

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

INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO
TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO NA DEFLOCULAÇÃO DE
SUSPENSÕES CERÂMICAS

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de mestre em Engenharia de Materiais.



03429873

Orientador: Humberto Gracher Riella

Co-Orientador: Ricardo Antonio Francisco Machado

CONSULTA LOCAL

FERNANDA CHECCHINATO

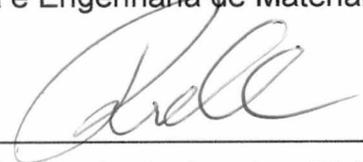
FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 2002.

**Influência das Características Físico-Químicas do Tripolifosfato de Sódio
na Defloculação de Suspensões Cerâmicas**

Por

FERNANDA CHECCHINATO

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**, área de concentração **Materiais Particulados: Cerâmica**, aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador



Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado
Co-Orientador

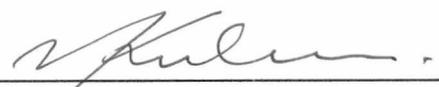


Prof. Dr. Dachamir Hortza
Coordenador do PGMAT

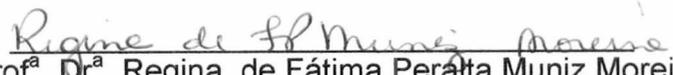
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula
DEPTO DE MATERIAIS/UNESC



Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen
DEPTO DE ENGENHARIA QUÍMICA/UFSC



Prof.^a. Dr.^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
DEPTO DE ENGENHARIA QUÍMICA/UFSC

Florianópolis, 20 de fevereiro de 2002.

"A vida é como uma grande corrida de bicicleta- cuja meta é cumprir a Lenda Pessoal. Na largada, estamos juntos- compartilhando camaradagem e entusiasmo. Mas, à medida que a corrida se desenvolve a alegria inicial cede lugar aos verdadeiros desafios: o cansaço, a monotonia, as dúvidas quanto à própria capacidade. Reparamos que alguns amigos desistiram do desafio- ainda estão correndo, mas apenas porque não podem parar no meio da estrada. Eles são numerosos, pedalam ao lado do carro de apoio, conversam entre si, e cumprem uma obrigação. Terminamos por nos distanciar deles; e então somos obrigados a enfrentar a solidão, as surpresas com as curvas desconhecidas, os problemas com a bicicleta. Perguntamo-nos finalmente se vale a pena tanto esforço. Sim, vale. É só não desistir."

Paulo Coelho

*Aos meus pais e minha irmã que estiveram comigo nos
dias mais anônimos, nas horas mais simples, e
mesmo assim contribuíram para a realização
deste trabalho, O meu muito obrigado.
Amo vocês !*

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao meu orientador, Prof Dr. Humberto Gracher Riella, pela orientação e sugestão do tema da dissertação de mestrado e pelo apoio proporcionado.

Em especial ao meu co-orientador e amigo, Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado, por todo seu incentivo, orientação e dedicação durante toda esta caminhada, por sempre acreditar em mim e em meu trabalho, não permitindo que eu desistisse de nossos objetivos apesar de todas as dificuldades encontradas. Pelas oportunidades de crescimento profissional que me proporcionou através de seus ensinamentos, pela liberdade de trabalho e por sempre valorizar nossas conquistas.

Aos membros da banca examinadora por participarem da etapa de avaliação deste trabalho. E também por oportunizarem uma nova forma de ver os fatos.

Ao bolsista e amigo Álvaro Luiz Longo pela colaboração na interpretação das difrações de raios-X e pelas sugestões durante todo trabalho.

A Universidade Federal de Santa Catarina que possibilitou a realização de toda parte experimental deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais, em especial a coordenadoria de pós-graduação pela oportunidade de realização desta dissertação.

Ao LCP (Laboratório de Controle de Processos) pelo apoio financeiro aos trabalhos inscritos em congressos, fornecimento de equipamentos, reagentes e pelo ótimo ambiente de trabalho.

Ao LabMat, pela realização das análises de difração de raios-X e microscopia eletrônica.

Ao CTC (Centro de Tecnologia em Cerâmica), de Criciúma-S.C., pelas análises químicas e reológicas realizadas neste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq, instituição oficial que outorgou a bolsa que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e companheiros de trabalho do LCP e do LabMac pela convivência.

Aos meus verdadeiros amigos pelo apoio nas horas difíceis e por me ensinarem a ter paciência e que uma longa viagem se inicia com um único passo.

Aos meus pais, Clóvis e Márcia e a minha irmã Daniela, um agradecimento especial de coração, pelo carinho, companhia, incentivo, paciência e apoio durante todos os anos de minha vida e por lembrarem que estavam sempre ao meu lado. E estiveram.

Em especial agradeço, ao meu pai, Clóvis Dezidério Checchinato, pelas críticas e sugestões fornecidas a este trabalho, bem como seu apoio e principalmente por ter compartilhado comigo seu amplo conhecimento prático, teórico e sua experiência de vida.

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

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
<hr/>	
1.1-Objetivos	3
1.2-Apresentação	4
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
<hr/>	
2.1- A Importância dos Agentes Dispersantes na Indústria Cerâmica	8
2.2- Defloculantes	9
2.3-Alguns Tipos de Defloculantes mais Utilizados na Indústria Cerâmica	14
2.3.1-Defloculantes Inorgânicos	14
2.3.1.1-Carbonato de Sódio	14
2.3.1.2- Silicato de Sódio	15
2.3.1.3-Carbonato de Bário $BaCO_3$	16
2.3.1.4-Fosfatos e Polifosfatos	17
2.3.1.5-Tripolifosfato de Sódio.	18
2.3.2-Defloculantes Orgânicos	19
2.3.2.1- Ácido Húmico e derivados	19
2.3.2.2- Compostos de Tanino	20
2.3.2.3-Derivados de Amônio	20
2.3.2.4-Oxalatos	21
2.3.2.5- Derivados acrílicos	21
2.3.2.5.1-Poli (Acrilato de Sódio)	22
2.3.3-Aditivos que auxiliam a defloculação	23
2.3.3.1-Celulose Carboximetílica Sódica ou Carboximetilcelulose de sódio	23
2.4-Mecanismos de Estabilização de Suspensões	24
2.4.1-Estabilização Eletrostática	26
2.4.2-Estabilização Estérica	27
2.4.3-Estabilização Eletroestérica	29
2.5-Vantagens das Suspensões Estabilizadas	31
2.6-Fundamentos de Dispersão Coloidal	32

2.7-Propriedades Coloidais do Sistema Argila-Água	34
2.8-Movimento Browniano	37
2.9-Aglomerção de Partículas	38
2.10-Tripolifosfato de Sódio ou Tripolifosfato Pentasódico (TPF)	39
2.11-Estruturas e Propriedades do Tripolifosfato de Sódio	40
2.12-Obtenção e Características do Tripolifosfato de Sódio (TPF)	41
2.13-Fundamentos da Reologia	43
2.14-Conceito de Viscosidade	
2.14.1- Os Principais Parâmetros que Afetam a Viscosidade	47
2.15-Gradiente de Velocidade	48
2.16-Potencial Zeta	49
2.17-Distribuição Granulométrica	50
2.18-Comportamento Reológico de Suspensões	55
2.19- Comportamentos Independentes do Tempo	58
2.19.1-Comportamentos Newtoniano	58
2.19.2-Comportamentos Não-Newtonianos	59
2.19.2.1-Fluidos Dilatantes (<i>espessamento com o cisalhamento</i>)	60
2.19.2.2-Fluidos Pseudoplásticos (<i>a diluição com o cisalhamento</i>)	61
2.19.2.3-Fluidos Plásticos	61
2.20- Comportamentos Dependentes do Tempo	62
2.20.1-Tixotropia	62
2.20.2- Reopexia	63
2.21- Forças de Van der Waals	64
2.22- Considerações Finais	65
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	67
<hr/>	
3.1- Caracterização do Tripolifosfato de Sódio	68
3.1.1-Fluorescência De Raio-X	68
3.1.2-Difratometria De Raio-X	69
3.1.3- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TG)	70
3.1.4-Análise Granulométrica por Difração Laser	71
3.1.5-Potencial Zeta	72
3.1.6- pH	73
3.1.7-Medidas de Viscosidade	74

3.1.8-Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	74
3.1.9-Matéria Orgânica: Determinação do Teor de Carbono	75
3.2-Hidratação	76
3.3-Characterização do Caulim Utilizado	78
3.4-Characterização da Celulose Carboximetilica Sal Sódico Utilizado	78
3.5-Fluxograma de Characterização das Amostras Utilizadas <i>In Natura</i> e Hidratadas	79
3.6- Considerações Finais	81
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	82
<hr/>	
4.1-Characterização das Matérias Primas	82
4.1.1- Análise Química	82
4.1.2-Difratogramas	84
4.1.3-Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TG)	88
4.1.4- Análise Granulométrica por Difração Laser	93
4.1.5-Medidas de Viscosidade.	94
4.1.6- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	102
4.1.7-Matéria Orgânica: Determinação do Teor de Carbono	107
4.2- Considerações Finais	108
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	109
<hr/>	
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES	113
<hr/>	
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114
<hr/>	
APÊNDICES – APÊNDICE I	123
<hr/>	
A1-Análise Química do Caulim Utilizado	123
A2- Ficha Técnica Celulose Carboximetilica	124
DRX do CMC <i>p.a</i> e comercial	125
DSC do CMC <i>p.a.</i> e comercial	126

APÊNDICE II	127
<hr/>	
A1- Cálculo Realizado para Obter a Mistura CMC+TPF	127
A2- Cálculo Realizado para Obter TPF Hidratado + CMC	130
A3- Cálculo da Relação P_2O_5/Na_2O	131
APÊNDICE III	133
<hr/>	
Resultados das Medidas de Viscosidade, Condutividade, Potencial Zeta	133
APÊNDICE IV	136
<hr/>	
Análise Química do Tripolifosfato de Sódio da Copebrás	135
Curva de Viscosidade X % de defloculante Copebrás	137
Análise Química do Tripolifosfato de Sódio da Colorminas	137
DSC do TPF Colorminas	138
Resumo das características do TPF	139
APÊNDICE V	140
<hr/>	
Efeito da Matéria Orgânica e da Hidratação no Tripolifosfato de Sódio em Suspensões Cerâmicas	141
Comportamento Reológico do Tripolifosfato de Sódio Ativado e Hidratado em uma Suspensão Cerâmica	143
Study Of The Structure Crystalline Of The Sodium Tripoliphosphates	145
Influência da Hidratação e do Aditivo Orgânico Sobre a Ação Defloculante do Tripolifosfato de Sódio em Suspensões Cerâmicas.	150
Techniques For Control Of Sodium Tripolyphosphate In Ceramic Suspensions	155
Efeito da Hidratação e do Teor de Aditivo Orgânico (Celulose Carboximetilica) na Eficiência do Tripolifosfato de Sódio como Defloculante em Suspensões Cerâmicas.	163
Diferença na Efetividade do Tripolifosfato de Sódio levando-se em consideração suas Estruturas Cristalinas	169

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Efeito da adição de defloculante sobre a viscosidade numa suspensão de argila.	13
Figura 2- Representação das moléculas dos polifosfatos [Pozzi,1989].	18
Figura 3- Representação da macromolécula estabilizada da celulose carboximética sódica [Alves et al, 2000].	23
Figura 4- Ilustração dos mecanismos de estabilização das suspensões	25
Figura 5- Formação dos aglomerados de partículas resultantes das colisões entre elas, na ausência de forças repulsivas [Pandolfelli,2000].	37
Figura 6- Fórmula estrutural do tripolifosfato de sódio [Faison e Haber,1991]	39
Figura 7 – Representação dos dois planos paralelos [Pereira,2000]	48
Figura 8 – Esquema representando a viscosidade [Pereira,2000].	49
Figura 9- Diagrama esquemático indicando a influencia da dispersão das partículas e da distribuição granulométrica sobre a reologia e o empacotamento de partículas, evidenciando a sinergia existente entre essas variáveis [Pandolfelli,2000]	51
Figura 10- Representação esquemática das formas de poros que podem ocorrer nas partículas: (a) partícula densa (isenta de poros); (b) partícula com poro fechado e (c) partícula com poros abertos. [Pandolfelli,2000].	54
Figura 11 - Curvas de escoamento para fluidos Newtonianos e não-Newtonianos [CRUZ ET AL, 1996].	60
Figura 12- Fluxograma da hidratação do TPF.	77
Figura 13- Ensaio de caracterização das amostras de tripolifosfato de sódio “ <i>in natura</i> ”	79
Figura 14- Ensaio de caracterização das amostras de tripolifosfato de sódio hidratado.	80
Figura 15- Difratoograma do TPF1 não hidratado	85
Figura 16- Difratoograma do TPF1 hidratado	85
Figura 17- Difratoograma do TPF2 não hidratado	86
Figura 18- Difratoograma do TPF2 hidratado	86
Figura 19- Difratoograma do TPF hidratado calcinado a 350°C.	87

Figura 20- Difratoograma do TPF hidratado calcinado a 550°C.	88
Figura 21- DSC do TPF1 não hidratado	90
Figura 22- DSC do TPF1 hidratado.	91
Figura 23- DSC do TPF2 não hidratado.	91
Figura 24- DSC do TPF2 hidratado.	92
Figura 25- Análise da Distribuição granulométrica do TPF1 e TPF2 não hidratados.	94
Figura 26- Viscosidade em função da percentagem de defloculante para o TPF1 e TPF2.	95
Figura 27- Viscosidade em função da percentagem de defloculante para o TPF1 e TPF1+CMC.	96
Figura 28- Viscosidade em função da percentagem de defloculante para o TPF2 e TPF2+CMC.	96
Figura 29- Viscosidade em função da percentagem de defloculante para o TPF1 hidratado e TPF2 hidratado.	97
Figura 30- Viscosidade em função da percentagem de defloculante para o TPF1 e TPF1 hidratado.	98
Figura 31- Viscosidade em função da percentagem de defloculante para o TPF2 e TPF2 hidratado.	99
Figura 32- Viscosidade em função da percentagem de defloculante para o TPF2 hidratado e TPF2 hidratado + CMC.	100
Figura 33- Viscosidade em função da percentagem de defloculante para o TPF1 hidratado e TPF1 hidratado+CMC.	100
Figura 34- Viscosidade em função da percentagem de defloculante para o CMC comercial.	101
Figura 35- Microscopia eletrônica de varredura do TPF1 não hidratado, aumento de 30 vezes.	102
Figura 36- Microscopia eletrônica de varredura do TPF1 hidratado, ampliação de 30 vezes.	102
Figura 37- Microscopia eletrônica de varredura do TPF2 não hidratado, ampliação de 30 vezes.	103
Figura 38- Microscopia eletrônica de varredura do TPF2 hidratado, ampliação de 30 vezes.	103
Figura 39- Microscopia eletrônica de varredura do TPF1 não hidratado, ampliação de 1500 vezes.	104

Figura 40- Microscopia eletrônica de varredura do TPF1 hidratado, ampliação de 1500 vezes.	104
Figura 41- Microscopia eletrônica de varredura do TPF2 não hidratado, ampliação de 1500 vezes.	104
Figura 42- Microscopia eletrônica de varredura do TPF2 hidratado, ampliação de 1500 vezes.	105
Figura 43- Microscopia eletrônica de varredura do TPF1 não hidratado, ampliação de 6000 vezes.	105
Figura 44- Microscopia eletrônica de varredura do TPF1 hidratado, ampliação de 6000 vezes.	106
Figura 45- Microscopia eletrônica de varredura do TPF2 não hidratado, ampliação de 6000 vezes.	106
Figura 46- Microscopia eletrônica de varredura do TPF2 hidratado, ampliação de 6000 vezes.	106
Figura 47- DSC do CMC <i>p.a.</i>	125
Figura 48- DSC do CMC <i>Lambra.</i>	125
Figura 49- DSC do CMC <i>p.a.</i>	126
Figura 50- DSC do CMC Comercial <i>Lambra</i>	126
Figura 51- Viscosidade em função da percentagem de defloculante para o TPF Copebrás pó e TPF Copebrás hidratado.	137
Figura 52- DSC do TPF Colorminas não hidratado.	138
Figura 53- DSC do TPF Colorminas hidratado.	138
Figura 54- Resumo das características do Tripolifosfato de Sódio.	139

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área.
D	Resultante Taxa de Cisalhamento ou Gradiente de Velocidade.
K_{α}	Radiação Cobre.
η	Viscosidade da Suspensão ou Coeficiente de Proporcionalidade, Coeficiente de Viscosidade ou Viscosidade.
η_{ap}	Viscosidade Aparente.
η_o	Viscosidade do Meio.
η_R	Viscosidade Relativa.
pH_1	Valor de pH encontrado na Primeira Medida.
pH_2	Valor de pH encontrado na Segunda Medida.
pH_3	Valor de pH encontrado na Terceira Medida.
$pH_{Médio}$	Valor Médio de pH.
τ	Tensão Aplicada.
τ'	Tensão de Cisalhamento.
γ	Deformação Absoluta.
γ'	Taxa de Deformação do Material com o Tempo.
$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy}$	Taxa de Cisalhamento.
U	Velocidade Relativa.
v_x	Velocidade Local no Líquido.
2θ	Ângulo de Bragg.

NOMENCLATURA

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ASTM	American Society for Testing and Materials.
ATD	Análise Térmica Diferencial.
CMC	Celulose Carboximetílica.
CTC	Centro de Tecnologia em Cerâmica.
DRX	Difração de Raios-X.
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial ou Calorimetria Diferencial de Varredura.
DTP	Distribuição do Tamanho de Partículas.
FRX	Fluorescência de Raios-X .
LabMac	Laboratório de Materiais e Corrosão.
LabMat	Laboratório de Materiais.
LCP	Laboratório de Controle de Processos.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
<i>p.a.</i>	Pró- Analysis.
pie	Ponto Isoelétrico.
pcz	Ponto de Carga Zero.
PGMAT	Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.
pH	Potencial Hidrogeniônico.
SI	Sistema Internacional de Unidades.
TGA ou TG	Análise Termogravimétrica.
TPF	Tripolifosfato de Sódio.
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina.
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Análise Química dos tripolifosfatos de sódio	83
Tabela 2- Distribuição granulométrica para o TPF1	93
Tabela 3- Distribuição granulométrica para o TPF2	93
Tabela 4- Determinação de carbono por dois métodos e média dos métodos utilizados	108
Tabela 5- Análise Química do Caulim	123
Tabela 6- % de defloculante e correspondência de TPF em pó	128
Tabela 7- % de defloculante e correspondência de TPF em pó	128
Tabela 8- % de defloculante, correspondência de TPF em pó e hidratado	129
Tabela 9- % de defloculante e correspondência de TPF em pó e CMC	130
Tabela 10- % de aditivos e correspondência de TPF em pó, CMC e CMC em gramas	131
Tabela 11- % de aditivos e correspondência de TPF em pó, hidratado CMC e CMC em gramas	131
Tabela 12- Resultados da viscosidade, pH, condutividade e potencial Zeta para o TPF1	133
Tabela 13- Resultados da viscosidade, pH, condutividade e potencial Zeta para o TPF2	133
Tabela 14- Resultados da viscosidade, pH, condutividade e potencial Zeta para o TPF1+CMC	133
Tabela 15- Resultados da viscosidade, pH, condutividade e potencial Zeta para o TPF2+CMC	134
Tabela 16- Resultados da viscosidade, pH, condutividade e potencial Zeta para o TPF1 hidratado	134
Tabela 17- Resultados da viscosidade, pH, condutividade e potencial Zeta para o TPF2 hidratado	134
Tabela 18- Resultados da viscosidade, pH, condutividade e potencial Zeta para o TPF1 hidratado+CMC	134

Tabela 19- Resultados da viscosidade, pH, condutividade e potencial Zeta para o TPF2 hidratado+CMC	135
Tabela 20- % de defloculante da Copebrás Hidratado, viscosidade, pH e Potencial Zeta	136
Tabela 21- % de defloculante da Copebrás viscosidade, pH e Potencial Zeta.	136
Tabela 22- % de defloculante da Colorminas, viscosidade, pH e Potencial Zeta	137

RESUMO

Um dos maiores problemas encontrados pelas indústrias cerâmicas é o controle de qualidade de suas matérias-primas, especialmente dos aditivos utilizados como defloculantes para a estabilização das suspensões coloidais de argilas, esmaltes e engobes. Devido à ausência de uma metodologia bem estabelecida para quantificação do poder de defloculação dos aditivos utilizados não é incomum a ocorrência de problema na linha de produção, como dificuldade de descarregar os moinhos. Defloculantes que apresentam propriedades bem definidas como os poliácridatos, possuem custos elevados o que leva as empresas a utilizarem produtos mais acessíveis. Dentre os defloculantes considerados acessíveis destaca-se o tripolifosfato de sódio utilizado puro ou com a adição de outros aditivos como a celulose carboximética. O tripolifosfato de sódio é utilizado em diversos setores da indústria brasileira, dentre elas podemos destacar as indústrias cerâmicas e indústrias de detergentes, devido a sua baixa relação custo/ benefício. Como o tripolifosfato de sódio possui mais de uma forma cristalina, suas propriedades variam e conseqüentemente sua capacidade como agente dispersante varia de acordo com a sua composição. Neste trabalho apresenta-se um estudo da influência da composição do tripolifosfato de sódio em suas diferentes estruturas cristalinas, na presença ou ausência da celulose carboximética sódica. Para tanto se utilizou dois tripolifosfatos de sódio comerciais, de diferentes fornecedores, que lideram o mercado de defloculantes para a indústria cerâmica no Brasil. Análises reológicas realizadas com suspensões coloidais de caulim mostraram que independente da fase cristalina que compõe o tripolifosfato de sódio "*in natura*", sua capacidade como agente dispersante pode ser melhorada significativamente se este sofrer um processo de hidratação adequado. Em conseqüência certificou-se que independente dos íons floclulantes presentes no tripolifosfato de sódio, estes passam a não influenciar nas curvas de defloculação após a sua hidratação e a adição da celulose carboximética se torna desnecessária após a hidratação, reduzindo custos. Em vista destes resultados propõe-se uma metodologia de hidratação do tripolifosfato de sódio.

ABSTRACT

One of the greatest problems faced by ceramic industries is the quality control of its raw materials, especially the additives used as deflocculants for the stabilization of clay colloidal suspensions, enamels and engobes. Due to the absence of an established methodology for quantifying the power of deflocculation of the additives used, the occurrence of problems in the production line is not uncommon, as a difficulty for unload the mills. Deflocculants that present very defined proprieties such as the polyacrylated are very costly, which makes companies use more accessible products. Among the deflocculants which are considered accessible sodium tripolyphosphate stands out. It can be used pure or with the addition of other additives such as carboxymethyl cellulose. Sodium tripolyphosphate is employed in several sectors of the Brazilian industry, among which figure the ceramic industries and industries of detergents, due to its low cost / benefit relation. As sodium tripolyphosphate possesses more than one crystalline form, its properties vary and consequently its capacity as a dispersant agent varies in accordance with its composition. This work portrays a study of the influence of the composition of sodium tripolyphosphate in its different crystalline structures, in the presence or absence of the sodic carboxymethyl cellulose . In order to accomplish such task, two commercial sodium tripolyphosphates, of two different suppliers, that lead the deflocculant market for ceramic industry in Brazil were used. Reological analyses carried out with kaolin colloidal suspensions showed that independently of the crystalline phase that composes sodium tripolyphosphate "*in natura*", its capacity as a dispersant agent can be significantly improved if it is submitted to an appropriate hydration process and consequently it was verified that independently of the flocculating ions present in the sodium tripolyphosphate, these start not to influence in the deflocculation curves after their hydration and the addition of carboxymetethyl cellulose becomes unnecessary after hydration, thus reducing costs. In view of these results, a methodology for the hydration of sodium tripolyphosphate is proposed.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A crescente competitividade entre as indústrias, principalmente no setor cerâmico, é um fator que leva a um desenvolvimento científico e tecnológico para abordar os mais íntimos pontos de perdas, desperdícios e eficiência no processo produtivo, para que assim possa melhorar a qualidade, reduzir o preço dos produtos e alcançar uma maior lucratividade.

O processo produtivo cerâmico requer matérias primas de boa qualidade para garantir que estas exerçam suas funções adequadamente. Com o objetivo de garantir a qualidade de um produto é necessário realizar um controle de todos os materiais empregados em sua fabricação. Os ceramistas têm dificuldades em exigir qualidade das matérias primas por falta de um conhecimento mais detalhado do papel destas nas propriedades do produto final. No entanto, o controle de qualidade efetuado na atualidade sobre os aditivos (ligantes e defloculantes) utilizados na preparação de engobes e esmaltes é, na maioria dos fabricantes cerâmicos, pouco definido.

O controle de qualidade, principalmente das propriedades reológicas, em específico da viscosidade, é fundamental para garantir tanto as características e a reprodutibilidade da etapa de processo principalmente das barbotinas, esmaltes e engobes, quanto o desempenho final do produto. Entretanto mais importante que controlar é prever a viscosidade das suspensões e procurar alternativas que melhorem a eficiência do processo e não acarretem com isso maiores custos.

Uma das características mais evidentes das suspensões cerâmicas é a tendência das partículas a agregarem-se (floculação). Os encontros entre as partículas dispersas no meio líquido movidos pela diferença de cargas resulta

em um movimento aleatório denominado *movimento Browniano* e a estabilidade da dispersão se determina pela interação entre as partículas durante esses encontros [Maccari Neto, 1998].

A floculação é um fenômeno indesejável na preparação da barbotina, engobes e esmaltes, logo para que isso não ocorra é adicionado a essas suspensões, substâncias denominadas defloculantes ou agentes dispersantes. Os agentes dispersantes são matérias primas importantes e pouco conhecidas; são adicionadas às suspensões cerâmicas para minimizar o efeito de aglomeração das partículas.

Os defloculantes agem nas superfícies das partículas inibindo a aglomeração provocada pelas forças de atração. Estas forças de atração podem ser frágeis a ponto de se formarem apenas aglomerados e ou sedimentos; ou tão fortes a ponto de formarem agregados passíveis de dispersão apenas por processos físicos de moagem.

Para solucionar estes tipos de problemas, os ceramistas utilizam diversos tipos de aditivos orgânicos, dentre eles os defloculantes ou dispersantes.

O defloculante mais utilizado nas indústrias cerâmicas para a preparação de engobes e esmaltes atualmente é o tripolifosfato de sódio (TPF), devido a sua baixa relação custo/benefício. No entanto, apresenta flutuações em sua capacidade como agente dispersante, pois na natureza existem tripolifosfatos sódicos que se diferem na sua estrutura cristalina e por isso apresentam comportamentos reológicos diferentes. O tripolifosfato de sódio adsorve-se sobre as partículas provocando a repulsão entre elas devido ao mecanismo de estabilização eletroestérico.

1.1- OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar formas de minimizar as flutuações das propriedades reológicas do tripolifosfato de sódio a fim de garantir a qualidade do produto final, estudar as características do tripolifosfato de sódio para garantir que o mesmo exerça suas funções adequadamente e desenvolver a aplicação dos resultados na área de matérias primas para as indústrias cerâmicas e outros tipos de indústrias que necessitam de agentes dispersantes eficientes.

Como objetivos específicos, podem ser citados:

- Caracterizar o tripolifosfato de sódio com o objetivo de conhecer suas propriedades físico-químicas.
- Observar como a variação de algumas propriedades do tripolifosfato de sódio afetam o comportamento de suspensões cerâmicas.
- Comparar diferentes estruturas cristalinas do tripolifosfato de sódio usados como agente dispersante na indústria cerâmica, quanto a sua eficiência defloculante.
- Propor uma metodologia de hidratação do tripolifosfato de sódio.
- Observar a influência da celulose carboximetilica como auxiliar do tripolifosfato de sódio como agente dispersante em suspensões cerâmicas.

Para atingir estes objetivos, utilizou-se as seguintes técnicas: de espectroscopia de fluorescência de raios-X, difração de raios-X, microscopia

eletrônica de varredura (MEV), análise térmica diferencial, análise termogravimétrica (TGA).

Outros ensaios foram realizados tais como: distribuição do tamanho de partículas, medidas de potencial Zeta, potencial Hidrogeniônico e sua efetividade foi verificada através de curvas de defloculação.

1.2- APRESENTAÇÃO

Em relação a estrutura deste trabalho este documento foi dividido em capítulos. O capítulo 1 dedica-se a uma breve introdução sobre o tema desenvolvido. O capítulo 2 ressalta uma revisão bibliográfica da literatura técnica especializada que serviu de base para o presente trabalho, relacionando os principais conceitos referentes a esta área de interesse.

Os procedimentos experimentais adotados serão elucidados no capítulo 3. Já o capítulo 4 traz a apresentação e discussão dos resultados obtidos. Finalizando o trabalho, o capítulo 5 apresenta as conclusões observadas relacionando-se ao capítulo 4 e no capítulo 6 refere-se uma sugestão para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados fundamentos indispensáveis para a compreensão do trabalho de pesquisa apresentado. Realizou-se uma fundamentação teórica e uma revisão bibliográfica referente aos trabalhos desenvolvidos nesta área, embora escassos e contraditórios, porém contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

2.1- A IMPORTÂNCIA DOS AGENTES DISPERSANTES NA INDÚSTRIA CERÂMICA

Os materiais cerâmicos são submetidos a uma rota de processamento, na qual a peça é conformada a partir de sistemas particulados (ou pós). Essa rota baseia-se na idéia de que o formato final desejado para a peça pode ser obtido através da movimentação e organização espacial das moléculas. Uma vez obtido o formato desejado, o compacto é submetido a altas temperaturas (porém inferiores a temperaturas de fusão do material) com o intuito de estabelecer ligações mais fortes entre as partículas e, assim, densificar e conferir resistência mecânica ao corpo conformado. Tais ligações são originadas através de diversos mecanismos de sinterização que ocorre na etapa de queima.

Apesar da utilização de partículas solucionar o problema da conformação de peças cerâmicas, é importante ressaltar que os sistemas particulados apresentam certas características que podem gerar uma série de dificuldades durante a etapa de processamento. Em decorrência da sua elevada área superficial por unidade de volume, esses sistemas são bastante influenciados por forças atrativas de van der Waals.

Segundo Pandolfelli (1997) a atuação das forças de van der Waals favorece a formação de aglomerados entre as partículas, que dificultam significativamente sua trabalhabilidade a seco e, com isso, a etapa de conformação do processamento. Demais fatores como as forças de capilaridade, a rugosidade e o formato das partículas, entre outros, também podem dificultar o processamento de sistemas particulados.

Além de dificultar a conformação, a presença de aglomerados impede que as partículas cerâmicas provenientes de matérias-primas distintas sejam misturadas de maneira eficiente. Essa mistura é essencial para que se garanta uma adequada distribuição espacial dos elementos químicos e das fases do material ao longo do corpo conformado. Tal homogeneidade microestrutural tem importância significativa para o bom desempenho de um produto cerâmico, pois permite que diferentes regiões de um mesmo compacto apresentem propriedades semelhantes.

No caso de cerâmicas refratárias, por exemplo, a distribuição inadequada das fases cristalinas do material pode gerar fusão localizada a altas temperaturas, que comprometeria a integridade da peça em serviço. Outros materiais que ilustram a necessidade de uma eficiente mistura das partículas são as cerâmicas eletrônicas, nas quais a obtenção das propriedades desejadas depende da distribuição uniforme de quantidades muito pequenas de dopantes por toda microestrutura.

O aumento da porosidade dos corpos conformados é outro efeito prejudicial da formação de aglomerados entre as partículas. A maioria dos aglomerados são estruturas ocas e porosas que, caso não sejam destruídas antes ou durante a etapa de conformação, comprometem a densificação do material. A porosidade incorporada através dos aglomerados pode reduzir

significativamente a resistência mecânica do corpo cerâmico. Vale ressaltar que a resistência mecânica é uma propriedade fundamental, pois garante a integridade física necessária para que o produto desempenhe adequadamente a função para a qual foi desenvolvido. Essa característica assume uma importância ainda maior no caso dos produtos cerâmicos em virtude da reduzida capacidade de deformação plástica desses materiais, decorrente, conforme já mencionado, da natureza das ligações químicas que unem seus átomos.

Baseado nessas considerações, a obtenção de produtos cerâmicos com microestruturas homogêneas e alta resistência mecânica requer a eliminação dos aglomerados entre as partículas. Isso pode ser efetuado introduzindo-se as partículas em meio líquido, que possibilite atenuar os efeitos prejudiciais das forças de van der Waals durante o processamento.

Devido à exigência de se eliminar os aglomerados, a maioria dos processos cerâmicos apresenta uma etapa adicional anterior à conformação do corpo, em que são preparadas suspensões que possibilitam a dispersão e homogeneização das partículas.

Uma vez em suspensão torna-se necessário compreender os mecanismos para se obter a dispersão das partículas em meio líquido, com o intuito de impedir a formação de aglomerados que comprometam a homogeneidade e a resistência mecânica dos corpos conformados. Tais mecanismos baseiam-se na introdução de forças de repulsão entre as partículas que compensem a atuação das forças atrativas de van der Waals, atenuando-se a sua tendência natural à aglomeração. Em face a sua importância, neste capítulo serão tratados os aspectos gerais relacionados com a dispersão de partículas através de diferentes mecanismos.

A dispersão de partículas é fundamental não só para otimizar a etapa de homogeneização e a porosidade (empacotamento) do corpo conformado, como também para controlar o comportamento reológico das suspensões.

Com a introdução do material cerâmico particulado em meio líquido, torna-se necessário compreender as propriedades reológicas das suspensões obtidas, para que se controle adequadamente as etapas do processo que

envolve tais suspensões. A reologia de suspensões consiste no estudo da deformação ou fluxo de fluidos viscosos decorrente da aplicação de uma tensão ou pressão externa. O domínio da reologia das suspensões cerâmicas é primordial para a sua eficiente homogeneização e para a minimização de custos do processo, uma vez que afeta diretamente o comportamento das suspensões durante a mistura e as suas características de bombeamento e transporte. O comportamento reológico das suspensões adquire importância ainda maior em certos tipos de aplicação em que o produto exige a adição de um meio líquido para a sua instalação.

2.1.1- Desvantagens da Existência de Flocos e Aglomerados

É freqüente encontrar em textos sobre processamento cerâmico uma certa confusão entre os termos flocos e aglomerados. Muitas vezes, essas palavras são usadas indistintamente, adquirindo o mesmo significado.

No entanto, será feita uma distinção, chamando de flocos, a estrutura constituída de partículas primárias unidas apenas pelas forças de van der Waals, em decorrência da floculação, e de aglomerados, a estrutura constituída pelas mesmas partículas primárias, unidas por ligações químicas, seja em decorrência do processo de calcinação das matérias-primas, ou da precipitação de fases metaestáveis nos pontos de contato entre as partículas, constituindo uma estrutura mais forte e de difícil desagregação.

A menos que existam forças de repulsão entre as partículas, haverá colisão entre elas. A floculação pode ser desejável em alguns casos como na concentração de material após tratamento químico, purificação, entre outros.

Na maioria das vezes, entretanto, a presença de flocos e aglomerados implica em algumas desvantagens, tais como:

- Os flocos e aglomerados possuem dimensões maiores do que partículas coloidais. Portanto, não permanecem em movimento

browniano. Assim, suspensões floculadas ou com a presença de aglomerados sedimentam mais rapidamente do que suspensões dispersas.

- Flocos e aglomerados aprisionam água em seus espaços internos. Esta água não contribui para o fluxo das partículas, de modo que a relação sólido/líquido torna-se aparentemente mais alta. Conseqüentemente, a viscosidade de suspensões floculadas é mais elevada do que a de suspensões dispersas.
- A concentração máxima de sólidos possível em suspensões floculadas é menor do que em suspensões defloculadas.

2.2- DEFLOCULANTES

Na linguagem comum, defloculante é sinônimo de fluidificante, ou seja, é uma substância que agrega a uma suspensão aquosa de pós coloidais uma maior fluidez à suspensão e diminuem a viscosidade aparente. Correlaciona o processo de defloculação somente a diminuição da viscosidade e não com outras funções dos defloculantes, que garantem a dispersão evitando a rápida agregação e a conseqüente precipitação das partículas sólidas suspensas na água.

Os defloculantes são compostos que impedem a floculação por apresentar maior valor do potencial eletrocinético e relativo aumento das forças repulsivas entre as partículas. Um bom efeito dispersante se traduz no valor mais alto do potencial Zeta resultando na viscosidade mínima [Corbridge, 1978].

Segundo Pozzi (1989) defloculante, dispersante e fluidificante são semelhantes, mas não são sinônimos e se referem a substância que indica um determinado comportamento fenomenológico ao sistema fluido policomponente que são interdependentes, mas precisos e distintos entre si. Não se pode

confundir os três fenômenos por terem um comportamento final similar a um sistema tratado com tais substâncias. É necessário compreender as propriedades coloidais de cada uma das substâncias em questão.

Para Van Vlack (1973) o conceito de defloculação é "a interface sólido/líquido, numa suspensão de duas fases, desenvolve carga, como consequência da ruptura das ligações e/ou adsorção superficial. Quando a superfície é intensamente negativa, as partículas coloidais apresentam as mesmas características dos ânions. As partículas adjacentes repelem-se uma às outras; além disso, as partículas são atraídas para o ânodo, numa cuba eletrolítica. Quando há repulsão mútua entre as partículas adjacentes, uma suspensão pode ser defloculada, isto é dispersada."

Pozzi (1989) define **dispersão** como o resultado, que se entende como a fase fluida preponderante entre as outras, ao qual dispersam a fração sólida ou líquida não miscível representando, portanto, a fase dispersa. Como **defloculação** entende-se o processo de afastamento recíproco das partículas sólidas coloidais no fluido dispersante, como por exemplo, a barbotina, na qual as partículas ficam em suspensão através da ação repulsiva eletrostática entre as partículas que a substância defloculante induz, ou seja, transmite um aumento do potencial Zeta. Como **fluidificante** entende-se como substância capaz de restituir mais fluidez a um fluido, isto é, abaixando sua viscosidade. É o contrário do conceito de espessante que significa o agente que aumenta a consistência de uma massa fluida.

Defloculante é uma substância que, adicionada em pequenas quantidades a uma massa fluida, é capaz de impedir o aglomeramento das partículas coloidais e, portanto, sua precipitação. Tal finalidade pode ser alcançada também através da dispersão, por isso pode se confundir o significado de dispersão e defloculação. Os defloculantes agem certamente como fluidificantes, mas a recíproca não é verdadeira, não é correto afirmar que todos os fluidificantes são também defloculantes.

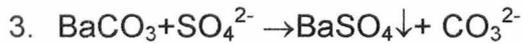
Na prática para os ceramistas, esta diferença entre dispersante e defloculante não é conhecida, sendo assim, qualquer substância que quando adicionada a

uma mistura de argila e água faz com que a massa se torne mais fluida é chamada de agente dispersante ou simplesmente de defloculante.

Defloculantes podem ser hidróxidos de cátions monovalentes, tais como: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , ou sais destes cátions que se hidrolizam numa base (Na_2CO_3 ou Na_2SiO_3), ou podem ser colóides orgânicos tais como: ácido tânico, ácido húmico ou sais alcalinos destes materiais [Pozzi, 1994].

Os seis mecanismos fundamentais que podem explicar resumidamente a ação dos defloculantes são [Pozzi, 1989]:

- 1) Mudança do pH em direção a valores básicos introduzindo-se no sistema sólido- H_2O os íons OH^- , através da agregação das bases monovalentes ou eletrólitos básicos, que por hidrólise, resultam em íons OH^- . Um excesso de íons OH^- pode provocar a sobredefloculação.
- 2) Substituição de íons Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ com outro cátion que constitua o lado positivo do próprio estado difuso.
- 3) Aumento da carga negativa existente sobre as partículas argilosas por adsorção de algum tipo de ânion (adsorção é preferencial pelos ânions de valência mais elevada dotados de um forte campo elétrico).
- 4) Aumento da carga negativa total existente no sistema sólido-líquido introduzindo-se um colóide não iônico com carga negativa.
- 5) Agregação de um colóide protetor que protege as partículas suspensas da ação floculante.
- 6) Eliminação dos floculantes presentes:
 - (a) por insolubilização do íon floculante, por exemplo:
 1. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + 2 \text{Na}^+$ (Equação 1)
 2. $\text{BaCO}_3 + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{Ba}^{2+}$ (Equação 2)



(Equação 3)

(b) pela formação de um complexo de coordenação [XA]B ao qual X= cátion floculante, por exemplo, Ca^{2+} , Fe^{3+} .

Os defloculantes mais complexos agem segundo mais de um dos mecanismos acima citados.

A defloculação das suspensões resulta de formação de uma carga superficial aparente sobre as partículas. Diz-se que a partícula é defloculada quando possui uma carga aparente suficiente para impedir a agregação da partícula com outras partículas. Essa agregação resulta de forças moleculares atrativas, eletromagnéticas por natureza. A carga aparente sobre uma partícula é determinada pela espécie e pelo número de íons ou moléculas adsorvidas sobre sua superfície.

A espécie e o número de íons ou moléculas adsorvidas sobre uma partícula depende da concentração de íons ou moléculas do líquido e da capacidade da adsorção da partícula. Por isso, a densidade do material adsorvido numa partícula é independente da concentração dos sólidos numa suspensão.

A viscosidade de uma suspensão é relativamente fácil de medir comparada com o volume do sedimento e do potencial Zeta; desse modo, é conveniente usar medições de viscosidade como medição de defloculação.

Se um defloculante, como por exemplo, o silicato de sódio (Na_2SiO_3), é adicionado progressivamente a uma suspensão de argila em água, o potencial Zeta (variação do potencial elétrico em volta das partículas) e a viscosidade da suspensão vão sendo determinados. Como princípio, a adição de defloculante modifica a argila para argila- Na^+ , aumentando conseqüentemente a repulsão entre as partículas e diminuindo a viscosidade da suspensão. Depois de ser atingido um determinado ponto a continuidade de adição de defloculante resulta na redução do potencial Zeta e no aumento da viscosidade da suspensão, isto é, a suspensão flocula ou reflocula [Nogueira, 1997]. A figura 1

mostra o efeito da adição de defloculante sobre a viscosidade em uma suspensão de argila.

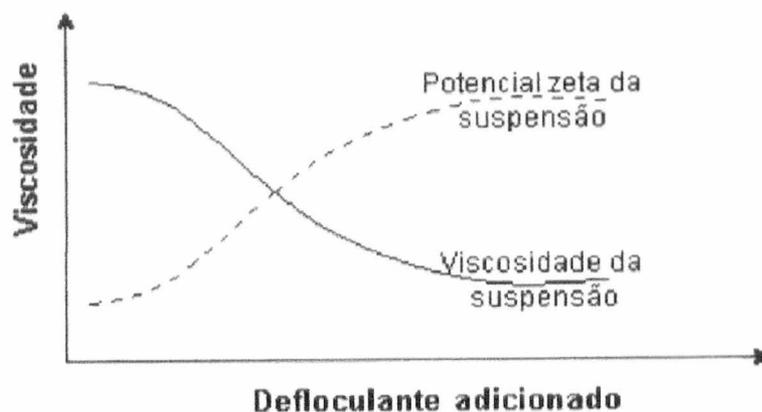


Figura 1- Efeito da adição de defloculante sobre a viscosidade em uma suspensão de argila. [Nogueira, 1997].

A explicação deste fenômeno pode fazer-se do seguinte modo: a princípio, o defloculante adicionado faz substituir os cátions fixados à superfície da argila, por exemplo, Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , etc., pelo Na^+ do defloculante, causando o aumento do potencial Zeta e a diminuição da viscosidade. A variação desses íons prossegue do mesmo modo enquanto se verificar a substituição dos cátions da argila pelo Na^+ , incapaz, portanto de absorver mais Na^+ . Continuando a adicionar defloculante, o Na^+ em excesso, isto é, não absorvido, entra na dupla camada e promove a neutralização da carga elétrica negativa das partículas, com conseqüente redução no potencial Zeta e aumento da viscosidade. Além deste efeito, também conhecido por efeito do íon comum, o ânion do eletrólito também pode influir no potencial Zeta e na viscosidade da suspensão [Santos, 1975].

A presença do ânion OH^- absorvido nas superfícies das partículas é extremamente importante. Se, contudo, ânions de ácidos inorgânicos fortes como SO_4^- , Cl^- , NO_3^- são absorvidos, o potencial Zeta pode diminuir grandemente. O grande poder coagulante dos ânions varia, relativamente, de acordo com a série seguinte: $\text{SO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^-$ [Pereira, 2000].

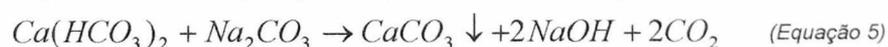
Os defloculantes se dividem em orgânicos e inorgânicos. Os inorgânicos são eletrolíticos tais como bases monovalentes, carbonatos, silicatos e fosfatos de sódio. Os orgânicos podem ser eletrolíticos ou não. Os defloculantes inorgânicos mais utilizados nas indústrias cerâmicas são os seguintes: carbonato de sódio, silicato de sódio, borato de sódio, pirofosfato de sódio, hexafosfato de sódio e tripolifosfato de sódio; e os defloculantes orgânicos mais utilizados nas indústrias cerâmicas são: poli(metacrilato de sódio), poli(acrilato de amônio), poli(sulfonato de sódio) e poli(acrilato de sódio).

2.3- ALGUNS TIPOS DE DEFLOCULANTES MAIS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA CERÂMICA.

2.3.1-Defloculantes Inorgânicos:

2.3.1.1-Carbonato de Sódio

O carbonato de sódio é um excelente defloculante, mas pouco utilizado nas indústrias cerâmicas, seu poder defloculante aumenta proporcional ao aumento dos íons Ca^{2+} . Existem algumas reações fundamentais que tornam o carbonato de sódio um ótimo defloculante tais como:



As propriedades de se precipitar o cálcio é vantajosa quando se necessita da finalidade defloculante, como por exemplo, durante a formação da colagem do gesso.



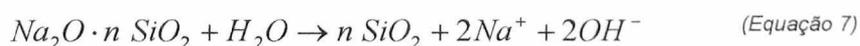
A agressividade do Na_2SO_4 reduz o poder defloculante e cria danos ao gesso. O carbonato de sódio se funde a 850°C , isto aumenta sua plasticidade e sua resistência a seco, mas reduz a sua velocidade de secagem.

2.3.1.2- Silicato de Sódio

O silicato de sódio é o defloculante mais utilizado na indústria cerâmica por ser um produto de custo baixo em relação aos outros defloculantes e por apresentar um razoável poder de defloculação. É um defloculante importante para refratários plásticos, porque desenvolve plasticidade sem adição de excesso de água.

Ao mesmo tempo em que o silicato de sódio provoca grande resistência a seco, ajuda a argila a desenvolver a resistência necessária ao refratário plástico, massas de socar e concretos. O silicato de sódio tem sido usado também como ligante, pois ajuda na resistência a verde e melhora o enchimento do estampo.

O silicato de sódio se hidrolisa facilmente em reações alcalinas ($\text{pH} > 11$) e resulta no íon Na^+ e OH^- separando a sílica coloidal:



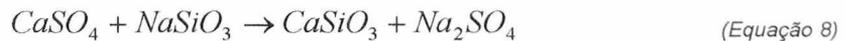
O silicato não apresenta a mesma agressividade do carbonato em relação ao gesso que é dotado de propriedades ligantes. Age segundo quatro dos mecanismos descritos anteriormente (1, 2,5 e 6) e é, portanto, dotado do maior poder defloculante que o Na_2CO_3 e é uma solução estável.

2.3.1.3- Carbonato de Bário $BaCO_3$

Os compostos de bário são raramente utilizados como defloculantes, mas às vezes tornam-se necessários às soluções que contêm SO_4^{2-} como será descrito a seguir.

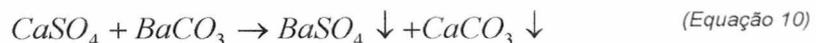
A presença do SO_4^{2-} é um obstáculo ao processo de defloculação, pois diminui o potencial Zeta, especialmente na presença de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , que são íons flocculantes por excelência. E enquanto os íons SO_4^{2-} são adsorvidos com facilidade pelas partículas argilosas também são substituídos os íons OH^- . Isto se deve ao fato de que os íons SO_4^{2-} estão presentes sob a forma de eletrólitos fortes, por exemplo, Na_2SO_4 e analogamente agem outros eletrólitos fortes como $NaCl$, por este motivo é necessário afastar os grupos SO_4^{2-} .

Como precedente nos referiremos ao Na_2CO_3 reagindo com o sulfato, por exemplo, $CaSO_4$ com a formação do precipitado $CaCO_3$ afastando-se os cátions flocculantes Ca^{2+} , mas não eliminando os íons SO_4^{2-} que restam sempre. Pois se sabe que o Na_2SO_4 é solúvel em água e isto também ocorre na presença dos silicatos ou fosfatos:



Estas reações por gerarem um composto solúvel (Na_2SO_4), faz-se necessário utilizar os compostos de bário que se comportam segundo o mecanismo 6.

Para exemplificar temos que:



Ao invés do composto $BaCO_3$ quase insolúvel pode-se empregar o $BaCl_2$ que é solúvel, mas isto só é possível através de um balanceamento estequiométrico da quantidade de sulfato presente no material a ser

defloculado e como os íons Ba^{2+} em excesso se comportam mediante a quantidade dos perigosos íons flocculantes Cl^- , por este motivo é preferível utilizar o $BaCO_3$ dosando-o até o limite de solubilidade da solução.

Para este defloculante utiliza-se cerca de 0,02 a 0,1% antes do defloculante.

2.3.1.4- Fosfatos e Polifosfatos

São os que apresentam poder defloculante mais notáveis, entre eles os hexametáfosfatos sódicos $(NaPO_3)_6$ e os polifosfatos, em particular o tripolifosfato de sódio.

O mecanismo de ação é o 3 citado anteriormente (Item 2.2 pg 11). O fato que os ânions fosfóricos são ânions que vêm preferencialmente adsorvidos pelas partículas de argila, aumentando sua carga negativa. Como consequência aumentam o potencial Zeta contribuindo deste modo para um maior efeito dispersante.

O segundo mecanismo de ação é o 6 (Item 2.2 pg 11), esse é capaz de seqüestrar íons flocculantes para formar complexos de coordenação. Um exemplo pode ser citado, do ácido hexametáfosfórico $H_6P_6O_{18}$ que forma com os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} complexos do tipo: $[CaP_6O_{18}]^{4-}$ e $[Ca_2P_6O_{18}]^{2-}$.

O notável poder defloculante do hexametáfosfato sódico se atribui a ação do cátion Na^+ , a forte adsorção aniônica e ao seqüestro dos cátions flocculantes.

Analogamente se comportam os polifosfatos aos quais os mais interessantes são:

- Tripolifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$) que é um composto orgânico de caráter alcalino;
- $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$ é a fórmula geral dos fosfatos sendo que M= metal monovalente. Por exemplo:

O tripolifosfato de sódio (TPF), assim como todos os polifosfatos, é um bom agente defloculante por atuar da seguinte maneira: adsorve-se sobre as partículas provocando a repulsão entre elas devido ao mecanismo de estabilização eletrostático ou elimina os íons flocculantes, como Ca(II) e o Mg(II), através da formação de complexos estáveis com os mesmos.

Em ambos os casos, para que o TPF seja efetivo é necessário que se encontre dissolvido, já que é o ânion $P_3O_{10}^{5-}$ que atua. Portanto, as variáveis que podem alterar a solubilidade do TPF afetarão sua capacidade defloculante. [Othmer, 1982 e Sanches, 2000].

O tripolifosfato de sódio é a principal substância estudada neste trabalho, sendo assim serão apresentados mais detalhes sobre seu comportamento e estrutura ao longo deste capítulo.

2.3.2- Defloculantes Orgânicos

Os defloculantes orgânicos são na sua grande maioria eletrólitos ou polieletrólitos sob a forma de um sal de sódio ou amônio e agem segundo o mecanismo 6. Os aniônicos possuem propriedades coloidais e favorecem o poder defloculante dos vários compostos.

2.3.2.1- Ácido Húmico e derivados

Provém do estrato do húmus, que é um ácido oxi-carboxílico de elevada complexidade molecular, com anéis de furano e diversos grupos funcionais com as seguintes propriedades: natureza coloidal dos radicais negativos, solubilidade alcalina quando diluídas, insolúveis dos seus sais com metais bi e trivalentes.

Com o mecanismo 5 o ácido húmico de modo desordenado e difuso se retêm às partículas de argila formam um complexo argila-húmico, inibindo assim a ação dos cátions flocculante utilizando também os mecanismos 3 e 6. Esse complexo argila-húmico é muito estável e também muito difícil de dispersar.

2.3.2.2- *Compostos de Tanino*

Propriedades defloculantes mostram que os taninos de natureza coloidal e de origem vegetal como os ácidos húmicos são usados nos processos pelas suas propriedades de insolubilidade.

O protótipo é o ácido tânico, ácido galatânico entre outros. Destes compostos por eliminação do CO_2 se obtém o pirogalol. Os sais alcalinos de tais compostos (tanato de sódio, galato de sódio, pirogálicos) são bons defloculantes analogamente aos derivados húmicos.

As moléculas de tanino são adsorvidas na superfície das partículas dispersas com a parte aromática em direção ao meio dispersor.

2.3.2.3- *Derivados de Amônio*

Muitas substâncias tais como a piridina, etilamina, dietilamina, polivinilamina são bons defloculantes, mas muito pouco usadas.

Substituindo o NH_3 com radicais orgânicos se obtém RNH_4^+ . As aminas alifáticas são mais dissociadas em solução aquosa e mais básicas que o NH_3 embora a basicidade das aminas aromáticas sejam inferiores.

2.3.2.4- Oxalatos

Derivam do ácido oxálico que é uma substância bastante forte e pode formar sais complexos, este ácido é utilizado para retirar manchas de ferrugem em tecidos, é encontrado na carambola e quando ingerido em altas doses pode ser venenoso ao ser humano. Como defloculante, o oxalato de sódio e de amônio, são pouco utilizados.

Possuem a propriedade de precipitar os íons Ca^{2+} completamente através do mecanismo 6. Os íons oxalatos são adsorvidos nas superfícies das partículas argilosas através do mecanismo 5.

Tais compostos são usados simultaneamente com outros compostos com maior poder defloculante.

2.3.2.5- Derivados acrílicos

Derivados do ácido acrílico $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ possuem uma força ácida superior ao CH_3COOH . Os sais de Na^+ e NH_4^+ podem ser facilmente obtidos pela substituição ao H^+ .

O ácido acrílico dá origem a uma larga serie de polímeros aos quais é possível formar resinas acrílicas, que constituem um importante grupo de resinas termoplásticas.

O ácido acrílico é submetido a polimerização sob aquecimento e com alguns aditivos como peróxidos e benzoilas, originando assim ácidos poliacrílicos, que através de seus correspondentes polieletrólitos derivam os poliacrilatos, poliacrilonitrilas, etc.

Os sais alcalinos dos ácidos poliacrílicos são facilmente solúveis, o que não acontece com as poliacrilonitrilas que são insolúveis.

Ressalta-se um caso particular, os eletrólitos obtidos mediante uma parcial hidrólise alcalina das poliacrilonitrilas possuem notáveis poderes agregantes, portanto são ótimos floculantes. Os demais são dispersantes

altamente eficazes. É fundamental o tamanho da cadeia, onde quanto maior a massa molecular mais se comporta como floculante.

Os poliacrilatos são eletrólitos e explicam a ação defloculante através do mecanismo 3, o ânion do polímero é facilmente adsorvido pelas partículas argilosas garantindo uma excepcional ação dispersante e uma ótima estabilização simultaneamente.

De um modo geral, os defloculantes acrílicos são superiores aos defloculantes tradicionais (silicato, carbonato, hidróxido de sódio e polifosfatos) e são menos sensíveis a sobredeflocação e à interferência catiônica.

2.3.2.5.1- Poli(Acrilato de Sódio).

O uso de polieletrólitos para promover a estabilização de suspensões contra a floculação tem sido uma das alternativas utilizada na indústria cerâmica. Esta classe de polímero caracteriza-se por apresentar grupos ionizáveis às cadeias, proporcionando um efeito de repulsão eletrostática que se soma à barreira estérica oferecida por moléculas poliméricas. [Pandolfelli et al 2000 e Pandolfelli et al 1997].

O poli(ácido acrílico) é um produto obtido da polimerização do ácido acrílico em meio aquoso. O ácido poliacrílico é neutralizado com hidróxido de sódio formando o poli(acrilato de sódio).

O mecanismo de ação aproveita o fato de que o ânion do polímero é facilmente absorvido pela partícula argilosa, garantindo uma excepcional ação dispersante e uma ótima estabilidade da suspensão. O poli(acrilato de sódio) é menos sensível à interferência de eletrólitos floculantes, em relação ao silicato de sódio e tripolifosfato de sódio.

A grande desvantagem do poli(acrilato de sódio) é o alto custo em relação aos outros defloculantes.

2.3.3- Aditivos que Auxiliam a Defloculação

2.3.3.1- Celulose Carboximetílica Sódica ou Carboximetilcelulose de Sódio.

Na indústria cerâmica acredita-se que a adição da celulose carboximetílica (CMC) ao tripolifosfato de sódio (TPF), auxilia na defloculação das suspensões cerâmicas, porém existem poucos estudos que comprovem verdadeiramente sua eficiência.

O carboximetilcelulose ou celulose carboximetílica sódica é um polímero natural aniônico que proporciona uma solução aquosa e viscosa, sem formar espuma por este motivo é muito utilizado nas indústrias de detergente. É derivado da celulose, solúvel em água, higroscópico, inodoro, insípido e não tóxico.

É muito utilizado pelas indústrias biomédicas, alimentícias, têxteis, principalmente como aglutinador de materiais, estabilizante, corretor de viscosidade e absorvente de líquidos. Age como ligante, estabilizante, agente de suspensão, retentor de água e controlador de reologia, muito solúvel em água quente e em água fria.

Com propriedades defloculantes o ânion CMC vem adsorvido de modo irreversível nas superfícies das partículas minerais aumentando sua carga negativa e capacidade de dispersão. Possuem um notável efeito defloculante tanto maior quanto menor seu grau de polimerização. O CMC vem sendo usado atualmente nas indústrias cerâmicas como ligante. A figura 3 mostra a representação da macromolécula estabilizada de CMC.

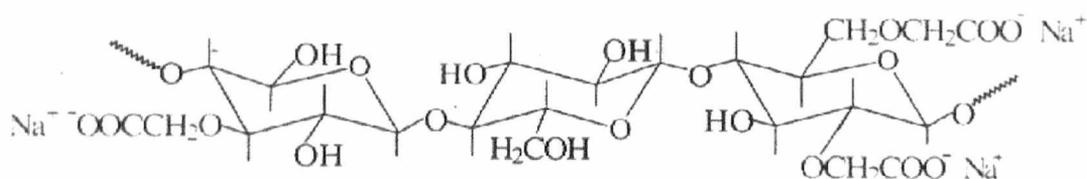


Figura 3- Representação da macromolécula estabilizada da celulose carboximetílica sódica [Alves et al, 2000].

2.4- MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO DE SUSPENSÕES

Os defloculantes agem nas superfícies das partículas inibindo a aglomeração através das forças de repulsão. As forças de atração podem ser frágeis a ponto de se formarem apenas aglomerados e/ou sedimentos ou tão fortes a ponto de formarem agregados passíveis de dispersão apenas por processos físicos de moagem. No caso de sistemas tixotrópicos, as forças de atração formam redes tridimensionais que causam o espessamento. Sob agitação estas redes são destruídas e o sistema perde viscosidade. Em repouso, as partículas tendem a se agrupar recuperando a viscosidade inicial.

Em sistemas instáveis, a atração entre as partículas leva à aglomeração, agregação e floculação. A força de atração é inversamente proporcional ao tamanho das partículas, distância entre elas e, diretamente proporcional a sua concentração.

Para se obter suspensões dispersas, as forças repulsivas entre as partículas devem exceder as forças atrativas. A estabilidade das suspensões coloidais contra a floculação pode ser obtida através de dois mecanismos básicos: a estabilização eletrostática e a estabilização estérica. Esses mecanismos podem ser ainda combinados, resultando em um terceiro mecanismo conhecido como estabilização eletroestérica.

As forças de repulsão podem se originar basicamente através de três mecanismos: do desenvolvimento de cargas elétricas na partícula em decorrência da interação da sua superfície com o meio líquido (estabilização eletrostática), da adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação de partículas por impedimento mecânico (estabilização estérica), ou da adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas (mecanismo eletroestérico), no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico [Pandolfelli et al, 1997]. Todos esses fenômenos alteram a interface partícula/líquido do sistema promovendo a dispersão da suspensão.

Na estabilização eletrostática, forma-se uma nuvem de íons ao redor de cada partícula, conhecida como dupla camada elétrica. À medida que se movimenta a nuvem de íons é arrastada junto com ela, de modo que a repulsão eletrostática entre estas nuvens tende a manter as partículas afastadas.

Na estabilização estérica, ocorre a adsorção de moléculas poliméricas sobre a superfície das partículas, formando uma espécie de colóide protetor ao redor delas. Assim, as partículas são de colóide protetor ao redor delas. Assim, as partículas são mecanicamente impedidas de se aproximarem o suficiente para entrar no campo de atuação das forças de van der Waals, e deste modo, a suspensão permanece defloculada.

A estabilização eletroestérica é uma combinação dos dois mecanismos anteriores. Neste caso, o polímero adsorvido sobre as partículas é um polieletrólito, que se dissocia na fase líquida. Pois, além da barreira mecânica polimérica, há também uma barreira eletrostática devido aos íons provenientes da dissociação de polieletrólito.

As forças de repulsão entre as partículas originadas por cada um desses mecanismos de estabilização e o efeito desses mecanismos sobre as características reológicas finais da suspensão são apresentadas detalhadamente a seguir.

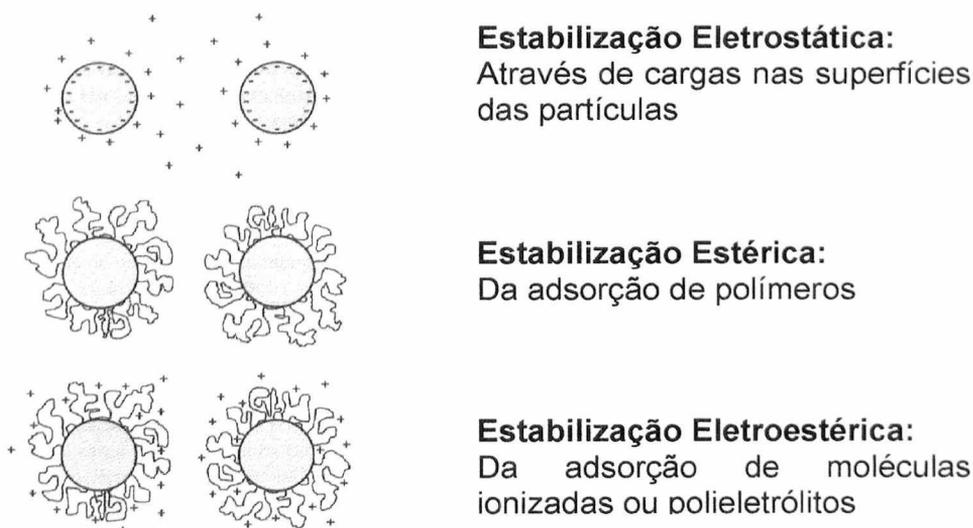


Figura 4- Ilustração dos mecanismos de estabilização das suspensões.

[Pandolfelli,2000].

2.4.1- Estabilização Eletrostática

Os defloculantes que atuam através da adsorção aumentam a energia superficial entre as partículas provocando repulsão entre elas. Trata-se de um mecanismo de troca iônica que prevê a substituição dos cátions fortemente ligados por outros de menor força de ligação. O sistema uma vez disperso é sensível à concentração de sólidos, teor de eletrólitos e pH. Exemplo: fosfatos, silicatos e outros defloculantes inorgânicos.

A superfície de partículas sólidas pode ser vista como uma região de transição entre uma estrutura cristalina, na qual os átomos estão organizados em um padrão bem definido, e uma região desprovida de qualquer ordem. Na superfície, os planos cristalográficos estão interrompidos, e há grande número de ligações atômicas insatisfeitas. O resultado é um deslocamento de cargas elétricas que torna a superfície das partículas carregadas eletricamente. Esta propriedade é comum a todos os sólidos. Contudo, por ser um fenômeno de superfície, torna-se muito mais efetiva em pós-finos, que podem apresentar áreas superficiais de dezenas de metros quadrados por grama.

Quando um pó é disperso em um líquido, forma-se imediatamente uma nuvem de cargas elétricas ao seu redor, conhecida como dupla camada elétrica. Esta região é constituída por uma camada rígida de íons, que são adsorvidos sobre a superfície da partícula devido a atração eletrostática, e uma segunda camada difusa, mais externa. A interface entre essas duas camadas é chamada plano Stern, e é onde ocorre o cisalhamento quando uma partícula se movimenta no líquido. Experimentos baseados na mobilidade eletroforética das partículas (velocidade com que partículas coloidais se movimentam sob a aplicação de um potencial elétrico) são capazes de medir o potencial elétrico no plano Stern, denominado potencial zeta, o qual é de grande utilidade para se avaliar a energia de repulsão entre as partículas, já que medidas precisas do potencial elétrico na superfície das partículas não são possíveis.

A dupla camada elétrica proporciona uma força repulsiva quando duas partículas se aproximam, e se as condições da suspensão forem adequadas,

esta repulsão pode ser suficiente para superar a atração de van der Waals, resultando em uma suspensão estável e defloculada.

2.4.2- Estabilização Estérica

Os defloculantes envolvem totalmente as partículas aumentando seu volume e impedindo a atração através do impedimento estérico. O sistema uma vez disperso é menos sensível a concentração de sólidos, teor de eletrólitos e pH, mas, apresenta certa sensibilidade ao transporte e cisalhamento. Exemplo: polímeros de bloco não iônico a base de óxido de etileno e óxido de propileno com massas molares entre 1.000 e 10.000.

A utilização de moléculas com elevado peso para estabilizar suspensões coloidais não é novidade. Antigas civilizações como a chinesa e a egípcia já se utilizaram desta técnica por volta de 2500 a. C. para preparar suspensões de negro de fumo, com as quais confeccionavam tintas utilizadas na escrita de documentos. Estas suspensões eram estabilizadas com o uso de macromoléculas naturais, como a albumina (obtida na clara de ovos), caseína (extraída do leite), goma arábica (polissacarídeo produzido pela Acácia) e outras resinas.

Atualmente o fenômeno de estabilização estérica é utilizado em uma série de aplicações tecnológicas, como fabricação de tintas, colas, fotografias, nas indústrias farmacêutica, de alimentos e de insumos agrícolas, além de detergentes em geral, óleos, lubrificantes, etc.

Na indústria cerâmica, o potencial de aplicações da estabilização estérica está no preparo de suspensões de pós cerâmicos durante o processamento à estabilização eletrostática e apresentam as seguintes características gerais:

- Pouca sensibilidade à presença de eletrólitos: suspensões à adição de eletrólitos, que comprimem a dupla camada elétrica de tal modo que as forças de van der Waals podem atuar, provocando a floculação.

Em sistemas estabilizados estericamente há presença de eletrólitos da suspensão, exceto em concentrações elevadas.

- Eficácia em estabilizar suspensões tanto meio aquoso quanto em meio não aquoso: a estabilização eletrostática de suspensões em meio não aquosos é bem mais complicada, pois geralmente estes meios apresentam constante dielétrica bem menor que a da água. Já a estabilização estérica pode ocorrer indistintamente tanto em meio aquoso quanto em meio não aquoso, desde que para cada sistema solvente-partícula seja escolhido um polímero adequado.

- Eficiência em estabilizar suspensões com elevado teor de sólidos: suspensões estabilizadas eletrostaticamente em meios não aquosos dificilmente podem apresentar elevado teor de sólidos devido à baixa constante dielétrica desses meios, que não permite a existência de forças repulsivas suficientemente elevadas. Já em meios aquosos, suspensões com elevado teor de sólidos apresentam problemas relacionados à gelificação, devido à interação entre as duplas camadas elétricas das partículas. Na estabilização estérica estes problemas não ocorrem.

- Reversibilidade da floculação: em suspensões estabilizadas eletrostaticamente, a floculação pode ser geralmente induzida através da adição de um sal. Entretanto, esta floculação é geralmente irreversível, mesmo após a diluição da suspensão. Em suspensões estabilizadas estericamente, a floculação pode ser induzida pela adição de um líquido na qual o polímero seja insolúvel. A redispersão das partículas pode ser alcançada simplesmente diluindo-as ao solvente, a concentrações suficientemente baixas. Esta diferença deve ao fato de que suspensões estabilizadas eletrostaticamente estão em equilíbrio metaestável, sendo o estado floculado o de menor energia.

Uma vez atingido este estado, a redispersão das partículas só é possível com acréscimo de energia ao sistema. Já sistemas estabilizados estericamente são termodinamicamente estáveis, podendo ser facilmente redispersos.

2.4.3- Estabilização Eletroestérica

Os defloculantes agem através de uma combinação dos mecanismos eletrostáticos e estéricos. Ao mesmo tempo as partículas são envolvidas por longas cadeias de polímeros carregadas negativamente. Trata-se do mecanismo mais eficiente de estabilização uma vez que o sistema requer menores teores de defloculantes. A sensibilidade a variações de pH, eletrólitos e a percentagem de sólidos é menor. Exemplo: poliacrilatos, copolímeros acrílicos-maleicos e produtos de condensação do ácido naftalenosulfônico.

No mecanismo eletroestérico ocorre a adsorção à superfície das partículas de moléculas com grupos ionizáveis, como por exemplo, citratos, fosfatos, sulfatos ou moléculas poliméricas, como poliacrilatos e polimetacrilatos, denominadas genericamente de polieletrólitos. No caso dos polieletrólitos, o efeito estérico é mais significativo. Seus grupos ionizáveis se dissociam em fase líquida e os íons provenientes dessa dissociação somam ao efeito estérico uma barreira eletrostática. Assim, além de produzir uma película que impede a aglomeração do sistema pelo aumento da distância mínima de separação entre as partículas, os polieletrólitos também estabilizam as suspensões pela interação de caráter elétrico repulsivo entre as cadeias carregadas.

Devido à natureza iônica das moléculas adsorventes, muitas delas são solúveis em meio aquoso. Dependendo do caráter da ionização, essas moléculas podem adquirir cargas elétricas negativas (moléculas ou polieletrólitos aniônicos) ou positivas (moléculas ou polieletrólitos catiônicos).

No mecanismo eletroestérico, a carga superficial da partícula passa a ser também influenciada pela carga elétrica da molécula ou polieletrólito adsorvido e a componente estérica pode variar significativamente dependendo da extensão da cadeia desse adsorvente.

A primeira consequência da adsorção de uma molécula eletricamente carregada sobre a partícula é a mudança da sua distribuição superficial de cargas. Após a adsorção, a carga superficial passa a ser determinada pela soma entre a carga originada pela reação da superfície da partícula com o meio, conforme o caso puramente eletrostático, e a carga elétrica associada a molécula adsorvida.

A presença de outros adsorventes determinantes de potencial elétrico, além dos íons hidroxônio (H_3O^+) e da hidroxila (OH^-) da água, altera também a dependência da carga superficial das partículas em função do pH do meio aquoso.

No pH em que a partícula inicialmente representava neutralidade (ponto de carga zero), por exemplo, passa a existir uma carga elétrica superficial oriunda apenas da molécula ionizada adsorvida.

Supondo que a molécula ionizada contenha cargas negativas, a condição de neutralidade da partícula só é novamente alcançada com a alteração do pH do meio aquoso para valores ácidos, onde as reações da superfície com os íons hidroxônio originam cargas elétricas positivas que neutralizam as cargas decorrentes da molécula adsorvida.

O valor de pH na qual a neutralidade é alcançada, igualando-se o número de cargas negativas da molécula adsorvente com o número de cargas positivas da partícula, é denominado ponto isoelétrico (pie) do sistema partícula/adsorvente.

Dessa forma, a adsorção de moléculas ionizadas portadoras de cargas negativa ou positiva à superfície da partícula desloca o ponto de neutralidade do sistema para valores de pH ácidos ou básicos respectivamente.

Devido às interações eletrostáticas entre as cargas elétricas da superfície da partícula e da molécula determinante de potencial, a adsorção não ocorre com a mesma afinidade para toda a extensão de pH.

Para o caso de moléculas portadoras de sítios negativos, a adsorção é de alta afinidade quando as partículas apresentam cargas elétricas positivas, o que corresponde a valores de pH inferiores ao ponto de carga zero do material. Nesse caso, uma grande quantidade de adsorvente se adere à partícula, invertendo o seu potencial elétrico.

Em valores de pH superiores a ponto de carga zero (pcz), a partícula e o adsorvente apresentam carga elétrica de mesmo sinal, o que reduz a afinidade mútua e dificulta o processo de adsorção superficial.

2.5- VANTAGENS DAS SUSPENSÕES ESTABILIZADAS

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

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

Suspensões dispersas, por outro lado, além de apresentarem baixa viscosidade, permitem a utilização de maiores concentrações de sólidos no processo, reduzindo custos envolvidos nas etapas posteriores de eliminação da água das suspensões. Além disso, sem suspensões dispersas as partículas encontram-se individualizadas e, por isso, são pouco influenciadas pela força da gravidade, permitindo que as suspensões permaneçam homogêneas e

estáveis por um maior período. No caso das suspensões contendo partículas aglomeradas, a sedimentação dos aglomerados é favorecida, promovendo uma rápida separação entre as fases sólidas e líquidas da suspensão, prejudicando uma homogeneidade e estabilidade.

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

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

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

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

A estabilidade das suspensões coloidais pode ser obtida através de alguns mecanismos de estabilização.

2.6- FUNDAMENTOS DE DISPERSÃO COLOIDAL

Quando se adiciona um pó fino a um líquido para formar uma suspensão coloidal, isto é, uma dispersão de partículas com dimensões coloidais (entre $1\mu\text{m}$ e $0,001\mu\text{m}$), geralmente observa-se que as partículas se aglomeram e permanecem unidas por atrações de origem eletrostática, perdendo a

independência cinética, isso causa um problema para a indústria cerâmica e é também observado em sistemas secos.

Considerando apenas uma dispersão coloidal líquida, isto é, cujas partículas de sólidos ou líquidos estão dispersas homogeneamente em uma massa predominantemente líquida, podemos distinguir duas grandes categorias: as suspensões coloidais e as soluções coloidais.

Suspensão coloidal é aquela em que as partículas dispersas são muito pequenas (entre $1\mu\text{m}$ e $0,001\mu\text{m}$), mas que mantêm as estruturas e propriedades das substâncias que as originaram; a estabilidade da dispersão é determinada por um terço do elemento, agente conhecido como peptizante ou emulsão.

Solução coloidal é aquela em que as partículas não possuem mais a estrutura da substância que a originou, mas estes são agregados moleculares que dispersam espontaneamente.

As soluções coloidais podem se subdividir em:

- (a) **Suspensões Coloidais Finas:** nas quais as partículas geralmente de origem mineral como as argilas, estão subdividas devido a sua propriedade de inchar-se fortemente com muito solvente, tais como: água, solventes orgânicos, etc., e podem rearranjar-se de dimensões médias até alcançar as dimensões de muitos microns.
- (b) **Emulsões:** dispersões de líquidos em líquidos, onde as partículas líquidas esféricas podem ter dimensões de muitos microns.
- (c) **Suspensões Sólidas Ultrafinas ou Dispersóides:** como foi chamada por Kruyt, as partículas de origem geralmente inorgânicas, são liofóbicas cujas suspensões coloidais se estabilizam com a carga elétrica por adsorção da parte de tais partículas iônicas da massa líquida que a circunda [Pozzi, 1994].

Na suspensão coloidal, a elevada área superficial específica do pó acentua a atuação das forças de superfície, afetando diretamente o estado de dispersão das partículas e o comportamento reológico das suspensões [Pandolfelli, 2000].

A formação de aglomerados influencia a reologia das suspensões e afeta a microestrutura do material cerâmico conformado, assim o controle das forças que levam à aglomeração é de enorme interesse ao processamento cerâmico.

As microestruturas das barbotinas (suspensões) e das pastas cerâmicas são importantes na tecnologia cerâmica. Entretanto, tais microestruturas não podem ser diretamente examinadas devido ao:

- (a) líquido que envolvê-as;
- (b) tamanho submicrométrico das partículas coloidais.

Portanto, torna-se necessário inferir a natureza das estruturas coloidais de maneira indireta, a partir dos estudos de reologia e adsorção.

As barbotinas e pastas diferem primariamente nas suas relações sólido/líquido. As barbotinas tem quantidade de líquido suficiente para fluir; as pastas apresentam tensões de escoamento suficientemente altas para manter a forma por um razoável espaço de tempo. Obviamente, há gradações entre as duas condições citadas. Além do mais, para proporções dadas de sólido e líquido, pode haver variações na estrutura, com conseqüente efeito sobre as propriedades.

2.7- PROPRIEDADES COLOIDAIS DO SISTEMA ARGILA-ÁGUA

Os sistemas coloidais são sistemas dispersos em que a fase dispersa é geralmente um sólido ou líquido e a fase dispersante é geralmente líquido, sendo a água o caso mais freqüente.

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. 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.

Quanto ao grau de dispersão crescente, temos a seguinte graduação:

- **Dispersões Grosseiras-** constituídas por partículas dispersas de diâmetro superior a $0,1\mu\text{m}$; não passam através do papel filtro; são visíveis ao microscópio óptico, não dialisam e não difundem.
- **Dispersões Coloidais-** constituídas por partículas dispersas de diâmetro entre $0,1\mu\text{m}$ e $0,001\mu\text{m}$; passam através do papel filtro, mas não através de ultrafiltros, são invisíveis ao microscópio óptico, mas são visíveis ao microscópio eletrônico, difundem e dialisam lentamente, quando dispersas (defloculadas ou peptizadas) chamam-se sóis, quando floculadas (precipitadas) chamam-se precipitados coloidais ou gelatinosos; se forem rígidas e elásticas chamam-se géis; se plásticas e viscosas chamam-se massas gelatinosas, geléias e pastas.
- **Dispersões Moleculares ou soluções verdadeiras-** constituída por partículas de diâmetro inferior a $0,001\mu\text{m}$ (10Å), passam em ultrafiltros, são invisíveis ao microscópio óptico e eletrônico, difundem e dialisam rapidamente.

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). 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 são governadas pelos fenômenos que ocorrem na interface sólido-líquido, ou seja, por fenômenos de superfície.

Do ponto de vista termodinâmico, pode-se afirmar que, a princípio, um sistema coloidal hidrofóbico não possui estabilidade. 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 [Rodrigues Neto, 1999].

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, suas velocidades de sedimentação também serão pequenas (avaliada pela Lei de Stokes). 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 diâmetro para suas partículas acima de $0,1\mu$, ou seja, iniciar-se-á a sedimentação. A fase sólida forma uma estrutura tridimensional de partículas que retém a fase líquida no seu interior.

As partículas de uma suspensão coloidal possuem um movimento desordenado e incessante denominado "movimento browniano". 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. Sabe-se 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.

2.8- MOVIMENTO BROWNIANO

Quando partículas muito pequenas estão em suspensão em um meio líquido, observa-se que as partículas se movem de maneira rápida e aleatória em decorrência do impacto das moléculas do líquido contra sua superfície [Sacks, 1995 e Zeta Potential].

Essa movimentação aleatória, conhecida como movimento browniano, causa colisões partícula-partícula como ilustrado na figura 5. Esse movimento é uma decorrência do impacto das moléculas do líquido contra a partícula. Em um dado instante, o número de impactos em uma determinada direção é maior do que outra, gerando uma força resultante que provoca um deslocamento da partícula em uma certa direção. No instante seguinte, o balanço de impactos provoca uma resultante em outra direção, de modo que a partícula altera a trajetória de seu movimento. Quanto menor a partícula, menor a sua massa, e portanto, a resultante de impactos provocará um deslocamento maior. Além disso, para partículas menores tem-se estatisticamente uma maior probabilidade de haver resultante diferente de zero.

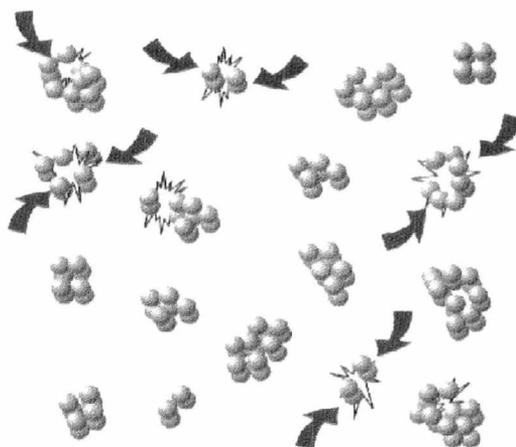


Figura 5- Formação dos aglomerados de partículas resultantes das colisões entre elas, na ausência de forças repulsivas [Pandolfelli,2000].

A estabilidade das suspensões coloidais é diretamente dependente do modo como as partículas interagem durante o momento da colisão. Uma

possibilidade é a formação de aglomerado de partículas. Esses aglomerados são estruturas porosas formadas pela união de diversas partículas primárias que, quando presentes em suspensão, absorvem parte da água ou do líquido originalmente destinada para a separação das partículas [Funk,1994 e Sacks,1983].

2.9- AGLOMERAÇÃO DE PARTÍCULAS

A aglomeração ou formação de estruturas tridimensionais de partículas é ocasionada pela atuação de uma força de atração existente entre as partículas da suspensão. Tal força de atração, conhecida como força de van der Waals, é originada pela interação entre os dipolos elétricos, permanentes ou induzidos, presentes no interior das partículas [Hunter,1994].

Apesar da interação entre dois dipolos individuais ser bastante fraca, a somatória das componentes atrativas de todos os dipolos elétricos das partículas resulta em uma força de atração relativamente alta. Com o intuito de facilitar a visualização do estado de equilíbrio do sistema, costuma-se associar à força de van der Waals um valor de energia potencial de atração.

A variação da energia potencial de atração em função das distâncias de separação entre as partículas revela uma abrupta diminuição da energia potencial do sistema quando as partículas se aproximam, o que constitui uma força eletromotriz para a aglomeração. O nível de energia alcançado quando as partículas se unem é tão baixo que os aglomerados formados nesse caso são bastante estáveis, e não podem ser destruídos através apenas da agitação térmica do meio ou da mistura convencional da suspensão, necessitando de técnicas mais energéticas para o seu rompimento.

Para distâncias de separação muito pequenas, a curva de energia potencial atrativa representa um mínimo, uma vez que, nessa condição, a superposição das camadas eletrônicas dos átomos superficiais começa a prevalecer e tende a afastar novamente as partículas.

Como os dipolos elétricos são inerentes à matéria, as forças atrativas de van der Waals são sempre atuantes e, por isso, devem ser necessariamente compensadas por alguma força de repulsão, que evite a aglomeração das partículas e promova a estabilização da suspensão em um dado meio líquido.

2.10- TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO, TRIFOSFATO SÓDICO OU TRIPOLIFOSFATO PENTASSÓDICO (TPF)

Tripolifosfato de sódio ou pentassódio trifosfato, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ é um sal pentassódico, de um ânion tripolifosfato e sua fórmula estrutural está apresentada na figura 6. Três distintas formas cristalinas são conhecidas: duas são anidras e uma terceira é hexahidratada. O tripolifosfato de sódio é um defloculante altamente eficiente e constitui um caso particular por produzir barbotinas muito fluidas com um alto teor de sólidos. O mecanismo de ação aproveita o fato que o ânion fosfato é um dos ânions que vem preferencialmente adsorvido na partícula da argila, aumentando a carga negativa e conseqüentemente aumentando o potencial Zeta, o que contribui de modo determinante para um maior efeito dispersante.



Figura 6- Fórmula estrutural do tripolifosfato de sódio [Faison e Haber, 1991].

O tripolifosfato de sódio (TPF), assim como todos os polifosfatos, é um bom agente defloculante por atuar da seguinte maneira: adsorve-se sobre as partículas provocando a repulsão entre elas devido ao mecanismo de

estabilização eletroestática ou elimina os íons flocculantes, como Ca(II) e o Mg(II), através da formação de complexos estáveis com os mesmos.

Em ambos os casos, para que o TPF seja efetivo é necessário que se encontre dissolvido, já que é o ânion $P_3O_{10}^{5-}$ que atua. Portanto, as variáveis que podem alterar a solubilidade do TPF afetarão sua capacidade defloculante. [Corbridge, 1978 ;Othmer, 1982 e Wazer, 1961].

O tripolifosfato de sódio é um pó cristalino, higroscópico, inodoro, não inflamável, possui larga aplicação industrial e eficiente poder dispersante.

2.11- ESTRUTURAS E PROPRIEDADES DO TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO

O pentassódio trifosfato, $Na_5P_3O_{10}$, se apresenta na natureza de três formas cristalinas duas delas anidras (anidra I e anidra II) e uma hexahidratada. As formas anidras são consideradas estáveis a temperatura ambiente e coexistem entre si na natureza e se diferenciam pela coordenação iônica de seus cátions.

A forma anidra II apresenta coordenação octaédrica de seus oxigênios enquanto que a forma anidra I apresenta coordenação tetraédrica, ou seja, o arranjo entre os seus átomos de sódio é que cada um está cercado de quatro átomos de oxigênio. Em ambas formas anidras a ligação eletrostática cátion-ânion forma uma rede tridimensional contínua, porém na forma II o arranjo é plano, como uma folha.

A forma hexahidratada pode ser formada pela adição de qualquer forma anidra à água ou pela hidrólise do trimetafosfato de sódio em meio alcalino. Ocorre uma rápida degradação hidrolítica do pirofosfato e fosfatos a aproximadamente 1000°C. Os sais de tripolifosfato de sódio são produzidos por desidratação térmica por uma íntima mistura de sais de fosfato contendo uma correta razão metal/fósforo. Embora um largo número de TPFs são conhecidos,

somente os pentassódios são importantes. Isto é porque um largo volume de produtos produzidos comercialmente provêm da queima de ácido fosfórico. [Othmer, 1982].

A estrutura cristalina do TPF diferencia nas suas propriedades, tais como a solubilidade, dissolução, etc., por exemplo, sabe-se que a forma anidra I é mais solúvel que a forma anidra II que é mais solúvel que a forma hexahidratada [Bou, et al 2000].

A estrutura hexahidratada pode ser convertida às estruturas anidras se submetida a tratamento térmico, sem acarretar degradação do tripolifosfato de sódio e sem alterar suas propriedades. Quando submetido a 350°C forma a estrutura anidra II e quando submetido a 550°C forma a estrutura anidra I [Wazer, 1961].

2.12- OBTENÇÃO E CARACTERÍSTICAS DO TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO

O tripolifosfato sódico ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) se apresenta, na temperatura ambiente, sob três formas cristalinas, duas delas anidras denominadas forma I (TPF-I) e forma II (TPF-II) e uma terceira hexahidratada (TPF. $6\text{H}_2\text{O}$). A estrutura das espécies anidras difere na coordenação dos cátions de sódio, totalmente octaédricas na forma II, e tetraédrica e octaédrica na forma I. Ambas formas são identificáveis através de espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X, assim através de ensaios baseados antes e depois da hidratação destas formas [Othmer, 1982 e Bou et al, 2000].

O TPF pode ser obtido pelo aquecimento de uma mistura sólida de 2 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ ou ainda pela hidrólise alcalina do íon trimetafosfato cíclico.

Os tripolifosfatos sódicos comerciais são obtidos a partir de uma suspensão ou dissolução de fosfatos (NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4) ou pirofosfatos sódicos ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Esta suspensão é seca, e é a maneira como é

realizada a secagem e os equipamentos utilizados, que condicionam o tamanho e a distribuição dos cristais, fatores que determinam em grande medida o rendimento do processo. Posteriormente o material seco é submetido a um processo de calcinação, no qual será determinada definitivamente a conversão de tripolifosfato sódico anidro, assim como a relação entre as formas cristalinas (I e II). Finalmente, realiza-se o acondicionamento e separação por tamanhos mediante diferentes técnicas.

A dissolução em água do tripolifosfato sódico está condicionada, sob as mesmas condições de operação, por dois fatores contrapostos estreitamente ligados às formas cristalinas que o constitui:

- Por uma parte, a solubilidade das próprias fases cristalinas. A forma I é mais solúvel que a forma II, e esta última é ainda mais solúvel que a forma hexahidratada.

- Por outra, a cristalização da espécie hidratada e, portanto, a eliminação de parte do tripolifosfato dissolvido. A forma I que por um lado apresenta maior velocidade de dissolução, tem tendência a provocar uma rápida cristalização da espécie hexahidratada. Ao contrário, a forma II supersatura com facilidade e mantém em dissolução concentrações de tripolifosfato superiores à concentração de equilíbrio, sem que a forma hidratada seja precipitada [Othmer, 1982 e Bou et al, 2000].

Além do tipo e proporção de fases cristalinas, existem outros fatores adicionais como agitação, a ordem de adição, etc., de suma importância no processo de dissolução e possível cristalização na forma hidratada.

A presença de impurezas no TPF também pode afetar, em maior ou menor medida dependendo da natureza, a eficácia do defloculante. As impurezas mais frequentes que, acompanham o TPF em percentagens de até 1% e que se geram no processo de fabricação são os pirofosfatos ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$,

$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$) e trimetafosfatos ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$). Também podem existir menores quantidades de fosfatos sem reagir, assim como polifosfatos de cadeia longa. Por outro lado, junto aos tripolifosfatos podem aparecer cloretos e sulfatos, associados à água introduzida na preparação do produto.

Nos tripolifosfatos sódicos comerciais podem estar presentes outros tipos de impurezas como, por exemplo, P_2O_5 , Na_2O , cloreto, SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 , ZrO_2 , MgO , SO_4^{2-} e outros também adicionados intencionalmente, como por exemplo, o carboximetilcelulose (CMC).

2.13- FUNDAMENTOS DA REOLOGIA

Conforme indicado pelos radicais de origem grega *rheos* (fluir) e *logos* (estudo), a reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão ou solicitação mecânica externa. Sua importância em processamento de materiais cerâmicos é fundamental, já que a grande maioria dos processos de fabricação desses materiais, como colagem de barbotina, prensagem e moldagem de concretos, envolve em pelo menos uma de suas etapas a obtenção de um fluido constituído de uma dispersão de pós em líquidos. Essas suspensões podem ser submetidas a agitação, bombeamento, filtração, etc., de modo que o controle reológico das mesmas assume papel fundamental.

As características reológicas de sistemas partículas-líquidos dependem da estrutura física dessas suspensões, que por sua vez, dependem de uma série de fatores, como o formato e a distribuição do tamanho das partículas, fração volumétrica de sólidos e forças que atuam entre as partículas. Assim, estudando-se as características reológicas dessas suspensões, pode-se obter grande número de informações sobre a estrutura das mesmas, bem como do estado de dispersão em que as partículas se encontram.

O termo reologia foi proposto por Bingham [Pandolfelli, 1997], devido à necessidade de se designar uma série de estudos que vinham sendo realizados em diversas áreas, como química, hidrodinâmica, medicina, hidráulica, etc.

Em sólidos e líquidos perfeitos, onde a deformação independe da direção de aplicação da solicação mecânica (isotrópicos), a relação entre a tensão aplicada e a deformação resultante é aparentemente simples. No caso dos sólidos elásticos, Hooke propôs, em 1676 [Pandolfelli, 2000], que estes materiais deformam-se proporcionalmente a carga aplicada. Newton, por sua vez, definiu o comportamento dos líquidos perfeitos, estabelecendo que sua deformação total é proporcional tanto ao esforço mecânico (tensão) como também ao tempo durante o qual essa solicação é aplicada [Pandolfelli, 2000].

Apesar do comportamento reológico desses materiais ideais ser bastante simples e bem conhecido, grande parte dos sólidos e fluidos de interesse tecnológico apresenta características reológicas intermediárias de maior complexidade.

Independentemente do grau de complexidade envolvido, o comportamento reológico dos materiais é usualmente descrito através de relações matemáticas entre a tensão aplicada (e sua respectiva deformação ou fluxo), equações de estado reológico, tornam-se cada vez mais abrangentes e complexas a medida que os comportamentos se desviam da idealidade.

De um modo geral, a reologia, como ciência, aborda o comportamento de fluidos homogêneos, dentre os quais se destacam os líquidos, suspensões de partículas e emulsões; e comportamento dos sólidos, por outro lado, é normalmente abordado nos campos do conhecimento relacionados com a resistência dos materiais [Pandolfelli, 2000].

2.14- CONCEITO DE VISCOSIDADE

A viscosidade é a principal propriedade reológica de um fluido, sendo esta uma quantificação da fricção interna do mesmo. Quanto maior esta fricção interna, maior será a energia requerida para movimentar uma camada de fluido em relação à outra, resultando em maior dissipação de energia. O efeito macroscópico desse fenômeno é verificado como uma maior ou menor viscosidade [Pandolfelli, 1997].

Deve-se a Isaac Newton o primeiro modelamento que possibilitou correlacionar a taxa de deformação de um fluido com a tensão externa ao qual este é submetido. Vale ressaltar que, no caso dos fluidos, não há sentido em correlacionar a tensão aplicada (τ) com um valor absoluto de deformação (γ). Isto porque, quando submetidos a qualquer tensão externa, os fluidos, ao contrário dos sólidos, se deformam continuamente até se defrontarem com alguma barreira física que impeça o escoamento. Esta característica particular dos fluidos se deve à ausência de ligações primárias entre as moléculas (ou átomos) que o compõem. Em virtude disso, a caracterização reológica dos fluidos envolve a determinação, não da deformação absoluta, mas da taxa de deformação do material com o tempo ($\dot{\gamma}$).

De acordo com o Sistema Internacional de Unidades (SI), a tensão de cisalhamento é expressa em $\text{Pa}=\text{N}/\text{m}^2$ e a taxa de cisalhamento em s^{-1} , que define a unidade de viscosidade como sendo Pa.s. Esta unidade de viscosidade foi adotada recentemente em substituição à unidade Poise ($1\text{Poise}=0,1\text{Pa.s}$), que foi largamente utilizada no passado.

A viscosidade pode ser considerada a principal propriedade reológica de um fluido, pois indica sua facilidade de escoar continuamente sob a ação de uma tensão de cisalhamento externa. Quanto menor a viscosidade de um fluido, menor é a tensão necessária para submetê-lo a uma determinada taxa de cisalhamento constante. Do ponto de vista físico, a viscosidade é, de um modo geral, um indicativo da coesão entre as moléculas que constituem as lâminas adjacentes do fluido. Portanto, é de se esperar que as moléculas de

fluidos mais viscosos como, por exemplo, o mel sejam mais coesas entre si do que moléculas de fluidos menos viscosos como a água [Pandolfelli,2000].

Todos os fluidos que obedecem à equação estabelecida por Newton são denominados fluidos newtonianos. Este é o caso de suspensões diluídas e de grande parte dos líquidos puros (por exemplo: água, acetona, álcool etc.), para os quais a viscosidade é uma característica intrínseca que depende apenas da temperatura e, de forma menos significativa, da pressão.

No entanto, a maioria dos fluidos utilizados em processos tecnológicos apresenta uma correlação entre a tensão e a taxa de cisalhamento que difere da relação de proporcionalidade encontrada por Newton. A adição de partículas a um líquido puro para a formação de uma suspensão pode afetar significativamente as propriedades reológicas do fluido, desviando-o do comportamento newtoniano [Reed,1992].

O comportamento reológico de um material em escoamento pode ser descrito pela relação entre a tensão de cisalhamento, τ' , e a resultante taxa de cisalhamento ou gradiente de velocidade, D: $\tau' = f(D)$. Quando a tensão de cisalhamento é linearmente dependente do gradiente de velocidade D, pode escrever-se a relação já anteriormente referida:

$$\tau' = \eta D \quad [\text{Reed,1992}]. \quad (\text{Equação 11})$$

sendo η o coeficiente de proporcionalidade entre a solicitação imposta ao fluido através da tensão de cisalhamento e a resposta dada pelo fluido a essa solicitação através do gradiente de velocidade exibido. Neste caso, em que a relação é linear o coeficiente de proporcionalidade é designado por coeficiente de viscosidade ou simplesmente viscosidade.

A viscosidade de um fluido é a resistência que este oferece ao escoamento. Pode ainda ser considerada como a fricção interna entre as camadas do fluido, sendo esta fricção produzida por forças intermoleculares efetivas na interface entre camadas adjacentes.

2.14.1- Os Principais Parâmetros que Afetam a Viscosidade.

Além da fração volumétrica de sólidos, a viscosidade de uma suspensão de partículas sólidas em um líquido pode ser afetada por uma série de outros fatores. Assim, o comportamento reológico de suspensões cerâmicas depende do controle das seguintes características: Distribuição do tamanho de partículas, formato das partículas, efeito de flocos, efeitos eletroviscosos.

De um modo geral, distribuições de tamanho de partículas muito fechadas (faixa estreita) proporcionam viscosidades mais elevadas do que distribuições mais abertas (dispersas), para uma mesma fração volumétrica. Isso ocorre porque pós com distribuições abertas ocupam menor volume do que pós com partículas de um único tamanho.

Partículas esféricas causam uma perturbação relativamente pequena nas linhas de fluxo de uma suspensão, se comparadas a uma partícula com maior esfericidade. Partículas com forma de placa ou agulhas provocam turbulência no líquido, ao girarem. Com isso, há maior dissipação de energia, o que é verificado como aumento na viscosidade.

Quando uma suspensão não se encontra suficientemente defloculada, as partículas primárias permanecem unidas, constituindo flocos com água aprisionada em seu interior. Esta água aprisionada não está disponível para o fluxo, de modo que a suspensão se comporta como se a fração volumétrica de sólidos fosse maior. Dependendo da força com que as partículas estão unidas e da tensão de cisalhamento aplicada, os flocos podem ser destruídos, liberando a água aprisionada em seu interior. Esta pode ser uma das causas do comportamento pseudoplástico.

A origem dos efeitos eletroviscosos está relacionada à dupla camada elétrica, cuja espessura soma-se ao raio da partícula, proporcionando um aumento efetivo em seu raio hidrodinâmico. A principal consequência disso é o aumento da viscosidade. Quanto menores as partículas, maior a contribuição da dupla camada ao raio hidrodinâmico, o que torna esses efeitos particularmente importantes à medida que o tamanho das partículas se

aproxima das dimensões coloidais.

2.15- GRADIENTE DE VELOCIDADE

A taxa de cisalhamento, também chamada de gradiente de velocidade, é claramente o recíproco do declive em cada ponto do perfil de velocidade de um escoamento laminar estacionário e unidimensional de um fluido ao longo de uma superfície plana. O gradiente de velocidade é usualmente uma função da posição da corrente e, portanto define também um perfil. A figura 7 é uma representação esquemática da aplicação de uma tensão de cisalhamento a um líquido e a resposta deste, escoando em regime laminar, representada através do gradiente de velocidade.

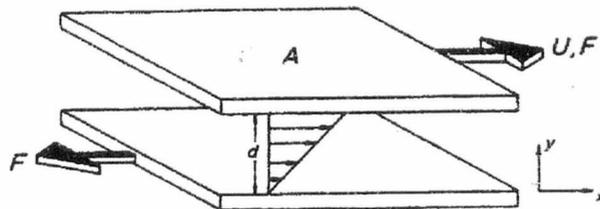


Figura 7 – Representação dos dois planos paralelos [Pereira,2000].

Representado-se dois planos paralelos de área A , para $y=0$ e $y=d$, estando o espaço intermediário preenchido com o líquido cisalhado. O plano superior se move com velocidade relativa U e os comprimentos das setas entre os planos são proporcionais à velocidade local v_x no líquido. A figura 8 mostra um esquema que representa a viscosidade.

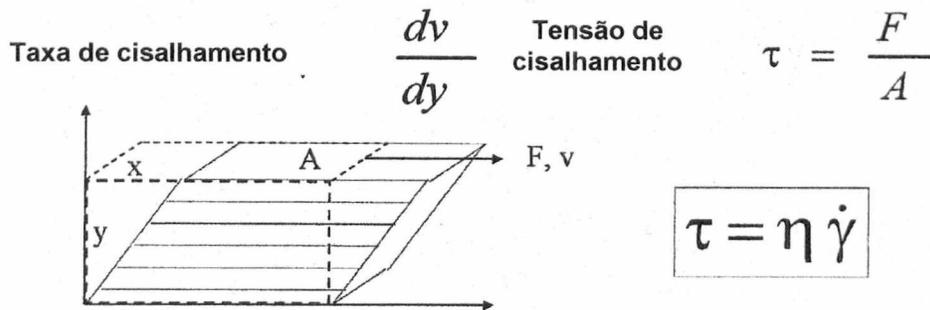


Figura 8 – Esquema representando a viscosidade [Pereira,2000].

2.16- POTENCIAL ZETA

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.

O fenômeno de floculação ocorre quando o sistema possui um potencial Zeta diminuto, enquanto que a defloculação ocorre quando o potencial Zeta é elevado.

Uma suspensão defloculada pode desagregar ou não, sedimentar ou não, dependendo do tamanho das partículas. As suspensões floculadas são

constituídas por agregados. Estes casos levam a formação de precipitados gelatinosos, e o tipo de interação depende da natureza do cátion floculante.

Quando as partículas são muito anisométricas (placas largas e muito finas ou fibras muito longas), pode ocorrer a deflocação face-aresta ou aresta-aresta, dentro de todo o volume da suspensão, formando um gel que prende todo o líquido nos vazios.

A adição progressiva de um defloculante, a uma suspensão de argila-água proporcionará os resultados apresentados na figura 1, se em simultâneo estiverem a ser determinados os valores de viscosidade e potencial zeta.

2.17- DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Outro fator que, associado ao estado de dispersão das partículas, afeta de forma significativa o processamento de sistemas particulados é a distribuição granulométrica pelo fato de determinar a densidade de empacotamento das partículas.

A distribuição granulométrica tem efeito marcante sobre a porosidade do corpo conformado e, com isso, sobre a resistência mecânica do produto cerâmico. A distribuição granulométrica também afeta a reologia das suspensões cerâmicas, que depende, entre outros, da distância de separação entre as partículas no meio líquido.

Embora sejam geralmente tratadas isoladamente, a distribuição granulométrica e a dispersão de partículas apresentam elevada sinergia, afetando simultaneamente a reologia das suspensões e o empacotamento das partículas do sistema. Ambos são fatores que determinam uma série de características dos corpos conformados, independentemente do tipo de conformação envolvidos no processo. A figura 9 mostra um diagrama esquemático indicando a influência da dispersão das partículas e da distribuição granulométrica sobre a reologia e o empacotamento de partículas, evidenciando a sinergia existente entre essas variáveis.

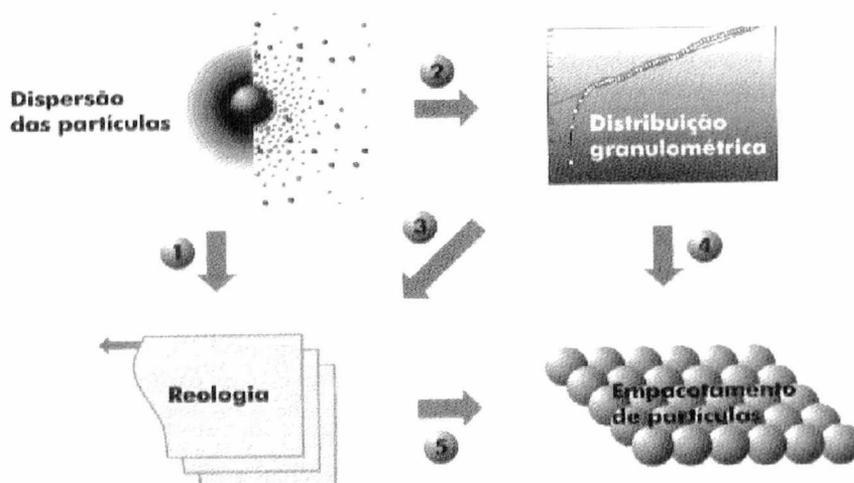


Figura 9- Diagrama esquemático indicando a influência da dispersão das partículas e da distribuição granulométrica sobre a reologia e o empacotamento de partículas, evidenciando a sinergia existente entre essas variáveis [Pandolfelli,2000].

Partículas muito finas podem causar uma dificuldade adicional na obtenção de altas densidades de empacotamento por possuir uma maior tendência à aglomeração. Essa tendência surge em virtude do aumento de forças coesivas interparticulares, devido à sua maior relação entre a área superficial e o volume (massa). Esse efeito de aglomeração tende a inibir a coordenação espacial que leva às maiores densidades de empacotamento.

Geralmente, o problema de aglomeração torna-se mais efetivo com partículas inferiores a $1\mu\text{m}$, entretanto, partículas maiores podem também apresentar tal comportamento. Conseqüentemente, ao se buscar um empacotamento maximizado, que contenha uma fração de partículas finas, sempre se deve levar em consideração o efeito da aglomeração, sendo que na maioria das vezes, é necessário adicionar à mistura dispersantes que inibam as forças atrativas entre as partículas.

A dispersão inadequada pode ainda alterar a curva de distribuição do tamanho de partículas originalmente prevista, pois as partículas mais finas podem formar aglomerados, elevando o diâmetro mínimo efetivamente. Esse

aumento do diâmetro mínimo reduz a densidade do empacotamento, causando um efeito inverso ao esperado com a introdução de partículas finas.

O fato de que os aglomerados formados equivalem a partículas ocas, que originam poros na microestrutura prejudiciais à resistência mecânica dos produtos gerados é um problema ainda mais sério.

A porosidade interna dos aglomerados é evidenciada pela quantidade maior de água necessária para a mistura dos concretos ou suspensões cujas partículas finas não foram adequadamente dispersas.

Diversas propriedades dos materiais cerâmicos estão associados ao empacotamento das partículas que os constituem. Empacotamentos densos são de interesse na obtenção de concretos, cerâmicas estruturais, eletrônicas, nucleares, além de metalurgia do pó, entre outros exemplos. Por outro lado, empacotamentos de baixa densidade são necessários, por exemplo, na produção de revestimentos isolantes térmicos.

Podemos classificar os empacotamentos como:

- **Monodispersos:** partículas de um único tamanho, tanto esféricas como não esféricas. É praticamente impossível produzir uma monodispersão real.
- **Tamanhos Discretos:** todas as partículas pertencentes a uma estreita faixa granulométrica, como, por exemplo, entre duas malhas sucessivas de peneiras, ou pertencentes a uma classe em um analisador de partículas. Uma vez que se trata de uma faixa granulométrica, o empacotamento é superior ao de monodispersões.
- **Polidispersão:** uma mistura de duas ou mais monodispersões ou tamanhos discretos.

Sobre estes empacotamentos as distribuições podem ser:

- **Distribuição Granulométrica Descontínua:** a faixa de distribuição de tamanhos apresenta intervalos (“gaps”), onde se verifica a ausência de determinados tamanhos de partículas.
- **Distribuição Granulométrica Contínua:** a faixa de distribuição de tamanhos é contínua em toda sua extensão, ou seja, com ausência de intervalos “gaps”.

Empacotamentos com menor porosidade podem ser obtidos se os vazios existentes entre as partículas nas monodispersões forem preenchidos por partículas menores que os mesmos, como descrito por McGeary. Mas, se forem introduzidas partículas maiores que os espaços vazios existentes, essas provocarão o surgimento de novos vazios pelo deslocamento das partículas maiores de suas posições originais, o que poderá levar a um aumento na porosidade e diminuição da eficiência do empacotamento.

Portanto, a seqüência de preenchimento dos vazios existentes entre as partículas, ou melhor, a distribuição granulométrica do sistema, determina o aumento ou não da densidade de empacotamento da monodispersão.

Outros fatores que podem afetar o empacotamento das partículas são: a morfologia (forma), porosidade e densidade das partículas.

Quanto mais afastadas do formato esférico for a partícula, menor é a densidade de empacotamento da distribuição que a contenha. Isso ocorre devido à fricção interparticular, que surge pelo contato das superfícies irregulares das mesmas. Quanto menor o tamanho das partículas irregulares, maior esse efeito, em função da maior área superficial específica.

O comportamento de uma mistura bimodal de partículas não esféricas, em relação a densidade de empacotamentos, é o mesmo que o de partículas esféricas, mas com valores inferiores das densidades. Segundo Pandolfelli (2000) os picos de máxima densidade ocorrem aproximadamente com a mesma proporção entre as partículas grossas e finas, não dependendo do formato das mesmas. Entretanto, o efeito do aumento da densidade relativa de empacotamento em função da mistura é mais pronunciado nas combinações

de partículas não esféricas, apesar de partículas esféricas proporcionarem valores superiores de densidade de empacotamento.

Misturas de partículas, com baixas concentrações de partículas não esféricas, não apresentam redução acentuada na densidade de empacotamento. À medida em que se aumenta a concentração das partículas não esféricas, a estrutura do empacotamento é destruída e ocorre a diminuição da densidade resultante em maior porosidade, principalmente quando as partículas apresentam tamanhos similares.

Através do controle da distribuição granulométrica é possível otimizar a densidade do empacotamento em sistemas compostos por partículas não esféricas. Geralmente a densidade se eleva com o valor do quociente entre os tamanhos (diâmetros) das partículas maiores e das menores.

Devido a elevada quantidade possível de formato de partículas e, por conseqüência, da infinidade de combinações possíveis, é muito difícil desenvolver um modelo que possa prever o comportamento de misturas que envolvam partículas não esféricas. A única previsão que pode ser efetuada é a de que, à medida que as partículas tornam-se não esféricas, haverá um decréscimo na densidade de empacotamento e de outras propriedades correlatas.

A irregularidade na forma das partículas pode gerar estruturas que nunca alcançarão um máximo empacotamento, devido a considerações geométricas.

A porosidade interna das partículas, como podemos observar na figura 10, é outro fator complicador na obtenção de empacotamentos de alta densidade relativa. As partículas podem ser totalmente densas, com porosidade interna fechada, ou com porosidade aberta.

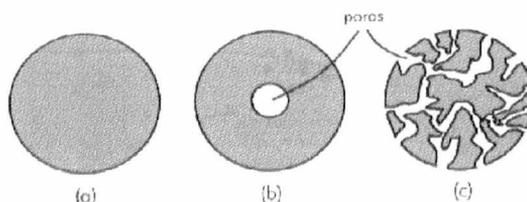


Figura 10- Representação esquemática das formas de poros que podem ocorrer nas partículas: (a) partícula densa (isenta de poros); (b) partícula com poro fechado e (c) partícula com poros abertos [Pandolfelli,2000].

Para se obter um empacotamento de máxima densidade para uma dada distribuição granulométrica, é necessário que se utilizam partículas densas e com a menor porosidade possível. Entretanto, as partículas densas não são as mais usuais. Para efeitos de distribuição granulométrica, partículas com porosidade fechada são muito similares às densas, mas, com relação à densidade do empacotamento produzem uma mistura menos densa. A existência de porosidade aberta nas partículas provoca alteração no empacotamento das mesmas, uma vez que essas apresentam formato irregular.

Além desse efeito morfológico, partículas desse tipo também afetam as condições de processamento, pois possuem uma maior capacidade de absorção de fases líquidas através dos poros. Por essas razões, geralmente, demandam maior teor de líquido nas misturas. Por apresentarem porosidade, também resultam em misturas com menores densidades de empacotamento.

Se a distribuição granulométrica contiver uma acentuada diferença de densidade entre seus componentes, o processo de compactação deve ser bastante cauteloso para evitar possíveis segregações. Tal fenômeno pode gerar gradientes de densidades de empacotamento na mistura, o que, do ponto de vista de propriedades do material pode levar a diferenças de desempenho.

2.18- COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES

De um modo geral, suspensões são misturas do tipo sólido/líquido formadas por um conjunto de partículas distribuídas de forma relativamente uniforme através de um meio líquido, sem que ocorra dissolução significativa do material particulado em função do tempo. O emprego disseminado desse tipo de suspensão em diversos processos industriais tem justificado a necessidade de se conhecer com maiores detalhes suas características reológicas.

Para compreender o efeito da adição de partículas sobre a viscosidade de um líquido, basta imaginar a presença de um sólido esférico entre as lâminas paralelas de fluido do modelo de Newton. O sólido (ou partícula) introduzido entre os planos externos do modelo atua como uma barreira ao escoamento do líquido ao seu redor, que deixa de se deslocar através de lâminas paralelas e passa a formar linhas de fluxo curvadas que contornam a partícula. Considerando-se que a viscosidade é uma medida da resistência que o fluido oferece ao escoamento, é razoável supor que a dificuldade imposta pelas partículas ao fluxo do líquido ao seu redor aumente a viscosidade do fluido (ou suspensão).

Nos casos em que a concentração de sólidos da suspensão é bastante reduzida (menor que 5% em volume) e a frequência de colisões entre as partículas é relativamente baixa, a viscosidade da suspensão é normalmente constante em função da taxa (ou tensão) de cisalhamento e a suspensão ainda comporta-se como um fluido newtoniano. Neste caso, os principais fatores que afetam a viscosidade da suspensão são:

- a) Concentração volumétrica de sólidos;
- b) Características do meio líquido (viscosidade, densidade, etc.);
- c) Temperatura.

No entanto, à medida que se eleva a concentração de sólidos e as partículas passam a interagir entre si, o comportamento reológico da suspensão se desvia do modelo newtoniano e passa a depender não só dos fatores mencionados acima, como também de uma série de outras variáveis, dentre as quais pode-se destacar:

- d) Características físicas das partículas (distribuição granulométrica, densidade, formato, área superficial específica, rugosidade superficial etc.);
- e) Tipo de interação entre as partículas (por exemplo: repulsão, atração).

O comportamento reológico das suspensões se torna ainda mais complexo quando determinadas moléculas (dispersantes) são adicionadas ao meio líquido para se adsorverem à superfície das partículas, de modo a impedir a formação de aglomerados. Neste caso, as variáveis listadas abaixo também podem influenciar as características da suspensão:

- f) Concentração de moléculas de dispersante no meio líquido;
- g) Peso molecular e conformação espacial da molécula de dispersante;
- h) Espessura da camada de moléculas de dispersante adsorvidas em torno das partículas.

Dependendo das particularidades de cada suspensão e da magnitude da taxa de cisalhamento aplicada, um ou mais destes fatores pode prevalecer e comandar o comportamento reológico do fluido.

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

Os tipos de comportamento reológico de suspensões concentradas são usualmente classificados entre (a) aqueles que dependem da taxa (ou tensão) de cisalhamento e (b) aqueles que dependem do tempo de cisalhamento ou de repouso.

As propriedades de fluxo das suspensões são normalmente representadas por curvas de tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), para o caso de suspensões concentradas que apresentam comportamento reológico dependente da taxa de cisalhamento.

Os fluidos não-newtonianos não apresentam uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento. Portanto, para este tipo de fluido, a definição clássica de viscosidade proposta por Newton não se aplica mais, uma vez que não há uma constante de proporcionalidade entre τ e $\dot{\gamma}$. Neste caso, a viscosidade deixa de ser uma característica intrínseca do fluido e passa a

dependem da taxa de cisalhamento e dos diversos outros fatores já mencionados.

Em decorrência disso, outras expressões matemáticas são normalmente utilizadas para descrever a viscosidade de fluidos não-newtonianos. Dentre estas expressões, as mais utilizadas são a razão simples ($\tau/\dot{\gamma}$), denominada viscosidade aparente (η_{ap}) e a derivada da curva entre τ e $\dot{\gamma}$ $d\tau/d\dot{\gamma}$, normalmente conhecida como a "viscosidade diferencial".

Uma maneira de expressar a viscosidade que possibilita comparar suspensões formadas a partir de diferentes tipos de meio líquido é através da viscosidade relativa (η_R) que corresponde à razão entre a viscosidade da suspensão e a viscosidade do meio (η/η_0). Neste caso, a viscosidade da suspensão pode ser representada por qualquer uma das outras definições normalmente empregadas [Pandolfelli,2000].

2.19- COMPORTAMENTOS INDEPENDENTES DO TEMPO

Os comportamentos básicos independentes do tempo são: pseudoplástico, dilatante e newtoniano. Algumas variações destes comportamentos básicos podem dar origem a três outros tipos de comportamentos, onde o fluido requer uma tensão mínima de cisalhamento para iniciar o fluxo, que são denominados: newtoniano com tensão de escoamento (fluido de Bingham), pseudoplástico com tensão de escoamento e dilatante com tensão de escoamento.

2.19.1- Comportamentos Newtoniano

O comportamento Newtoniano em experimentos conduzidos a temperatura e pressão constante apresentam as seguintes características:

- a viscosidade não varia com o gradiente de velocidade;
- a viscosidade é sempre constante em relação ao tempo de cisalhamento e a tensão no líquido cai para zero assim que o cisalhamento pára;
- as viscosidades medidas em diferentes tipos de deformação são sempre proporcionais entre si.

Um líquido que apresente características fora do comportamento acima descrito é classificado como não-Newtoniano.

2.19.2- Comportamentos Não-Newtonianos

A curva de escoamento de um fluído Newtoniano é representado por uma linha reta que intercepta a origem dos eixos e com inclinação igual a viscosidade, constante.

As suspensões, de uma forma geral, não obedecem à lei de Newton, por isso originam curvas não lineares. Neste sistema a viscosidade varia com o gradiente de velocidade.

Na figura 11 foram representadas graficamente a tensão de cisalhamento versus gradiente de velocidade para representar as curvas de escoamento para fluidos Newtonianos e não-Newtonianos, tais como: escoamento de Bingham, escoamento plástico, escoamento newtoniano, espessamento com o cisalhamento e diluição com o cisalhamento.

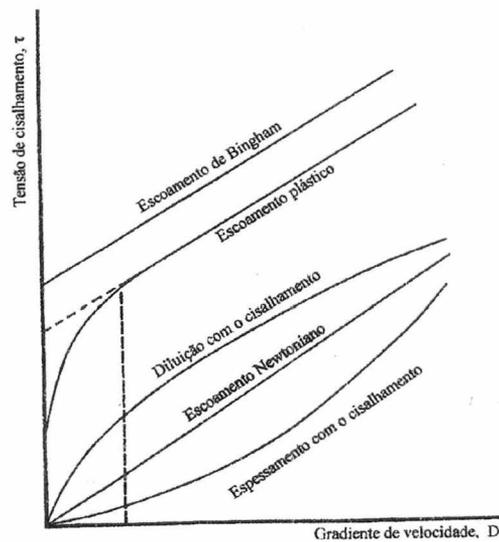


Figura 11 -Curvas de escoamento para fluidos Newtonianos e não-Newtonianos [Cruz et al, 1996].

2.19.2.1- Fluidos Dilatantes (espessamento com o cisalhamento)

O comportamento de *espessamento com o cisalhamento* (do inglês *shear thickening*), ou *dilatância*, caracteriza-se por um aumento na viscosidade quando o gradiente de velocidade aumenta.

Aparentemente, o sistema que evidencia este comportamento resiste mais à deformação quando esta ocorre para velocidades mais altas.

Uma situação que ilustra o fenômeno é a que ocorre quando se coloca suavemente um pé sobre a areia molhada na beira-mar. Ele afunda, mas a pressão repentina exercida na areia torna-a rígida. Neste caso, os grãos de areia, originalmente densamente empacotados (isto é, ocupando um volume mínimo), foram perturbados. O volume ocupado pela areia aumentou, e a água deixou de ser suficiente para ocupar os espaços intersticiais, ficando a areia com aparência de seca. Contudo, nem todo o comportamento de espessamento com o cisalhamento está associado a um aumento de volume, a

dilatância não é um sinônimo para espessamento com o cisalhamento, embora seja o termo usual para descrever esse comportamento.

2.19.2.2- Fluidos Pseudoplásticos (a diluição com o cisalhamento)

Os sistemas com um comportamento dito de *diluição com o cisalhamento* (do inglês *shear thinning*) exibem curvas de escoamento côncavas relativamente ao eixo do gradiente de velocidade e que passam pela origem. A característica deste comportamento é a diminuição da viscosidade quando o gradiente de velocidade aumenta. Contudo, não deve confundir-se este tipo de comportamento com comportamentos tixotrópicos ou reopéxicos, dois fenômenos dependentes do tempo. Uma forma mais precisa de se descrever este tipo de comportamento é designá-lo por pseudoplástico, implicando que existe uma diminuição da viscosidade quando o gradiente de velocidade aumenta independente do tempo, mas que, contrariamente ao escoamento de Bingham, não evidencia uma tensão de cedência.

2.19.2.3- Fluidos Plásticos

A curva de escoamento que estes fluidos tem como característica o fato de não passar pela origem dos eixos. De fato, o eixo da tensão é interceptado num determinado ponto, que representa o valor de tensão de cisalhamento mínima para que o fluido comece a escoar. Este valor mínimo de tensão de cisalhamento, é chamado de tensão de cedência (do inglês *yield stress*) ou tensão limite de escoamento. Acima deste valor, o gradiente de velocidade é proporcional à tensão de cisalhamento. Este tipo de comportamento, obedece à equação:

$$\tau - \tau_0 = \eta D \quad [\text{Pereira, 2000}]. \quad (\text{Equação 12})$$

Este tipo de comportamento é por vezes designado por escoamento plástico ideal e a viscosidade é designada por viscosidade plástica ou viscosidade absoluta.

Quando a curva apresenta um desvio inicial à linearidade, o escoamento é designado por escoamento plástico de Bingham. Neste caso, o prolongamento da porção linear até o eixo da tensão define a chamada tensão de cedência de Bingham.

2.20- COMPORTAMENTOS DEPENDENTES DO TEMPO

Suspensões cujas características reológicas dependem do tempo apresentam variações de viscosidade e são denominadas tixotropia e reopexia.

Ressalta-se que os comportamentos dependentes do tempo são fortemente influenciados pela “tendência preferencial” de cisalhamento da suspensão, que consiste na seqüência e duração das taxas aplicadas anteriormente à avaliação reológica. A reopexia é na maior parte das vezes, ocasionado pelos mesmos mecanismos que causam a tixotropia, diferindo apenas quanto à história de cisalhamento da suspensão.

2.20.1- Tixotropia

O fenômeno da tixotropia consiste na redução da viscosidade aparente em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa ou tensão de cisalhamento constante. Este comportamento é freqüentemente observado em suspensões contendo aglomerados fracos de partículas, como aqueles responsáveis pelo aparecimento da pseudoplasticidade.

A tixotropia se manifesta em suspensões onde o processo de formação e distribuição dos aglomerados fracos é relativamente lento, o que torna dependente não só da condição de cisalhamento como também do tempo a uma determinada taxa de solitação fixa. O comportamento tixotrópico tem origem quando tais suspensões são mantidas a baixas taxas de cisalhamento por um longo período e, em seguida, são submetidas a taxas superiores em um intervalo relativamente curto de tempo. A aplicação de uma taxa de cisalhamento fixa superior favorece a destruição dos aglomerados e a redução da viscosidade aparente da suspensão. No entanto, esse processo não ocorre de forma instantânea e requer um certo intervalo de tempo para se proceder, o que resulta no aparecimento do comportamento tixotrópico da suspensão.

A orientação preferencial das partículas na suspensão em função da taxa de cisalhamento é um processo que também depende do tempo e pode originar o comportamento tixotrópico, da mesma forma que os aglomerados fracos da suspensão.

2.20.2- Reopexia

A reopexia é um fenômeno reológico caracterizado pelo aumento da viscosidade aparente em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa ou tensão de cisalhamento constante.

Pode ser considerada um fenômeno inverso da tixotropia e, por isso, é normalmente observada em suspensões contendo aglomerados fracos ou partículas assimétricas. Os dois comportamentos se distinguem quanto à história de cisalhamento das suspensões.

No caso da reopexia, o fenômeno ocorre quando suspensões contendo aglomerados fracos, por exemplo, são primeiramente mantidas em intenso cisalhamento por um longo intervalo e, em seguida, submetidas a baixas taxas em um período relativamente curto de tempo.

Ao contrário da tixotropia, uma parcela das partículas da suspensão, submetidas a baixa taxa de cisalhamento, se une gradativamente para a formação de novos aglomerados, que aumentam a viscosidade aparente da suspensão em função do tempo. Dada a semelhança entre os dois comportamentos, fenômenos de reopexia como esse são, em algumas literaturas, denominadas tixotropia negativa.

O comportamento reopéxico também pode se originar em suspensões contendo partículas cujas forças de atração entre si se acentuam com o tempo, aumentando a probabilidade de formação de aglomerados. Embora não se enquadre na definição mais usual de suspensão, este é o caso de suspensões contendo partículas que se dissolvem no meio líquido em função do tempo, originando uma elevada concentração de íons da solução. O aumento da concentração de tais íons no meio líquido acentua as forças de repulsão de origem eletrostática entre as partículas, favorecendo a atração mútua entre elas e a aglomeração da suspensão.

2.21- FORÇAS DE VAN DER WAALS

Uma vez que suspensões com partículas coloidais apresentam grande tendência a floculação, e que suspensões floculadas são de um modo geral inadequadas ao processamento cerâmico, conclui-se que é necessário criarem-se forças de repulsão entre as partículas, evitando que as colisões entre elas resultem na formação de flocos.

Essa força de repulsão deve ter magnitude e alcance suficientes para superar a atração entre as partículas, responsáveis pela floculação, o que leva à necessidade de se conhecer melhor as forças de atração, conhecidas como forças de van der Waals.

As forças de van der Waals, que atuam sempre no sentido de atração são responsáveis por uma série de comportamentos verificados na natureza, tais

como: a tensão superficial em líquidos, a resistência mecânica de sólidos e os materiais poliméricos.

A origem das forças de van der Waals esta relacionada à interação entre campos elétricos de dipolos atômicos e moleculares. Existem três tipos básicos de interações: (Pandolfelli, 1997).

- **Dipolo permanente-dipolo permanente:** neste caso, a interação entre campos elétricos de dois dipolos permanentes provoca a orientação dos mesmos, resultando na atração de ambos. Este tipo de interação é conhecido como interação de Keeson.
- **Dipolo permanente-dipolo induzido:** aqui, um dipolo permanente induz a formação de outro dipolo em uma molécula ou átomo polarizável. O dipolo induzido se orienta de tal maneira que ambos dipolos se atraem. Esta é a chamada interação Debye.
- **Dipolo induzido-dipolo induzido:** neste caso, uma flutuação instantânea na distribuição de cargas elétricas ao redor de um átomo induz a formação de outros dipolos nos átomos ou moléculas da vizinhança, resultando em uma interação média temporal atrativa. Este tipo de interação é conhecido como força de dispersão de London.

A energia de interação de van der Waals ente duas partículas é dependente de alguns fatores, como o formato das partículas e o meio em que elas se encontram.

2.22- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foi apresentado uma revisão bibliográfica da literatura técnica especializada, que serviu de base para o presente trabalho,

relacionando os principais conceitos referentes a esta área de interesse. No próximo capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento e realização deste trabalho.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, para caracterização e hidratação do tripolifosfato de sódio (TPF), identificação de suas fases cristalinas, bem como a adição da celulose carboximética como aditivo. Descrevem-se também os procedimentos experimentais e apresentam-se as matérias-primas utilizadas.

O trabalho experimental foi realizado junto à Universidade Federal de Santa Catarina, porém alguns experimentos foram feitos em outros centros de pesquisa.

Os procedimentos experimentais relacionados às curvas de defloculação, potencial Zeta, pH, DSC (calorimetria exploratória diferencial ou calorimetria diferencial de varredura), análise termogravimétrica (TGA) e obtenção da distribuição do tamanho de partículas por difração a laser foram realizados no Centro de Tecnologia em Cerâmica (CTC) situado em Criciúma-(S.C.); as análises de difrações de raios-X e as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Os demais ensaios, bem como o processo de hidratação, foram realizados no Laboratório de Controle de Processos (LCP) e no Laboratório de Materiais e Corrosão (LabMac), ambos do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.1- CARACTERIZAÇÃO DO TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO

Inicialmente, realizou-se a seleção de dois tripolifosfatos de sódio de fabricantes diferentes, que serviram como foco de estudo para o presente trabalho. Foram utilizados tripolifosfato de sódio fornecido pela empresa Frita SL e denominado TPF1 e fornecido pela empresa Vidres, denominado TPF2. O critério de seleção foi o de abranger tripolifosfatos de sódio que são mais utilizados no mercado cerâmico e considerados pelos ceramistas de boa qualidade, tendo também em vista que as empresas estão situadas em Criciúma e nos forneceram as amostras puras garantindo o tripolifosfato de sódio sem a adição de qualquer outra substância. Deve-se mencionar ainda que a opção de se trabalhar com apenas dois fabricantes se deu também para limitar o número de ensaios a serem realizados e é importante ressaltar que o número de empresas que atualmente vendem TPF para o mercado cerâmico se totaliza em quatro, portanto estamos abrangendo 50% do mercado.

3.1.1- Fluorescência de Raio-X

As análises químicas das amostras de tripolifosfatos de sódio foram realizadas através de fluorescência de raios-X (FRX) em um equipamento Philips, modelo PW 2400, com tubo de 3kW e alvo de ródio, sendo que as amostras em pó foram prensadas em forma de pastilhas. A análise química fornece dados fundamentais de grande utilidade industrial e científica apesar de não permitir uma avaliação completa das propriedades físico-químicas dos materiais, sendo assim realizou-se outros ensaios e a sua estrutura cristalina foi confirmada através da difração de raio-X.

A preparação das amostras em pó para as análises foi feita através de moagem manual, de aproximadamente 10g em almofariz de porcelana e passado em peneira de malha 200.

3.1.2- Difratometria de Raio-X

A técnica de difratometria de raios-X foi empregada neste trabalho com o objetivo de se identificar as fases cristalinas do tripolifosfato de sódio antes e depois de sua hidratação e assim confirmar a eficiência do método de hidratação proposto neste trabalho.

O método de difração de raios-X, em relação a outros métodos físicos, como a análise térmica diferencial, ou a análise química, tem a vantagem do difratograma apresentar um grande número de picos, o que facilita a identificação da composição do material analisado, principalmente no caso de misturas, onde pode haver uma superposição de alguns picos, mas nunca de todos, não havendo alteração da posição dos picos em relação à mistura, como ocorre na análise térmica diferencial.

A câmara de difração de pó é um cilindro oco metálico que é fixado próximo à janela de um tubo de raios-X. Um feixe de raios-X de comprimento de onda conhecido é produzido no tubo de raios-X, passa pelo material em forma de pó fino (passado em peneira de malha 200), colocado em um tubo capilar de vidro. Cada grupo de planos cristalinos irá difratar os raios X em um ângulo diferente. Um instrumento de registro gráfico automático, chamado difratógrafo ou difratômetro de raios-X, registra graficamente, em posição e intensidade os ângulos θ e as difrações correspondentes.

A *American Society for Testing Materials* (ASTM) possui um sistema de cartões, simples ou perfurados, ou um livro, em que são registrados os dados da maior parte das substâncias cristalinas conhecidas.

Com esse banco de dados podemos identificar as fases cristalinas do material utilizado. O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips, modelo Xpert, com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), um filtro de níquel instalado na ótica secundária, potência de 40kV e 30mA, fenda de divergência de 1° e fenda de recebimento de 0,1mm. Em todas as leituras usou-se um rotacionador de amostras, com rotação de 1 rpm, com o objetivo de minimizar efeitos de orientação preferencial.

Para a caracterização dos materiais, as amostras em pó, com granulometria inferior a $35\mu\text{m}$, foram compactadas em um porta amostra para a leitura da superfície inversa à de compactação, de modo a evitar possível orientação preferencial. As condições de varredura foram: passo de $0,05^\circ$, tempo de passo de 1s e intervalo de medida, em 2θ , de 10 a 60° . Para a identificação de fases, utilizou-se o banco de dados do equipamento.

3.1.3- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TG)

A análise térmica diferencial permite caracterizar o comportamento térmico do material, através da medição das variações de energia do material associada a uma alteração físico-química registrada a determinada temperatura. É a técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência em função da temperatura ou tempo, quando ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Este método consiste no aquecimento, em velocidade constante, de uma amostra juntamente com a substância termicamente inerte, registrando as diferenças de temperatura entre o padrão e a amostra em estudo, em função da temperatura. Quando ocorrem transformações endotérmicas ou exotérmicas estas aparecem como deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial ou termograma.

Neste tipo de ensaio é utilizada uma referência: a alumina, material que não sofre nenhuma alteração durante o aquecimento, considerada inerte. O confronto entre a temperatura da amostra em estudo e da amostra referência permite determinar se a reação ocorreu com liberação de calor (reação exotérmica) ou, se pelo contrário, se verificou absorção de energia (reação endotérmica). Dado que todas as reações ocorrem a temperaturas características, a posição de cada pico fornece indicações sobre o tipo de substâncias presentes na amostra.

Os ensaios foram realizados a uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto com ar sintético, num equipamento Netzsch STA 409 EP iniciando-se em 15°C até 1050°C, tanto o cadinho porta amostra utilizado quanto o de referência foram de alumina.

As análises térmicas diferenciais e análise térmica gravimétrica têm como objetivo identificar as temperaturas em que ocorrem as transformações físico-químicas. A análise térmica gravimétrica mostra claramente se houve ou não perda significativa de massa durante essas transformações.

A análise termogravimétrica é a técnica na qual a massa é monitorada como função de temperatura e tempo, enquanto que a amostra é submetida a um programa de temperatura controlada; o programa pode envolver aquecimento ou resfriamento (dinâmico) ou manter a temperatura constante (isoterma).

A termogravimetria registra massa ou alteração de massa de uma amostra como função de temperatura ou tempo, estas mudanças de massa podem ser devido à interação com a atmosfera, vaporização e decomposição. Neste trabalho as análises termogravimétricas foram realizadas com o intuito de verificar se ocorreu a hidratação.

3.1.4- Análise Granulométrica por Difração Laser

Foram realizadas análises granulométricas dos dois TPFs em um equipamento de difração laser. Utilizou-se cerca de 1g de amostra dispersa em álcool etílico visto que o tripolifosfato de sódio é solúvel em água, mas insolúvel em álcool etílico. Utilizando-se uma pipeta, introduziu-se a quantidade desta suspensão no equipamento até atingir uma concentração de partículas suficiente para a realização da medida. Fazendo-se medidas sucessivas, sempre sob a atuação de ultra-som, pôde-se acompanhar o processo de aglomeração das partículas da argila e com isso selecionar a medida mais representativa da distribuição do tamanho de partículas de cada tripolifosfato

de sódio utilizado. O equipamento utilizado foi o Cilas 1064L, meio suspensor: álcool hidratado 96 GL, temperatura de realização dos ensaios: $23,0 \pm 1,0$ °C.

3.1.5- Potencial Zeta

Utilizou-se o equipamento da marca Zeta Plus para medir os valores do potencial Zeta dos TPFs estudados. A diminuição do potencial Zeta é observada por uma diminuição da viscosidade do sistema.

Neste equipamento é possível medir a mobilidade eletroforética das partículas dispersas em água, via difração laser, e transforma-se este valor em potencial eletrocinético.

Para tal ensaio, preparou-se as amostras do seguinte modo:

Utilizou-se uma suspensão de caulim caracterizado em água destilada com uma concentração de 25% de sólidos à temperatura ambiente. Mediu-se o pH da suspensão em um equipamento pré-calibrado e estabilizado, com resolução de 0,01, retirou-se 2 mL de dispersão que é então diluída para 10 mL em água destilada, centrifugou-se a amostra cerca de 10 minutos a 1000 rpm, retirou-se uma amostra do sobrenadante da centrifugação com auxílio da seringa e adicionou-se a célula de leitura do analisador de potencial Zeta obtendo-se assim os valores do potencial Zeta da amostra expressos em mV (milivolts), registrados à cada medida.

O equipamento exige que as amostras sejam suficientemente diluídas para que não ocorram colisões entre as partículas que migram entre dois eletrodos, o que acarretaria em erro na medida da mobilidade eletroforética. O procedimento para esta análise tem como objetivo obter uma suspensão que possua apenas partículas com dimensões dentro da faixa coloidal.

3.1.6- pH

O pH é uma medida que pode descrever a capacidade dispersante de um defloculante. Um bom defloculante deve possuir duas características: fornecer cátions monovalentes e ter a capacidade de ter uma reação básica ou alcalina, pois a suspensão deve ter cátions monovalentes e OH^- livres para haver defloculação, os cátions defloculantes mais comuns são: Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ . Portanto os defloculantes são sais de metais alcalinos ou de amônio que se encontram dissociados em solução aquosa para dar uma reação alcalina.

Pesou-se cerca de 10g de amostra in natura, adiciona-se 100g de água destilada, homogeneizou-se por cerca de quinze minutos com agitador magnético. O eletrodo foi imerso na amostra e deixou-se em repouso por cerca de 5 minutos, a leitura foi realizada a temperatura ambiente. Este procedimento é repetido três vezes e fez-se uma média das leituras obtidas conforme mostra a equação 13. O pHmetro utilizado é da marca Quimis Aparelhos Científicos Ltda e modelo Q400A.

$$\text{pH}_{\text{Médio}} = (\text{pH}_1 + \text{pH}_2 + \text{pH}_3) \div 3 \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:

$\text{pH}_{\text{Médio}}$ = valor médio de pH;

pH_1 = valor de pH encontrado na primeira medida;

pH_2 = valor de pH encontrado na segunda medida;

pH_3 = valor de pH encontrado na terceira medida.

3.1.7- Medidas de Viscosidade

A curva de deflocação determina o ponto mínimo de viscosidade de uma suspensão pela adição de defloculantes. O ponto mínimo corresponde à máxima dispersão dos agregados das partículas. O melhor defloculante é o que confere para uma dada massa específica, a menor viscosidade ao mesmo tempo em que o mínimo obtido não seja muito agudo, de preferência que seja horizontal.

Preparou-se uma suspensão com 60% de concentração de sólidos secos (caulim), homogeneizou-se com agitador mecânico por aproximadamente cinco minutos, retirou-se uma amostra e adicionou-se os percentuais de defloculante desejados. Neste estudo foram utilizados 0,07%, 0,08%,0,09%,0,10%,0,11% e 0,15% pois abaixo de 0,10% é que pode-se notar com clareza a diferença no poder defloculante dos defloculantes utilizados. A mistura foi homogeneizada com um bastão de vidro e manteve-se a suspensão em agitador magnético por aproximadamente cinco minutos.

Os ensaios foram realizados em um Reômetro CSL² 2500 TA Instrument e um Viscosímetro da marca Bohlin Visco 88 acoplado a um computador. Com auxílio do software que acompanha o equipamento, coletou a aquisição de dados do gradiente de velocidade e viscosidade.

3.1.8- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações sobre a forma, distribuição e, eventualmente sobre o tipo de cristalização. Para este estudo, utilizou-se primeiramente, um microscópio Philips, modelo XL30 com filamento de tungstênio, acoplado com microsonda EDX. Este tipo de equipamento possui funcionamento iônico e resolução de 3,5nm.

3.1.9- Matéria Orgânica: Determinação do Teor de Carbono

A determinação do teor de carbono é de grande utilidade para prever a possível formação do coração negro em peças cerâmicas. Em argilas o teor de carbono desejável deve ser de até no máximo 0,1%.

Com o objetivo de garantir a qualidade de um produto é necessário realizar um controle de qualidade em todos os materiais empregados em sua fabricação e o tripolifosfato de sódio é uma matéria prima da qual não se conhece estudos sobre seu teor de carbono. Sendo assim realizou-se os ensaios de determinação de carbono para que se evite no futuro a formação de coração negro nas peças cerâmicas que, para serem eliminados necessitam de um aumento no ciclo de queima ou proporcionar uma atmosfera mais oxidante.

Secou-se as amostras a 60°C por 48 horas em estufa a 90° graus e calculou-se o percentual de umidade. Fez-se a determinação qualitativa de carbono orgânico do seguinte modo :

- Adicionou-se à amostra, uma solução de ácido clorídrico 4,0 Mol.dm⁻³. Agitou-se, utilizando agitador magnético, tapou-se o recipiente e deixou-se repousar durante quatro horas. Filtrou-se em cadinho de Gooch previamente tarado e lavou-se com muita água destilada a quente para a eliminação da acidez (cerca de dez lavagens aproximadamente).
- Secou-se a amostra em estufa a 100° graus por vinte e quatro horas. Pesou-se em balança analítica e calculou-se o percentual de carbono.

Calculou-se também o teor de carbono pelo método do forno tubular:

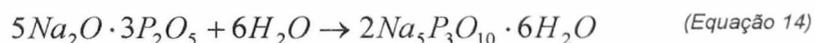
- Pesou-se com precisão de 0,1 mg, em uma navícula de quartzo cerca de 3 a 4 gramas da amostra escolhida. Introduziu-se a navícula com a amostra com auxílio de uma haste de alumínio para dentro do tubo de alumina do forno tubular e centralizou-a.

- Colocou-se nas torres I, II e respectivamente na III, cerca de 210 ml de solução de hidróxido de bário, e vedou-se as mesmas com as conexões de vidro e mangueiras de silicone. Testou-se se o sistema está sob vácuo.
- Ligou-se a bomba de vácuo e as conexões de entrada de oxigênio no tubo de alumina e equilibrou-se a pressão dentro do sistema.
- Após a estabilização da temperatura a 500°C, deixou-se o sistema ligado por cerca de noventa minutos.

3.2- HIDRATAÇÃO

O método de hidratação proposto visa garantir que toda forma anidra presente no tripolifosfato de sódio se converta em hexahidratada, modificando assim sua estrutura cristalina e modificando por consequência sua capacidade defloculante.

A reação de formação do tripolifosfato de sódio hexahidratado é:



Preparou-se uma solução contendo 40% de tripolifosfato de sódio para 60% de água destilada. Esta água tem que estar aquecida a 70°C, no máximo, pois se água a ser utilizada estiver em temperaturas mais elevadas o tripolifosfato de sódio não se hidrata facilmente.

Adicionou-se o tripolifosfato de sódio à água e não a água ao tripolifosfato de sódio, pois assim evita-se a formação de aglomerados densos, ou seja, diminui-se a formação de aglomerados do TPF. Manteve-se esta solução em agitação por cerca de 2 horas, ou seja, até que esteja totalmente homogêneo e sem aglomerados.

Caso se utilize água a temperatura ambiente, deve-se deixar a solução em agitação por cerca de 24 horas para que todo tripolifosfato de sódio da mistura possa se hidratar, visto que a solubilidade do TPF depende da temperatura.

Esta metodologia foi criada de acordo com a revisão bibliográfica encontrada [Othmer, 1982; Wazer, 1961 entre outros] e baseada em testes laboratoriais.

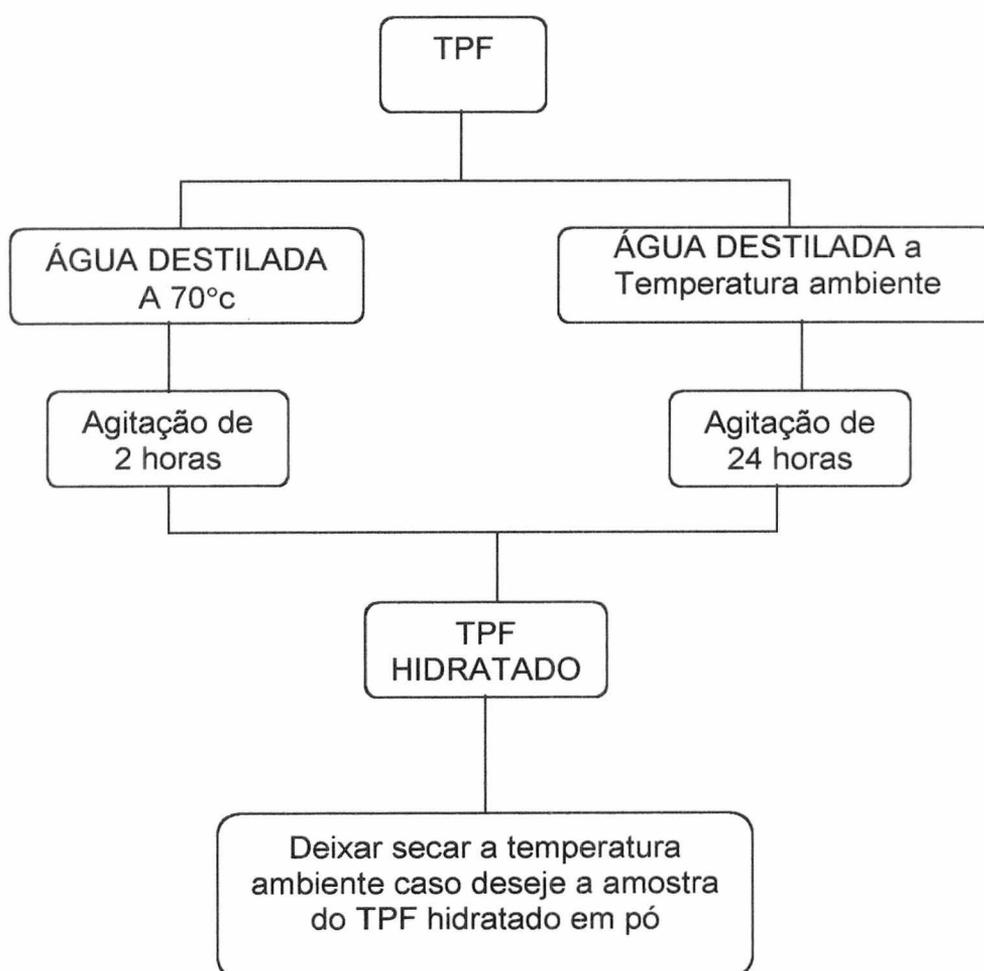


Figura 12- Fluxograma da hidratação do TPF.

3.3- CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM UTILIZADO

O caulim utilizado foi proveniente da BrasilMinas Indústria e Comércio Ltda cuja análise química e características descritas no apêndice I foi fornecida pela própria empresa.

3.4- CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE CARBOXIMÉTILICA SAL SÓDICO UTILIZADO.

O CMC utilizado foi proveniente da empresa Lambra Produtos Químicos Auxiliares Ltda referência MM3 e também o CMC *p.a.* Merk cujas características foram fornecida pelas empresas fornecedoras descritas no apêndice I.

3.5- FLUXOGRAMA DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS UTILIZADAS *IN NATURA* E HIDRATADAS

A figura 13 mostra o fluxograma das amostras utilizadas *in natura* do tripolifosfato de sódio.

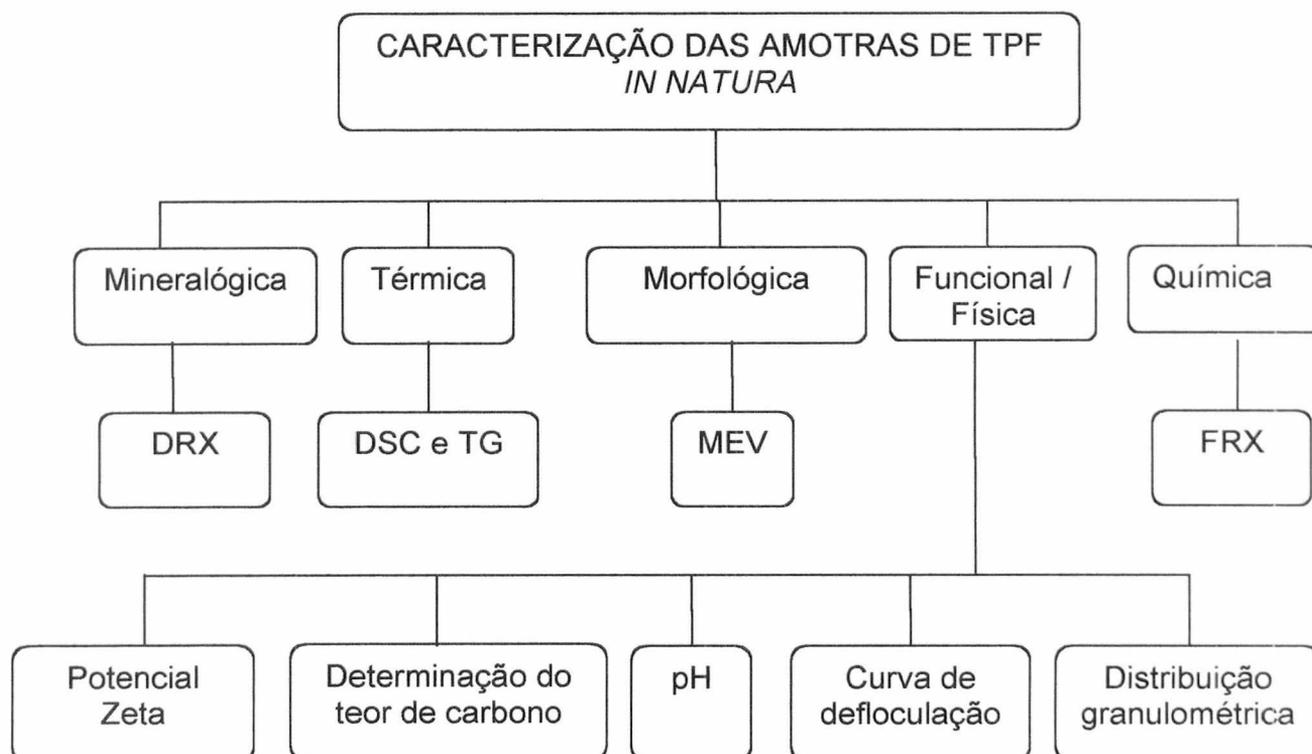


Figura 13- Ensaios de caracterização das amostras de tripolifosfato de sódio "*in natura*" onde DRX=Difração de Raios-X, DSC= Calorimetria Diferencial de Varredura, TG= Análise Termogravimétrica, MEV= Microscopia Eletrônica de Varredura, FRX=Fluorescência de Raios-X e pH= Potencial hidrogeniônico.

A figura 14 mostra o fluxograma das amostras do tripolifosfato de sódio utilizadas depois se serem submetidas ao processo de hidratação.

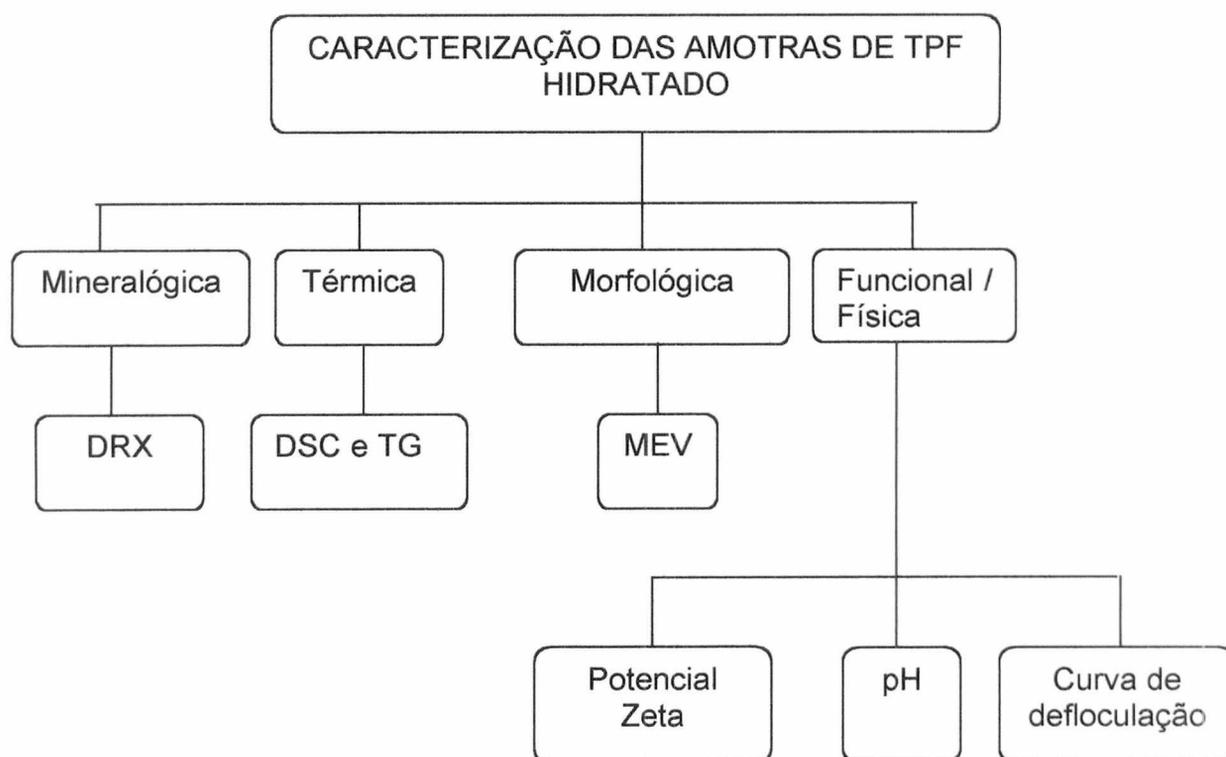


Figura 14- Ensaios de caracterização das amostras de tripolifosfato de sódio hidratado onde DRX=Difração de Raios-X, DSC= Calorimetria Diferencial de Varredura, TG= Análise Termogravimétrica, MEV= Microscopia Eletrônica de Varredura, e pH= Potencial hidrogeniônico.

3.6- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foram apresentados os procedimentos experimentais adotados para a realização do presente trabalho. Descreveu-se brevemente os tipos de equipamentos utilizados e técnicas instrumentais adotadas. Referiu-se a Fluorescência de Raios-X, Difração de Raios-X, Análise Termogravimétrica, Análise Térmica Diferencial e outras técnicas complementares tais como: Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Granulométrica por Difração Laser, Potencial Zeta, pH, Determinação do Teor de Carbono e Medidas de Viscosidade.

No capítulo 4 elucida-se a discussão dos resultados obtidos através da aplicação da metodologia descrita neste capítulo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos com a realização deste trabalho serão apresentados e discutidos, cuja ênfase principal é a hidratação do tripolifosfato de sódio. A caracterização e influência da hidratação do tripolifosfato de sódio serão descritas e analisadas. Também será discutida a influência da adição da celulose carboximetilica sódica sobre as propriedades reológicas das suspensões.

4.1- CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

4.1.1- Análise Química

No item 3.1.1 descreveu-se a metodologia de caracterização do tripolifosfato de sódio. Os primeiros ensaios foram os de análise química e difratometria de raios-X dos tripolifosfatos de sódio utilizados. A tabela 1 apresenta os resultados da análise química dos elementos mais representativos, presentes na composição de cada um.

Tabela 1-Análise Química dos tripolifosfatos de sódio.

Compostos	TPF 1 (%)	TPF 2 (%)
Al ₂ O ₃	0,08	0,04
CaO	0,01	0,02
Fe ₂ O ₃	0,03	0,02
K ₂ O	0,05	0,06
MnO	>0,01	0,01
Na ₂ O	37,24	41,68
P ₂ O ₅	62,98	59,15
SiO ₂	0,22	0,13
TiO	Não detectou	Não detectou
MgO	>0,1	Não detectou
P ₂ O ₅ / Na ₂ O	1,69	1,42

A análise química realizada por fluorescência de raios-X não permitiu quantificar nem identificar as fases cristalinas do tripolifosfato de sódio.

Os resultados apresentados na tabela 1 mostram que existem diferenças nos teores dos óxidos como Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, K₂O, que são os principais contaminantes em ordem de significância dos TPFs estudados. Segundo Santos (1989) os íons enxofre, ferro, cloro, alumínio, cálcio, magnésio são íons floculantes, ou seja, quanto maior os teores desses óxidos mais prejudicados ficam as propriedades defloculantes do tripolifosfato de sódio.

Outra diferença significativa entre os dois TPFs está na quantidade de P₂O₅ e Na₂O, sendo que o íon sódio é defloculante.

Para se estudar a influência desses íons calcula-se a relação P₂O₅/Na₂O de ambos TPFs e compara-se com o valor teórico cujo cálculo está descrito no apêndice II.

Considerando-se que em Na₅P₃O₁₀ tem-se $\frac{5}{2}$ Na₂O e $\frac{3}{2}$ P₂O₅, a relação teórica de P₂O₅ / Na₂O é de 1,37. Para o TPF1 a relação P₂O₅ / Na₂O é de 1,69 e para o TPF2 a relação P₂O₅ / Na₂O é de 1,42 que se aproxima mais do

teórico, isto significa que ambos estão acima do valor teórico respectivamente 23,36% e 3,57%. Assim o TPF1 apresenta uma relação P_2O_5 / Na_2O cerca de 17% mais elevada que o TPF 2. Isto se explica pelo fato que o TPF1 pode estar composto por polifosfatos sódicos de cadeia larga com relação mássica P_2O_5 / Na_2O maior, ou pode conter além de tripolifosfato de sódio, outros fosfatos de maior relação mássica P_2O_5 / Na_2O .

O TPF2 possui uma menor quantidade de íons flocculantes, pois possui menos Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} em comparação ao TPF1, possuindo apenas uma maior quantidade de CaO, sendo assim espera-se que o TPF2 seja mais eficiente que o TPF1.

4.1.2- Difractogramas

Os resultados das difrações de raios-X são apresentados antes e depois da hidratação do tripolifosfato de sódio, de ambas as matérias-primas onde são apresentadas as fases mineralógicas majoritárias.

As curvas de difração de raios-X comprovam que existe diferença antes e após a hidratação do tripolifosfato de sódio quanto à sua estrutura cristalina, o que prova que o método de hidratação proposto é simples e eficiente.

As figuras 15 e 17 apresentam o raio-X das amostras não hidratadas e para ambas a fase predominante é a anidra II (TPFII), após o processo de hidratação toda fase anidra se modificou para a fase hexahidratada conforme mostram as figuras 16 e 18, provando a eficiência do processo de hidratação proposto.

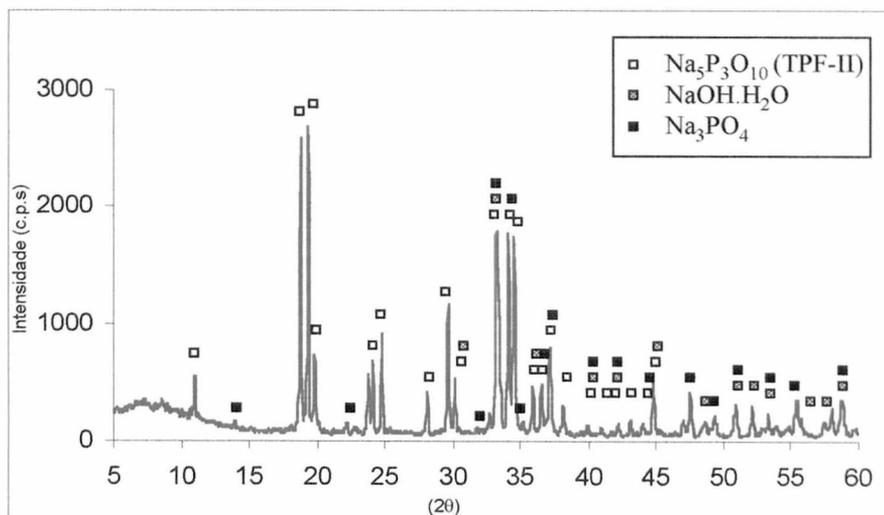


Figura 15- Difratoograma do TPF1 não hidratado.

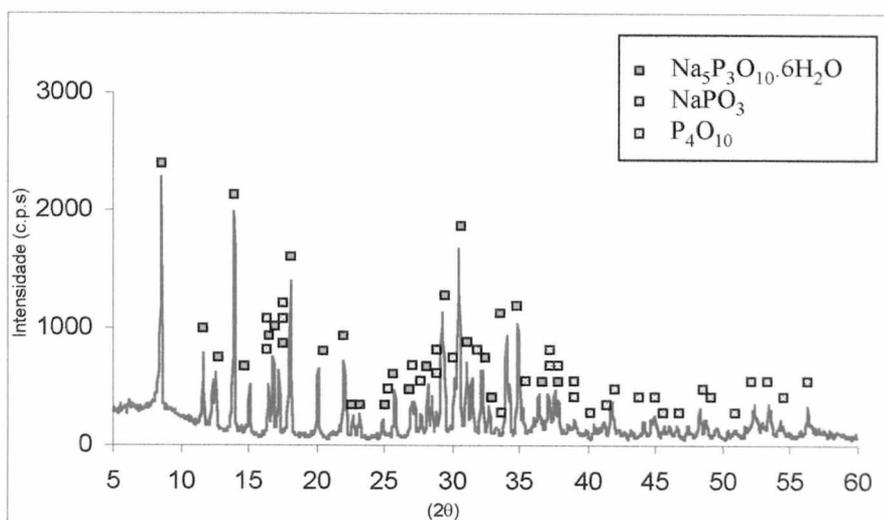


Figura 16- Difratoograma do TPF1 hidratado.

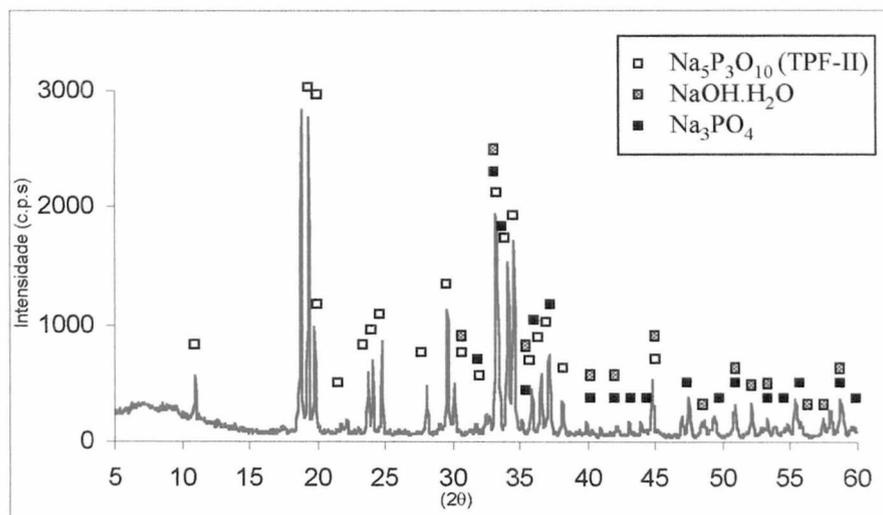


Figura 17- Difratograma do TPF2 não hidratado.

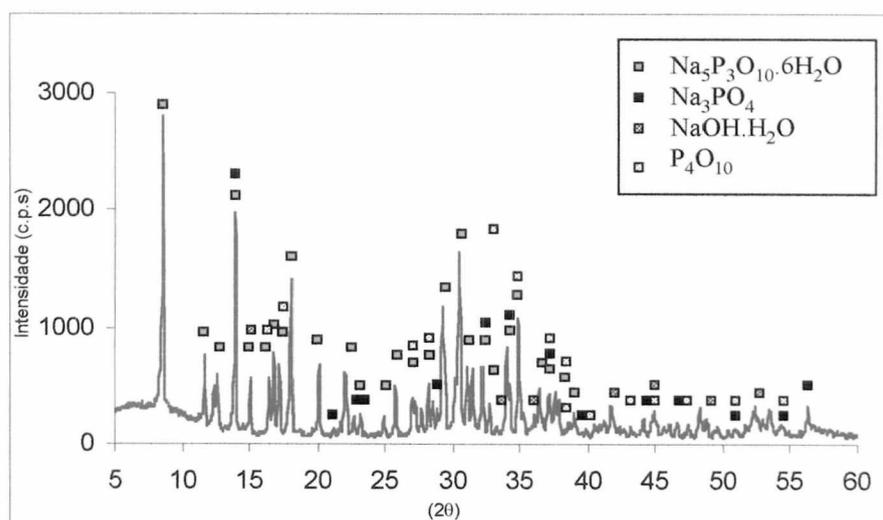


Figura 18- Difratograma do TPF2 hidratado.

Duas amostras hidratadas foram submetidas a tratamento térmico em mufla nas temperaturas de 350°C e 550°C respectivamente e posteriormente fez-se análise de DRX, pois existem divergências na literatura em relação a obtenção de tripolifosfato de sódio anidro proveniente do hidratado. Segundo Othmer (1982) uma vez o TPF hidratado ele jamais voltaria para o estado anidro e permaneceria hidratado até a sua completa degradação. Segundo Wazer (1961) a maneira mais eficiente de se obter as formas anidras do TPF é submetê-lo a tratamento térmico. Quando o TPF hidratado fosse submetido a

350 °C obteria-se a forma anidra II e quando submetido a 550°C obteria-se a forma anidra I. Para verificar qual estaria correto submeteu-se o TPF hidratado as respectivas temperaturas durante 2 horas em mufla e fez-se sua difração de raios-X, obtendo-se os seguintes resultados:

- comprovou-se que podemos obter através da estrutura cristalina hexahidratada as estruturas anidras, submetendo-as ao tratamento térmico durante 2 horas aproximadamente;
- Para a temperatura de 350°C a amostra hexahidratada passa para a estrutura cristalina anidra II, que é a estrutura do TPF em pó sem ser submetido a nenhum tipo de interferência (tratamento térmico, adição de aditivos, entre outros), conforme figura 19;
- Para a temperatura de 550°C a estrutura cristalina hexahidratada passa para a fase cristalina anidra I conforme a figura 20.

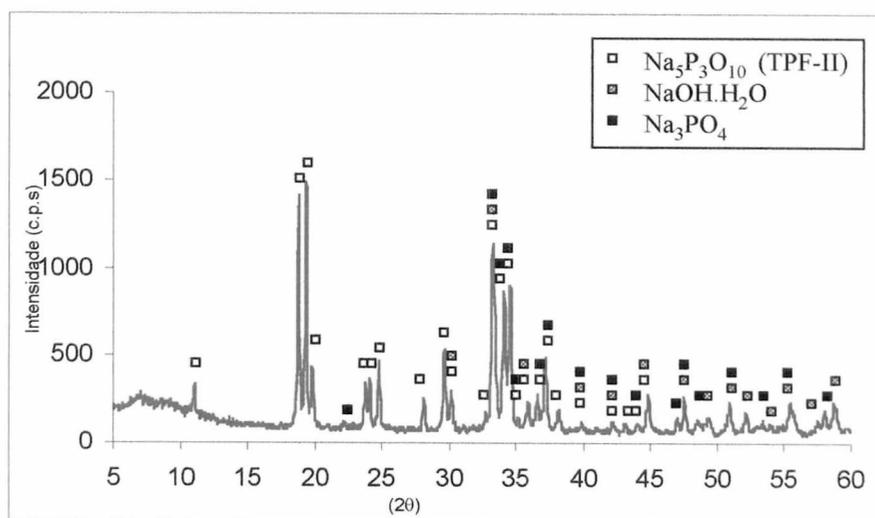


Figura 19- Difratograma do TPF hidratado calcinado a 350°C.

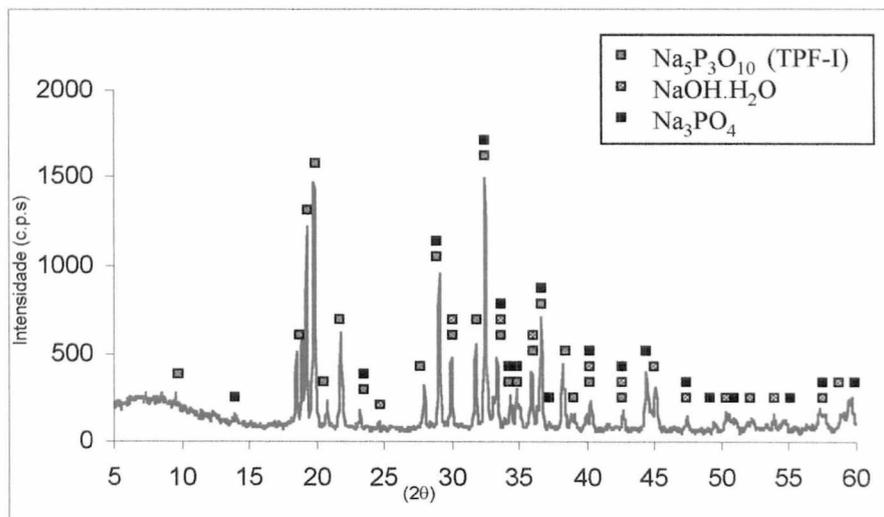


Figura 20- Difratograma do TPF hidratado calcinado a 550°C.

Com estes difratogramas se obtém a precisa identificação de fases utilizando-se o cartão do banco de dados do equipamento que registrava as formas anidras em cartões diferentes, mas não estava catalogado como forma anidra I e anidra II.

4.1.3- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TG)

As figuras 21 e 23 apresentam as curvas de DSC das amostras anidras respectivamente do TPF1 e TPF2 onde podemos destacar picos endotérmicos que estão relacionados a perda de água, temperatura onde ocorre a mudança das fases cristalinas e a temperatura de fusão. Detalhadamente destaca-se :

- i) um pico endotérmico a 103,5°C para o TPF1 e 91,8°C para o TPF2, que podem ser atribuídos à perda de umidade existente nas amostras.

- ii) um pico endotérmico a 130,6°C para o TPF1 e 126,6°C para o TPF2, que podem ser atribuídos à retirada total de água existente entre as moléculas.
- iii) um pico endotérmico a 562°C para o TPF1 e 535,7°C para o TPF2 que podem ser atribuídos a temperatura onde ocorre a mudança da fase cristalina hexahidratada para anidra 1.
- iv) um pico endotérmico a 615,6°C para o TPF1 e 621,4°C para o TPF2 que correspondem a temperatura de fusão do tripolifosfato de sódio.

Observa-se que para ambos os TPFs anidros seu DSC é muito semelhante com picos endotérmicos e temperaturas quase idênticas.

As figuras 22 e 24 apresentam as curvas de DSC das amostras hidratadas onde podemos destacar picos endotérmicos referentes a perda de água, mudança de fase cristalina e temperaturas de fusão das amostras, onde detalhadamente temos:

- i) um pico endotérmico a 100,8°C para o TPF1 hidratado e 111,2°C para o TPF2 hidratado que podem ser atribuídos a perda de umidade.
- ii) um pico endotérmico a 142,5°C para o TPF1 hidratado e dois picos endotérmicos de 134,8°C e 141,6 °C para o TPF2 hidratado que podem ser atribuídos ao desprendimento de água no interior das moléculas do TPF hexahidratado.
- iii) um pico endotérmico a 537,4°C para o TPF1 hidratado e 551,6°C para o TPF2 hidratado que pode ser atribuído a temperatura onde ocorre a mudança da fase cristalina hexahidratada para anidra I.

- iv) um pico endotérmico a 613,3°C para o TPF1 hidratado e 611,7°C para o TPF2 hidratado que corresponde a temperatura de fusão da amostra.

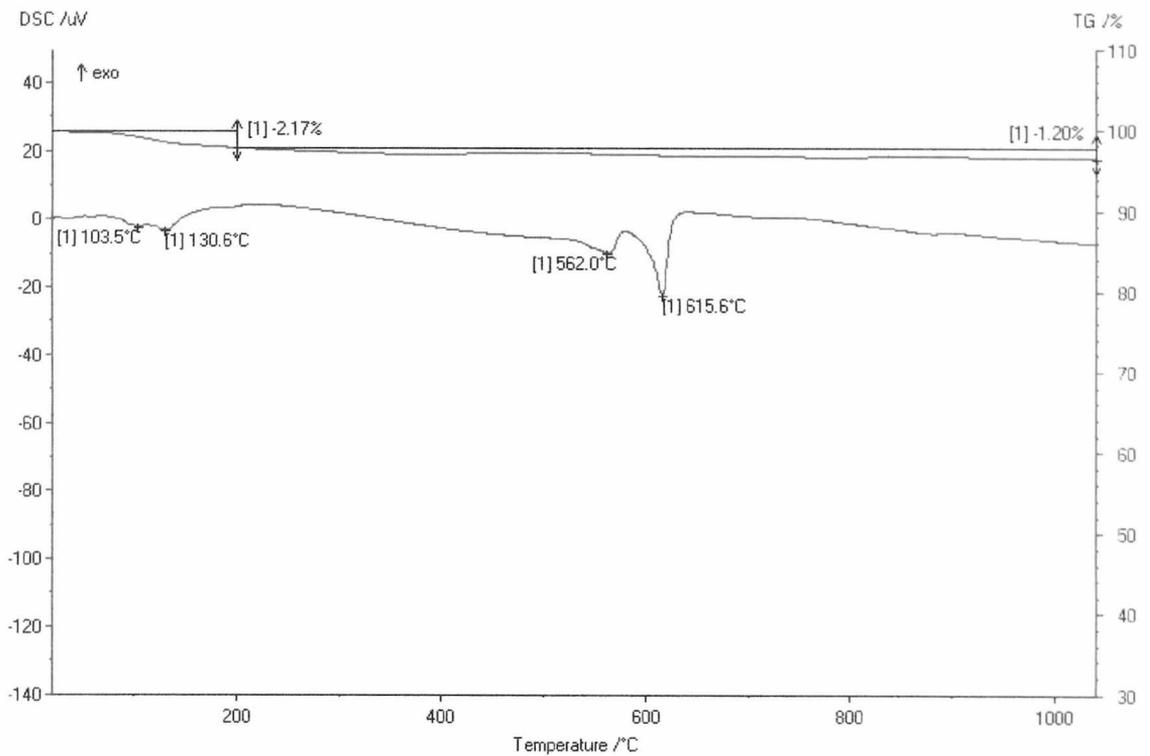


Figura 21- DSC do TPF1 não hidratado.

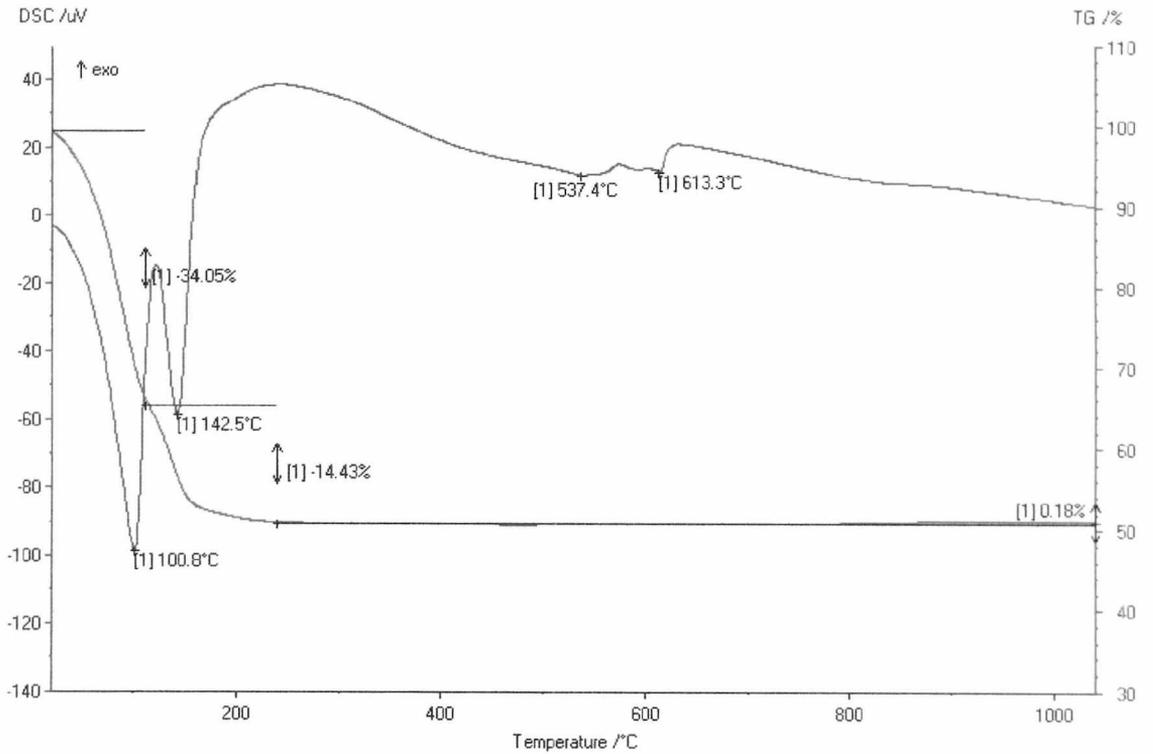


Figura 22- DSC do TPF1 hidratado.

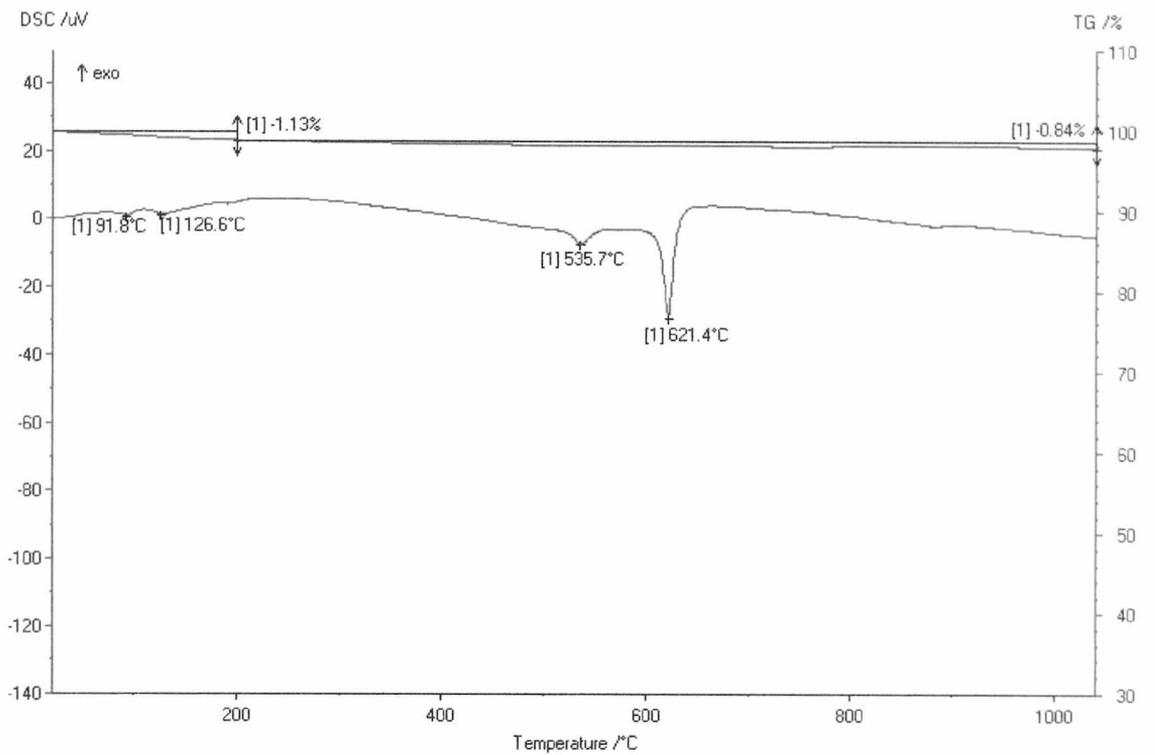


Figura 23- DSC do TPF2 não hidratado.

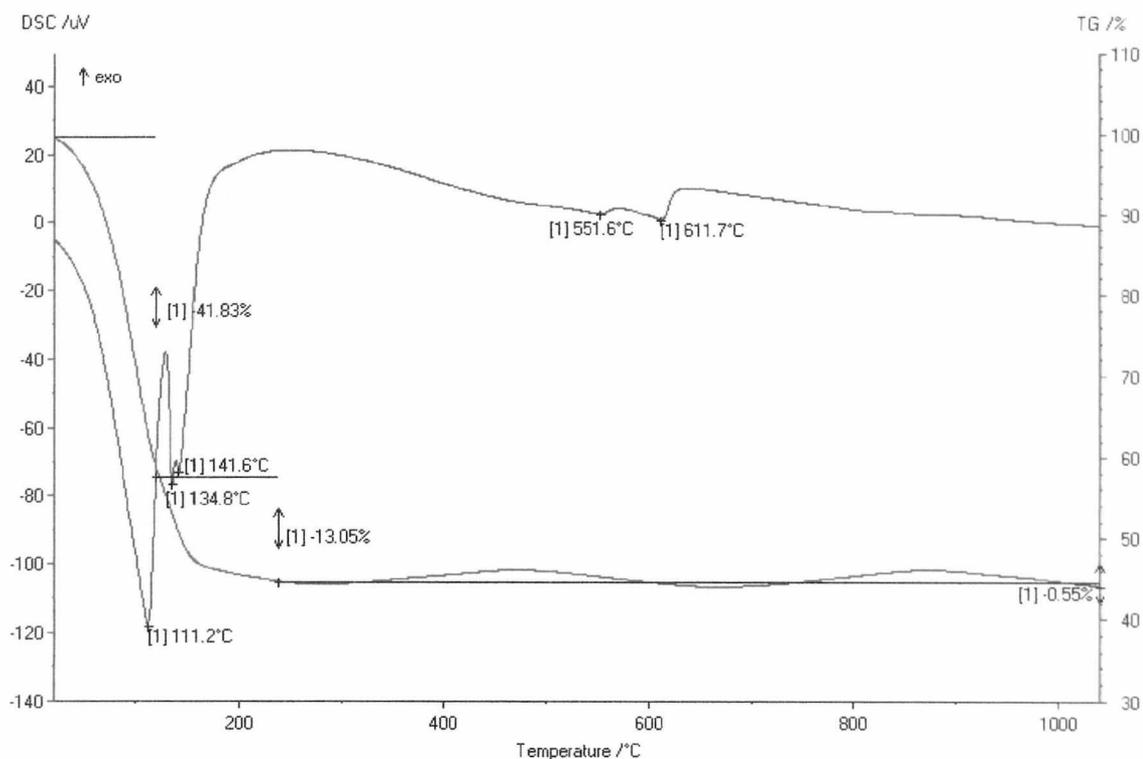


Figura 24- DSC do TPF2 hidratado.

As análises de DSC confirmam que as amostras se convertem para a estrutura cristalina hexahidratada após o procedimento de hidratação, confirmando que a metodologia é eficiente.

Nestas análises de DSC também se confirma as temperaturas de mudança de fase cristalina para anidra I e anidra II e a temperatura de fusão das amostras. Em todas as análises as temperaturas foram muito semelhantes e as pequenas diferenças pode se atribuir a erros experimentais.

Esperava-se encontrar um pico endotérmico a 350° correspondente a transformação da fase hexahidratada para a fase anidra II, porém a taxa de aquecimento utilizada deve ter sido muito elevada não se obtendo este pico nos DSC apresentados.

4.1.4- Análise Granulométrica por Difração Laser

Com base nas tabelas 2 e 3 construiu-se a figura 25 em que é possível fazer a análise da distribuição granulométrica do TPF1 e TPF2 não hidratados.

A figura 25 apresenta o resultado da distribuição granulométrica dos TPFs anidros. Os diâmetros máximos das partículas das distribuições granulométricas dos TPFs são idênticos, ambos TPFs apresentam partículas finas que tendem a ter distribuições de tamanhos de partículas mais homogêneas e como ambas as distribuições são muito semelhantes, não há diferenças significativas nesta análise que justifique a desigualdade entre os dois compostos em suas propriedades reológicas, principalmente como defloculante.

Tabela 2- Distribuição granulométrica para o TPF1

10 % das partículas abaixo de	2,32	µm
50 % das partículas abaixo de	18,98	µm
90 % das partículas abaixo de	40,69	µm
100 % das partículas abaixo de	71,00	µm

Tabela 3- Distribuição granulométrica para o TPF2

10 % das partículas abaixo de	2,40	µm
50 % das partículas abaixo de	18,85	µm
90 % das partículas abaixo de	44,22	µm
100 % das partículas abaixo de	71,00	µm

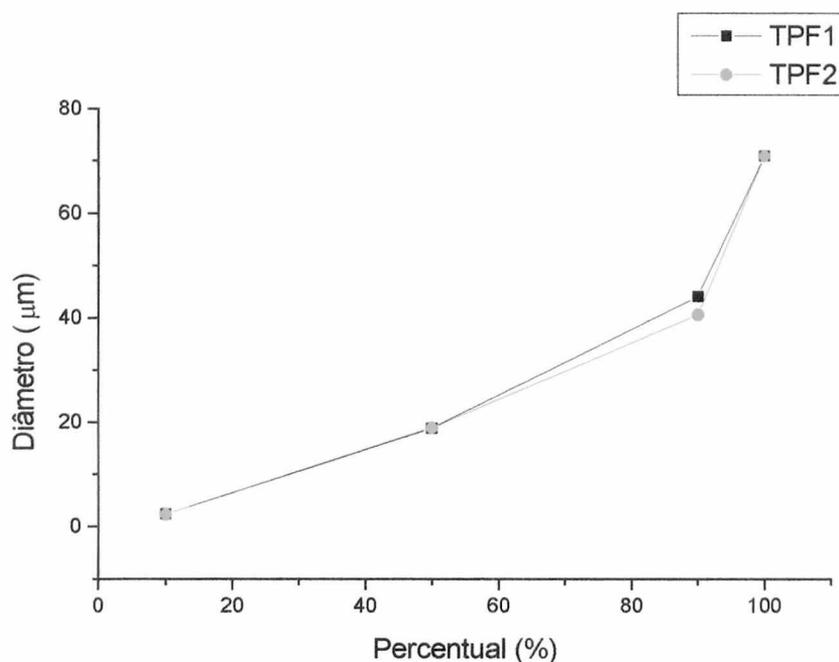


Figura 25- Análise da distribuição granulométrica do TPF1 e TPF2 não hidratados.

4.1.5- Medidas de Viscosidade.

Preparou-se uma suspensão com 60% de concentração de sólidos secos (caulim) e 40% de água conforme descrito no capítulo 3, e foram utilizados 0,07%, 0,08%, 0,09%, 0,10%, 0,11% e 0,15% de TPF obtendo-se os resultados contidos nas tabelas apresentadas no apêndice III.

A figura 26 mostra a curva de defloculação dos dois tripolifosfatos de sódio puros e observa-se claramente que o TPF2 é mais eficiente que o TPF1, este comportamento já era esperado devido a análise de fluorescência de raio-X conforme apresentada na tabela 1, o TPF2 como já foi comentado anteriormente possui menos íons floclulantes que o TPF1.

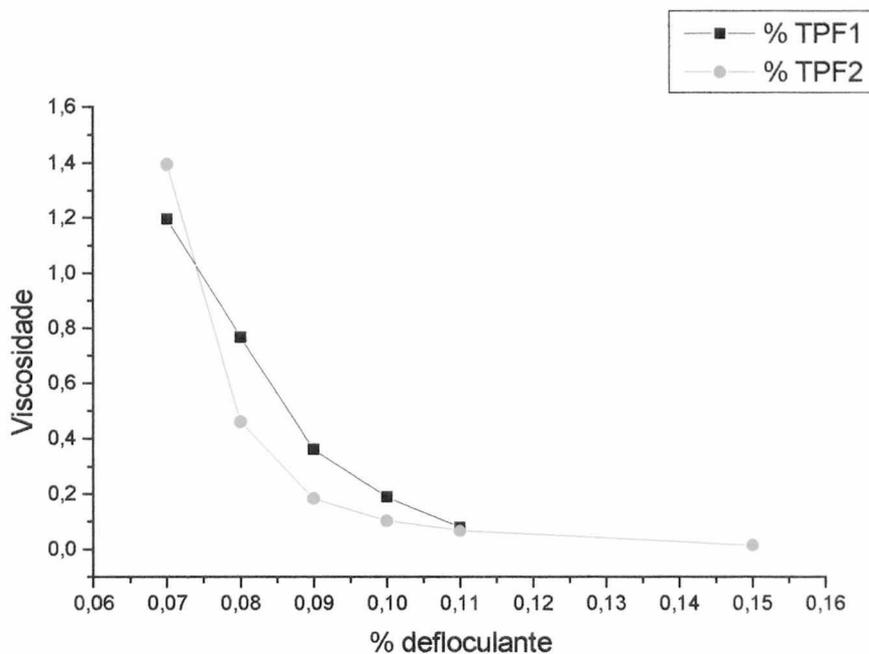


Figura 26- Viscosidade em função da porcentagem de defloculante para o TPF1 e TPF2.

Nas figuras 27 e 28 utiliza-se os TPFs puros e os TPFs adicionados de CMC, para se determinar o efeito deste aditivo e comprovar se sua presença realmente ajuda ou atrapalha a dispersão das suspensões cerâmicas.

Inicialmente na figura 27 observa-se que ocorre uma queda brusca da viscosidade até a adição de 0,10% e depois desse percentual as suspensões cerâmicas atingem uma viscosidade mais baixa e se estabiliza, porém ao utilizar quantidades muitas altas (acima de 0,10%) de CMC este composto começa a agir apenas como espessante, ou seja, não agindo mais como dispersante e a sua medida no viscosímetro tornou-se impossível. Esse declínio brusco de viscosidade pode ser prejudicial ao processo pelo fato de dificultar o seu controle. Na figura 28 isto não ocorre, porém o comportamento com ou sem CMC é muito semelhante o que o faz ser dispensável.

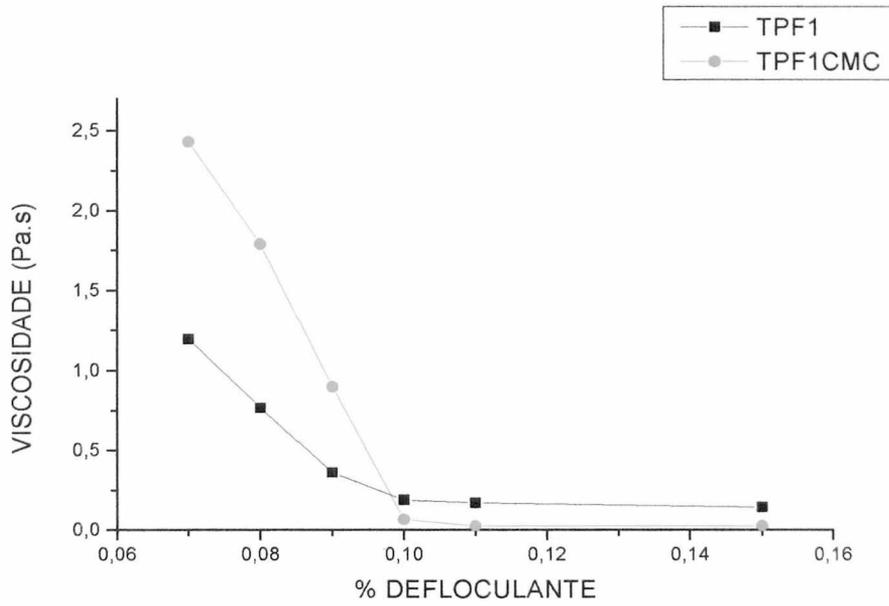


Figura 27- Viscosidade em função da percentagem de defloculante para o TPF1 e TPF1+CMC.

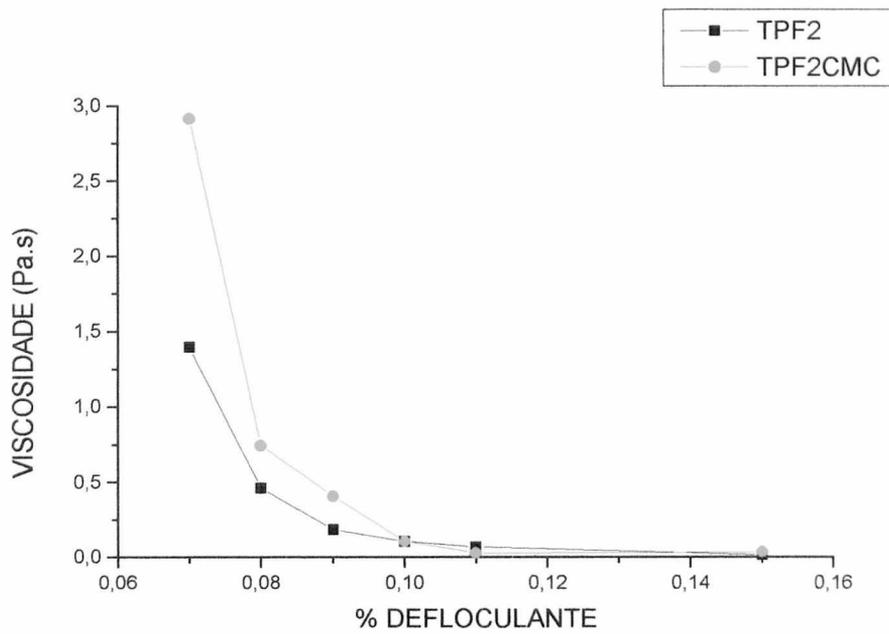


Figura 28- Viscosidade em função da percentagem de defloculante para o TPF2 e TPF2+CMC.

A figura 29 apresenta a curva de deflocação dos dois tripolifosfatos de sódio após o processo de hidratação, ou seja, ambos estão na sua forma cristalina hexahidratada. Observa-se que ambos apresentaram um comportamento reológico praticamente idênticos, não havendo mais a diferença de efetividade notada na figura 26.

Antes da hidratação, os íons flocculantes influenciam na curvas de deflocação como podemos observar na figura 26. Porém após a hidratação estes íons flocculantes não interferem significativamente nas curvas de comportamento reológico de viscosidade e ambos os tripolifosfatos de sódio apresentam comportamentos muito semelhantes ressaltando que ambos tornaram-se muito eficientes.

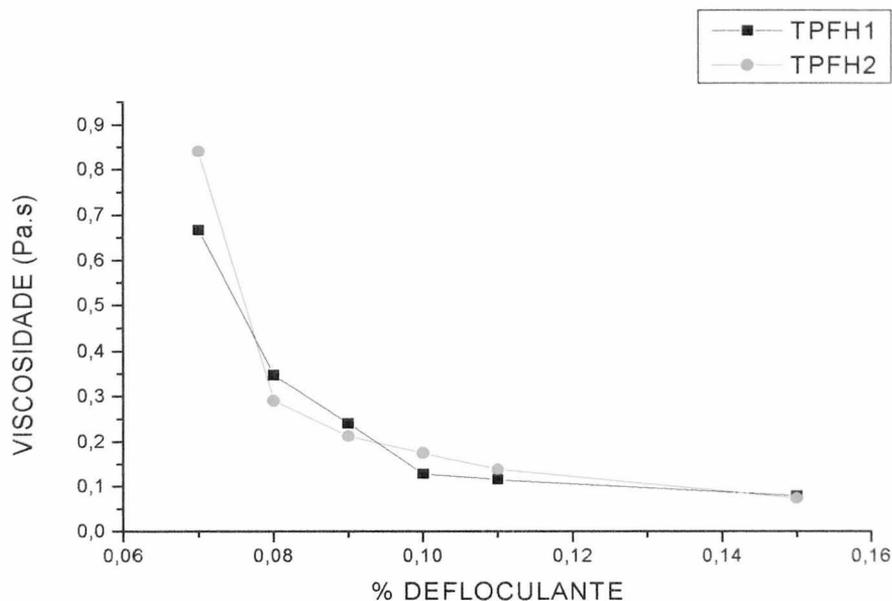


Figura 29- Viscosidade em função da porcentagem de defloculante para o TPF1 hidratado e TPF2 hidratado.

Certifica-se que independente do tipo do tripolifosfato de sódio sua efetividade aumenta com a hidratação como podemos notar nas figuras 30 e 31.

A figura 30 e 31 mostram que a efetividade do TPF após a sua hidratação é maior, pois com a mesma quantidade de sólidos o TPF hidratado consegue atingir uma viscosidade mais baixa e estabilizá-la sem ocorrer a sobredefloculação, sendo assim, atinge-se mais rapidamente a viscosidade desejada.

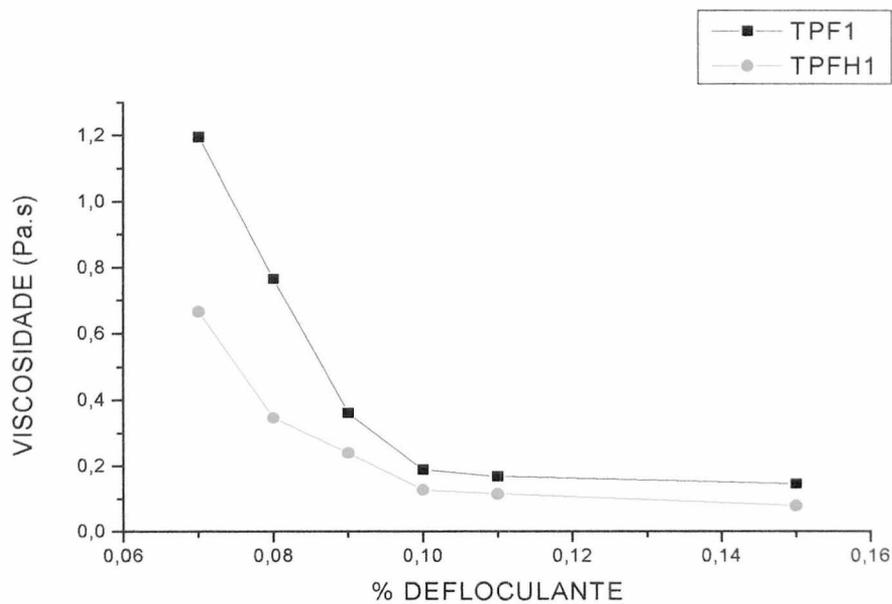


Figura 30- Viscosidade em função da porcentagem de defloculante para o TPF1 e TPF1 hidratado.

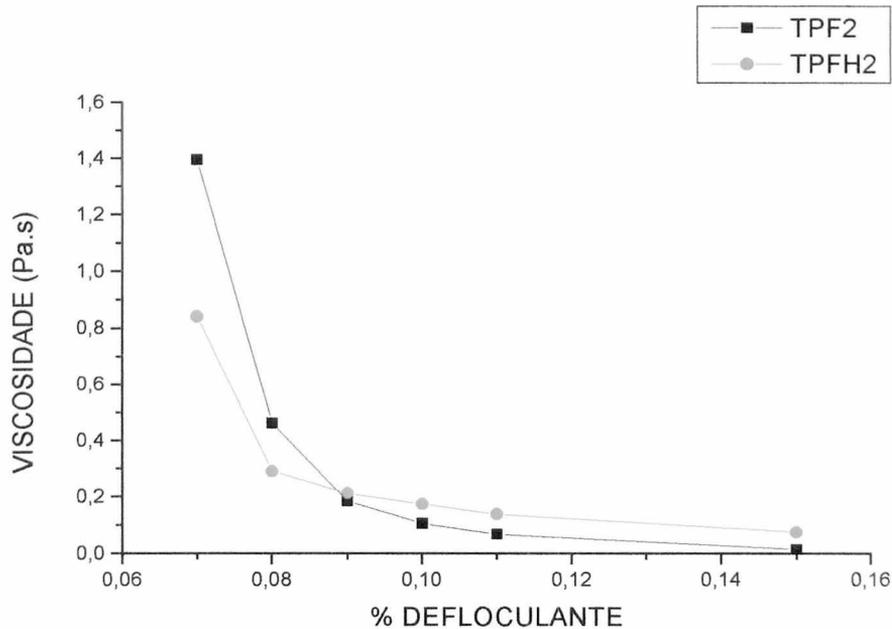


Figura 31- Viscosidade em função da porcentagem de defloculante para o TPF2 e TPF2 hidratado.

Existem no mercado tripolifosfatos de sódio com muitas impurezas, que são vendidos a outros setores do mercado consumidor, como por exemplo, indústrias de detergente. Por este motivo possuem preços bem inferiores aos oferecidos às indústrias cerâmicas. Porém com a aplicação da metodologia de hidratação, estes tripolifosfatos sódicos podem ser utilizados gerando uma economia no preço desta matéria prima e o custo com a água pode ser compensado com a água que já é utilizada nos moinhos das barbotinas e esmaltes, não gerando maiores custos e mantendo a densidade e viscosidade da mistura ideais, ou seja, não alterando o processo.

Com os TPFs hidratados, o CMC passa a não interferir de modo significativo na dispersão, já que ambas as curvas atingem a mesma viscosidade e o TPF hidratado sem o CMC mostra-se ainda mais eficiente, pois com a adição deste aditivo a viscosidade declina mais lentamente, o que torna o TPF apenas hidratado mais eficiente, conforme observa-se nas figuras 32 e 33.

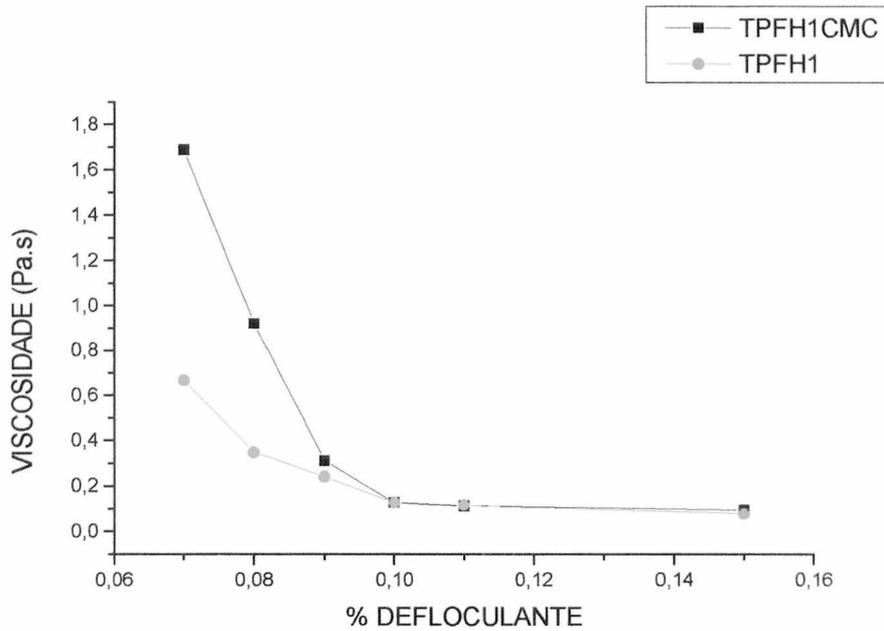


Figura 32- Viscosidade em função da percentagem de defloculante para o TPF1 hidratado e TPF1 hidratado +CMC.

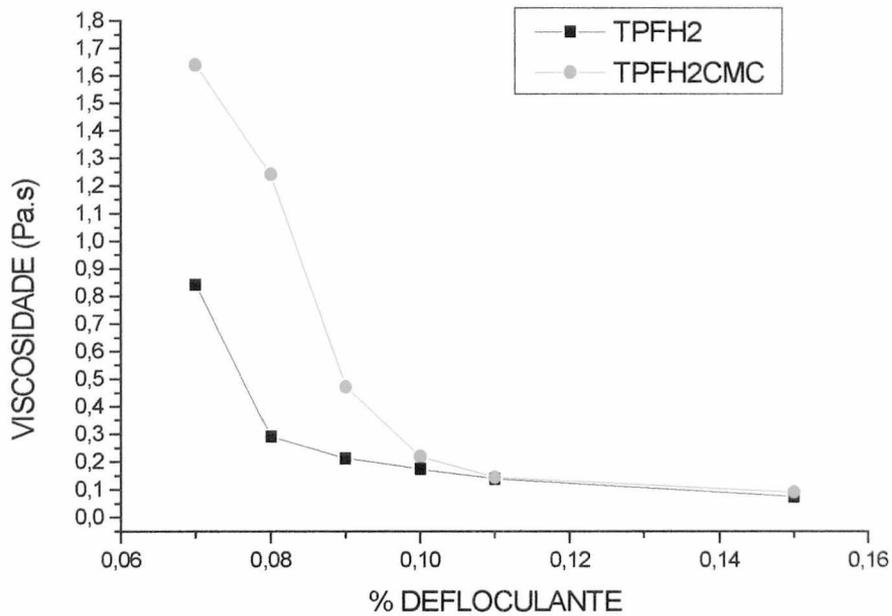


Figura 33- Viscosidade em função da percentagem de defloculante para o TPF2 hidratado e TPF2 hidratado + CMC.

A hidratação do tripolifosfato de sódio é um método simples e altamente eficiente, tendo em vista que se torna desnecessária a utilização do CMC como aditivo para auxiliar a deflocação e as impurezas que possam estar presentes não influenciam efetivamente na sua capacidade dispersante.

Na figura 34 podemos observar o comportamento do CMC como defloculante, esta análise só foi possível com o CMC comercial que possui muitas impurezas, pois com o CMC *p.a.* isto não acontece, por este aditivo se espessar rapidamente e impossibilitar a leitura do equipamento. Observa-se que o CMC diminui a viscosidade das suspensões, porém não a estabiliza sendo assim, torna-se um aditivo não muito confiável para ser utilizado como defloculante.

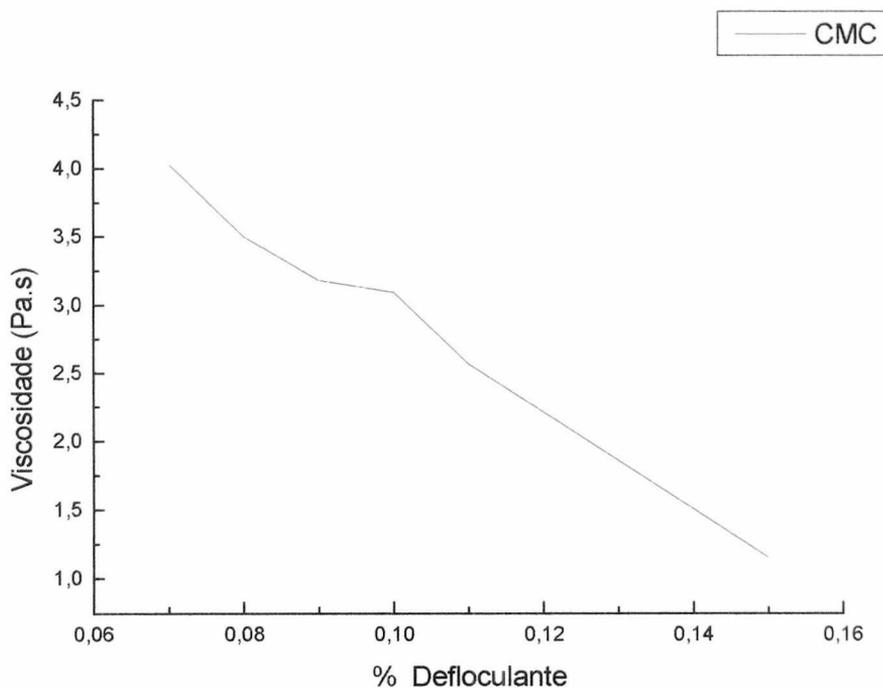


Figura 34- Viscosidade em função da porcentagem de defloculante para o CMC comercial.

4.1.6- Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V)

De uma forma geral, as imagens obtidas por M.E.V. apresentaram-se satisfatórias, principalmente com relação à identificação da forma dos cristais. As figuras mostram homogeneidade dos cristais no volume.

Nas figuras 35 e 37 apresentam respectivamente os TPFs não hidratados 1 e 2 com um aumento de 30 vezes, pode-se observar um aglomerado de partículas pequenas. Já nas figuras 36 e 38 apresentam respectivamente os TPFs hidratados 1 e 2 e pode-se observar um aglomerado de partículas que são maiores que os não hidratados.

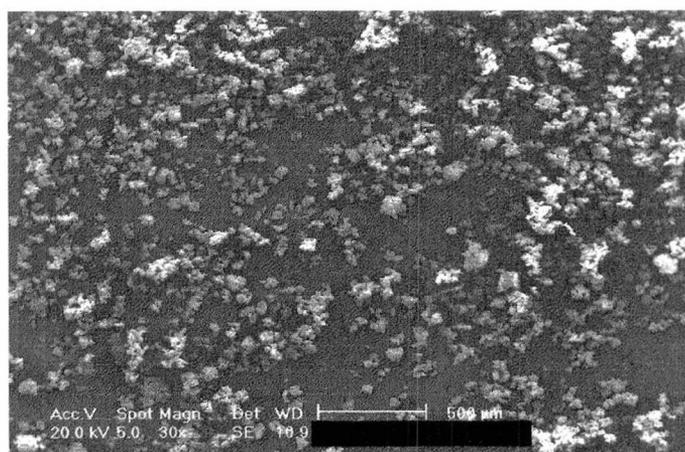


Figura 35- Microscopia eletrônica de varredura do TPF1 não hidratado, ampliação de 30 vezes.

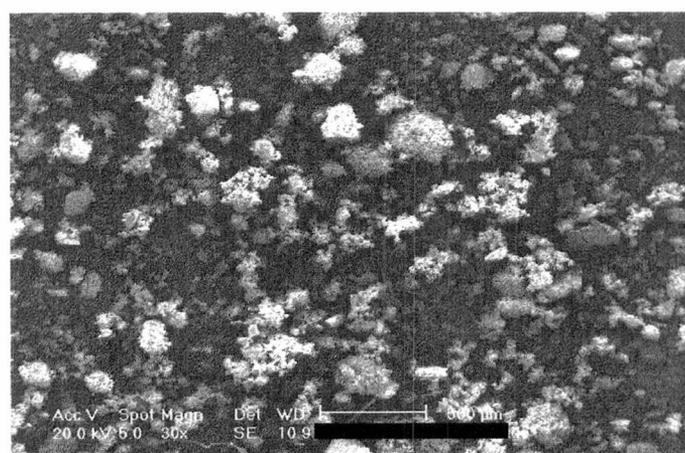


Figura 36- Microscopia eletrônica de varredura do TPF1 hidratado, ampliação de 30 vezes.

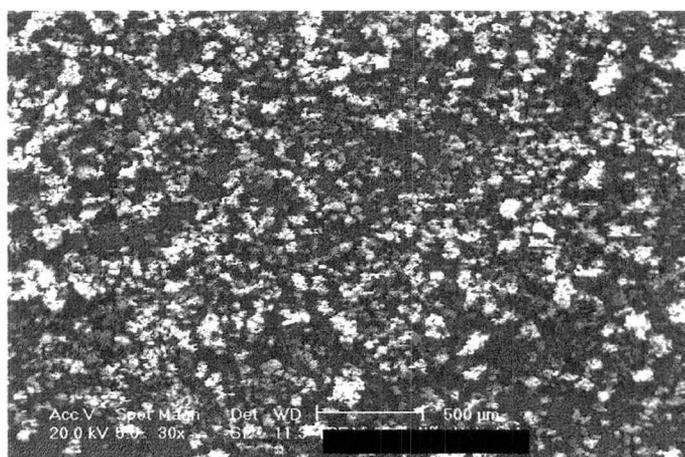


Figura 37- Microscopia eletrônica de varredura do TPF2 não hidratado, ampliação de 30 vezes.

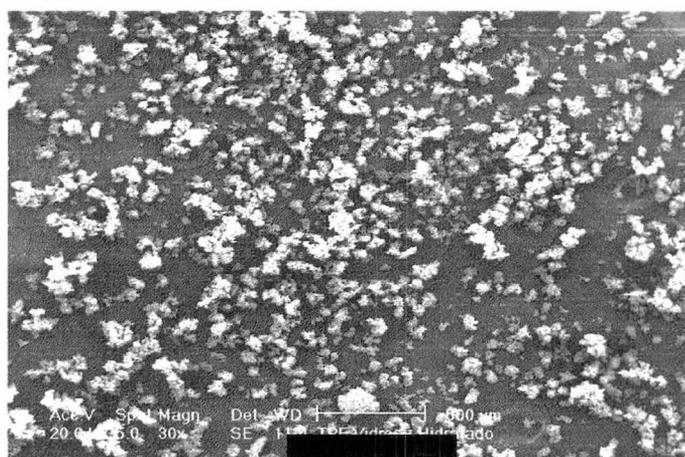


Figura 38- Microscopia eletrônica de varredura do TPF2 hidratado, ampliação de 30 vezes.

Nas figuras 39 e 41 apresentam respectivamente os TPFs não hidratados 1 e 2 com um aumento de 1500 vezes, ainda nota-se um aglomerado de partículas que possuem formas pontiagudas ou de bastonetes. Comparando-se com os aglomerados de partículas hidratadas, estas são bem mais arredondadas e não apresentam formas pontiagudas ou bastonetes como se pode observar nas figuras 40 e 42.

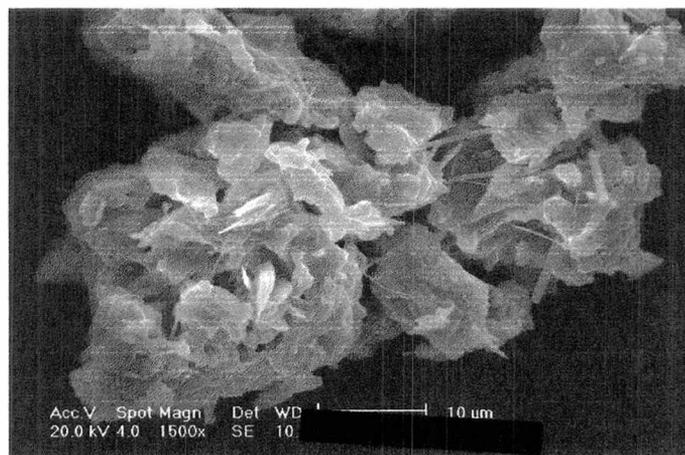


Figura 39- Microscopia eletrônica de varredura do TPF1 não hidratado, ampliação de 1500 vezes.

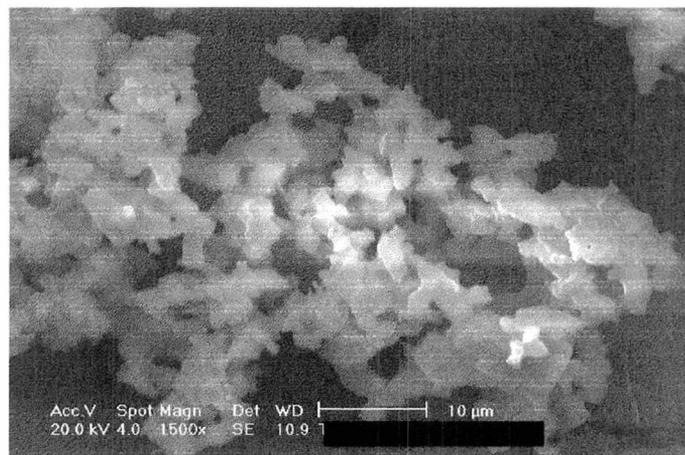


Figura 40- Microscopia eletrônica de varredura do TPF1 hidratado, ampliação de 1500 vezes.

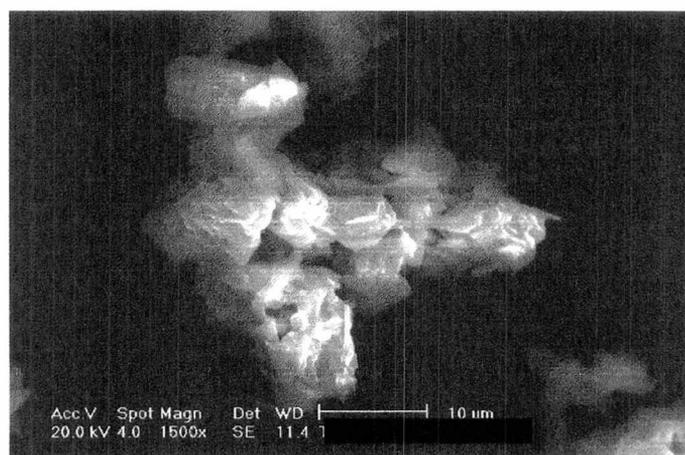


Figura 41- Microscopia eletrônica de varredura do TPF2 não hidratado, ampliação de 1500 vezes.

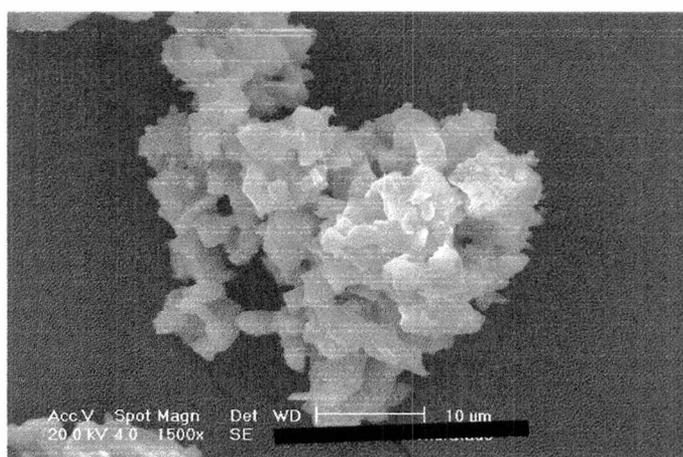


Figura 42- Microscopia eletrônica de varredura do TPF2 hidratado, ampliação de 1500 vezes.

As figuras 43 e 45 cujo aumento é de 6000 vezes, mostram claramente o formato das partículas não hidratadas dos TPFs, que são pontiagudas e em forma de bastonetes, já nas figuras 44 e 46 as partículas hidratadas são mais arredondadas e levemente maiores.

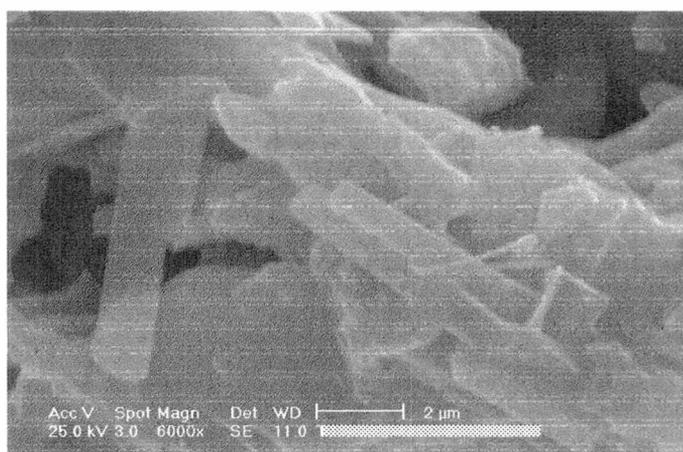


Figura 43- Microscopia eletrônica de varredura do TPF1 não hidratado, aumento de 6000 vezes.

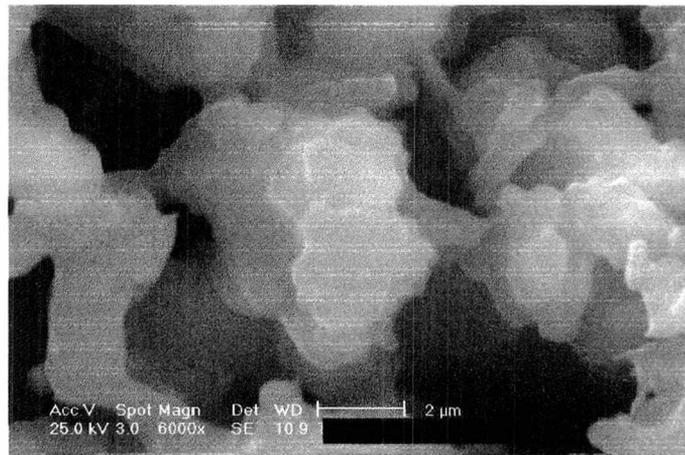


Figura 44- Microscopia eletrônica de varredura do TPF1 hidratado, ampliação de 6000 vezes.

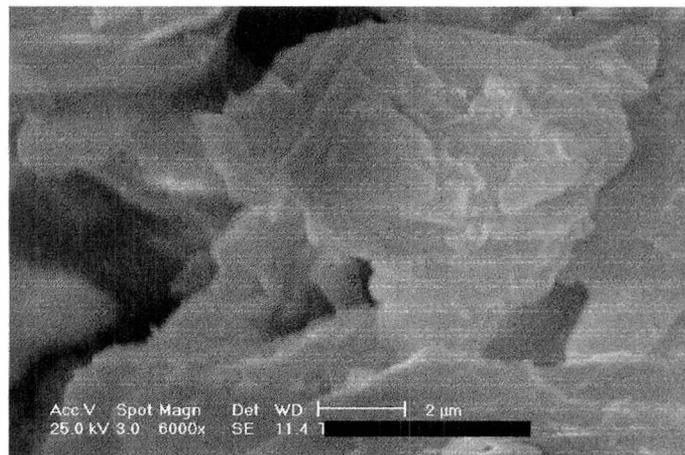


Figura 45- Microscopia eletrônica de varredura do TPF2 não hidratado, ampliação de 6000 vezes.

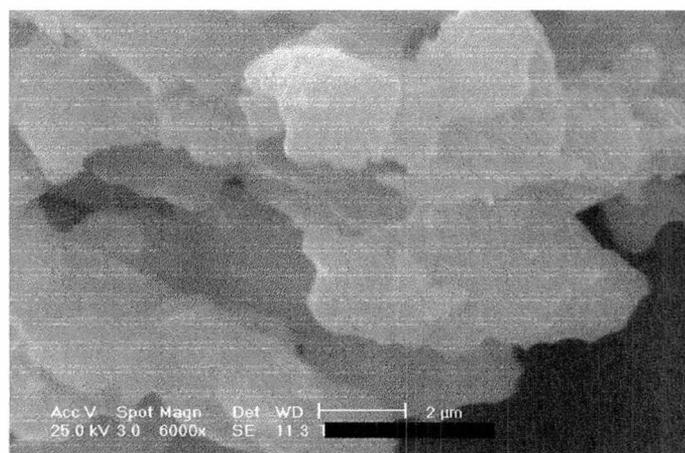


Figura 46- Microscopia eletrônica de varredura do TPF2 hidratado, ampliação de 6000 vezes.

A morfologia (considerando-se apenas a forma) é um fator que pode alterar as condições de empacotamento das partículas, solubilidade, etc.

Quanto mais afastada do formato esférico for a partícula em movimento, menor é a densidade de empacotamento de uma distribuição que a contenha. Isso ocorre devido à fricção interparticular, que surge pelo contato das superfícies irregulares das mesmas.

Quanto menor for o tamanho das partículas irregulares, maior esse efeito, em função da área superficial específica.

Partículas esféricas causam uma perturbação relativamente pequena nas linhas de fluxo de uma suspensão, se comparadas a partículas com maior fator forma. Partículas em forma de placas ou agulhas provocam turbulência no líquido ao girarem. Com isso, há maior dissipação de energia, o que é verificado como aumento na viscosidade (Pandolfelli, 1997), sendo assim os tripolifosfatos de sódio hidratados apresentam-se como partículas esféricas já os anidros apresentam-se como bastonetes e retardam a defloculação do sistema, resultando no aumento da viscosidade.

4.1.7- Matéria Orgânica: Determinação do Teor de Carbono

Ambos tripolifosfatos de sódio apresentam um teor de carbono semelhante (vide Tabela 4) e alto em relação à quantidade de carbono desejável em argilas (0,1%). Esta análise se faz necessária tendo-se em vista que acima de 0,1% de carbono nas matérias-primas analisadas para revestimentos cerâmicos, as peças cerâmicas começam a apresentar o chamado coração negro, que confere as peças propriedades indesejáveis como: menor resistência mecânica, porosidade no esmalte (manchas nas peças), alteração geométrica, alteração no relevo, entre outras coisas. Porém a quantidade utilizada de defloculante que será adicionada juntamente na massa é pequena; em uma tonelada teremos apenas 70 kg de defloculante e neste defloculante teremos cerca de 0,4% de matéria orgânica. Como as

indústrias cerâmicas já utilizam precauções para se evitar a formação de coração negro nas peças cerâmicas, devido à matéria orgânica contida nas argilas, estas precauções são suficientes para se eliminar a matéria orgânica contida no TPF.

Estas precauções na indústria cerâmica resumem-se basicamente em aumentar o ciclo de queima e proporcionar uma atmosfera mais oxidante, evitando-se a formação de coração negro nas peças. A tabela 4 apresenta os resultados da determinação de carbono por dois métodos e média dos métodos utilizados.

Tabela 4- Determinação de carbono por dois métodos e média dos métodos utilizados.

Amostras	Método 1 Forno Tubular 500°C/90 min (%) de Carbono	Método 2 Gravimétrico (%) de Carbono	Média dos Métodos 1 e 2 (%) de Carbono
TPF 1	0,35	0,38	0,37
TPF 2	0,40	0,37	0,38

4.2- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos ao longo deste trabalho. No próximo capítulo serão apresentadas as conclusões obtidas relacionadas com os resultados contidos neste capítulo.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Ao final do presente trabalho, devem ser feitas algumas considerações, que tem o intuito de apresentar as conclusões obtidas com a realização do mesmo.

O estudo das características e propriedades reológicas do tripolifosfato de sódio realizado, permitiu concluir que:

- No mercado existem tripolifosfatos de sódio compostos por diversas impurezas, dentre elas, muitos íons flocculantes que influenciam negativamente em seu desempenho como defloculante, sendo assim a caracterização química permite prever o comportamento reológico dos diferentes TPFs;
- A adição de celulose carboximetilica influencia no comportamento reológico do tripolifosfato de sódio em suas formas anidras, auxiliando na defloculação quando utilizado em pequenas quantidades (sugere-se até 0,10% da mistura defloculante contendo CMC como demonstrado no apêndice II). Porém esse auxílio é muito pequeno e se torna prejudicial se o CMC for utilizado em grande quantidade (acima de 0,10% de defloculante com CMC);

- Quando se trata do tripolifosfato de sódio hexahidratado, a celulose carboximetílica se faz desnecessária, não influenciando nas curvas de viscosidade. Sem o seu uso ocorre economia no processo, já que o CMC tem custo elevado;

- O tripolifosfato de sódio possui várias vantagens quando utilizado como defloculante, além da relação custo/benefício ser muito boa, este possui outras vantagens tais como: proporciona uma baixa viscosidade, dentro da faixa esperada pelos ceramistas; facilidade de manipulação; é utilizado em pequena quantidade; proporciona uma diminuição do potencial Zeta que pode ser observado macroscopicamente por uma diminuição da viscosidade do sistema argila+água, garantindo suas propriedades excelentes como defloculante;

- Todos os processos de defloculação causam 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. Neste estudo, quanto a adição do defloculante, o tripolifosfato de sódio, elimina-se completamente todas as componentes de atração entre as partículas das suspensões e a sua tensão de escoamento passa a ser nula;

- 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 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, depende do tempo;

- A introdução do tripolifosfato de sódio promove a diminuição da viscosidade aparente das suspensões de argila, pois causam um aumento do potencial Zeta de suas partículas. Através da mudança de pH, eliminam a carga positiva na região das arestas da partículas e como a concentração de íons em torno das partículas é pequena, ao se introduzir o tripolifosfato de sódio anidro, os íons Na^+ do defloculante formam uma dupla camada de grande espessura e é eliminada a possibilidade de atração entre as faces e as arestas das partículas das suspensões;

- O tripolifosfato de sódio proporciona um ponto mínimo de viscosidade correspondente a máxima dispersão dos agregados de partículas. É um bom defloculante, pois confere para uma dada massa específica, a menor viscosidade, ao mesmo tempo em que o mínimo obtido não é muito agudo, sendo quase um patamar horizontal. Não ocorre a sobredeflocação;

- A metodologia de hidratação do tripolifosfato de sódio se comprovou eficiente e simples, não requer equipamentos de custos elevados, nem pessoal especializado. Pode ser efetuado por empresas de pequeno, médio e grande porte sem grandes investimentos ou tecnologia avançada, além da vantagem principal de garantir que todo tripolifosfato de sódio utilizado seja altamente eficiente não importando

sua origem e suas impurezas, garantindo uma boa qualidade do produto final.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES

- Analisar a eficiência de moagem no setor produtivo com a metodologia proposta.
- Analisar os parâmetros do método de hidratação proposto, tais como: temperatura adequada da água, tempo ideal de agitação, influência da qualidade da água de hidratação, influência dos íons.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, C.R. et al. **Carboxymethylcellulose interaction with chemical solutes in water: a polarographic study**. Natural polymers and composites. 2000. 93-96 p.

AMORÓS, J.L. et al. **Comportamiento reológico de las suspensiones de esmalte**: Influencia de las características de la suspensión. Técnica Cerâmica, n. 214, 1992. 384-398p.

ANDREOLA, F; POZZI, P; RODRIGUES NETO, J.B. **Rheological behavior of an STP deflocculated kaolin**. The american ceramic society bulletin, dez. 1998. 68-71 p.

ANDREOLA, F et al. **Concentrated glaze suspensions**. American Ceramic Society Bulletin.v.73,n.10. out.1994. 75-78 p.

BALLESTER, J; CASADIO, V; GINÉS, F. **Liquid deflocculants**. In: QUALICER, 2000, Castellón, Proceedings. 23-25 p.

BELL, W.C. et al. **Ceramic fabrication process**. Cambridge.1957.

BLACK JR, H. **Determination of sodium carboxymethylcellulose in detergent mixtures**: By the anthone method. Analytical chemistry, v. 23, n. 12, dez.1951. 1792-1795 p.

BOU, E. et al. **Controle de qualidade dos tripolifosfatos sódicos empregados na fabricação de engobes e esmaltes**. Cerâmica industrial, São Paulo, v. 5, n.4, julho/agosto. 2000.

BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R.; KINGERY, W.D. **Introduction to ceramics**. New York: John Wiley & Sons inc. 2.ed. 1976.

BUSTAMANTE, G.M.; BRESSINI, J.C. **A indústria cerâmica brasileira**. Cerâmica Industrial, São Paulo, v.5, n.3, maio/junho. 2000. 31-36 p.

CALLISTER JR.; W.D. **Materials science and engineering**. 3.ed. New York: Wiley & Sons Inc. 1994.

CARRERA, L.C.M. et al. **Properties of metal complexes of some natural polymers**. Natural polymers and composites. 2000. 97-101 p.

CHANAT, S.; TRUJILLO, A.; ZIPPERIAN, D.C. **Ceramic microstructural analysis for quality control**. American ceramic society bulletin. v. 71, jul. 1992. 1077-1098 p.

CHECCHINATO, F. et al. **Síntese e caracterização do poli(acrilato de sódio) para fins de dispersão**. Maringá-P.R.: 4^o COBEQ- IC, 14 a 16 nov. 2001.

CHECCHINATO, F. et al. **Influência da hidratação e do aditivo orgânico sobre a ação defloculante do tripolifosfato de sódio em suspensões cerâmicas**. Maringá-P.R.: 4^o COBEQ- IC, nov. 2001.

CHECCHINATO, F. et al. **Study of the structure crystalline of the sodium tripoliphosphates**. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE – CSBMM 2001, Águas de Lindóia-S.P, out. 2001.

CHECCHINATO, F. et al. **Comportamento reológico do tripolifosfato de sódio ativado e hidratado em uma suspensão cerâmica**. In: XLI CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA-OLEOQUÍMICA INTEGRADA COM O EQUILÍBRIO AMBIENTAL. Porto Alegre-RS, set. 2001.

CHECCHINATO, F. et al. **Efeito da matéria orgânica e da hidratação no tripolifosfato de sódio em suspensões cerâmicas**. In: 45^o CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Florianópolis-S.C, jun. 2001.

CORBRIDGE, D.E.C. **Phosphorous: an outline of its chemistry, biochemistry and technology**. Netherlands: Elsevier scientific publishing company, 1978.

CRUZ, R.C.D; LOPES, R.P.A; HORTZA, D. **Reologia de suspensões cerâmicas**. Criciúma: CTC Centro de tecnologia em cerâmica. nov. 1996.

CULLITY, B.C. **Elements of X-ray diffraction**. 2.ed. New York: Addison-Wesley, 1978.

FAISON, J; HABER, R.A. **Use os polyphosphates as deflocculants of alumina**. *Ceram. eng. science proc.*, n. 12 [1-2], 1991. 106-115p.

FELTZ, A. **Amorphous: Inorganic materials and glass**: four connective network polymers. 1993. 91-135p.

FUNK, J.E; DINGER, D.R. **Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing**. London: kluwer academic publishers, 1994. 786p.

GUIDIS, G.G.; ALVAREZ, F.A. **Mecanismos de acción de los dispersantes em lãs barbotinas para cerâmica**. *Cerâmica y Cristal*, n. 120, maio. 1997. 27-35p.

HABER, R.A ; SMITH, P.A;. **Use of packing in optimization of slurry solid loading**. *Ceram. eng. science proc.*, n.10 [1-2], 1989. 1-11p.

HAUTH JR, W.E. **Slip casting of aluminum oxide**. *Journal of the American Society*, v. 32, n. 12, 1949. 394-397p.

HENCH, L.L; ONODA JR, G.Y. **Ceramic processing before firing**. New York: John wiley & sons, 1978. 61-73p e 235-251p.

HUNTER, R.J. **Introduction to modern colloid science**. New York: Oxford Science Publications, 1994.

INTERNATION STANDARD. **Phosphoric acid and sodium phosphates for industrial use**: determination of fluorine content, alizarin complexone and lanthanum nitrate photometric method, ISO 3360-1976 (E), 5p.

INTERNATION STANDARD. **Sodium tripolyphosphate and sodium pyrophosphate for industrial use**: determination of total phosphorus (V) oxide content , quinoline phosphomolybdate gravimetric method, ISO 3357-1975 (E), 3p.

INTERNATION STANDARD. **Sodium tripolyphosphate and sodium pyrophosphate for industrial use**: determination of particle size distribution by mechanical sieving, ISO 2996-1974 (E), 3p.

INTERNATION STANDARD. **Sodium tripolyphosphate and sodium pyrophosphate for industrial use**: determination of loss on ignition, ISO 853-1976 (E), 2p.

INTERNATION STANDARD. **Sodium tripolyphosphate and sodium pyrophosphate for industrial use**: determination of iron content, 2,2bipyridyl spectrophotometric method, ISO/ R 852-1968 (E), 5p.

INTERNATION STANDARD. **Sodium tripolyphosphate and sodium pyrophosphate for industrial use**: separation by column chromatography and determination of the different phosphate forms, ISO 3358-1979 (E), 10p.

INTERNATION STANDARD. **Sodium tripolyphosphate and sodium pyrophosphate for industrial use**: determination of orthophosphate content, photometric method using the reduce molybdophosphate, ISO 2998-1974(E), 4p.

INTERNATION STANDARD. **Sodium tripolyphosphate for industrial use**: estimation of tripolyphosphate content, tris(ethylenediamine) cobalt (III) chloride gravimetric method, ISO 3000-1974(E), 3p.

INTERNATION STANDARD. **Sodium tripolyphosphate for industrial use**: measurement of pH, potentiometric method, ISO 851-1976(E), 2p.

INTERNATION STANDARD. **Sodium tripolyphosphate for industrial use**: determination of matter insoluble in water, ISO 850-1976 (E), 2p.

KINGERY, W.D. et al. **Ceramic fabrication processes**, Cambridge. 1957.

LAGALY, G. **Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions**. Applied clay science, Amsterdam: Elsevier science publishers, n.4, 1989. 105-123p.

LIDE, D.R. **Handbook of chemistry and physics**. 80 ed. New York: CRC press, 1999.

MAAR, J.H. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. Editora Blucher Ltda, 1975. 143-157 p.

MACCARI NETO, A. **Estudo da substituição do tripolifosfato de sódio por um defloculante de ação polimérica em um esmalte branco brilhante de biqueima**. Biblioteca do Colégio Maximiliano Gaidzinski. Cocal do sul. dez.1998.

MANFREDINI, T. et al. **Monomeric and oligomeric phosphates as deflocculants of concentrated aqueous clay suspensions**. Applied clay science, Amsterdam: Elsevier science publishers, n.5, 1990. 193-201p.

MANFREDINI, T; PELLACANI. G.C; POZZI.P. **Sodium silicates as deflocculating agents for clays**. Industrial Ceramics. v. 7, n.2, 1987. 85-87 p.

MANFREDINI, T. et al. **Some General Considerations on the rheological behaviour of aqueous clay suspensions**: dependence on the physico-chemical properties of inorganic salts, calcium(II) ion presence and grinding times. Industrial Ceramics. v. 8, n. 1989. 258-61 p.

MAYER, G.M. et al. **Influência do procedimento de medição nas características reológicas de uma suspensão cerâmica**. 45^o CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA, Florianópolis, maio/junho.2001.

MCGEARY, R.K. **Mechanical packing of spherical particles**. *Journal of the American Ceramic Society*, v.44, 1961. 513-522 p.

MCGEARY, R.K. **Mechanical packing of spherical particles.** *Journal of the American Ceramic Society.* v.44, 1961.

NAVARRO, J.E; FUENTES, A.B.; JIMÉNEZ, C.A. **Los defloculantes y su acción en las pastas cerámicas para atomización.** *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.,* v. 22, n. 3, 143-148 p.

NGUYEN, Q.D; BOGER, D.V. **Exploiting the rheology of highly concentrated suspensions.** *Proc IX Congress on Rheology. Mexico.* 1984. 153-171p.

NOGUEIRA, A. et al, **Viscosidade de uma barbotina,** Florianópolis, apostila UFSC, maio 1997.

NORTON, F.H. **Elements of ceramics.** Addison wesley publishing company, março, 1957. 87-93p.

ORTEGA, F.S; PILEGGI, R.G; PANDOLFELLI, V.C. **Análise da relação entre a distância de separação entre as partículas (IPS) e viscosidade das suspensões.** *Cerâmica,* v.45, n.295, 1999.

OTHMER, K. **Encyclopedia of Chemical technology:** Phosphoric acids and phosphates. New York: John Wiley, 3rd ed. v. 17, 1982. 426-472 p.

OUMALOUL, M; JARRIGE, J; MEXMAIN, J. **Dispersion of alumina in water with the sodium metaphosphate,** *Strutural ceramics processing, microstructure and properties: proceedings of the 11th International Symposium on Metallurgy and Materials Science,* France: 3-7 set.1990.

PANDOLFELLI, V.C. et al. **Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersantes poliacrílicos.** *Cerâmica industrial,* São Paulo, v.2, n. 5-6, set/dez. 1997. 34-37 p.

PANDOLFELLI, V.C, et al. **Dispersão e empacotamento de partículas:** princípios e aplicações em processamento cerâmico. São Paulo: Fazendo arte, 2000.

PANDOLFELLI, V.C. et al. **Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas Parte I: fundamentos.** Cerâmica, São Paulo, v.43, n.279, jan/fev. 1997. 5-10 p.

PANDOLFELLI, V.C. et al. **Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas Parte II: mecanismos de estabilidade eletrostática e estérica.** Cerâmica, São Paulo, v.43, n.280, mar/abr. 1997. 77-83 p.

PANDOLFELLI, V.C. et al. **Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas Parte III: mecanismos de estabilização eletroestérica de suspensões com alumina.** Cerâmica, São Paulo, v.43, n.281-282, p.113-119, mai/jun. 1997.

PARFITT, R.L. **Anion adsorption by soils.** Advances Agronomy n. 2131000. 1978.

PELLACANI, G.C; MANFREDINI, T. **Indagini reologiche su sospensione di argille per la ottimizzazione di processi di deflocculazione.** Ceramurgia, n. 1, 1986. 30-33 p.

PEREIRA, F.R. **Reologia de suspensões cerâmicas.** CTC Centro de tecnologia cerâmica. Criciúma: maio. 2000.

PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. **Manual de engenharia química.** Rio de Janeiro: Guanabara Dois s.a. 1980.

PHELPS, G.W. **Slip casting.** Ceramic Monographs handbook of ceramics. USA: Verlag schmid gmbh freiburg i, 1982. 1-9 p.

PILEGGI, R.G; PANDOLFELLI, V.C. **Reflexões sobre distribuição granulométrica e sua correlação com a reologia de concretos refratários.** Ceramic News- Special south América, v.3, 1999.

PILLEGGI, R.G; STUART, A.R; PANDOLFELLI, V.C. **Um modelo para previsão da viscosidade mínima de suspensões cerâmicas.** Cerâmica, São Paulo, v. 46, set, 2000. 160-165 p.

POZZI, P. et al. **Emprego do fosfonato de sódio como defloculante de suspensões coloidais de argilas.** Cerâmica e informação, n.10, maio/junho. 2000. 43-48 p.

POZZI, P. et al. **La reologia dei materiali ceramici tradizionali,** gruppo editoriale editrice. 1994.

POZZI, P, et al. **Reologia cerâmica aplicada.** Bologna: Faenza editrice, 1989.

REED, J.S., **Principles of Ceramic Processing,** New York: John Wiley & Sons, Inc., 2nd ed.1992.

RODRIGUES NETO, J. B., **Mecanismos de defloculação de suspensões coloidais de argila,** 1999, tese de doutorado-Engenharia de Materiais-Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis.

ROSA, A. S. N. **Influencia das características de matérias-primas e de tipos de defloculantes sobre o comportamento reológico de barbotinas de massa cerâmica para monoporosa,** 1999, dissertação de mestrado, Engenharia de Materiais-Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis.

SACHS, M.D;TSENG,T. **Role of sodium citrate in aqueous milling of aluminum oxide.** *Journal of the American ceramic society,* v.66,n.4,1983.242-247p.

SACKS,M.D. **Principles od dispersion of powders in liquids.** São Carlos: Departamento de Engenharia de materiais/Ufscar, 1995. Apostila.

SACKS,M.D;TSENG,T.**Predictive process control of crowded particulated suspensions applied to ceramic manufacturing.** London: Kluwer Academic Publishers, 1994,786p.

SANCHEZ, E; GAZULLA, M.F; MONFORT, E. **Carboxymethylcellulose used in ceramic glazed: chemical characterization.** *International Ceramics Journal,* research and development, out, 1998. 66-74 p.

SANTOS, P.S. et al. **Determinação do carbono e da matéria orgânica em argilas**. Cerâmica, São Paulo, v.8, n.30, jun. 1962. 46-53 p.

SANTOS, P.S. **Tecnologia de argilas aplicada à argilas brasileiras**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo e Edgard Blucher Ltda. v. 1-2, 1975.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. CIDADE: 2 ed. Edgard Blucher Ltda., v.1, 1989. 92-235 p.

SANZ, V. et al, **Comportamiento reológico de las suspensiones de esmalte**: Influencia de las características de la suspensión, Técnica Ceramica. n.214, 384-398 p.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1975.

STEIN, H.N. Rheological behavior of suspensions. In: Cheremisinoff, n. p. 9.ed. **Encyclopedia of fluid mechanics**: slurry flow tecnolgy. houston: gulf publishing. v.5, 1986.

VLACK, L.H.V. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda e Editora da Universidade de São Paulo. 1973.

WAZER, J.R.V. **Phosphorous and its compounds**. New York: Interscience pub.v. II. 1961. 1257-1961p.

ZETA Potencial: a complete course in 5 minutes. Catálogo do equipamento Zeta-Meter. 1-8 p.

APÊNDICES

APÊNDICE I

Neste apêndice encontram-se a análise química do caulim utilizado referentes a este trabalho fornecido pela empresa Brasilminas Indústria e Comercio Ltda e a ficha técnica da celulose carboximetilica fornecida pela Lambra Produtos químicos auxiliares.

A1-CAULIM

A tabela 5 mostra a análise química do caulim fornecido pela empresa.

Tabela 5 -Análise Química do Caulim

Composição	%em peso
SiO ₂	44,20%
Al ₂ O ₃	40,20%
Fe ₂ O ₃	0,34%
K ₂ O	0,41%
TiO ₂	0,50%
Na ₂ O ₃	0,38%
MnO ₂	0,02%
MgO	0,09%

Outras informações importantes:

pH (solubilidade aquosa 5%)	6 a 10,5
Densidade Aparente	0,65 a 0,85 g/cc
Peso Específico	2,4 a 2,6 g/cc

Absorção DOP	42 a 47 %
Absorção óleo de linhaça	34 a 38
Perda ao fogo (850°C)	Máximo 15%
Retenção #350 mesh	Máximo 0,01%

Características:

Pó branco, insolúvel em água, inodoro, não inflamável, não perecível, atóxico. Composição básica: $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$

A2-CELULOSE CARBOXIMETILICA SÓDICA

Informações gerais:

Estado físico a 200°C:	Pó
Densidade a 20°C	0,700
pH a 20°C (solubilidade aquosa 2%)	6,5 a 9,5

Características:

Pó amarelado, biodegradável, solúvel em água, inodoro, não inflamável, não explosivo, não perecível, atóxico.

A figura 47 mostra o difratograma da celulose carboximetilica sódica *p.a.*.

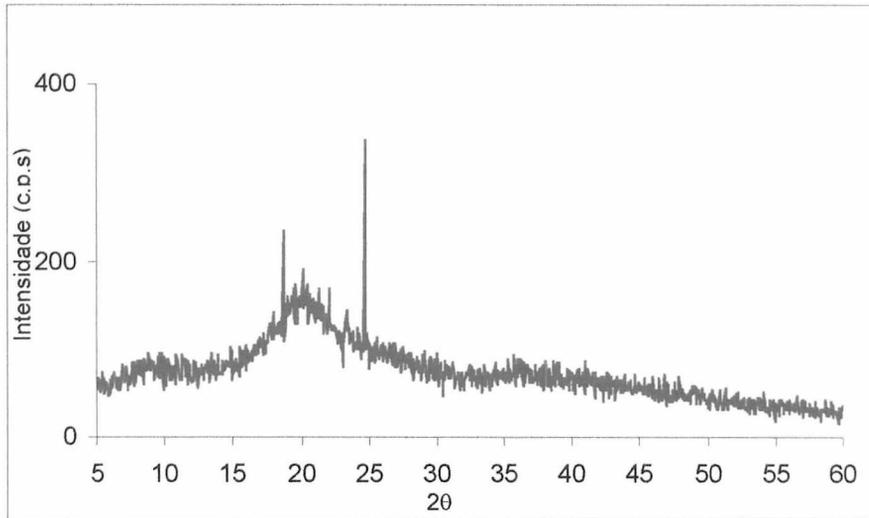


Figura 47- Difratograma do CMC *p.a.* da Merk

A figura 48 mostra o difratograma da celulose carboximetilica sódica fornecido pela Lambra.

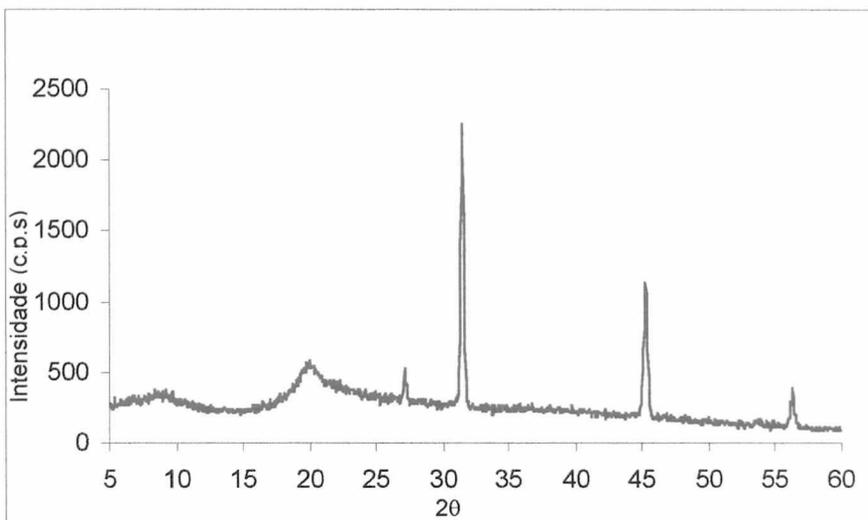


Figura 48- Difratograma CMC Lambra.

As figuras 49 e 50 mostram os DSC da celulose carboximetilica sódica *p.a.* da Merk e o comercial fornecido pela Lambra.

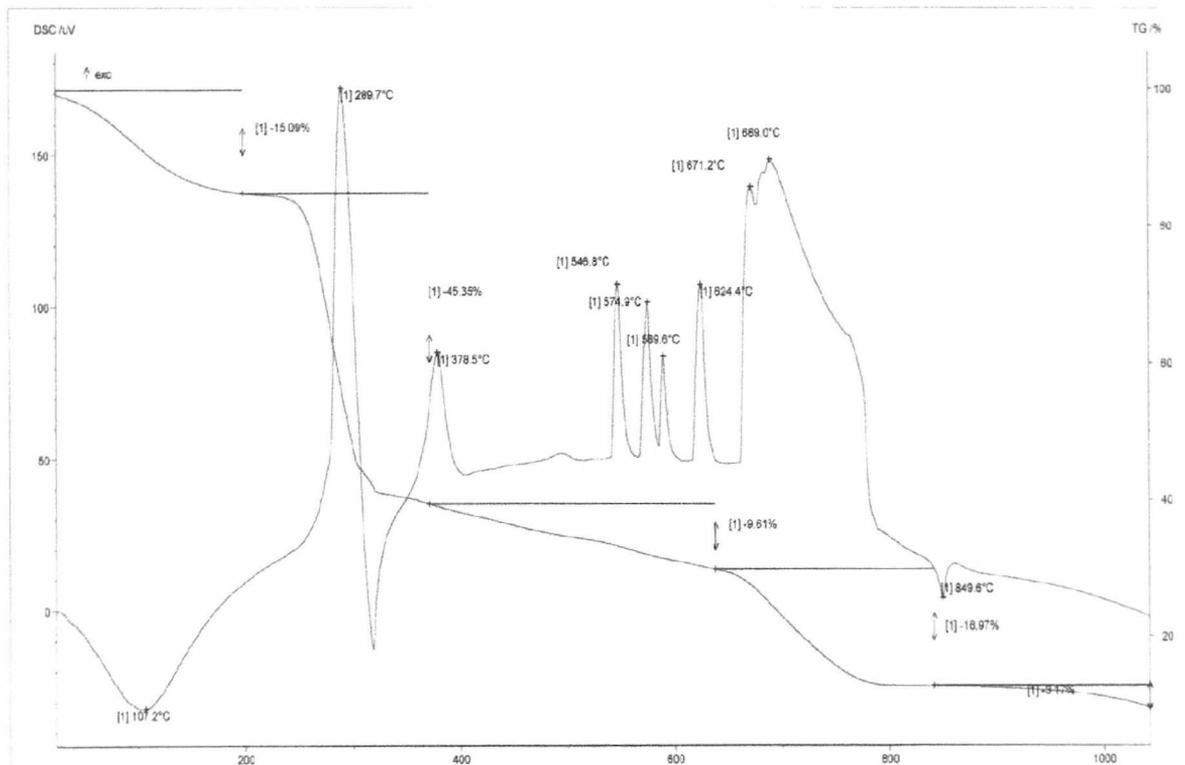


Figura 49- DSC do CMC p.a. (Merk).

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis

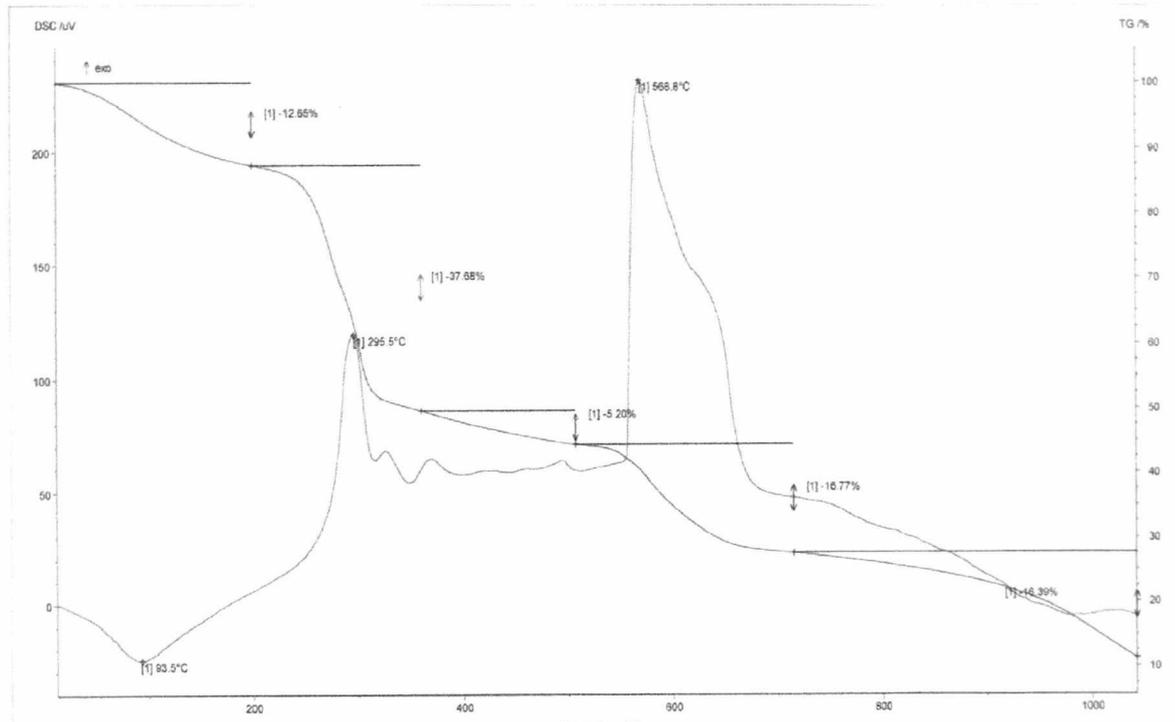


Figura 50- DSC do CMC Comercial Lambra.

APÊNDICE II

Neste apêndice encontram-se todos os cálculos realizados para os ensaios referentes a este trabalho que foram apresentados nos capítulos anteriores.

A1-CÁLCULO REALIZADO PARA OBTER A MISTURA: CMC+ TPF:

A % de defloculante corresponde a : 0,5% de aditivos que são compostos de : 0,3% de TPF + 0,2% de CMC (como é utilizado usualmente na indústria cerâmica).

Logo para 0,07% de defloculante tem-se 0,5% de aditivos assim:

$$\begin{array}{rcl} 0,07\% & \text{-----} & 0,5\% \\ x & \text{-----} & 0,3\% \text{TPF} \\ \mathbf{x=0,042\% \text{ TPF}} & & \end{array} \quad e \quad \begin{array}{rcl} 0,07\% & \text{-----} & 0,5\% \\ y & \text{-----} & 0,2\% \text{CMC} \\ \mathbf{y=0,028\% \text{ CMC}} & & \end{array}$$

Sobre estes resultados calcula-se as novas % sobre a massa de sólidos de caulim.

Para uma mistura de caulim com 60% de sólidos, utiliza-se 80g de suspensão, logo se tem 48 g de caulim e 32 g de água.

Calcula-se 0,07% de defloculante sobre a massa de sólidos:

$$\begin{array}{rcl} 48\text{g} & \text{-----} & 100\% \\ x & \text{-----} & 0,07\% \\ \mathbf{X=0,0336\text{g de defloculante.}} & & \end{array}$$

De acordo com os dados calculados anteriormente constrói-se a tabela 6:

Tabela 6-% de defloculante e correspondência de TPF em pó.

% de defloculante	TPF em gramas
0,07	0.0336
0,08	0.0384
0,09	0.0432
0,10	0.0480
0,11	0.0528
0,15	0.072

Para o TPF Hidratado foi utilizada a mesma massa que para o TPF em pó, porém ressalta-se que no caso do TPF hidratado temos apenas 40 % de sólidos. Logo as % de defloculante não são mais as mesmas da inicial devido a água contida, na realidade utilizou-se 0,4 vezes ou 40% de defloculante, assim constrói-se a seguinte tabela (tabela 7):

Tabela 7-% de defloculante e correspondência de TPF em pó.

% defloculante	TPF (g)	Sólidos (g)	Água (g)	% Real utilizada
0,07	0.0336	0.01344	0.02016	0.028
0,08	0.0384	0.01536	0.02304	0.032
0,09	0.0432	0.01728	0.02592	0.036
0,10	0.0480	0.0192	0.0288	0.040
0,11	0.0528	0.02112	0.03168	0.044
0,15	0.072	0.0288	0.0432	0.060

$$\begin{aligned}
 &0.0336\text{gramas de TPF hidratado}-----100\% \\
 x-----40\% \text{ de TPF (sólidos)} \\
 \mathbf{x=0.01344\text{gramas de TPF e }0.02016 \text{ gramas de água}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &\text{Para }48 \text{ gramas de caulim}-----100\% \\
 &0.01344 \text{ gramas de TPF}-----x \\
 \mathbf{x=0.028\% \text{ de defloculante}}
 \end{aligned}$$

Para se manter a mesma quantidade de sólidos do TPF em pó temos que:
 0.0336gramas de TPF=0.07% de defloculante

$$\begin{aligned}
 &0.036\text{g de TPF}-----100\% \text{ de sólidos} \\
 x-----40\% \text{ de sólidos} \\
 \mathbf{x=0.084 \text{ gramas do TPF hidratado sendo }40\% \text{ sólidos e }60\% \text{ de água}}
 \end{aligned}$$

A tabela 8 mostra a correspondência entre o TPf em pó e o TPF hidratado.

Tabela 8-% de defloculante, correspondência de TPF em pó e hidratado.

% defloculante	TPF (g)	TPF hidratado (g)
0,07	0.0336	0.084
0,08	0.0384	0.096
0,09	0.0432	0.108
0,10	0.0480	0.120
0,11	0.0528	0.132
0,15	0.072	0.1480

A2: PARA O TPF HIDRATADO + CMC

0.5% de aditivos= 0.3% de TPF + 0.2% de CMC

% de defloculante=0.5% de aditivos

0.07%-----0.5%

x-----0.3% TPF **x=0.042% TPF**

y-----0.2% CMC **y=0.028% CMC**

Como demonstra a tabela 9 onde tem-se a correspondência entre o TPF em pó e CMC.

Tabela 9-% de defloculante e correspondência de TPF em pó e CMC.

Aditivos (%)	TPF (%)	CMC (%)
0.07	0.042	0.028
0.08	0.048	0.032
0.09	0.054	0.063
0.10	0.060	0.040
0.11	0.066	0.044
0.15	0.090	0.060

Em gramas temos que a % de aditivos é calculada sobre a quantidade de sólidos da suspensão de caulim assim temos que:

48g de sólidos-----100%

X-----0.042% TPF **X=0.02016g TPF**

y-----0.028% CMC **Y=0.01344g CMC**

Na tabela 10 temos o percentual de aditivos e a correspondência de TPF em pó, CMC (%) e CMC em gramas.

Tabela 10- % de aditivos e correspondência de TPF em pó, CMC e CMC em gramas.

Aditivos (%)	TPF (%)	TPF gramas	CMC (%)	CMC gramas
0.07	0.042	0.02016	0.028	0.01344
0.08	0.048	0.02304	0.032	0.01536
0.09	0.054	0.02592	0.063	0.01728
0.10	0.060	0.0288	0.040	0.0192
0.11	0.066	0.03168	0.044	0.02112
0.15	0.090	0.0432	0.060	0.0288

Para o TPF hidratado que tem apenas 40% de sólidos temos que:

$$0.02016 \text{ g TPF} \text{-----} 40\%$$

$$X \text{ TPF hidratado} \text{-----} 100\%$$

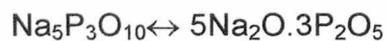
$$X = 0.0504 \text{ gramas de TPF hidratado}$$

Tabela 11- % de aditivos e correspondência de TPF em pó, hidratado CMC e CMC em gramas.

Aditivos (%)	TPF (%)	TPF (g)	TPF Hidratado (g)	CMC (%)	CMC (g)
0.07	0.042	0.02016	0.0504	0.028	0.01344
0.08	0.048	0.02304	0.0576	0.032	0.01536
0.09	0.054	0.02592	0.0648	0.063	0.01728
0.10	0.060	0.0288	0.072	0.040	0.0192
0.11	0.066	0.03168	0.0792	0.044	0.02112
0.15	0.090	0.0432	0.108	0.060	0.0288

A3-CÁLCULO DA RELAÇÃO P_2O_5/Na_2O

O tripolifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$) pode também ser representado da seguinte maneira: $5Na_2O.3P_2O_5$



Logo para se calcular a relação $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{O}$ temos que:

Pela tabela periódica calcula-se o peso molecular de $3\text{P}_2\text{O}_5/5\text{Na}_2\text{O}=1,37$ que adotou-se como a relação teórica de fósforo e sódio no tripolifosfato de sódio.

APÊNDICE III

Neste apêndice encontram-se todas as tabelas de resultados para as medidas de viscosidade, condutividade, potencial Zeta para os TPFs anidros e hidratados cujos gráficos encontram-se no capítulo 4.

Tabela 12- Resultados da viscosidade, pH, condutividade e potencial Zeta para o TPF1.

Amostra	Percentual de TPF	Viscosidade (Pa.s)	Temperatura (°C)	pH	Condutividade (μS)	Potencial Zeta (mV)
TPF1	0,07	1,1960	23,4	7,44	30,8	- 34,8
	0,08	0,7663	23,2	7,53	80,6	- 39,3
	0,09	0,3612	22,4	7,62	37,8	- 37,5
	0,10	0,1898	22,2	7,64	32,5	- 41,1
	0,11	0,1691	22,8	7,62	40,3	- 42,1
	0,15	0,1459	22,6	7,63	42,2	- 42,3

Tabela 13- Resultados da viscosidade, pH, condutividade e potencial Zeta para o TPF2.

Amostra	Percentual de TPF	Viscosidade (Pa.s)	Temperatura (°C)	pH	Condutividade (μS)	Potencial Zeta (mV)
TPF2	0,07	1,3950	22,1	8,19	45,9	1,66
	0,08	0,4620	22,2	8,19	50,2	- 37,9
	0,09	0,1841	22,5	8,18	48,9	- 39,3
	0,10	0,1061	22,7	8,20	48,5	- 38,1
	0,11	0,0684	22,8	8,18	61,0	- 37,2
	0,15	0,0149	22,2	8,24	54,2	- 38,8

Tabela 14- Resultados da viscosidade, pH, condutividade e potencial Zeta para o TPF1+CMC.

Amostra	Percentual de TPF	Viscosidade (Pa.s)	Temperatura (°C)	pH	Condutividade (μS)	Potencial Zeta (mV)
TPF1 Pó + CMC	0,07	2,4350	22,4	8,03	48,0	- 34,5
	0,08	1,7900	22,3	8,04	55,3	- 30,5
	0,09	0,9009	23,3	8,09	56,8	- 30,8
	0,10	0,0675	22,5	8,36	52,8	- 34,3
	0,11	0,0263	22,6	8,21	54,0	- 35,5
	0,15	0,0272	23,1	8,29	58,7	- 36,7

Tabela 15- Resultados da viscosidade, pH, condutividade e potencial Zeta para o TPF2+CMC.

Amostra	Percentual de TPF	Viscosidade (Pa.s)	Temperatura (°C)	pH	Condutividade (μS)	Potencial Zeta (mV)
TPF2 Pó + CMC	0,07	2,917	23,4	8,21	43,0	- 37,1
	0,08	0,7485	22,9	8,10	47,0	- 32,3
	0,09	0,4070	22,8	8,37	57,1	- 29,7
	0,10	0,1064	22,4	8,35	64,5	- 32,0
	0,11	0,0281	22,6	8,48	58,4	- 37,2
	0,15	0,0337	22,0	8,28	69,9	- 35,5

Tabela 16- Resultados da viscosidade, pH, condutividade e potencial Zeta para o TPF1 hidratado.

Amostra	Percentual de TPF	Viscosidade (Pa.s)	Temperatura (°C)	pH	Condutividade (μS)	Potencial Zeta (mV)
TPF1 Hidratado	0,07	0,6670	21,1	8,34	60,0	-12,8
	0,08	0,3479	21,1	8,40	70,9	-10,9
	0,09	0,2407	21,3	8,47	66,3	-11,8
	0,10	0,1284	21,6	8,48	60,1	-13,6
	0,11	0,1158	21,7	8,49	71,4	-11,5
	0,15	0,0798	21,5	8,51	66,1	-16,8

Tabela 17- Resultados da viscosidade, pH, condutividade e potencial Zeta para o TPF2 hidratado.

Amostra	Percentual de TPF	Viscosidade (Pa.s)	Temperatura (°C)	pH	Condutividade (μS)	Potencial Zeta (mV)
TPF2 Hidratado	0,07	0,8419	20,0	8,33	80,1	-10,9
	0,08	0,2913	20,1	8,40	94,4	-12,6
	0,09	0,2128	20,4	8,44	88,4	-9,49
	0,10	0,1751	20,2	8,47	93,7	-12,3
	0,11	0,1389	20,3	8,50	93,5	-12,3
	0,15	0,0755	20,6	8,46	71,3	-12,4

Tabela 18- Resultados da viscosidade, pH, condutividade e potencial Zeta para o TPF1 hidratado+CMC.

Amostra	Percentual de TPF	Viscosidade (Pa.s)	Temperatura (°C)	pH	Condutividade (μS)	Potencial Zeta (mV)
TPF1 Hidratado + CMC	0,07	1,6880	20,0	8,33	47	-11,0
	0,08	0,9182	20,1	8,4	42,7	-10,9
	0,09	0,3103	20,4	8,44	47,4	-10,8
	0,10	0,1278	20,2	8,47	48,8	-11,5
	0,11	0,1135	20,3	8,50	40,6	-13,1
	0,15	0,0960	20,6	8,46	52,6	-13,1

Tabela 19- Resultados da viscosidade, pH, condutividade e potencial Zeta para o TPF2 hidratado+CMC.

Amostra	Percentual de TPF	Viscosidade (Pa.s)	Temperatura (°C)	pH	Condutividade (μS)	Potencial Zeta (mV)
TPF2 Hidratada + CMC	0,07	1,640	20,0	8,08	50,1	-9,7
	0,08	1,242	20,0	8,12	46,7	-12,4
	0,09	0,4732	20,4	8,14	50,5	-10,1
	0,10	0,2186	20,4	8,21	57,5	-13,7
	0,11	0,1439	21,1	8,23	53,1	-12,1
	0,15	0,0924	21,1	8,33	49,1	-14,1

APÊNDICE IV

Neste apêndice encontram-se todas as análises de outros fornecedores de tripolifosfato de sódio que foram realizados de modo a confirmar as conclusões e contribuir para este trabalho.

Tabela 20- % de defloculante da Copebrás Hidratado, viscosidade, pH e Potencial Zeta.

Amostra	Percentual de TPF	Viscosidade (Pa.s)	Temperatura (°C)	pH	Potencial Zeta (mV)
COPEBRAS Hidratado	0,07	0,9611	20,5	8,45	-14,4
	0,08	0,4477	22,2	8,44	-13,3
	0,09	0,3477	22,8	8,49	-12,2
	0,10	0,2072	23,0	8,51	-13,3
	0,11	0,1352	23,0	8,54	-14,0
	0,15	0,0969	22,6	8,55	-13,3

Tabela 21-% de defloculante da Copebrás pó, viscosidade, pH e Potencial Zeta.

Amostra	Percentual de TPF	Viscosidade (Pa.s)	Temperatura (°C)	pH	Potencial Zeta (mV)
COPEBRAS PÓ	0,07	1,5350	21,0	8,19	-13,5
	0,08	0,7126	21,3	8,23	-11,3
	0,09	0,4497	21,8	8,24	-12,3
	0,10	0,2932	21,6	8,34	-12,6
	0,11	0,1947	22,0	8,45	-10,6
	0,15	0,0949	22,0	8,42	-14,6

Com as tabelas 20 e 21 é possível construir-se o gráfico de viscosidade versus % de defloculante para outra empresa fornecedora de TPF.

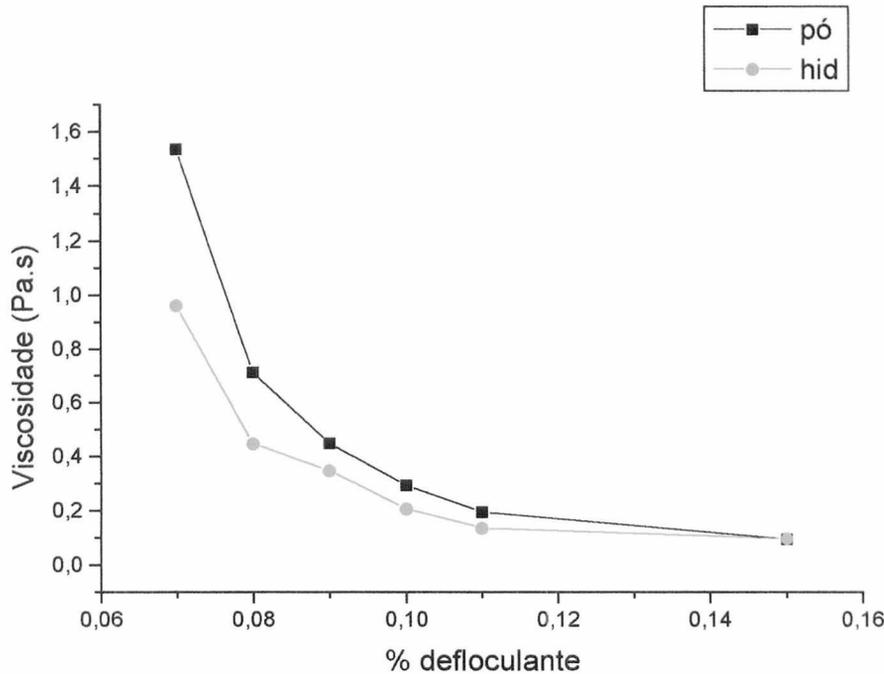


Figura 51- Viscosidade em função da percentagem de defloculante para o TPF Copebrás pó e TPF Copebrás hidratado.

Mesmo para outro tipo de TPF ao qual não se conhecem as impurezas a forma hidratada é mais eficiente e evidencia que a metodologia proposta é muito eficaz. A tabela 22 mostra informações sobre outro fornecedor de TPF.

Tabela 22- % de defloculante da Colorminas, viscosidade, pH e Potencial Zeta.

Amostra	Percentual de TPF	Viscosidade (Pa.s)	Temperatura (°C)	pH	Condutividade (µS)	Potencial Zeta (mV)
Colorminas	0,07	2,4170	22,8	7,43	33,8	- 39,4
	0,08	0,7650	22,7	7,65	38,3	- 41,0
	0,09	0,3451	22,5	7,58	34,1	- 41,5
	0,10	0,2331	23,1	4,66	42,2	- 41,3
	0,11	0,0793	23,7	7,68	41,4	- 43,8

A figura 52 e 53 mostram o DSC do TPF da marca Colorminas antes e após a hidratação.

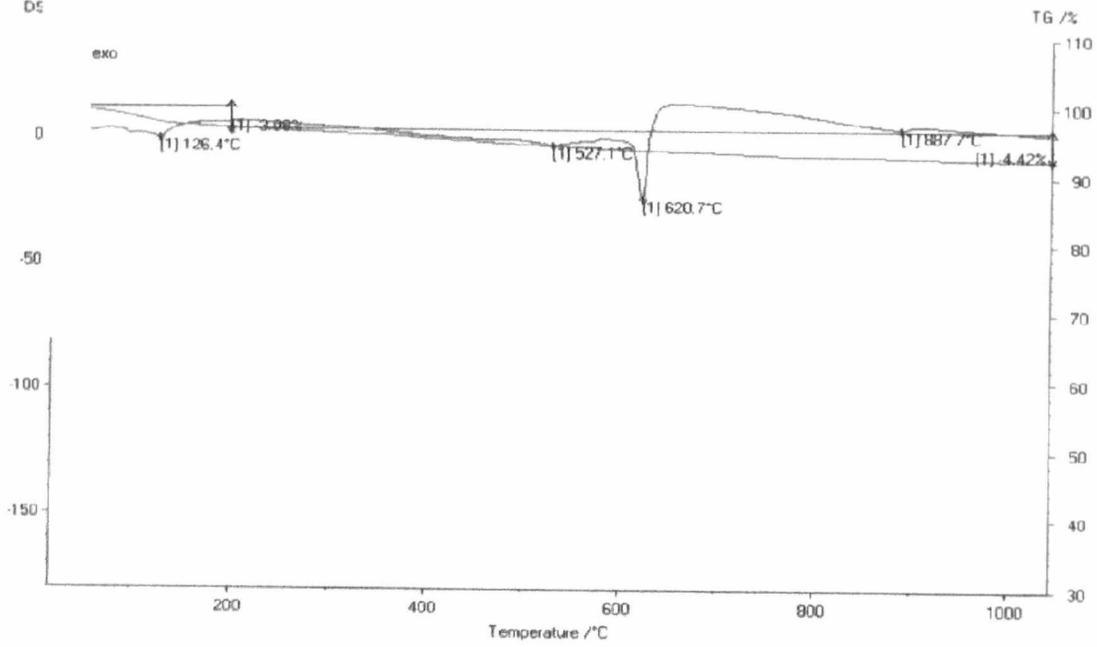


Figura 52- DSC do TPF Colorminas não hidratado.

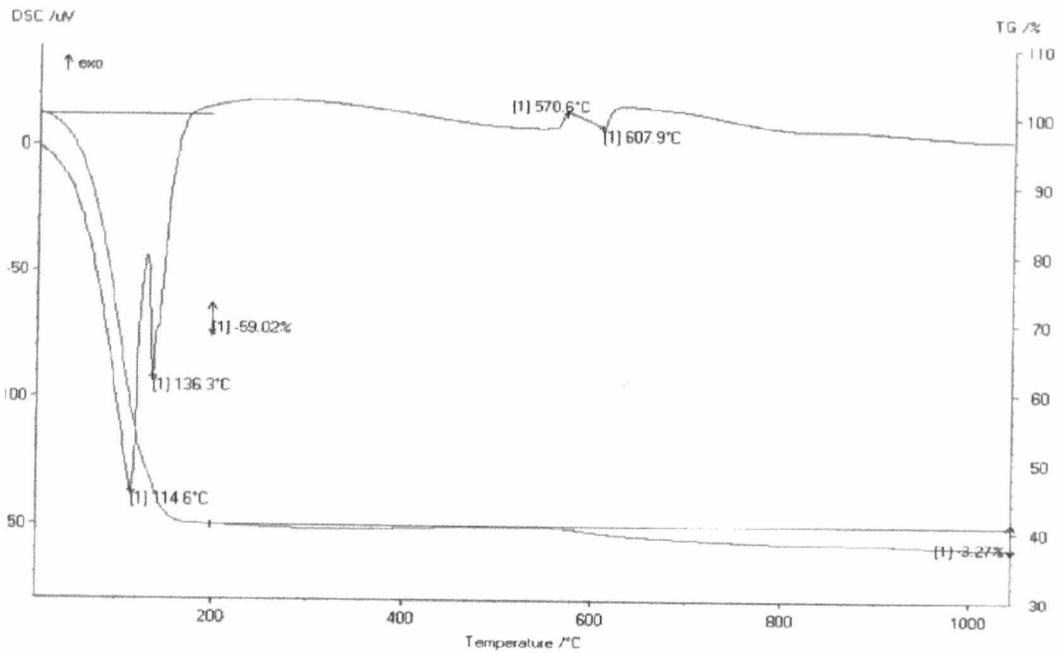


Figura 53- DSC do TPF Colorminas hidratado.

A figura 54 mostra um resumo das características do tripolifosfato de sódio nas suas estruturas cristalinas I e II e na forma hexahidratada.

	TPF Forma I	TPF Forma II
Coordenação iônica dos cátions	Alguns íons Na^+ estão ao redor de apenas 4 átomos	Todos os íons sódio são octaedricamente
Estrutura	Tridimensional	Tridimensional
Hidratação	+ rápido	lenta
Solubilidade	+ solúvel	-solúvel
Obs:	Baixa umidade crítica Higroscópico	Seu arranjo se assemelha a placas delgadas que formam uma superfície
Recristalização c/ água	Ambas as formas não são	Recristalizadas.
TPF Hexahidratado Formação:	Adição da forma I e II +água e	Hidrólise do trimetafosfato de sódio

Figura 54- Resumo das características do Tripolifosfato de Sódio.

APÊNDICE V

Neste apêndice encontram-se todos os artigos referentes a este trabalho que foram apresentados em congressos e os que foram submetidos e aceitos para congressos em 2002.

Trabalho publicado nos anais do 45° Congresso Brasileiro de Cerâmica.
Apresentação: EFEITO DA MATÉRIA ORGÂNICA E DA HIDRATAÇÃO NO
TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO EM SUSPENSÕES CERÂMICAS.
Período: 30 de maio à 2 de junho de 2001, Florianópolis-S.C.

INTRODUÇÃO

Com o objetivo de garantir a qualidade de um produto é necessário realizar um controle de todos os materiais empregados em sua fabricação. No entanto o controle de qualidade efetuando na atualidade sobre os aditivos (ligantes e defloculantes) utilizados na preparação de engobes e esmaltes é, na maioria dos fabricantes cerâmicos, escasso, incompleto e pouco determinante. O defloculante mais utilizado para a preparação de engobes e esmaltes atualmente é o tripolifosfato de sódio (TPF) devido a sua baixa relação custo/benefício, porém existem na natureza diferentes tipos de tripolifosfato de sódio que se diferem na sua estrutura cristalina e por isso apresentam comportamentos reológicos diferentes. Como princípio, a adição de defloculante modifica a argila para argila-Na, aumentando conseqüentemente a repulsão entre as partículas e diminuindo a viscosidade da suspensão. O tripolifosfato de sódio adsorve se sobre as partículas provocando a repulsão entre elas devido ao mecanismo de estabilização eletroestérico.

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi comparar defloculantes de diferentes fabricantes, levando-se em consideração a quantidade de matéria orgânica presente, material que é o principal componente do coração negro das peças cerâmicas, e o efeito da hidratação do tripolifosfato de sódio antes de ser adicionada às suspensões. Para estabelecer os ensaios foi necessário caracterizar diferentes tripolifosfatos de sódio e estudar como a variação de algumas de suas propriedades afeta o comportamento de suspensões preparadas com este aditivo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Dois tipos de tripolifosfato de sódio comerciais serão caracterizados para o desenvolvimento do presente trabalho, que foram fornecidos por duas diferentes empresas que comercializam este produto e os vendem para as principais indústrias cerâmicas brasileiras. Estes tripolifosfatos de sódio foram denominados: TPF 1 e TPF 2. Para se determinar o poder defloculante dos tripolifosfatos de sódio foi empregada uma suspensão de caulim caracterizado preparada com 60% de sólidos.

A caracterização dos tripolifosfatos de sódio consistiu na determinação de sua análise química realizada por espectroscopia de fluorescência de raios X e a identificação de estruturas cristalinas diferentes do tripolifosfato de sódio foi realizada por difração de raios-X da amostra em pó, desde que a estrutura cristalina é única para cada mineral, o padrão difratométrico é também único para cada mineral e permite sua identificação.

RESULTADOS

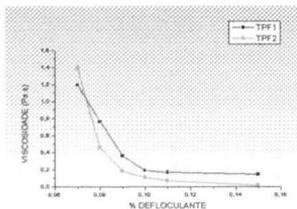


Figura 1: Viscosidade X % de defloculante para o TPF1 e TPF2 não hidratados

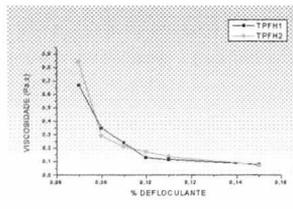


Figura 2: Viscosidade X % de defloculante para o TPFH1 e TPFH2 hidratados

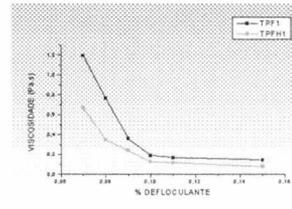


Figura 3: Viscosidade X % de defloculante para o TPF1 não hidratado e TPFH1 hidratado

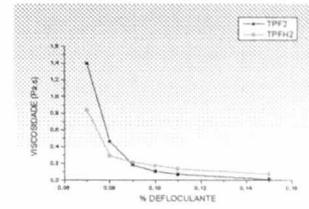


Figura 4: Viscosidade X % de defloculante para o TPF2 não hidratado e TPFH2 hidratado

Tabela 1: % de Carbono para o TPF1 e TPF2

Amostras	Método (1) Forno Tubular 500°C/90min (%) de Carbono	Método (2) Gravimétrico (%) Carbono	Média dos Métodos (1) e (2) (%) de Carbono
	TPF2	0,35	0,38
TPF1	0,40	0,37	0,38

Compostos	TPF 1	TPF 2
Al ₂ O ₃	0,088	0,045
CaO	0,014	0,024
Fe ₂ O ₃	0,035	0,029
K ₂ O	0,055	0,064
MnO	>0,01	0,013
Na ₂ O	37,240	41,680
P ₂ O ₅	62,984	59,158
SiO ₂	0,221	0,131

Tabela 2 Análise Química para o TPF1 e TPF2

CONCLUSÕES

Ambos tripolifosfatos de sódio apresentam um teor de carbono semelhante (vide Tabela 1) e alto em relação a quantidade de carbono desejável em argilas (0,1%), com isso para se evitar a formação de coração negro temos que aumentar o ciclo de queima e proporcionar uma atmosfera mais oxidante para que não ocorra problemas de coração negro nas peças.

O gráfico 1 mostra a curva de defloculação dos dois tipos de tripolifosfato de sódio sendo que o TPF2 é mais eficiente que o TPF1 e este apresenta menos íons floculantes como apresenta a tabela 2.

O gráfico 2 mostra a curva de defloculação dos dois tipos de tripolifosfatos de sódio só que hidratados, ambos apresentaram comportamento praticamente idênticos não havendo mais a diferença de efetividade notada no gráfico 1.

Certifica-se que independente do tipo do tripolifosfato de sódio sua efetividade aumenta com a hidratação como podemos notar nos gráficos 3 e 4.

Antes da hidratação os íons floculantes como alumínio, ferro, enxofre, cálcio e magnésio influenciam nas curvas de defloculação como vemos no gráfico 1 porém após a hidratação estes íons floculantes não interferem significativamente nas curvas e ambos os tripolifosfatos de sódio apresentam comportamento praticamente idênticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Pandolfelli, Victor Carlos et al., *Dispersão e empacotamento de partículas*, Fazendo Arte, 8-54, 2000.
- [2] Santos, Pêrsio S., *Ciência e Tecnologia de argilas*, Editora Edgard Blucher Ltda, 2ª edição, vol. 1, 92-235, 1999.
- [3] Kirk, Othmer, *Encyclopedia of Chemical technology*, 3ª edition, New York: John Wiley, vol. 17, Phosphoric acids and phosphates, 426-472, 1982.
- [4] Rodrigues Neto, João Batista, *Mecanismos de defloculação de suspensões coloidais de argila*, Florianópolis, 1999, tese de doutorado Engenharia de Materiais- Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).
- [5] Santos, Pêrsio de Souza, Santini, Pedro e Alves, Venâncio Ferreira, *Determinação do carbono e da Matéria orgânica em argilas*, Cerâmica, vol. 8, 30 de junho de 1962.
- [6] Cerâmica Industrial, *Controle de qualidade dos tripolifosfatos sódicos empregados na fabricação de engobes e esmaltes*. Associação brasileira de cerâmica, vol 5, 18-25, jul 2000.
- [7] Reed, J.S., *Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, Inc., 2ª edition, New York, 1992.
- [8] Rosa, Antonio S. N., *Influência das características de matérias-primas e de tipos de defloculantes sobre o comportamento reológico de barbotinas de massa cerâmica para monoporosa*, Florianópolis, 1999, dissertação de mestrado, Engenharia de Materiais- Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).
- [9] Van Vlack, L.H., *Propriedades de Materiais Cerâmicos*, Editora Edgard Blucher Ltda, S.P., 1973.
- [10] Phosphorous and its compounds, interscience pub, New York, vol II, 1961.

Trabalho publicado nos anais do XLI Congresso Brasileiro de Química-
Oleoquímica Integrada com o Equilíbrio Ambiental.

Apresentação ORAL e PÔSTER: COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO
TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO ATIVADO E HIDRATADO EM UMA
SUSPENSÃO CERÂMICA.

Período: 24 a 27 de setembro de 2001, Porto Alegre-RS.

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO
TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO ATIVADO E
HIDRATADO EM UMA SUSPENSÃO CERÂMICA.**

F. Checchinato¹, A.L. Longo², R. Machado^{3}, H. G. Riella⁴.*

- 1- Universidade Federal de Santa Catarina, PGMat, LabMac e LCP, fernanda@enq.ufsc.br.
- 2- Universidade Federal de Santa Catarina, EQA, LCP, alvaro@lcp.enq.ufsc.br.
- 3- Universidade Federal de Santa Catarina, EQA, LCP, machado@enq.ufsc.br.
- 4- Universidade Federal de Santa Catarina, EQA, LabMac, riella@enq.ufsc.br.

O tripolifosfato de sódio é o defloculante mais utilizado atualmente em diversos setores da indústria brasileira, dentre elas podemos destacar as indústrias cerâmicas e indústrias de detergentes, devido ao seu alto desempenho e baixo custo. Neste trabalho analisou-se como o tripolifosfato de sódio se comporta mediante a hidratação e como a matéria orgânica presente (material que é o principal componente do coração negro das peças cerâmicas) e a adição da celulose carboximetilica influencia em suas propriedades reológicas. Utilizou-se dois TPFs comerciais de diferentes fornecedores caracterizados por espectroscopia de fluorescência de raio X com o objetivo de conhecer a possível presença de impurezas e conhecer a quantidade de P_2O_5 e Na_2O . A identificação de estruturas cristalinas antes e depois da hidratação foi realizada por difração de raios-X e a sua efetividade foi comprovada através de curvas de defloculação e medidas de potencial zeta. Certificou-se que independente dos íons flocculantes presentes no tripolifosfato de sódio, estes passam a não influenciar nas curvas de defloculação após a sua hidratação; ambos TPFs apresentam um teor de carbono elevado em consideração a quantidade desejável para as argilas (0,1%), desta forma para se evitar a formação de coração negro nas peças cerâmicas deve-se aumentar o ciclo de queima e proporcionar uma atmosfera mais oxidante para que não surjam problemas. A celulose carboximetilica ajuda a defloculação para faixas de até 0,11% de defloculante, após esse valor este aditivo passa a não influenciar a defloculação e começa apenas a espessar a suspensão cerâmica.

Trabalho publicado nos anais da Revista Acta Microscópica e anais do
Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise – CSBMM

2001

Apresentação: STUDY OF THE STRUCTURE CRYSTALLINE OF THE
SODIUM TRIPOLIPHOSPHATES

Período: 28 a 31 de outubro de 2001, Águas de Lindóia-S.P.

Study of the Crystalline Structure of the Sodium Tripolyphosphates

Fernanda Checchinato^{*}; Álvaro Luiz Longo; Ricardo Antonio Francisco Machado^{**} and Humberto Gracher Riella.

Federal University of Santa Catarina, Chemical Engineering Department, Campus Universitário Trindade, CP 476, CEP 88010-970, Florianópolis-SC, phone: 48-3319554, fax: 48-3319687, [*fernanda@enq.ufsc.br](mailto:fernanda@enq.ufsc.br), [**machado@enq.ufsc.br](mailto:machado@enq.ufsc.br).

Abstract

The competition among ceramic re-covering industries due to the opening market, has conducted them to find differentials of quality and productivity. To obtain these aims, it is necessary a rigorous quality control since raw materials until final product. However, the raw material quality, generally present fluctuations in its properties that can only be perceived or quantified in the productive process. When deflocculating products are added to ceramic suspensions and/or enamels aiming to minimize the particle agglomeration effects and consequently sedimentation, the fluctuation of the composition is critical. Nowadays, the sodium tripolyphosphate – STP, is the most utilized deflocculating agent due to its good performance, however it presents fluctuations in its deflocculating efficiency. In this work, the crystalline structure of the sodium tripolyphosphate was analyzed by X-ray diffraction, and it is a fundamental factor due to the existence of different shapes in nature, that strongly affect the rheological behavior of suspensions. Hydration studies of the sodium tripolyphosphate allowed analyzing the formation of crystalline phases. To investigate the crystalline structures and confirm the effectiveness of hydration, the X-ray diffraction technique was utilized. Two hydrated samples were submitted to a thermal treatment in the temperatures of 350 °C and 550 °C, respectively. Throughout this work it is observed the possibility of sodium tripolyphosphate hydration in a more efficient crystalline shape to deflocculating without any damage in its original structure. Techniques such as X-Ray diffraction and thermal analysis confirm the expected results and are of fundamental use when applied in analysis and characterization of this kind of deflocculating agent, even though nowadays they are just modestly utilized by the local ceramic segment.

Key Words: Sodium Tripolyphosphate, deflocculating agent, hydration, quality control and ceramic re-covering industries.

1. Introduction

The growing competition among industries, mainly in the ceramic sector, is a factor that leads to a scientific

and technological development to broach the most intimate loss points, wastes and efficiency in the productive process, so that the quality can be improved, the products price can be reduced and a better profit can be reached. The quality control, mainly of the rheological properties, specifically viscosity, is fundamental to assure the characteristics and reproducibility of the process step – mainly “slurries”, enamels and engobes, as well as the final product performance. However, foresee the solutions viscosity is more important than controlling it and look for alternatives that improve the process efficiency and don't increase costs with that.

The deflocculants act in the particles surface inhibiting the gathering through attraction forces. These forces can be fragile so that just gathering or sediments can be formed: or so strong, so that gatherings can be formed being dispersed only with milling physical processes [1]. To solve these problems, ceramists use several types of organic additives, among them, deflocculants or dispersants.

Any substance when added to a clay and water mixture make the mass more fluid is called deflocculating agent, or simply, deflocculating. They can be hydroxides of monovalent cations, such as Na^+ , K^+ , NH_4^+ , or salts of these cations that suffer hydrolysis in an alkali (Na_2CO_3 or Na_2SiO_3), or can be organic colloids such as tannic acid, humic acid or alkaline salts of these materials. In general, the addition of a deflocculant changes the clay to clay- Na^+ , increasing consequently the repulsion among the particles and decreasing the suspension viscosity [2].

The deflocculants more utilized nowadays to prepare engobes and enamels is the sodium tripolyphosphate (STP) due to its low relation cost/benefit; however there are in nature different types of sodium tripolyphosphate that have different crystalline structure and because of this they present different rheological behavior. The sodium tripolyphosphate adsorb itself over the particles causing their repulsion due to the electrosteric stabilization mechanism.

In this work sodium tripolyphosphate was analyzed the behavior of these material by hydration.

1.1. Sodium tripolyphosphate (STP) structure and properties

Sodium tripolyphosphate or pentassódico triphosphate, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ is a pentassódico salt of a triphosphate anion. Three distinct crystalline structures are known: two are anhydrous and a third one is hexahydrated. The sodium tripolyphosphate is a deflocculant highly efficient and constitutes a particular case because it produces slurries very fluid with a high content of solids. The mechanism of action uses the fact that the phosphate anion is one of those preferably adsorbed in the clay particle, raising the negative charge and consequently raising the Zeta potential, which contributes in a determinant mode to a higher dispersant effect.

The sodium tripolyphosphate (STP), as all the polyphosphates, is a good deflocculating agent for acting in the following way: adsorb itself over the particles causing their repulsion due to the electrosteric stabilization mechanism or eliminating the flocculating ions, such as Ca(II) e o Mg(II) , through the formation of stable complexes with them. In both cases, it is necessary that the STP be dissolved to make it effective, since the anion $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ that is acting. So, the variables that can change the solubility of the STP will affect its deflocculating capacity [3,4].

The pentassodium triphosphate, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, is presented in nature in three crystalline structures, two of them anhydrous and a third one hexahydrated. The anhydrous structures are considered stables at room temperature and exist each other in nature and they differ by the ionic coordination of their cations.

The anhydrous structure II presents octahedral coordination of its oxygen while the anhydrous structure I presents a tetrahedral shape, it means, the disposition of its sodium atoms is surrounded by four oxygen atoms. In both anhydrous structures the electrostatic bond cation-anion forms a continuous three-dimensional net, but in the structure II the disposition is flat, like a leave.

The hexahydrated structure can be formed by the addition of any anhydrous structure to water or by the hydrolysis of the sodium trimetaphosphate in an alkali solution. A quick hydrolytic degradation of the pyrophosphate and phosphates occurs at approximately 1000°C . The salts of sodium tripolyphosphate are produced by thermal dehydration by an intimal mixture of phosphate salts containing a correct relation metal/phosphorus. Although a great number of STP is known, only the pentassodium ones are important. That is why a variety of commercially products produced came from the phosphoric acid burning [3]. The crystalline structure of the STP has different properties such as solubility, dissolution, etc., for example, it is known that the anhydrous structure I is more soluble than the anhydrous structure II which is more soluble than the hexahydrated form [5]. The hexahydrated structure can be converted to anhydrous structures if submitted to a thermal treatment, without degrading the

sodium tripolyphosphate and without changing its properties. When submitted at 350°C it forms the anhydrous structure II and when submitted at 550°C form the anhydrous structure I [6].

2. Materials and Methods

One type of commercial sodium tripolyphosphates were characterized in the present work, These sodium tripolyphosphates were called TPF 1. To determine the deflocculating capacity of the sodium tripolyphosphates it was used a characterized kaolin suspension prepared with 60% of solids.

To investigate the crystalline structures and confirm the effectiveness of hydration, the X-ray diffraction technique was utilized, using a Philips X pert's equipment; ($\text{CuK}\alpha$). The differential thermal analysis of the samples was carried out in the temperature interval of 15°C to 1050°C with a warming rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$ using a Netzsch STA409EP equipment. Figure 1 shows the X-ray diffraction of the non-hydrated sample. The predominant phase is the anhydrous II.

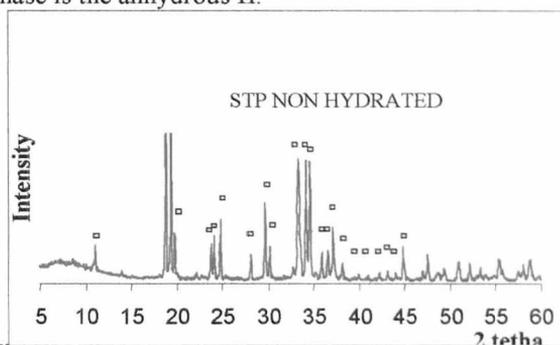


Figure 1- X-ray diffraction of the STP non hydrated.

3. Results and Discussion

Table 1 shows the chemical analysis of the two types of sodium tripolyphosphate and it can be observed that exist significant differences between the ions quantity that form the STPs, like a quantity of Al_2O_3 that for the sample type 1 is almost double of the sample type 2.

Table 1-Chemical Analysis of sodium tripolyphosphates:

Compound	TPF 1
Al_2O_3	0.088
CaO	0.014
Fe_2O_3	0.035
K_2O	0.055
MnO	>0.01
Na_2O	37.24
P_2O_5	62.984
SiO_2	0.221
TiO	Not detected

Using the table, it is possible to calculate the relation P_2O_5/Na_2O , because through the periodic table, the molecular weight of $3P_2O_5/5Na_2O=1.37$ is calculated, and this value is utilized as the theoretical relation of phosphorus and sodium in the sodium tripolyphosphate.

The relation P_2O_5/Na_2O to the TPF1 is 1.69, so the TPF1 presents a relation P_2O_5/Na_2O of about 23.35% higher than the theoretical value, it is due to the fact of TPF1 can be formed by sodium polyphosphates of long chain with P_2O_5/Na_2O mass relation higher, or can contain other phosphates of higher P_2O_5/Na_2O mass relation besides sodium tripolyphosphates.

As both differ from the theoretical value (1.69) and are well distinct from each other, their efficiency as deflocculating tends to be very different, because some ions presented in the STP act as flocculating in suspensions, disturbing the dispersion, for example, as it happens with aluminum.

After hydration process all anhydrous phase converts itself to the hexa-hydrated phase as shown in figure 2, indicating the effectiveness of the proposed hydration process.

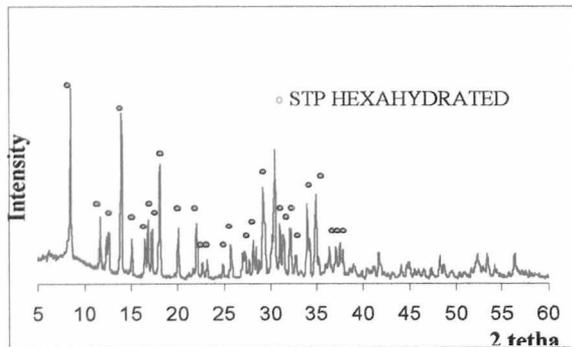


Figure 2 - X-ray diffraction of the STP hydrated

Two hydrated samples were submitted to a thermal treatment in the temperatures of 350 °C and 550 °C, respectively. Through X-Ray analysis, it can be confirmed that the hexa-hydrated crystalline structure was converted to anhydrous structures. For the temperature of 350 °C the hexa-hydrated sample transforms itself in an anhydrous II crystalline structure, similar to TPF structure in powder without any kind of treatment, according to figure 3. For the temperature of 550 °C, the hexa-hydrated crystalline structure was converted to the anhydrous I crystalline phase as shown in figure 4.

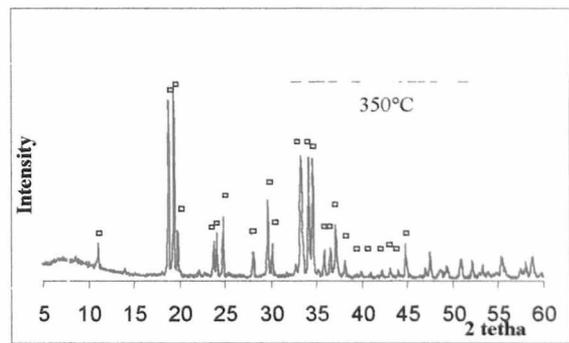


Figure 3 - X-ray diffraction of the STP hydrated submitted to a thermal treatment in the temperatures of 350 °C.

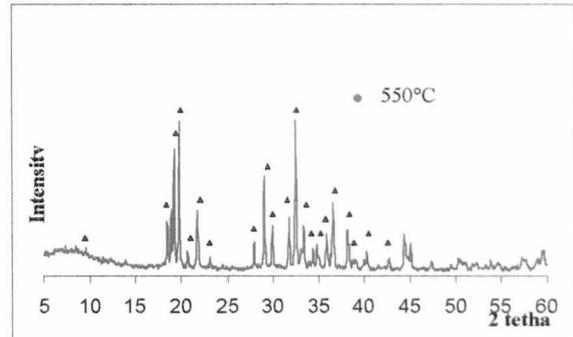


Figure 4 - X-ray diffraction of the STP hydrated submitted to a thermal treatment in the temperatures of 550 °C.

Figure 5 shows the DSC curve of the anhydrous sample where can be pointed out: i) and endothermic peak at 121.3 °C due to the moisture loss, ii) an endothermic peak at 565.3 °C that can be due to the temperature where occurs the phase change of hexa-hydrated crystalline to anhydrous I, iii) and endothermic peak at 616.3 °C that corresponds to fusion temperature. Figure 6 shows the DSC curve of the hydrated sample where can be pointed out: i) an endothermic peak at 100.8 °C due to the moisture loss, ii) an endothermic peak at 142.5 °C that can be due to loss of water inside the hexa-hydrated TPF molecules, iii) an endothermic peak at 537.4 °C that can be due to the temperature where occurs the phase change of hexa-hydrated crystalline to anhydrous I [7], iii) an endothermic peak at 613.3 °C that corresponds to fusion temperature of the sample.

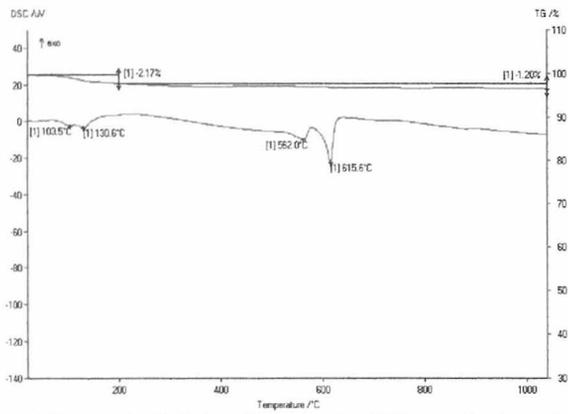


Figure 5 - DSC and TG to the STP non hydrated

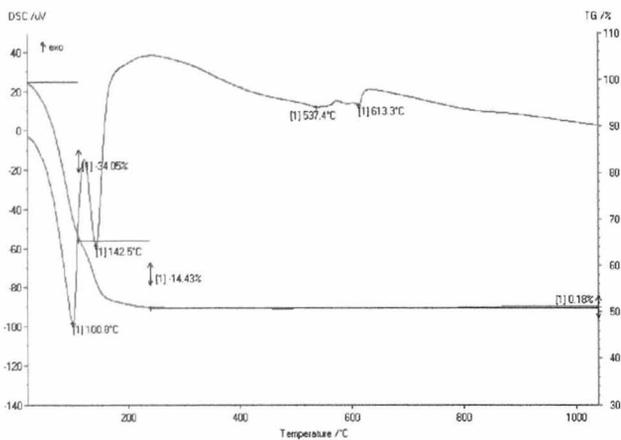


Figure 6 - DSC and TG to the STP hydrated

4. Conclusion

Throughout this work it is observed the possibility of sodium tripolyphosphate hydration in a more efficient crystalline shape to deflocculating without any damage in its original structure. Techniques such as X-Ray diffraction and thermal analysis confirm the expected results and are of fundamental use when applied in analysis and characterization of this kind of deflocculating agent, even though nowadays they are just modestly utilized by the local ceramic segment.

The hydration of sodium tripolyphosphate is a simple method and highly efficient. The impurities that can be presented do not influence effectively in its dispersing capacity.

There are sodium tripolyphosphates in the market with lots of impurities, which are sold to other sectors of the consuming market, such as detergent industries. For this reason they have inferior prices compared to those offered to ceramic industries. However, with the hydration these sodium tripolyphosphates can be utilized generating an economy in the price of this raw material and the cost with water can be compensated with the water that is already utilized in the slurries and enamels

mills, not increasing costs and keeping the viscosity and density of the mixture ideal, not changing the process.

References:

- [1] Maccari Neto, Alfredo; "Estudo da substituição do TPF por um defloculante de ação polimérica em um esmalte branco brilhante de biqueima", Escola Técnica de Cerâmica, Criciúma 1998.
- [2] Santos, Pécio S., Ciência e Tecnologia de Argilas, Editora Edgard Blücher Ltda, 2ª edição, vol. 1,92-235, 1989.
- [3] Kirk, Othmer, Encyclopedia of Chemical technology, 3rd edition, New York: John Wiley, vol. 17, Phosphoric Acids and Phosphates, 426-472, 1982.
- [4] Phosphorous and its Compounds, Interscience Pub, New York, vol II, 1961.
- [5] Cerâmica Industrial, Controle de qualidade dos tripolifosfatos sódicos empregados na fabricação de engobes e esmaltes. Associação Brasileira de Cerâmica, vol 5, 18-25, jul 2000.
- [6] Checchinato, F. et al Study of the Crystalline Structure of the Sodium Tripolyphosphates, Congresso Brasileiro de Microscopia e Microanálise, 29 a 31 de outubro de 2001 Águas de Lindóia-SP.
- [7] Corbridge. D.E.C., Phosphorus in Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology, Elsevier Scientific Publishing Company, 117-125, 1978.

Trabalho publicado nos anais do 4 ° COBEQ- IC
Apresentação ORAL :INFLUÊNCIA DA HIDRATAÇÃO E DO ADITIVO
ORGÂNICO SOBRE A AÇÃO DEFLOCULANTE DO TRIPOLIFOSFATO DE
SÓDIO EM SIUSPENSÕES CERÂMICAS.

Período: 14 A 16 de novembro de 2001, Maringá-PR.

INFLUÊNCIA DA HIDRATAÇÃO E DA ADITIVAÇÃO ORGÂNICA SOBRE A AÇÃO DEFLOCULANTE DO TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO EM SUSPENSÕES CERÂMICAS

A.L. Longo¹, F. Checchinato², R.A.F. Machado², H.G. Riella³.

^{1,2} Laboratório de Controle de Processos – LCP

³ Laboratório de Materiais e Corrosão - LABMAC

Departamento de Engenharia Química e Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina.

Campus Universitário Trindade, Florianópolis – SC – Brasil – CEP: 88040-900

lcp06@enq.ufsc.br

RESUMO - Defloculantes são aditivos que aumentam a fluidez de uma suspensão sem alterar o seu teor de sólidos. Em suspensões cerâmicas, os mecanismos de deflocação concentram-se na ação eletrostática e/ou estérica do defloculante sobre as partículas argilosas dispersas no meio aquoso. Atualmente o tripolifosfato sódico (TPF) é o defloculante mais utilizado na estabilização de suspensões cerâmicas por conta da relação custo/benefício favorável.

O TPF apresenta-se em duas formas cristalinas anidras; uma fase hexa-hidratada pode ser obtida através de um processo adequado de hidratação, com melhora nas propriedades defloculantes.

Neste trabalho propõe-se a hidratação e caracterização do TPF, em comparação com suas formas anidras, verificando-se a influência da hidratação sobre as propriedades micro-estruturais e a sua eficiência defloculante. As amostras foram caracterizadas pela determinação da composição química por espectroscopia de fluorescência de raios-x e análise microestrutural através de difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura.

Paralelamente foi verificada a influência da adição de celulose carboximetilica (CMC) no comportamento defloculante dos TPFs, avaliado pela construção de curvas de deflocação sobre uma suspensão cerâmica.

Os resultados indicam que a eficiência defloculante do TPF pode ser incrementada significativamente realizando uma hidratação adequada, desprezando a necessidade da adição de celulose carboximetilica.

INTRODUÇÃO

É indiscutível a importância do controle de qualidade das matérias primas utilizadas em um processo fabril de qualquer natureza. No entanto, nas indústrias cerâmicas do pólo catarinense, não é observado nenhum tipo de controle sobre a qualidade dos aditivos (defloculantes e ligantes) empregados na preparação de massas, engobes e esmaltes para a fabricação de revestimentos cerâmicos.

Uma das características mais evidentes das suspensões cerâmicas é a tendência das partículas a agregarem-se (floculação). Os encontros entre as partículas cerâmicas dispersas no meio líquido movidos pela diferença de cargas resulta em um movimento aleatório denominado movimento Browniano e a estabilidade da dispersão se determina pela interação entre as partículas durante esses encontros (Maccari Neto, 1998).

A floculação é um fenômeno indesejável na preparação de barbotinas, engobes e esmaltes, pois causa a diminuição da fluidez

1 – Aluno de IC

2,3 – Orientadores

da suspensão em questão. Para que isso não ocorra é necessária a adição a essas suspensões de substâncias denominadas defloculantes.

Defloculantes podem ser hidróxidos de cátions monovalentes, tais como Na^+ , K^+ , NH_4^+ , ou sais destes cátions que se hidrolizam numa base (Na_2CO_3 ou Na_2SiO_3), ou ainda colóides orgânicos tais como ácido tânico, ácido húmico ou sais alcalinos destes materiais (Pandolfelli, 2000; Santos, 1989).

O defloculante mais utilizado para a preparação de engobes e esmaltes atualmente nas indústrias cerâmicas é o tripolifosfato de sódio (TPF), devido a sua baixa relação custo / benefício, porém existem na natureza diferentes tipos de tripolifosfato sódico, que se diferem na sua estrutura cristalina e por isso apresentam comportamentos reológicos diferentes (Checchinato, 2001).

A celulose carboximetilica sódica (CMC) é utilizada nas indústrias cerâmicas como auxiliar na defloculação, agindo através de efeitos estéricos, embora não tenham sido encontrados estudos sobre esse assunto.

Neste trabalho foi analisada a eficiência defloculante do TPF em sua forma comercial, caracterizado química e microestruturalmente. A mesma análise foi realizada para as amostras submetidas a um processo de hidratação adequado, verificando a influência desse tratamento nas características do TPF. Foi verificado também o efeito da adição do CMC sobre as propriedades defloculantes do TPF.

Características do TPF

O tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) se apresenta na natureza, na temperatura ambiente, sob três formas cristalinas, duas delas anidras denominadas forma I (TPF-I) e forma II (TPF-II) e uma terceira hexahidratada (TPF. 6 H_2O) (Checchinato, 2001).

O tripolifosfato de sódio (TPF), assim como todos os polifosfatos, adsorve-se sobre as partículas aumentando a carga negativa (potencial Zeta) provocando a repulsão entre elas devido ao mecanismo de estabilização eletrostática, ou eliminando os íons

floculantes, como Ca(II) e o Mg(II) , através da formação de complexos estáveis com os mesmos (Checchinato, 2001).

Os tripolifosfatos sódicos comerciais são obtidos a partir de uma suspensão ou dissolução de fosfatos (NaH_2PO_4 , NaHPO_4) ou pirofosfatos sódicos ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$). É a maneira como é realizada a secagem e os equipamentos utilizados, que condicionam o tamanho e a distribuição dos cristais, fatores que determinam o rendimento do processo. A presença de impurezas nos tripolifosfatos sódicos podem afetar a eficácia do defloculante. As impurezas mais frequentes geradas no processo de fabricação são os pirofosfatos e trimetafosfatos. Também podem estar presentes cloretos e sulfatos associados à água introduzida na preparação do produto e outros tipos de impurezas (Reed, 1992; Rosa, 1999).

Celulose Carboximetilica Sódica (CMC)

O CMC é um polímero natural aniônico que proporciona uma solução aquosa e viscosa, sem formar espuma, e por este motivo é muito aplicado às indústrias de detergentes. É derivado da celulose, solúvel em água, e possui uma gama de aplicações, como em aplicações biomédicas, indústrias alimentícias, indústria têxtil, como aglutinador de materiais, estabilizante, corretor de viscosidade e absorvente de líquidos.

O CMC é um pó branco levemente amarelado, higroscópico, inodoro insípido, não tóxico, fisiologicamente inerte. Age como ligante, estabilizante, agente de suspensão, retentor de água e controlador de reologia. É muito solúvel em água fria ou água quente.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram realizadas análises químicas dos TPFs através de espectroscopia de fluorescência de raios-X (equipamento Philips modelo PW 2400), e identificação das suas estruturas cristalinas por difração de raios-X (equipamento Philips modelo X'Pert com comprimento de onda de $1,54 \text{ \AA}$, radiação $\text{CuK}\alpha$ com filtro de níquel e porta amostra rotatório).

A hidratação do TPF foi efetuada com água destilada a 70°C sob agitação durante vinte minutos com 40% de sólidos, tendo em vista a preocupação da total homogeneidade da solução e evitar a formação de aglomerados.

A capacidade defloculante dos tripolifosfatos de sódio foi avaliada pela curva de deflocação de uma suspensão aquosa de caulim preparada com concentração em peso de sólidos de 60%, utilizando-se um reômetro modelo CSL2 500, deixando as suspensões em agitação durante um tempo constante de quinze minutos para cada ensaio.

RESULTADOS

A figura 1 mostra as fases cristalinas presentes no TPF não hidratado, enquanto a figura 2 mostra a estrutura cristalina do TPF após a hidratação. A efetividade do processo de hidratação pode ser verificada pela mudança que ocorreu na estrutura cristalina dos TPFs.

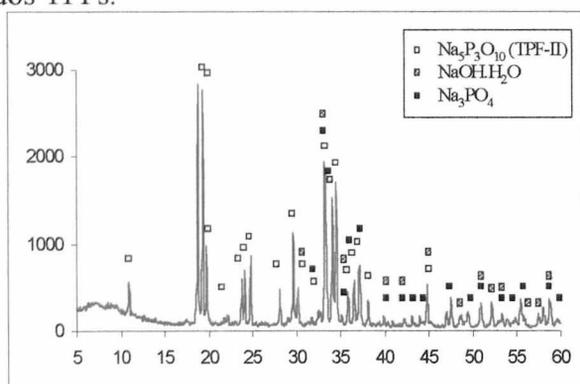


Figura 1 - Difratograma do TPF não hidratado

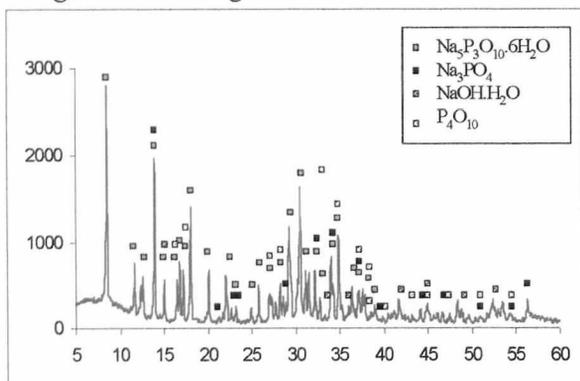


Figura 2 - Difratograma do TPF hidratado

As curvas de deflocação apresentadas na figura 3 mostram o aumento da eficiência do TPF após a sua hidratação, atingindo

viscosidades mais baixas com a adição de menores quantidades de defloculante, e mantendo a suspensão estabilizada sem ocorrer sobredeflocação.

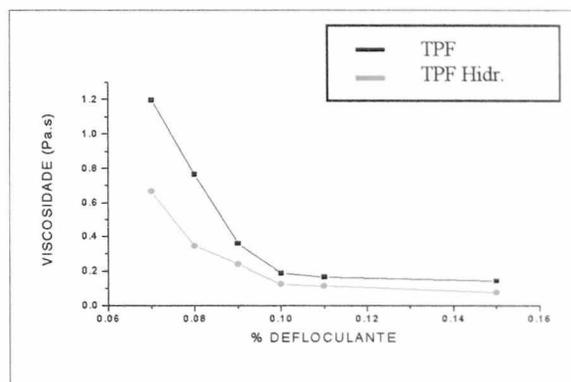


Figura 3 - Curva de Viscosidade X % de defloculante para o TPF e TPF hidratado.

Na figura 4 analisa-se o efeito da adição de CMC sobre a capacidade defloculante do TPF. Inicialmente nenhum efeito positivo foi verificado sobre a deflocação, mas após a adição de 0,10% a mistura defloculante faz com que as suspensões cerâmicas atinjam viscosidades mais baixas e mantenham-se estabilizadas. Com o TPF hidratado, o CMC passa a não interferir de modo significativo na dispersão já que ambas as curvas atingem a mesma viscosidade e o TPF hidratado sem o CMC mostra-se ainda mais eficiente, conforme observa-se na figura 5.

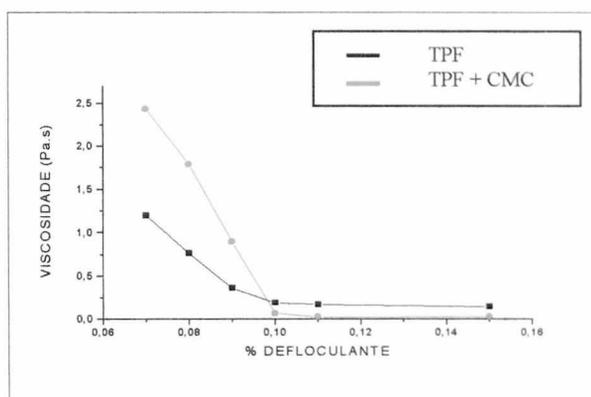


Figura 4 - Curva de Viscosidade X % de defloculante para o TPF e TPF com CMC

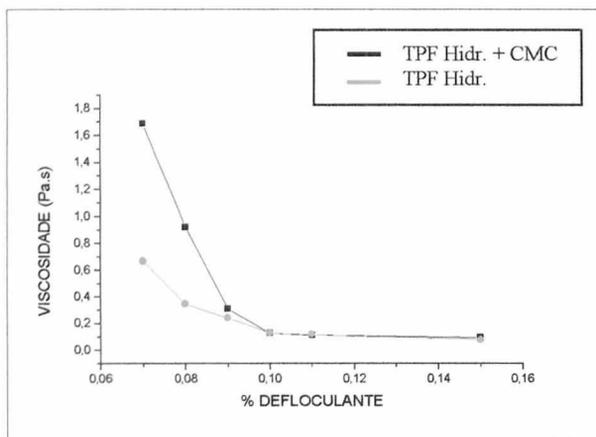


Figura 5- Curva de Viscosidade X % de defloculante para o TPF Hidratado e TPF hidratado com CMC

CONCLUSÕES

A hidratação do tripolifosfato de sódio é um método simples e altamente eficiente tendo em vista que se torna desnecessária a utilização do CMC como aditivo para auxiliar a defloculação.

As impurezas que possam estar presentes não influenciam efetivamente na sua capacidade dispersante.

Existem no mercado tripolifosfatos de sódio com muitas impurezas, que são vendidos a outros setores do mercado consumidor, como por exemplo, indústrias de detergente. Por este motivo possuem preços bem inferiores aos oferecidos às indústrias cerâmicas.

Porém com a hidratação, estes tripolifosfatos sódicos podem ser utilizados gerando uma economia no preço desta matéria prima e o gasto com a água pode ser compensado com a água que já é utilizada nos moinhos das barbotinas e esmaltes não gerando maiores custos e mantendo a densidade e viscosidade da mistura ideais, não alterando o processo.

REFERÊNCIAS

CHECCHINATO, F. et al. (2001), "Efeito da matéria orgânica e da hidratação no tripolifosfato de sódio em suspensões cerâmicas", 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis-SC.

MACCARI NETO, A. (1998), "Estudo da substituição do TPF por um defloculante de ação polimérica em um esmalte branco brilhante de biqueima", Colégio Maximiliano Gaidzinski, Cocal do Sul.

PANDOLFELLI, V. C. et al. (2000), Dispersão e empacotamento de partículas, Fazendo Arte, p. 8-54.

REED, J.S. (1992), Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, Inc., 2. ed., New York.

ROSA, A. S. N. (1999), Influência das características de matérias-primas e de tipos de defloculantes sobre o comportamento reológico de barbotinas de massa cerâmica para monoporosa, Dissertação de mestrado, Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis.

SANTOS, P. S. (1989), Ciência e Tecnologia de Argilas, Editora Edgard Blucher Ltda, 2ª ed., vol. 1, p. 92-235.

Submetido e Aceito como paper no QUALICER 2002, Espanha :
TECHNIQUES FOR CONTROL OF SODIUM TRIPOLYPHOSPHATE IN
CERAMIC SUSPENSIONS.
Castellón Março/2002.

TECHNIQUES FOR CONTROL OF SODIUM TRIPOLYPHOSPHATE IN CERAMIC SUSPENSIONS

F. Checchinato^{2*}, A.L. Longo¹, R. A. F. Machado^{1,2**}, H. G. Riella^{1,2},
C.N.Lopes², C.T.Kniess¹.

¹Chemical Engineering Department, Corrosion and Materials Laboratory

²Science Materials Engineering, Materials Laboratory

Federal University of Santa Catarina

Zip Code: 88010-970 - Florianópolis - S.C. – Brazil

e-mail: * fernanda@enq.ufsc.br, ** machado@enq.ufsc.br.

Key words: sodium tripolyphosphate, carboxy methylcellulose, ceramic suspensions, suspension stability.

Abstract: The ceramic productive processes require raw materials of good quality to ensure that these materials have its functions appropriately. Ceramists have difficulties in demanding quality of the raw materials for lack of a more detailed knowledge of the raw materials role in the properties of the final product. The dispersing agents are important raw materials and not very known and are added to the ceramic suspensions to minimize the effect of particles gathering. Nowadays, the sodium tripolyphosphate is the most utilized deflocculant due to its good performance; however, it presents fluctuations in its deflocculant capacity. In this work sodium tripolyphosphate of different manufactures were compared. It was analyzed the behavior of these materials by hydration and by the addition of other additives. This dispersing agent was characterized by X-ray fluorescence spectroscopy aiming to know the presence of impurities and determinate the content of P_2O_5 and Na_2O . It was taken in consideration the amount of organic matter. The identification of crystalline structures was carried out by X-ray diffraction, which is fundamental, because there are in nature different types of structures of sodium tripolyphosphate having different rheological behaviors. Regarding to the results, it was certified that its effectiveness increases with hydration and it doesn't depend on the initial crystalline structure neither the sodium tripolyphosphate type, and presence of the flocculation ion does not influence in the deflocculation curves. In addition of carboxy methylcellulose aids the deflocculation process to determinate values of deflocculant, however with the increase of its concentration, this additive begins to damage.

Introduction:

The growing competition among industries, mainly in the ceramic sector, is a factor that leads to a scientific and technological development to broach the most intimate loss points, wastes and efficiency in the productive process, so that the quality can be improved, the products price can be reduced and a better profit can be reached.

The quality control, mainly of the rheological properties, specifically viscosity, is fundamental to assure the characteristics and reproducibility of the process step – mainly “slurries”, enamels and engobes, as well as the final product performance. However, foresee the solutions viscosity is more important than controlling it and look for alternatives that improve the process efficiency and don't increase costs with that.

One of the more evident characteristics of the ceramic suspensions is the tendency of the particles to flocculate. The encounter among the ceramic particles dispersed in the liquid, moved by the charge difference results in a random movement called Brownian and the stability of the dispersion is determined by the interaction among the particles during these encounters^[1].

The flocculation is an undesirable phenomenon in preparing the barbotina, engobes and enamels. To avoid that, deflocculants are added to these suspensions. The deflocculants act in the particles surface inhibiting the gathering through attraction forces. These forces can be fragile so that just gathering or sediments can be formed: or so strong, so that gatherings can be formed being dispersed only with milling physical processes^[1].

To solve these problems, ceramists use several types of organic additives, among them, deflocculants or dispersants.

Any substance when added to a clay and water mixture make the mass more fluid is called deflocculating agent, or simply, deflocculating. They can be hydroxides of monovalent cations, such as Na^+ , K^+ , NH_4^+ , or salts of these cations that suffer hydrolysis in an alkali (Na_2CO_3 or Na_2SiO_3), or can be organic colloids such as tannic acid, humic acid or alkaline salts of these materials. In general, the addition of a deflocculant

changes the clay to clay-Na⁺, increasing consequently the repulsion among the particles and decreasing the suspension viscosity [2].

The deflocculants more utilized nowadays to prepare engobes and enamels is the sodium tripolyphosphate (STP) due to its low relation cost/benefit; however there are in nature different types of sodium tripolyphosphate that have different crystalline structure and because of this they present different rheological behavior. The sodium tripolyphosphate adsorb itself over the particles causing their repulsion due to the electrosteric stabilization mechanism.

In this work sodium tripolyphosphate of different manufactures were compared. It was analyzed the behavior of these materials by hydration and by the addition of other additives.

Sodium tripolyphosphate (STP)

Sodium tripolyphosphate or pentasodium triphosphate, Na₅P₃O₁₀ is a pentassódico salt of a tripolyphosphate anion. Three distinct crystalline structures are known: two are anhydrous and a third one is hexahydrated. The sodium tripolyphosphate is a deflocculant highly efficient and constitutes a particular case because it produces slurries very fluid with a high content of solids. The mechanism of action uses the fact that the phosphate anion is one of those preferably adsorbed in the clay particle, raising the negative charge and consequently raising the Zeta potential, which contributes in a determinant mode to a higher dispersant effect.

The sodium tripolyphosphate (STP), as all the polyphosphates, is a good deflocculating agent for acting in the following way: adsorb itself over the particles causing their repulsion due to the electrosteric stabilization mechanism or eliminating the flocculating ions, such as Ca(II) e o Mg(II), through the formation of stable complexes with them.

In both cases, it is necessary that the STP be dissolved to make it effective, since the anion P₃O₁₀⁵⁻ that is acting. So, the variables that can change the solubility of the STP will affect its deflocculating capacity [3,4].

Sodium tripolyphosphate (STP) structure and properties

The pentasodium triphosphate, Na₅P₃O₁₀, is presented in nature in three crystalline structures, two of them anhydrous and a third one hexahydrated. The anhydrous structures are considered stables at room temperature and exist each other in nature and they differ by the ionic coordination of their cations.

The anhydrous structure II presents octahedral coordination of its oxygen while the anhydrous structure I presents a tetrahedral shape, it means, the disposition of its sodium atoms is surrounded by four oxygen atoms. In both anhydrous structures the electrostatic bond cation-anion forms a continuous three-dimensional net, but in the structure II the disposition is flat, like a leave.

The hexahydrated structure can be formed by the addition of any anhydrous structure to water or by the hydrolisis of the sodium trimetaphosphate in an alkali solution. A quick hydrolytic degradation of the pyrophosphate and phosphates occurs at approximately 1000° C. The salts of sodium tripolyphosphate are produced by thermal dehydration by an intimal mixture of phosphate salts containing a correct relation metal/phosphorus. Although a great number of STP is known, only the pentassódicos ones are important. That is why a variety of commercially products produced came from the phosphoric acid burning [3].

The crystalline structure of the STP has different properties such as solubility, dissolution, etc., for example, it is known that the anhydrous structure I is more soluble than the anhydrous structure II which is more soluble than the hexahydrated form [5].

The hexahydrated structure can be converted to anhydrous structures if submitted to a thermal treatment, without degradating the sodium tripolyphosphate and without changing its properties. When submitted at 350° C it forms the anhydrous structure II and when submitted at 550° C it form the anhydrous structure I [6].

Carboxy methylcellulose Sodium Salt.

In the ceramic industry it is believed that the addition of carboxy methylcellulose to the sodium tripolyphosphate helps deflocculation of the ceramic suspensions, however there are few studies that corroborate its efficiency.

The carboxy methylcellulose or celulose carboximetilica sódica is a natural anionic polymer that gives an aqueous and viscous solution, without producing foam, because of this reason it is very utilized in the detergent industries. It is derived of the cellulose, water-soluble, hygroscopic, odorless, tasteless and non-toxic.

It is widely utilized by the biomedical industries, food industries, and textile industries, mainly as material agglutinant, stabilizer, viscosity corrector and liquid absorbent. It acts as binder, stabilizer, suspension agent, water retentive and rheology controller, very soluble in hot water and cold water [7].

Objective:

Sodium tripolyphosphates are used in the stabilization of ceramic suspensions. In this work, deflocculants from different manufacturers were compared, considering the effect of sodium tripolyphosphate hydration before being added to the suspensions. In order to establish the tests it was necessary to characterize different sodium tripolyphosphates and to study how the variation of some of their properties affects the behavior of suspensions prepared with those additives.

The crystalline structure of the sodium tripolyphosphate was analyzed by X-ray diffraction, and it is a fundamental factor due to the existence of different structures in nature, that strongly affect the rheological behavior of suspensions. Hydration studies of the sodium tripolyphosphate allowed analyzing the formation of crystalline phases.

Commercially the most common process to obtain the sodium tripolyphosphate consists in calcination or dissolution of sodium phosphates or sodium pyrophosphates.

Materials:

Two types of commercial sodium tripolyphosphates were characterized in the present work, that were supplied by two different companies that trade this product and sell it to the main Brazilian ceramic industries. These sodium tripolyphosphates were called TPF 1 e TPF 2.

To determine the deflocculating capacity of the sodium tripolyphosphates it was used a characterized caulin suspension prepared with 60% of solids.

Experimental procedure:

Physical-Chemical characteristics of the tripolyphosphates utilized

The characterization of the sodium tripolyphosphates utilized was performed determining their chemical analysis by X-ray fluorescence spectroscopy, Philips model PW 2400, aiming to know the possible presence of impurities and the quantity of P_2O_5 and Na_2O .

Hydration

To hydration procedure of STP distilled water was utilized at $70^\circ C$ under agitation of approximately twenty minutes, with 40% of solid, aiming homogeneity of the solution and avoiding the formation of agglomerates.

Mixtures of STP and CMC

The procedure to corroborate the efficiency of the CMC as a dispersant, a mixture of STP and CMC was prepared with 0.3% and 0.2% respectively, amounts used by the ceramists, and these percentages were repeated with the STP already hydrated, prepared as described before.

Identification of the crystalline structures

The identification of different crystalline structures of the sodium tripolyphosphate was carried out by X-ray diffraction (the apparatus utilized was a Philips X'Pert copper tube, $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ $2\theta=5^\circ$ a 60°) of the sample in powder, since the crystalline structure is unique for each mineral. The diffractometric standard allows its identification.

Scanning Electronic Microscopy (SEM)

The scanning electronic microscopy technique (SEM) gives information about shape, distribution and, eventually, about the type of crystallization. For this study was utilized a microscope Philips, model XL30 with tungsten filament, equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy facilities (EDS). This type of equipment has ionic working and resolution of 3.5 nm.

Determination of the deflocculating capacity

Aiming to know the deflocculating capacity of the sodium tripolyphosphates, a deflocculating curve of the kaolin suspension was determined with concentration in weight of solids of 60%.

The suspension was homogenized in a magnetic agitator for five minutes to ensure a better homogeneity of the suspension.

The deflocculating curve will be determined preparing a kaolin suspension for each percentage of deflocculating used, and this will be added in adequate quantity to the percentage intended, leaving the suspensions in agitation during fifteen minutes for each experiment.

Once the suspension is ready, the sample will be put in the measure equipment and the experiment was carried out at constant temperature of 23° C.

Discussion and Results:

Table 1 shows the chemical analysis of the two types of sodium tripolyphosphate and it can be observed that exist significant differences between the ions quantity that form the STPs, like a quantity of Al_2O_3 that for the sample type 1 is almost double of the sample type 2.

Using the table, it is possible to calculate the relation P_2O_5 / Na_2O , because through the periodic table, the molecular weight of $3P_2O_5 / 5Na_2O = 1,37$ is calculated, and this value is utilized as the theoretical relation of phosphorus and sodium in the sodium tripolyphosphate.

The relation P_2O_5 / Na_2O to the TPF1 is 1.69 and to the TPF2 is 1.42 that is closer to the theoretical value, so the TPF1 presents a relation P_2O_5 / Na_2O of about 17% higher than the TPF2, it is due to the fact of TPF1 can be formed by sodium polyphosphates of long chain with P_2O_5 / Na_2O mass relation higher, or can contain other phosphates of higher P_2O_5 / Na_2O mass relation besides sodium tripolyphosphates.

As both differ from the theoretical value (1.69) and are well distinct from each other, their efficiency as deflocculating tends to be very different, because some ions presented in the STPs act as flocculating in suspensions, disturbing the dispersion, for example, as it happens with aluminum.

Table 1-Chemical Analysis of sodium tripolyphosphates:

Compound	TPF 1	TPF 2
Al_2O_3	0,088	0,045
CaO	0,014	0,024
Fe_2O_3	0,035	0,029
K_2O	0,055	0,064
MnO	>0,01	0,013
Na_2O	37,24	41,680
P_2O_5	62,984	59,158
SiO_2	0,221	0,131
TiO	Not detected	Not detected
MgO	>0,1	Not detected

As a proposal do improve the STP effectiveness, a hydration was performed according to the method described above and to corroborate that the hydration method was efficient or not, a X-ray diffraction was carried out, as shown by the figures 1 and 2. It was carried out for the two samples, however as the results are identical, only the results for TPF1 are shown. In figure 1 it is presented only the anhydrous crystalline phase of the STP and in the figure 2 there is only the hexahydrated form of the STP, which corroborate that the proposed hydration method is efficient.

Figure 1
Figure 2

To corroborate the deflocculation effectiveness, the curves were obtained from both marks in nature according to figure 3 and hydrated, according figure 4. In figures 5 and 6, a comparison of the samples was done, in nature and hydrated and the in nature forms with CMC as described by the figures 7 and 8, and hydrated with CMC according to the figures 9 and 10, Figures 11 and 12 show the SEM of STO in nature and hydrated.

Figure 3 Figure 4
Figure 5 figure 6
Figure 7 Figure 8
Figure 9 Figure 10
Figure 11 figure 12

Conclusion:

The hydration of sodium tripolyphosphate is a simple method and highly efficient, not being necessary the utilization of CMC as additive to help the deflocculation.

The impurities that can be presented do not influence effectively in its dispersing capacity.

There are sodium tripolyphosphates in the market with lots of impurities, which are sold to other sectors of the consuming market, such as detergent industries. For this reason they have inferior prices compared to those offered to ceramic industries. However, with the hydration these sodium tripolyphosphates can be utilized generating an economy in the price of this raw material and the cost with water can be compensated with the water that is already utilized in the slurries and enamels mills, not increasing costs and keeping the viscosity and density of the mixture ideal, not changing the process.

The micrography with 6000X of amplitude show clearly the differences between the particles non-hydrated and hydrated, which give differences in their properties.

Bibliography:

- [1] Maccari Neto, Alfredo; "Estudo da substituição do TPF por um defloculante de ação polimérica em um esmalte branco brilhante de biqueima", Escola técnica de Cerâmica, Criciúma 1998.
- [2] Santos, Pêrsio S., *Ciência e Tecnologia de argilas*, Editora Edgard Blucher Ltda, 2ª edição, vol. 1,92-235, 1989.
- [3] Kirk,Othmer, *Encyclopedia of Chemical technology*, 3rd edition, New York: John Wiley, vol. 17,Phosphoric acids and phosphates, 426-472,1982.
- [4] Phosphorous and its compounds, interscience pub, New York, vol II,1961.
- [5] Cerâmica Industrial, *Controle de qualidade dos tripolifosfatos sódicos empregados na fabricação de engobes e esmaltes*. Associação brasileira de cerâmica, vol 5.,18-25, jul 2000.
- [6] Checchinato,F. et al Study of the Crystalline Structure of the Sodium Tripolyphosphates, Congresso Brasileiro de Microscopia e Microanálise, 29 a 31 de outubro de 2001 Águas de Lindóia-SP.
- [7] Checchinato,F. et al, Comportamento Reológico do Tripolifosfato de Sódio aditivado e hidratado em uma suspensão cerâmica, Congresso Brasileiro de Química, Porto Alegre, setembro de 2001.
- [8] Reed, J.S., *Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, Inc., 2nd edition, New York, 1992.
- [9] Rosa, Antonio S. N., *Influência das características de matérias-primas e de tipos de defloculantes sobre o comportamento reológico de barbotinas de massa cerâmica para monoporosa*, Florianópolis, 1999, dissertação de mestrado, Engenharia de Materiais-Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).
- [10]Rodrigues Neto,João Batista, *Mecanismos de defloculação de suspensões coloidais de argila*, Florianópolis,1999, tese de doutorado Engenharia de Materiais- Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).
- [11] Santos, Pêrsio de Souza, Santini, Pedro e Alves, Venâncio Ferreira, *Determinação do carbono e da Matéria orgânica em argilas*, Cerâmica, vol.8.30 de junho de 1962.
- [12] Pandolfelli, Victor Carlos et al., *Dispersão e empacotamento de partículas*, Fazendo Arte,8-54,2000.

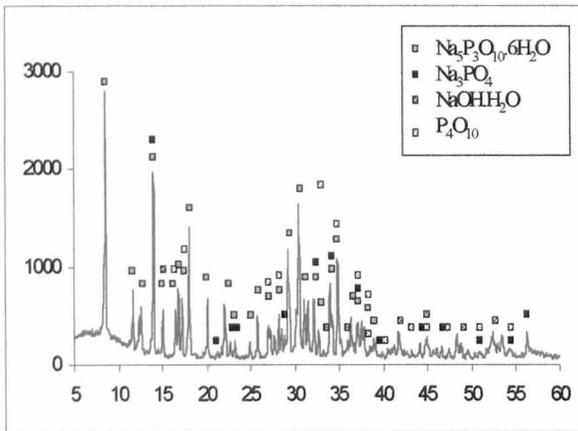


Figure 1- TPF before hydration, *in nature*.

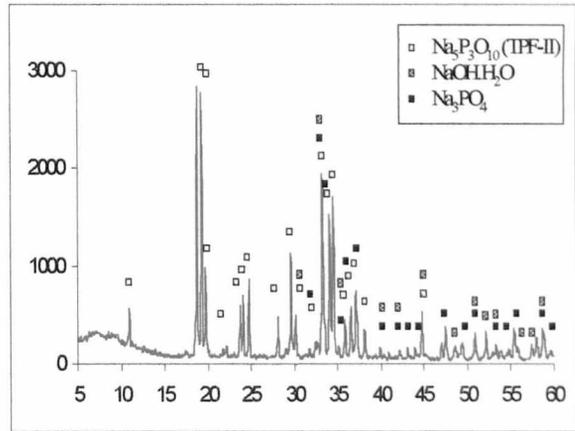


Figure 2- TPF after hydration

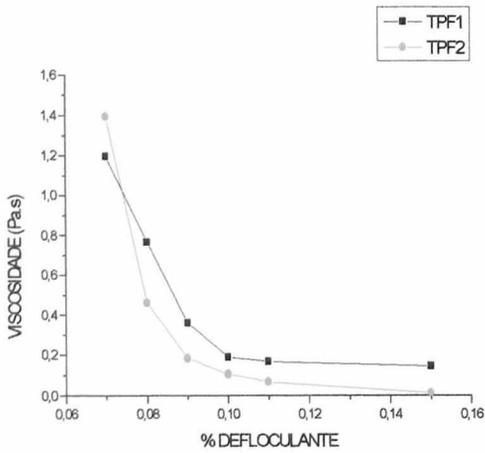


Figure 3 – Viscosity evolution as function of STP% *in nature*

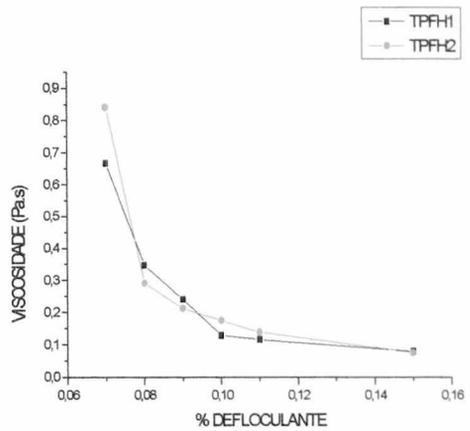


Figure 4 – Viscosity evolution as function of STP% *hydrated*

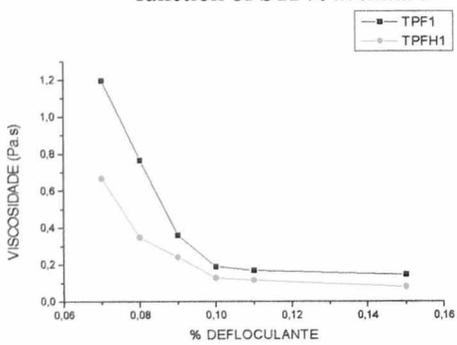


Figure 5- Viscosity evolution X % of TPF1 *in nature and hydrated*

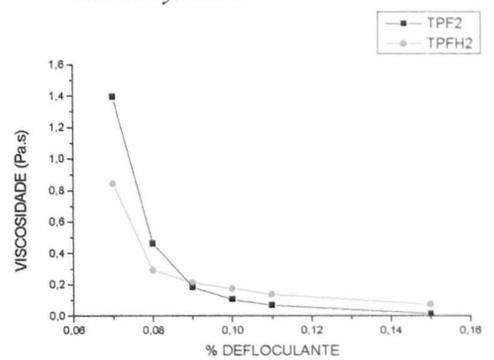


Figure 6- Viscosity evolution X % de TPF2 *in nature and hydrated*

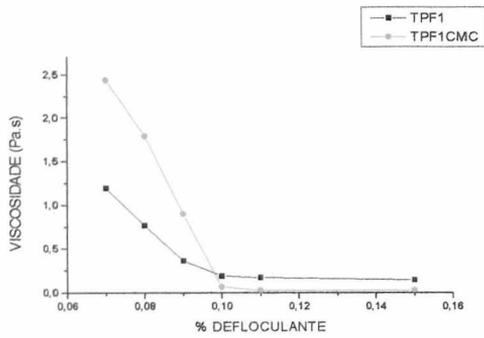


Figure 7- Viscosity evolution as function of STP% in nature and with CMC

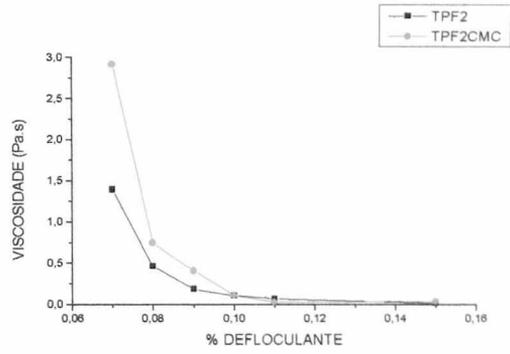


Figure 8- Viscosity evolution as function of STP% in nature and with CMC

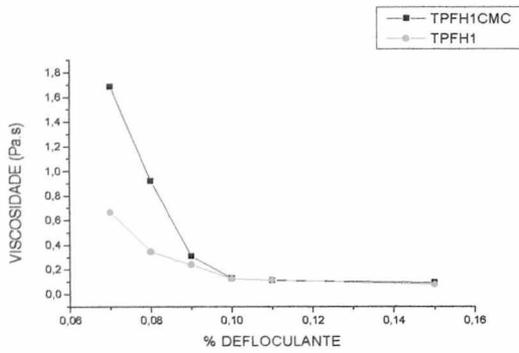


Figure 9- Viscosity evolution as function of % of TPF1 hydrated with CMC

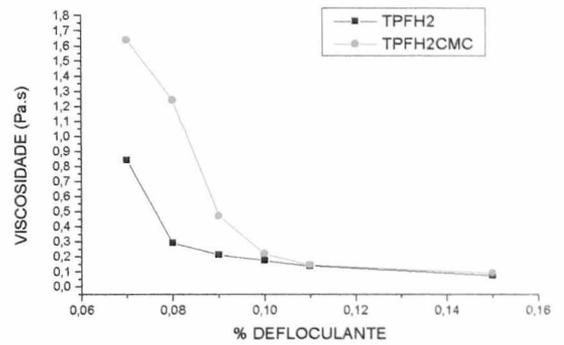


Figure 10- Viscosity evolution as functions of % of TPF2 hydrated with CMC

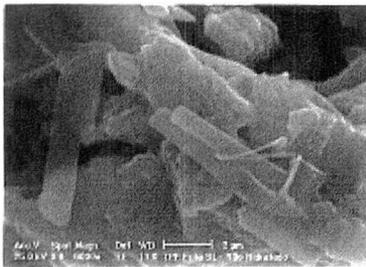


Figure 11- Micrography of non-hydrated STP

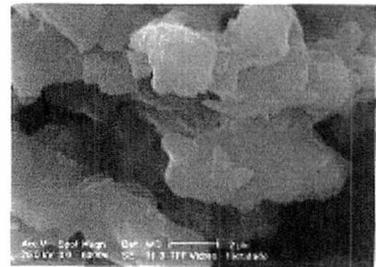


Figure 12- Micrography of hydrated STP

Submetido e Aceito no COBEQ 2002: EFEITO DA HIDRATAÇÃO
E DO TEOR DE ADITIVO ORGÂNICO (CELULOSE
CARBOXIMÉTILICA) NA EFICIÊNCIA DO TRIPOLIFOSFATO DE
SÓDIO COMO DEFLOCULANTE EM SUSPENSÕES
CERÂMICAS, trabalho 331.
Natal, Brasil

EFEITO DA HIDRATAÇÃO E DO ADITIVO ORGÂNICO (CELULOSE CARBOXIMÉTICA) NA EFICIÊNCIA DO DEFLOCULANTE TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO EM SUSPENSÕES CERÂMICAS.

F. Checchinato¹, A.L. Longo², R.A. F. Machado³, H. G. Riella⁴.

1-Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Santa Catarina.

Campus Universitário Trindade, –CEP: 88010-970 – Florianópolis –SC– Brasil

Telefone: (0-xx-48) 331-9554 – Fax: (0-xx-48) 331-9687 – Email: fernanda@enq.ufsc.br

2- Departamento de Engenharia Química e Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina.

Campus Universitário Trindade, –CEP: 88010-970 – Florianópolis –SC– Brasil

Telefone: (0-xx-48) 331-9554 – Fax: (0-xx-48) 331-9687 – Email: lcp06@enq.ufsc.br

3-Departamento de Engenharia Química e Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina.

Campus Universitário Trindade, –CEP: 88010-970 – Florianópolis –SC– Brasil

Telefone: (0-xx-48) 331-9554 – Fax: (0-xx-48) 331-9687 – Email: machado@enq.ufsc.br

4-Departamento de Engenharia Química e Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina.

Campus Universitário Trindade, –CEP: 88010-970 – Florianópolis –SC– Brasil

Telefone: (0-xx-48) 331-9931 – Fax: (0-xx-48) 331-9687 – Email: riella@enq.ufsc.br

RESUMO – QUALQUER SUBSTÂNCIA QUE QUANDO ADICIONADA A UMA MISTURA DE ARGILA E ÁGUA FAZ COM QUE A MASSA SE TORNE MAIS FLUIDA É CHAMADA DE AGENTE DEFLOCULANTE; OU SIMPLEMENTE, DEFLOCULANTE. O TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO (TPF) É O DEFLOCULANTE MAIS EMPREGADO DE FORMA GENERALIZADA DEVIDO A SUA BAIXA RELAÇÃO CUSTO/ BENEFÍCIO E SÃO UTILIZADOS PRINCIPALMENTE NA ESTABILIZAÇÃO DE SUSPENSÕES CERÂMICAS. NESTE TRABALHO, FORAM COMPARADOS DEFLOCULANTES DE DIFERENTES FABRICANTES, LEVANDO-SE EM CONSIDERAÇÃO O EFEITO DA HIDRATAÇÃO DO TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO ANTES DE SER ADICIONADA ÀS SUSPENSÕES. FOI VERIFICADO TAMBÉM O EFEITO DE ADITIVOS ORGÂNICOS NA EFICIÊNCIA DOS DEFLOCULANTES, COMO A CELULOSE CARBOXIMÉTICA (CMC). A CARACTERIZAÇÃO DOS TRIPOLIFOSFATOS DE SÓDIO CONSISTIU NA DETERMINAÇÃO DE SUA ANÁLISE QUÍMICA REALIZADA POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E A IDENTIFICAÇÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS DIFERENTES DO TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO SERÁ REALIZADA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS EM PÓ.

PALAVRAS-CHAVE: tripolifosfato de sódio, celulose carboximética sódica, estabilidade da suspensão.

ABSTRACT- NOWADAYS, THE SODIUM TRIPOLYPHOSPHATE IS THE MOST UTILIZED DEFFLOCULANT DUE TO ITS GOOD PERFORMANCE, HOWEVER, IT PRESENTS FLUCTUATIONS IN ITS DEFFLOCULANT CAPACITY. IN THIS WORK SODIUM TRIPOLYPHOSPHATE OF DIFFERENT MANUFACTURES WERE COMPARED. IT WAS ANALYZED THE BEHAVIOR OF THESE MATERIALS BY HYDRATION AND BY THE ADDITION OF OTHER ADDITIVES. THIS DISPERSING AGENT WAS CHARACTERIZED BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY AIMING TO KNOW THE PRESENCE OF IMPURITIES. THE

IDENTIFICATION OF CRYSTALLINE STRUCTURES WAS CARRIED OUT BY X-RAY DIFFRACTION. REGARDING TO THE RESULTS, IT WAS CERTIFIED THAT ITS EFFECTIVENESS INCREASES WITH HYDRATION AND IT DOESN'T DEPEND ON THE INITIAL CRYSTALLINE STRUCTURE NEITHER THE SODIUM TRIPOLYPHOSPHATE TYPE, AND PRESENCE OF THE FLOCCULATION ION DOES NOT INFLUENCE IN THE DEFFLOCULATION CURVES. IN ADDITION OF CARBOXY METHYL CELLULOSE AIDS THE DEFFLOCULATION PROCESS TO DETERMINATE VALUES OF DEFFLOCULANT, HOWEVER WITH THE INCREASE OF ITS CONCENTRATION, THIS ADDITIVE BEGINS TO DAMAGE.

1. INTRODUÇÃO

Com o objetivo de se garantir a qualidade de um produto é necessário realizar um controle de todos os materiais empregados em sua fabricação. No entanto o controle de qualidade na atualidade sobre os aditivos (ligantes e defloculantes) utilizados na preparação de engobes e esmaltes é, na maioria dos fabricantes cerâmicos, escasso, incompleto e pouco determinante, embora apresente um papel fundamental na produtividade de uma indústria cerâmica.

Qualquer substância que quando adicionada a uma mistura de argila e água faz com que a massa se torne mais fluida é chamada de agente defloculante; ou simplesmente, defloculante. Defloculantes podem ser hidróxidos de cátions monovalentes, tais como Na^+ , K^+ , NH_4^+ , ou sais destes cátions que se hidrolizam numa base (Na_2CO_3 ou Na_2SiO_3), ou podem ser colóides orgânicos tais como ácido tânico, ácido húmico ou sais alcalinos destes materiais.[1,2]

O defloculante mais utilizado para a preparação de engobes e esmaltes atualmente nas indústrias cerâmicas é o tripolifosfato de sódio (TPF) devido a sua baixa relação custo / benefício, porém existem na natureza diferentes tipos de tripolifosfato sódico, que se diferem na sua estrutura cristalina e por isso apresentam comportamentos reológicos diferentes.[3]

Como princípio, a adição de defloculante modifica a argila para argila-Na, aumentando conseqüentemente a repulsão entre as partículas e diminuindo a viscosidade da suspensão.[4] O tripolifosfato de sódio adsorve-se sobre as partículas provocando a

repulsão entre elas devido ao mecanismo de estabilização eletroestérico.

Neste trabalho, foram comparados defloculantes de diferentes fabricantes, levando-se em consideração o efeito da hidratação do tripolifosfato de sódio antes de ser adicionada às suspensões. foi verificado também o efeito de aditivos orgânicos na eficiência dos defloculantes, como a celulose carboximetilica (cmc).

1.1. Características do TPF

O tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) se apresenta na natureza, na temperatura ambiente, sob três formas cristalinas, duas delas anidras denominadas forma I (TPF-I) e forma II (TPF-II) e uma terceira hexahidratada (TPF. 6 H_2O). [3]

O tripolifosfato de sódio é um defloculante altamente eficiente e constitui um caso particular por produzir barbotinas muito fluidas com um alto teor de sólidos.

O mecanismo de ação aproveita o fato que o ânion fosfato é um dos ânions que vem preferencialmente absorvido na partícula da argila, aumentando a carga negativa e conseqüentemente aumentando o potencial Zeta, o que contribui de modo determinante para um maior efeito dispersante.

O tripolifosfato de sódio (TPF), assim como todos os polifosfatos, é um bom agente defloculante por atuar da seguinte maneira: adsorve-se sobre as partículas provocando a repulsão entre elas devido ao mecanismo de estabilização eletrostática ou elimina os íons flocculantes, como $\text{Ca}(\text{II})$ e o $\text{Mg}(\text{II})$, através da formação de complexos estáveis com os mesmos. [5]

Em ambos os casos, para que o TPF seja efetivo é necessário que se encontre dissolvido, já que é o ânion $P_3O_{10}^{5-}$ que atua. Portanto, as variáveis que podem alterar a solubilidade do TPF afetarão sua capacidade defloculante.

Os tripolifosfatos sódicos comerciais são obtidos a partir de uma suspensão ou dissolução de fosfatos (NaH_2PO_4 , $NaHPO_4$) ou pirofosfatos sódicos ($Na_2H_2P_2O_7$, $Na_2P_2O_7$). É a maneira como é realizada a secagem e os equipamentos utilizados, que condicionam o tamanho e a distribuição dos cristais, fatores que determinam o rendimento do processo. A presença de impurezas nos tripolifosfatos sódicos podem afetar em maior ou menor medida dependendo da natureza, a eficácia do defloculante. As impurezas mais freqüentes geradas no processo de fabricação são os pirofosfatos e trimetafosfatos. Também podem estar presentes cloretos e sulfatos associados à água introduzida na preparação do produto e outros tipos de impurezas. [6,7,8,9,10]

1.2. Carboximetilcelulose Sódica

A carboximetilcelulose sódica (CMC) é utilizada pelas indústrias cerâmicas para auxiliar na defloculação, no entanto não foram encontrados estudos sobre isso.

O CMC é um polímero natural aniônico que proporciona uma solução aquosa e viscosa, sem formar espuma, por este motivo é muito aplicado às indústrias de detergentes. É derivado da celulose, solúvel em água, e possui uma gama de aplicações, como em aplicações biomédicas, indústrias alimentícias, indústria têxtil, como aglutinador de materiais, estabilizante, corretor de viscosidade, e absorvente de líquidos.

O CMC é um pó branco levemente amarelado, higroscópico, inodoro insípido, não tóxico, fisiologicamente inerte. Age como ligante, estabilizante, agente de suspensão, retentor de água e controlador de reologia. É muito solúvel em água fria ou água quente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A caracterização dos tripolifosfatos de sódio consistiu na determinação de sua análise química realizada por espectroscopia de fluorescência de raios X (equipamento Philips modelo PW 2400). A identificação de estruturas cristalinas diferentes do tripolifosfato de sódio foi realizada por difração de raios-X da amostra em pó, desde que a estrutura cristalina é única para cada mineral, e o padrão difratométrico permite sua identificação. Foi utilizado um equipamento Philips modelo X'Pert cujo comprimento de onda é de $1,54 \text{ \AA}$, radiação utilizada no teste: Cu (K alfa) com filtro de níquel com porta amostra rotatório.

Para o procedimento de hidratação do TPF utilizou-se água destilada a 70°C sob agitação de aproximadamente vinte minutos, com 40% de sólidos, tendo em vista a preocupação da total homogeneidade da solução e evitar a formação de aglomerados.

Com o objetivo de se conhecer a capacidade defloculante dos tripolifosfatos de sódio determinou-se a curva de defloculação da suspensão de caulim preparada com concentração em peso de sólidos de 60%, utilizando-se um reômetro modelo CSL² 500. A determinação da curva de defloculação foi determinada preparando-se uma suspensão de caulim para cada porcentagem de defloculante testada, e a este foi adicionado em quantidade adequada para o percentual pretendido, deixando as suspensões em agitação durante um tempo constante de quinze minutos para cada ensaio.

3. RESULTADOS

A figura 1 mostra que a efetividade do TPF após a sua hidratação é maior, pois com a mesma quantidade de sólidos o TPF hidratado consegue atingir uma viscosidade mais baixa e estabilizá-la sem ocorrer a sobredefloculação e atinge mais rapidamente esta viscosidade desejada.

Na figura 2 utiliza-se o TPH puro e o TPF adicionado de CMC para se determinar o efeito e deste aditivo e se sua presença realmente ajuda ou atrapalha a dispersão das suspensões cerâmicas. Inicialmente nenhum efeito foi verificado na defloculação mas após a adição de 0,10% a mistura

defloculante faz com que as suspensões cerâmicas atinjam uma viscosidade mais baixa e a estabiliza, porém ao utilizar quantidades muitas altas de cmc este composto passa apenas a espessar a suspensão agindo não mais como dispersante. Com o TPF hidratado, o CMC passa a não interferir de modo significativo na dispersão já que ambas as curvas atingem a mesma viscosidade e o TPF hidratado sem o CMC mostra-se ainda mais eficiente, conforme observa-se na figura 3.

A figura 4 mostra as fases cristalinas presentes no TPF não hidratado sendo que a efetividade da hidratação foi comprovada através do difratograma.

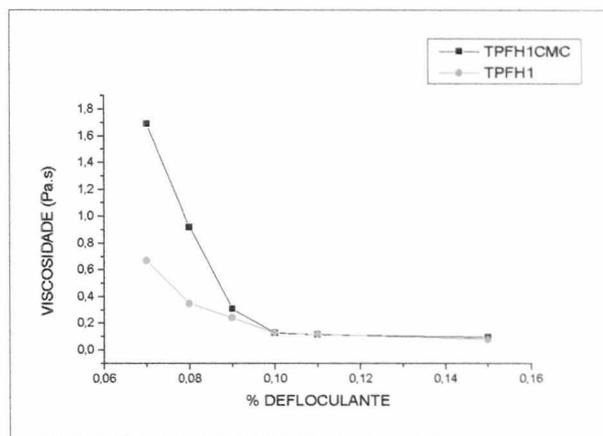


Figura 3- Curva de Viscosidade X % de defloculante para o TPF1 Hidratado e TPF1 hidratado com CMC

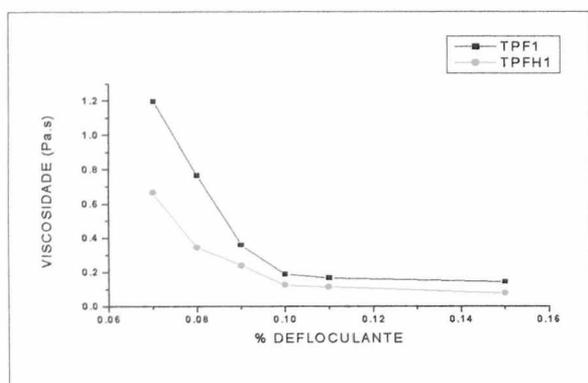


Figura 1- Curva de Viscosidade X % de defloculante para o TPF 1 e TPF1 hidratado.

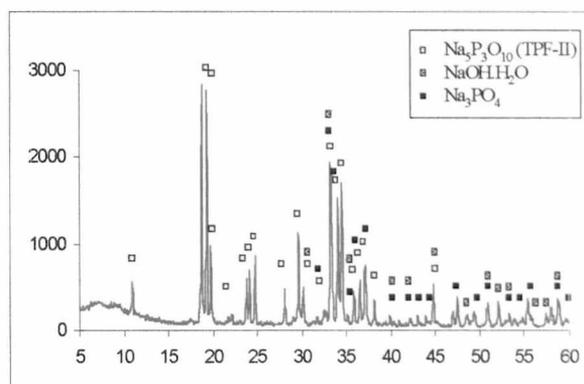


Figura 4- Difratograma do TPH não hidratado

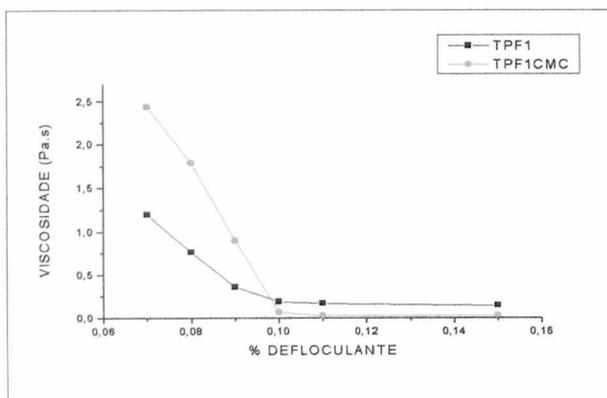


Figura 2- Curva de Viscosidade X % de defloculante para o TPF1 e TPF1 com CMC

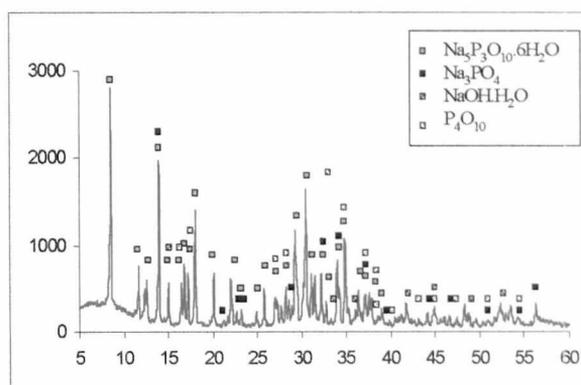


Figura 5- Difratograma do TPH hidratado

3. CONCLUSÕES

A hidratação do tripolifosfato de sódio é um método simples e altamente eficiente tendo em vista que se torna desnecessária a utilização do CMC como aditivo para auxiliar a defloculação.

As impurezas que possam estar presentes não influenciam efetivamente na sua capacidade dispersante.

Existem no mercado tripolifosfatos de sódio com muitas impurezas, que são vendidos a outros setores do mercado consumidor, como por exemplo, indústrias de detergente. Por este motivo possuem preços bem inferiores aos oferecidos às indústrias cerâmicas.

Porém com a hidratação, estes tripolifosfatos sódicos podem ser utilizados gerando uma economia no preço desta matéria prima e o gasto com a água pode ser compensado com a água que já é utilizada nos moinhos das barbotinas e esmaltes não gerando maiores custos e mantendo a densidade e viscosidade da mistura ideais, não alterando o processo.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Pandolfelli, V. C. et al., *Dispersão e empacotamento de partículas*, Fazendo Arte, 8-54, 2000.
- [2] Santos, P. S., *Ciência e Tecnologia de argilas*, Editora Edgard Blucher Ltda, 2ª edição, vol. 1, 92-235, 1989.
- [3] Checchinato, F. et al., *Efeito da matéria orgânica e da hidratação no tripolifosfato de sódio em suspensões cerâmicas*, 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis-SC, 2001.
- [4] Rodrigues Neto, João Batista, *Mecanismos de defloculação de suspensões coloidais de argila*, Florianópolis, 1999, tese de doutorado-Engenharia de Materiais- Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).
- [5] Cerâmica Industrial, *Controle de qualidade dos tripolifosfatos sódicos empregados na fabricação de engobes e esmaltes*. Associação brasileira de cerâmica, vol 5., 18-25, jul 2000.
- [6] Reed, J.S., *Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, Inc., 2nd edition, New York, 1992.
- [7] Rosa, Antonio S. N., *Influência das características de matérias-primas e de tipos de defloculantes sobre o comportamento reológico de barbotinas de massa cerâmica para monoporosa*, Florianópolis, 1999, dissertação de mestrado, Engenharia de Materiais-Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).
- [8] Shaw, Duncan J., *Introdução à química dos colóides e de superfícies*, Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1975.
- [9] Sanz, V. et al, *Comportamiento reológico de las suspensiones de esmalte. Influencia de las características de la suspensión*, Técnica Cerámica, n°214, 384-398.
- [10] Pandolfelli, V.C. et al, *Aspectos da reologia e da estabilização de suspensões cerâmicas. Parte II: mecanismos de estabilidade eletrostática e estérica*, Cerâmica 43 (280), março/abril 1997.
- [11] Pandolfelli, V.C. et al, *Aspectos da reologia e da estabilização de suspensões cerâmicas. Parte I: Fundamentos*, Cerâmica 43 (279), jan/fev 1997.
- [12] Pandolfelli, V.C. et al, *Aspectos da reologia e da estabilização de suspensões cerâmicas. Parte III: mecanismos de estabilidade eletrostática e estérica de suspensões de alumina*, Cerâmica 43 (281-282), 1997.

Submetido e Aceito no congresso da 46° Congresso Brasileiro de Cerâmica:

DIFERENÇA NA EFETIVIDADE DO TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO
LEVANDO-SE EM CONSIDERAÇÃO SUAS ESTRUTURAS CRISTALINAS

São Paulo, março, 2002.

DIFERENÇA NA EFETIVIDADE DO TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO LEVANDO-SE EM CONSIDERAÇÃO SUAS ESTRUTURAS CRISTALINAS

F. Checchinato¹, A.L. Longo¹, R. A. F. Machado¹, H. G. Riella²

¹ Campus Universitário Trindade, Departamento de Engenharia Química e Alimentos

CEP: 88010-970 – Florianópolis –SC– Brasil

Telefone: (0-xx-48) 331-9554 – Fax: (0-xx-48) 331-9687

fernanda@enq.ufsc.br

¹ Laboratório de Controle de Processos – LCP / EQA / UFSC

² Laboratório de Materiais e Corrosão - LabMac / EQA / UFSC

RESUMO

O tripolifosfato de sódio (tpf) é empregado na indústria como defloculante de barbotinas e esmaltes cerâmicos. Neste trabalho foi avaliado o poder defloculante do tpf, levando-se em consideração o efeito do processo proposto para a sua hidratação antes de ser adicionado às suspensões argilosas, em comparação ao processo de adição do defloculante tradicionalmente empregado na indústria cerâmica. Foi verificado também o efeito da aditivização orgânica (celulose carboximetílica ou cmc) na eficiência dos defloculantes. A identificação da estrutura cristalina do tpf foi realizada por difração de raios-X antes e após o processo de hidratação, já que é esperada uma mudança na sua estrutura cristalina. A eficiência defloculante foi avaliada através da obtenção de curvas de defloculação em suspensões de caulim em água. Os resultados mostram o processo de hidratação prévia à adição do tpf como uma alternativa interessante à otimização das ações de estabilização de suspensões cerâmicas.

Palavras-chaves: Tripolifosfato de Sódio, Hidratação, Reologia.

INTRODUÇÃO

O controle de qualidade empregado nas indústrias cerâmicas sobre suas matérias primas (argilo-minerais, fritas, etc) não é verificado quando se trata dos aditivos utilizados na preparação de barbotinas e esmaltes, onde se destacam os aditivos aplicados ao controle das propriedades reológicas dessas suspensões. Assim, pouco se sabe a respeito das propriedades de um defloculante, por exemplo, e quase nada se pode afirmar sobre a qualidade de um aditivo como esse.

Uma das características mais evidentes das suspensões cerâmicas é a tendência das partículas a agregarem-se (floculação). Os encontros entre as partículas cerâmicas dispersas no meio líquido movidos pela diferença de cargas resulta em um movimento aleatório denominado movimento Browniano e a estabilidade da dispersão se determina pela interação entre as partículas durante esses encontros ⁽¹⁾.

A floculação é um fenômeno indesejável na preparação de barbotinas, engobes e esmaltes, pois causa a diminuição da fluidez da suspensão em questão. Para que isso não ocorra é necessária a adição a essas suspensões de substâncias denominadas defloculantes.

Defloculantes podem ser hidróxidos de cátions monovalentes, tais como Na^+ , K^+ , NH_4^+ , ou sais destes cátions que se hidrolizam numa base (Na_2CO_3 ou Na_2SiO_3), ou ainda colóides orgânicos tais como ácido tânico, ácido húmico ou sais alcalinos destes materiais ^{(2), (3)}.

O defloculante mais utilizado para a preparação de engobes e esmaltes atualmente nas indústrias cerâmicas é o tripolifosfato de sódio (TPF), devido a sua baixa relação custo / benefício. Porém existem na natureza diferentes tipos de tripolifosfato sódico, que se diferem na sua estrutura cristalina e por isso apresentam comportamentos reológicos diferentes ⁽⁴⁾.

Como auxiliar na defloculação, a celulose carboximetílica sódica (CMC) é utilizada nas indústrias cerâmicas, agindo através de efeitos estéricos sobre as partículas argilosas e inibindo o fenômeno de atração entre elas.

Neste trabalho foi analisada a eficiência defloculante do TPF em sua forma comercial, caracterizado química e microestruturalmente. A mesma análise foi realizada para as amostras submetidas a um processo de hidratação adequado,

verificando a influência desse tratamento nas características do TPF. Foi verificado também o efeito da adição do CMC sobre as propriedades defloculantes do TPF.

Características do TPF

O tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) se apresenta na natureza, na temperatura ambiente, sob três formas cristalinas, duas delas anidras denominadas forma I (TPF-I) e forma II (TPF-II) e uma terceira hexahidratada (TPF. $6 \text{H}_2\text{O}$)⁽⁴⁾.

O tripolifosfato de sódio (TPF), assim como todos os polifosfatos, adsorve-se sobre as partículas aumentando a carga negativa (potencial Zeta) provocando a repulsão entre elas devido ao mecanismo de estabilização eletrostática, ou eliminando os íons flocculantes, como Ca(II) e o Mg(II) , através da formação de complexos estáveis com os mesmos⁽⁴⁾.

Os tripolifosfatos sódicos comerciais são obtidos a partir de uma suspensão ou dissolução de fosfatos (NaH_2PO_4 , NaHPO_4) ou pirofosfatos sódicos ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$). É a maneira como é realizada a secagem e os equipamentos utilizados, que condicionam o tamanho e a distribuição dos cristais, fatores que determinam o rendimento do processo.

A presença de impurezas nos tripolifosfatos sódicos podem afetar a eficácia do defloculante. As impurezas mais freqüentes geradas no processo de fabricação são os pirofosfatos e trimetafosfatos. Também podem estar presentes cloretos e sulfatos associados à água introduzida na preparação do produto e outros tipos de impurezas^{(5), (6)}.

Celulose Carboximetílica Sódica (CMC)

O CMC é um polímero natural aniônico que proporciona uma solução aquosa e viscosa, sem formar espuma, e por este motivo é muito aplicado às indústrias de detergentes. É derivado da celulose, solúvel em água, e possui uma gama de aplicações, como em aplicações biomédicas, indústrias alimentícias, indústria têxtil, como aglutinador de materiais, estabilizante, corretor de viscosidade e absorvente de líquidos.

O CMC é um pó branco levemente amarelado, higroscópico, inodoro insípido, não tóxico, fisiologicamente inerte. Age como ligante, estabilizante, agente de

suspensão, retentor de água e controlador de reologia. É muito solúvel tanto em água fria como em água quente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foram comparadas amostras de TPFs provenientes de dois fabricantes diferentes, disponíveis no mercado de insumos para a indústria cerâmica. Para a determinação da composição química foram realizados ensaios de análise química pelo método de espectroscopia de fluorescência de raios-X (equipamento Philips modelo PW 2400). A identificação das estruturas cristalinas das amostras foi realizada pelo método de difração de raios-X (equipamento Philips modelo X'Pert com comprimento de onda de $1,54 \text{ \AA}$, radiação $\text{CuK}\alpha$ com filtro de níquel e porta amostra rotatório).

A hidratação do TPF foi realizada pela dissolução das amostras em forma de pó em água destilada a 70°C sob agitação durante vinte minutos com 40% de teor de sólidos, tomando-se o cuidado para manter a homogeneidade da mistura e evitar a formação de aglomerados sólidos. As amostras hidratadas foram caracterizadas pela identificação das estruturas cristalinas.

O comportamento defloculante das amostras de tripolifosfato de sódio foi avaliado pela obtenção das curvas de defloculação sobre suspensões aquosas de caulim preparada com concentração em peso de sólidos de 60%, utilizando-se um reômetro modelo CSL 2 500, deixando as suspensões em agitação durante um tempo constante de quinze minutos para cada ensaio. As curvas foram construídas para as amostras "ao natural" e após passarem pelo processo de hidratação, avaliando a viscosidade da suspensão em função do teor mássico de defloculante adicionado. Posteriormente, a mesma análise foi realizada para as amostras de TPF acrescentadas de CMC, com o propósito de avaliar a contribuição deste composto no comportamento dos defloculantes ensaiados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os estudos comparativos realizados entre os dois diferentes fabricantes de TPF (TPF 1 e TPF 2) ressaltaram uma evidente semelhança entre os dois produtos, tanto nas características de composição química e microestrutural, quanto nos

resultados das curvas de defloculação, mesmo após o processo de hidratação das amostras. Na tabela I são mostrados os resultados das análises químicas das amostras de TPF não hidratadas.

Tabela I – Análises químicas dos TPFs não hidratados

Composto	TPF 1	TPF 2
Al ₂ O ₃	0,088	0,045
CaO	0,014	0,024
Fe ₂ O ₃	0,035	0,029
K ₂ O	0,055	0,064
MnO	<0,01	0,013
Na ₂ O	37,240	41,680
P ₂ O ₅	62,984	59,158
SiO ₂	0,221	0,131

A figura 1 mostra os resultados da análise de difração de raios-X para as amostras não hidratadas, revelando que as amostras são compostas essencialmente da fase anidra na forma II, contendo como impurezas traços de NaOH.H₂O e Na₃PO₄.

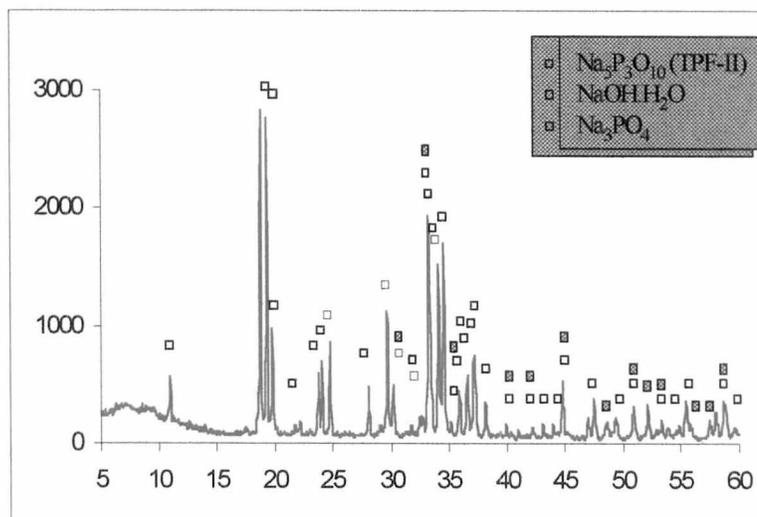


Figura 1 - Difratograma do TPF não hidratado

Na figura 2 é apresentado o difratograma das amostras de TPF já hidratadas, onde observa-se uma mudança significativa na estrutura cristalina do TPF, passando agora a ser composto essencialmente da fase hexahidratada (TPF.6 H₂O) além de algumas impurezas.

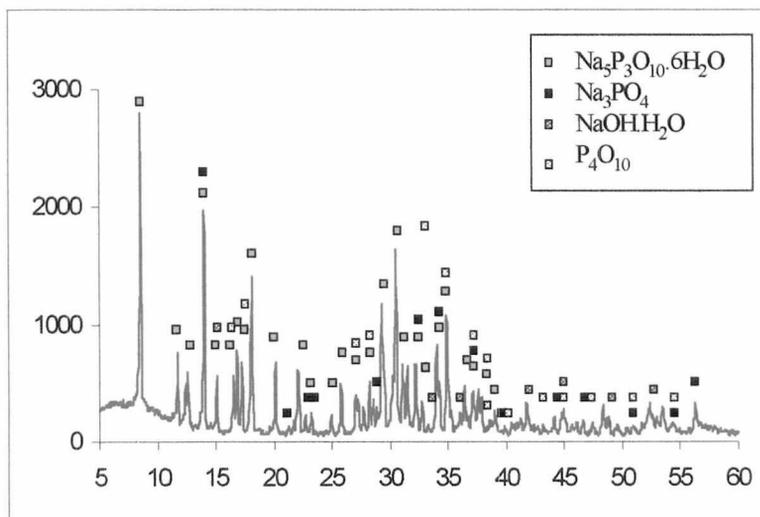


Figura 2 - Difratograma do TPF hidratado

As curvas de deflocação apresentadas na figura 3 comparam a eficiência do TPF hidratado em relação à sua forma "in natura", mostrando o aumento da eficiência do TPF após a sua hidratação. O TPF hidratado atinge viscosidades mais baixas com a adição de menores quantidades de defloculante, e mantendo a suspensão estabilizada sem ocorrer sobredeflocação.

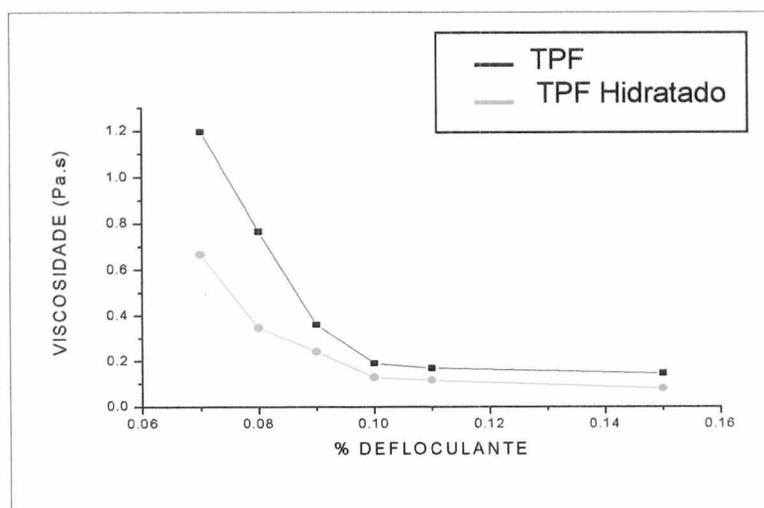


Figura 3 - Curva de Viscosidade X % de defloculante para o TPF e TPF hidratado.

Na figura 4 analisa-se o efeito da adição de CMC sobre a capacidade defloculante do TPF. Inicialmente nenhum efeito positivo foi verificado sobre a deflocação, mas após a adição de 0,10% a mistura defloculante faz com que as suspensões cerâmicas atinjam viscosidades mais baixas e mantenham-se estabilizadas.

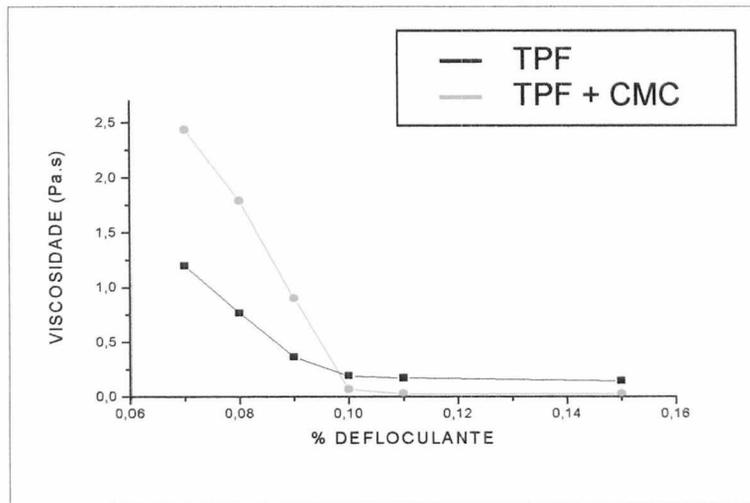


Figura 4 - Curva de Viscosidade X teor de defloculante para o TPF e TPF com CMC

Com o TPF hidratado, o CMC passa a não interferir de modo significativo na dispersão já que ambas as curvas atingem a mesma viscosidade e o TPF hidratado sem o CMC mostra-se ainda mais eficiente, conforme observa-se na figura 5.

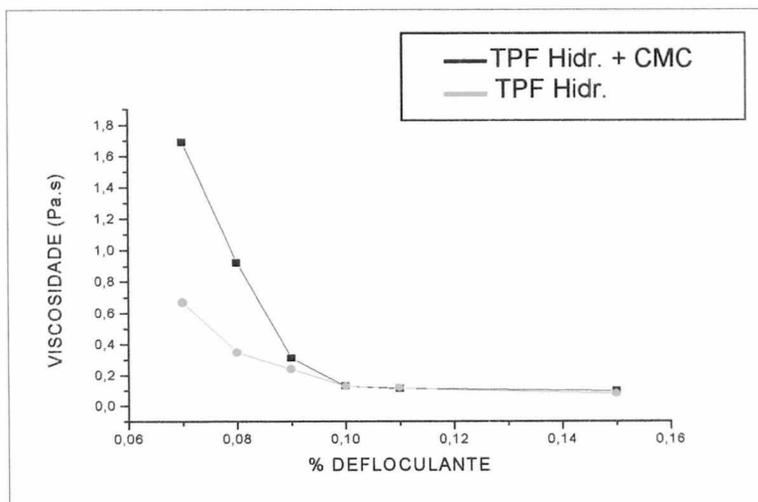


Figura 5 - Curva de Viscosidade X % de defloculante para o TPF Hidratado e TPF hidratado com CMC

CONCLUSÕES

A hidratação do tripolifosfato de sódio é um método simples e altamente eficiente tendo em vista que, além de aumentar a eficiência do TPF como defloculante de suspensões cerâmicas, torna desnecessária a utilização do CMC como aditivo para auxiliar a defloculação.

As impurezas que possam estar presentes não influenciam efetivamente na sua capacidade dispersante.

Existem no mercado tripolifosfatos de sódio com muitas impurezas, que são vendidos a outros setores do mercado consumidor, como por exemplo, indústrias de detergente. Por este motivo possuem preços bem inferiores aos oferecidos às indústrias cerâmicas.

Porém com a hidratação, estes tripolifosfatos sódicos podem ser utilizados gerando uma economia no preço desta matéria prima e o gasto com a água pode ser compensado com a água que já é utilizada nos moinhos das barbotinas e esmaltes não gerando maiores custos e mantendo a densidade e viscosidade da mistura ideais, não alterando o processo.

REFERÊNCIAS

1. MACCARI NETO, A., "Estudo da substituição do TPF por um defloculante de ação polimérica em um esmalte branco brilhante de biqueima", Colégio Maximiliano Gaidzinski, Cocal do Sul, (1998).
2. PANDOLFELLI, V. C. et al., Dispersão e empacotamento de partículas, Fazendo Arte, (2000), p. 8-54.
3. SANTOS, P. S., Ciência e Tecnologia de Argilas, Editora Edgard Blucher Ltda, 2ª ed., vol. 1, (1989), p. 92-235.
4. CHECCHINATO, F. et al., "Efeito da matéria orgânica e da hidratação no tripolifosfato de sódio em suspensões cerâmicas", 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis-SC (2001).
5. REED, J.S., Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, Inc., 2. ed., New York. (1992).

6. ROSA, A. S. N., Influência das características de matérias-primas e de tipos de defloculantes sobre o comportamento reológico de barbotinas de massa cerâmica para monoporosa, Dissertação de mestrado, Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, (1999).

DIFFERENCE IN STP EFFECTIVENESS CONSIDERING YOUR CRYSTALLINE STRUCTURES

ABSTRACT

Nowadays, the sodium tripolyphosphate is the most utilized defflocculant due to its good performance, however, it presents fluctuations in its defflocculant capacity. In this work sodium tripolyphosphate of different manufactures were compared. It was analyzed the behavior of these materials by hydration and by the addition of other additives. This dispersing agent was characterized by X-ray fluorescence spectroscopy aiming to know the presence of impurities. The identification of crystalline structures was carried out by X-ray diffraction. Regarding to the results, it was certified that its effectiveness increases with hydration and it doesn't depend on the initial crystalline structure neither the sodium tripolyphosphate type, and presence of the flocculation ion does not influence in the defflocculation curves. In addition of carboxy methyl cellulose aids the defflocculation process to determinate values of defflocculant, however with the increase of its concentration, this additive begins to damage.

Key-words: Sodium Tripolyphosphate, Hidratation, Reology.