) são compostos prováveis na composição da argila. A Argila APR1 possui picos em 3,58, 1,62 e 2,50 Å que caracterizam uma caulinita relativamente bem cristalizada. O pico de maior intensidade em seu raio X é o pico mais intenso do quartzo (3,34 Å), indicando que há uma quantidade significativa deste composto na composição da argila (picos em 1,82 e 2,46 Å). O valor acentuado de SiO_2 em sua análise química, quando comparado aos das duas argilas precedentes, confirma tal afirmação. Compostos como o óxido de titânio, o feldspato e alguns compostos de cálcio (sulfato, carbonato, etc.) são outras prováveis impurezas presentes na composição desta argila. A elevada perda ao fogo deste grupo de argilas está relacionada, principalmente, à perda das hidroxilas (OH^-) presentes na estrutura cristalina da fase caulinita. Cada mol de caulinita perde 4 moles de OH^- quando se atinge temperaturas da ordem de 550 °C. Pode-se notar, analisando os resultados de perda ao fogo deste grupo, que o Caulim SP apresenta o maior valor de perda pois, por ser o menos contaminado com quartzo, apresenta uma maior quantidade de fase caulinita. Outra fonte de perda ao fogo está relacionada a existência de matéria orgânica na composição da argila.

Dentro do grupo das montmorilonitas, a Bentonita W13 apresenta picos de raio X em 12,4, 4,49 e 2,58 Å, típicos de uma montmorilonita sódica ($\text{Na}_x(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2z\text{H}_2\text{O}$). Seu principal contaminante é o quartzo (picos em 3,35, 1,82 e 2,28 Å), além dos feldspatos, do fluoreto de cálcio (CaF_2), do óxido de titânio, da cristobalita (SiO_2), do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e da hematita (Fe_2O_3). A Bentonita 1 é composta por uma montmorilonita cálcica (montmorilonita-15 Å), pois apresenta picos em 15,7 (14,6), 4,50 e 3,04 Å. Além disso o alto teor de cálcio em sua análise química confirma esta afirmação. Seu pico de raio X mais intenso é o pico principal da cristobalita (4,04 Å), indicando que esta seja a impureza principal desta argila (picos em 2,49 e 2,85 Å). Os feldspatos, o quartzo, os fluoretos de cálcio e lítio, o silicato de cálcio e a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) são seus outros contaminantes.

Pode-se dizer que a Bentonita 3 é composta por uma montmorilonita cálcico-sódica de 15,0 Å. Seu pico característico da montmorilonita está posicionado em 14,6 Å, ou seja, entre o valor do pico mais intenso de uma montmorilonita cálcica (15,0 Å) e de uma montmorilonita sódica de 12,9 Å (vide também os teores de Na e Ca na tabela 5.1). Além disso, seu pico secundário posicionado em 4,50 Å também é muito próximo aos picos secundários das montmorilonitas sódica e cálcica (4,51 e 4,50 Å, respectivamente). Seu principal contaminante é o quartzo (picos em 3,34, 4,27 e 1,81Å), além dos feldspatos, do óxido de titânio, e de compostos de bário. O alto teor de ferro presente na composição da argila pode indicar que este apareça na forma de substituições isomorfas na estrutura da argila, pois não foi notada a presença de nenhum composto de ferro em seu difratograma de raios X. A perda ao fogo deste grupo de matérias-primas é relativamente pequena, quando comparada aos valores das do grupo das argilas cauliníticas. Isto porque a caulinita, que apresenta uma estrutura 1:1 (tetraedro de Si e octaedro de Al), possui uma quantidade relativa em moles de OH⁻ superior a da montmorilonita, que é caracterizada por uma estrutura 2:1. Observando as fórmulas químicas das fases caulinita e montmorilonita, apresentadas nos parágrafos anteriores, pode-se constatar que cada mol de caulinita apresenta 4 moles de OH⁻ enquanto que para a montmorilonita são apenas 2 moles. Além disso, a perda ao fogo de uma montmorilonita é também altamente dependente da quantidade z de moles de água de solvatação dos cátions (vide fórmula da montmorilonita neste parágrafo) que esta possui em sua estrutura.

A Argila TSMA possui uma composição mista de caulinita e montmorilonita. A caulinita presente apresenta uma cristalização diferenciada de uma caulinita padrão, já que seu pico de raio X mais intenso se posiciona em 7,24 Å. Porém, o difratograma desta matéria-prima apresenta picos secundários em 3,58 e 2,50 Å (idênticos aos de uma caulinita padrão) que confirmam a presença desta fase argilomineral. Outra fase majoritária de sua composição é uma montmorilonita cálcico-sódica de 15 Å, já que apresenta um pico em 14,6 Å (vide Bentonita 3). Sua principal impureza é o quartzo, já que os picos mais intensos de seu difratograma coincidem com os picos mais intensos deste mineral (apresenta picos em 3,35, 4,27 e 1,82 Å). Outros contaminantes presentes são, o óxido de titânio, os feldspatos e o silicato de cálcio. A Argila DL34 é a outra matéria-prima componente deste grupo. A presença de caulinita em sua composição é confirmada pela presença de picos em

7,29 (7,13), 3,58 e 2,50 Å. É composta também por uma montmorilonita cálcica-15 Å, já que apresenta picos em 15,33, 4,51 e 3,02 Å (vide teor de CaO na tabela 5.1). Seus principais contaminantes são o quartzo, os feldspatos, o fluoreto de cálcio e a dolomita. As argilas caulínico-montmoriloníticas apresentam um valor de perda ao fogo intermediário, dentro do intervalo dos valores típicos destes dois tipos de fase argilomineral.

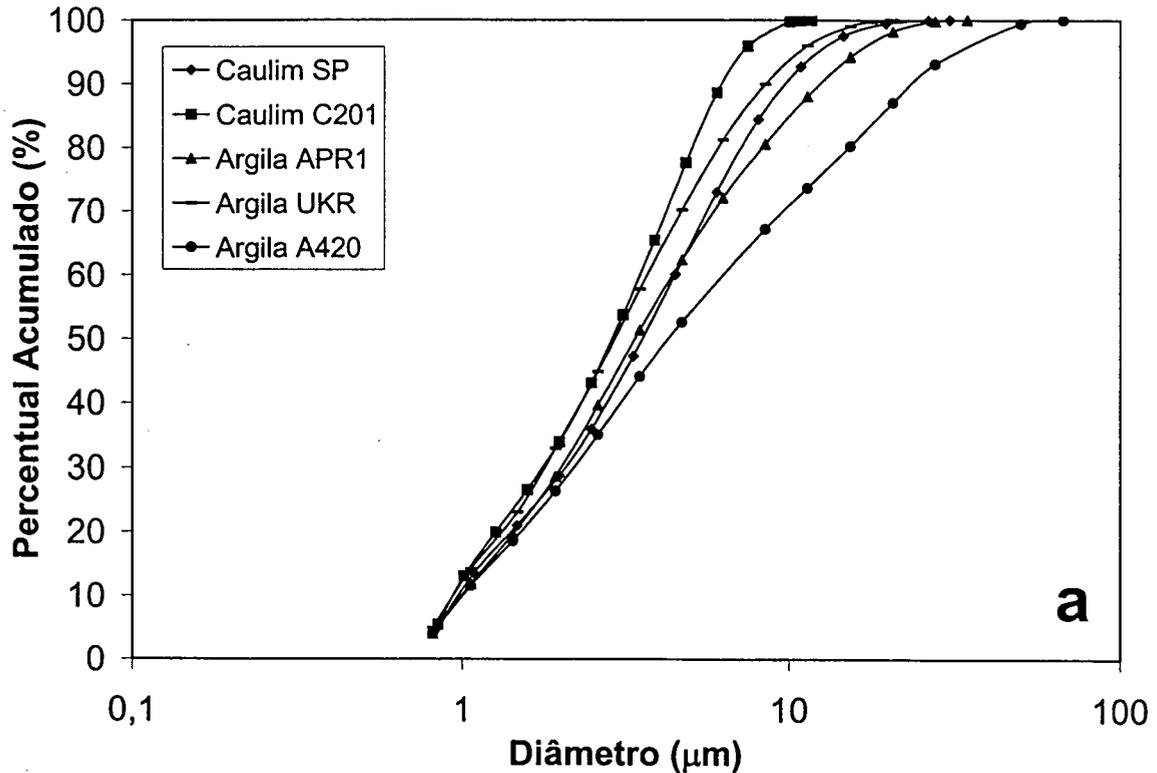
Completando o grupo de argilas estudadas tem-se aquelas caulínico-iliticas. A Argila UKR apresenta picos de raio X em 7,18, 3,58 e 2,50 Å que confirmam a presença da fase caulinita em sua composição mineralógica. A illita ($KAl_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$) é uma fase mineralógica caracterizada por apresentar seu pico de raio X mais intenso em 3,34 Å, ou seja, sobreposto ao pico mais intenso do quartzo, que é um dos contaminantes mais comuns deste tipo de argila. Entretanto, a existência de picos localizados em 1,98, 10,06 e 5,01 Å mostram que a illita é um dos argilominerais que compõe a Argila UKR. Como dito anteriormente, o quartzo é o contaminante principal desta argila, já que apresenta o pico em 3,35 Å como o mais intenso de seu difratograma (picos também em 4,26 e 1,82 Å). O óxido de titânio e os feldspatos são outras impurezas menos representativas. A Argila A420 tem um difratograma muito similar ao da argila anterior. Possui picos localizados em 7,19, 3,58 e 1,61 Å que caracterizam a presença de caulinita e picos em 2,60, 1,98 e 10,0 Å que confirmam a existência de illita. Vale ressaltar que esta matéria-prima apresenta as maiores intensidades dos picos de SiO_2 dentre as estudadas, o que indica uma importante contaminação deste mineral em sua composição. Isto é confirmado pela grande intensidade dos picos em 3,34, 4,26 e 1,82 Å. Como no caso da Argila UKR suas impurezas secundárias são o óxido de titânio e os feldspatos, além do silicato de cálcio. Este grupo de argilas apresenta um valor de perda ao fogo relativamente pequeno, que pode ser devido: i) a illita, como no caso da montmorilonita, possuir uma estrutura 2:1; ii) a pequena quantidade de caulinita que tem em sua composição (é um indicativo disto); iii) e a acentuada contaminação com quartzo destas argilas (vide Argila A420).

Não foram realizadas análises mineralógicas quantitativas (análise racional) das argilas estudadas, pois o objetivo da etapa de caracterização que segue, era o de determinar características físicas e químicas das argilas, que pudessem dar subsídio para a descrição do comportamento reológico das suspensões das mesmas. Uma análise mineralógica quantitativa, assim como a própria análise

química de uma argila, não pode ser traduzida em uma variável física que pudesse ser correlacionada ao comportamento reológico da suspensão.

5.1.2 - Análises Granulométricas

As figuras 5.1 a) e b) apresentam os resultados das análises granulométricas das argilas estudadas na forma de suas curvas de distribuição acumulada. A partir deste ponto, a análise dos resultados será feita dividindo as argilas em dois grupos mais gerais, em termos de composição mineralógica: as argilas cauliniticas - AC (Caulim SP, Caulim C201, Argila APR1, Argila UKR e Argila A420) e as argilas montmoriloníticas - AM (Bentonita W13, Bentonita 1, Bentonita 3, Argila TSMA e Argila DL34). Observando os resultados pode-se notar que apesar de serem moídas, seguindo o mesmo procedimento e durante o mesmo período de tempo, as argilas apresentaram distribuições de tamanho de partículas diferenciadas.



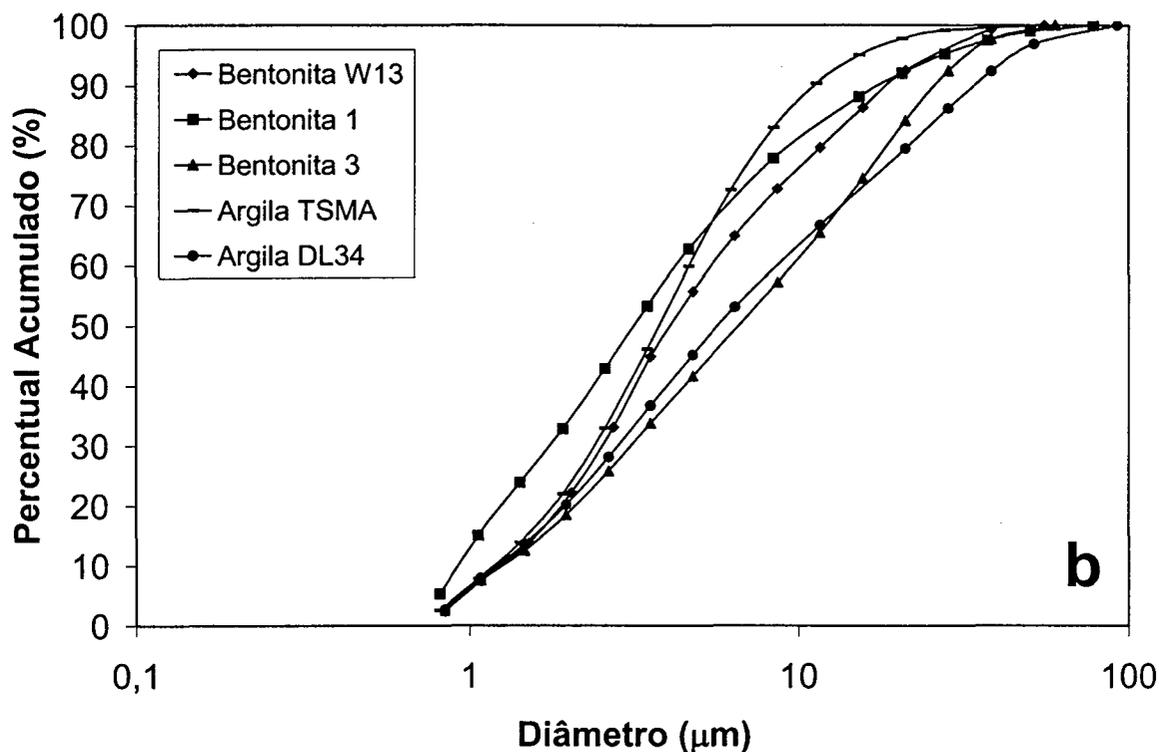


Figura 5.1: Curvas de distribuição granulométrica acumulada das argilas: a) argilas caulínicas; b) argilas montmoriloníticas.

Os diâmetros de partícula máximo das distribuições granulométricas das argilas caulínicas oscilaram entre 10 e 66 μm para o Caulim C201 e a Argila A420, respectivamente. Os diâmetros para 50% acumulado (d_{50}), que representam a moda da distribuição, variaram de 2,8 μm para o caso do Caulim C201 a 4,6 μm para a Argila A420. As curvas acumuladas apresentaram tendências de comportamento diferenciadas. O caulim C201 apresenta uma distribuição com partículas finas, com um espectro de tamanhos bastante estreito. A amplitude deste espectro é dada pela inclinação acentuada da curva de distribuição desta matéria-prima. Uma inclinação menos acentuada, como no caso da Argila A420, caracteriza uma distribuição com espectro de tamanhos bastante largo. A Argila A420 possui uma distribuição mais grosseira, pois é, dentre todas, a mais contaminada com quartzo (vide tabela 5.1). Este mineral sempre é o componente das frações de partículas mais grosseiras da argila que contamina. As três demais argilas deste grupo apresentam um comportamento bastante similar. Suas curvas granulométricas estão posicionadas dentro do intervalo onde os extremos são as argilas discutidas anteriormente.

Dentro do grupo das argilas montmoriloníticas, os diâmetros máximos das distribuições foram sempre superiores aos das argila cauliníticas. Os valores variaram entre 50 e 92 μm para as Argilas TSMA e DL34, respectivamente. Os diâmetros d_{50} também foram maiores, oscilando entre 3,7 μm para a Argila TSMA e 6,0 μm para a Argila DL34. As curvas de distribuição apresentaram tendências de comportamento bem mais diversas, quando comparadas àquelas do grupo anterior. Mais uma vez, a Argila TSMA, que apresenta a distribuição com partículas mais finas, apresentou a curva de distribuição com espectro de tamanhos mais estreito. Logo, pode-se afirmar que argilas compostas por partículas finas tendem a ter distribuições de tamanho de partículas mais homogêneas.

5.1.3 - Medidas de Área Superficial Específica

Complementando a caracterização das matérias-primas em termos do aspecto das partículas que as compõem, a tabela 5.3 mostra os resultados de área superficial específica obtidos para as argilas, acompanhados do valor do desvio padrão obtido das três medidas realizadas.

Grupo	Matéria-Prima	Área Superficial (m^2/g)	Desvio Padrão
AC	Caulim SP	13,9	+/- 0,1
	Caulim C 201	19,8	+/- 0,7
	Argila APR 1	41,4	+/- 0,6
	Argila UKR	27,4	+/- 1,4
	Argila A 420	24,9	+/- 0,1
AM	Bentonita W13	62,9	+/- 1,3
	Bentonita 1	37,6	+/- 1,8
	Bentonita 3	76,0	+/- 1,1
	Argila TSMA	37,0	+/- 1,8
	Argila DL 34	32,0	+/- 1,4

Tabela 5.3: Valores de área superficial específica para as matérias-primas.

Fazendo uma comparação entre os resultados das análise granulométricas e das áreas superficiais obtidas pode-se notar que não existe uma correlação direta

entre os mesmos. Ou seja, argilas que possuem partículas bastante finas (Caulim C201) apresentam valores de área superficial pequenos, quando comparados aos outros valores obtidos para argilas que possuem partículas mais grosseiras (Bentonita W13).

Existem dois fatores importantes que também devem ser levados em consideração quando da análise dos resultados de área superficial. O primeiro, diz respeito à forma ou ao aspecto superficial da partícula. Ou seja, partículas de um sólido com forma e superfície muito irregulares possuem área superficial elevada. Vale lembrar que este é um dos motivos que levam o processo de moagem a contribuir muito para o aumento da área superficial de um pó. Isto pode explicar o porque dos valores elevados de área superficial obtidos para o caso da argila APR1, já que é uma argila caulínica que possui partículas relativamente grosseiras (vide figura 5.1 a). O outro fator a ser lembrado é o de que, por questões de estrutura cristalina, existem argilominerais que possuem áreas superficiais maiores que outros. Como no caso da montmorilonita (estrutura 2:1) que tem elevada área superficial (existência de espaços interlamelares) e da caulinita (estrutura 1:1) caracterizada por possuir um valor inferior. Observando os resultados, pode-se notar que os valores de área superficial das argilas montmoriloníticas (bentonitas) são bastantes superiores aos das argilas caulínicas (caulins). A Bentonita 3, que é constituída basicamente por uma montmorilonita de 15 Å (o maior espaço interlamelar), possui o maior valor de área superficial dentre as argilas estudadas. Entretanto, é importante observar, também, que os valores de área superficial das argilas que possuem composição mineralógica e distribuição granulométrica semelhantes, apresentam-se com a mesma ordem de grandeza.

Analisando os resultados do grupo de argilas caulínicas pode-se constatar que o Caulim C201 possui um valor de área superficial mais elevado do que o do Caulim SP, pois ele é composto por partículas mais finas. Além disso, as argilas caulínico-ilíticas também possuem valores muito similares e do mesmo modo a Argila UKR, que apresenta o maior valor, possui partículas com dimensões inferiores. A presença de illita (estrutura 2:1) na sua composição faz com que os valores sejam mais elevados do que os dos caulins, pois este argilomineral também possui espaços interlamelares.

Dentro do grupo das argilas montmoriloníticas, as bentonitas, como era de se esperar, apresentaram os maiores valores de área superficial. A Bentonita 3 possui

a maior área, seguida pela Bentonita W13. Esta última, apesar de ser caracterizada por possuir partículas mais fina, quando comparada a Bentonita 3, tem um valor de área superficial menor, pois é formada por uma montmorilonita com espaço interlamelar inferior (12,4 Å). A Bentonita 1, por ter partículas mais grosseira, possui o menor valor desta variável, dentre as três estudadas. As argilas caulinitico-montmoriloníticas, pela presença da fase caulinita, tem valores menos pronunciados de área superficial. Mais uma vez, a Argila TSMA, que é caracterizada por ter partículas mais finas, tem um valor maior desta variável, quase comparável ao valor da Bentonita 1. Pelo mesmo motivo a Argila DL34 (partículas grosseiras) possui o menor valor de área superficial, dentre todas as argilas deste grupo.

5.1.4 - Análises Termogravimétricas

As quantidades de água adsorvida/absorvida e o valor total de água incorporada por grama de cada matéria-prima, determinadas por análise termogravimétrica, são mostrados na tabela 5.4.

Grupo	Matéria-Prima	Perda em Peso (%)			g H ₂ O / g argila
		100-200°C	100-110°C	110-200°C	
AC	Caulim SP	8,7	8,5	0,2	0,12
	Caulim C 201	5,1	4,6	0,5	0,07
	Argila APR 1	12,2	11,4	0,8	0,19
	Argila UKR	2,7	2,0	0,7	0,04
	Argila A 420	13,8	13,2	0,6	0,21
AM	Bentonita W13	46,6	42,7	3,9	2,01
	Bentonita 1	19,4	16,8	2,6	0,38
	Bentonita 3	39,8	31,5	8,3	1,36
	Argila TSMA	9,2	7,3	1,9	0,14
	Argila DL 34	17,7	15,5	2,2	0,30

Tabela 5.4: Valores obtidos das análises termogravimétricas.

Considera-se como água adsorvida aquela que a argila perde no intervalo de temperatura entre 100 e 110 °C, ou seja, é a quantidade de água que não está ligada quimicamente ao material, porém apresenta uma interação física com a

superfície das partículas sólidas. A água absorvida (perdida entre 110 e 200 °C), por outro lado, é aquela que de alguma maneira está ligada quimicamente à argila, ou seja, é um dos tipos de água de hidratação da argila, além da água de solvatação dos cátions metais alcalinos e alcalino-terrosos, presentes nos espaços interlamelares da estrutura cristalina das argilas.

A tabela 5.4 apresenta os valores percentuais, em cada um dos intervalos de temperatura, da quantidade de água perdida por cada uma das argilas, além de um valor total, calculado em base seca, que exprime a quantidade de água adsorvida e absorvida por grama de cada argila. Este último valor é de fundamental importância para se fazer a correção dos valores de densidade das argilas que foram medidos posteriormente. Fazendo uma análise superficial dos resultados obtidos, pode-se dividir as argilas em dois grupos de retenção de água: de baixa ($< 0,30$ g/g de argila) e de alta retenção de água ($> 0,30$ g/g de argila). Além disso, pode-se observar que praticamente toda a água retida pelas argilas é água do tipo adsorvida. A quantidade de água absorvida só é representativa para os casos onde a argila possui montmorilonita em sua composição.

Analisando o grupo de argilas que apresentam alta retenção de água, que é formado por argilas montmoriloníticas, pode-se concluir que a adsorção de água é dependente da área superficial específica da argila e da quantidade efetiva e do tipo de contaminantes que esta possui na composição. As bentonitas W13 e 3, que apresentam os maiores valores de área superficial (vide tabela 5.3), possuem também as maiores quantidades de água adsorvida. Utilizando o que foi exposto quando da discussão dos resultados de área superficial pode-se concluir o porque de a Bentonita W13 apresentar o maior valor de água adsorvida. Neste ponto, é a distribuição de tamanho de partículas que interfere de maneira mais marcante sobre este valor. De fato, a Bentonita W13 apresenta partículas mais finas, quando comparada a Bentonita 3. Ou seja, o fato de a Bentonita 3 possuir uma área superficial mais elevada, devido ao seu espaço interlamelar maior, não aumenta a quantidade de água adsorvida, pois a água retida neste espaço será uma água do tipo absorvida (água de solvatação de cátions, etc.). As demais argilas destes grupo possuem área superficial inferior e, por conseqüência, um valor de água adsorvida menor. Além disso a presença da caulinita e do quartzo (contaminante) na composição da argila reduz mais ainda esse valor.

As quantidades de água absorvida, das argilas do grupo de alta retenção de água estão diretamente ligadas à presença e ao tipo da montmorilonita presente na composição da argila. As argilas deste grupo possuem os maiores valores de absorção. A Bentonita 3, que é formada por uma montmorilonita cálcico-sódica de 15 Å, apresenta o maior valor de água absorvida dentre todas as argilas estudadas.

Já para o grupo de argilas com baixa retenção de água, da mesma maneira, os valores de área superficial são importantes na descrição dos resultados obtidos. A presença da fase caulinita e de contaminantes também exercem sua importância. A Argila APR1, que possui um alto valor de área superficial, é caracterizada por um alto valor de água adsorvida. Por outro lado, o Caulim SP apesar de possuir o menor valor de área superficial, apresenta uma quantidade de água adsorvida relativamente alta, devido ao alto teor de caulinita em sua composição. Isto confirma a menor quantidade de água retida apresentada pelo Caulim C201, já que este possui quartzo como contaminante. O alto valor constatado para o caso da Argila A420 deve estar relacionado a presença de matéria orgânica em sua composição. Os ácidos húmicos que compõem a matéria orgânica de uma argila são altamente higroscópicos.

As quantidades de água absorvidas pelas argilas se mostraram sempre muito pequenas em relação à água adsorvida, pois todas elas são compostas por fases mineralógicas que não possuem a característica de incorporar água à sua estrutura.

5.1.5 - Densidades das Argilas em Presença de Água

Os valores médios de densidade em água (densidade corrigida), juntamente com os valores médios de densidade sem correção (densidade picnômetro), de cada matéria-prima, são apresentados na figura 5.2. O valor de densidade foi corrigido utilizando-se os valores de adsorção e absorção de água para cada argila. A tabela com os valores experimentais destas variáveis é colocada no ANEXO deste trabalho. Nela são apresentados, também, os valores de massa das amostras ensaiadas, do volume da amostra, determinado por picnometria e os valores densidade picnométrica e corrigida de cada amostra.

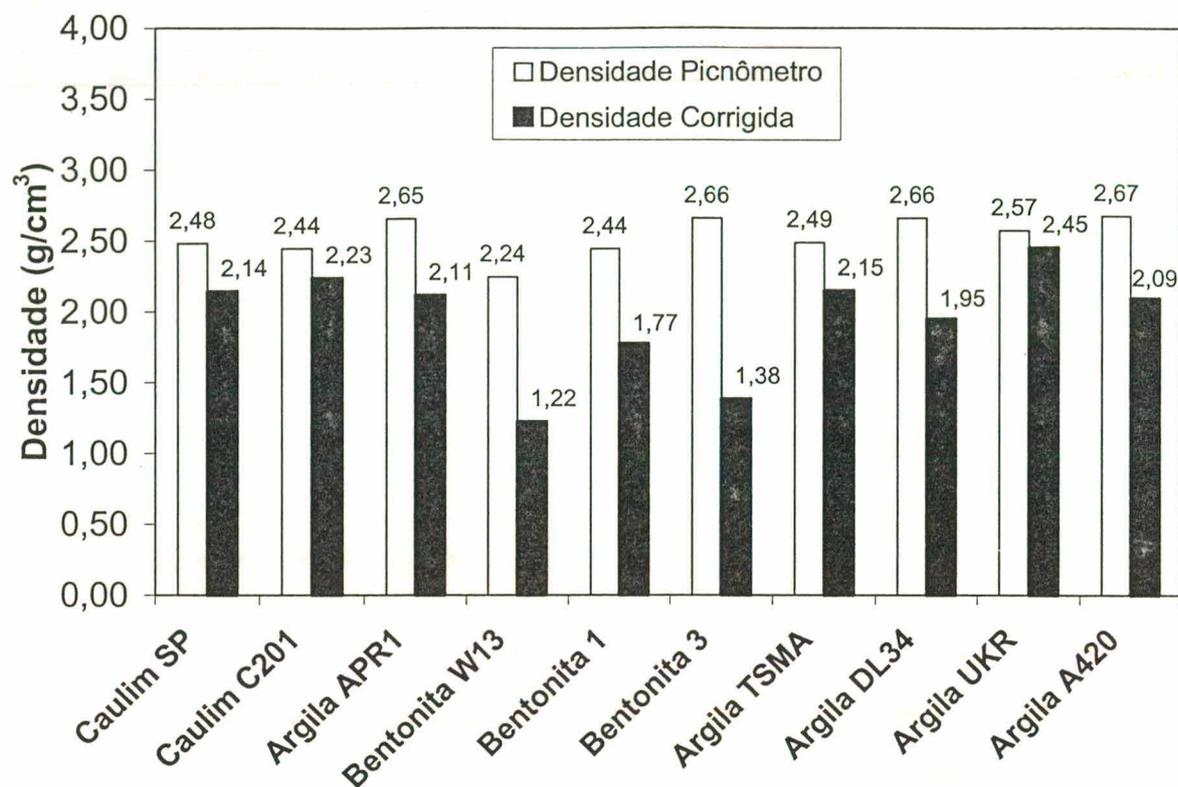


Figura 5.2: Valores de densidades corrigida e picnômetrica das argilas.

Observando os resultados da figura acima pode-se notar que, em geral, as argilas com maior valor de densidade picnômetrica são aquelas que também possuem altos valores de retenção de água e por conseqüência, valores de densidade corrigida menores. Isto porque, ao se introduzir água ao picnômetro, para se fazer a medida, a argila retém certa quantidade, que faz com que esta aumente de volume. Portanto, faz-se necessária a introdução de uma quantidade de água menor, para se completar o volume do picnômetro e a argila dá a impressão de possuir uma densidade superior à real. Logo, a medida direta obtida por picnometria em água possui um erro para mais, que aumenta à medida que o valor de retenção de água da argila aumenta.

Existem exceções dentre todos os resultados, como foi o caso, por exemplo, da Argila UKR e da Bentonita W13. Porém, pode-se afirmar que a composição química da argila contribui muito no seu valor de densidade. A Argila UKR, apesar da baixa retenção de água, apresentou um valor de densidade picnômetrica elevado. No entanto, este valor pode ser devido ao teor de quartzo, (que possui densidade de $2,7 \text{ g/cm}^3$) que a mesma apresenta na composição. Isto confirma,

também, a pequena quantidade de fases mineralógicas suscetíveis ao efeito da retenção de água que esta argila possui. A Bentonita W13 apresentou o menor valor de densidade picnométrica, dentre todas as argilas estudadas. Este valor de densidade pode estar relacionado a que, como esta matéria-prima tem uma grande tendência à formação de um gel, quando em contato com água, possivelmente a aplicação de ultra-som não foi suficiente para a retirada de todo o ar retido no interior da amostra gelificada. Com isso, o valor de sua densidade picnométrica, pode apresentar um erro adicional, relativo à presença desta segunda fase (ar) no interior da amostra.

5.1.6 - Medidas de Capacidade de Troca Catiônica

As quantidades totais, em miliequivalentes por 100 g de argila, dos cátions trocados (CTC), por cada matéria-prima, com as soluções dos três tipos de cátions de troca (H^+ , Li^+ e Ba^{+2}), são mostradas na tabela 5.5. Os dados discriminados em número de equivalentes para cada um tipos de íons trocados (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} , Fe^{+3} e Al^{+3}), de cada argila, para os três tipos de cátions de troca, foram colocados no ANEXO do trabalho.

		CTC (meq / 100 g)		
Grupo	Matéria-Prima	H^+	Li^+	Ba^{+2}
AC	Caulim SP	2,0	2,0	2,0
	Caulim C 201	2,0	1,0	1,0
	Argila APR 1	3,0	1,5	1,5
	Argila UKR	5,0	5,0	5,0
	Argila A 420	6,0	6,0	6,0
AM	Bentonita W13	68,0	81,0	65,0
	Bentonita 1	39,5	29,0	44,5
	Bentonita 3	33,0	46,5	39,0
	Argila TSMA	3,5	6,5	6,0
	Argila DL 34	8,0	10,0	12,0

Tabela 5.5: Resultados de CTC das argilas para cada tipo de cátion de troca.

Os resultados obtidos para as capacidades de troca catiônica confirmam os dados encontrados na literatura. A caulinita apresenta uma pequena CTC e que as montmorilonitas são os argilominerais que apresentam as maiores capacidades de troca. Além disso, pode-se notar também, que existe um grupo de argilas, com CTC intermediárias, devido ao fato de serem compostas por mais de uma fase argilomineral. De fato, os resultados obtidos dividem, nitidamente, as argilas em seus grupos de composição mineralógica, de modo que: i) as argilas caulínicas apresentam os menores valores de CTC; ii) as argilas montmoriloníticas os maiores; iii) as argilas caulínico-montmoriloníticas apresentam valores intermediários; e iv) as argilas caulínico-ilíticas possuem valores também intermediários, porém inferiores aos do grupo anterior, pois a fase illita é caracterizada por ter uma CTC inferior a da montmorilonita. A tabela 5.6 apresenta alguns resultados que podem dar subsídio para o entendimento do porquê das diferenças entre os valores de CTC das diversas fases argilominerais encontradas na natureza. Nesta tabela, são colocados os números de equivalentes (meq/100g de argila) de cada cátion permutável, calculados a partir da quantidade molar do cátion presente em 100 g de cada argila (tabela 5.1). Ou seja, ela mostra a quantidade total de cátions permutáveis que cada matéria-prima possui em sua composição.

Grupo	Matéria-Prima	NeqNa ⁺	NeqK ⁺	NeqCa ⁺²	NeqMg ⁺²	NeqFe ⁺³	TOTAL
AC	Caulim SP	2,3	35,0	1,1	3,7	3,2	45,3
	Caulim C 201	2,9	28,9	0,8	3,2	3,2	39,0
	Argila APR 1	2,9	7,0	14,8	23,2	7,0	55,0
	Argila UKR	13,5	46,9	3,2	7,1	5,3	76,0
	Argila A 420	4,5	62,4	1,1	11,4	10,9	90,3
AM	Bentonita W13	82,0	15,3	13,6	28,0	7,4	146,3
	Bentonita 1	16,1	63,9	30,5	18,6	8,3	137,4
	Bentonita 3	28,1	34,4	11,6	41,6	30,7	146,3
	Argila TSMA	1,9	15,9	6,1	10,8	7,5	42,2
	Argila DL 34	27,4	42,9	12,0	21,1	7,6	111,1

Tabela 5.6: Número de equivalentes de cátions permutáveis presentes na composição das argilas expressos em meq / 100 g de argila.

Os resultados da tabela 5.6 indicam que a capacidade de troca catiônica de uma argila está diretamente ligada à concentração de cátions permutáveis que a mesma apresenta na composição química. As argilas montmoriloníticas possuem os maiores valores de CTC, devido ao fato de terem a maior quantidade de cátions permutáveis na sua composição. Quando se coloca uma argila em uma solução, com uma concentração de cátions de troca em excesso, se estabelecem condições para que os cátions presentes em sua composição sejam permutados pelos cátions da solução. Esta troca ocorrerá até o ponto em que se estabeleça o equilíbrio termodinâmico. Logo, pode-se tratar a troca catiônica como uma reação química, que possui uma constante de equilíbrio. A constante será diretamente proporcional à razão entre a concentração de cátions cedidos pela argila à solução (valor de CTC da tabela 5.5) e concentração final de cátions de troca (H^+ , Li^+ ou Ba^{+2}) presentes na solução. Os cátions da solução migram por difusão, até os espaços inter-lamelares da estrutura da argila e ali se estabelece a troca. Os íons trocados migram também para o seio da solução por difusão. O fluxo de difusão de ambos os tipos de íons é dependente da concentração dos íons e da dimensão dos espaços inter-lamelares presentes na estrutura da argila.

Não se pode obter uma correlação entre a CTC de uma argila e sua concentração de cátions, devido ao motivo discutido a seguir. Usando como exemplo a Bentonita 3, pode-se notar que apesar de possuir uma alta concentração de cátions (comparável a da Bentonita W13), ela apresenta um valor de CTC relativamente baixo. Porém, esta argila tem em sua composição grandes quantidades de Mg^{+2} e Fe^{+3} , que são caracterizados por poderem estar presentes nas substituições isomorfas da estrutura cristalina da argila. Logo, os íons das substituições estão ligados e não se pode saber que quantidade desses íons são efetivamente disponíveis para a troca. Observando os resultados apresentados no ANEXO, pode-se notar que a quantidade de Mg^{+2} trocada é pequena, quando comparada ao valor que a argila possui na composição, e que o Fe^{+3} não é trocado.

Outro fator a ser lembrado, com a análise dos resultados das tabelas 5.5 e 5.6, é o de que o tipo e a carga do cátion de troca (H^+ , Li^+ e Ba^{+2}) causam alterações nos resultados de CTC das argilas estudadas. Os cátions de mesma carga são trocados com maior facilidade, ou seja, argilas que possuem grande quantidade de Ca^{+2} na composição, mostram um valor de CTC maior, quando o íon de troca é o Ba^{+2} . Isto pode ser notado nas argilas com alto valor de CTC, como no caso da Bentonita W13

(Bentonita 3), que apresenta um alto teor de Na^+ na composição, mostra o maior resultado de CTC para o caso do cátion de troca Li^+ (vide número de meq de Na trocados no ANEXO). Já para a Bentonita 1, que possui alto teor de Ca^{+2} , o maior resultado de CTC foi obtido com o Ba^{+2} e assim por diante. Os resultados de CTC para os íons de troca H^+ e Ba^{+2} são muito similares, pois estes dois cátions possuem uma relação carga/raio iônico elevada e similar (o Li apresenta uma relação menor). Dos resultados colocados no ANEXO pode-se concluir que os íons Na^+ e Ca^{+2} , presentes na composição das argilas, são aqueles que apresentam a maior facilidade de serem permutados.

Uma última consideração deve ser feita em relação as argilas APR1 e A420. O valor obtido para a CTC da Argila APR1, no caso do cátion H^+ , confirma o seu alto valor de área superficial específica (vide tabela 5.3). Como se pode notar seu valor de CTC, neste caso, é o dobro dos demais e é, também, o maior entre as argilas cauliniticas. De fato, como a argila é caracterizada por possuir alta área superficial, está muito mais sujeita ao ataque ácido do íon H^+ . Por consequência, parte da amostra, quando da realização do ensaio, é incorporada à solução e com isso, a quantidade de cátions determinada por análise química será maior (cátions ligados à estrutura da argila, ou seja, a princípio, cátions não permutáveis).

A Argila A420, apesar do alto teor de quartzo que apresenta na composição, mostrou um valor de CTC superior ao da Argila UKR (argilas do grupo das caulinitico-ilíticas). Este fato confirma a presença de matéria orgânica em sua composição, pois esta última é caracterizada por ter um alto valor de CTC.

5.1.7 - Medidas de Potencial Zeta

Os resultados do potencial eletrocinético das partículas das argilas estudadas, quando suspensas em água destilada e do pH das referidas suspensões são colocados na tabela 5.7. Fazendo uma análise apurada dos resultados obtidos nas tabelas 5.7 e 5.6, pode-se concluir que o potencial eletrocinético de partículas de argila suspensas em água é diretamente dependente de três fatores básicos: i) do pH da suspensão; ii) do estado de subdivisão das partículas suspensas (análise granulométrica e área superficial específica); iii) e da quantidade de cátions permutáveis presentes na composição química da argila.

Grupo	Matéria-Prima	Potencial Zeta (mV)	pH Natural
AC	Caulim SP	-18	4,3
	Caulim C 201	-18	4,4
	Argila APR 1	-16	4,6
	Argila UKR	-34	7,4
	Argila A 420	-10	3,9
AM	Bentonita W13	-42	9,8
	Bentonita 1	-26	7,8
	Bentonita 3	-32	7,4
	Argila TSMA	-10	4,6
	Argila DL 34	-30	7,1

Tabela 5.7: Resultados de potencial zeta das partículas e de pH das suspensões de argila.

O pH de uma suspensão de argila atua diretamente sobre o tipo e a magnitude da carga elétrica gerada nas arestas das partículas suspensas. Em pH ácido, a carga formada é positiva e esta causa um efeito de “neutralização” das cargas negativas presentes nas faces planas das partículas de argila. Este efeito, por sua vez, causa uma diminuição do potencial zeta destas partículas. Em pH alcalino o efeito é o oposto, pois a carga gerada nas arestas é negativa e, conseqüentemente, tem-se um aumento do potencial zeta. Observando os resultados da tabela 5.7 pode-se notar que a Argila A420, que apresenta o menor valor de pH, possui um potencial eletrocinético pequeno (valor em módulo) e que a Bentonita W13 por ser a mais alcalina tem o maior potencial zeta.

O estado de subdivisão das partículas atua diretamente sobre a relação entre a área total da região das arestas e a área total das faces planas das mesmas. Na verdade, em uma argila com partículas finas e com área superficial elevada, o quociente entre altura e comprimento das partículas se aproxima de 1. Logo, a relação entre as áreas das arestas e das faces planas se aproximará também de 1, quando as partículas assumirem a forma de um cubo. Num caso mais extremo, onde as partículas perdem a forma prismática e começam a assumir a forma esferóide, a relação de áreas passa a ser maior que 1. Quanto maior for a relação entre essas áreas, maior será a influência da carga gerada nas arestas da partícula sobre o valor do potencial zeta da mesma. O resultado obtido para o caso da Argila APR1 confirma esta hipótese, pois apesar de possuir um valor de pH superior a

aqueles dos caulins, apresenta um potencial zeta menor. Contudo, é esta argila que apresenta o maior valor de área superficial específica dentre as três (vide tabela 5.3).

A quantidade de cátions permutáveis, presentes na composição de uma argila, se correlaciona diretamente com a quantidade de substituições isomorfas que esta possui em sua estrutura. Quanto maior for a quantidade de substituições, maior será a carga elétrica negativa presente nas faces planas das partículas e por consequência maior será o seu potencial eletrocinético. Comparando os resultados das bentonitas 1 e 3 nota-se que as mesmas possuem um pH muito similar, porém a Bentonita 3 (similar a Argila DL34), que possui a maior quantidade de cátions permutáveis, apresenta o maior valor de potencial zeta.

A Argila TSMA é um bom exemplo para o entendimento da origem do potencial eletrocinético de uma partícula de argila em suspensão aquosa. Esta argila apresenta o menor valor de potencial zeta, devido: i) ao baixo valor de pH da suspensão; ii) à suas partículas bastante finas e área superficial elevada; iii) e à pequena quantidade de cátions trocáveis que possui na sua composição química.

5.1.8 - Ensaios Reológicos – A Influência da Concentração de Sólidos

Devido a grande quantidade de resultados gerados nesta etapa do trabalho, dado que foram realizados quatro ensaios reológicos em cada uma das dez matérias-primas estudadas, os mesmos são apresentados de maneira o mais condensada possível.

A figura 5.3 mostra a evolução das curvas de fluxo (somente ascensão de 0 a 500 s^{-1}) para o caso do caulim SP, que foi tomado como exemplo, em função da concentração volumétrica de sólidos. Nota-se, a partir da figura, que as suspensões da argila apresentam um comportamento pseudoplástico com limite de escoamento dentro de todo o intervalo de concentração. As curvas apresentam duas regiões bem nítidas de comportamento e são caracterizadas também pela presença de uma tensão de escoamento. Este tipo de comportamento é típico de suspensões de argila, onde existe interação entre as partículas sólidas dispersas. A tensão de escoamento é o ponto a partir do qual foram rompidas as interações líquido-partícula e/ou interpartículas. O fluido que antes apresentava elasticidade passa a se

comportar como um líquido. Além disso, pode-se notar também que a viscosidade aparente das suspensões diminui com o aumento da taxa de deformação aplicada e essa dependência é mais pronunciada nas regiões do início do escoamento propriamente dito (baixas taxas de deformação). Mais uma vez, a existência de interações entre as partículas é responsável por tal fenômeno.

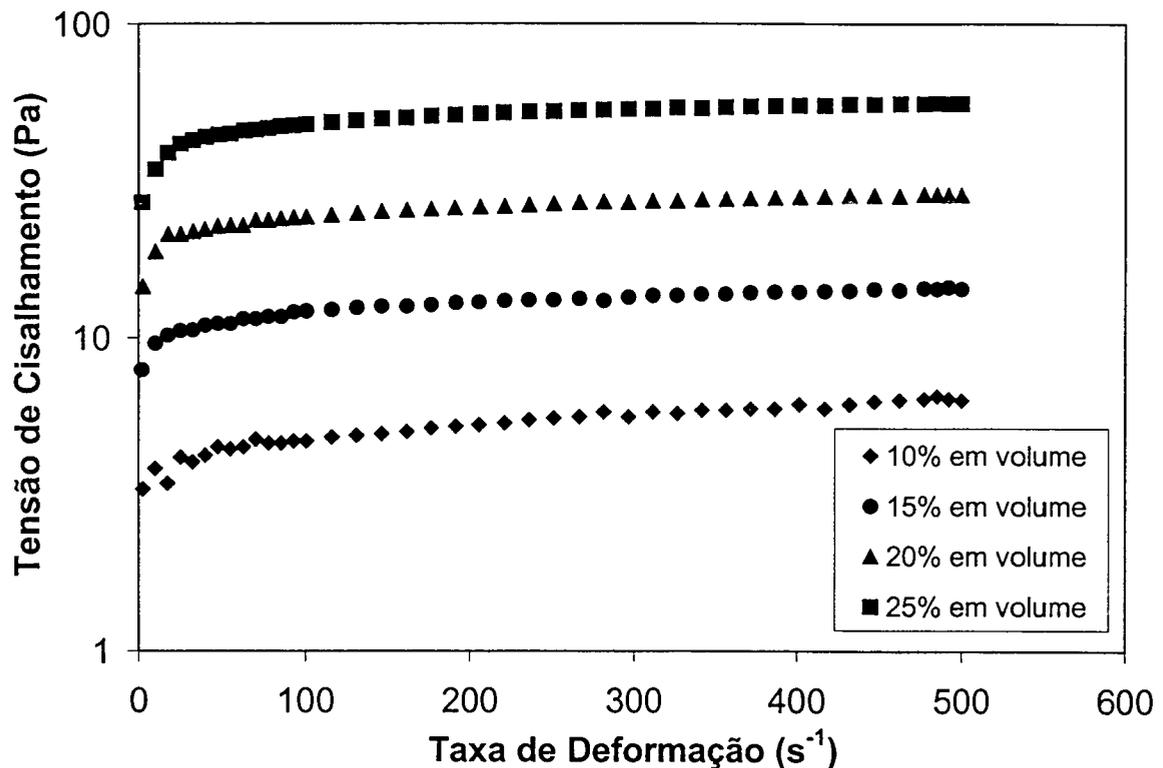


Figura 5.3: Evolução das curvas de fluxo, para o Caulim SP, em função da concentração volumétrica de sólidos.

As curvas de fluxo das demais argilas, para uma concentração de 25% em volume de sólidos, são colocadas nas figuras 5.4 a) e b) (argilas caulínicas e montmoriloníticas, respectivamente). Neles pode-se observar a variedade de comportamentos apresentados pelas argilas em estudo. Todas as matérias-primas mostram um comportamento pseudoplástico com limite de escoamento, porém os níveis de tensão de cisalhamento necessária para manter o escoamento, variam entre elas de maneira significativa.

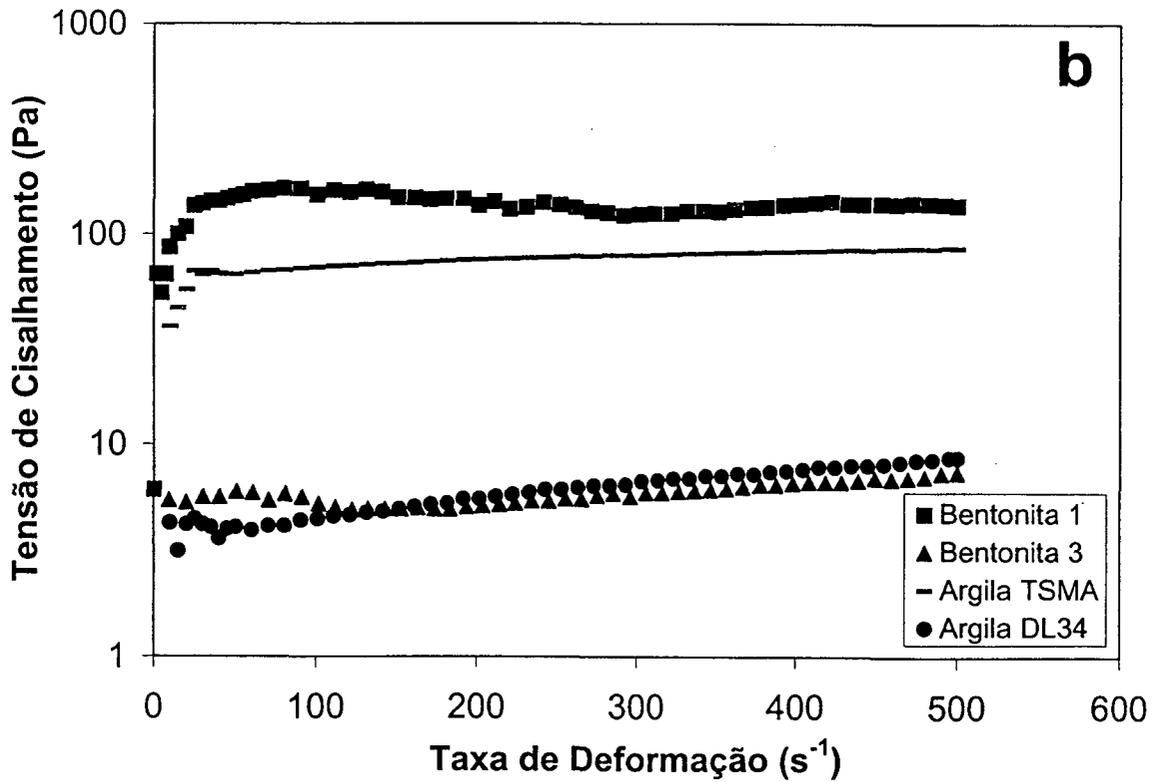
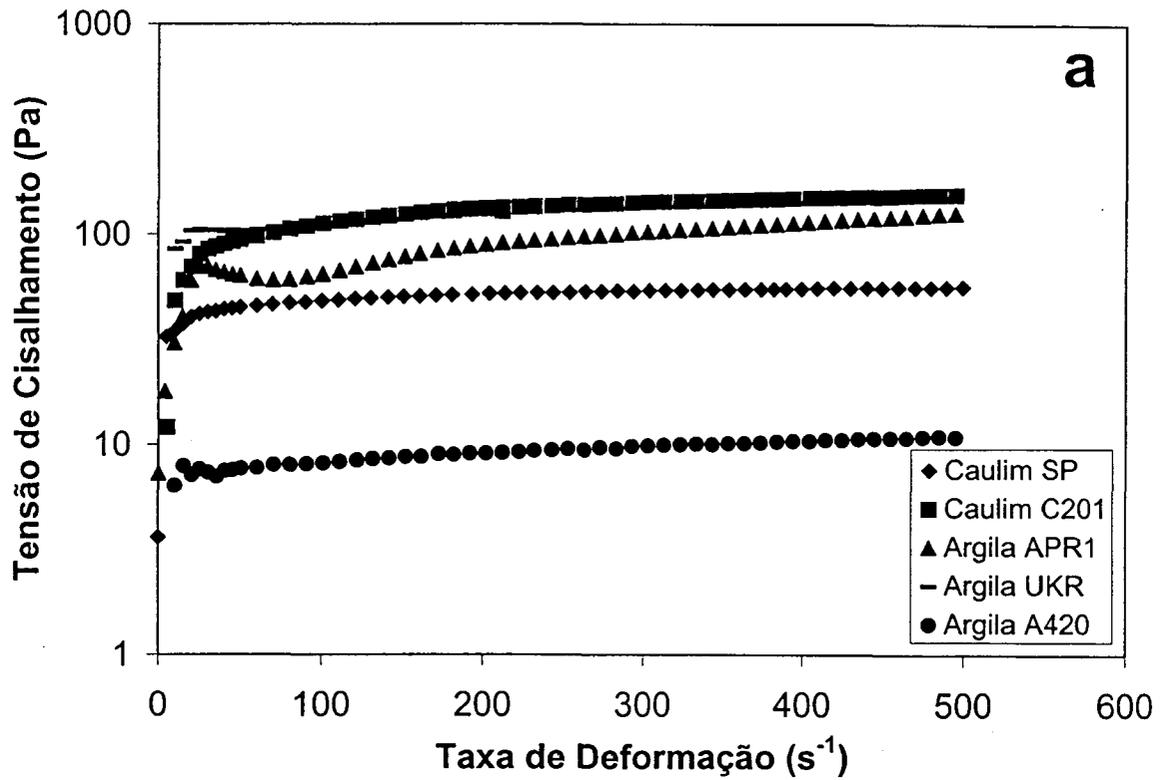


Figura 5.4: Curvas de fluxo das suspensões de argila, para concentração de 25% em volume: a) argilas caulínicas; b) argilas montmoriloníticas.

Observando as figuras 5.4 a) e b) pode-se notar que o comportamento reológico das suspensões das argilas estudadas, são bastante diferenciados, apesar de serem preparadas com a mesma concentração volumétrica de sólidos. Dentro do grupo da argilas cauliniticas, os comportamentos são mais similares, com exceção da Argila A420. Os resultados apresentados por esta argila confirmam, mais uma vez, o alto teor de quartzo que apresenta na sua composição. As partículas de quartzo presentes, por serem grosseiras (vide figura 5.1 a), não estão sujeitas a interações e, por conseguinte, os níveis de tensão necessários para manter o escoamento da suspensão, são inferiores. Ou seja, o quartzo causa um efeito de “diluição” sobre a suspensão da Argila A420. Outro fato que reforça tal afirmação é o de que, com a presença do quartzo, o número de contatos entre partículas desta argila é menor e, por consequência, a tensão de escoamento da suspensão também é menor. A Argila UKR e o Caulim C201 apresentam um comportamento muito similar e a Argila APR1 se coloca em um estágio intermediário, seguida pelo Caulim SP.

As argilas montmoriloníticas se dividiram em dois grupos, com comportamentos similares. Como se pode notar, os resultados para o caso da Bentonita W13, não foram apresentados. O viscosímetro utilizado não foi capaz de ensaiar a amostra desta argila pois, o limite de aplicação de tensão do equipamento foi ultrapassado (300 Pa). Pode-se observar que a Bentonita 1, já apresenta uma curva de fluxo bastante irregular, que é típica de suspensões onde está ocorrendo a destruição de uma estrutura de um gel (aglomerados de partículas) bastante coeso. No caso da Bentonita W13, o equipamento não suportou a tensão necessária para destruir sua estrutura.

Para se fazer uma análise mais apurada dos resultados obtidos com os ensaios reológicos, deve-se definir algumas variáveis físicas que sejam capazes de descrever o comportamento reológico de uma suspensão. Uma curva de fluxo só pode ser descrita por uma função matemática e, por isso, não pode ser representada por apenas uma variável física. A viscosidade aparente de uma suspensão, determinada a 500 s^{-1} , é capaz de descrever seu estado de fluidez, após a eliminação da sua estrutura interna de partículas. Esta variável representa a região da curva de fluxo onde a suspensão se comporta como um líquido. A tensão de escoamento da suspensão está relacionada à intensidade das interações entre as partículas sólidas e define o ponto de transição entre a região de comportamento

elástico e fluido da suspensão. Então, estas duas variáveis podem ser utilizadas como variáveis dependentes e descrevem a alteração do comportamento reológico de uma suspensão de argila, quando da mudança de alguma variável independente (como por exemplo a concentração volumétrica de sólidos). Neste trabalho, os resultados experimentais dos ensaios reológicos foram correlacionados com o modelo reológico de Herschel e Bulkley. Foi utilizado este modelo, devido a citações em literatura [1,4,7,11,18,19,21,33,34,38,46] e a melhor correlação dos resultados experimentais obtida com o mesmo. A partir dele se determinava a tensão de escoamento da suspensão e a viscosidade aparente a 500 s^{-1} foi aquela determinada experimentalmente.

A figura 5.5 mostra os resultados de viscosidade aparente das suspensões, das argilas caulínicas, em função da fração volumétrica de sólidos (Φ).

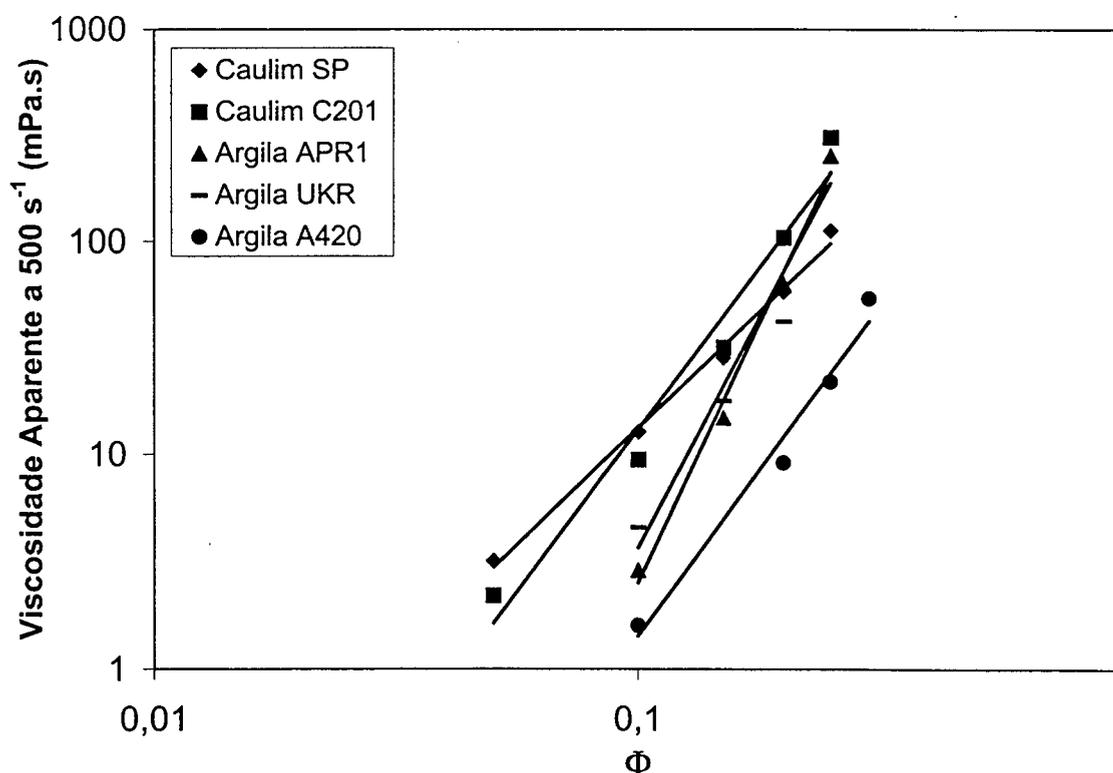


Figura 5.5: Viscosidade aparente a 500 s^{-1} em função da fração volumétrica de sólidos, para as argilas caulínicas.

Vale observar que dentro deste grupo de argilas, tomadas como exemplo, os comportamentos individuais das mesmas são bastante diferenciados. Os valores de

viscosidade aparente, para uma dada fração volumétrica de sólidos, tem uma dispersão de resultados bastante acentuada. Esta dispersão mostra que a concentração volumétrica não é uma variável suficiente para descrever a influência da fase sólida sobre o comportamento reológico de suspensões de argila.

No entanto, existem outras variáveis físicas que podem contribuir para o entendimento da influência da fase sólida sobre as propriedades reológicas destas suspensões. A concentração volumétrica de sólidos de uma suspensão, juntamente com a distribuição de tamanho de suas partículas, definem um número de partículas por unidade de volume e por consequência, um livre caminho médio entre as partículas dispersas. A tabela 5.8 apresenta os valores dos livres caminhos médios (λ), para as suspensões de cada uma das argilas, calculados utilizando a equação de Fulman [citado em 31]. Para caracterizar as distribuições de tamanho de partículas das argilas, foram utilizados os valores de diâmetro médio geométrico (d_{mg}), calculados a partir das suas distribuições.

Grupo	Matéria-Prima	d_{mg} (μm)	Livre Caminho Médio (μm)					
			5%V	10%V	15%V	20%V	25%V	30%V
AC	Caulim SP	3,3	42,2	20,0	12,6	8,9	6,7	5,2
	Caulim C 201	2,6	33,3	15,8	9,9	7,0	5,3	4,1
	Argila APR 1	3,5	44,5	21,1	13,3	9,4	7,0	5,5
	Argila UKR	2,9	36,6	17,3	10,9	7,7	5,8	4,5
	Argila A 420	4,7	59,7	28,3	17,8	12,6	9,4	7,3
AM	Bentonita W13	4,6	58,3	27,6	17,4	12,3	9,2	7,2
	Bentonita 1	3,6	45,7	21,7	13,6	9,6	7,2	5,6
	Bentonita 3	6,3	80,3	38,0	24,0	16,9	12,7	9,9
	Argila TSMA	3,9	48,6	23,0	14,5	10,2	7,7	6,0
	Argila DL 34	6,4	80,6	38,2	24,1	17,0	12,7	9,9

Tabela 5.8: Livres caminhos médios entre as partículas das suspensões de argila como função da concentração volumétrica de sólidos.

Nas figuras 5.6 a) e b) são plotados os dados de viscosidade aparente a 500 s^{-1} das suspensões das argilas estudadas, em função dos valores calculados de livre caminhos médios entre suas partículas. As figuras mostram uma boa correlação entre os dados para os dois grupos de argila. As curvas de correlação apresentadas foram obtidas a partir de uma lei de potência do tipo: $y = A \cdot x^C$ (Equação 5.1).

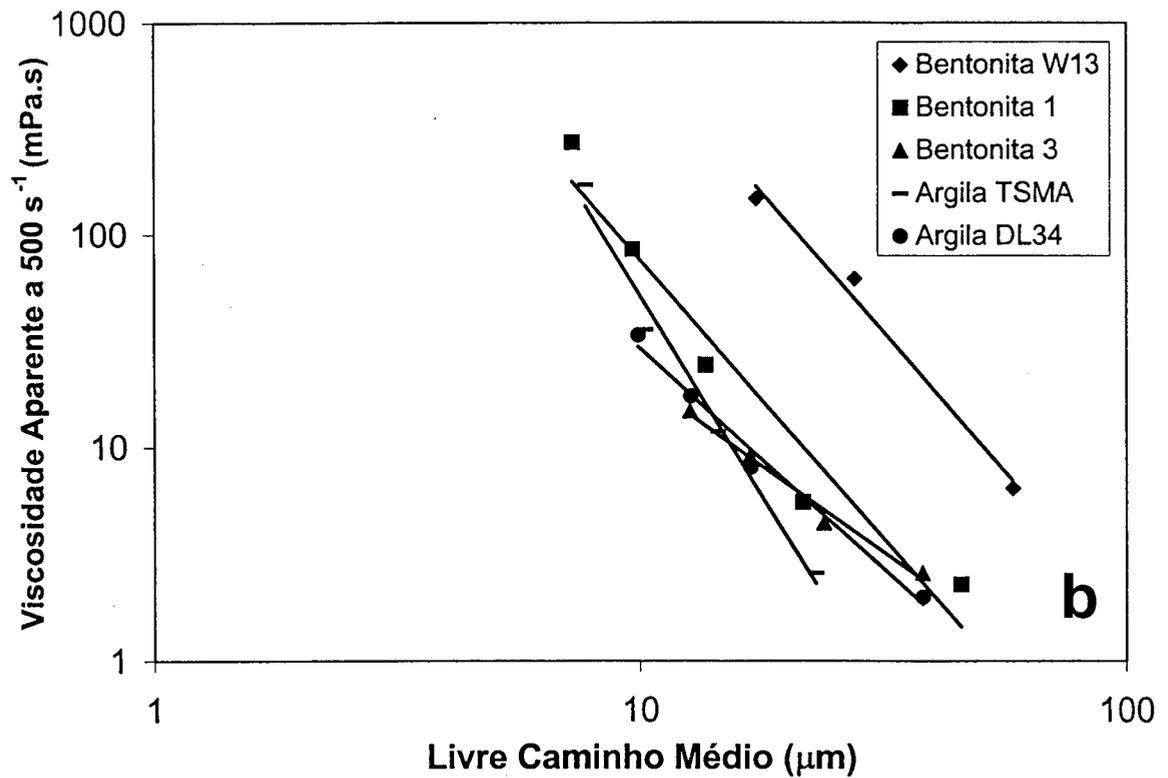
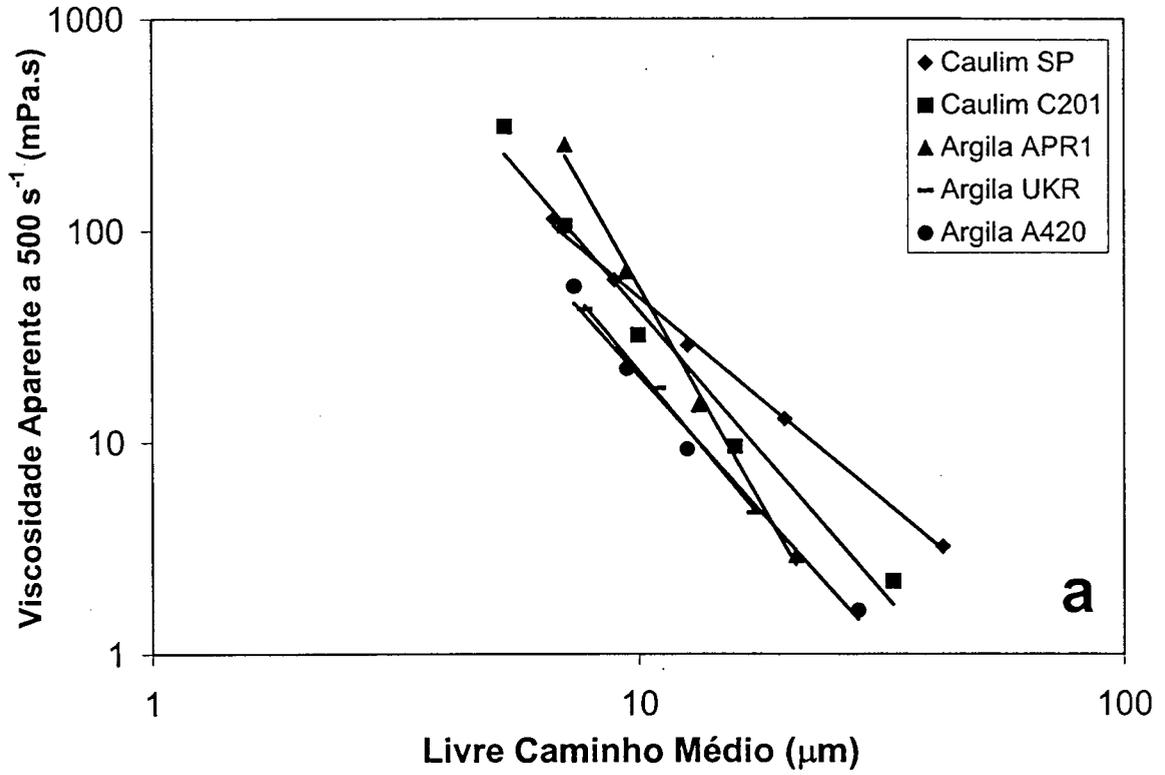


Figura 5.6: Viscosidade aparente a 500 s^{-1} em função do livre caminho médio entre as partículas: a) argilas caulínicas; e b) argilas montmoriloníticas.

Com base nas curvas de correlação pode-se definir algumas propriedades das suspensões que são interessantes para o entendimento da influência do livre caminho médio sobre suas viscosidades aparentes. A constante A da equação representa, neste caso, o valor de viscosidade que a suspensão teria quando o livre caminho médio tende a zero (viscosidade limite η_{lim}), ou seja, quantifica o estado de coesão que a estrutura de partículas da suspensão possui quando a concentração de água tende a zero (comportamento quase sólido).

O ponto de interseção entre as curvas de correlação e o eixo das abcissas define, o que se pode chamar, um livre caminho médio limite (λ_{lim}) de cada suspensão. Este valor indica a distância entre as partículas suspensas, a partir da qual a presença das mesmas não causa efeito algum sobre a viscosidade aparente da suspensão (viscosidade aparente = 1 = viscosidade da água). O expoente C, por sua vez, define a inclinação da curva, ou seja, mostra como a viscosidade aparente cresce com a diminuição do livre caminho médio entre as partículas da suspensão. Por conclusão, pode-se afirmar que: a viscosidade limite da suspensão caracteriza seu estado de alta concentração; que o livre caminho médio limite traduz seu estado de diluição infinita; e que o expoente C mostra com que velocidade a suspensão passa de um estado a outro. Os valores de livre caminho médio limite, das constantes A e C e do coeficiente de correlação (R^2) das curvas, para as suspensões, são colocados na tabela 5.9. Nela são colocados também os valores de potencial zeta (ζ) das partículas, pois serão necessários na análise dos resultados.

Grupo	Matéria-Prima	ζ (mV)	λ_{lim} (μm)	A (Pa.s)	C	R^2
AC	Caulim SP	-18	77	3,8	-1,9	0,998
	Caulim C 201	-18	41	18,5	-2,6	0,980
	Argila APR 1	-16	28	585,6	-4,0	0,995
	Argila UKR	-34	32	11,9	-2,7	0,998
	Argila A 420	-10	35	7,1	-2,5	0,986
AM	Bentonita W13	-43	130	312,0	-2,6	0,986
	Bentonita 1	-26	53	30,8	-2,6	0,944
	Bentonita 3	-32	70	0,9	-1,6	0,986
	Argila TSMA	-10	30	267,3	-3,7	0,985
	Argila DL 34	-30	48	3,4	-2,1	0,987

Tabela 5.9: Valores característicos das curvas de correlação entre viscosidade aparente e livre caminho médio das suspensões de argila.

Os valores de livre caminho médio limite mostram-se também bastante diferenciados porém, a partir deles podem ser feitas algumas observações importantes. Comparando os resultados de λ_{lim} e de ζ pode-se notar que o potencial eletrocinético das partículas suspensas, de fato, influencia de maneira marcante o valor de livre caminho médio limite das suspensões. Nas argilas que possuem valores de potencial eletrocinético, em módulo, mais elevados, a carga superficial de suas partículas é maior. Pelo fato de serem mais carregadas, as partículas destas argilas causam: i) um efeito eletroviscoso primário mais acentuado, já que o atrito hidrodinâmico tende a ser maior, pois o movimento da partícula envolve o arrasto de uma quantidade maior de fluido ligado a ela; ii) e um efeito eletroviscoso secundário mais elevado do que aquele produzido por partículas neutras pois, por possuírem carga maior, as forças repulsivas interpartículas atuam a distâncias maiores. Portanto, as argilas que apresentam os maiores valores de potencial zeta devem possuir um alto valor de livre caminho médio limite, pois as áreas de influência de suas partículas são maiores e por isso devem permanecer mais distantes. O grupo das argilas montmoriloníticas confirma plenamente esta hipótese, já que os valores de λ_{lim} são crescentes à medida que o potencial zeta das partículas das argilas cresce.

Dentro do grupo das argilas cauliniticas existem algumas exceções que auxiliam na descrição da influência de outras variáveis sobre λ_{lim} . O alto valor de λ_{lim} para o caso do Caulim SP pode ser atribuído à forma de suas partículas. Uma partícula de caulim tem, por característica, a forma de um prisma de base hexagonal, onde a altura do prisma é bastante pequena [34,35,38]. Desta maneira, quando uma partícula de caulim se movimenta em um fluido, causa um efeito eletroviscoso primário bastante acentuado, pois o efeito de arrasto hidrodinâmico é muito grande. Observando o caso da Argila APR1, cujas partículas tem forma mais irregular, o valor de λ_{lim} volta ser o esperado, pois ela apresenta um potencial eletrocinético pequeno. A Argila A420, por sua vez, possui um λ_{lim} maior que aquele da Argila TSMA devido à matéria orgânica presente em sua composição. As cadeias dos ácidos húmicos, aderidas às partículas, causam um efeito eletroviscoso primário mais acentuado. A Argila UKR serve de exemplo para se analisar a presença de contaminantes na composição de uma argila. O quartzo causa um efeito de

diminuição do λ_{lim} da Argila UKR, pois suas partículas são inertes, já que possuem uma carga superficial muito pequena.

A diminuição do livre caminho médio entre as partículas de uma suspensão provoca um aumento da probabilidade de colisões entre as mesmas e, por conseqüência, causa um aumento da viscosidade aparente da suspensão de argila. De fato, num regime de escoamento com alta taxa de deformação, o número de colisões interpartícula e o tipo de interação durante o contato definem a influência da fase sólida sobre a viscosidade aparente de uma suspensão.

Observando os valores do expoente C, na tabela 5.9 e as curvas de distribuição granulométrica das argilas (vide figuras 5.1), pode-se notar que os maiores valores de ganho de viscosidade aparente são correspondentes às argilas que apresentam um valor de potencial zeta pequeno, associado à partículas finas ou área superficial elevada (Argilas APR1 e TSMA). Em uma suspensão de argila com partículas de pequena dimensão, o número de partículas por unidade de volume é grande e por isso a probabilidade de colisões entre as mesmas também é grande.

O valor do potencial zeta das partículas de uma suspensão é um indicativo da magnitude da sua carga elétrica de superfície. Segundo a teoria DLVO, quanto maior for a intensidade desta carga, maior será o valor do ponto de máximo de repulsão entre as partículas e menor o valor da componente de atração que caracteriza o ponto de mínimo secundário. Se o potencial eletrocinético da partícula é pequeno, quando esta se aproxima de outra surge uma força de atração mais intensa, que deve ser vencida e por isso a energia dissipada no momento da colisão será grande.

As argilas que apresentam potencial zeta maior, possuem um valor menor do expoente C pois, no momento das colisões, apesar de ser dissipada uma certa quantidade de energia, essa quantidade é menor, já que a força atrativa que surge neste caso é de menor magnitude (Bentonitas W13 e 1). Se as partículas da argila forem mais grosseiras, o valor do expoente C tende a ser ainda menor, pois a probabilidade de contato interpartículas é também menor (Bentonita 3 e Argila DL34).

Os caulins mostram-se como uma exceção, já que possuem pequeno potencial zeta e partículas de pequena dimensão. Entretanto deve ser feita a consideração de que como suas partículas apresentam um aspecto plano, à medida

que o livre caminho médio diminui, há uma tendência destas se ordenarem paralelamente, quando em altas taxas de deformação (alto índice de empacotamento). Quando isso acontece, dá-se a formação de um filme lubrificante entre as partículas e, como o número de colisões tende a ser menor, o ganho de viscosidade é menos pronunciado.

Os valores da constante A são uma consequência dos valores de λ_{lim} e do expoente C das suspensões. As argilas que se caracterizam por terem valores de λ_{lim} pequeno, possuem o expoente C grande e, conseqüentemente, um valor da constante A também grande (Argilas APR1 e TSMA). Pelo fato destas argilas terem um potencial zeta pequeno, quando a suspensão atinge um nível de concentração de sólidos muito grande, suas partículas se aproximam e se posicionam a uma distância característica do mínimo secundário da teoria DLVO. Daí o valor de sua viscosidade limite ser muito grande, pois existe uma força atrativa entre as partículas da suspensão muito intensa, que deve ser rompida para que se mantenha o escoamento. No caso dos caulins, onde o índice de empacotamento de partículas é maior, este efeito é menos pronunciado, já que o movimento relativo entre as partículas é facilitado. Neste caso, as partículas trocam de posição de maneira mais simples. A Argila A420 que possui uma quantidade significativa de quartzo na composição, apresenta um valor da constante A pequeno, devido à presença deste contaminante. As partículas grosseiras de quartzo não são sujeitas a forças de interação. Nas argilas onde o valor de potencial zeta é maior, o valor da viscosidade limite tende a ser menor. A existência de forças de repulsão interpartículas mais intensas, faz com que estas se posicionem a uma distância característica do mínimo secundário da teoria DLVO maior. Como o valor desta distância é maior, a intensidade das interações atração interpartícula é menor e o valor da constante A também é menor (Argila DL34, Bentonitas 1 e 3).

A Bentonita W13 representa um outro extremo de comportamento, pois tem o maior valor de potencial eletrocinético dentre todas as argilas estudadas. Este valor de potencial causa um livre caminho médio limite muito acentuado e, apesar do valor do expoente C ser relativamente pequeno, a suspensão terá um alto valor de viscosidade limite. Para um dado valor de concentração de sólidos, as partículas se posicionam no mínimo secundário, que neste caso é caracterizado por uma distância entre elas grande. A partir do momento em que o valor de livre caminho médio

assume um valor inferior a esta distância, cria-se um efeito de supersaturação da estrutura de partículas. Como a energia necessária para se atingir o mínimo primário é muito grande as partículas, a partir deste ponto, estão sujeitas a um campo de tensões compressivas, proporcionado por suas vizinhas. Ou seja, a introdução de fase sólida na suspensão, a partir deste ponto, acarreta um aumento progressivo e cada vez mais acentuado das tensões internas da mesma e de sua viscosidade aparente. Então, o movimento de uma partícula envolve um rearranjo de um número de partículas que é maior quanto menor for o seu índice de empacotamento. Por conclusão, pode-se dizer que o potencial zeta das partículas de uma suspensão concentrada influencia sua viscosidade de maneira parabólica. Existe um intervalo de mínimo e dois extremos caracterizados por valores desta variável muito baixos ou muito altos.

Uma outra variável importante para a descrição do comportamento reológico de uma suspensão é a sua tensão de escoamento. No caso da viscosidade aparente, como já descrito, o livre caminho médio entre as partículas é uma variável importante na definição da influência da fase sólida sobre esta propriedade da suspensão. Já a tensão de escoamento destes fluidos está relacionada à energia do retículo correspondente à estrutura rígida de partículas que se forma quando a suspensão é mantida em repouso. Esta estrutura surge devido a dois tipos de interações. O primeiro tipo envolve as interações líquido-partícula. As partículas de argila da suspensão estão rodeadas por uma quantidade de cátions que trazem consigo alguns moles de água de solvatação. Logo, se cria uma força de interação atrativa, de origem coulombiana, entre as partículas e o líquido que as circunda. Outras interações possíveis de ocorrer são do tipo partícula-partícula. Quando a suspensão é mantida em repouso, suas partículas tendem a se posicionar a uma distância de equilíbrio, uma em relação às outras. Esta distância é aquela característica do mínimo secundário da teoria DLVO, onde predominam as forças de atração interpartícula. A energia do retículo e, por conseguinte, a tensão de escoamento de uma suspensão, será maior quanto maior for o número de interações e a magnitude de cada interação. Quando se aumenta a concentração volumétrica de sólidos de uma suspensão se está aumentando o número de partículas por unidade de volume e, conseqüentemente, o número de interações interpartícula.

As figuras 5.7 a) e b), colocados a seguir, mostram a evolução das tensões de escoamento das suspensões das argilas estudadas, em função da fração

volumétrica de partículas suspensas. Os resultados mostram que a concentração volumétrica de partículas altera de maneira marcante a tensão de escoamento de uma suspensão de argila, porém não descreve a influência da fase sólida sobre esta variável. Pode-se notar que, para um mesmo valor de fração volumétrica de sólidos, as suspensões apresentam valores de tensão de escoamento bastante diferenciados. Ou seja, isto é um indicativo de que o número e a intensidade das interações que dão origem à tensão de escoamento das suspensões são muito diferentes.

O número de interações da estrutura interna de uma suspensão em repouso é função direta do número de partículas por unidade de volume presentes na mesma. Partindo de um dado valor de concentração volumétrica de sólidos, o número de partículas por unidade de volume será maior para aquelas suspensões que apresentam uma fase sólida com partículas mais finas. A intensidade destas interações está diretamente ligada à magnitude das forças de atração líquido-partícula e partícula-partícula. A força de atração entre uma partícula e a porção de fase líquida que a circunda será maior quanto maior for a carga superficial e a quantidade de cátions presentes nas vizinhanças da partícula. A estes cátions estão associadas moléculas de água de solvatação, que por isso permanecem "ligadas" à partícula. A intensidade das forças de atração partícula-partícula será maior quanto menor for o seu potencial elétrico de superfície e quanto maior for a quantidade de cátions que as circundam. Uma alta concentração de cátions produz uma redução da espessura da dupla camada iônica da partícula. Com isso, a distância característica do mínimo secundário (teoria DLVO) torna-se menor e a intensidade das forças de atração interpartícula aumenta. Portanto, a distribuição de tamanho de partículas, o potencial eletrocinético e a quantidade de cátions trocáveis de uma argila são variáveis importantes na análise da influência da concentração volumétrica de sólidos sobre a tensão de escoamento da suspensão

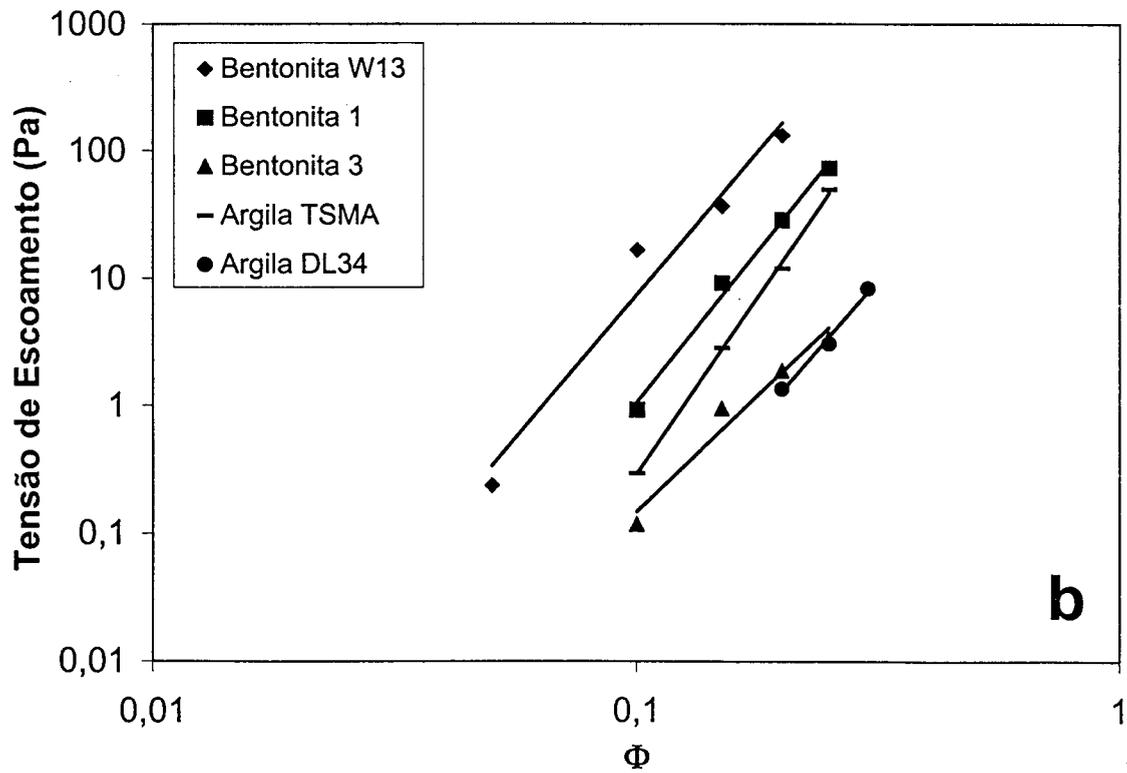
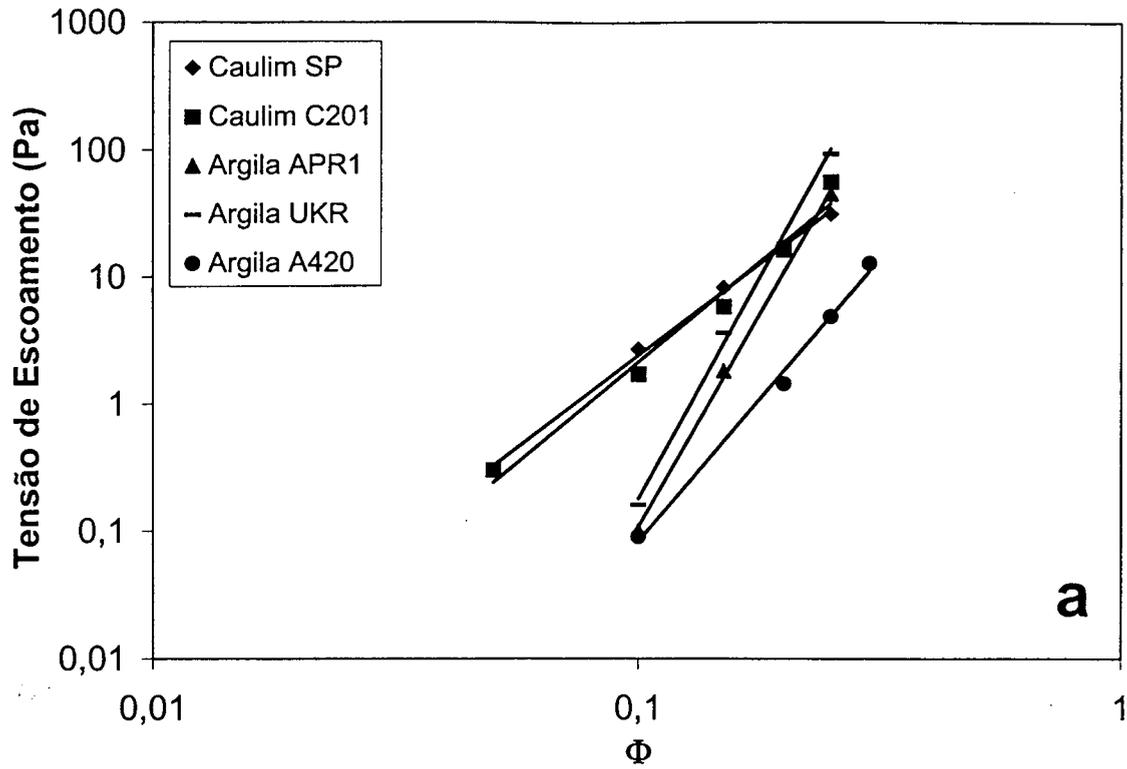


Figura 5.7: Tensões de escoamento das suspensões em função da fração volumétrica de sólidos: a) argilas cauliníticas; e b) argilas montmoriloníticas.

Analisando os resultados das figuras 5.7, pode-se notar que a tensão de escoamento das suspensões cresce segundo uma lei de potência, onde o expoente é característico de cada argila. Dentro do grupo das argilas caulínicas, os caulins apresentaram o menor valor deste expoente. Estas matérias-primas possuem um pequeno valor de potencial zeta, partículas de pequena dimensão e uma pequena quantidade de cátions em sua composição (pequena CTC). Além disso, por terem um pH natural muito ácido, as arestas de suas partículas estão carregadas positivamente. Por isso que suas suspensões já apresentam um valor de tensão de escoamento elevado, quando comparado aos demais, para um nível de concentração mais diluído. As partículas destas suspensões têm a possibilidade de formar interações do tipo face a face e face a aresta, que devem ser rompidas para que o fluxo seja iniciado. As suspensões das argilas UKR e APR1 apresentam um valor de tensão de escoamento inferior ao dos caulins para uma concentração volumétrica de sólidos de 15% e 20%, respectivamente. A argila UKR é caracterizada por possuir um alto valor de potencial zeta e um pH natural neutro. Por isso o efeito da fase sólida é menos pronunciado, pois as interações partícula-partícula tem menor intensidade. À medida que a concentração de partículas cresce o valor da tensão de escoamento da suspensão da Argila UKR ultrapassa o valor obtido para os caulins. Este fato está relacionado às interações líquido-partícula. A partir de um número de partículas por unidade de volume a contribuição deste tipo de interação se torna mais representativo. Como a argila possui um alto potencial zeta e uma quantidade de cátions em torno das partículas relativamente alta, a intensidade deste tipo de interação é muito mais pronunciada do que aquele típico dos caulins (potencial zeta e concentração de cátions menores). No caso da suspensão da Argila APR1, o comportamento é devido às suas partículas mais grosseiras. Esta argila tem o valor do potencial zeta e do pH natural comparáveis aos dos caulins, entretanto o número de interações interpartícula para o seu caso é menor. Devido a isso, o valor de sua tensão de escoamento é inferior ao dos caulins para uma concentração volumétrica de sólidos de até 20%. A partir deste ponto de concentração de sólidos começa a atuar outro componente que faz com que sua tensão de escoamento passe a ser maior. Como esta argila apresenta um potencial zeta menor que aquele dos caulins, suas interações face a face e face a aresta tem maior magnitude. Além disso, a área superficial desta argila é a mais elevada dentre as argilas caulínicas. Logo, a relação entre as áreas das faces planas e das arestas

das partículas é menor e a probabilidade de contatos face a aresta para este caso é mais elevada. A suspensão da Argila A420 apresenta sempre os menores valores de tensão de escoamento do grupo. Esta argila, apesar de possuir um pequeno potencial eletrocinético, é caracterizada por ter as partículas mais grosseiras do grupo e uma grande quantidade de quartzo na composição. Logo, o número de interações interpartícula é pequeno e fica ainda mais prejudicado, pois as partículas de quartzo não estão sujeitas a estas interações.

O comportamento das suspensões do grupo de argilas montmoriloníticas deve ser avaliado segundo os mesmos critérios utilizados anteriormente. Analisando os resultados obtidos para a Bentonita W13, pode-se constatar que as tensões de escoamento desta suspensão foram sempre superiores às demais. Esta suspensão é caracterizada por uma fase sólida com o maior valor de potencial eletrocinético e de concentração de cátions nos arredores das partículas (maior valor de CTC). Por isso, a intensidade das interações líquido partícula, neste caso, é a mais pronunciada. A presença de grande quantidade de cátions produz uma dupla camada iônica das partículas bastante condensada e por isso as interações partícula-partícula são também de intensidade elevada. Como esta argila é composta por partículas finas, o número de interações é grande. A suspensão da Bentonita 1 mostra valores de tensão de escoamento um pouco mais reduzidos. Esta matéria-prima possui um valor de potencial zeta e de concentração de cátions inferior àqueles da Bentonita W13. Desta maneira, a intensidade das interações líquido partícula é menor. A intensidade das forças de atração partícula-partícula é de difícil discussão, pois o fato desta argila apresentar um valor de potencial zeta menor pode ser compensado por uma menor quantidade de cátions em torno de suas partículas suspensas. A intensidade da força atrativa pode ser grande, quando o potencial de superfície das partículas e a concentração de cátions forem elevados ou quando esses dois valores forem muito pequenos. A Argila TSMA é um exemplo onde o potencial zeta das partículas e a concentração de cátions são pequenos. Logo as interações líquido-partícula são pouco representativas e neste caso a tensão de escoamento é gerada somente, pela existência de interações partícula-partícula. Esta argila possui um pH natural bastante ácido, que gera uma carga positiva nas arestas de suas partículas. Foi discutido anteriormente, que para as argilas montmoriloníticas a influência da carga elétrica na área das arestas de suas partículas é menos efetiva. Desta maneira, as interações partícula-partícula para o

caso da suspensão da Argila TSMA são, preferencialmente, do tipo face a face. É por tudo isso que a suspensão desta argila apresenta um valor de tensão de escoamento sempre inferior àqueles das bentonitas W13 e 1. A Argila DL34 e a Bentonita 3 tem características de potencial zeta e de distribuição granulométrica muito similares. Logo, o comportamento de suas suspensões é praticamente o mesmo. Por apresentarem as partículas mais grosseiras do grupo, o número de interações, para estes casos, é o menor. Logo, as suspensões destas argilas tem os menores valores de tensão de escoamento para o grupo.

Para finalizar, deve-se ainda determinar a influência da fase sólida sobre a propriedade de dependência do tempo das suspensões das argilas estudadas. Quando eram realizados os ensaios reológicos destas suspensões, após a ascensão da taxa de deformação (0 a 500 s^{-1}), o fluido permanecia submetido a uma taxa de deformação de 500 s^{-1} por um período de tempo de 10 minutos. Os resultados experimentais desta etapa do ensaio foram correlacionados com uma reta e o seu coeficiente angular determinava a taxa de ganho de viscosidade da suspensão ($\Delta\eta$) a 500 s^{-1} . Os valores positivos de $\Delta\eta$ determinam uma suspensão com características reopéxicas, os negativos são típicos de uma suspensão tixotrópica e o valor nulo de um fluido independente do tempo.

A propriedade de dependência do tempo de uma suspensão é função da recuperação ou destruição da estrutura interna de partículas da mesma, ocorrida a uma dada taxa de deformação. Com o aumento da concentração volumétrica de sólidos se proporciona um aumento da probabilidade de choques entre as partículas suspensas. Durante a ocorrência destes choques dá-se a formação ou destruição de aglomerados, que alteram a viscosidade aparente da suspensão, tornando-a tixotrópica ou reopéxica. Então, o livre caminho médio é uma variável importante para que se faça a análise da influência da fase sólida sobre os resultados de dependência do tempo das suspensões. Com o tempo, a uma dada taxa de deformação, ocorrem colisões entre as partículas, que serão em quantidade maior quanto menor for o livre caminho médio entre elas.

As figuras 5.8 a) e b) mostram a evolução dos valores de $\Delta\eta$ em função do livre caminho médio entre as partículas das suspensões das argilas estudadas.

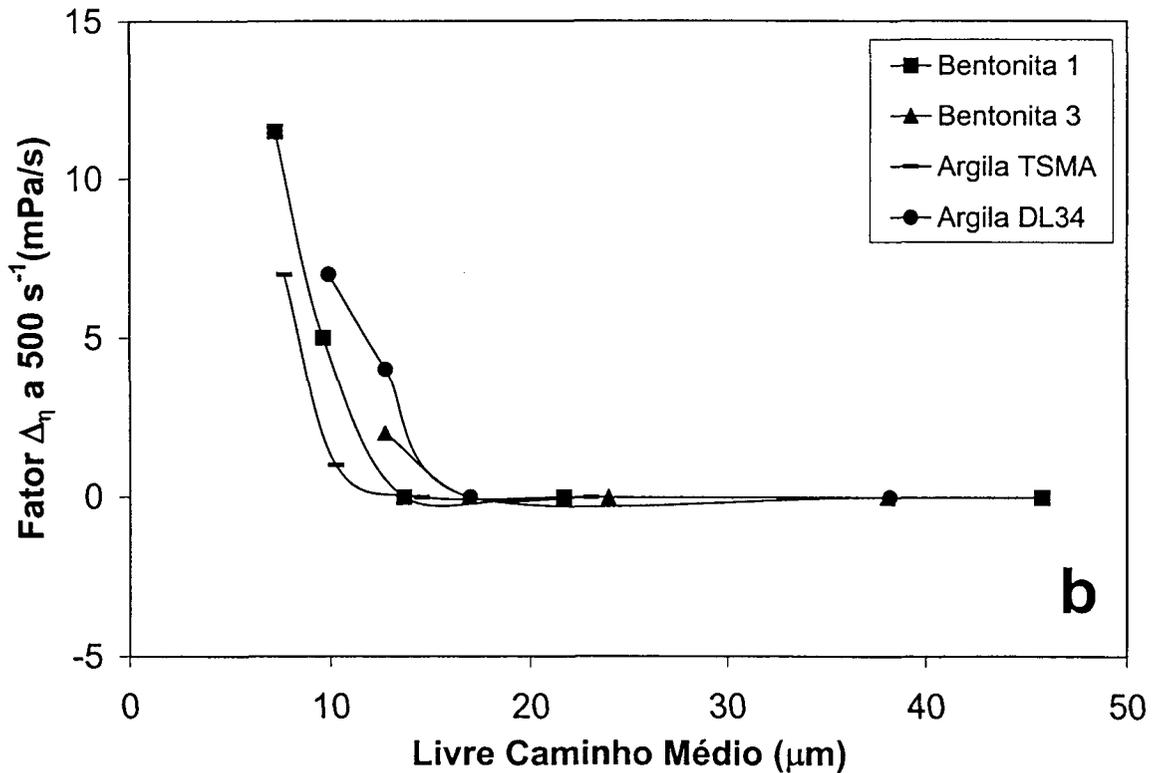
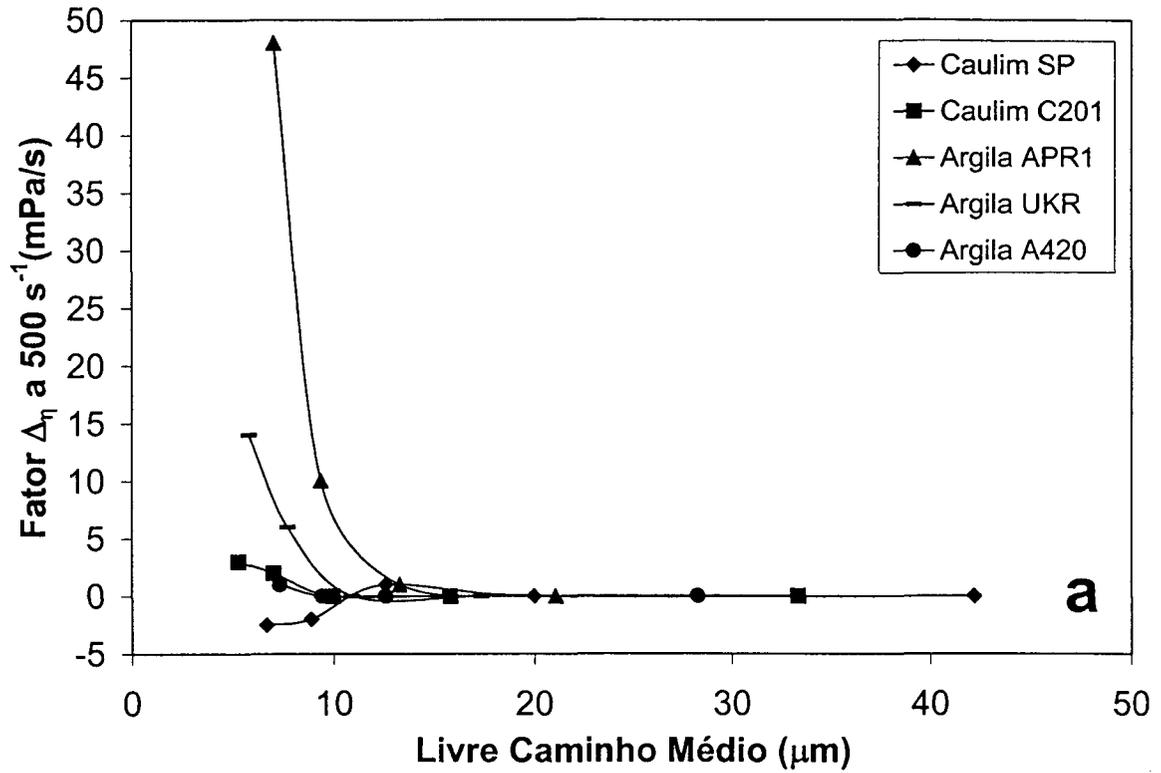


Figura 5.8: Evolução de $\Delta\eta$ como função do livre caminho médio entre as partículas suspensas: a) argilas cauliniticas; b) argilas montmoriloníticas.

Quando se observa os resultados, em ambos os grupo de argila, pode-se observar que as suspensões só apresentam dependência do tempo, para valores de livre caminho médio inferiores a, aproximadamente, 15 μm . Além disso, a partir deste ponto todas as suspensões, com exceção do Caulim SP, assumiram um caráter reopéxico, ou seja, sua viscosidade aparente aumentou com o tempo de deformação. Os valores de $\Delta\eta$ para o grupo das argilas cauliníticas foram muito mais acentuados que para o caso das argilas montmoriloníticas.

O valor limite de livre caminho médio (15 μm), no que tange a dependência do tempo, sugere que para valores superiores a este as cinéticas de recuperação ou destruição da estrutura interna do fluido são muito lenta e o mesmo torna-se independente do tempo. Neste caso, pode-se considerar que até esse ponto as partículas estão muito distantes umas das outras para causarem algum tipo de efeito ao longo do tempo.

Para valores de λ inferiores ao limite as cinéticas, que por definição dependem do número de colisões interpartícula, começam a atuar de maneira cada vez mais pronunciada. As argilas cauliníticas apresentaram as taxas de ganho de viscosidade aparente mais acentuadas. Quando uma suspensão é mantida a uma taxa de deformação fixa com o tempo, se estabelece uma ordenação do fluxo, que possibilita que se estabeleça uma competição entre as cinéticas de formação e destruição da estrutura. Como as argilas cauliníticas possuem valores de potencial eletrocinético pequenos, quando ocorrem colisões interpartícula se favorece a cinética de recuperação da estrutura que estava sendo destruída, quando da ascensão da taxa de deformação. Com isso se propicia um aumento da viscosidade aparente da suspensão ao longo do tempo (outra variável fundamental para a cinética de um processo). Já no caso do Caulim SP, a cinética de recuperação é ainda menos pronunciada que a de destruição da estrutura e as suspensões apresentam um caráter tixotrópico. Isto ocorre porque a formação da estrutura, para o caso desta matéria-prima, depende da formação de contatos face-aresta (face negativa e aresta positiva) entre as partículas e, como a taxa de deformação é elevada, as partículas, por serem planas, tendem a se posicionar paralelamente uma em relação as outras. A Argila A420 praticamente não apresentou dependência do tempo, pois apresenta uma quantidade significativa de quartzo na composição. A presença deste contaminante faz com que diminua a quantidade de

partículas sujeitas à interações (efeito de diluição sobre a suspensão). Com isso, a estrutura interna de partículas é destruída e a cinética de reconstrução é muito mais lenta.

Os resultados para as argilas montmoriloníticas são típicos, pois possuem valores de potencial zeta sempre superiores aos das argilas caulínicas. Por isso a cinética de recuperação da estrutura, apesar de ser sempre a preponderante, é menos pronunciada do que para o primeiro caso. Os resultados para o caso da Bentonita W13 não foram apresentados devido ao alto desvio da linearidade dos resultados experimentais.

A dependência do tempo de uma suspensão é uma propriedade cíclica. Ao se aplicar uma taxa de deformação a estrutura interna do fluido é, gradativamente, desfeita porém, com o passar do tempo, cresce o número de partículas individuais e a cinética de reconstrução passa a ser preponderante. Cada suspensão possui um tempo característico para que se inicie o processo de recuperação, que depende do potencial eletrocinético e de outras propriedades físicas da partícula (forma e aspecto superficial). Recuperada a estrutura, a tendência é de que seja novamente destruída e assim sucessivamente.

5.2 - Mecanismos de Estabilização de Suspensões de Argilas

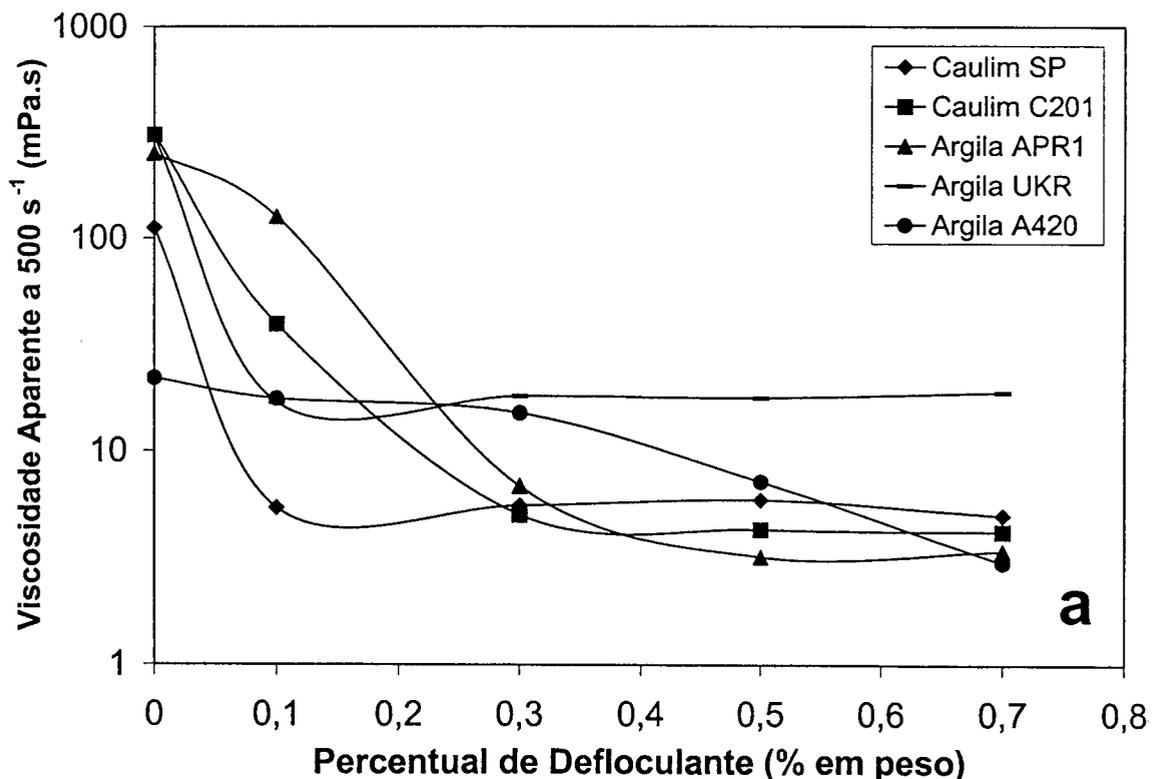
Os resultados desta etapa do trabalho são apresentados e discutidos, segundo os mecanismos de atuação de cada tipo de defloculante utilizado na estabilização das suspensões de argila. As matérias-primas serão mais uma vez agrupadas, para uma melhor visualização dos resultados obtidos.

5.2.1 - Estabilização Eletrostática

Faz-se a introdução de uma substância defloculante, em uma suspensão de argila, com o objetivo de causar alterações em seu comportamento reológico. Uma suspensão completamente defloculada deve apresentar um comportamento newtoniano. O defloculante proporciona a eliminação das interações interpartícula,

que são responsáveis pelo desvio do comportamento ideal da suspensão. Desta forma, a eficácia de ação de um defloculante pode ser demonstrada através da análise da variação causada pela sua adição, das mesmas propriedades reológicas da suspensão que foram avaliadas na etapa do estudo da influência da concentração volumétrica de sólidos: i) viscosidade aparente a 500 s^{-1} ; ii) tensão de escoamento; iii) e dependência do tempo.

O defloculante utilizado para o estudo do mecanismo de estabilização eletrostática foi o tripolifosfato de sódio (TPF). As figuras 5.9 a) e b) mostram a variação da viscosidade aparente das suspensões das argilas estudadas (concentração de 25% em volume), em função da adição de defloculante. A massa de defloculante adicionada foi calculada em relação à massa de argila seca, ou seja, todas as suspensões foram preparadas com a mesma quantidade relativa desta substância.



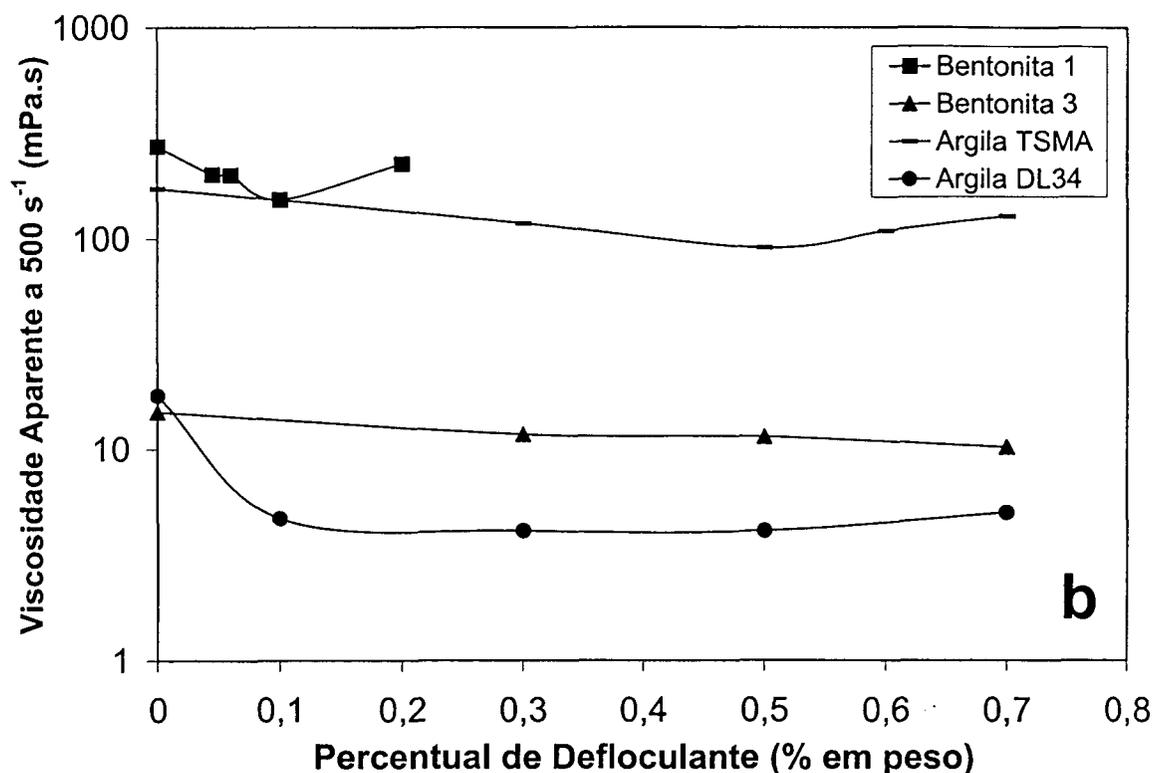


Figura 5.9: Viscosidade aparente das suspensões de argilas, em função do percentual de TPF. a) argilas caulíníticas; e b) argilas montmoriloníticas.

Os resultados da figura 5.9 a) mostram a boa eficiência do tripolifosfato de sódio na redução da viscosidade aparente das suspensões das argilas caulíníticas. Após a adição de 0,7% do defloculante, todas as suspensões, com a exceção da Argila UKR, apresentam uma viscosidade aparente em torno de 3 a 5 mPa.s. Isto mostra que ao se eliminar as interações interpartícula, as suspensões tendem a ter o mesmo valor de viscosidade, que neste caso passa a ser somente dependente da concentração volumétrica de sólidos. Entretanto, pode-se notar que o TPF é mais eficiente para alguns casos que para outros. A suspensão de Caulim SP, já está “totalmente defloculada” quando se adiciona apenas 0,1% do defloculante, enquanto que a de Argila APR1 sofre apenas uma pequena variação de viscosidade. No caso da Argila UKR o defloculante não foi capaz de proporcionar uma mudança de comportamento similar a das outras argilas. A suspensão sofreu deflocação, porém o nível de viscosidade aparente final foi mais elevado (+/- 20 mPa.s).

Dentro do grupo das argilas montmoriloníticas a suspensão que sofreu um processo de deflocação mais significativo foi a da Argila DL34. Vale notar que o

valor de viscosidade aparente da suspensão defloculada está dentro do intervalo obtido no grupo de argilas cauliniticas (3 a 5 mPa.s). Nas demais argilas, a alteração de viscosidade aparente foi pouco representativa. Os resultados para o caso da Bentonita W13 não foram apresentados, pois o defloculante não promoveu nenhum efeito sobre a suspensão. Com isso, o limite de aplicação de tensão do viscosímetro (300 Pa) foi ultrapassado antes de se atingir a taxa de deformação de 500 s^{-1} . A adição de defloculante para o caso da Bentonita 1 foi feita em menor quantidade pois, para quantidades maiores que 0,1% a viscosidade da suspensão voltou a crescer (efeito de sobredeflocação). Tal efeito também foi observado para a suspensão da Argila TSMA.

A eficiência do TPF no processo de deflocação das suspensões das argilas em estudo mostrou-se bastante variável. Logo, para se compreender o mecanismo de deflocação eletrostática deve-se analisar a alteração de algumas propriedades das fases líquida e sólida da suspensão, que ocorrem quando da adição de uma substância defloculante deste tipo.

O tripolifosfato de sódio, ao ser introduzido em um meio aquoso, por ser um sal de caráter alcalino, proporciona um aumento do pH da solução. De fato, a introdução deste defloculante nas suspensões de argila causa uma alteração no pH de sua fase líquida, como mostrado nas figuras 5.10 a) e b). Fazendo-se uma comparação entre os resultados das figuras 5.9 e 5.10 pode-se notar claramente que, a redução de viscosidade aparente das suspensões está ligada ao aumento do seu pH, proporcionado pela adição do defloculante. O comportamento para o caso das Argilas UKR e DL34, por exemplo, mostra que, cessado o aumento de pH da suspensão, cessa-se também a variação de sua viscosidade aparente. Pode-se constatar também, que a eficiência do TPF é mais evidente para as suspensões das argilas que apresentam um pH natural no intervalo entre 4 a 5. Para as argilas que apresentam um pH natural maior que 7, o defloculante não foi capaz de alterar significativamente o seu pH e por consequência a viscosidade aparente da suspensão. No caso da Argila A420, por ser a mais ácida dentre todas ($\text{pH} < 4$), o incremento de pH com a adição de TPF foi o menos pronunciado.

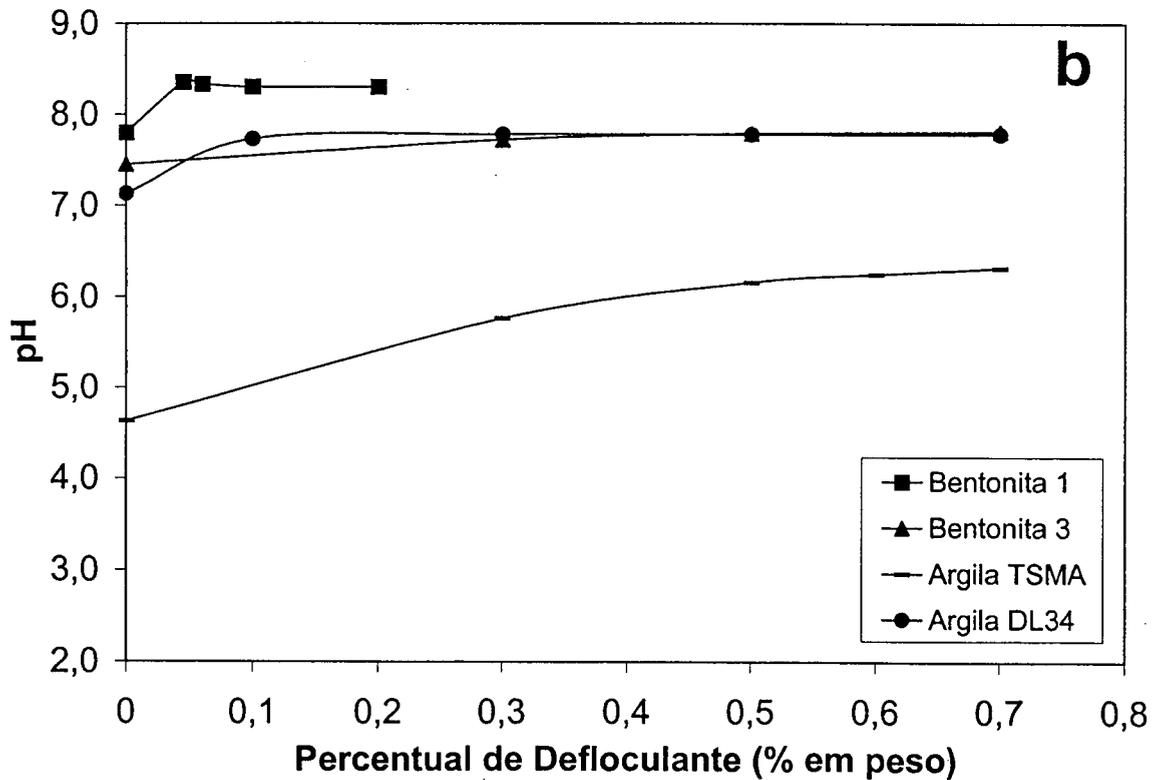
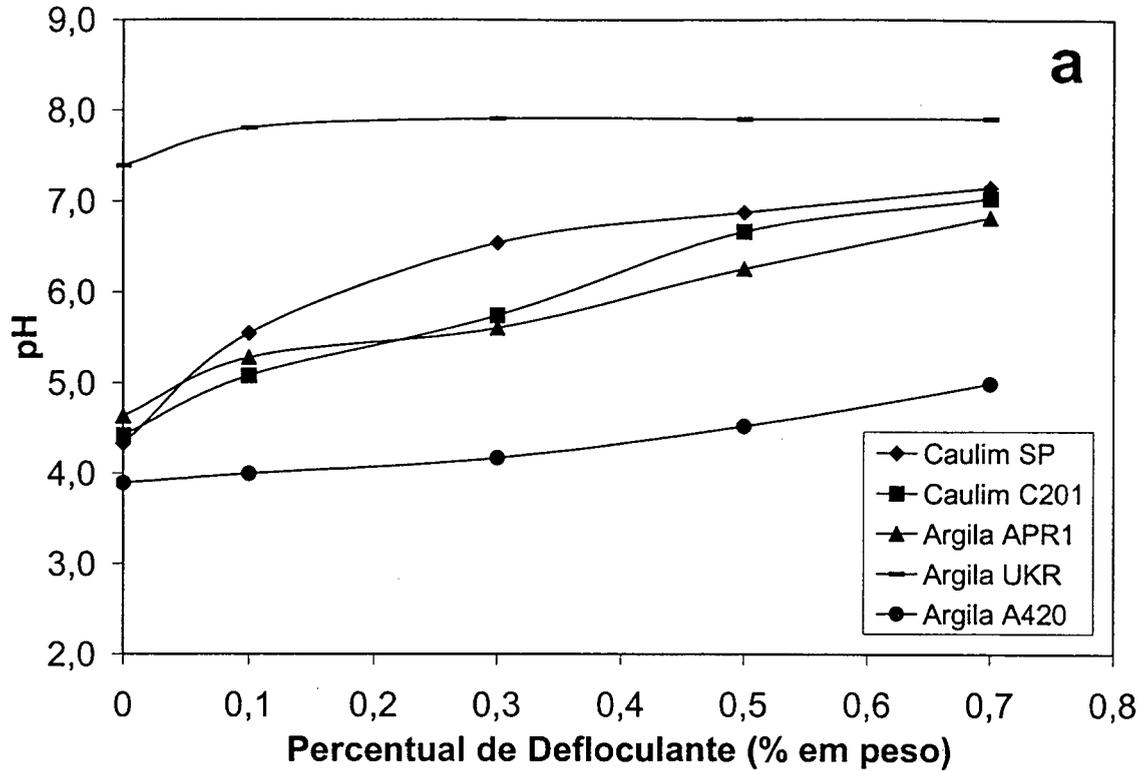


Figura 5.10: Variação do pH das suspensões de argila com a adição de TPF. a) argilas caulínicas; e b) argilas montmoriloníticas.

Neste ponto vale lembrar que o pH de uma suspensão de argila é um dos fatores que determinam o potencial eletrocinético de suas partículas. Sabe-se, também, que tal propriedade exerce uma influência marcante sobre as propriedades reológicas da suspensão. Logo, uma análise da evolução do potencial zeta das partículas suspensas em função da adição de defloculante é de fundamental importância para o entendimento do mecanismo de defloculação eletrostática. As figuras 5.11 a) e b) apresentam estes resultados. Foram selecionadas dentro de cada grupo de argilas, aquelas que melhor representam os diferentes comportamentos no processo de defloculação.

A adição de TPF provoca uma alteração significativa no potencial zeta das partículas das argilas cauliniticas. A alteração de pH causada por essa adição (vide figura 5.10 a) atua diretamente na magnitude e no tipo de carga elétrica formada na região das arestas das partículas deste tipo de argila. Os resultados obtidos para o Caulim SP e para a Argila APR1 são um bom exemplo para se descrever esse fenômeno. Em pH ácido, o caráter anfótero da alumina faz com que se forme uma carga elétrica positiva nas arestas da partícula da argila. À medida que se adiciona TPF à suspensão, se está diminuindo o valor da carga positiva na região das arestas e, por consequência, aumentando o potencial zeta da partícula. Quando o pH atinge valores em torno de 6 a 7, a carga das arestas é nula e não se notam mudanças no valor de potencial zeta. Para valores de pH superiores a 7, a carga formada é negativa e com isso o potencial das partículas volta a crescer (vide resultados do Caulim SP na figura 5.11 a). Vale notar que a Argila A420 deve seguir a mesma tendência, porém a presença de matéria orgânica em sua composição impede que o TPF atue no aumento de pH, com a mesma eficiência dos outros casos. Os ácidos húmicos presentes na matéria orgânica são os responsáveis por tal efeito. Já, os resultados da Argila UKR mostram que o pH limite de atuação do defloculante está em torno a 8, ou seja, o TPF, por não ser uma base forte, o defloculante não é capaz de portar o pH das suspensões a valores muito superiores a este. Por isso a alteração do potencial zeta das partículas desta argila apresenta o comportamento mostrado na figura 5.11 a). O potencial sofre um aumento e este cessa no momento em que é cessada a mudança de pH.

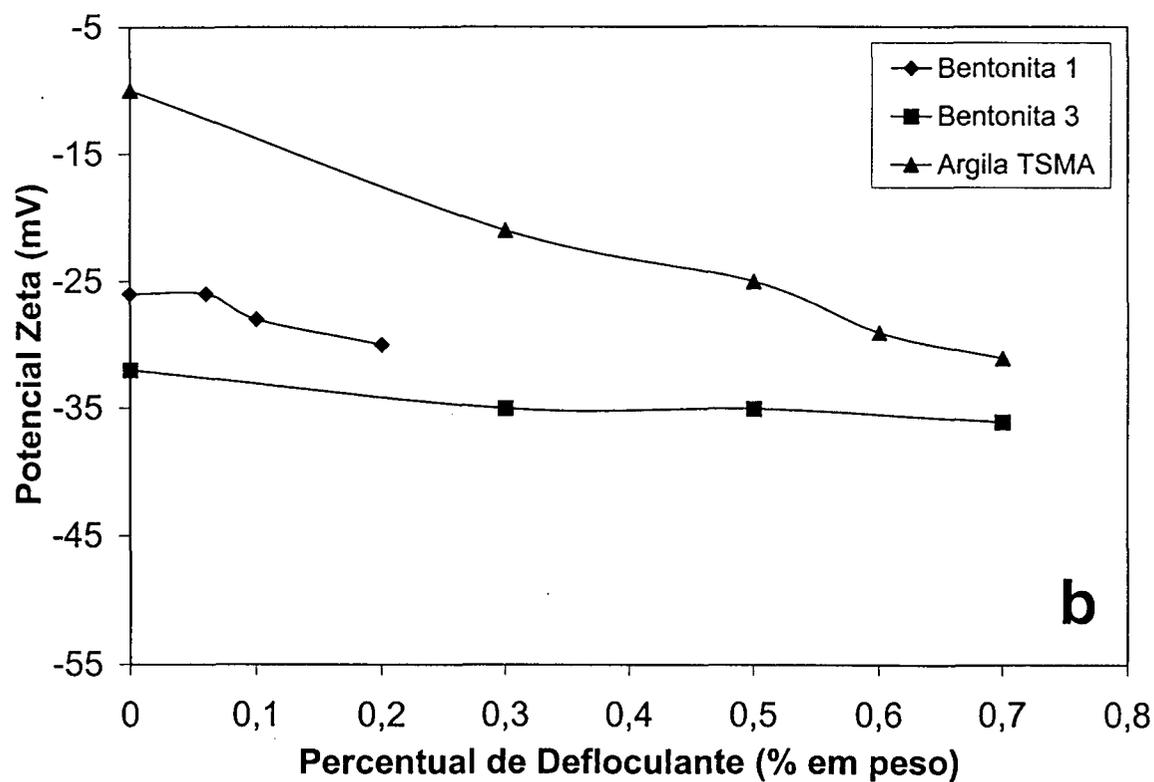
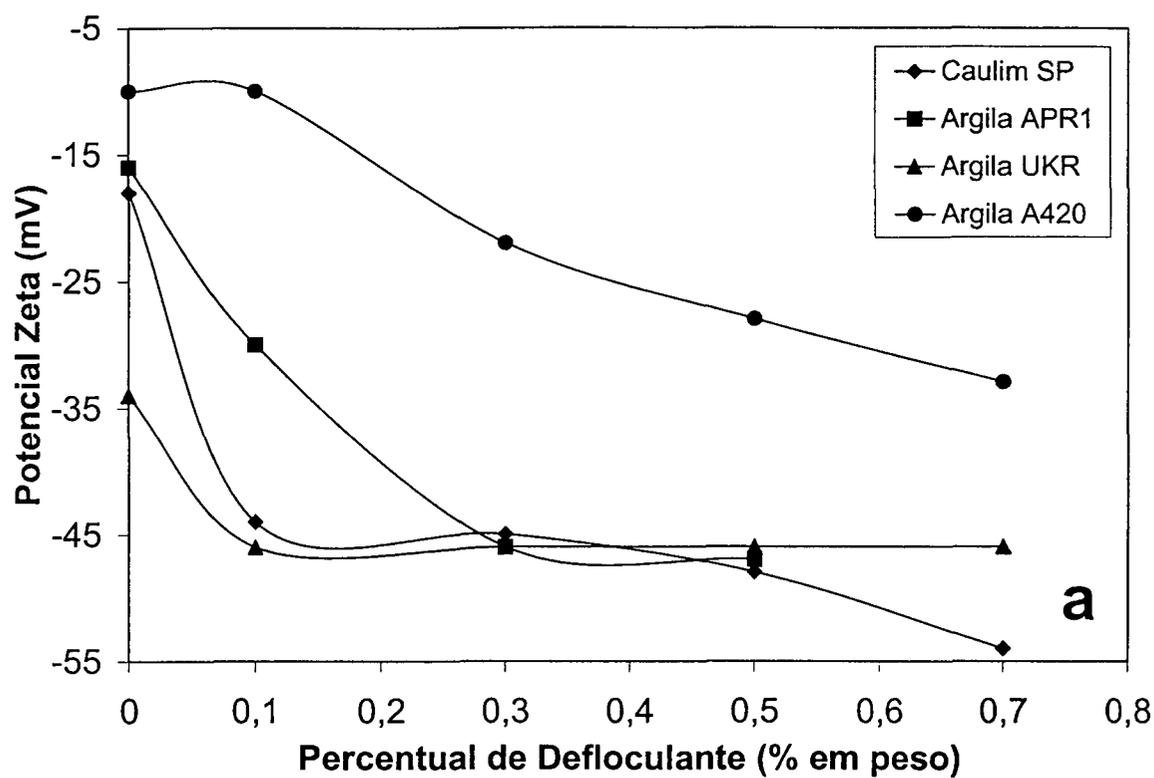


Figura 5.11: Alteração do potencial zeta das partículas em função da adição de TPF: a) argilas caulínicas; e b) argilas montmoriloníticas.

Os resultados obtidos com as argilas montmoriloníticas trazem consigo uma outra contribuição importante para o entendimento do mecanismo de atuação do TPF sobre o potencial eletrocinético das partículas de argila. No caso destas argilas, a alteração da carga elétrica formada nas arestas das partículas exerce uma influência menor sobre o valor do seu potencial zeta do que no caso das argilas cauliniticas. A estrutura cristalina da montmorilonita é formada por duas lamelas de quartzo para uma de alumina, enquanto que na caulinita a estrutura é 1:1. Logo a contribuição global da carga formada na lamela de alumina é menor. De fato, como pode-se notar, o potencial zeta das partículas da Argila TSMA sofre um aumento bem menos pronunciado, apesar do aumento do pH da suspensão (vide figura 5.10 b). Nas demais argilas o pH sofre uma pequena alteração e, por conseguinte, a contribuição deste mecanismo de alteração de potencial zeta é praticamente inexistente.

Nos casos das argilas montmoriloníticas o defloculante, para ser eficaz deve agir através do fenômeno de troca catiônica, já que estas argilas apresentam elevada CTC (diferente do caso das argilas cauliniticas). A troca de cátions polivalentes da estrutura da argila e da dupla camada iônica da partícula pelos íons Na^+ do defloculante, provoca um incremento do potencial eletrocinético. Deve-se observar, a partir dos resultados da figura 5.11 b), que o incremento de potencial causado pelo mecanismo de troca catiônica é bem menos eficiente, pois os valores finais de potencial são sempre inferiores aos das argilas cauliniticas. Isto, porque a eficácia do mecanismo depende da substituição de íons bi ou trivalentes por monovalentes para se obter um ganho efetivo de carga elétrica na partícula. Não se pode esquecer que as argilas apresentam também em sua estrutura íons monovalentes, que ao serem trocados, não causam efeito algum sobre o potencial zeta da fase sólida. Além disso, a reação de troca catiônica é reversível e seria necessário um excesso de cátions defloculantes para que ocorresse a completa substituição dos íons flocculantes. A alteração dos resultados das Bentonitas 1 e 3 é, fundamentalmente, dependente do mecanismo de troca catiônica. Cessada a alteração de pH observa-se ainda um aumento de potencial, devido a este mecanismo (diferente do caso da Argila UKR).

Segundo a teoria DLVO, a curva de evolução da energia de interação entre as partículas de uma suspensão coloidal, como função da distância de separação, apresenta três pontos característicos. Dois pontos de mínimo (primário e

secundário), onde prevalece a atração entre as partículas, separados por um ponto de máximo de repulsão. A ordenada do ponto de máximo (valor da energia repulsiva) será maior quanto maior for o valor do potencial na superfície das partículas e menor for a concentração de cátions em torno das mesmas (força iônica da fase líquida). O aumento da força iônica acarreta um aumento do parâmetro de Debye da fase líquida, devido à diminuição da espessura da dupla camada iônica em torno da partícula, que faz diminuir o seu potencial zeta. O valor do ponto de mínimo primário está localizado sempre a uma distância de separação muito pequena e é muito pouco influenciado pelas características da suspensão. A coordenada de interesse do ponto de mínimo secundário é a sua abcissa, pois define a distância de separação onde começam atuar as forças de atração interpartícula e a sua magnitude. Este valor será maior quanto menor for a força iônica da fase líquida. Quando a concentração de íons em torno de uma partícula é pequena a redução sofrida pelo potencial da partícula ao longo da distância de sua superfície é mais amena. Com isso as forças repulsivas atuam a distâncias maiores e a intensidade das forças de atração são menores.

Uma análise comparativa dos resultados das figuras 5.9 e 5.11 torna verdadeira a hipótese de que um defloculante, que atua através do mecanismo de defloculação eletrostática, promove alteração na viscosidade aparente das suspensões através da alteração da curva de energia de interação entre suas partículas. O aumento do valor do ponto de máximo de repulsão, e da distância característica do mínimo secundário causa uma diminuição do efeito eletroviscoso secundário, provocado pelas partículas da suspensão. A existência de componentes atrativas entre as partículas faz aumentar de maneira marcante o seu efeito eletroviscoso e a viscosidade aparente da suspensão (grande efeito de “atrito”).

As suspensões das argilas montmoriloníticas são pouco defloculadas pelo mecanismo eletrostático devido, basicamente, à elevada capacidade de troca catiônica destas argilas (vide tabela 5.5). Uma suspensão de uma argila com alto valor de CTC possui uma fase líquida com uma força iônica elevada. Quando a argila é posta em suspensão, os cátions adsorvidos à sua estrutura migram para o líquido, causando um aumento da concentração de íons nas vizinhanças das partículas. O alto valor de CTC de uma argila indica, também, que a mesma apresenta um alto valor de potencial elétrico de superfície, já que este valor é um indicativo do número de substituições isomorfas presentes na estrutura da argila. A

combinação destes dois fatores faz com que as partículas destas argilas apresentem um valor de potencial zeta elevado, associado a uma dupla camada iônica de pequena espessura (parâmetro de Debye elevado devido à elevada força iônica). Logo, a curva de energia de interação entre as partículas deste tipo de argila apresenta um alto valor de energia de repulsão, no ponto de máximo, associado a uma distância característica do ponto de mínimo secundário relativamente pequena. O resultado prático de todas essas afirmações é o de que as partículas destas argilas ao se aproximarem, no momento das colisões, ainda estão sujeitas a forças de atração, pois as mesmas podem se posicionar a uma distância de separação pequena. Para essas distâncias as forças atrativas são de maior magnitude, já que as forças de van der Waals são inversamente proporcionais à distância na sexta potência.

O comportamento apresentado, na figura 5.9 b), pela Argila TSMA descreve bem o mecanismo de atuação do TPF sobre a viscosidade aparente das suspensões das argilas montmoriloníticas. Inicialmente, a introdução do defloculante nas suspensões, faz com que sua viscosidade aparente decresça. A partir de 0,5% de TPF, a adição causa um aumento de viscosidade, caracterizando o fenômeno da sobredeflocação. A introdução de TPF acarreta um aumento do valor do potencial zeta e do máximo de repulsão entre as partículas suspensas. Entretanto, a adição de um excesso do defloculante causa a diminuição da distância característica do mínimo secundário de atração. Os resultados de viscosidade aparente das suspensões são dependentes destas duas componentes de atuação do defloculante. No início, a componente de aumento de potencial zeta se sobressai e a viscosidade aparente da suspensão diminui. Os cátions flocculantes que circundam as partículas são trocados pelos íons Na^+ do defloculante, causando um aumento da espessura da dupla camada iônica das partículas. Este aumento é progressivo e cada vez menos pronunciado. A partir de 0,5% de TPF, se estabelece um excesso de cátions em torno das partículas. Agora, a adição do defloculante promove ainda um aumento do potencial zeta da partícula, porém com uma contração de volume da sua dupla camada iônica.

Observando os resultados para as outras argilas (figura 5.9 b), pode-se notar que o excesso de defloculante se estabelece para diversos níveis de concentração. No caso da Bentonita 1, que apresenta uma CTC maior que a da Argila TSMA, o efeito de sobredeflocação acontece para uma concentração de 0,2% de TPF. As

suspensões da Bentonita W13 não foram sequer defloculadas, pois esta argila apresenta o maior valor de CTC dentre as argilas do grupo e uma grande quantidade de Na na composição (vide tabela 5.6). O efeito de sobredefloculação não foi notado para o caso da Argila DL34 e da Bentonita 3, pelo fato destas argilas terem partículas mais grosseiras (vide figura 5.1 b). Quanto maior o tamanho das partículas menor é a influência da alteração das forças interpartícula causada pelo defloculante.

O mecanismo de defloculação eletrostática atua de maneira bastante eficiente sobre as suspensões das argilas cauliniticas, como se pode observar nos resultados dos Caulins e da Argila APR1 (vide figura 5.9 a). Estas argilas apresentam uma pequena capacidade de troca catiônica e um pequeno potencial zeta (vide tabelas 5.5 e 5.7). Logo, a curva de energia de interação entre as partículas das suspensões destas argilas se caracteriza por apresentar um pequeno valor do máximo de repulsão e da distância do mínimo secundário. Além disso, como possuem um valor de pH natural pequeno, existe a possibilidade da interação entre as face negativa de uma partícula com a aresta positiva de outra. A introdução do tripolifosfato de sódio promove a diminuição da viscosidade aparente destas suspensões pois: i) causa um aumento do potencial zeta de suas partículas, através do mecanismo de mudança do pH; ii) elimina a carga elétrica positiva na região das arestas da partícula; e iii) como a concentração de íons em torno das partículas é pequena (pequena CTC), ao se introduzir o TPF na suspensões, os íons Na^+ do defloculante formam uma dupla camada de grande espessura. Logo, a adição TPF faz com que as curvas de energia de interação entre as partículas passem a ter um valor cada vez mais elevado do máximo de repulsão e da distância característica do mínimo secundário. Além disso, é eliminada também a possibilidade de atração entre as faces e as arestas da partículas das suspensões. O Caulim SP, após a adição de 0,1% de TPF, apresenta um valor de potencial zeta de -44 mV (-54 mV para 0,7% de TPF) enquanto que nenhuma das argilas montmoriloníticas teve um valor superior a -40 mV, mesmo com a introdução de 0,7% deste defloculante. A Argila A420, por outro lado, apesar de possuir um valor de potencial eletrocinético menor (-33 mV), apresenta um valor de viscosidade aparente similar àquelas dos Caulins e Argila APR1. Porém, esta argila possui granulometria grosseira (vide figura 5.1 a) e grande quantidade de quartzo na composição. Partículas grosseiras de quartzo não estão sujeitas às forças interpartícula e causam um efeito de diluição na

suspensão. Ou seja, o efeito causado pelas partículas coloidais com pequeno potencial zeta sobre o valor de viscosidade aparente da suspensão é menos pronunciado.

É válido ressaltar que nenhuma das suspensões das argilas caulínicas sofreu o processo de sobredeflocação. Como estas argilas apresentam pequena CTC, a adição das quantidades de defloculante não foi suficiente para estabelecer um excesso de cátions em torno das partículas das suspensões. O único caso que se pode considerar como exceção, foi o da Argila UKR. Apesar da suspensão desta argila sofrer deflocação, seu valor final da viscosidade aparente é superior ao das demais argilas. Porém, o valor do pH natural desta argila é elevado quando comparado aos das demais e o defloculante não foi capaz de aumentar o valor do potencial zeta de suas partículas. Além disso, esta argila possui o maior valor de CTC dentre todas as argilas do grupo e suas partículas são bastante finas. Todos esses fatores são muito similares às características apresentadas pelas argilas montmoriloníticas. Como conclusão, pode-se afirmar que as partículas da Argila UKR, quando em suspensão, ainda estão sujeitas a forças de atração mútua, que fazem aumentar o valor da viscosidade aparente da suspensão. Sua curva de energia de interação deve ser semelhante àquelas das argilas das suspensões das argilas montmoriloníticas.

O processo de deflocação eletrostática deve causar, também, mudanças nos valores de tensão de escoamento das suspensões. As figuras 5.12 a) e b), mostram a evolução das tensões de escoamento das suspensões de argila à medida que se introduz o tripolifosfato de sódio. Os resultados das figuras 5.12 seguem a mesma tendência daqueles apresentados nas figuras 5.9. Todos os processos que levam à redução de viscosidade aparente das suspensões, atuam da mesma maneira na eliminação da sua tensão de escoamento. O comportamento apresentado pela maioria das argilas caulínicas (figura 5.12 a) comprova que a adição do defloculante elimina completamente todas as componentes de atração entre as partículas das suspensões, pois sua tensão de escoamento passa a ser nula. A única exceção dentro deste grupo é a suspensão da Argila UKR. Como foi colocado anteriormente, esta suspensão, após a adição do defloculante, apresenta uma viscosidade aparente superior as outras. A existência de componentes de atração entre as partículas suspensas é confirmada pois, a suspensão apresenta também uma tensão de escoamento em torno de 0,5 Pa.

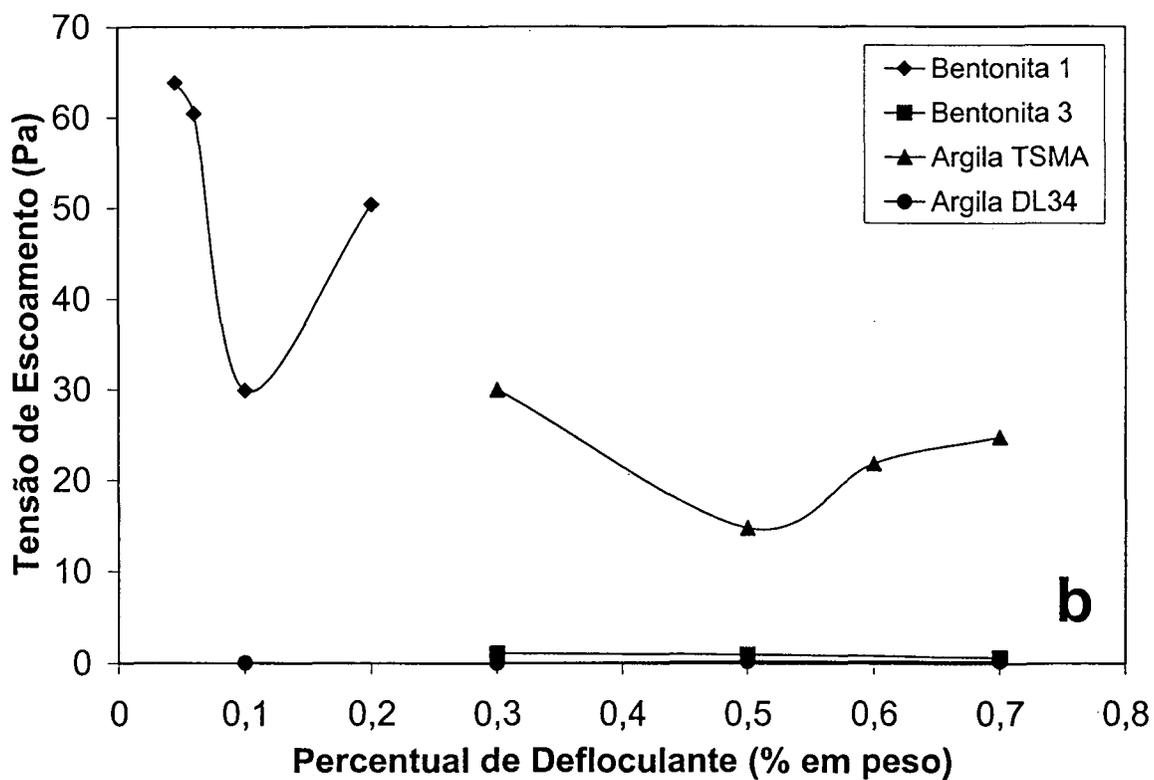
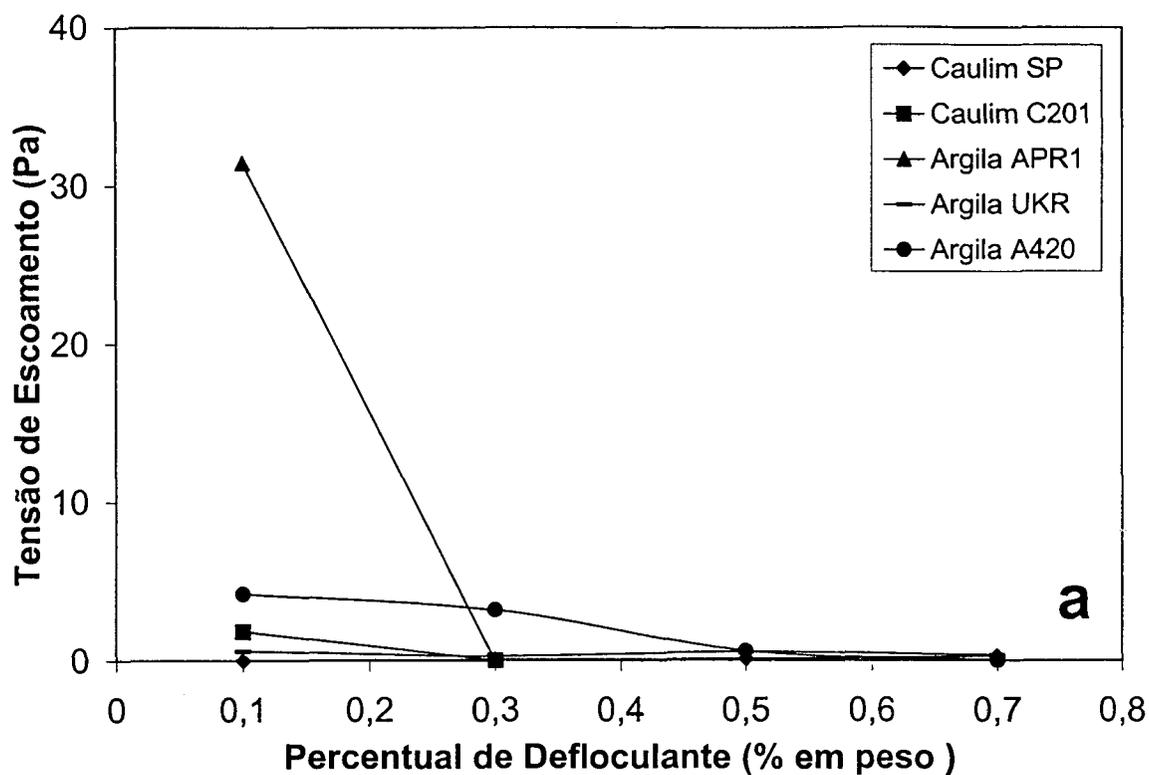


Figura 5.12: Tensão de escoamento das suspensões de argila em função da adição de TPF : a) argilas caulínicas; e b) argilas montmoriloníticas.

Os resultados obtidos para as suspensões da Argila TSMA e da Bentonita 1 mostram mais uma vez que o defloculante não elimina as interações de atração entre suas partículas. Quando estas suspensões são mantidas em repouso, suas partículas tendem a se aproximar e se posicionar a uma distância característica do mínimo secundário, formando uma fase sólida estruturada. No início, o defloculante atua no aumento desta distância e a tensão de escoamento das suspensões sofre uma redução. A partir do momento que se estabelece o excesso de defloculante, o valor da distância volta a ser reduzido e a tensão de escoamento volta a crescer.

Para finalizar, deve-se ainda determinar a influência da adição de defloculante sobre a propriedade de dependência do tempo das suspensões das argilas estudadas. As figuras 5.13 mostram a variação do fator de ganho de viscosidade a 500 s^{-1} ($\Delta\eta$) em função da adição de TPF. O mecanismo de alteração da curva de energia de interação entre as partículas, imposto pelo defloculante, mais uma vez é o responsável pelo comportamento apresentado pelas suspensões. Naquelas onde as interações de atração foram eliminadas, a cinética de recuperação da estrutura passou a ser irrelevante e nas demais, a dependência do tempo é ainda uma característica importante. Quando se observa o fenômeno da sobredeflocação (Bentonita 1 e Argila TSMA), o aumento da magnitude das interações de atração entre as partículas é comprovado, pois a taxa de ganho de viscosidade da suspensão sofre também um aumento.

Com posse destes resultados, pode-se finalmente afirmar que o processo de deflocação, quando atua de maneira eficaz, elimina todas as características que fazem com que uma suspensão de argila tenha um comportamento reológico com desvio da idealidade. As suspensões defloculadas apresentam um comportamento newtoniano, ou seja, possuem uma viscosidade aparente que é independente da taxa de deformação aplicada e do tempo de deformação. As suspensões das argilas cauliniticas, após a adição do defloculante, sofreram uma grande redução de viscosidade aparente associada a uma eliminação de sua tensão de escoamento e do fator de dependência do tempo. No caso das suspensões das argilas montmoriloníticas, onde as interações interpartículas não foram completamente eliminadas, o comportamento reológico ainda é típico de um fluido pseudoplástico com limite de escoamento, dependente do tempo.

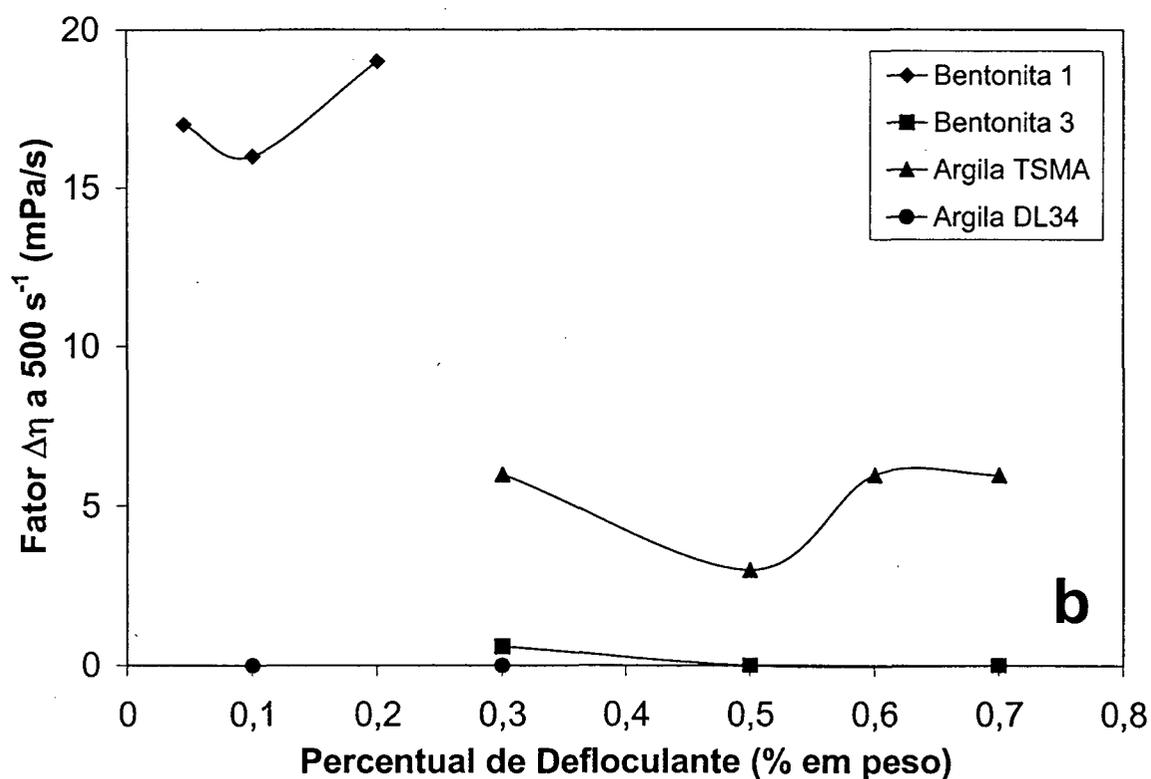
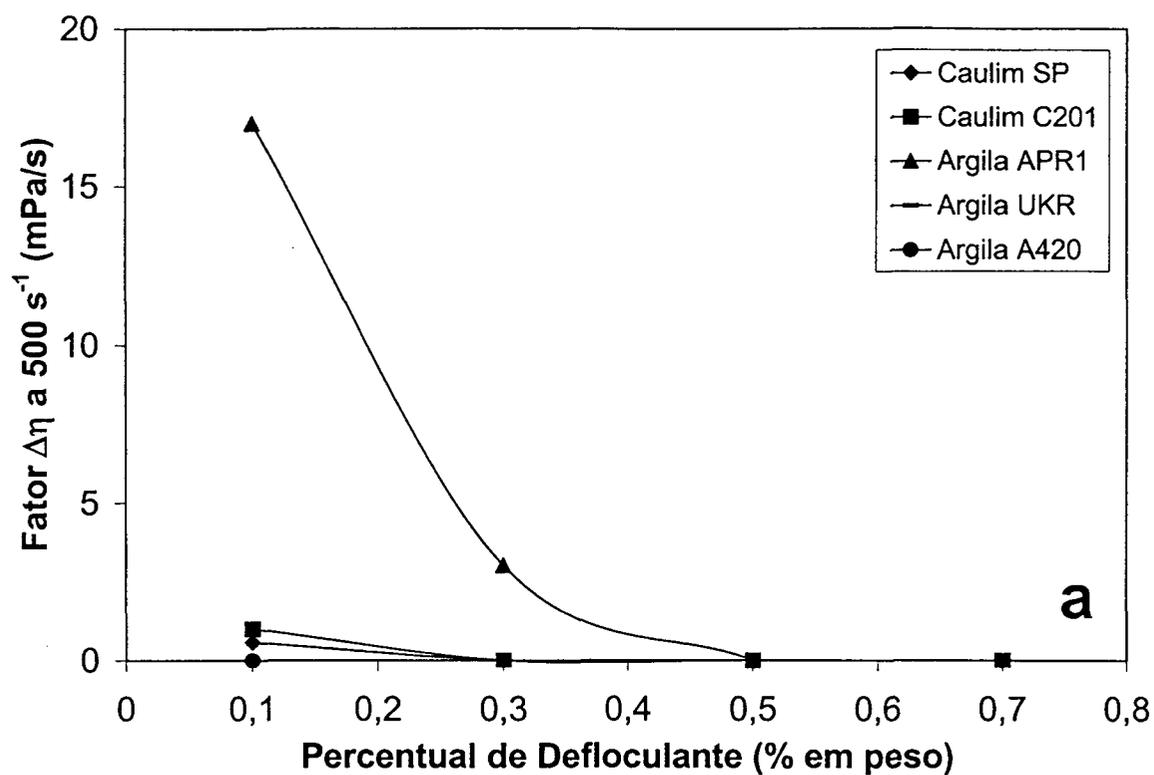
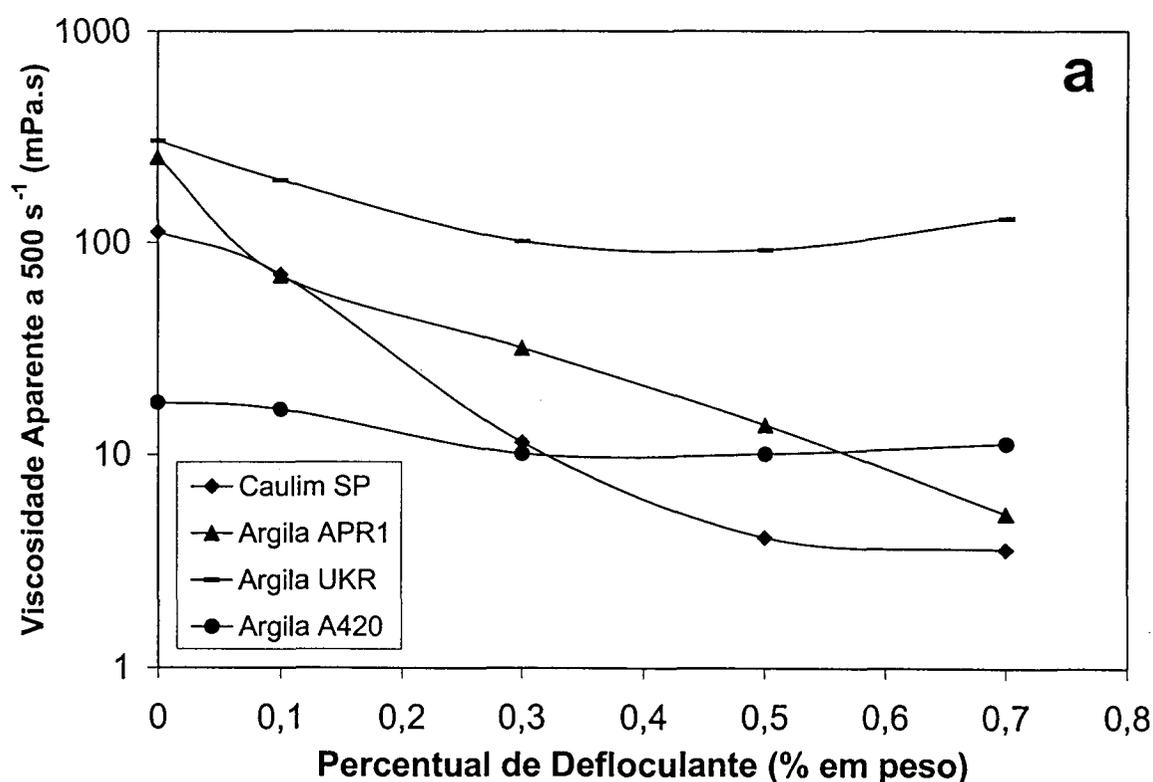


Figura 5.13: Taxa de ganho de viscosidade aparente a 500 s^{-1} em função da adição de TPF. a) argilas caulínicas; e b) argilas montmoriloníticas.

5.2.2 - Estabilização por Captura Catiônica

Seguindo a lógica de análise dos resultados da etapa anterior, as figuras 5.14 a) e b) mostram a evolução da viscosidade aparente das suspensões de argila em função da adição do fosfonato de sódio (FOS). Os resultados comprovam a pequena eficiência do defloculante na estabilização das suspensões de argila. O defloculante só foi capaz de reduzir significativamente a viscosidade aparente das suspensões de Caulim SP e da Argila APR1. Além disso, as suspensões atingiram os níveis de viscosidade obtidos com o tripolifosfato de sódio (3 a 5 mPa.s) para uma concentração de 0,7% de fosfonato. Nas suspensões das demais argilas, além de não proporcionar alteração de viscosidade, o defloculante, quando em excesso, promoveu um efeito de sobredeflocação.



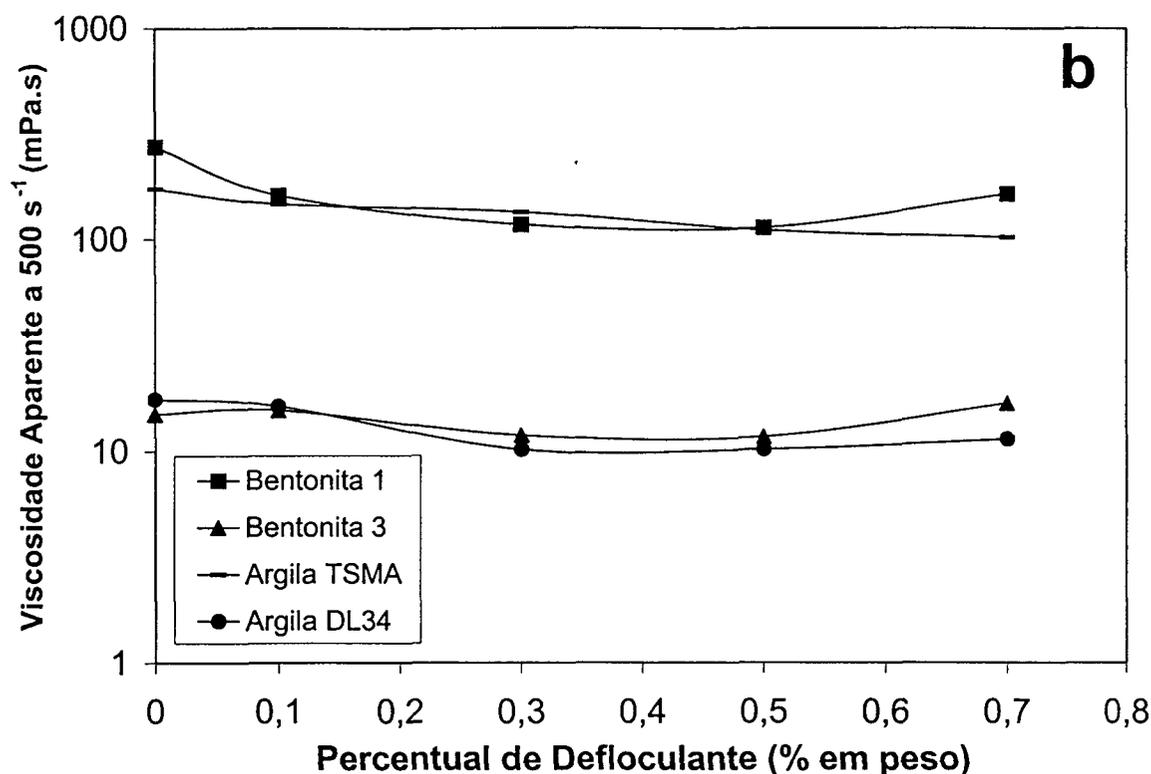


Figura 5.14: Viscosidade aparente das suspensões de argilas, em função do percentual de FOS. a) argilas cauliniticas; e b) argilas montmoriloníticas.

O fosfonato de sódio quando posto em solução aquosa se dissocia em íons Na^+ e $\text{HPO}(\text{O}^-)_2$. Por ser um sal que apresenta um caráter alcalino inferior ao tripolifosfato de sódio, sua capacidade de aumento de pH das suspensões fica bastante prejudicada. Por isso, o processo de defloculação produzido por esta substância depende basicamente da ação seqüestrante do íon fosfonato ($\text{HPO}(\text{O}^-)_2$). Este íon reage com os cátions floclulantes presentes nas vizinhanças da partícula de argila e forma um complexo metálico insolúvel em água. Posteriormente, os íons Na^+ do defloculante, substituem o cátion capturado. O mecanismo de defloculação por captura catiônica depende desta reação química, pois o resultado da mesma produz um ganho efetivo de potencial eletrocinético das partículas em suspensão. A retirada e posterior substituição dos cátions floclulantes promove um aumento da espessura da sua dupla camada iônica.

A alteração causada pela adição de fosfonato de sódio sobre o potencial zeta das partículas das suspensões de argila é mostrada nas figuras 5.15 a) e b).

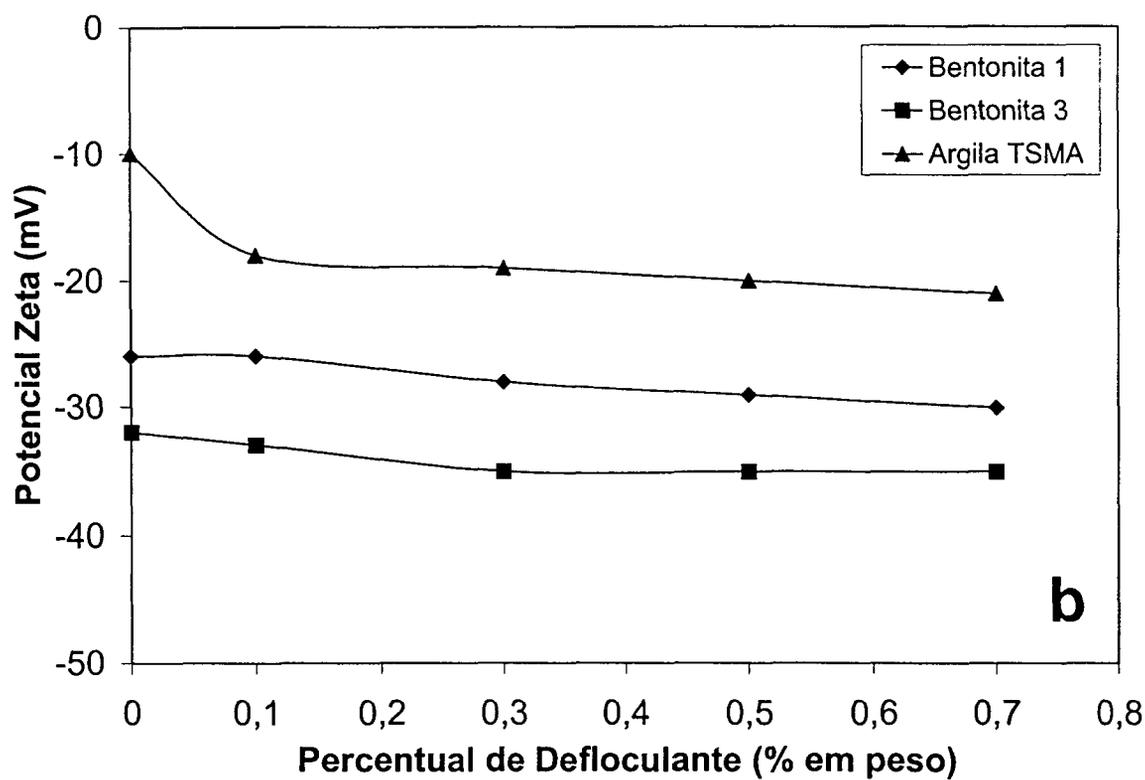
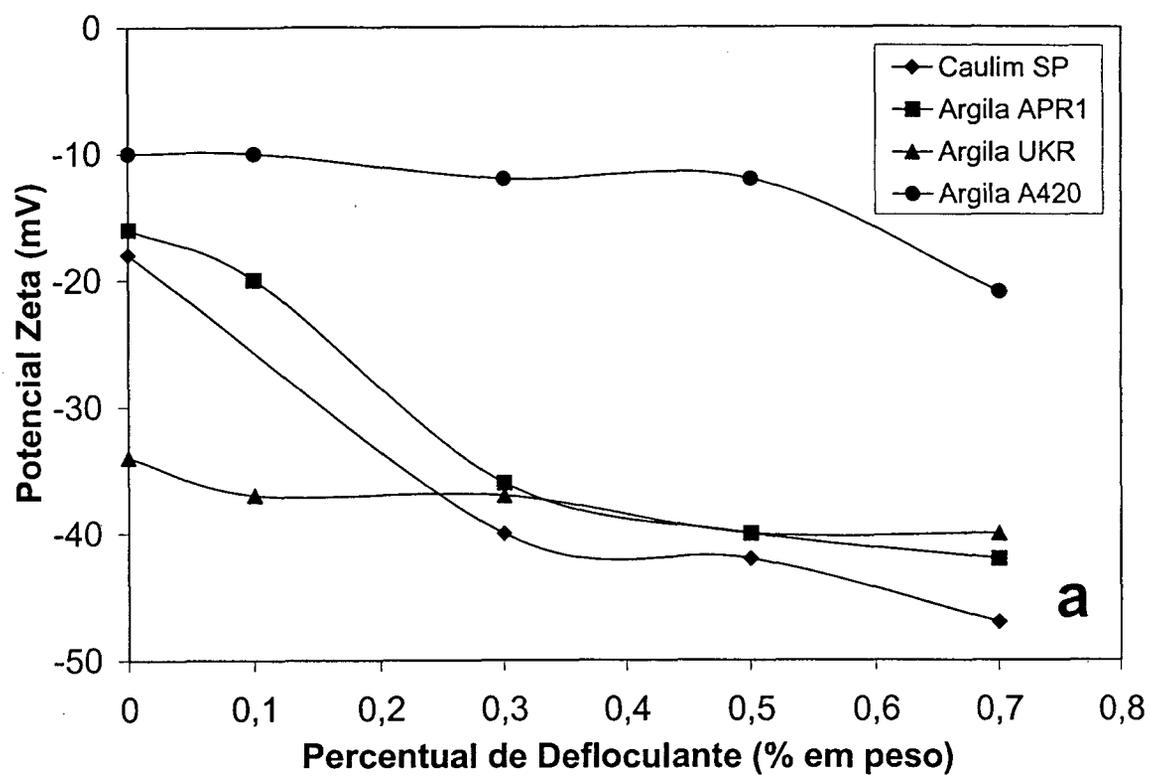


Figura 5.15: Potencial zeta das partículas das suspensões de argila em função da adição de FOS: a) argilas caulínicas; b) argilas montmoriloníticas.

A variação de potencial eletrocinético das partículas das argilas, pelo mecanismo de captura catiônica, depende diretamente de alguns fatores que envolvem o processo de reação de quelação dos íons flocculantes. Para que esta reação ocorra, os cátions flocculantes da dupla camada iônica da partícula, devem ser sacados da mesma pelos íons sequestrantes do defloculante. A capacidade de retirada destes cátions será maior: i) quanto menor for a magnitude da interação de atração entre o cátion e a superfície negativa da partícula; e ii) quanto menor a concentração de cátions na vizinhanças da partícula. Uma partícula com alta carga superficial mantém os cátions de elevada valência de sua dupla camada iônica fortemente ligados a ela (atração coulombiana). Com isso, a energia de ativação da reação de captura destes cátions será grande, pois a energia envolvida na retirada do cátion da dupla camada será elevada. A formação do complexo metálico, que é o produto de reação de captura, envolve o agrupamento de um número de íons sequestrantes em torno dos cátions flocculantes. Dois íons Al^{+3} , por exemplo, necessitam de três íons $HPO(O^-)_2$ ao seu redor, no momento da reação, para que o complexo se forme. Quanto maior for a concentração de cátions na dupla camada iônica de uma partícula, maior será o impedimento estérico de reação. Os íons $HPO(O^-)_2$ são grandes e a presença de grande quantidade de cátions é uma barreira ao agrupamento dos íons sequestrantes em torno do cátion a ser capturado.

Os resultados das figuras 5.15, confirmam o que foi exposto acima, pois mostram que os maiores ganhos de potencial zeta foram conseguidos nas suspensões de argilas que possuem uma pequena capacidade de troca catiônica (vide tabela 5.5). Esta característica é um indicativo de que as partículas destas argilas possuem uma pequena carga superficial, associada a uma pequena concentração de cátions nas suas vizinhanças (argilas com pequeno potencial zeta inicial). O potencial zeta das partículas do Caulim SP e da Argila APR1 foram aqueles que sofreram o maior aumento, após a adição de 0,1% de FOS. Os menores valores de ganho de potencial foram observados para as Bentonita 1 e 3, que são aquelas argilas que possuem os maiores valores de CTC. Ou seja, se caracterizam por ter partículas com um elevado potencial de superfície e grande quantidade de cátions em sua dupla camada iônica. As argilas TSMA e UKR apresentaram um comportamento intermediário (CTC intermediário). Apesar destas argilas apresentarem uma CTC semelhante (concentração de cátions similar), a Argila TSMA possui um valor de carga superficial das partículas inferior ao da Argila

UKR. Como foi comentado anteriormente, o pH natural da argila interfere diretamente no valor da carga global da partícula de argila. A Argila TSMA apresenta um pH 4,6 enquanto que o da Argila UKR é de 7,4. Por isso o valor de ganho de potencial com a adição de 0,1% de FOS foi maior para o caso da Argila TSMA. No caso da Argila A420, tudo indica que a presença de matéria orgânica em sua composição foi a responsável pela pouca eficiência do defloculante. O íon $\text{HPO}(\text{O}^-)_2$ tem afinidade de reação com os compostos orgânicos presentes na composição desta argila.

À medida que se adiciona o defloculante às suspensões, se estabelece um aumento de concentração de uma dos reagentes e a taxa de conversão da reação de captura dos cátions também aumenta. Pode-se notar, a partir das figuras 5.15, que com o aumento concentração de defloculante gera-se um aumento contínuo do potencial zeta das partículas das suspensões. Nas argilas que apresentam maior facilidade de reação o ganho de taxa de conversão com a adição de defloculante é mais pronunciado. No caso da Argila A420, a reação de captura foi mais efetiva a partir da adição de 0,7% de FOS.

Os resultados obtidos para a variação de viscosidade aparente das suspensões em função da adição de defloculante ficam agora claros, pois o fosfonato de sódio mostrou-se pouco efetivo no aumento do potencial eletrocinético das partículas de argila. Para todas as suspensões, a alteração de potencial proporcionada pelo fosfonato foi inferior à obtida para o caso do tripolifosfato (vide figuras 5.11 e 5.15). Por isso, a eficiência de defloculação do fosfonato de sódio também foi inferior. Mais uma vez a redução de viscosidade aparente das suspensões pode ser associada diretamente à alteração do potencial zeta de suas partículas (compare figuras 5.14 e 5.15). A diminuição do efeito eletroviscoso secundário é a responsável por esta redução.

No caso deste defloculante, o fenômeno da sobredefloculação, observado nas figuras 5.14 a) e b), é proporcionado, basicamente, pelos seus íons $\text{HPO}(\text{O}^-)_2$. Ao se adicionar grande quantidade do defloculante às suspensões criam-se dois efeitos sobre a dupla camada iônica de suas partículas. Primeiramente, a concentração de cátions nesta região aumenta de maneira acentuada, já que os íons Na^+ do defloculante tem afinidade pela carga negativa da partícula. Com o aumento da concentração de cátions, os íons $\text{HPO}(\text{O}^-)_2$ são impedidos de reagir, porém estes são também atraídos pelos íons positivos da dupla camada. Como resultado do

excesso deste defloculante tem-se, então, a formação de uma nuvem de íons $\text{HPO}(\text{O}^-)_2$ em torno das partículas. A presença desta nuvem de íons faz aumentar a contribuição de atrito que as partículas proporcionam quando se movimentam no líquido (efeito eletroviscoso primário). Da mesma forma, se produz um aumento do efeito eletroviscoso secundário produzido pelas partículas. No momento das colisões interpartícula, cria-se um novo efeito de arrasto, produzido pela sobreposição das nuvens de íons $\text{HPO}(\text{O}^-)_2$ em torno das partículas.

Para concluir a análise da eficiência do defloculante em questão, deve-se avaliar ainda a alteração da tensão de escoamento e da taxa de ganho de viscosidade a 500 s^{-1} das suspensões, causada pela adição desta substância. Com o intuito de não apresentar resultados repetitivos, foi selecionado o grupo de argilas caulínicas como exemplo de comportamento. A figura 5.16 mostra a evolução das tensões de escoamento das suspensões em função do percentual de fosfonato de sódio.

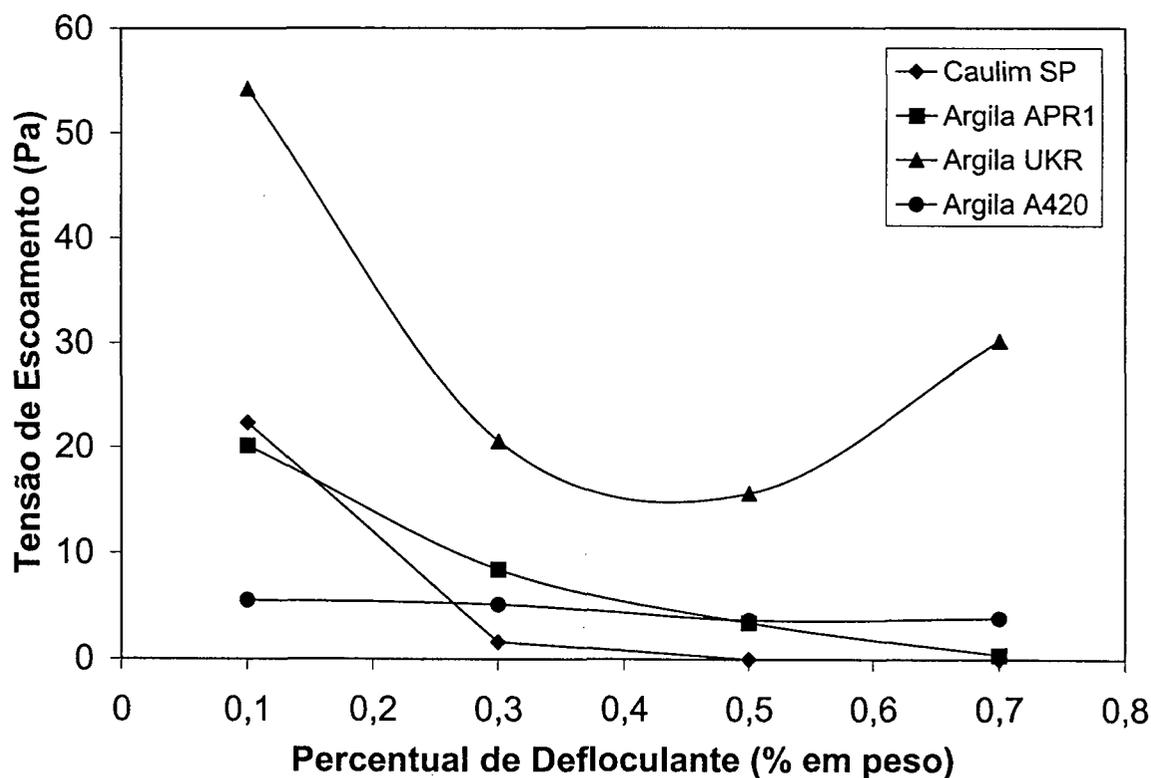


Figura 5.16: Tensão de escoamento das suspensões das argilas caulínicas em função da adição de FOS.

Mais uma vez, os resultados de tensão de escoamento reproduzem aqueles obtidos para a variação de viscosidade aparente das suspensões à medida que se introduz o defloculante. Nos casos onde o mecanismo de captura catiônica foi efetivo (Caulim SP e Argila APR1), a tensão de escoamento das suspensões foi reduzida. A introdução do defloculante fez aumentar o valor do máximo de repulsão entre as partículas e da distância característica do mínimo secundário. Por isso, quando a suspensão é mantida em repouso suas partículas se posicionam a distâncias relativas cada vez maiores e o valor das forças de atração interpartícula torna-se cada vez menor. No caso da suspensão da Argila UKR, o fenômeno da sobredeflocação fez com que sua tensão de escoamento voltasse a crescer. A afinidade química existente entre os cátions presentes no líquido e os íons $\text{HPO}(\text{O}^-)_2$, localizados nas vizinhanças das partículas, produz um efeito de ponte entre as partículas da suspensão. Quando a suspensão está em repouso formam-se “contatos” interpartículas, que fazem com que a energia do retículo formado pela fase sólida aumente.

A figura 5.17 apresenta os resultados da variação da dependência do tempo das suspensões em função da adição de FOS. Os resultados da figura mostram que o fosfonato de sódio é eficiente na eliminação da dependência do tempo das suspensões de argila. O aumento contínuo do potencial zeta das partículas das argilas com a adição do defloculante, mostrado na figura 5.15 a), indica que o valor do máximo de repulsão entre as partículas das suspensões também aumenta. Os resultados de dependência do tempo, por outro lado, mostram que o defloculante faz aumentar continuamente o valor da distância característica do mínimo secundário de atração entre as partículas suspensas. De fato, a taxa de ganho de viscosidade diminui progressivamente, à medida que se introduz o defloculante, para todas as suspensões. Naquelas onde o mecanismo de captura catiônica foi mais efetivo na alteração do potencial zeta de suas partículas, a dependência do tempo foi completamente eliminada. No caso da suspensão da Argila UKR, onde foi observado o fenômeno da sobredeflocação, o processo de aumento de viscosidade aparente devido ao excesso de íons $\text{HPO}(\text{O}^-)_2$ em torno das partículas, não foi reproduzido nas características de dependência do tempo. A presença excessiva desses íons faz aumentar a viscosidade aparente por um simples efeito de atrito. Porém, para que a taxa de ganho de viscosidade aumente é necessário que se forme um maior número de “ligações” entre as partículas da suspensão ao longo do tempo do processo de

deformação. A afinidade química existente entre os cátions do líquido e os íons $\text{HPO}(\text{O}^-)_2$ localizados na vizinhanças das partículas não é suficiente para a formação destas ligações, num nível de taxa de deformação de 500 s^{-1} . Por isso não é observado um aumento das taxa de ganho de viscosidade da suspensão, quando da sua sobredeflocação.

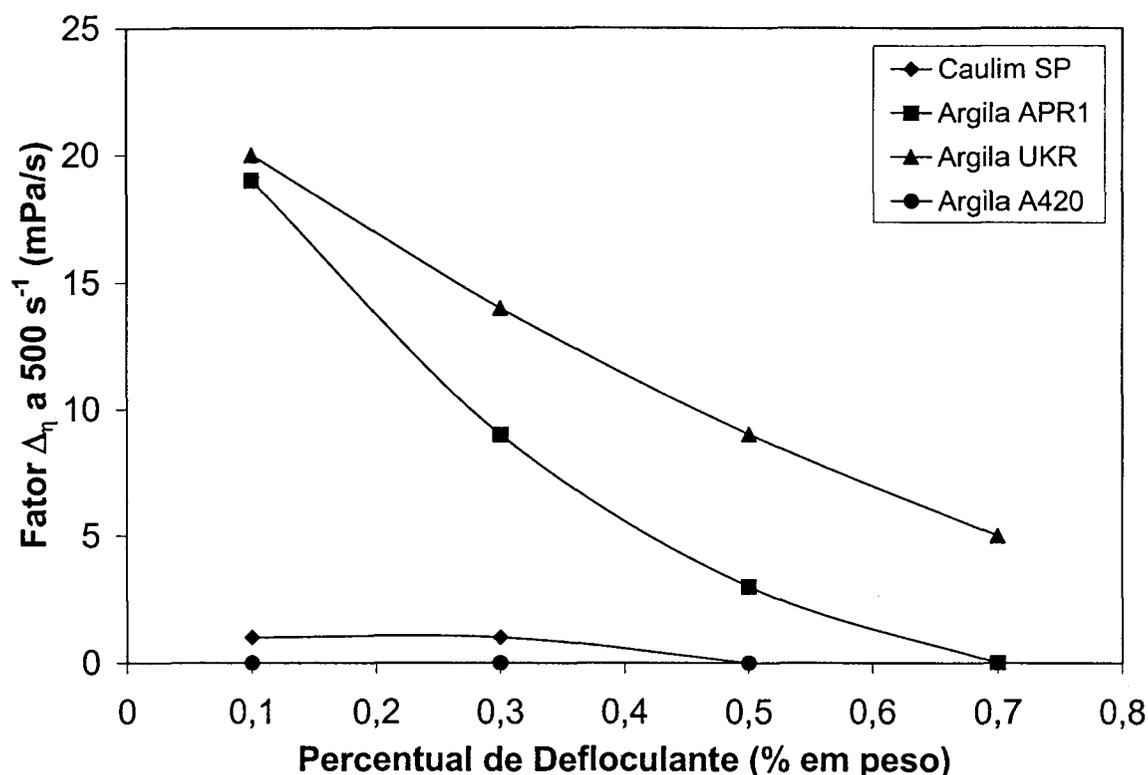


Figura 5.17: Variação da taxa de ganho de viscosidade aparente a 500 s^{-1} das suspensões das argilas caulínicas com a adição de FOS.

5.2.3 - Estabilização por Impedimento Estérico

Para concluir a seção de análise dos resultados deste trabalho, deve-se ainda avaliar as alterações ocorridas nas propriedades reológicas das suspensões de argila, com a introdução de um defloculante que atua, prioritariamente, através do mecanismo de impedimento estérico. As figuras 5.18 a) e b), apresentam as curvas de deflocação das suspensões de argila, quando da adição de poliácrlato de sódio (PAC).

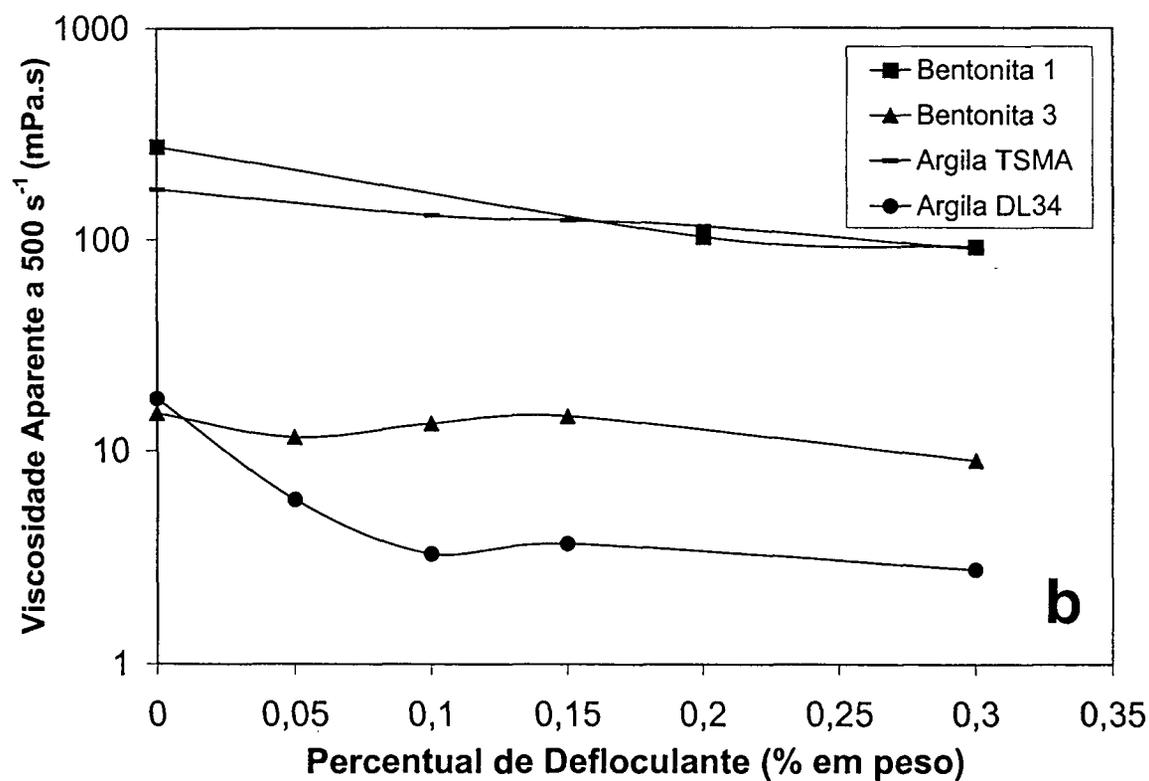
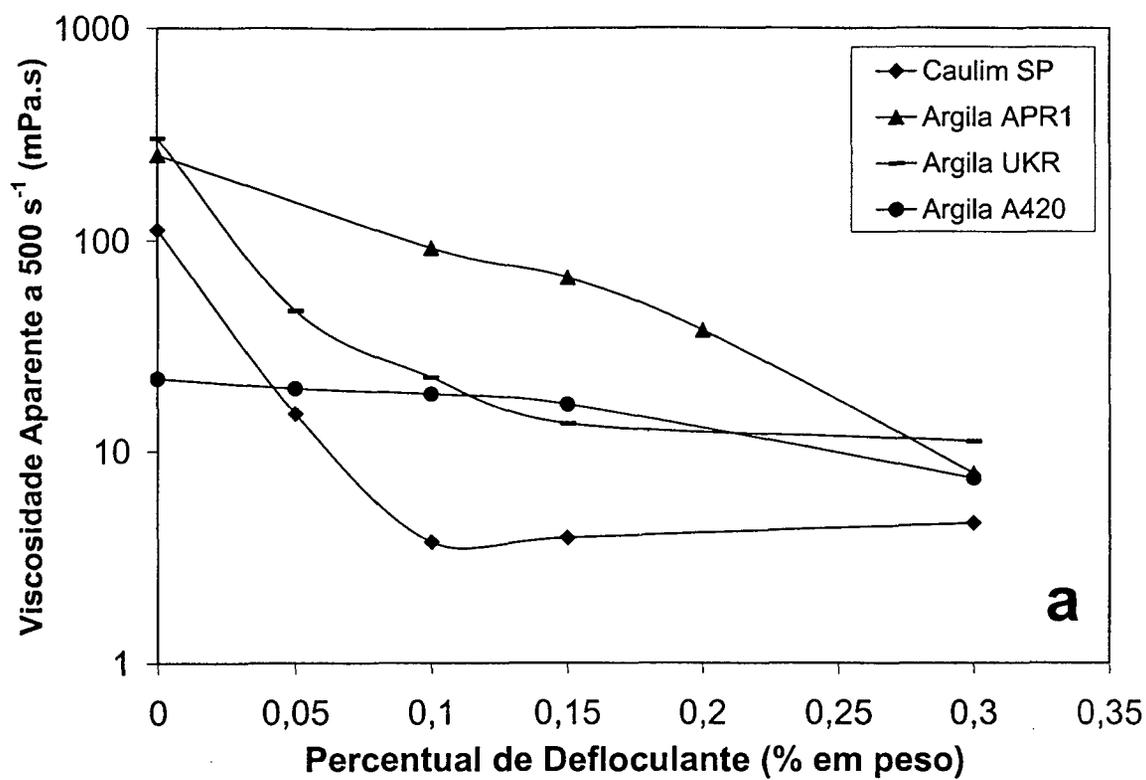


Figura 5.18: Variação da viscosidade aparente das suspensões com a adição de PAC: a) argilas caulínicas; e b) argilas montmoriloníticas.

A princípio, observando os resultados das figuras acima, pode-se afirmar que o poliacrilato de sódio age de maneira bastante diferenciada sobre a redução da viscosidade aparente das suspensões. O defloculante mostrou-se bastante eficiente para o caso de algumas suspensões, já que foram observadas reduções significativas de viscosidade para a adição de apenas 0,3% desta substância. Cabe aqui salientar que não foram utilizadas maiores quantidades de poliacrilato pois, é citado na literatura [34,38] que a adição de um excesso desta substância acarretaria o processo de sobredefloculação.

Na verdade, o poliacrilato de sódio tem potencial para agir segundo dois mecanismos de defloculação. As cadeias poliméricas dos íons poliacrilato, em solução, podem recobrir as partículas das suspensões e o defloculante passa a atuar por impedimento estérico. Os íons Na^+ , devido ao seu caráter alcalino, tem a possibilidade de alterar o pH das suspensões. O aumento do pH proporciona um aumento do potencial eletrocinético das partículas e o defloculante age através do mecanismo de estabilização eletrostática. A eficácia deste defloculante depende da sua capacidade de aumento de pH das suspensões. As figuras 5.19 a) e b), apresentam a variação do pH das suspensões de argila em função do percentual de PAC. Como pode-se observar houve apenas uma alteração significativa de pH para o caso das suspensões de Caulim SP. O PAC é um sal orgânico com caráter alcalino relativamente baixo e por isso não foi capaz de alterar o pH das demais suspensões. A quantidade molar relativa de cátions Na^+ presente em uma molécula de PAC é inferior à quantidade de uma molécula de TPF. O Caulim SP se caracteriza por possuir uma pequena CTC e por isso a quantidade de cátions, provenientes de sua estrutura, presentes na fase líquida é pequena. Por isso, a ação dos íons alcalinos Na^+ do defloculante sobre o aumento do pH da suspensão, fica mais facilitada. A presença de cátions flocculantes (Ca^{+2} , Al^{+3} , etc.) na fase líquida de uma suspensão dificulta a atuação do defloculante, já que estes cátions possuem um caráter de acidez superior ao dos cátions de metais alcalino-terrosos. Como se pode notar, a alteração do pH das suspensões de argila com elevada CTC é menos pronunciada. As suspensões de argilas que possuem um pH natural elevado, sofrem também um aumento desta variável, menos representativo.

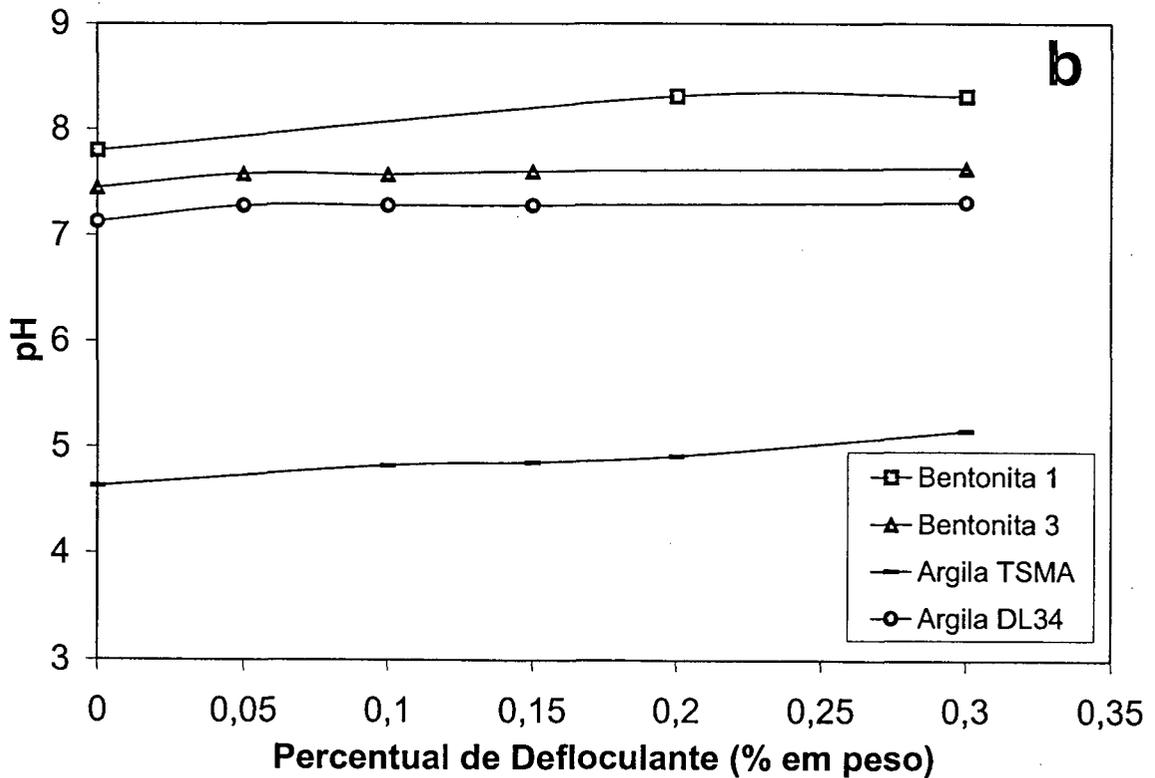
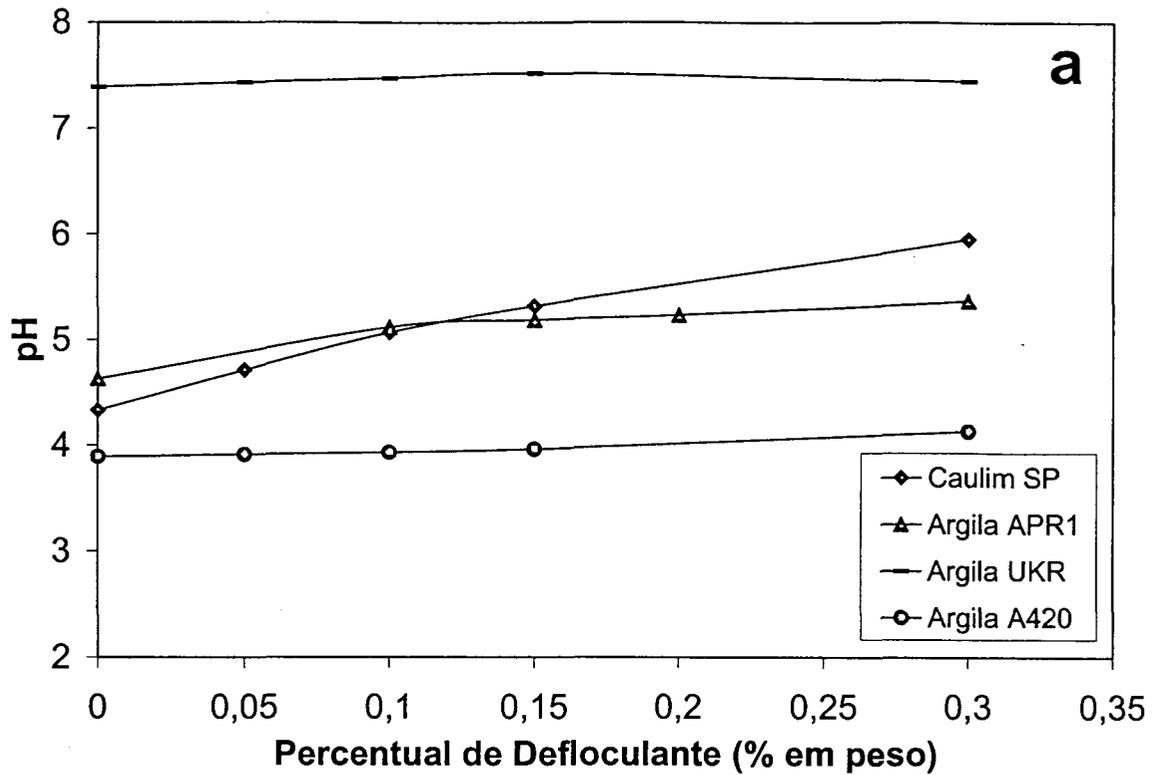


Figura 5.19: Alteração do pH das suspensões de argila com a adição de PAC: a) argilas caulínicas; e b) argilas montmoriloníticas.

O aumento do pH das suspensões é um indicativo da eficiência do defloculante, no aumento do potencial zeta das suas partículas. Logo, a única suspensão onde o PAC atuou de maneira efetiva através do mecanismo de estabilização eletrostática foi a de Caulim SP. Nas demais, a redução de viscosidade aparente foi fruto, principalmente, da ação do defloculante pelo mecanismo de impedimento estérico.

A presença de um filme de cadeias poliméricas sobre a superfície das partículas de uma suspensão coloidal altera a curva resultante de energia de interação interpartícula proposta pela teoria DLVO. O efeito de repulsão estérica produz um ganho adicional, que faz aumentar a magnitude do máximo de repulsão entre as partículas. Este ganho de energia repulsiva proporciona uma diminuição do valor do mínimo secundário de atração. Desta maneira, se promove um aumento da estabilidade” da suspensão, que é o objetivo de todo o processo de defloculação.

A eficiência de um defloculante que atua por impedimento estérico depende do grau de recobrimento polimérico das partículas da suspensão, proporcionado pela sua adição. O grau de recobrimento, por sua vez, depende da afinidade polímero-superfície e da área total a ser recoberta. Quanto a afinidade do polímero, que produz a adsorção das cadeias poliméricas sobre a superfície das partículas, para o caso das argilas, pode-se considerar que este não seja um fator de grande relevância. Pelas características muito semelhantes das superfícies das partículas de argila, independente de sua composição mineralógica, pode-se considerar que as cadeias poliméricas terão as mesmas condições de adsorção. O fator primordial, que controla o grau de recobrimento das partículas é a área superficial específica da argila em suspensão.

Comparando os resultados das figuras 5.18 com os valores de área superficial da tabela 5.3, pode-se constatar que o poliacrilato de sódio reduziu, de maneira mais efetiva, a viscosidade aparente das suspensões das argilas com menor área superficial específica. Nestes casos, a área a ser recoberta é menor e o completo recobrimento das partículas é atingido para uma concentração de defloculante menor. A suspensão de Caulim SP foi aquela onde o defloculante foi mais eficaz, já que esta argila apresenta o menor valor de área superficial. Além disso, vale salientar que, para o caso desta suspensão, o defloculante atuou também pelo mecanismo de estabilização eletrostática. A Argila APR1 possui o maior valor de área superficial dentro do grupo das argilas cauliníticas. Por isso, há uma dificuldade

de atuação do defloculante na redução da viscosidade da suspensão. À medida que se adiciona o poliacrilato, o filme polimérico sobre suas partículas se torna cada vez mais contínuo e homogêneo. Quanto maior a concentração de polímero na superfície das partículas, maiores serão os efeitos osmótico e restritivo de volume que dão origem ao impedimento estérico. Ocorrendo um aumento de concentração, o ganho de energia repulsiva de origem estérica também cresce e a viscosidade aparente da suspensão diminui. Vale ressaltar que com a adição de uma quantidade maior de defloculante, a suspensão deve atingir um valor de viscosidade similar ao obtido para o Caulim SP (dentro do intervalo de 3 a 5 mPa.s).

Os resultados obtidos para a Argila UKR dão subsídio para que possa ser feita uma afirmação. Apesar da suspensão da argila sofrer defloculação, o valor final de viscosidade aparente é superior às demais (11 mPa.s). Este fato já ocorreu quando da utilização do tripolifosfato de sódio. Tudo isso leva à suspeita de ter ocorrido um erro, para menos, quando da medida das quantidades de água adsorvida e absorvida desta argila. Um indício deste erro é o fato de que a argila apresentou o menor valor de água incorporada que todas as outras. Ocorrido o erro, o cálculo de sua densidade em água, teria como resultado um valor maior que o real e todas as suspensões desta argila teriam uma fração volumétrica maior que a especificada.

A suspensão da Argila A420 mostra o efeito causado pela presença de matéria orgânica sobre a eficiência do PAC. Os íons poliacrilato, por serem orgânicos, tem afinidade pelas substâncias orgânicas em suspensão e por isso o processo de defloculação desta suspensão fica prejudicado. Existe um processo que concorre com o do recobrimento das partículas da suspensão. Os íons poliacrilato tem uma tendência de estabelecer interações de ordem física e química com as substâncias orgânicas da composição da argila.

O grupo de argilas montmoriloníticas confirma a importância da área superficial da argila no processo de defloculação por impedimento estérico. A Argila TSMA e a Bentonita 1, possuem área superficial praticamente iguais e o efeito do defloculante sobre a viscosidade das suas suspensões foi muito semelhante. No caso da Argila DL34 e da Bentonita 3, as suspensões tem uma viscosidade aparente inicial similar, entretanto o PAC foi mais efetivo na redução de viscosidade da suspensão de Argila DL34, que é aquela que apresenta a menor área superficial.

Da mesma maneira que na etapa de análise anterior, o grupo de argilas caulínicas será tomado como exemplo, para a avaliação da alteração da tensão de escoamento e da taxa de ganho de viscosidade das suspensões com a adição do PAC. Na figura 5.20 são colocados os resultados das tensões de escoamento das suspensões obtidos com a introdução do poliacrilato.

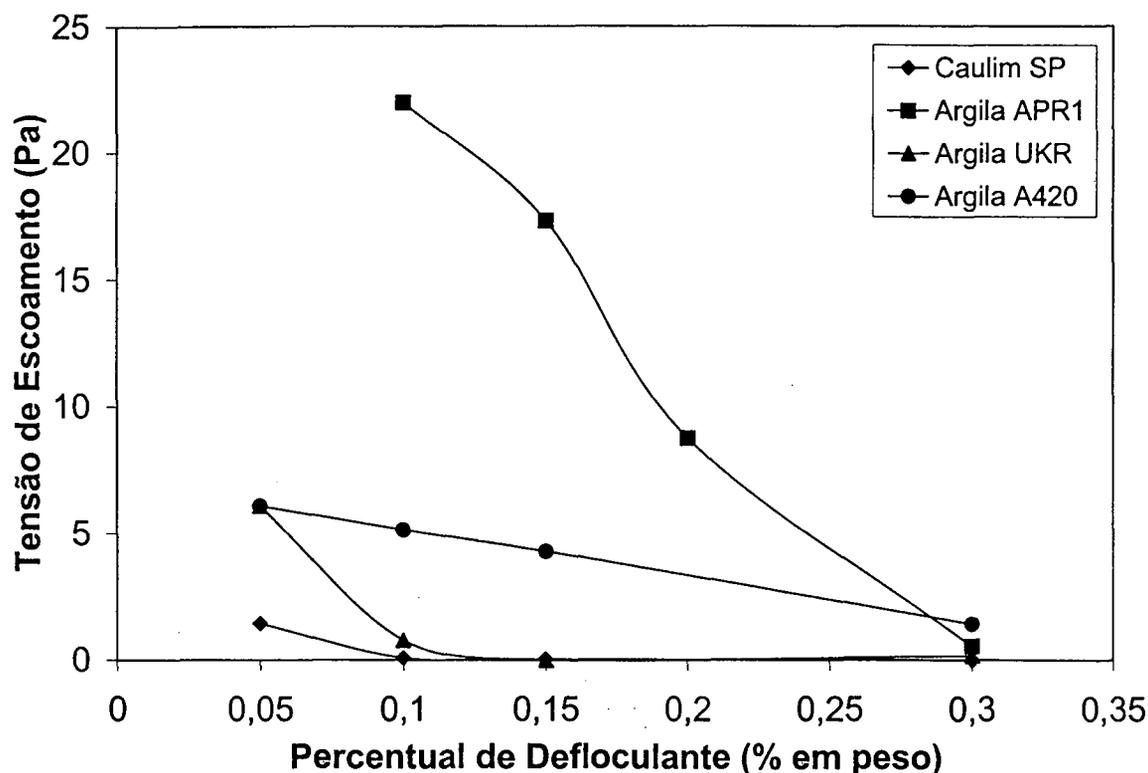


Figura 5.20: Evolução das tensões de escoamento das suspensões das argilas caulínicas com a adição de PAC.

O mecanismo de defloculação por impedimento estérico é capaz e produzir a eliminação completa da tensão de escoamento das suspensões de argila. A diminuição do valor do mínimo secundário de atração entre as partículas, causado pela adição do defloculante, é o fenômeno responsável por essa eliminação. Naquelas suspensões onde o defloculante foi mais eficiente na redução da sua viscosidade aparente, sua tensão de escoamento também foi reduzida com maior eficácia. No caso das suspensões das Argilas APR1 e A420, onde não houve a eliminação completa das interações de atração, ainda existe uma tensão de escoamento.

Para finalizar a apresentação e análise dos resultados deste trabalho, a figura 5.21 mostra a variação da taxa de ganho de viscosidade a 500 s^{-1} obtida com a adição do defloculante.

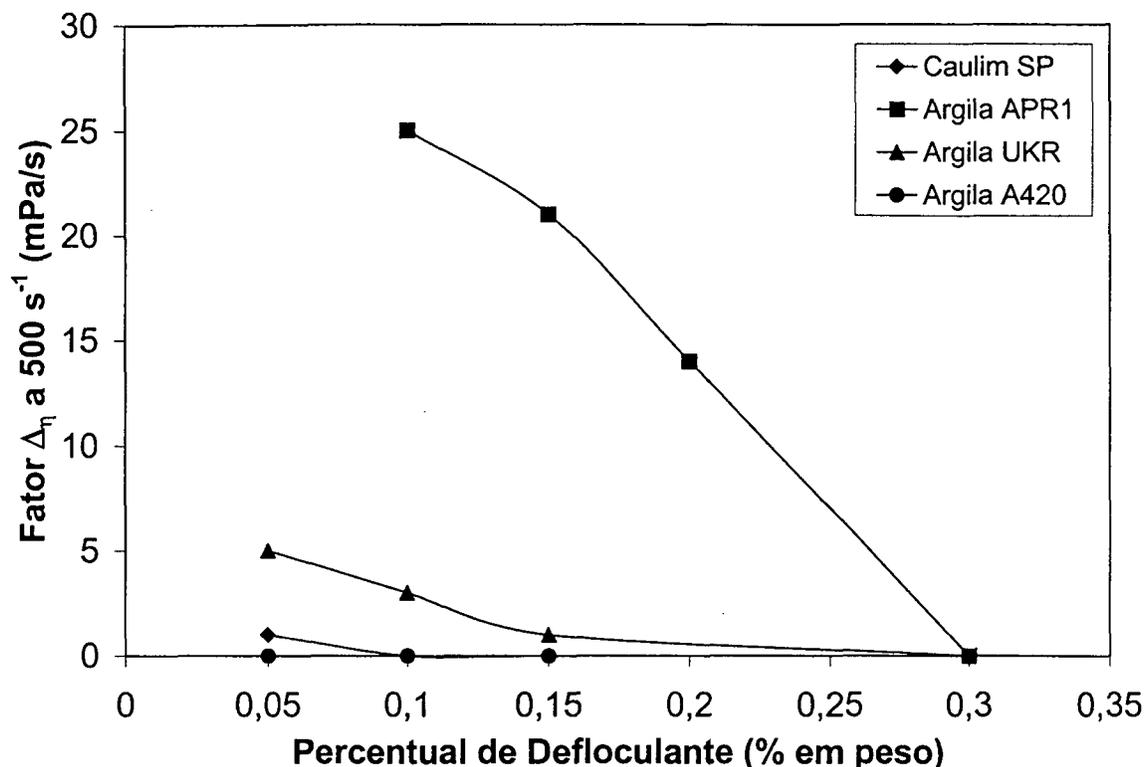


Figura 5.21: Variação da taxa de ganho de viscosidade a 500 s^{-1} das suspensões das argila caulínicas com a adição de PAC.

Os processos vinculados a adição do PAC, que produzem a redução dos valores de viscosidade aparente e tensão de escoamento das suspensões de argila, levam também à eliminação da sua propriedade reológica de dependência do tempo. A introdução do defloculante provoca uma redução da velocidade de recuperação da estrutura de partículas das suspensões. Como a adição do poliacrilato de sódio produz uma gradativa redução da magnitude das forças de atração interpartícula, a formação de aglomerados, que caracteriza a reestruturação da fase sólida da suspensão, fica cada vez mais dificultada.

CAPÍTULO VI

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao final do presente trabalho, devem ser feitas algumas considerações, que têm o intuito de apresentar as conclusões obtidas com a realização do mesmo. Dado que o trabalho foi realizado em duas etapas consecutivas e que as mesmas são interdependentes faz-se, inicialmente, uma discussão relativa à etapa de caracterização das matérias-primas utilizadas para, posteriormente, abordar-se os mecanismos de defloculação das suspensões das argilas caracterizadas.

6.1 – Propriedades das Partículas de Argila em Suspensão

A partir dos resultados obtidos na etapa de caracterização das argilas deve-se ressaltar algumas observações importantes.

- No que diz respeito aos valores das áreas superficiais específicas das argilas, pode-se afirmar que estes valores não são função exclusiva do tamanho, forma e da distribuição de tamanho de suas partículas. A composição mineralógica da argila é outro fator fundamental que atua sobre esta propriedade. A presença da fase caulinita na composição de uma argila faz reduzir o seu valor da área superficial, enquanto que a montmorilonita faz aumentar este valor e a illita tem um comportamento intermediário;

- A densidade de uma argila, quando em suspensão aquosa, sofre uma diminuição de valor, devido ao fato de que estas matérias-primas se caracterizam por adsoverem e absorverem uma certa quantidade de água à sua superfície e à sua estrutura, respectivamente. A quantidade de água adsorvida às partículas da argila é proporcional à sua área superficial específica e à quantidade efetiva de fases argilominerais que esta possui em sua composição. A quantidade de água absorvida pela estrutura cristalina da argila é diretamente dependente do tipo de fases

argilominerais da sua composição. Argilas montmoriloníticas apresentam um alto valor de retenção de água, pois se caracterizam por um alto valor de área superficial. Além disso, a fase montmorilonita tem a característica de “absorver” água à sua estrutura na forma de água de hidratação e de solvatação dos seus cátions permutáveis;

- A capacidade de troca catiônica (CTC) de uma argila depende diretamente da concentração de cátions permutáveis que a mesma apresenta na sua composição química. As argilas montmoriloníticas possuem os maiores valores de CTC, por apresentarem a maior quantidade de cátions permutáveis em sua composição química.

- O tipo e a carga do cátion de troca (H^+ , Li^+ e Ba^{+2}) causam alterações nos resultados de CTC de uma argila. Os cátions de mesma carga são trocados com maior facilidade, ou seja, argilas que possuem grande quantidade de Ca^{+2} na composição mostram um valor de CTC maior, quando o íon de troca é o Ba^{+2} ;

- O potencial eletrocinético de partículas de argila, suspensas em água, é diretamente dependente de três fatores básicos: i) do pH da suspensão; ii) do estado de subdivisão das partículas suspensas (análise granulométrica e área superficial específica); e iii) da quantidade de cátions permutáveis presentes na composição química da argila. O pH de uma suspensão de argila atua diretamente sobre o tipo e a magnitude da carga elétrica gerada nas arestas das partículas suspensas. O estado de subdivisão das partículas da argila atua diretamente sobre a relação entre a área total da região das arestas e a área total das faces planas das mesmas. A quantidade de cátions permutáveis, presentes na composição de uma argila, se correlaciona diretamente com a quantidade de substituições isomorficas que esta possui em sua estrutura;

- No que tange à influência da fase sólida sobre as propriedades reológicas das suspensões de argila pode-se afirmar que o incremento da concentração volumétrica de sólidos faz aumentar a viscosidade aparente destas suspensões segundo uma lei de potência ($y = A.x^C$).

- O livre caminho médio entre as partículas suspensas é uma variável física que representa a influência da fase sólida sobre as propriedades reológicas de uma suspensão de argila de uma maneira muito significativa;

- A equação do modelo proposto no trabalho, que correlaciona o livre caminho médio entre as partículas e a viscosidade aparente de uma suspensão de argila

através de uma lei de potência, define três propriedades das suspensões. A constante A da equação representa o valor de viscosidade da suspensão quando o livre caminho médio tende a zero (viscosidade limite η_{lim}). O ponto de interseção entre a curva de correlação e o eixo das abcissas define o livre caminho médio limite (λ_{lim}) da suspensão. Este valor indica a distância entre as partículas suspensas, a partir da qual a presença das mesmas não causa efeito algum sobre a viscosidade aparente da suspensão (viscosidade aparente = 1). O expoente C , por sua vez, mostra como a viscosidade aparente cresce com a diminuição do livre caminho médio entre as partículas da suspensão;

- O potencial eletrocinético das partículas suspensas influencia de maneira marcante o valor de livre caminho médio limite das suspensões. As argilas que possuem valores de potencial eletrocinético, em módulo, mais elevados, apresentam um elevado valor de livre caminho médio limite;

- Pode-se afirmar que o valor do expoentes C do modelo é maior para as suspensões de argilas que apresentam um valor de potencial eletrocinético pequeno, associado à partículas finas ou área superficial elevada.;

- Os valores das constantes A das equações são uma consequência dos seus valores de livre caminho médio limite e do valor do expoente C . As argilas que se caracterizam por terem valores de livre caminho médio limite pequeno, possuem o expoente C grande e, conseqüentemente, um valor da constante A também grande;

- O incremento da concentração volumétrica de sólidos proporciona um aumento acentuado da tensão de escoamento de uma suspensão de argila. A correlação entre estas variáveis é governada por uma lei de potência, onde cada suspensão de argila apresenta o seu expoente característico. Portanto, a distribuição de tamanho de partículas, o potencial eletrocinético, a quantidade de cátions trocáveis de uma argila e o pH da suspensão são as variáveis importantes na análise da influência da concentração volumétrica de sólidos sobre a tensão de escoamento da suspensão

- A última característica do comportamento reológico de uma suspensão de argila, que varia com a concentração volumétrica de sólidos, é sua propriedade de dependência do tempo. O livre caminho médio entre as partículas de uma suspensão é uma variável importante para que se faça a análise da influência da fase sólida sobre seus resultados de dependência do tempo. As suspensões das argilas

estudadas no trabalho só apresentam dependência do tempo, para valores de livre caminho médio inferiores a, aproximadamente, 15 μm . A partir deste ponto, todas as suspensões mostraram um aumento da sua viscosidade aparente com o tempo de deformação. Para valores de livre caminho médio inferiores ao limite (15 μm) a cinética de recuperação da estrutura de partículas começa a atuar de maneira cada vez mais pronunciada. Nas argilas que possuem valores de potencial eletrocinético pequenos nota-se um aumento ainda mais pronunciado da viscosidade aparente da suspensão ao longo do tempo de deformação.

6.2 – Mecanismos de Defloculação das Suspensões de argila

Na segunda etapa deste trabalho foram estudados os mecanismos de defloculação das suspensões das argilas, anteriormente caracterizadas. Em relação aos mecanismos de defloculação eletrostática, por captura catiônica e por impedimento estérico, cabem aqui algumas observações importantes. Para a compreensão da atuação do defloculante sobre as propriedades reológicas das suspensões, foram avaliadas as alterações da viscosidade aparente, da tensão de escoamento e da dependência do tempo das suspensões após a adição desta substância. A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se afirmar que:

6.2.1 - Defloculação Eletrostática

- A eficiência do tripolifosfato de sódio (TPF) no processo de redução da viscosidade aparente das suspensões das argilas em estudo mostrou-se bastante variável. A redução de viscosidade aparente das suspensões, pelo mecanismo de defloculação eletrostática, está diretamente ligada ao aumento do seu valor de pH, proporcionado pela adição do defloculante. A eficiência do TPF é mais evidente para as suspensões das argilas que apresentam um pH natural no intervalo entre 4 a 5. Para as argilas que apresentam um pH natural maior que 7, o defloculante não foi capaz de alterar significativamente o seu pH e por conseqüência a viscosidade aparente da suspensão;

- A adição de TPF provoca uma alteração significativa no potencial zeta da partículas das argilas cauliniticas. A alteração de pH causada por essa adição atua diretamente na magnitude e no tipo de carga elétrica formada na região das arestas das partículas deste tipo de argila;

- No caso das argilas montmoriloníticas, a alteração da carga elétrica formada nas arestas das partículas exerce uma influência menor sobre o valor do potencial zeta, do que no caso das argilas cauliniticas. Além disso, o pH das suspensões das argilas montmoriloníticas sofre uma pequena alteração com a adição de TPF e, por conseguinte, a contribuição deste mecanismo de alteração de potencial zeta é praticamente inexistente. Para estas argilas, o defloculante para ser eficaz na alteração do potencial de suas partículas deve agir através do fenômeno de troca catiônica. O incremento de potencial causado pelo mecanismo de troca é bem menos eficiente, pois os valores finais de potencial zeta para as argilas montmoriloníticas são sempre inferiores aos da argilas cauliniticas;

- As suspensões das argilas montmoriloníticas são pouco defloculadas pelo mecanismo eletrostático devido, também, à elevada capacidade de troca catiônica destas argilas. Uma suspensão de argila com alto valor de CTC possui uma fase líquida com uma força iônica elevada e suas partículas apresentam um alto valor de potencial elétrico de superfície. A combinação destes dois fatores faz com que as partículas destas argilas apresentem um valor de potencial zeta elevado, associado a uma dupla camada iônica de pequena espessura. O resultado prático de todas essas afirmações é que as partículas destas argilas ao se aproximarem, no momento das colisões, ainda estão sujeitas a forças atrativas;

- A introdução de um excesso de TPF nas suspensões das argilas montmoriloníticas produz o fenômeno da sobredefloculação destas suspensões. Este fenômeno ocorre devido á elevada CTC destas argilas. O excesso de defloculante causa a diminuição da distância característica do mínimo secundário de atração entre as partículas, através da contração de volume das suas duplas camadas iônicas;

- O mecanismo de defloculação eletrostática atua de maneira bastante eficiente sobre as suspensões das argilas cauliniticas. Estas argilas apresentam uma pequena capacidade de troca catiônica e um valor de potencial zeta e de pH natural pequenos. A introdução do TPF promove a diminuição da viscosidade aparente destas suspensões pois: i) causa um aumento do potencial zeta de suas partículas, através

do mecanismo de mudança do pH; ii) elimina a carga elétrica positiva na região das arestas da partícula; e iii) como a concentração de íons em torno das partículas é pequena, ao se introduzir o TPF nas suspensões, os íons Na^+ do defloculante formam uma dupla camada de grande espessura. Além disso, é eliminada também a possibilidade de atração entre as faces e as arestas das partículas das suspensões;

- As suspensões das argilas cauliniticas não sofreram o processo de sobredeflocação. Como estas argilas apresentam pequena CTC, a adição das quantidades de defloculante não foi suficiente para estabelecer um excesso de cátions em torno das partículas das suspensões.

6.2.2 - Deflocação por Captura Catiônica

- O mecanismo de deflocação por captura catiônica mostrou-se pouco eficiente na estabilização das suspensões de argila. O defloculante não foi capaz de reduzir significativamente a viscosidade aparente da maioria das suspensões das argilas e, além disso, as suspensões não atingiram os níveis de viscosidade obtidos com o TPF;

- O processo de deflocação produzido pelo fosfonato de sódio (FOS) depende, basicamente, da ação seqüestrante do íon fosfonato ($\text{HPO}(\text{O}^-)_2$). O resultado da reação química de captura de cátions flocculantes produz um ganho efetivo de potencial eletrocinético das partículas em suspensão;

- A variação de potencial eletrocinético das partículas das argilas, pelo mecanismo de captura catiônica, depende diretamente de dois fatores que envolvem o processo da reação de captura dos cátions flocculantes (quelação). A capacidade de retirada destes cátions será maior: i) quanto menor for a magnitude da interação de atração entre o cátion e a superfície negativa da partícula e; ii) quanto menor a concentração de cátions na vizinhanças da partícula. Os maiores ganhos de potencial zeta foram obtidos nas suspensões de argilas que possuem uma pequena capacidade de troca catiônica. Esta característica é um indicativo de que as partículas destas argilas possuem uma pequena carga superficial, associada a uma pequena concentração de cátions nas suas vizinhanças;

- A pequena eficiência do FOS, na redução da viscosidade aparente das suspensões, se justifica, pois o defloculante mostrou-se pouco efetivo no aumento do potencial eletrocinético das partículas de argila. Para todas as suspensões, a alteração de potencial proporcionada pelo FOS foi inferior à obtida para o caso do TPF;

- No caso do FOS, o fenômeno da sobredeflocação é proporcionado, basicamente, pelos seus íons $\text{HPO}(\text{O}^-)_2$. Como resultado do excesso deste defloculante tem-se a formação de uma nuvem de íons $\text{HPO}(\text{O}^-)_2^-$ em torno das partículas. A presença desta nuvem de íons faz aumentar a contribuição de atrito que as partículas proporcionam quando se movimentam no líquido (efeito eletroviscoso primário). Da mesma forma, se produz um aumento do efeito eletroviscoso secundário produzido pelas partículas.

6.2.3 - Deflocação por Impedimento Estérico

- A eficiência do PAC na redução da viscosidade aparente das suspensões de argila depende do grau de recobrimento polimérico das partículas da suspensão, proporcionado pela sua adição;

- O grau de recobrimento, por sua vez, é inversamente proporcional a área total a ser recoberta, ou seja, o fator primordial que controla o grau de recobrimento das partículas é a área superficial específica da argila em suspensão; O PAC reduziu, de maneira mais efetiva, a viscosidade aparente das suspensões das argilas com menor área superficial específica (argilas caulínicas). Para o caso das argilas montmoriloníticas, que apresentam elevada área superficial específica, o PAC foi pouco efetivo;

6.2.4 - Considerações Gerais

- Todos os processos de deflocação estudados neste trabalho causam, também, mudanças nos valores de tensão de escoamento das suspensões das argilas. Todos os processos que levam à redução de viscosidade aparente das

suspensões atuam, da mesma maneira, na eliminação da sua tensão de escoamento. Quando a adição do defloculante é eficiente, elimina-se completamente todas as componentes de atração entre as partículas das suspensões e a sua tensão de escoamento passa a ser nula;

- O mecanismo de alteração da curva de energia de interação entre as partículas, imposto pelos defloculantes, mais uma vez é o responsável pela alteração do comportamento de dependência do tempo das suspensões. Naquelas, onde as interações de atração foram eliminadas, a cinética de recuperação da estrutura passou a ser irrelevante e, nas demais, a dependência do tempo é ainda uma característica importante. Quando se observa o fenômeno da sobredefloculação, o aumento da magnitude das interações de atração entre as partículas é comprovado, pois a taxa de ganho de viscosidade da suspensão sofre também um aumento;

- Para concluir, pode-se afirmar que um processo de defloculação, quando atua de maneira eficaz, elimina todas as características que fazem com que uma suspensão de argila tenha um comportamento reológico com desvio da idealidade. As suspensões defloculadas apresentam um comportamento newtoniano, ou seja, possuem uma viscosidade aparente que é independente da taxa de deformação aplicada e do tempo de deformação. No caso das suspensões onde as interações interpartículas não foram completamente eliminadas, o seu comportamento reológico ainda é típico de um fluido pseudoplástico com limite de escoamento, dependente do tempo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- ANDREOLA, F., CORRADI, A. B., MANFREDINI, T., PELLACANI, G. C. & POZZI, P. Concentrated Glaze Suspensions. American Ceramic Society Bulletin, vol. 73, 10: pp. 75-78, 1994.
- 2- AVGUSTINIK, A. I. Cerámica. 2ª Edición, Editorial Reverté S. A., Barcelona, 1983.
- 3- BARAK, P. Double Layer Theory Prediction of Al-Ca Exchange on Clay and Soil. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 133, 2: pp. 479-90, 1989.
- 4- BARNES, H. A., HUTTON, J. F., WALTERS, K. An Introduction to Rheology. Elsevier Science Publishers B.V., 1th edition, Amsterdam, 1993.
- 5- BERGSTRÖM, L., SJÖBERG, M. & JÄRNSTRÖM. Concentrated Kaolinite Suspensions - Polymer Adsorption and Rheological Properties. Science of Whitewares, 3: pp. 65-101, 1995.
- 6- BOERSMA, W. H., LAVEN, J. & STEIN H. N. Viscoelastic Properties of Concentrated Shear-Thickening Dispersions. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 149, 1: pp. 10-22, 1992.
- 7- BOHLIN, L., RACE, S. W. & COLO, S. M. The Rheology of Concentrated Dispersions. Bohlin Reologi AB.
- 8- BRISCOE, B. J., KHAN, A. U., LUCKHAM, P. F., ÖZKAN, N. & SINHA, S. K. Engineering of Particle Interactions in Wet Processing of Alumina Ceramics. 4th Euro Ceramics, vol. 2: pp.93-100, 1993.
- 9- CHEN, Y. S. R., BUTLER, J. N. & STUMM, W. Adsorption of Phosphate on Alumina and Kaolinite from Dilute Water Solutions. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 43, 2: pp. 421-35, 1973.

- 10- CORNELL, R. N., GOODWIN, J. W. & OTTEWILL, R. H. Direct Microscopic Studies of Particle Motion In Stable Dispersions and in Floccules. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 71, 2: pp. 254-66, 1979.
- 11- D'ANTONA, P. *Reologia della Transizione Sol-Gel*. Eniricerche S.p.a, Milano, IT.
- 12- DERJAGUIN, B. V., CHURAEV, N. V. & MULLER, V. M. *Surface Forces*. Plenum Publishing Corporation, New York, 1983.
- 13- DINGER, D. R. & FUNK, J. E. The Rheology of Crowded Suspensions, I – Yield Dilatency. *Materials Engineering*, vol. 2, 1: pp. 1-24, 1991.
- 14- DIZ, H. M. M. & RAND, B. The Mechanism of Deflocculation of Kaolinite by Polyanions. *British Ceramic Transactions Journal*, 89: pp. 77-82, 1990.
- 15- ESTES, T. J. & WILKER, V. L. Selective Adsorption of Low-Molecular-Weight Halocarbons from Water by Montmorillonite and Silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 133, 1: pp. 166-225, 1989.
- 16- HEATH, D. & TADROS, T. F. Influence of pH, Electrolyte and PVA addition on the Rheological Characteristics of Aqueous Dispersions of Sodium Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 93, 2: pp. 307-19, 1983.
- 17- HOLDRIDGE, D. A. & MOORE, F. The Significance of Clay - Water Relationships in Ceramics. *Review*, British Research Association, 1952.
- 18- LAGALY, G. Properties of Flow of Kaolin and Bentonite Dispersions. *Applied Clay Science*, 4: pp. 105-23, 1989.
- 19- MACOSKO, C. W. *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. VCH Publishers, Inc. Minneapolis, 1994.
- 20- MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C. & POZZI, P. Silicati di Sodio come Agenti Deflocculanti delle Argille. *Ceramurgia*, ano XVII, 5 : pp. 183-85, 1987.

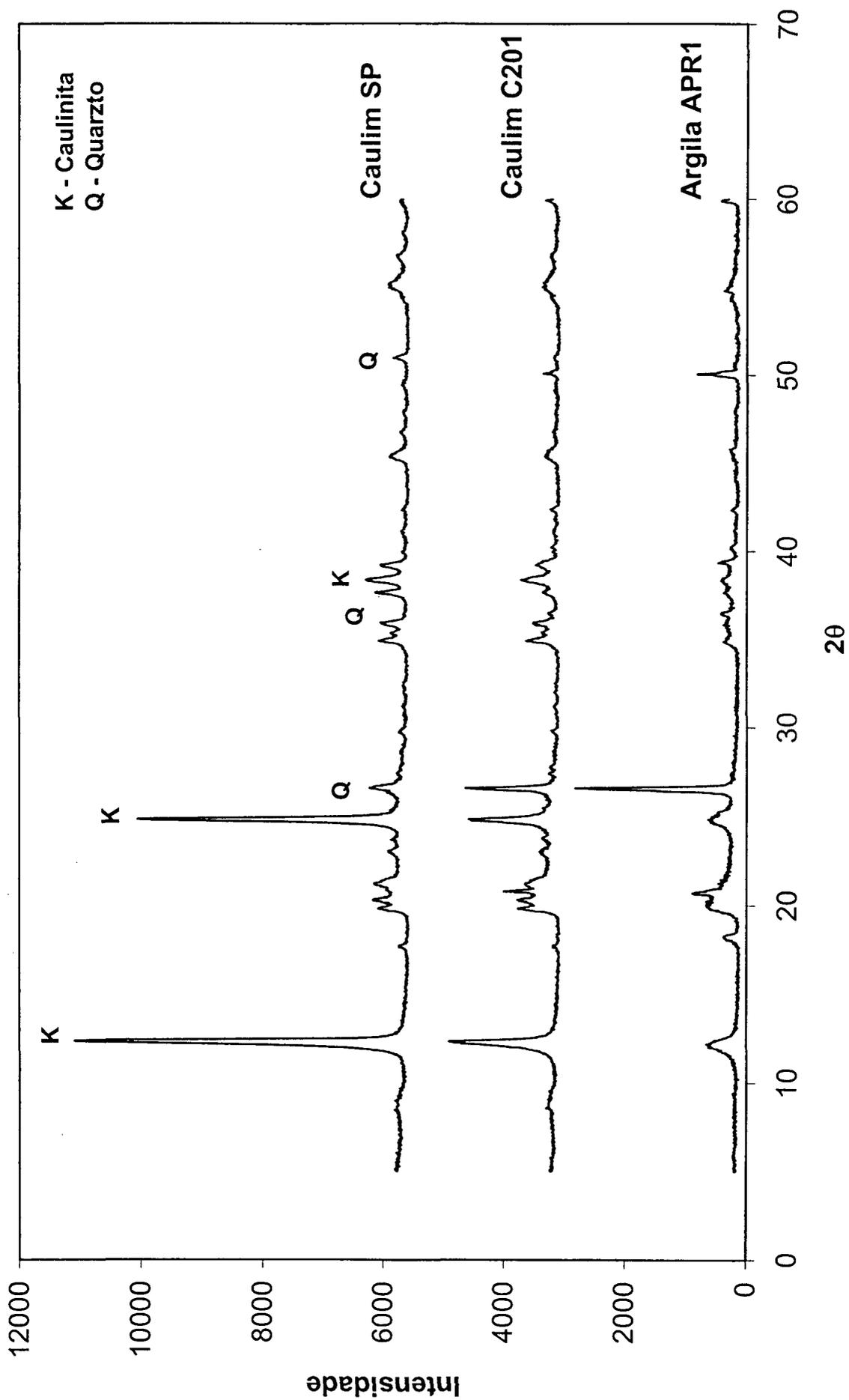
- 21- MANFREDINI, T., PELLACANI, G. C., POZZI, P., FUENTES, A. B. & MEDALL, F. N. Alcune Considerazione Generali sul Comportamento Reologico di Sospensioni Acquose di Argille in Funzione delle Proprietà Chimico-Fisiche di Deflocculanti Inorganici, della Preseza di Ioni Calcio (II) e dei Tempi di Macinazione. *Ceramurgia*, ano XVIII, 5: 155-60, 1988.
- 22- MANFREDINI, T., PELLACANI, G. C., POZZI, P. & CORRADI, A.B. Monomeric and Oligomeric Phosphates as Deflocculants of Concentrated Aqueous Clay Suspensions. *Applied Clay Science*, 5: pp. 193 - 201, 1990.
- 23- MANGE, F., COUCHOT, P., FOISSY, A. & PIERRE, A. Effects of Sodium and Calcium Ions on the Aggregation of Titanium Dioxide, at High pH, in Aqueous Suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 159: pp. 58-67, 1993.
- 24- McCAULEY, R. A. Rheology. *Ceramic Monographs – Handbook of Ceramics*, Verlag Schmid GmbH, Freiburg, 1983.
- 25- MOORTGAT, G. & VANDER POORTEN, H. Influenza del Potenziale Zeta sulle Proprietà Reologiche delle Sospensioni Ceramiche. *La Ceramica*, jul-ago: pp. 23-7, 1977.
- 26- MORRISON, R. & BOYD, R. Química Orgânica. Fundação Caloute Gulbenkian, 8ª Edição, Lisboa, 1983.
- 27- NAPER, D. H. *Polymeric Stabilization of Collooidal Dispersions*. Academic Press, Sydney, 1983.
- 28- NAVARRO, J. E. E., ALBARO, J. L. A. & FUSTER, M. M. *Tecnologia Cerámica - Pastas Cerámicas*. Vol. II. Instituto de Química Técnica - Universidad de Valencia, Valencia.
- 29- NELSON, R. D. *Handbook of Powder Technology Vol. 7 - Dispersing Powders in Liquids*. Elsevier Science Publishers B.V., 1th edition, Amsterdam, 1995.

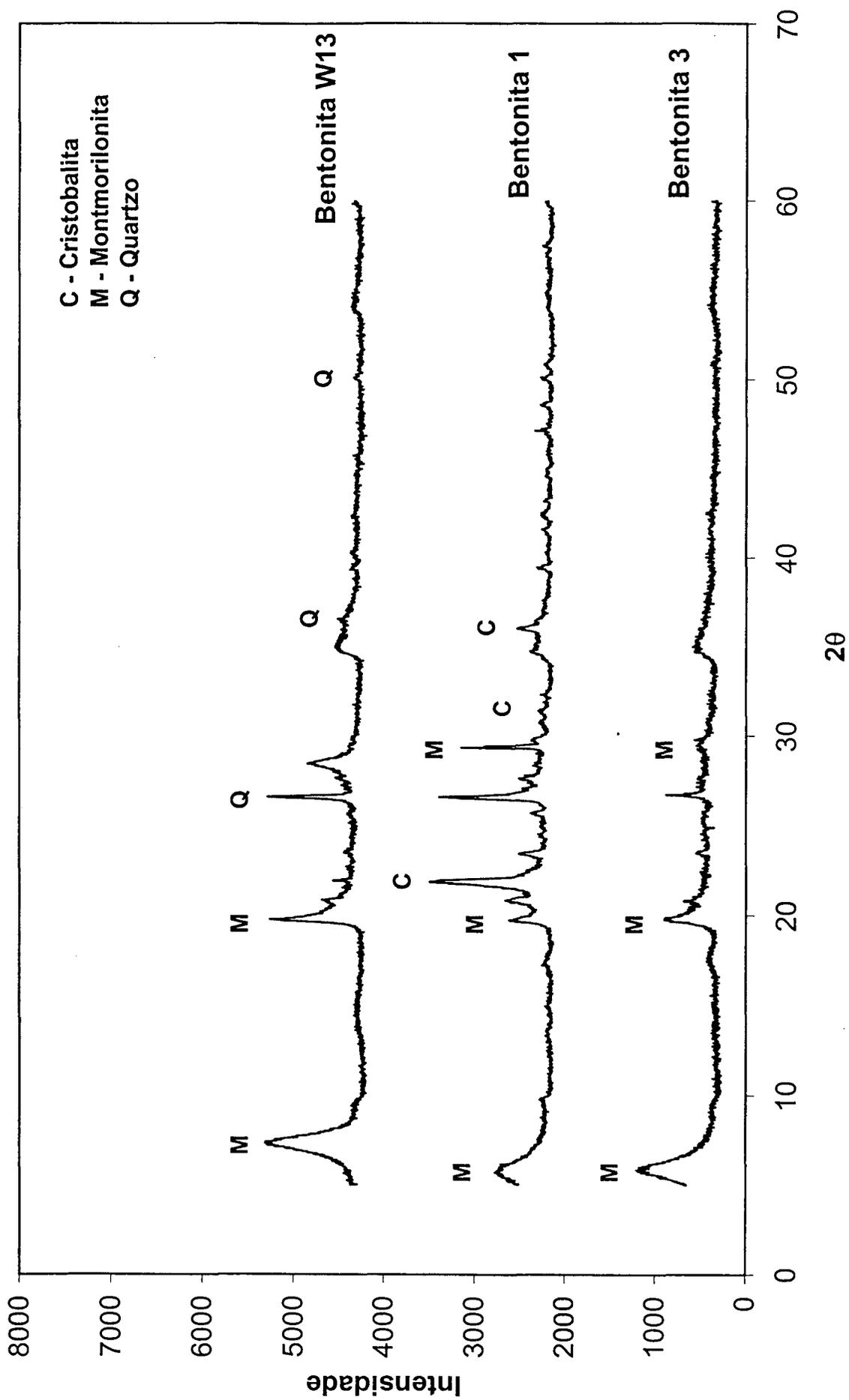
- 30- NORTON, F. H. Fundamental Study of Clay: VIII, A New Theory for the Plasticity of Clay - Water Masses. *Journal of the American Ceramic Society*. vol 31, 8: pp. 236-41, 1948.
- 31- OLIVEIRA, A. P. N., DA ROSA, F. G. & ALARCON, O. E. Effeto della Frazione Volumetrica e delle Dimensioni delle Particelle sul Mecanismo di Usura per Abrasione in Smalti Ceramici. *Ceramica informazione*, 347: pp. 78-84, 1995.
- 32- OTSUBO, Y. & WATANABE, K. Rheological Behavior of Silica Suspensions during Bridging Flocculation Induced by Shear. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 133, 2: pp. 491-94, 1989.
- 33- PELLACANI, G. C. & MANFREDINI, T. Idagini Rèologiche su Sospensioni di Argille per la Ottimizzazione di Processi di Deflocculazione. *Ceramurgia*, ano XVI, 1: pp. 30-3, 1986.
- 34- POZZI, P. & GALASSI, C. *La Reologia dei Materiali Ceramici Tradizionali*. Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.a., Faenza, 1994
- 35- PRASAD, M. S., REID, K. J. & MURRAY, H. H. Kaolin: Processing, Properties and Applications. *Applied Clay Science*, 6: pp. 87-119, 1991.
- 36- RASEKH, H., ROSE, K. W. & WORRAL, W. E. The Rheological Stabilisation of Clay-Water Suspensions: A Comparison of Various Methods. *British Ceramic Transactions Journal*, 86: pp. 132-35, 1987.
- 37- RAYNAUD, L., ERNST, B., VERGÉ, C. & MEWIS, J. Rheology of Aqueous Latices with Adsorbed Stabilizer Layers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 181: pp. 11-9, 1996.
- 38- RAVAGIOLI, A. et al. *Reologia Ceramica Applicata*. Faenza Editrice S.p.A, Faenza, 1989.

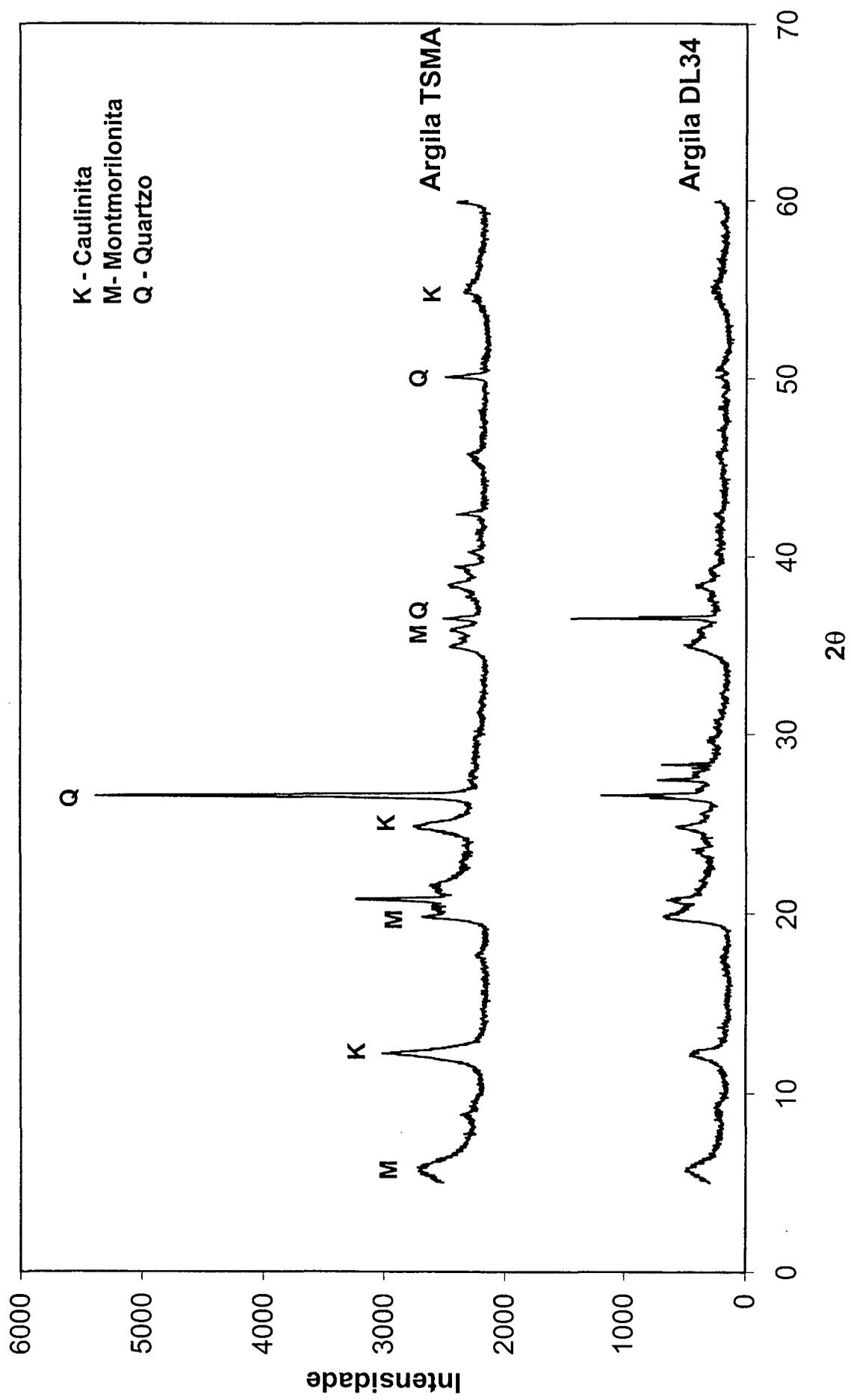
- 39- REED, J. S. Principles of Ceramic Processing. John Wiley & Sons, Inc., 2nd edition, New York, 1992.
- 40- SACKS, M. D. Dispersion of Ceramic Powders. University of Florida.
- 41- SATO, T. Rheology of Suspensions. Journal of Coatings technology, vol. 67, 847: pp. 69-79, 1995.
- 42- SJÖSTRÖM, L. & AKESSON, T. The Stability of Charged Colloids – Attractive Double Layer Forces due to Asymmetric Charge Distribution. Journal of Colloid and Interface Science, 181: pp. 645-53, 1996.
- 43- SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia das Argilas. Vol. 1. Editora Edgard Blucher Ltda., 2^a edição, São Paulo, 1989.
- 44- STANLEY - WOOD, N. G. Enlargement and Compaction of Particulate Solids. Butterworths & Co., 1th edition, London, 1983.
- 45- SVAROVSKY, L. Solid - Liquid Separation. Butterworths & Co., 2th edition, London, 1981.
- 46- TADROS, T. F. Rheology of Concentrated Suspensions. Chemistry and Industry, 4: pp. 210-18, 1985.
- 47- TANNER, R. I. Engineering Rheology. Oxford Science Publications, rev. ed., Oxford, 1988.
- 48- ZERROUK, R., FOISSY, A., MERCIER, R., CHEVALLIER, Y. & MORAWSKY, J. C. Study of Ca^{+2} Induced Silica Coagulation by Small Angle Scattering. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 139, 1: pp. 20-29, 1990.

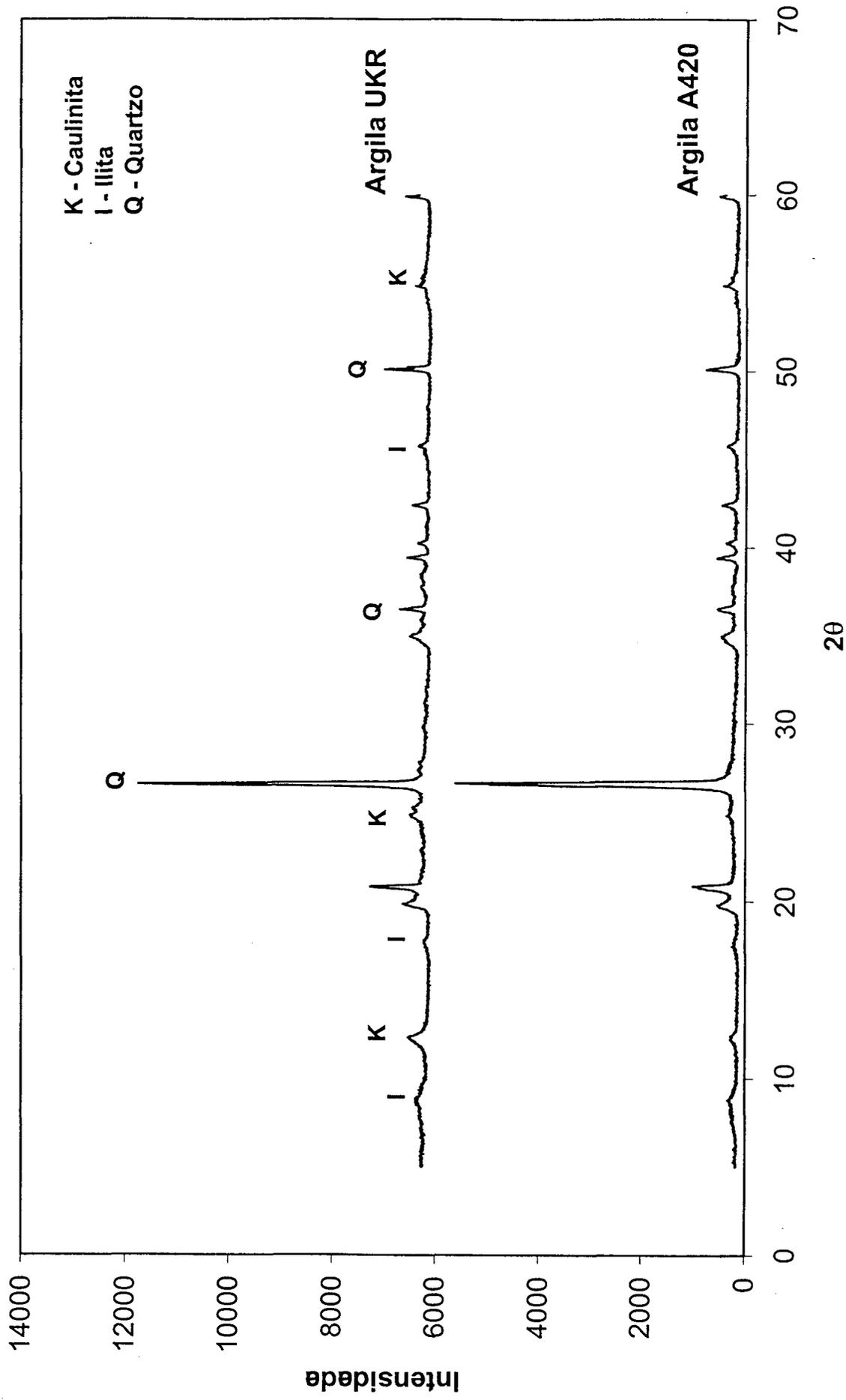
ANEXO

- Difractogramas de raios X das argilas estudadas.
- Tabela com os resultados experimentais das medidas de densidades picnométricas e corrigidas das argilas estudadas.
- Tabelas com os resultados experimentais referentes a capacidade de troca catiônica das argilas estudadas. Os resultados apresentam a quantidade trocada de cada tipo de cátion, em miliequivalentes do cátion por 100 g da argila, para os três tipos de cátion de troca (Li^+ , H^+ e Ba^{+2}).









Matéria-Prima	Massa Amostra (g)	Volume Amostra (ml)	Densidade Picnométrica (g/cm³)	Média	Densidade Corrigida (g/cm³)	Média
Caulim SP	5,663	2,270	2,495	2,48 +/-0,04	2,150	2,14 +/-0,02
	3,367	1,397	2,410		2,093	
	3,198	1,279	2,500		2,154	
	6,514	2,618	2,488		2,146	
Caulim C201	3,527	1,460	2,416	2,44 +/-0,05	2,213	2,23 +/-0,04
	8,816	3,580	2,463		2,250	
	3,215	1,316	2,443		2,235	
	9,416	3,751	2,510		2,287	
Argila APR1	2,003	0,760	2,636	2,65 +/-0,03	2,105	2,11 +/-0,02
	2,001	0,744	2,690		2,134	
	2,010	0,755	2,662		2,120	
	2,029	0,774	2,621		2,098	
Bentonita W13	0,873	0,385	2,268	2,24 +/-0,02	1,223	1,22 +/-0,00
	1,981	0,881	2,249		1,222	
	0,54	0,243	2,222		1,219	
	0,527	0,238	2,214		1,218	
Bentonita 1	0,506	0,209	2,421	2,44 +/-0,05	1,762	1,77 +/-0,02
	0,821	0,331	2,480		1,785	
	0,819	0,332	2,467		1,780	
	0,81	0,328	2,470		1,781	
Bentonita 3	0,799	0,302	2,646	2,66 +/-0,03	1,376	1,38 +/-0,00
	0,815	0,307	2,655		1,377	
	0,801	0,303	2,644		1,376	
	0,812	0,299	2,716		1,384	
Argila TSMA	3,048	1,245	2,448	2,49 +/-0,06	2,117	2,15 +/-0,04
	8,921	3,527	2,529		2,170	
	3,123	1,214	2,572		2,199	
	3,157	1,262	2,502		2,152	
Argila DL 34	2,003	0,760	2,636	2,66 +/-0,02	1,942	1,95 +/-0,01
	2,002	0,747	2,680		1,961	
	2,002	0,753	2,659		1,952	
	2,002	0,751	2,666		1,955	
Argila UKR	3,211	1,260	2,548	2,57 +/- 0,04	2,434	2,45 +/-0,04
	8,984	3,476	2,585		2,466	
	3,179	1,262	2,519		2,408	
	3,222	1,264	2,549		2,435	
Argila A420	2,035	0,750	2,713	2,67 +/-0,03	2,110	2,09 +/-0,02
	2,027	0,759	2,671		2,088	
	2,006	0,751	2,671		2,089	
	2,000	0,761	2,628		2,067	

Cátion de Troca: H⁺							
	Número de Equivalentes (meq / 100 g de argila)						
Matéria-Prima	Mg⁺²	Ca⁺²	Na⁺	K⁺	Fe⁺³	Al⁺³	TOTAL
Caulim SP	0,3	0,3	0,9	0,4	0,0	0,1	2,0
Caulim C 201	0,4	0,2	0,2	0,1	0,0	0,8	1,6
Argila APR1	0,4	0,5	0,2	0,1	0,0	1,7	3,1
Bentonita W13	4,0	5,8	55,8	2,1	0,1	0,3	68,3
Bentonita 1	3,6	23,2	8,9	3,1	0,1	0,4	39,4
Bentonita 3	6,5	5,7	19,0	1,7	0,0	0,2	33,1
Argila TSMA	0,7	1,8	0,5	0,4	0,0	0,0	3,4
Argila DL34	2,2	4,7	0,5	0,7	0,0	0,1	8,3
Argila UKR	1,0	1,9	1,6	0,4	0,0	0,2	5,1
Argila A 420	1,1	0,4	0,4	2,4	0,1	1,7	6,2

Cátion de Troca: Li⁺							
	Número de Equivalentes (meq / 100 g de argila)						
Matéria-Prima	Mg⁺²	Ca⁺²	Na⁺	K⁺	Fe⁺³	Al⁺³	TOTAL
Caulim SP	0,3	0,4	0,8	0,6	0,0	0,1	2,1
Caulim C 201	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,2	0,7
Argila APR1	0,4	0,6	0,1	0,1	0,0	0,2	1,5
Bentonita W13	0,6	5,5	73,1	1,6	0,0	0,0	80,7
Bentonita 1	3,0	10,1	10,4	5,5	0,0	0,2	29,2
Bentonita 3	9,6	10,3	23,3	3,0	0,0	0,0	46,2
Argila TSMA	1,2	4,2	0,3	0,8	0,0	0,0	6,5
Argila DL34	2,1	6,5	0,5	0,8	0,0	0,0	10,0
Argila UKR	0,8	2,6	1,5	0,3	0,0	0,0	5,2
Argila A 420	1,0	0,4	0,4	3,4	0,0	0,6	5,9

Cátion de Troca: Ba⁺²							
	Número de Equivalentes (meq / 100 g de argila)						
Matéria-Prima	Mg⁺²	Ca⁺²	Na⁺	K⁺	Fe⁺³	Al⁺³	TOTAL
Caulim SP	0,2	0,3	0,8	0,5	0,0	0,1	1,9
Caulim C 201	0,2	0,2	0,1	0,1	0,0	0,2	0,8
Argila APR1	0,4	0,7	0,1	0,2	0,0	0,1	1,5
Bentonita W13	1,7	9,2	52,8	1,4	0,0	0,0	65,0
Bentonita 1	3,2	29,4	8,4	3,3	0,0	0,0	44,4
Bentonita 3	8,5	10,6	18,9	0,9	0,0	0,0	38,9
Argila TSMA	1,0	3,7	0,5	1,0	0,0	0,1	6,2
Argila DL34	2,2	7,7	0,4	1,4	0,0	0,0	11,9
Argila UKR	0,7	2,2	1,3	0,5	0,0	0,0	4,8
Argila A 420	0,9	0,4	0,3	3,5	0,0	0,8	6,0