

**INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS
REOLÓGICAS DE SUSPENSÕES CERÂMICAS**

FABIANO RAUPP PEREIRA

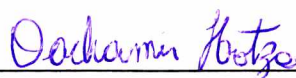
**Dissertação submetida à UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**

**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PGMAT
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC
Florianópolis – SC – Brasil**

30 de Março de 2001

INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE MEDIÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS
REOLÓGICAS DE SUSPENSÕES CERÂMICAS

A PRESENTE DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA À OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS,
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

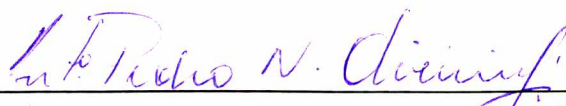


Prof. Dr. DACHAMIR HOTZA – Orientador e Coordenador do PGMAT

Banca Examinadora:



Prof. Dr. ALOÍSIO NELMO KLEIN (UFSC) – Presidente



Prof. Dr. ANTÔNIO PEDRO NOVAES DE OLIVEIRA (CTC - Criciúma)



Dr. JOÃO BATISTA RODRIGUES NETO (SENAI)

Expresso os meus agradecimentos:

ao SENAI/SC - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial do Estado de Santa Catarina, pelo incentivo e utilização de suas instalações (CTC – Criciúma);

à Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao LabMat - Laboratório de Materiais / Engenharia Mecânica, pela infra-estrutura e oportunidade de iniciar;

à CEUSA - Cerâmica Urussanga S.A, pela viabilidade dos experimentos industriais;

ao bolsista de iniciação científica Agenor Denoni, execução dos experimentos deste trabalho;

ao Prof. Dr. Dachamir Hotza, pela orientação e amizade;

à toda minha família pelo incentivo e compreensão;

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO II - REOLOGIA DE SUSPENSÕES CERÂMICAS.....	3
2.1. Comportamento de partículas cerâmicas em suspensão.....	3
2.1.1. A interface sólido-líquido.....	3
2.1.2. Cargas superficiais em partículas cerâmicas.....	5
2.1.3. A dupla camada elétrica.....	8
2.1.4. Teoria de DVLO.....	11
2.2. Propriedades reológicas de suspensões cerâmicas.....	13
2.2.1. Viscosidade.....	13
2.2.2. Viscosidade de suspensões cerâmicas.....	15
2.2.3. Comportamentos reológicos.....	16
2.2.4. Reometria e instrumentos de medição.....	21
CAPÍTULO III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	28
3.1. PRIMEIRA ETAPA – Caracterização física e química das matérias-primas...	28
3.1.1. Análise química e mineralógica.....	28
3.1.2. Distribuição de tamanho de partículas.....	29
3.1.3. Determinação do teor de umidade das matérias-primas.....	29
3.1.4. Determinação do resíduo bruto das matérias-primas.....	29
3.1.5. Caracterização do defloculante.....	30
3.1.6. Caracterização das águas.....	30
3.2. SEGUNDA ETAPA – Caracterização reológica das matérias-primas.....	30
3.2.1. Método tradicional.....	31
3.2.2. Método alternativo.....	31
3.2.3. Curvas de defloculação das matérias-primas.....	32
3.3. TERCEIRA ETAPA – Caracterização reológica da massa preparada em laboratório.....	32
3.3.1. Método tradicional.....	33

3.3.2. Método alternativo 1.....	33
3.3.3. Método alternativo 2.....	33
3.3.4. Método alternativo 3.....	34
3.3.5. Método alternativo 4.....	34
3.3.6. Curva de defloculação das suspensões de massa.....	34
3.4. QUARTA ETAPA – Caracterização reológica da massa industrial.....	35
3.4.1. Método industrial.....	35
3.4.2. Curva de defloculação das susp. de massa industrial.....	35
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1. PRIMEIRA ETAPA – Caracterização reológica das matérias-primas.....	37
3.1.1. Análise química e mineralógica.....	37
3.1.2. Distribuição de tamanho de partículas.....	38
3.1.3. Determinação do teor de umidade das matérias-primas.....	39
3.1.4. Determinação do resíduo bruto das matérias-primas.....	40
3.1.5. Caracterização do defloculante.....	40
3.1.6. Caracterização das águas.....	41
4.2. SEGUNDA ETAPA – Caracterização reológica das matérias-primas.....	42
4.3. TERCEIRA ETAPA – Caracterização reológica da massa preparada em laboratório.....	50
4.4. QUARTA ETAPA – Caracterização reológica da massa preparada industrialmente.....	56
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

RESUMO

Devido a não representatividade do processo cerâmico industrial por ensaios reológicos laboratoriais, torna-se necessária uma metodologia experimental de caracterização reológica de suspensões cerâmicas que represente adequadamente o processo industrial de preparação de massa. As características reológicas das suspensões são de fundamental importância para o controle e estabilidade do processo de fabricação.

A curva de defloculação é a prática mais comum para o controle das propriedades reológicas de suspensões cerâmicas. A medição da viscosidade em função do teor de defloculante adicionado determina a quantidade ótima de aditivo a ser utilizada na defloculação da suspensão. Normalmente está associada à região da curva de defloculação que apresentou a menor viscosidade.

Objetivando avaliar a influência de parâmetros de processo de medição nas características reológicas de suspensões cerâmicas, o presente trabalho compara resultados experimentais obtidos a partir de procedimentos comuns em laboratório com resultados obtidos a partir de procedimentos que simulam o processo de preparação de suspensões cerâmicas em escala industrial.

Todas as matérias-primas estudadas apresentaram variações de viscosidade em relação ao processo de medição utilizado. Os resultados demonstraram que as diferenças entre os processos de medição de suspensões provocam alterações significativas nas características reológicas de suspensões e que o método tradicional de caracterização reológica utilizado por laboratórios não representam o processo de preparação industrial.

Já os resultados obtidos através do método de medição proposto demonstraram que as alterações das caracterizações reológicas provocadas pelo processo de preparação de suspensões podem ser minimizadas quando fatores como a história de preparação, tipo de água utilizada na preparação das suspensões e a temperatura da suspensão no processo industrial, são considerados.

Para uma condição "ideal" de processamento a quantidade de defloculante determinada através do método proposto, corresponde a quantidade utilizada na preparação industrial da massa estudada neste trabalho.

ABSTRACT

Considering the difficulty of reproducing an industrial ceramic process in laboratorial rheological measurements, an experimental methodology of rheological characterization of ceramic suspensions that represents adequately the industrial process of slurry preparation is necessary. The rheological properties of suspensions are of fundamental importance for controlling production process.

A deflocculation curve is a common way to describe of the rheological properties of ceramic suspensions. The measurement of viscosity as a function of the amount of added deflocculant determines the optimum quantity of additive to be used in the suspension, which is usually associated to a low viscosity region of the curve.

Aiming to evaluate the influence of measurement process parameters on the rheological properties of ceramic suspensions, the present work compares experimental results obtained starting from common procedures in laboratory with results starting from procedures that simulate the preparation process of ceramic suspensions in industrial scale.

The raw materials studied presented viscosity variations regarding the process of measurement. The results showed that differences among suspensions measurement processes cause significant changes in the rheological properties of suspensions and that the traditional method of rheological characterization used by laboratories do not represent the industrial process of preparation.

The results obtained through the proposed method of measurement showed that the changes of the rheological properties due to suspensions preparation can be minimized when factors as the preparation history, kind of water used in the preparation and suspension temperature are considered.

For an ideal condition of processing the amount of deffloculant quantity determined by the proposed method corresponds to the amount used in the industrial preparation of ceramic slurry.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os processos de fabricação de revestimentos cerâmicos diferenciam-se tecnologicamente por uma das etapas do processo, a preparação de massa. Quando as matérias-primas são moídas a úmido, o processamento é denominado “via úmida” e quando as matérias-primas são moídas a seco o processamento é denominado “via seca”.

Massas utilizadas nas indústrias cerâmicas podem ser formuladas com base em três componentes com funções específicas: argilomineral (permite que o corpo seja moldado e que mantenha sua forma), sílica (mantém a estrutura do corpo a partir da queima) e feldspato (funciona como fundente ou formador de eutético) [adaptado de MORELLI, 1999]. Uma quantidade de cada matéria-prima é adicionada no moinho com uma quantidade de água e defloculante necessária para obter uma suspensão com elevado teor de sólidos, também denominada barbotina, com viscosidade, densidade e resíduo pré-estabelecidos.

Para a obtenção de suspensões cerâmicas com elevada concentração de sólidos associada a uma excelente fluidez, torna-se necessária a realização de caracterizações reológicas das matérias-primas e da massa cerâmica formada. A medição da viscosidade em função do teor de defloculante adicionado define a curva de defloculação, que é a prática mais comumente utilizada para o controle de propriedades reológicas. A quantidade ótima de aditivo a ser utilizado está normalmente associada a uma região de mínima viscosidade da curva de defloculação.

Como a metodologia experimental para a caracterização reológica de suspensões cerâmicas é de fundamental importância para a realização de ensaios laboratoriais que representam adequadamente o processo de preparação industrial, torna-se imperativo estudar a influência de processos de medição nas características reológicas de suspensões cerâmicas.

Com a perspectiva de representar ao máximo o processo industrial através de resultados experimentais de laboratório, este trabalho tem como objetivo propor um método alternativo para obtenção de curvas de defloculação que minimize as diferenças existentes entre as caracterizações reológicas realizadas em laboratório e no processo industrial.

Para avaliar a influência do processo de medição das características reológicas de suspensões cerâmicas, foram comparados os resultados obtidos através de três métodos de preparação de suspensões: método tradicional, método alternativo e método industrial. O método tradicional representa o processo de medição normalmente utilizado em laboratório, o método alternativo representa o processo de medição proposto e o método industrial se relaciona ao processo industrial que será utilizado como parâmetro de comparação em relação aos resultados obtidos em laboratório.

CAPÍTULO II

2. REOLOGIA DE SUSPENSÕES CERÂMICAS

O termo reologia foi proposto por Bingham em 1928, devido à necessidade de designar uma série de estudos que vinham sendo realizados em diversas áreas, como química, medicina, hidráulica, entre outras. A palavra reologia origina-se do grego, sendo constituída pelos radicais reos (fluir) e logos (estudo). É a ciência que estuda o fluxo e a deformação de materiais, sob a aplicação de uma determinada tensão. A reologia pode ser utilizada como método de análise para a determinação do tipo e da quantidade de um agente defloculante através de medidas de viscosidade em função da quantidade de defloculante adicionado. Sua importância no processamento de materiais cerâmicos é fundamental, já que a grande maioria das etapas de processos de fabricação desses materiais, como por exemplo colagem de suspensões, moagem, prensagem, envolve em pelo menos uma de suas etapas a obtenção de uma suspensão de pós dispersos em um líquido. Essas suspensões podem ser submetidas a processos de agitação, bombeamento, filtração, de modo que o controle reológico das mesmas assume papel fundamental na estabilidade do processo de fabricação.

2.1. Comportamento de partículas cerâmicas em suspensão

2.1.1. A interface sólido-líquido

As suspensões de sistemas cerâmicos são misturas de uma ou mais matérias-primas em meio aquoso. A estabilidade de suspensões cerâmicas é fundamental para o controle do processamento industrial.

O processo de homogeneização e dispersão de uma partícula cerâmica em um líquido inicia pelo molhamento das partículas pela fase líquida, que depende da energia livre de superfície das interfaces que são relacionadas pela equação de Young [REED, 1992]:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (\text{Equação 2.1})$$

onde γ_{SV} , γ_{SL} e γ_{LV} são as energias livres de superfície das interfaces sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor respectivamente, e θ é o ângulo de contato, medido na fase líquida, segundo o qual a superfície livre do líquido contata o sólido, figura 2.1.

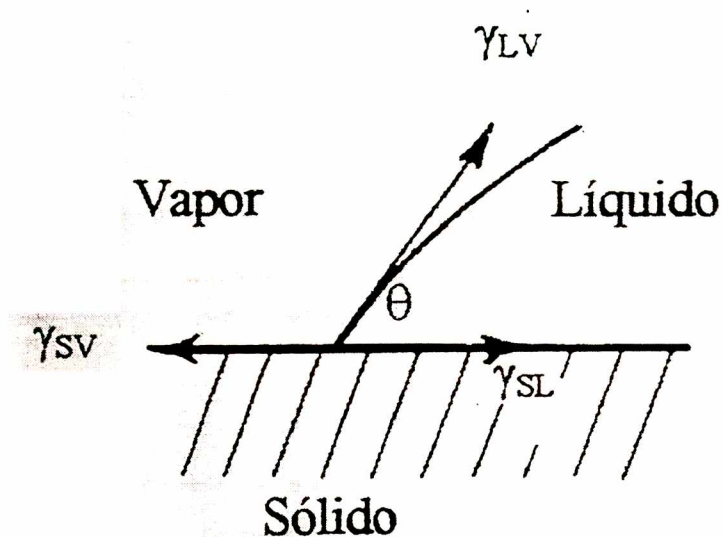


Figura 2.1 – Interface sólido-líquido-vapor [REED, 1992].

Para pós com tamanho de partícula coloidal é importante a contribuição que o tamanho de partícula ocasiona nas interações interpartículas. Proporcionando a dispersão e evitando a aglomeração de partículas cerâmicas em meio líquido através da utilização de agentes dispersantes, a estabilidade de suspensões pode ser obtida.

As partículas podem ser estabilizadas pela adsorção de polímeros (estabilidade estérica), por forças de repulsão eletrostática (estabilização eletrostática) e pela combinação da estabilização estérica e eletrostática (estabilização eletrostérica).

As forças eletrostáticas superficiais, Van der Waals, podem sobrepor-se às forças de gravitacionais (força peso) para partículas com tamanho na faixa de 1 μm . tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Características de partículas de diferentes tamanhos em suspensão [REED, 1992].

Parâmetro	Colóide	Pó	Grânulo
Tamanho (μm)	>1	1-44	>44
$F_A \times F_W$	$F_A \gg F_W$	$F_A = F_W$	$F_A \ll F_W$
Escoabilidade	Muito baixa	Baixa	Boa
Aglomeraco	Espontânea	Espontânea	Mínima
Adsoro	Alta	Média	Baixa

Na tabela 2.1, F_A é Fora de atrao de van der Waals e F_W é Fora peso. Para partículas maiores de 44 μm as foras gravitacionais (cinética de sedimentao e agitao) tornam-se extremamente importantes.

2.1.2. Cargas superficiais em partículas cerâmicas

O surgimento de cargas elétricas na superfície das partículas imersas em meio aquoso, pode ocorrer por:

- Dessoro e dissoluo de ions da estrutura do argilomineral;
- Reaes químicas entre a superfície sólida e o meio líquido;
- Adsoro preferencial de ions presentes no líquido.

Os minerais argilosos, alumínio-silicatos hidratados contaminados com metais alcalinos, alcalinos-terrosos, ferro, titânio e magnésio, possuem uma estrutura composta por um arranjo lamelar de tetraedros de SiO_2 e octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sobrepostos em vários tipos de combinaes [POZZI, 1994]. No sítio tetraédrico destas estruturas, o silício tetravalente pode ser substituído por alumínio trivalente e no sítio octaédrico o alumínio trivalente por ferro e magnésio bivalentes. Estas substituies, denominadas substituies isomorfas, promovem um excesso de cargas negativas na estrutura do argilomineral que são parcialmente compensadas pela adsoro de cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos à estrutura [POZZI, 1994; REED, 1992]. Portanto, cargas superficiais de uma

estrutura [POZZI, 1994; REED, 1992]. Portanto, cargas superficiais de uma partícula de argila quando em meio aquoso podem ter diferentes origens, dependendo da natureza das partículas e do meio líquido.

Na figura 2.2 é mostrado o carregamento por dessorção de íons de forma esquemática. Quando uma argila é dispersa em água, os íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos migram para o meio líquido, deixando a superfície de suas partículas carregadas negativamente.

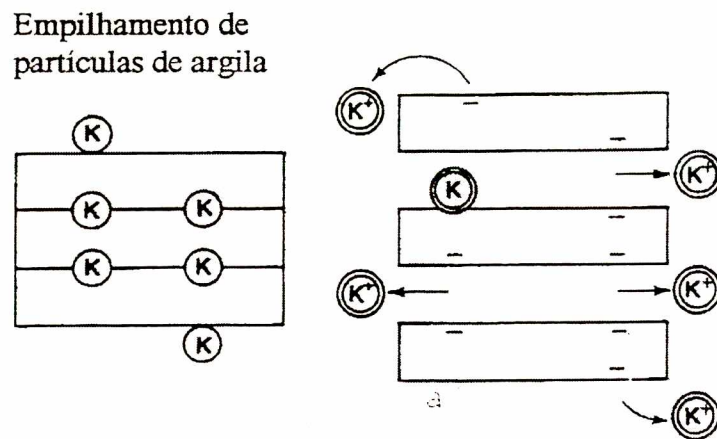
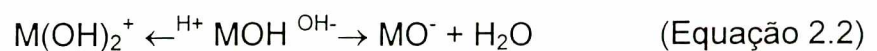


Figura 2.2 – Partículas carregadas em suspensão, liberando íons alcalinos adsorvidos [REED, 1992].

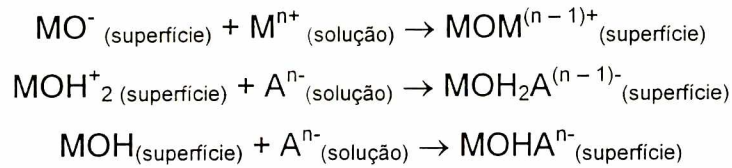
Quando um óxido qualquer é disperso em água, ocorre reações químicas na interface sólido/líquido, do tipo:



O M da equação representa os íons da superfície, como por exemplo: Al⁺³, Si⁺⁴, Ti⁺⁴, Zr⁺⁴, e o pH da suspensão é um fator que influencia notadamente a sua carga superficial [POZZI, 1994; REED, 1992]. Um pH alcalino, excesso de íons OH⁻, favorece a reação para a direita e a partícula de óxido terá uma carga superficial negativa, que será tanto maior quanto maior for o valor de pH. Um pH ácido

favorece uma reação para a esquerda e faz com que a partícula seja carregada positivamente.

Numa suspensão de óxido em água podem existir alguns íons dissolvidos no meio líquido que interagem com a superfície, adsorvendo-se à mesma. Esses íons complexos multivalentes (tanto cátions quanto ânions) podem adsorver-se na superfície, sendo ela neutra ou carregada, e a adsorção destes pode criar ou reverter a carga da superfície de uma partícula de óxido. O mecanismo é dado por [REED, 1992]:



Como a morfologia das partículas de argilas são lamelares, há duas regiões com comportamentos diferenciados quanto à carga superficial. A face plana da partícula possui uma carga superficial sempre negativa devido a substituições isomórficas da estrutura do argilomineral. Nas arestas das partículas tem-se uma superfície fraturada onde a carga superficial é altamente dependente do pH da suspensão. A figura 2.3, mostra como se desenvolve a carga superficial em uma partícula de argila em função do pH da suspensão.

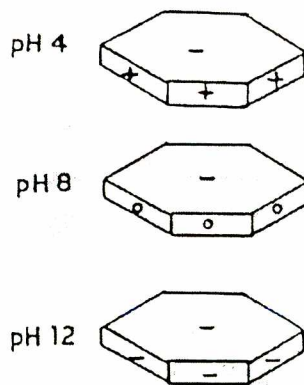


Figura 2.3 – Cargas superficiais de uma partícula de argila para diferentes valores de pH [POZZI, 1994].

2.1.3. A dupla camada elétrica

Partículas de argilominerais quando em suspensão são carregadas eletricamente. Os íons e as moléculas polares presentes no líquido que as envolvem tenderão a ter algum tipo de interação com a mesma [REED, 1992]. O desenvolvimento de cargas na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na interface partícula-líquido. Para compensar a carga superficial, os íons antes distribuídos aleatoriamente na solução (contra-íons), concentram-se na interface. Estes são atraídos eletrostaticamente para a superfície e devido à movimentação térmica tornam-se regularmente distribuídos pela solução.

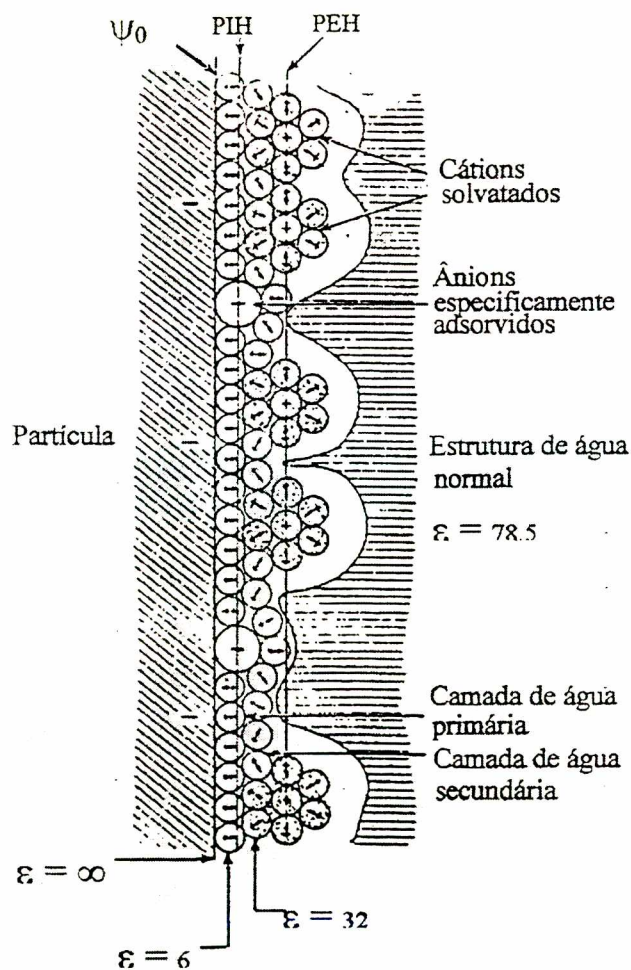


Figura 2.4 – Representação da dupla camada elétrica com indicação de valores das constantes dielétricas da água, ϵ , sistema partícula água [ADAMSON, 1982].

As cargas superficiais das partículas em conjunto com as nuvens de contra-íons, as quais contêm um excesso de íons de carga oposta, constituem a dupla camada elétrica. Na figura 2.4 são representados o potencial elétrico (ψ), o plano interno de Helmholtz (PIH) e o plano externo de Helmholtz (PEH).

O termo dupla camada elétrica é utilizado para descrever o arranjo das cargas e dos dipolos orientados que constituem a região da interface sólido-líquido. A primeira linha é ocupada largamente por dipolos de água, figura 2.5, com uma determinada orientação preferencial produzida pelo excesso de carga na partícula. Esta primeira linha forma a camada de hidratação da partícula.

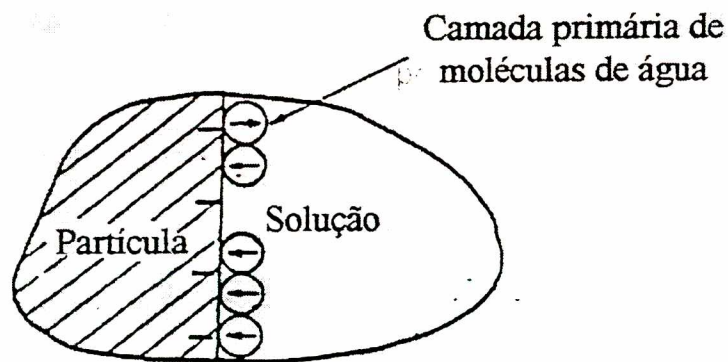


Figura 2.5 – Camada de moléculas de água orientada na superfície da partícula [BOCKRIS, 1994]

A segunda linha é largamente reservada para íons solvatados. O lugar geométrico dos centros destes íons solvatados é denominado plano externo de Helmholtz, PEH, figura 2.6. Entre a primeira linha de água e os íons solvatados existem outras moléculas de água que formam uma camada de hidratação secundária, fracamente ligada à partícula.

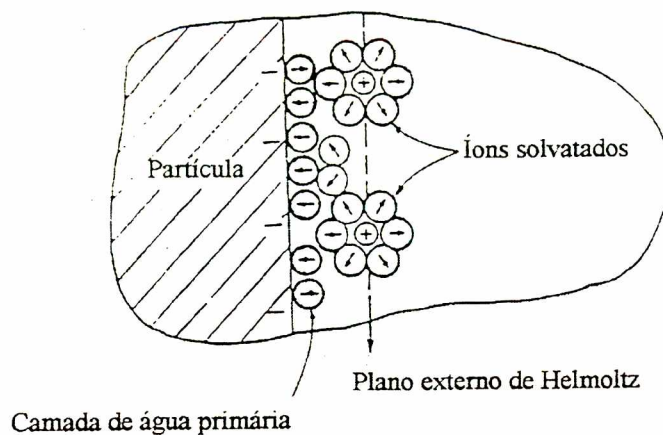


Figura 2.6 – Camada de íons solvatados sobre a camada da primeira linha de água da superfície da partícula [BOCKRIS, 1994].

A densidade de carga em excesso no PEH (q_s), devido aos íons solvatados, é igual e oposta à existente na partícula (q_p), figura 2.7. Esta situação, duas camadas de carga em excesso, deu origem ao termo dupla camada elétrica.

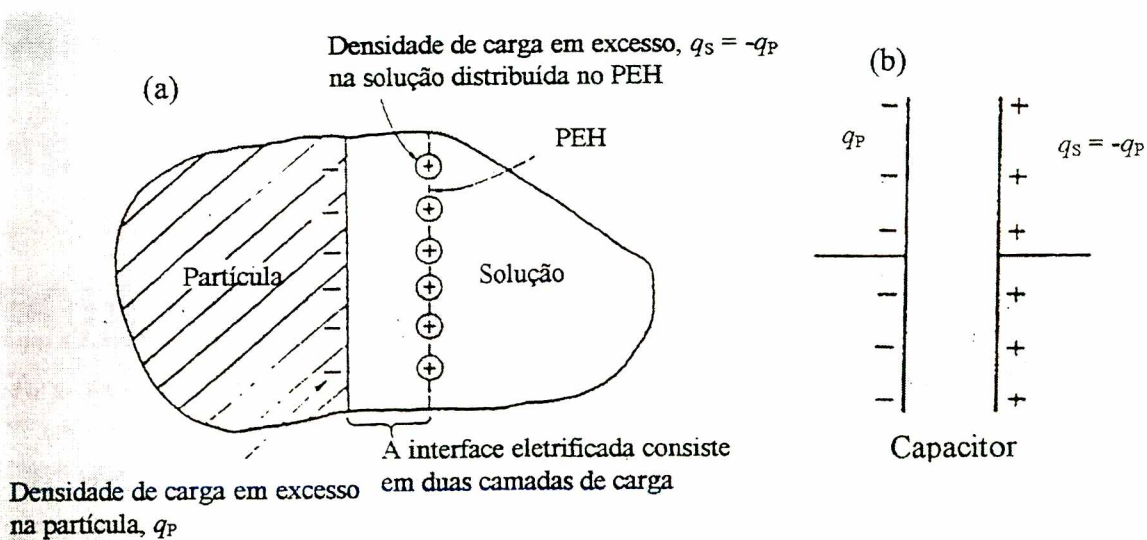


Figura 2.7 – (a) Dupla camada com um tipo hipotético da interface eletrificada, na qual uma camada de íons no PEH constitui a totalidade de carga em excesso, q_s , na solução. (b) Capacitor equivalente da dupla camada elétrica [BOCKRIS, 1994].

2.1.4. Teoria de DVLO

Derjaguin e Landau em 1941 e Verwey e Overbeek em 1948, respectivamente desenvolveram separadamente uma teoria sobre a estabilidade de suspensões diluídas que descreve a interação dos potenciais repulsivos, devido à existência de duplas camadas elétricas com os potenciais de atração de Van der Waals, a qual é representada pela seguinte equação [POZZI, 1994]:

$$V_T = V_R + V_A \quad (\text{Equação 2.3})$$

A combinação de um potencial repulsivo, V_R (positivo) representado por uma função exponencial decrescente com a distância entre as superfícies, cujo alcance depende da força iônica do meio suspensor, com um potencial atrativo, V_A (negativo) representado por uma função que varia com uma potência do inverso da distância e que é insensível à força iônica.

As curvas de energia potencial total de interação V_T , em função da distância de separação interpartículas, mostram traços característicos que descrevem a estabilidade do sistema, figura 2.8. O perfil da curva de interação total (V_T) depende dos valores relativos às energias componentes (V_A e V_R) e encontra-se intimamente ligado à possibilidade de floculação das partículas. Quando o potencial de superfície das partículas é elevado e a força iônica do meio reduzida, as forças repulsivas (V_R) dominam distâncias maiores e a curva de interação apresenta uma barreira de energia. É esta barreira de energia que se opõe à aproximação das partículas e tende a mantê-las separadas. A altura da barreira de energia, ou máximo primário, depende das cargas superficiais e da concentração de eletrólito. Quando $V_{\text{máx}}$ é suficientemente superior à energia térmica das partículas, o movimento browniano das partículas não consegue vencer esta barreira e a suspensão estará dispersa ou defloculada, constituindo um sistema estável.

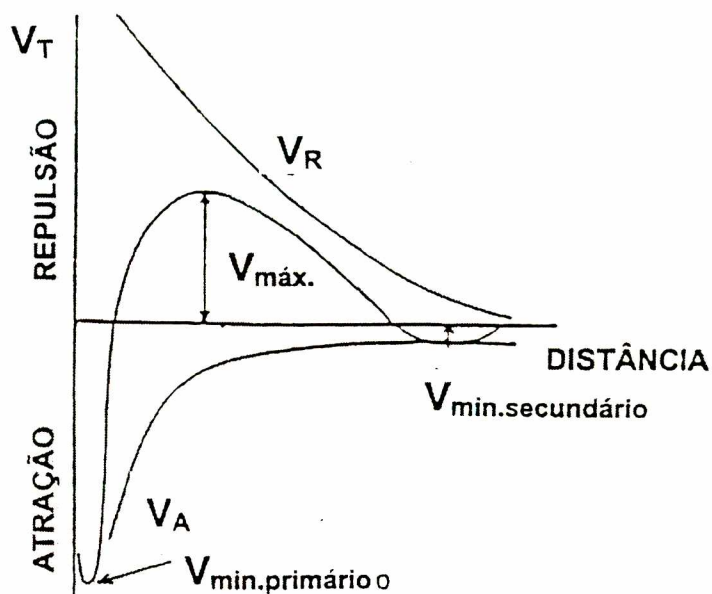


Figura 2.8 – Curva de energia total, teoria de DVLO [POZZI, 1994]

Quando a concentração de eletrólito é aumentada, a compressão da região difusa da dupla camada elétrica reduz o alcance da componente repulsiva, fazendo com que o potencial atrativo (V_A) de Van der Waals seja significativo para distâncias de separação dentro da faixa de repulsão. É nesta situação que se pode formar o mínimo secundário. Neste estado as partículas estão fracamente ligadas, dando lugar a um estado de floculação facilmente reversível, devido à pouca profundidade do mínimo, V_{min} . Para valores de força iônica elevados, a ação combinada da diminuição do potencial repulsivo e da queda mais rápida do potencial da camada difusa podem reduzir consideravelmente o alcance das forças repulsivas. Nestas condições não existe barreira energética. Todas as colisões entre partículas levarão ao contato. As partículas atingem o mínimo primário, e a velocidade de floculação será elevada. A este sistema é dado o nome de sistema floculado ou instável.

2.2. Propriedades reológicas de suspensões cerâmicas

2.2.1. 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 a outra. O efeito macroscópico desse fenômeno é verificado como uma maior ou menor viscosidade [ORTEGA, 1997].

Newton em 1687 definiu a proporcionalidade entre a tensão aplicada (σ) e a taxa de deformação (γ) por ela produzida. O líquido ideal pode ser deformado infinitamente e quando a tensão aplicada ao material for cessada, o mesmo não recupera a forma inicial. A constante de proporcionalidade é denominada de coeficiente de viscosidade, descrito pela equação 2.4 [HUNTER, 1987].

$$\sigma = \eta \cdot \gamma \quad (\text{Equação 2.4})$$

onde σ é tensão de cisalhamento (F/A), η é a viscosidade do fluido e γ é a taxa de cisalhamento, figura 2.9. A viscosidade é a razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento.

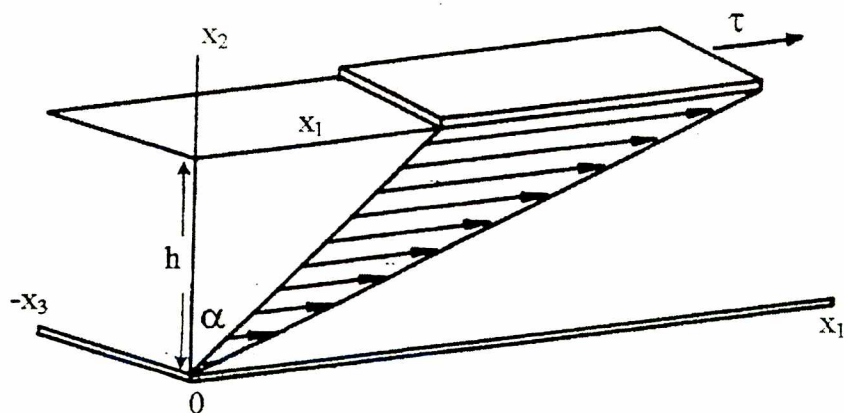


Figura 2.9 – Deformação (α) de um líquido, produzida por uma tensão de cisalhamento [HUNTER, 1987]

Se a tensão de cisalhamento for dada em (dina/cm²) e a taxa de cisalhamento em inverso de segundo (s⁻¹), a unidade de viscosidade será o poise (P). No sistema internacional de medidas, a tensão de cisalhamento é dada em Pascal e a viscosidade em Pascal x segundo (Pa.s), sendo 1 Pa.s igual a 10 P.

Vários termos envolvendo a viscosidade têm sido utilizados na prática. A tabela 2.2 apresenta definições e unidades para os termos mais comuns de viscosidade.

Tabela 2.2 – Definições e unidades para termos usuais de viscosidade [WHORLOW, 1980].

Símbolo	Definição	Unidades
η	coeficiente de viscosidade de um fluido ou suspensão	Pa.s = 10 poise
η_s		(1 mPa.s = 1cP)
η_0	viscosidade do meio suspensor	idem viscosidade
η_r	viscosidade relativa = η/η_0	adimensional
η_{sp}	viscosidade específica = $\eta/\eta_0 - 1$	adimensional
η_{red}	viscosidade reduzida – viscosidade específica por concentração de sólidos = η_{sp}/ϕ	adimensional
[η]	viscosidade intrínseca – valor limite da viscosidade reduzida, quando ϕ se aproxima de zero.	adimensional
η_k	Viscosidade cinemática = η/ρ , onde ρ é a densidade da suspensão	stoke = cm ² /s
η_{ap}	Viscosidade aparente – tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento para qualquer taxa de cisalhamento de um fluido não-newtoniano	idem viscosidade
η_{pl}	Viscosidade plástica de um fluido de Bingham	idem viscosidade

2.2.2. Viscosidade de suspensões cerâmicas

O efeito da adição de partículas sólidas a um fluido foi equacionado pela primeira vez por Albert Einstein, que relacionou a fração volumétrica de sólidos conforme equação abaixo [Ortega, 1997]:

$$\eta = \eta_0 (1+2,5\phi) \quad (\text{Equação 2.5})$$

onde η é a viscosidade do líquido puro, η_0 é a viscosidade da suspensão e ϕ é a fração volumétrica de sólidos. Ao deduzir esta equação, Einstein considerou um sistema com as seguintes características:

- partículas com formato esférico;
- partículas rígidas;
- ausência de cargas superficiais nas partículas;
- fração volumétrica de sólidos suficientemente baixa, de modo a que não ocorressem interações entre as partículas;
- partículas muito menores que os recipientes que as contém, tornando os efeitos de parede desprezíveis;
- o fluxo ocorrendo a baixas taxas de cisalhamento, de modo a caracterizar um regime lamelar.

A equação de Einstein é aplicável somente a alguns casos restritos. Entretanto, sua validade foi verificada em diversos experimentos com suspensões diluídas, que apresentavam geometrias compatíveis com as condições por ele idealizadas. Na grande maioria das aplicações práticas, essas condições não são obedecidas, já que são utilizadas suspensões bem mais concentradas e com partículas com geometria complexa [ORTEGA, 1997].

A figura 2.10 mostra o desvio entre o comportamento previsto pela equação de Einstein e os casos reais, em que são utilizadas suspensões com concentração de sólidos mais elevada.

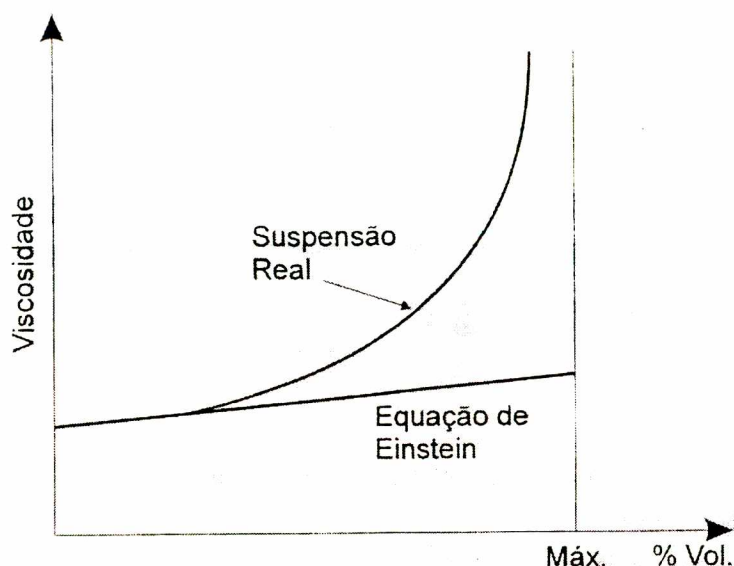


Figura 2.10 – Viscosidade (η) em função da fração volumétrica de sólidos, de acordo com a equação de Einstein e para suspensões reais [ORTEGA, 1997].

O comportamento reológico da suspensão obedece a equação de Einstein para o caso de suspensões diluídas. À medida que se aumenta o teor de sólidos a viscosidade se torna cada vez maior, até atingir um valor que tende ao infinito.

2.2.3. Comportamentos reológicos

Quando Newton apresentou sua definição matemática de viscosidade, assumiu que o deslocamento do fluido apresentava dependência linear com a tensão aplicada, ou seja, a viscosidade era independente da taxa de cisalhamento. Este tipo de comportamento é denominado de newtoniano. Pode ser verificado em uma série de sistemas: líquidos puros, soluções diluídas e suspensões diluídas preparadas com líquidos newtonianos. Portanto os líquidos newtonianos possuem um coeficiente de viscosidade determinado pela relação entre a tensão aplicada e a taxa de deformação. A viscosidade do líquido é fixa para valores de temperatura e pressão definidos [MACOSCO, 1994].

As suspensões cerâmicas apresentam de um modo geral um comportamento reológico que as caracteriza como sistemas não-newtonianos. Neste sistema a viscosidade é determinada em função da taxa de deformação e o tempo de aplicação dessa taxa. Entre os comportamentos não-newtonianos as suspensões cerâmicas são classificadas entre fluidos plásticos e pseudoplásticos do tipo tixotrópico. A figura 2.11 mostra os tipos de comportamentos reológicos observados no escoamento de fluidos. As curvas apresentadas são denominadas de curvas de escoamento ou de fluxo ($\sigma \times \gamma$).

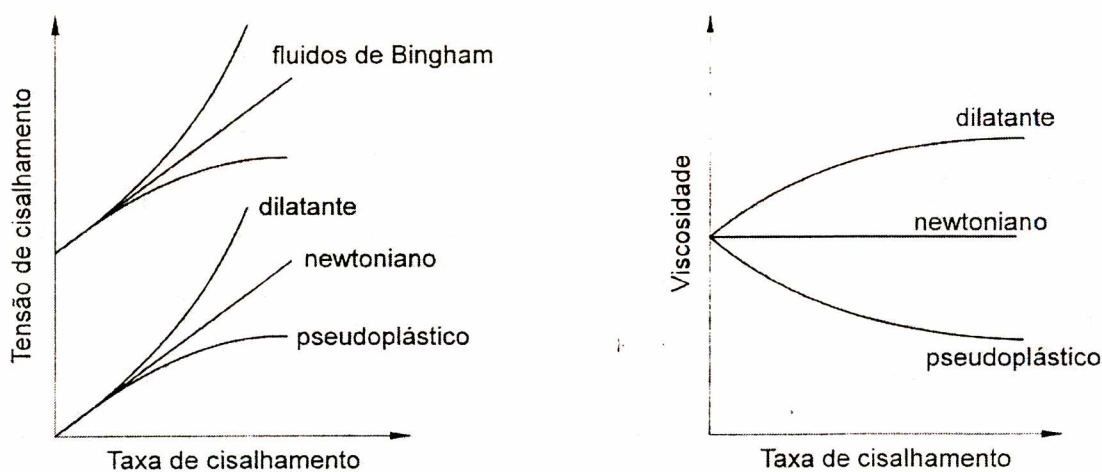


Figura 2.11 – Comportamentos reológicos em função da taxa de cisalhamento aplicada [POZZI, 1994].

Para um fluido newtoniano, o gráfico de escoamento se caracteriza por uma reta que passa pela origem e cuja a inclinação define a viscosidade. O comportamento pseudoplástico é verificado quando a viscosidade do fluido diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. O comportamento dilatante ocorre quando o aumento da taxa de cisalhamento resulta em aumento da viscosidade. Este comportamento é verificado principalmente em suspensões altamente concentradas e com elevada energia de repulsão entre as partículas.

Certos tipos de fluidos apresentam comportamentos que quando a tensão aplicada é maior que uma determinada tensão de escoamento σ_0 , é que começam

a se comportar realmente como um líquido. A partir deste ponto podem apresentar um comportamento reológico denominado de plástico de Bingham, descrito pelo modelo de Bingham [PUGH, 1994]:

$$\sigma = \sigma_{l.e.} + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Equação 2.6})$$

onde a viscosidade plástica, η_{pl} é definida como o declive da curva de escoamento para $\sigma > \sigma_{l.e.}$. A tensão limite de escoamento $\sigma_{l.e.}$ no modelo de Bingham por vezes é chamada de tensão limite de escoamento de Bingham.

A curva acima da tensão de escoamento pode não ser linear e apresentar um comportamento dilatante com limite de escoamento, descrito pelo modelo de Herschel-Buckley [PUGH, 1994]:

$$\sigma = \sigma_{l.e.} + k_1 \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{Equação 2.7})$$

onde k_1 e n são constantes. Um escoamento não linear pode apresentar também um comportamento pseudoplástico com limite de escoamento, descrito pelo modelo de Casson [PUGH, 1994]:

$$\sigma^{1/2} = \sigma_Y^{1/2} + k_2^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2} \quad (\text{Equação 2.8})$$

onde k_2 é uma constante. A exatidão de escoamento determinada depende do modelo aplicado, e por isso deve ser considerada um parâmetro do modelo e não uma propriedade verdadeira do material.

O comportamento reológico de alguns fluídos não pode ser descrito somente como função da taxa de deformação aplicada. A viscosidade também tem como função o tempo de aplicação da taxa de deformação. Os comportamentos reológicos dependentes do tempo são classificados em tixotrópicos e reopéxicos [POZZI, 1994; RAVAGLIOLI, 1989].

Quando a queda da viscosidade for dependente não só da taxa de cisalhamento, mas também do tempo, o comportamento é dito tixotrópico, figura 2.12. E quando o aumento na viscosidade for dependente do tempo o comportamento é dito reopéxico, figura 2.12. Em sistemas cerâmicos o comportamento reopéxico está geralmente relacionado a reações de hidratação de componentes, como as do cimento de aluminato de cálcio [ORTEGA, 1997].

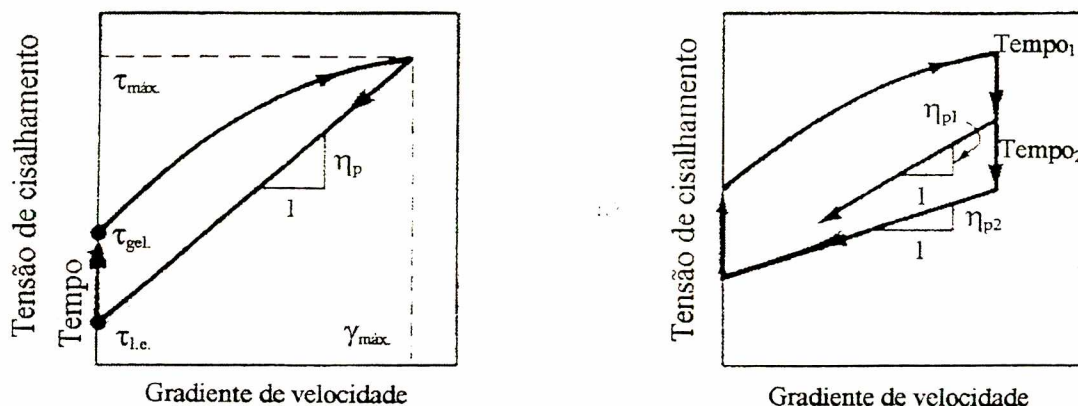


Figura 2.12 – Comportamento tixotrópico, a tensão de cisalhamento diminui para um gradiente de velocidade constante [REED, 1992].

A relevância da viscosidade em suspensões tem estimulado a criação de modelos teóricos (Einstein, Krieger e Dougherty, Mooney), que apresentam a viscosidade relativa das suspensões em função da concentração volumétrica de sólidos (ϕ), na ausência de forças de atração e repulsão entre as partículas. Com exceção do modelo de Einstein, os demais comparam ϕ com a máxima concentração de sólidos (ϕ_m) que a suspensão poderia suportar. O modelo de Krieger e Dougherty é o que melhor descreve a viscosidade de uma suspensão [PILEGGI, 2000]

$$\eta_r = (1 - \phi/\phi_m)^{-[\eta]\phi_m} \quad (\text{Equação 2.9})$$

onde, η_r é igual a viscosidade relativa (adimensional – viscosidade da suspensão / viscosidade do fluido), ϕ é a concentração volumétrica de partículas da suspensão,

ϕ_m é a máxima concentração de partículas que a suspensão pode suportar e η é igual a 2,5 (definido como viscosidade intrínseca da suspensão).

Na equação 2.9, quanto maior for a razão entre ϕ e ϕ_m , menor será a viscosidade. Originalmente o valor deduzido para η foi de 2,5, mas pesquisas recentes indicam que este parâmetro pode variar, dependendo da suspensão.

Uma outra abordagem utilizada para prever a viscosidade de suspensões é o conceito de distância de separação entre as partículas (IPS) proposto por Dinger e Funk, o qual estabelece que, quanto maior for o IPS, menor será a viscosidade de uma suspensão [PILEGGI, 2000]:

$$\text{IPS} = 2 / \text{VSA} \cdot (1/\phi - 1/1-P_0) \quad (\text{Equação 2.10})$$

onde, IPS é igual a distância de separação entre as partículas (μm), VSA é igual a área superficial volumétrica das partículas (m^2/cm^3) e P_0 é igual a porosidade mínima (fração de poros do sistema de partículas obtida na condição de máximo empacotamento). O conceito de IPS é contestado por resultados experimentais, os quais mostram que apesar da viscosidade aparente relativa (η_r) diminuir com o aumento do IPS, granulometrias distintas (55, 35, 22 e 11 μm) possuem relações próprias de viscosidade com o IPS. A figura 2.13 mostra a hipótese que justifica estes fatos [PILEGGI, 2000].

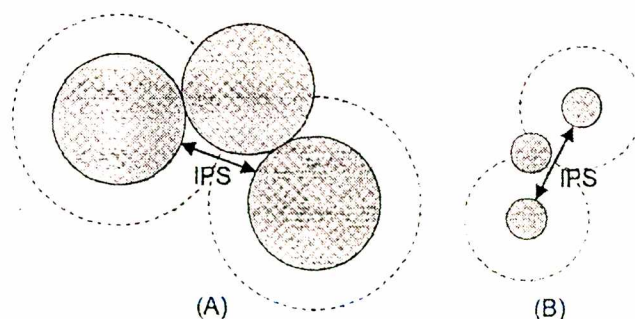


Figura 2.13 – Representação esquemática de suspensões de partículas com diâmetros distintos, mas que possuem um mesmo IPS: (A) partícula grande, (B) partícula pequena [PILEGGI, 2000].

2.2.4. Reometria e instrumentos de medição

A reometria é definida como a ciência das medições reológicas. Um reômetro é um instrumento que mede os efeitos das tensões e deformações de um material para qual a relação constitutiva não é conhecida. O viscosímetro é um caso particular de reômetro que mede a viscosidade em regime permanente.

A primeira divisão da ciência das medições reológicas é pela cinemática: cisalhamento versus extensão. Outra é realizada pela deformação do fluido: deformação pequena, deformação grande e deformação em regime permanente. Se a deformação do reômetro for homogênea, isto é, tensão e deformação são independentes ao longo da amostra, os três regimes podem ser medidos. Um exemplo de reômetro homogêneo é o cisalhamento simples gerado por um prato deslizando sobre outro, figura 2.14(a). O escoamento entre cilindros concêntricos ou entre cone prato, também é escoamento homogêneo simples.

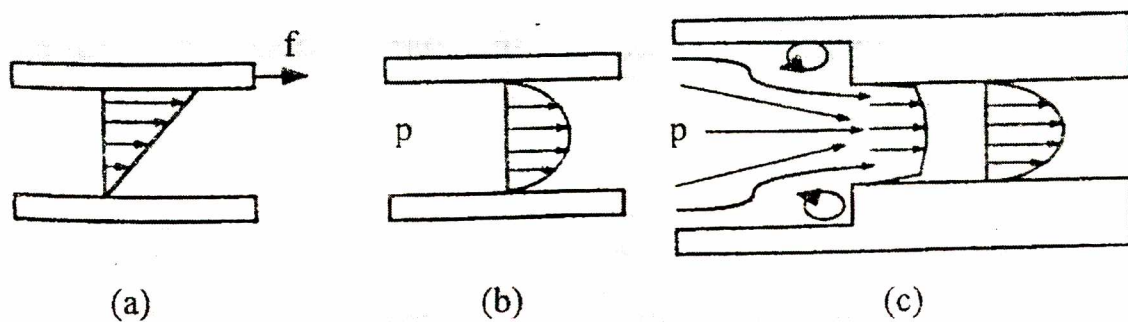


Figura 2.14 – Exemplo de três tipos de geometrias utilizadas em reologia: (a) deformação homogênea, (b) deformação não-homogênea e (c) deformação complexa ou indexadora [RAVAGLIOLI, 1989].

Para deformações pequenas e escoamento em regime permanente, as diferenças na história do escoamento com a posição podem ser corretamente analisadas para fornecer dados representativos do material. Um exemplo de reômetro não-homogêneo é o escoamento através de um tubo capilar, onde a taxa de cisalhamento é máxima na parede e nula no centro, figura 2.14(b).

Nos indexadores, o campo de tensão é tão complexo que a tensão e a deformação só podem ser relacionados através de uma equação constitutiva. A deformação pode ser uma mistura de escoamento cisalhante e extensional. Os indexadores as vezes são denominados instrumentos que apresentam escoamentos incontrolláveis, pois a deformação depende do tipo de material que esta sendo medido.

A figura 2.14(c) mostra um exemplo, onde o escoamento se faz através de uma redução para dentro de um tubo capilar. O escoamento no tubo é cisalhante simples, mas a redução é primariamente extensional.

Os reômetros de escoamento cisalhante podem ser divididos de acordo com a maneira pela qual a geometria gera a deformação, em escoamento por arraste ou escoamento por pressão.

Em geometrias que usam arraste, o cisalhamento é gerado entre uma superfície sólida móvel e outra fixa, e naquelas que usam pressão, o cisalhamento é gerado por uma diferença de pressão ao longo de um canal fechado.

Representantes importantes de cada um desses grupos são mostrados esquematicamente com o sistema de coordenadas usado para análise na figura 2.15. Todos os tipos de sistemas de medição mostrados podem ser usados para a medição de uma ou mais funções de cisalhamento do material, como o módulo de relaxação e a viscosidade de cisalhamento em regime permanente.

Escoamento por arraste		Coordenadas			
		x_1	x_2	x_3	
Placas deslizantes	(a)		x	y	z
Cilindros concêntricos (escoamento Couette)	(b)		θ	r	z
Cone e prato	(c)		ϕ	θ	r
Discos paralelos (escoamento torcional)	(d)		θ	z	r
Escoamento por pressão					
Capilar (escoamento de Poiseuille)	(e)		x	r	θ
Escoamento em fenda	(f)		x	y	z
Escoamento anelar axial	(g)		x	r	θ

Figura 2.15 – Geometrias de reômetros de escoamento cisalhante: arraste e por pressão [RAVAGLIOLI, 1989].

O escoamento sob pressão é baseado na medição do tempo necessário para fazer fluir um determinado volume através de um bico ou um capilar calibrado. Dentro deste grupo está o copo Ford que é um copo cilindro-cônico de volume conhecido, que em função do fluido a ser medido, acopla-se um bico com dimensões pré-definidas. Para efetuar a medição do tempo de escoamento se enche o copo até a borda tapando o bico de saída com um dos dedos. Simultaneamente, tira-se o dedo do orifício e aciona-se o cronômetro para registrar o tempo necessário para escorrer todo o líquido. O tempo cronometrado e referenciado ao bico utilizado é uma medida empírica, que serve apenas como parâmetro de controle do processo de medição. O copo Ford é um instrumento idexador, figura 2.16.

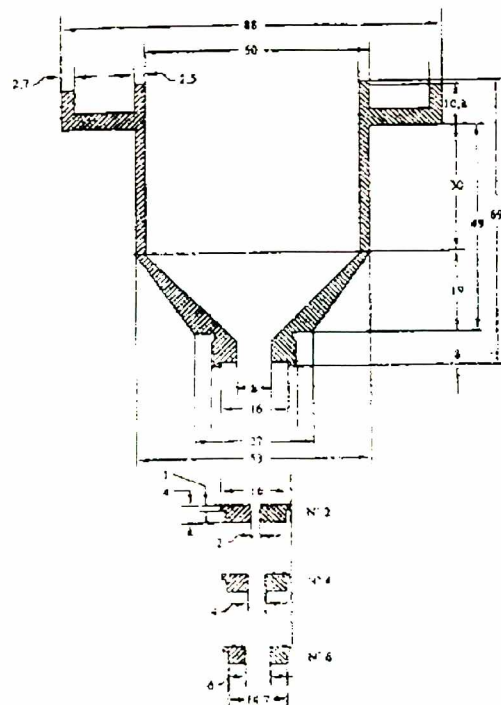


Figura 2.16 – Copo Ford [RAVAGLIOLI, 1989].

No escoamento por arraste o elemento fundamental é o equipamento de medição denominado reômetro, o qual possui um rotor como geometria de medição. Este

rotor gira a uma velocidade angular (ω) constante dentro de um recipiente onde se encontra a suspensão em teste. O rotor está ligado a um eixo motor que diretamente ou eletronicamente indica o momento torsor ou parâmetro proporcional a este. A viscosidade e a tensão de cisalhamento estão correlacionados ao momento torsor e a velocidade angular segundo uma lei que depende da geometria do sistema de medição (rotor e recipiente).

A geometria do rotor e recipiente está representado na figura 2.17, onde estão indicados o raio R_i e altura h do rotor e o R_e do recipiente. A suspensão em teste se encontra no espaço originado pela diferença dos raios externos e internos. Esta diferença é a folga entre o recipiente e o rotor ($\Delta R = R_e - R_i$). O gradiente de velocidade é dado pela equação:

$$\gamma = 2\omega / [1-(R_i/R_e)^2] = k\omega \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad \text{(Equação 2.11)}$$

onde $k = 2 / [1-(R_i/R_e)^2] = 2 [(R_i^2 \cdot R_e^2)/(R_e^2 - R_i^2)]$; é uma constante do equipamento.

A tensão de cisalhamento está em função do momento torsor M pela equação:

$$\tau = (M / 2\pi h) \cdot (1/R_i^2) = k' M \text{ [Pa]} \quad \text{(Equação 2.12)}$$

onde $k' = 1 / 2\pi h R_i^2$; é uma constante do equipamento.

A partir de uma determinada velocidade angular (ω_i) e da viscosidade do fluido que está em teste, o momento torsor ($M = k' \omega_i$), pode sair da escala de medida do sistema. Combinando adequadamente a velocidade angular com os vários sistemas de medições disponíveis, pode-se ter uma faixa ampla de gradiente de velocidade (γ), tensão de cisalhamento (τ) e conseqüentemente, viscosidade (η).

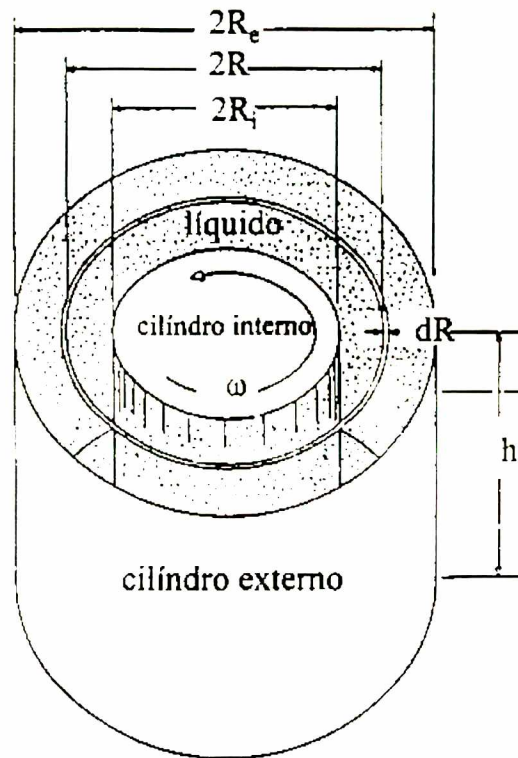


Figura 2.17 – Representação dos cilindros concêntricos coaxiais [RAVAGLIOLI, 1989].

As suspensões cerâmicas apresentam um comportamento não-Newtoniano, que pode ser resumidamente caracterizado: pela existência de uma tensão limite de escoamento elevada (características dos fluidos plásticos), pelo fato da viscosidade ser dependente do movimento e ao mesmo tempo dependente da tensão aplicada (suspensões que apresentam um comportamento pseudoplástico, diminuição da viscosidade com o aumento da tensão aplicada), pelo fato do comportamento apresentar irreversibilidade em função do tempo e do movimento (significando maior ou menor tixotropia).

Torna-se evidente que para conhecer a viscosidade de uma suspensão cerâmica não basta efetuar uma medição, é necessário uma série de medições de viscosidade para diferentes taxas de cisalhamento. Somente quando se dispõe de todas as informações necessárias de uma suspensão é possível dizer que o seu comportamento é conhecido.

No entanto, estes procedimentos rigorosos não invalidam as medidas pontuais da viscosidade efetuadas num viscosímetro rotacional com apenas uma velocidade fixa ou mesmo pelas medições feitas pelo controle de tempo de fluxo como ocorre no Copo Ford. Pode-se dizer que estes representam o mínimo necessário para garantir a reprodutibilidade de certas operações no processo de medições reológicas.

CAPÍTULO III

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental foi dividido em quatro etapas: na primeira etapa são realizadas as caracterizações físicas e químicas das seis matérias-primas típicas de uma massa cerâmica de monoqueima. Na segunda etapa, as matérias-primas foram caracterizadas reologicamente através de dois procedimentos experimentais de medição, método tradicional e método alternativo. Posteriormente, foi realizada a terceira etapa do procedimento experimental, a caracterização da massa cerâmica de monoqueima formada pelas seis matérias-primas caracterizadas individualmente. Por último foi realizado o método industrial, o qual foi utilizado como parâmetro de comparação com relação aos resultados dos métodos experimentais de laboratório.

Os trabalhos experimentais foram realizados no Centro de Tecnologia em Cerâmica (CTC), localizado em Criciúma – SC, no Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LABMAT), instalado no Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, em Florianópolis – SC e na Cerâmica Urussanga S.A (CEUSA), localizada em Urussanga-SC.

3.1. PRIMEIRA ETAPA - Caracterização física e química das matérias-primas

3.1.1. Análise química e mineralógica

Para a preparação das amostras foram utilizados: moinho excêntrico tipo anelar com recipiente de carbeto de tungstênio (WC) com rotação variável de 800 – 3000 rpm, moinho excêntrico Gabrielli, modelo MILL2B, rotação nominal de 1800 rpm com base substituíveis para acoplagem de recipientes de porcelana e ágata e prensa hidráulica PFATT com capacidade de 40 tonf e estampo de 40 mm de diâmetro. A análise química foi realizada em um espectômetro de fluorescência de raios X de marca PHILLIPS, modelo PW2400 e a análise mineralógica foi realizada em um difratômetro de raios X de marca PHILLIPS Xpert acoplado com rotacionador de amostras, radiação $\text{Cu } k\alpha$ (1,54 Å) e filtro Ni.

3.1.2. Distribuição de tamanho de partículas

A distribuição de tamanho de partículas foi medida em um granulômetro de difração a laser de marca CILAS, modelo 1064L. Foram determinadas as distribuições de tamanho de partículas das matérias-primas na forma bruta e de suspensões correspondentes ao ponto de máxima defloculação das matérias-primas e massas estudadas. As amostras foram dispersas em água destilada na proporção de 10% com base na massa de sólido seco da suspensão e previamente agitadas durante 15 minutos em agitador mecânico de laboratório. Para segurança do equipamento, cuja a faixa de trabalho é de 0,04 a 500 μm , a amostra foi passada em malha de 425 μm antes da realização da medida. Com auxílio de uma pipeta, uma quantidade desta suspensão previamente homogeneizada em agitador magnético durante 15 minutos foi introduzida no equipamento até se atingir uma concentração de partícula suficiente para a realização da medida.

3.1.3. Determinação do teor de umidade das matérias-primas

Com as matérias-primas devidamente homogeneizadas, passadas em malha 8mm, foram retiradas três amostras de aproximadamente 30 g cada e colocadas em estufa a uma temperatura próxima de 110°C até atingir massa constante. O percentual de umidade foi determinado relacionando-se a média da perda de massa das três amostras retiradas da matéria-prima na etapa de secagem com a massa úmida inicial das mesmas [PT-CC-023].

3.1.4. Determinação do resíduo bruto das matérias-primas

Considerando o teor de água, as matérias-primas in-natura/brutas foram desagregadas em água na proporção de 10% com base na massa de sólido seco da suspensão. Posteriormente, as amostras foram submetidas a ultra-som durante 20 min e agitadas em agitador mecânico durante 15 minutos. As amostras foram passadas em malha de 75 μm , e o material retido seco em estufa. O resíduo bruto

foi determinado relacionando-se a massa de sólido seco inicial com a massa de sólido retido na malha de 75 μm [PT-CC-029].

3.1.5. Caracterização do defloculante

Por fluorescência de raios X foi realizada uma análise química quantitativa a fim de determinar os elementos majoritários que compõem o defloculante. Para a determinação da alcalinidade, quantidade de Na_2O livre, foi retirada uma amostra de aproximadamente 1g e agitada em 100ml de água deionizada por um período de 5 min. em agitador magnético. A esta amostra, previamente homogeneizada, adicionou-se um indicador. Posteriormente a amostra foi titulada com uma solução de ácido sulfúrico 1N até a primeira viragem de cor da solução. Relacionando-se o volume e a normalidade da solução de ácido sulfúrico utilizado, foi determinado o teor de Na_2O livre do defloculante [PT-CC-055]. As medidas de pH foram realizadas em pH-metro de marca Micronal, modelo 474 e as amostras preparadas com 10 g de defloculante dissolvidos em 90 ml de água destilada durante 15 min. em agitação [PT-CC-054]. Em um condutivímetro de marca Brookhaven, uma amostra de 2 g do defloculante dissolvido em 200 ml de água destilada foi utilizada para determinar a condutividade elétrica do defloculante em meio aquoso [PT-CC-144].

3.1.6. Caracterização das águas

Com as águas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho foram determinados pH, condutividade e dureza. A determinação do pH e da condutividade foram realizadas conforme descrito no item 3.1.5. A dureza das águas foi determinada através do espectrômetro de absorção atômica com lâmpadas de deutério como corretora de background e lâmpada de cátodo oco monoelementar para os respectivos analitos [EATON, 1995].

3.2. SEGUNDA ETAPA - Caracterização reológica das matérias-primas

As matérias-primas foram caracterizadas reologicamente através de dois métodos experimentais de medição, tradicional e alternativo. O método tradicional

representa o processo de medição normalmente utilizado em laboratório, e o método alternativo representa o processo de medição proposto por este trabalho.

3.2.1. Método Tradicional

Para a obtenção das suspensões formadas com as matérias-primas pelo método chamado de “tradicional”, foi efetuado o seguinte procedimento:

- a. Secagem da matéria-prima em estufa na temperatura de 110°C;
- b. Moagem, via úmida, das matérias-primas em moinho periquito tendo como parâmetro de controle o resíduo de 4 a 5% em malha de 75 μm ;
- c. Secagem da suspensão formada na etapa de moagem em estufa na temperatura de aproximadamente 110°C;
- d. Desagregação dos torrões resultantes da secagem da suspensão via moagem a seco em moinho periquito. O pó resultante da desagregação foi passado em malha de 250 μm ;
- e. Preparo das amostras, com as matérias-primas na forma de pó, na concentração de 55% de sólidos, 45% de água (destilada) e com uma quantidade de defloculante correspondente ao % de defloculante a ser analisado;
- f. Agitação das amostras nas devidas proporções de sólido, água e defloculante, com auxílio de uma espátula;
- g. Homogeneização das suspensões em agitador magnético durante 15 minutos.

3.2.2. Método Alternativo

Para a obtenção das suspensões formadas com as matérias-primas pelo método chamado de “alternativo”, foi efetuado o seguinte procedimento:

- a. Considerando a umidade das matérias-primas, suspensões foram preparadas separadamente em moinho periquito com 55% de sólidos, 45% de água (destilada) e quantidade de defloculante correspondente ao percentual de defloculante a ser analisado. As suspensões foram preparadas, com parâmetro de resíduo de 4 a 5% em malha de 75 μm ;
- b. Homogeneização das suspensões em agitador durante 15 minutos.

3.2.3. Curvas de defloculação das matérias-primas

As curvas de defloculação foram obtidas utilizando um viscosímetro rotacional de marca Bohlin, modelo V88 BV, com geometria de cilindros concêntricos. As moagens utilizadas na preparação das amostras foram realizadas em moinho de porcelana tipo periquito com 350 g de esferas de alta alumina de 20 mm de diâmetro. Para cada ponto da curva de defloculação foi preparada uma amostra de aproximadamente 100 ml homogeneizada em agitador magnético. Desta amostra foram retirados 13 ml e introduzidos no equipamento para a realização da medida. Para a determinação da medida de viscosidade das suspensões, as amostras foram submetidas a uma taxa de deformação ascendente de 0 – 60 s⁻¹ por um período aproximado de 10 min.. As medidas de viscosidade para a construção da curva de defloculação foram coletados a um gradiente de velocidade de 40 s⁻¹, valor considerado compatível com gradientes de agitação industrial. O defloculante usado para a obtenção das curvas de defloculação foi silicato de sódio desidratado. Os percentuais de defloculante adicionados foram sempre calculados com base na massa de sólido seco da suspensão.

Com base na metodologia de preparo das suspensões da segunda etapa do procedimento experimental, as amostras foram identificadas conforme tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Identificação das amostras da segunda etapa

Metodologia	Matérias-primas					
	A	B	C	D	E	F
M.Tradicional	d-a-22-A	d-a-22-B	d-a-22-C	d-a-22-D	d-a-22-E	d-a-22-F
M.Alternativo	d-pi-22-A	d-pi-22-B	d-pi-22-C	d-pi-22-D	d-pi-22-E	d-pi-22-F

3.3. TERCEIRA ETAPA – Caracterização reológica da massa preparada em laboratório

Nesta etapa do procedimento experimental a massa cerâmica foi caracterizada reologicamente pelos métodos tradicional e alternativo com base em parâmetros

de controle de preparação de massa industrial. As suspensões de massa pelo método alternativo, foram preparadas considerando o tipo de água, o momento de adição do defloculante e a temperatura da suspensão durante a realização da medida da viscosidade

3.3.1. Método tradicional

Para a obtenção das suspensões de massa pelo método chamado de “tradicional”, foi efetuado o procedimento descrito no tem 3.2.1, com alterações nos itens:

- b. Moagem da massa em moinho periquito tendo como parâmetro de controle o resíduo de 7,0 a 7,5% em malha de 75 μm ;
- e. Preparo das amostras, com a massa na forma de pó, na concentração de 62,5% de sólidos e 37,5% de água destilada.

3.3.2. Método alternativo 1

O método “alternativo 1” foi realizado através de uma curva de deflocação construída a partir de uma suspensão base. A adição de defloculante foi realizada em uma suspensão já formada, preparada com um teor mínimo de defloculante correspondente ao ponto de mais baixa concentração de defloculante da curva de deflocação, mantendo os parâmetros de resíduo e percentual de sólidos descritos no item 3.3.1. A adição do defloculante foi realizada considerando o percentual de defloculante já contido na amostra.

3.3.3. Método alternativo 2

Para a obtenção das suspensões de massa pelo método chamado de “alternativo 2” utilizando água destilada, foi efetuado o procedimento descrito no item 3.2.2, com alterações na concentração de sólidos da suspensão para 62,5% de sólidos e parâmetro de resíduo de 7,0 a 7,5% em malha de 75 μm , que correspondem a padrões de suspensões industriais estudadas.

3.3.4. Método alternativo 3

Para as suspensões de massa analisadas através do método denominado de “alternativo 3” utilizando água industrial, foi efetuado o procedimento descrito no item 3.2.2 mantendo os parâmetros de resíduo (7,0 a 7,5%) e percentual de sólidos industriais (62,5%).

3.3.5. Método alternativo 4

No método “alternativo 4” as amostras foram preparadas seguindo o procedimento descrito no item 3.2.2 utilizando água industrial e homogeneizada a uma temperatura de aproximadamente de 40 °C, objetivando simular a temperatura da suspensão correspondente à temperatura característica do processamento industrial. Os parâmetros de resíduo e concentração de sólidos industrial, foram mantidos.

3.3.6. Curva de defloculação das suspensões de massa

A curva de defloculação das suspensões de massa foi realizada seguindo o procedimento descrito no item 3.2.3.

Com base na metodologia de preparo das suspensões da terceira etapa do procedimento experimental, as amostras foram identificadas conforme tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Identificação das amostras da terceira etapa

Metodologia	Água	Adição	Temp.[°C]	amostras *
Método Tradicional	destilada	agitação	22	d-a-22-ML
Método alternativo 01	destilada	suspensão base	22	d-sb-22-ML
Método alternativo 02	destilada	ponto individual	22	d-pi-22-ML
Método alternativo 03	industrial	ponto individual	22	i-pi-22-ML
Método alternativo 04	industrial	ponto individual	40	i-pi-40-ML

*Massa cerâmica formada com as matérias-primas estudadas

3.4. QUARTA ETAPA – Caracterização reológica da massa preparada industrialmente

Foram realizadas cinco moagens industriais de modo que cada ponto da curva de deflocação "Industrial", correspondesse a uma moagem.

As moagens foram preparadas em moinho de bolas industrial de carga moedora composta 9100 Kg de bolas de alta-alumina, sendo 50% de 60mm, 35% de 50mm e 15% de 40mm de diâmetro. No carregamento do moinho foram adicionados aproximadamente 6500 Kg de material seco, 2300 litros de água industrial e 38 Kg de defloculante (silicato de sódio desidratado). A água e o defloculante utilizados nos experimentos laboratoriais são os mesmos utilizados industrialmente. Os parâmetros de controle da moagem foram: concentração de sólidos de 62,5% e faixa de resíduo de 7,0 a 7,5% em malha de 75 μm .

3.4.1. Método industrial

A preparação das suspensões pelo método chamado de "industrial" foi realizada de acordo com o seguinte procedimento:

- a. Determinação do % de umidade das matérias-primas antes do carregamento;
- b. Carregamento do moinho industrial com as matérias-primas que compõem a formulação, considerando o % de umidade previamente determinado;
- c. Adição da quantidade de água necessária para garantir o teor de sólidos industrial padrão da suspensão;
- d. Adição da quantidade de defloculante correspondente aos pontos da curva de deflocação industrial;
- e. Moagem das matérias-primas em moinho de bolas industrial mantendo sempre o parâmetro industrial de resíduo.

3.4.2. Curva de deflocação

Como a caracterização reológica de laboratório é realizada a uma temperatura de aproximadamente 22 °C e as amostras industriais são retiradas do moinho, após um ciclo de moagem de cerca de 4 horas, a uma temperatura aproximada de 40 °C, as viscosidades das amostras obtidas industrialmente foram determinadas

corrigindo-se a temperatura da suspensão a ser medida em laboratório, para a temperatura característica da suspensão no processo industrial. A curva de defloculação das suspensões de massa industrial foi obtida seguindo o procedimento descrito no item 3.2.3.

Com base na metodologia de preparo das suspensões da quarta etapa do procedimento experimental, as amostras foram identificadas conforme tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Identificação da amostra da quarta etapa

Metodologia	Massa Industrial *
Método Industrial c/ temperatura de laboratório (22 °C)	i-22-MI
Método Industrial c/ temperatura de fabrica (40 °C)	i-40-MI

*Massa cerâmica obtida em processamento industrial

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com a realização deste trabalho são apresentados e discutidos em quatro etapas. A primeira etapa são apresentadas as caracterizações físicas e químicas das matérias-primas. Na segunda etapa são apresentados e analisados os resultados da caracterização reológica das matérias-primas. Na terceira e quarta etapa são apresentados os resultados da caracterização reológica da massa preparada em laboratório e da massa cerâmica preparada na indústria, respectivamente.

4.1. PRIMEIRA ETAPA - Caracterização física e química das matérias-primas

4.1.1. Análise química e mineralógica

As análises químicas quantitativas foram realizadas pelo método de espectrometria de fluorescência de raios X, tabela 4.1 e análise mineralógica através de difração de raios X, tabela 4.2.

Tabela 4.1 – Composição química das matérias-primas.

MP	Óxidos constituintes (% massa)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	Pfogo
A	51,15	26,28	0,54	8,31	1,90	1,84	0,01	0,17	0,83	0,00	8,96
B	71,52	16,46	2,42	0,07	0,10	2,79	0,00	0,59	0,93	0,01	4,80
C	65,64	24,79	1,05	0,06	0,01	0,47	0,00	0,45	0,09	0,03	7,39
D	66,95	2,86	0,69	0,37	0,07	0,22	0,04	0,09	24,36	0,05	4,31
E	69,60	14,10	3,76	0,41	0,59	3,66	0,07	0,55	2,36	0,16	4,73
F	71,43	12,00	4,65	0,14	0,46	2,86	0,07	0,54	2,65	0,09	5,08

Com base na análise química das matérias-primas A, B e C podem ser caracterizadas como argilas [SANTOS, 1989]. As argilas A e B apresentam teores de elementos que levam à formação de fase líquida durante a queima (Na, K, Ca)

[KINGERY, 1976]. A argila B, além disso, possui illita, que lhe confere uma boa plasticidade. A matéria-prima C caracteriza-se como um caulim de alto teor de sílica.

Tabela 4.2 – Composição de fases mineralógicas das matérias primas

MP	Fases mineralógicas								
	Quartzo	Caulinita	Ilita	Calcita	Plagioclasio	Talco	FNa	FK	Magnetita
A	30	32		11	15				
B	48	13	18				1	12	
C	40	42						16	
D	15	7				76			
E	41	24	6				5	18	4,2
F	54		34					7	

A matéria-prima D apresenta 24,36% de MgO que corresponde a 76% de fase talco. As matérias-primas E e F são respectivamente um siltito e um argilito, argilo minerais fundentes (fase feldspato potássico) com um teor elevado de ferro. A matéria-prima F apresenta ainda uma boa plasticidade, evidenciada pelo percentual de 34% de fase illita [DEER, 1981; RAVAGLIOLI, 1989].

4.1.2. Distribuição de tamanho de partículas

A distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas brutas é apresentada na forma de curva acumulativa na figura 4.1 e os diâmetros médios de tamanho de partículas são apresentados na tabela 4.3:

Tabela 4.3 – Diâmetro médio de tamanho de partícula das matérias-primas

Matérias-primas	A	B	C	D	E	F
X 50	37,06	13,69	6,43	7,07	7,71	4,34

Pode-se observar através dos resultados que as matérias-primas apresentam distribuições de tamanho de partículas diferenciadas. A matéria-prima A apresenta

uma faixa de tamanho de partículas bastante grande, variando de 2 a 500 μm . A matéria-prima B apresenta uma distribuição de partícula maior, devido a grande quantidade de fase quartzo, tabela 4.2.

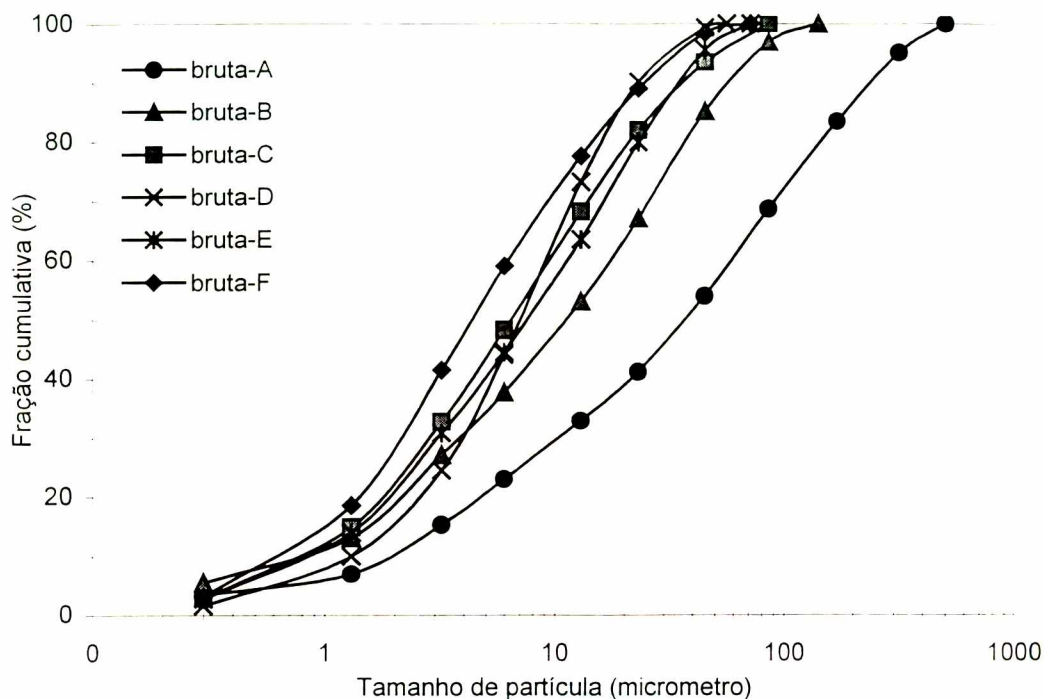


Figura 4.1 – Curvas de distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas

A inclinação acentuada da curva da matéria-prima D caracteriza uma distribuição de tamanho de partícula mais estreita, variando de 2 a 56 μm . Por se tratar de um talco, esta matéria-prima apresenta um baixo percentual de quartzo (tabela 4.2). A matéria-prima F apresenta o menor diâmetro médio de todas as matérias-primas analisadas, possivelmente por possuir 34% de fase illita (tabela 4.2). As demais matérias-primas (A, B, C e E), apresentam um comportamento bastante similar.

4.1.3. Determinação do teor de umidade das matérias-primas

Com exceção da matéria-prima D, talco (26%) e da matéria-prima F, (11,5%), as demais matérias-primas apresentaram teores de umidade próximos de 18%, tabela 4.4. Considerando que todas as matérias-primas foram homogeneizadas e

armazenadas cuidadosamente, a variação de umidade ocorre provavelmente por se tratar de matérias-primas de diferentes características.

Tabela 4.4 – Teor médio de umidade das matérias-primas brutas/in-natura.

Matérias-primas	A	B	C	D	E	F
Umidade [%]	17,0	19,0	21,0	26,0	18,5	11,5

4.1.4. Determinação do resíduo bruto das matérias-primas

Tendo como parâmetro de controle da moagem o resíduo de 7,0 a 7,5 % em malha de 75 μm , foi determinado o resíduo bruto das matérias-primas utilizadas nesta mesma malha, tabela 4.5. As matérias-primas A e F apresentaram os maiores percentuais de resíduo, 52,7 % e 61,6 % respectivamente.

Tabela 4.5 – Resíduo médio bruto das matérias-primas na malha de 75 μm .

Matérias-primas	A	B	C	D	E	F
Resíduo [75 μm]	52,70	18,20	51,70	47,0	15,2	61,6

Pode-se observar através da distribuição de tamanho de partículas (figura 4.1) e do resíduo bruto (tabela 4.5) das matérias-primas, que os resultados não coincidem no tamanho de partícula próximo de 75 μm . A diferença entre os resultados se dá por que o ensaio de distribuição de tamanho de partículas a laser considera através de métodos estatísticos, das partículas como sendo totalmente esféricas. Como neste caso as partículas cerâmicas possuem uma morfologia irregular, os resultados dos ensaios não podem ser correlacionados [REED, 1992].

4.1.5. Caracterização do defloculante

Os resultados dos ensaios de pH, alcalinidade (teor de sódio livre) e condutividade do defloculante identificado neste trabalho como silicato de sódio desidratado na forma de pó de marca MANCHESTER, são apresentados na tabela 4.6. A análise química apresentou os elementos majoritários Na, P e Si. O teor de sódio total foi

quantificado em 31,1 %. Os teores de fósforo e silício são 5,9% e 25,4%, respectivamente. As bases percentual dos resultados das análises químicas quantitativas não fecharam 100%, além da água contida na amostra a qual foi realizado o ensaio, é possível que o defloculante tenha na sua composição uma fase orgânica.

Tabela 4.6 – Caracterização do defloculante

Alcalinidade [% em massa de Na₂O]	27,1
pH	12,7
Condutividade [μS]	16628,9

4.1.6. Caracterização das águas

Os resultados da caracterização das águas são apresentados na tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Dureza, pH e condutividade das águas

Tipos de água/Ensaio	Dureza [mg/l]	pH	Condutividade [μS]
Água destilada	0,12	5,7	11,9
Água industrial	106,2	7,7	1094,1

4.2. SEGUNDA ETAPA - Caracterização reológica das matérias-primas

As matérias-primas estudadas nos dois métodos de preparação de suspensões, através de curvas de deflocação, figuras 4.2–4.7, apresentaram comportamentos diferenciados. Pode-se observar uma sensível diminuição da viscosidade com o acréscimo de defloculante.

Apesar das curvas de deflocação apresentarem grandes variações de viscosidade, todas as curvas mantiveram a mesma tendência comparativamente entre os métodos. Para uma mesma viscosidade o método tradicional sempre utilizou uma quantidade menor de defloculante em relação ao método alternativo.

A viscosidade mínima apresentada pela matéria-prima A entre os métodos de preparação são bem diferentes das matérias-primas B, C, D, E e F, onde as viscosidades mínimas obtidas entre os métodos são muito próximas. Observa-se que as condições de deflocação das matérias-primas A, B, D e F são bastante distintas e as condições apresentadas pelas matérias-primas C e E são semelhantes.

A matéria-prima A para uma mesma concentração de defloculante (0,05%) apresentou valores de viscosidade obtidos pelo método tradicional bem menores do que os valores obtidos pelo método alternativo. A matéria-prima B apresentou para uma viscosidade de aproximadamente de 1,8 Pa.s, percentuais de defloculante bem diferentes entre o método tradicional e o método alternativo.

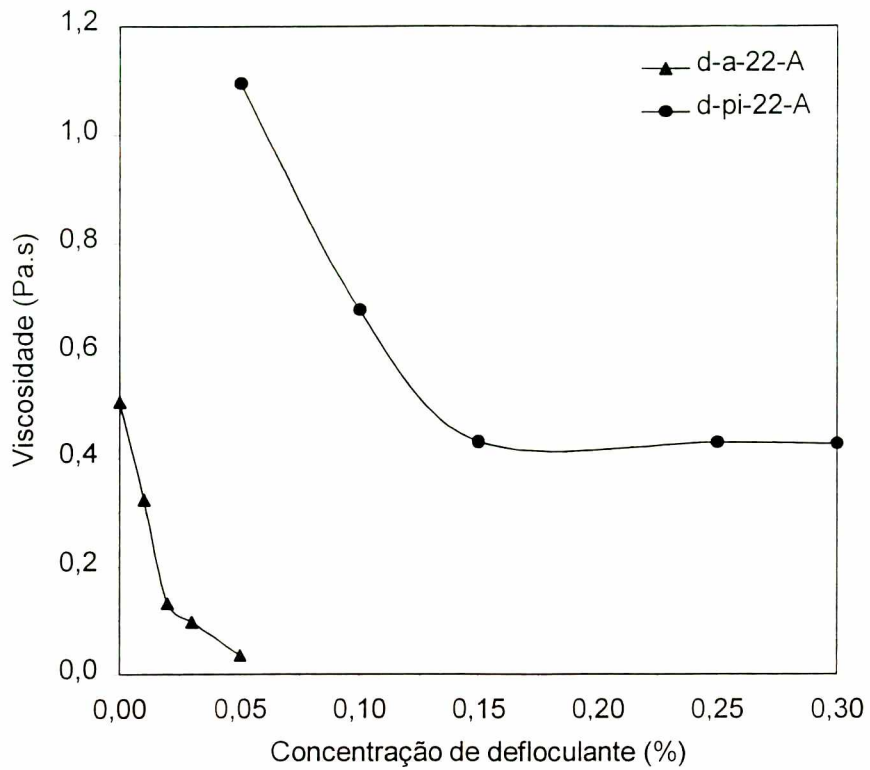


Figura 4.2 – Curva de defloculação da matéria-prima A

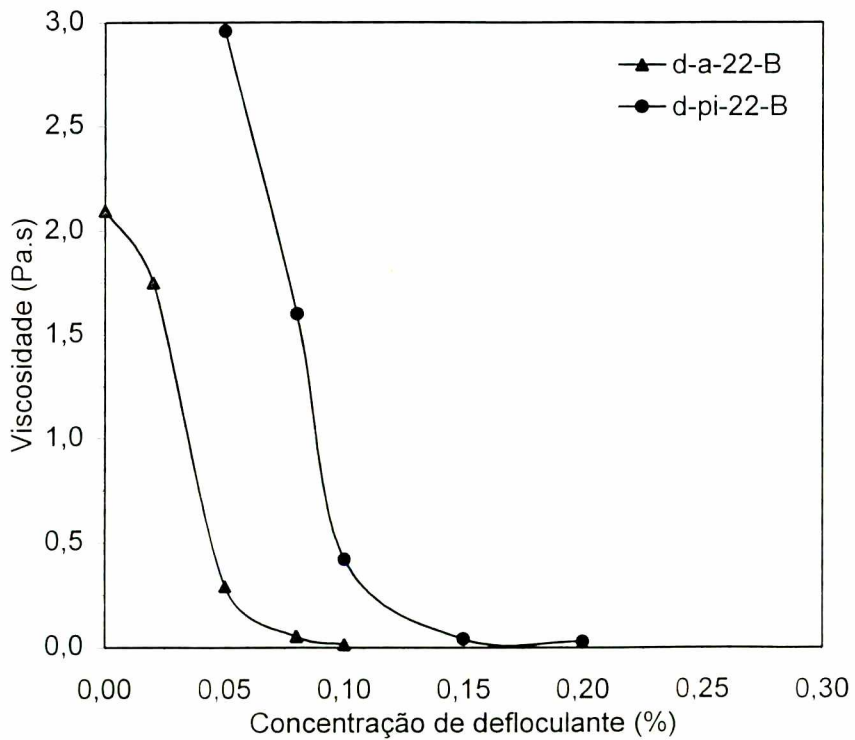


Figura 4.3 – Curva de defloculação da matéria-prima B

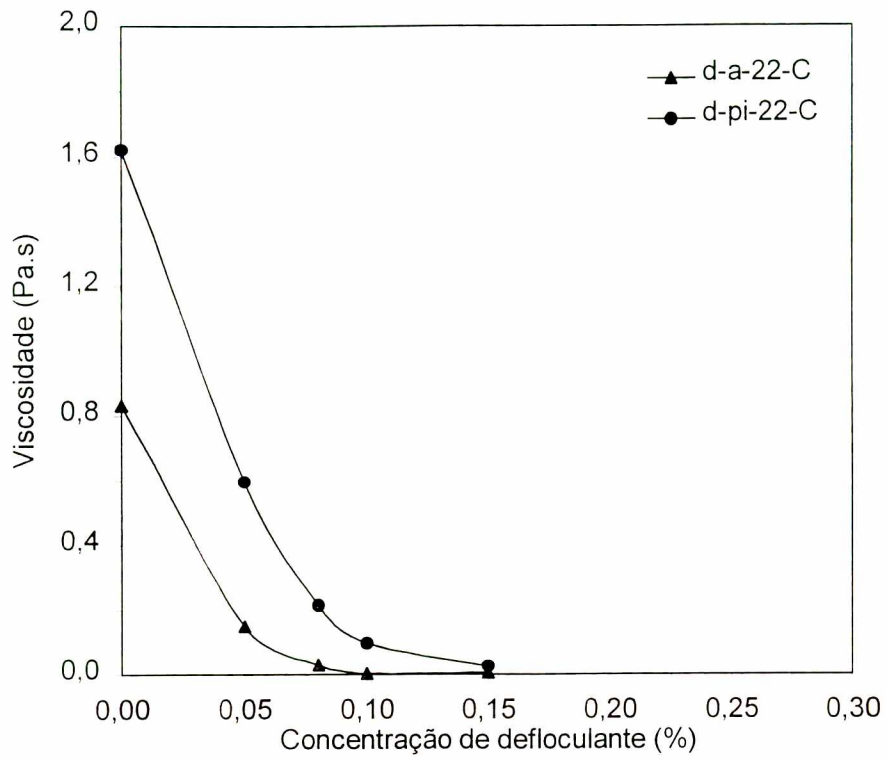


Figura 4.4 – Curva de defloculação da matéria-prima C

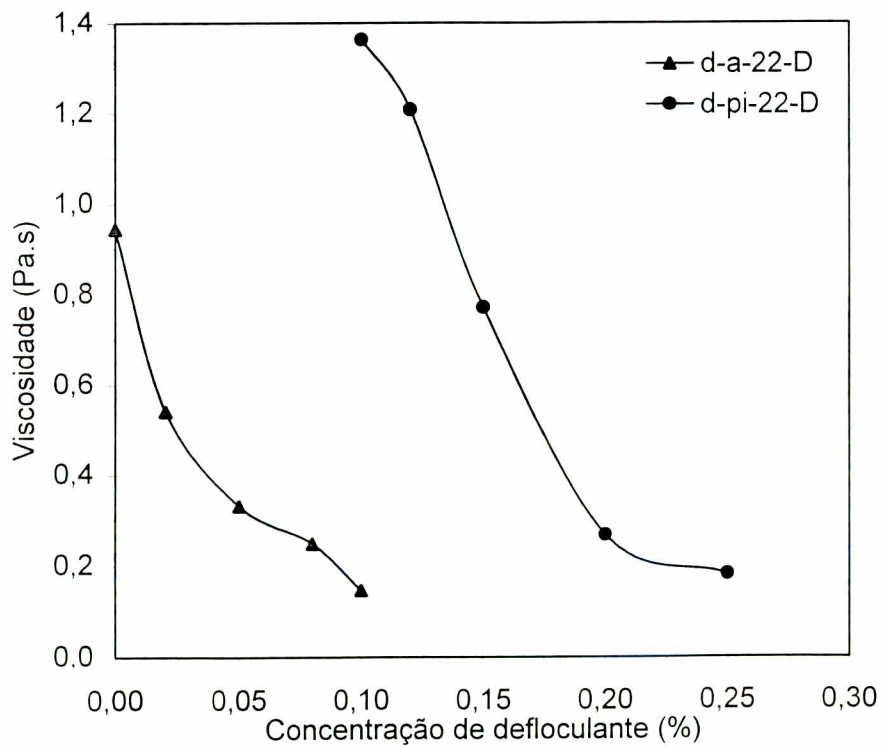


Figura 4.5 – Curva de defloculação da matéria-prima D

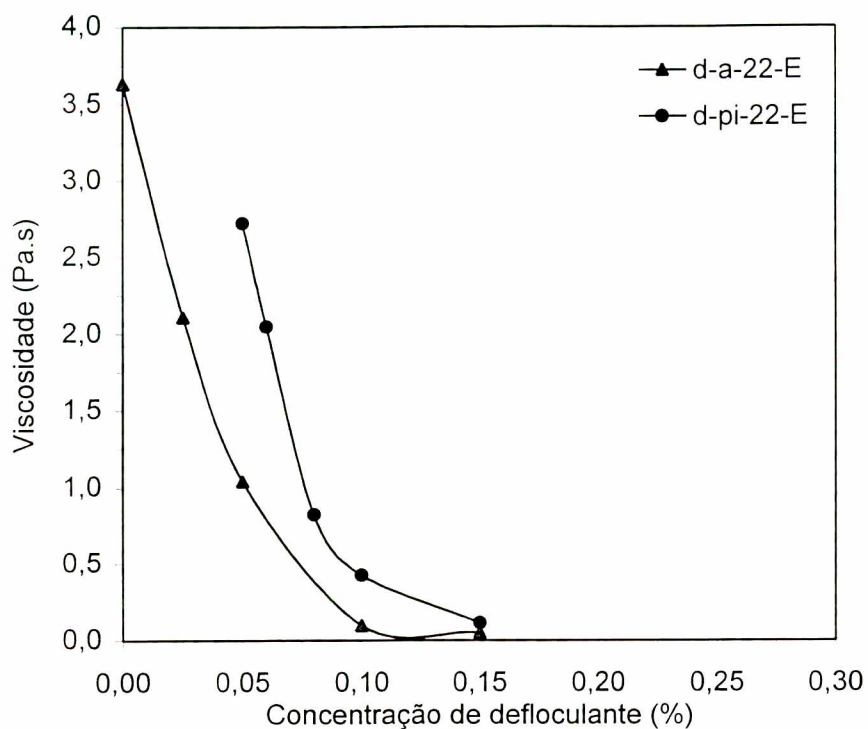


Figura 4.6 – Curva de defloculação da matéria-prima E

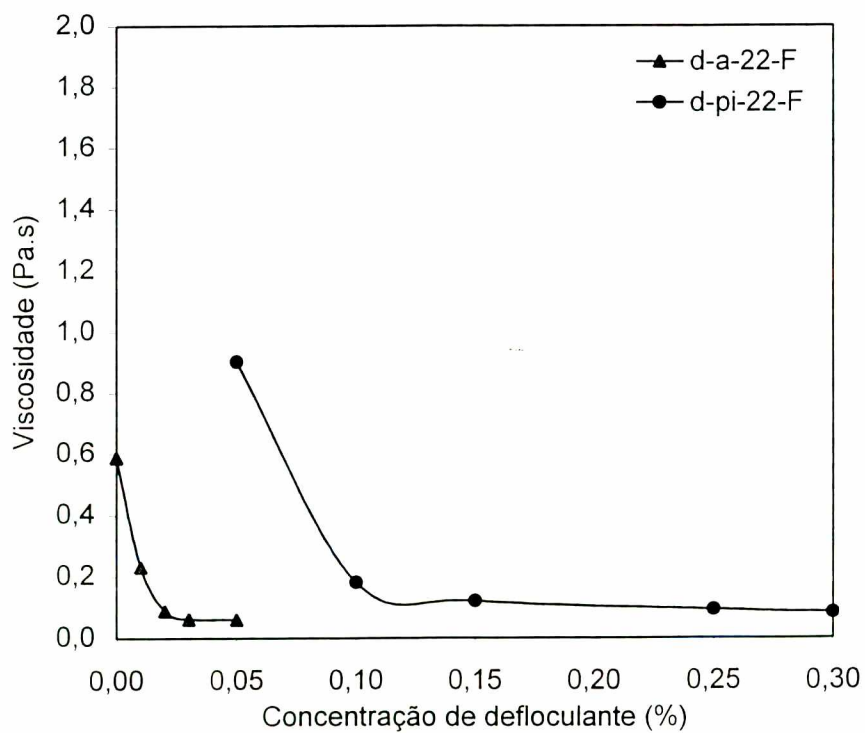


Figura 4.7 – Curva de defloculação da matéria-prima F

Para o percentual de defloculante correspondente ao ponto de menor viscosidade, as matérias-primas C e E apresentaram valores de viscosidade bastante próximos. A matéria-prima D, para a viscosidade mínima obtida (0,1 Pa.s), apresentou pelo método tradicional um percentual de 0,02% de defloculante e 0,15% para o método alternativo. A matéria-prima F, também para uma viscosidade de 0,1 Pa.s apresentou um percentual de 0,25% para o método tradicional e 0,1% para o método alternativo. Nenhuma das matérias-primas estudadas, apresentou sobredefloculação na faixa de concentração utilizada neste trabalho [A. RAVAGLIOLI, 1990].

Com as amostras de cada matéria-prima referentes ao ponto de menor viscosidade, ou seja, de máxima defloculação, foi determinado a distribuição de tamanho de partícula, figura 4.8 - 4.13. Mesmo as amostras preparadas pelo método tradicional, passadas por duas etapas de moagem, não apresentaram diferenças na sua distribuição de tamanho de partículas em relação as amostras preparadas pelo método alternativo. O tamanho médio de partículas das matérias-primas preparadas pelos métodos tradicional e alternativo são apresentados na tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Tamanho médio das partículas preparadas pelo método tradicional e alternativo.

Matérias-primas	A	B	C	D	E	F
X 50 tradicional	8,62	5,96	8,51	6,70	9,38	8,21
X 50 alternativo	8,28	5,95	8,95	6,56	7,18	7,21

Nota-se que apenas as matérias-primas E e F apresentaram uma pequena variação no tamanho médio da distribuição de tamanho de partícula em relação aos dois métodos de preparação.

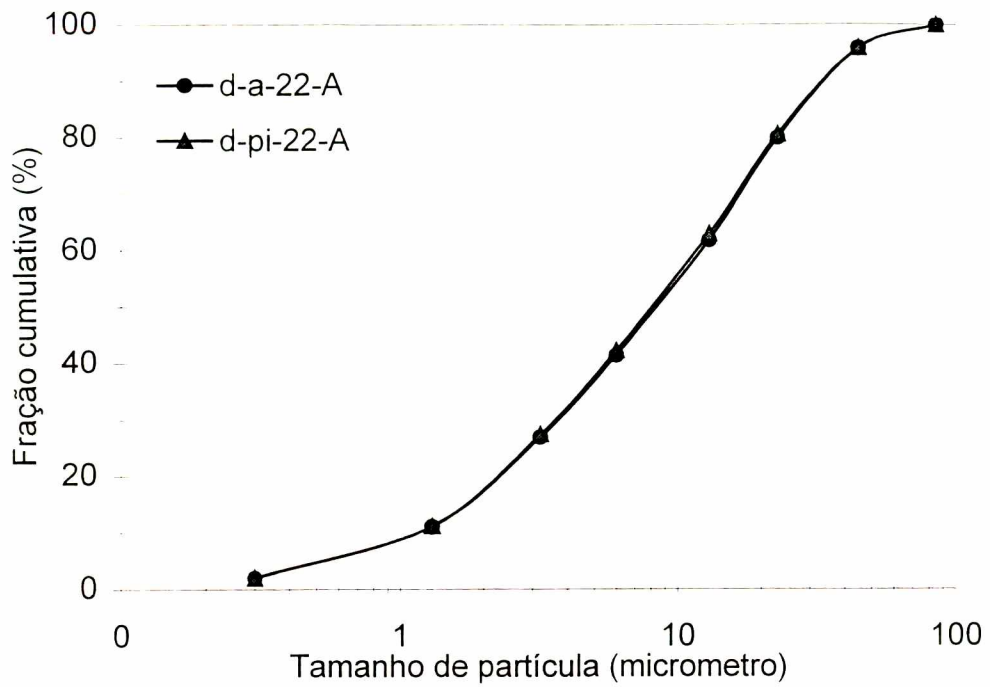


Figura 4.8 – Distribuição granulométrica da matéria-prima A

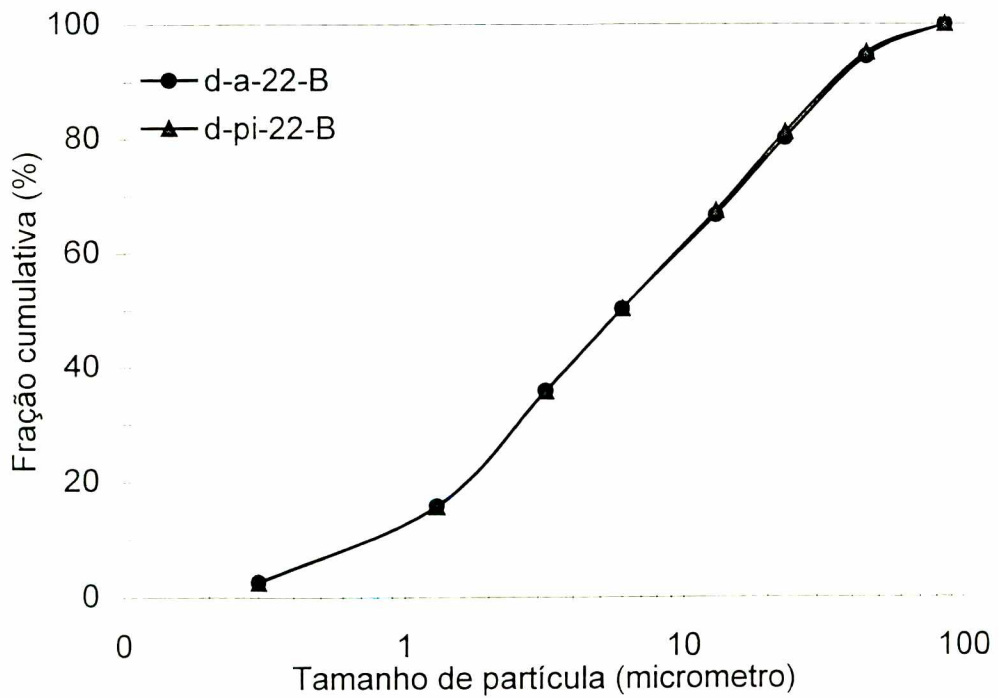


Figura 4.9 – Distribuição granulométrica da matéria-prima B

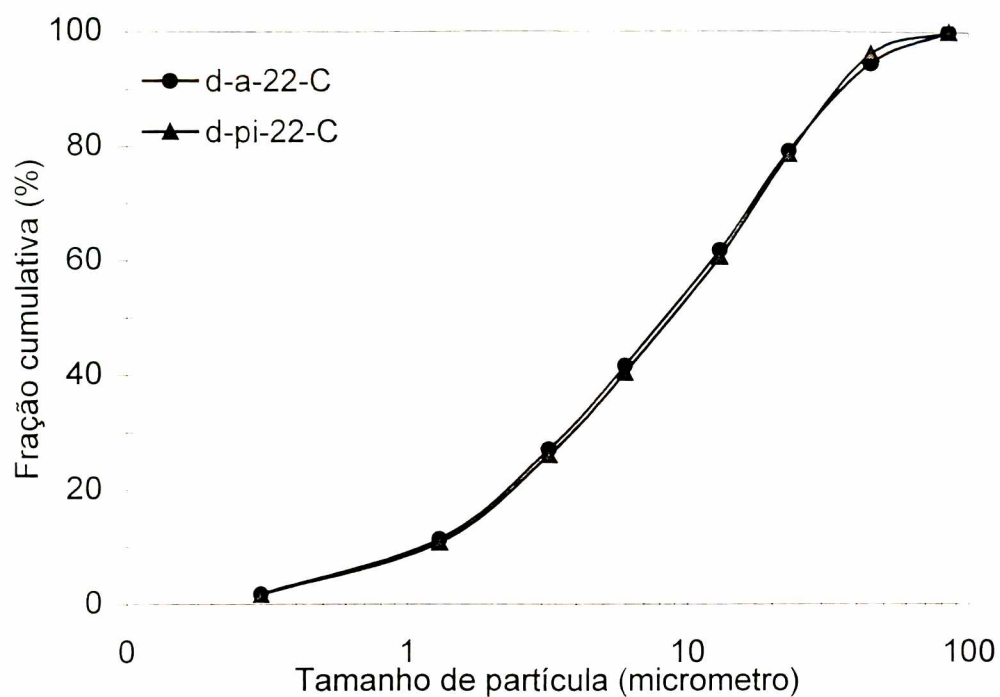


Figura 4.10 – Distribuição granulométrica da matéria-prima C

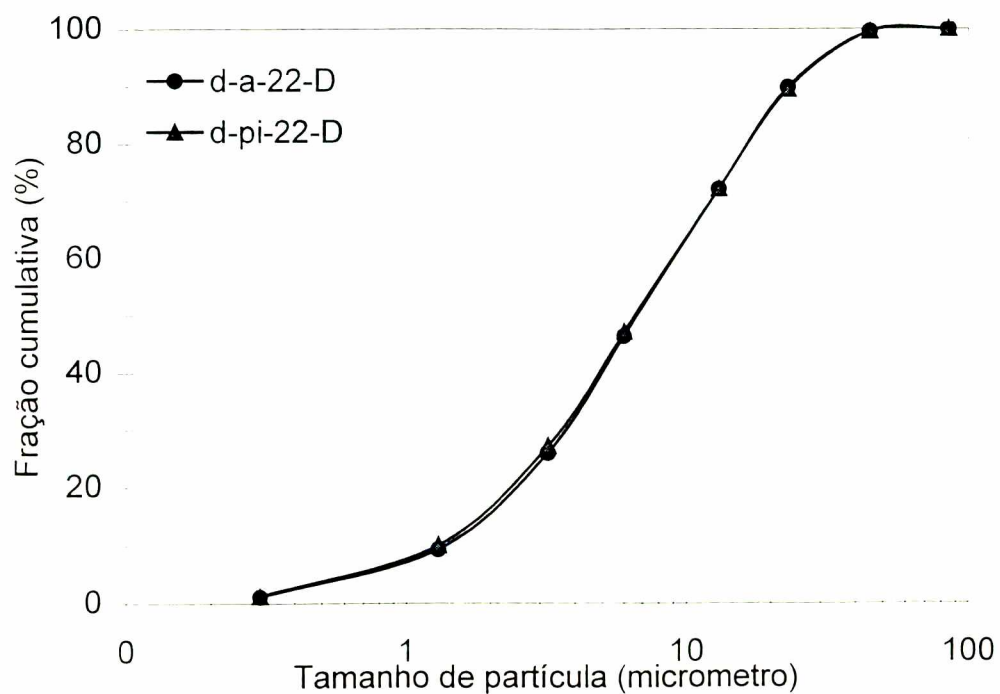


Figura 4.11 – Distribuição granulométrica da matéria-prima D

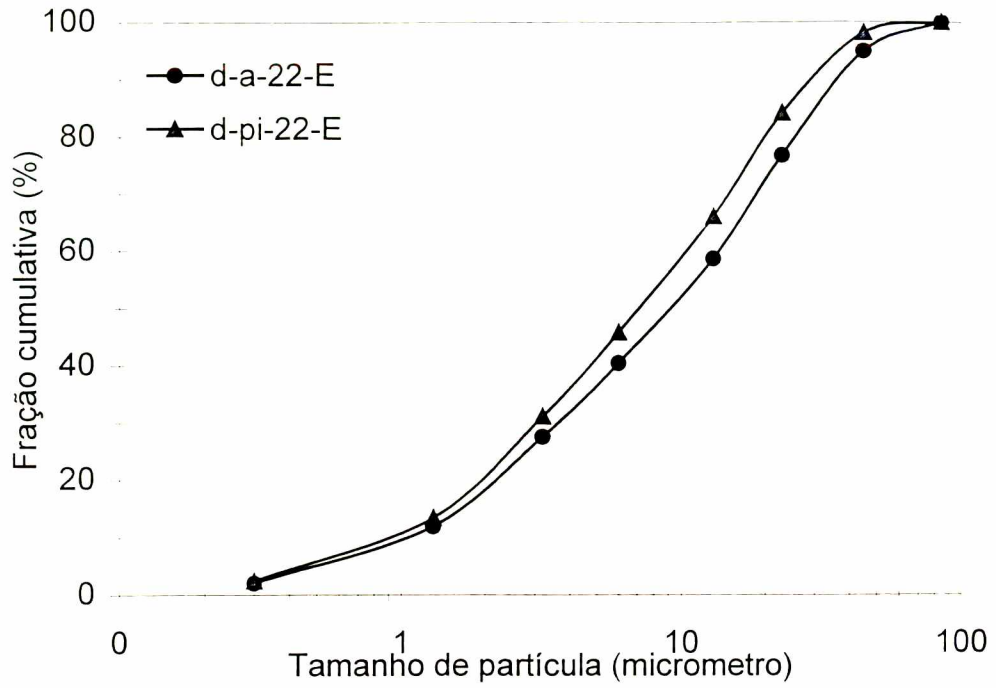


Figura 4.12 – Distribuição granulométrica da matéria-prima E

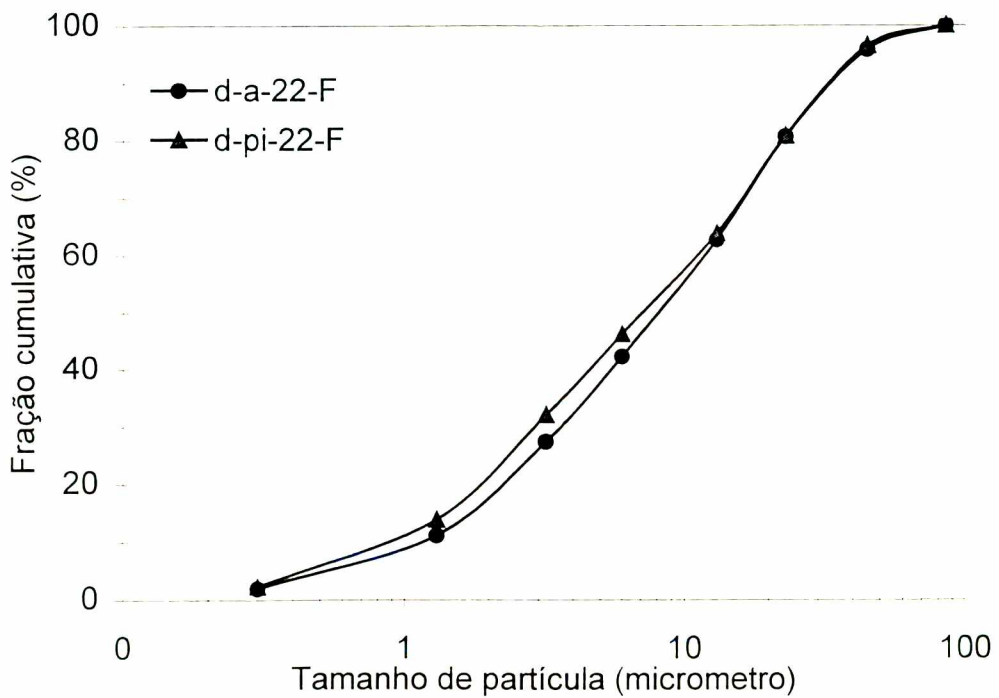


Figura 4.13 – Distribuição granulométrica da matéria-prima F

4.3. TERCEIRA ETAPA – Caracterização reológica da massa preparada em laboratório

Conforme procedimento experimental, as suspensões da massa estudadas pelo método tradicional foram preparadas com matérias-primas secas e as suspensões do método alternativo foram preparadas com matérias-primas in-natura (úmidas). A figura 4.14 demonstra a influência da condição (seca/úmida) da matéria-prima na caracterização reológica das suspensões. Pode-se observar que as curvas de defloculação do método tradicional e do método alternativo são bastante diferentes. A curva do método tradicional apresentou valores de viscosidade e percentuais de defloculante menores do que a curva do método alternativo.

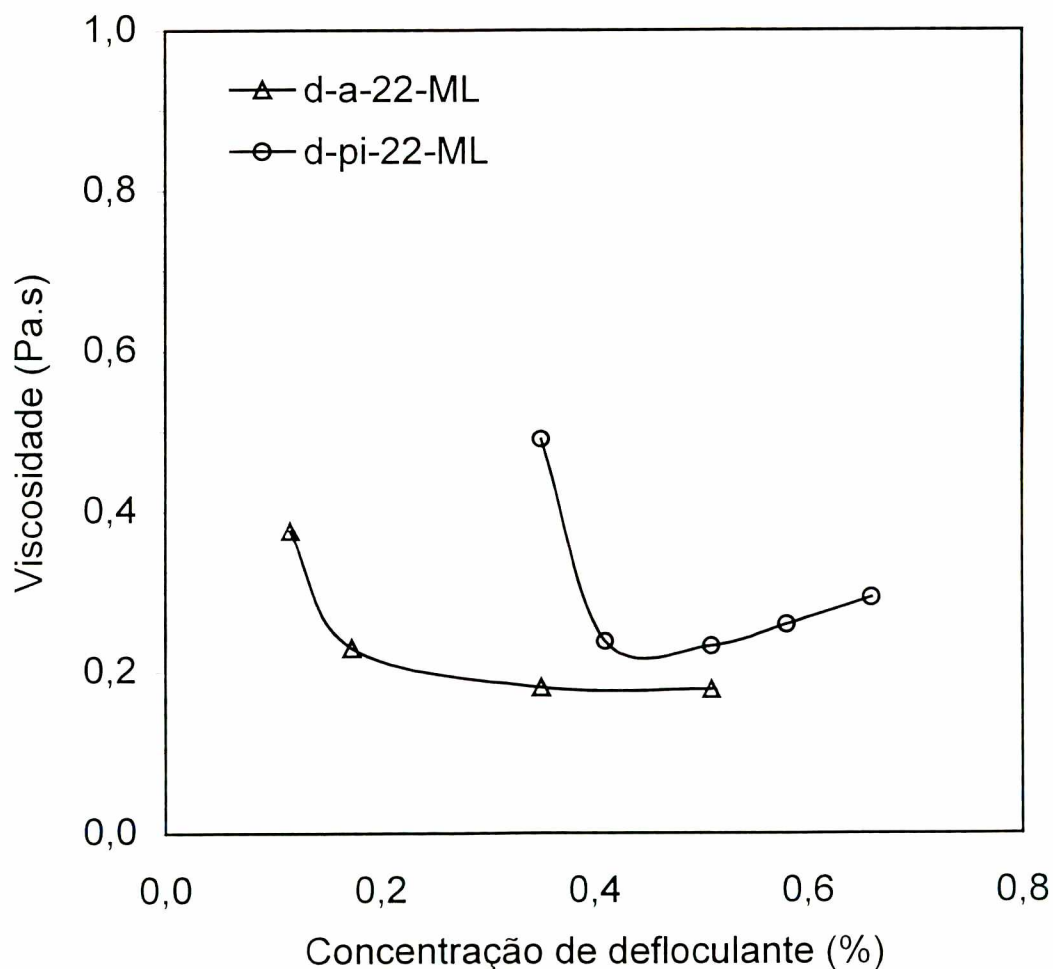


Figura 4.14 - Curva de defloculação: influência da história de preparação da matéria-prima

Quando as matérias-primas in natura são previamente secas, a água “natural” que a mesma possui é retirada e esse processo se torna irreversível. Mesmo preparando as suspensões com o mesmo percentual de sólidos (62,5%) e resíduo (7,0 – 7,5%), as curvas de defloculação determinadas pelo método tradicional não se aproximam das curvas determinadas pelo método alternativo, no qual a preparação das amostras é realizada com as matérias-primas na forma bruta in-natura.

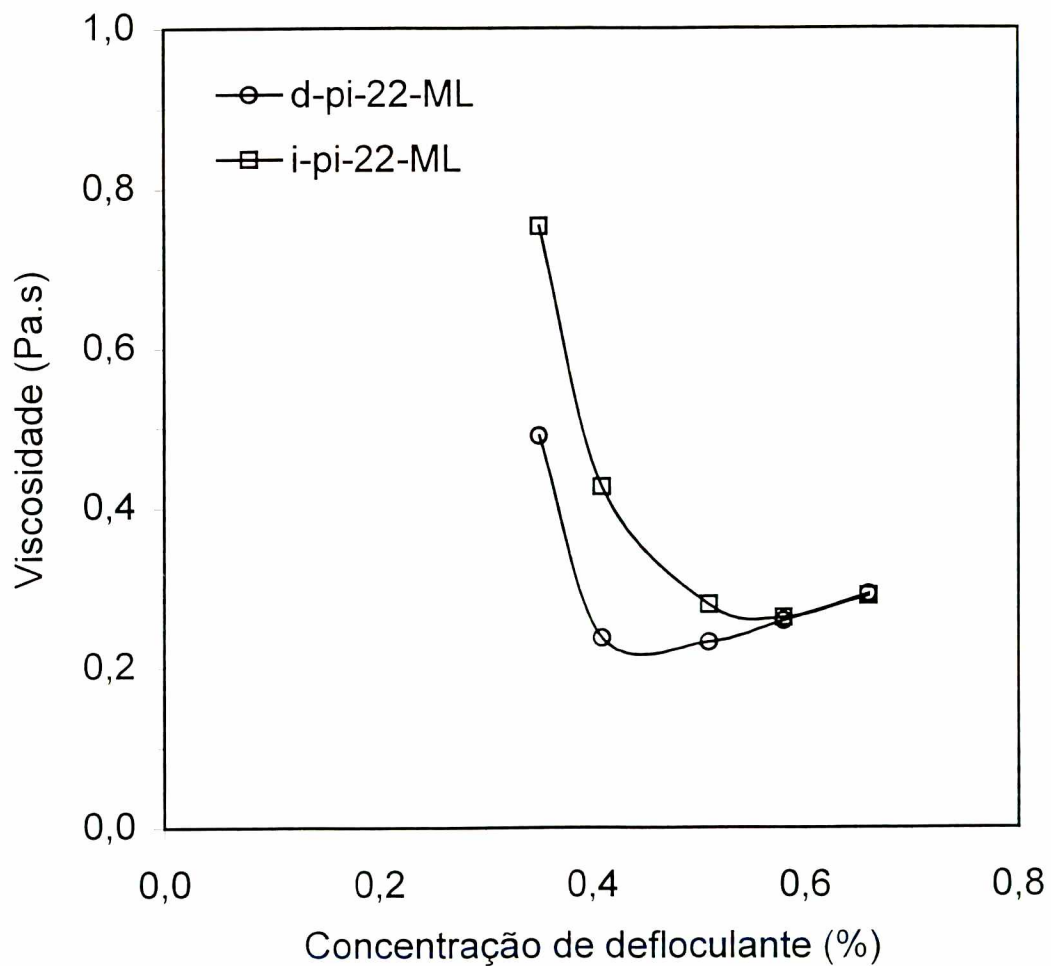


Figura 4.15 - Curva de defloculação: influência do tipo de água

Para demonstrar o efeito da condição inicial das matérias-primas na caracterização reológica de suspensões cerâmicas, foram preparadas duas suspensões de massa. As suspensões foram preparadas com água destilada e com matérias-primas em formas diferentes, uma na forma bruta/seca e outra na forma bruta/úmida. Com as amostras preparadas, foi determinada a condutividade elétrica. A amostra referente a suspensão preparada com matérias-primas secas, apresentou uma condutividade de 480,9 μS e a suspensão preparada com matérias-primas úmidas apresentou 638,8 μS de condutividade. Portanto pode-se considerar que a água "natural" contida nas matérias-primas possui na sua composição íons que influenciam significativamente na caracterização reológica de suspensões.

Pode-se observar pelas curvas de defloculação apresentadas na figura 4.15 que a influência do tipo de água utilizada a preparação das suspensões é bastante significativo. Foi realizada uma comparação entre suspensões com a mesma condição de adição, mesma temperatura de análise e com dois diferentes tipos de água, destilada (d-pi-22-ML) e industrial (i-pi-22-ML). As curvas apresentaram diferentes valores de viscosidade para um mesmo percentual de defloculante (0,35%). A viscosidade da amostra preparada com água destilada (d-pi-22-ML) apresentou uma viscosidade próxima de 0,48 Pa.s e a amostra preparada com água industrial (i-pi-22-ML) apresentou uma viscosidade de 0,75 Pa.s. Pode-se também observar que para percentuais de defloculante próximos de 0,6% as curvas apresentaram valores de viscosidade muito similares. Este efeito pode ser correlacionado com a saturação de íons defloculantes introduzidos na amostra pela adição do agente defloculante. Conforme a tabela 4.7, a água destilada apresenta uma condutividade de 11,9 μS , significando uma quantidade pequena de íons presentes. Conseqüentemente, a adição de um defloculante a uma suspensão preparada com água destilada, apresentará uma maior facilidade na defloculação da suspensão. Por outro lado, a condutividade da água industrial é de 1094,1 μS , portanto possui uma grande quantidade de íons presentes na sua composição, ocasionando uma grande dificuldade na defloculação da suspensão preparada com este tipo de água.

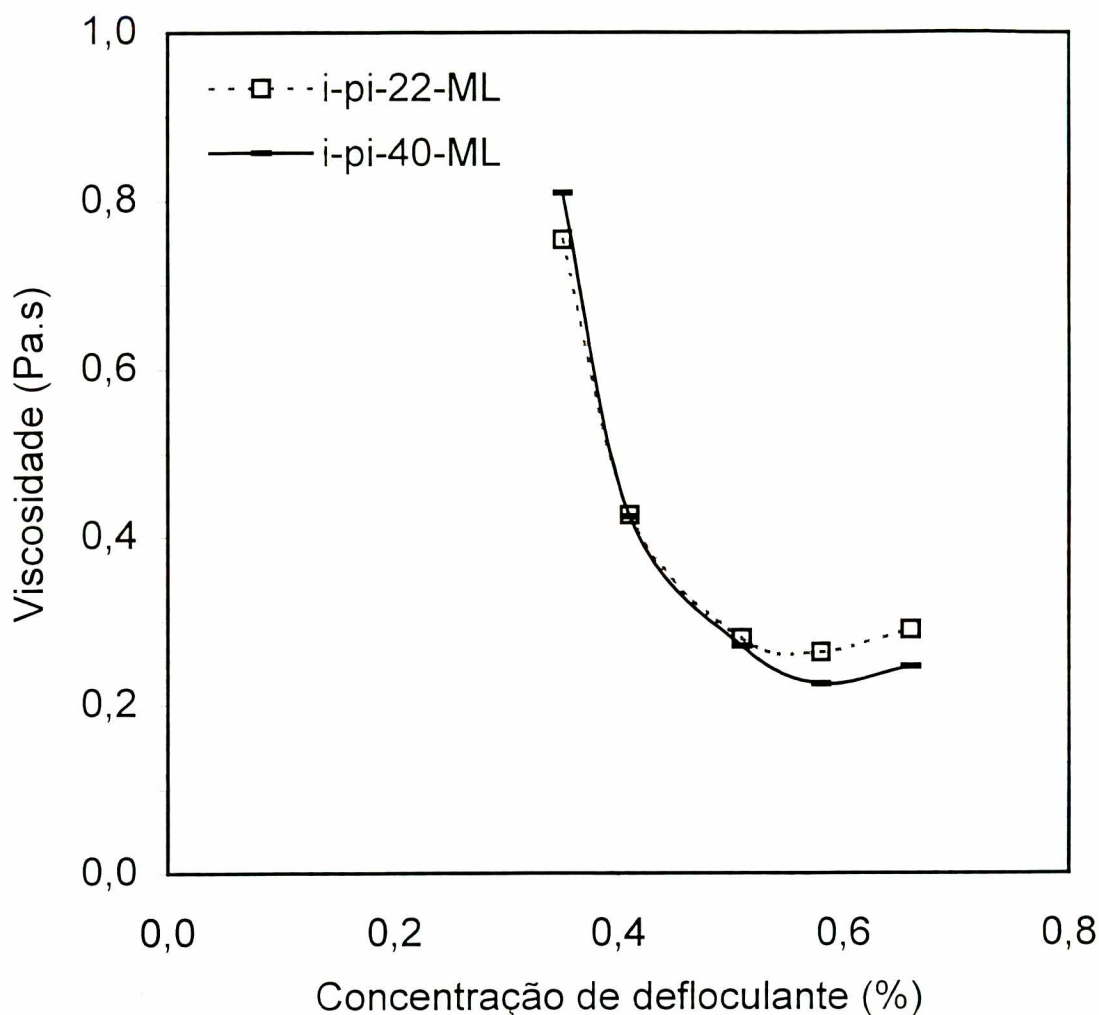


Figura 4.16 - Curva de defloculação: influência da temperatura

As curvas de defloculação apresentadas na figura 4.16, demonstram que temperatura não é um fator determinante na caracterização reológica da massa em estudo. Contudo, pode-se observar que para percentuais de defloculante próximos de 0,6%, as curvas apresentam uma pequena diferença na medida de viscosidade. O aumento da temperatura da suspensão para a condição industrial (40°C) acarreta um acúmulo de energia térmica na amostra, fazendo com que os íons presentes na suspensão, provenientes da adição do agente defloculante, se excitam e conseqüentemente, aumentem a eficiência da defloculação.

Através das curvas de defloculação apresentadas na figura 4.17, pode-se observar que o método tradicional (d-a-22-ML) no qual as amostras são preparadas com água destilada e matérias-primas secas, todas as medidas de viscosidade ficaram abaixo de 0,4 Pa.s, valor este correspondente ao primeiro ponto da curva e a 0,12% de defloculante. Com a curva sendo construída a partir de uma suspensão previamente preparada, método alternativo 1 (d-sb-22-ML), pode-se observar que comparativamente ao método tradicional apresentam resultados completamente diferentes. Nesta curva praticamente todas as medidas de viscosidade estão acima de 0,4 Pa.s, valor correspondente a 0,4% de defloculante. A curva d-sb-22-ML referente ao método alternativo 1, também apresentou um comportamento de sobredefloculação para quantidades de defloculante acima de 0,4%. A sobredefloculação aqui apresentada está possivelmente relacionada à adição do defloculante a uma suspensão já formada. A dificuldade de solubilização do defloculante é maior quando a ação de elevados gradientes de velocidade da etapa de moagem não são envolvidos na homogeneização da amostra com o defloculante. Para o método alternativo 2 (d-pi-22-ML), a curva de defloculação demonstra que utilizando o mesmo tipo de água (destilada) e matérias-primas nas mesmas condições (bruta/úmida), comparativamente a curva construída a partir de suspensão base (d-sb-22-ML) as medidas de viscosidade são menores para uma mesma quantidade de defloculante. Para o percentual de 0,51%, a curva d-sb-22-ML apresenta uma viscosidade de 0,4 Pa.s e a curva d-pi-22-ML apresenta uma viscosidade próxima de 0,2 Pa.s. Esta diferença entre as curvas é atribuída ao processo de preparação, pois a curva d-pi-22-ML foi construída ponto a ponto, ou seja, para cada ponto da curva de defloculação foi realizada uma moagem diferente. A curva i-pi-22-ML foi construída com amostras preparadas com a mesma água utilizada industrialmente e com matérias-primas na forma bruta/úmida. Comparativamente a curva d-pi-22-ML apenas o tipo de água difere no procedimento experimental usado. Pode-se observar que a influência do tipo de água utilizada na preparação da suspensão é bastante significativa para a caracterização reológica da massa estudada.

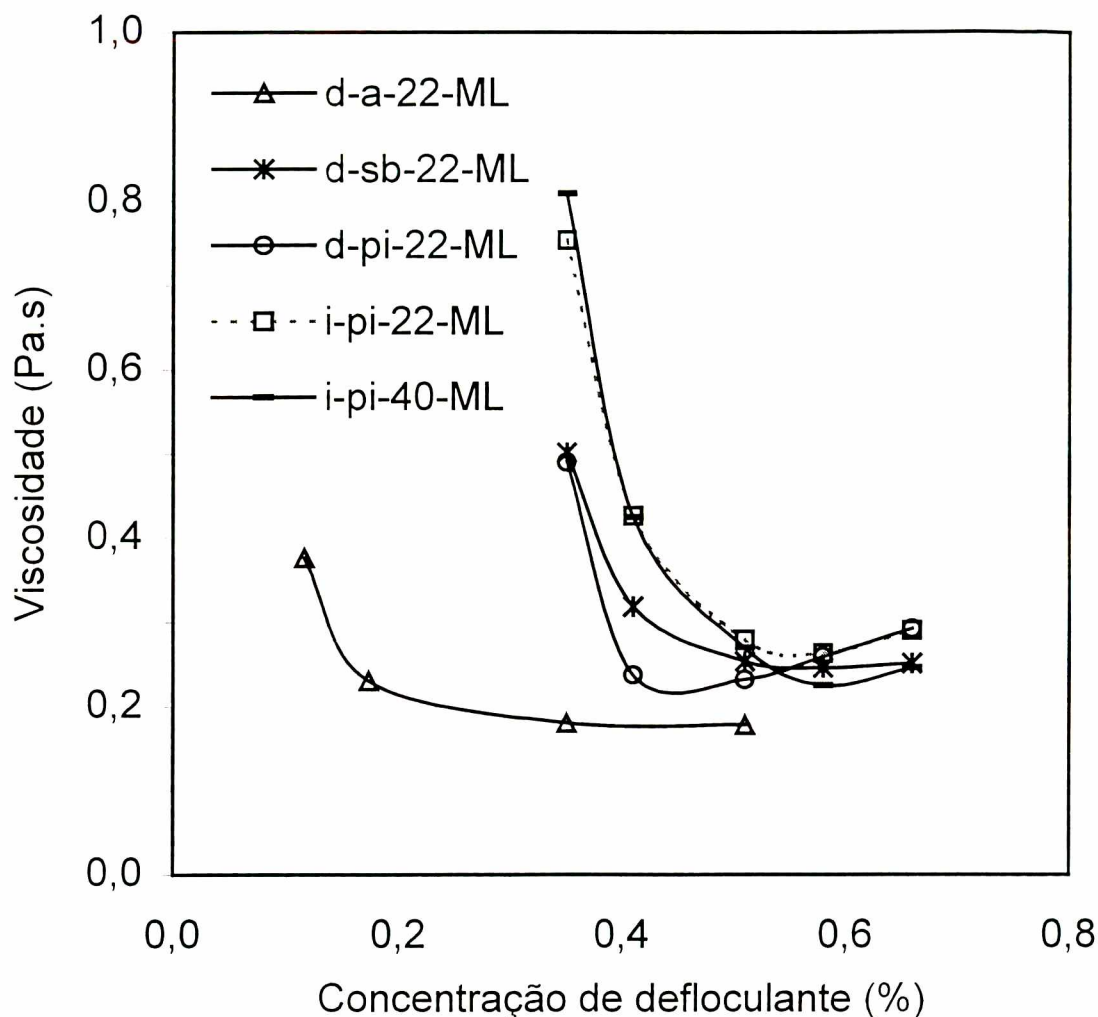


Figura 4.17 - Curva de deflocação comparativa da massa

Para um percentual de 0,4% de defloculante o valor de viscosidade da curva i-pi-22-ML é aproximadamente 0,45 Pa.s e da curva d-pi-22-ML é de 0,25 Pa.s. Para percentuais maiores de 0,5% de defloculante, as duas curvas (d-pi-22-ML e i-pi-22-ML) convergem para valores de viscosidade muito próximos, devido a saturação de íons defloculantes no sistema. Quando a curva i-pi-22-ML é corrigida para uma temperatura de análise característica do processo industrial, observa-se que a influência desta correção de temperatura é muito pequena. A curva i-pi-22-ML foi analisada a uma temperatura de 22°C e a curva i-pi-40-ML foi analisada a

uma temperatura de 40°C. Mesmo assim, a pequena alteração que a curva i-pi-22-ML teve, em relação a curva i-pi-40-ML, foi para percentuais de 0,5% de defloculante. Com o fornecimento de energia térmica à amostra, os íons presentes tiveram uma maior excitação proporcionando uma melhor defloculação da mesma.

4.4. QUARTA ETAPA – Caracterização reológica da massa preparada industrialmente

Pode-se observar através da figura 4.18 que as suspensões preparadas no processo industrial com diferentes massas de defloculante 23, 27, 33, 38 e 43Kg que originaram a curva de defloculação Industrial, não apresentaram variações na distribuição de tamanho de partícula. Para obter-se um resíduo padrão de preparação de 7,0 a 7,5% em malha de 75 μm , o tempo de moagem industrial variou de 3,5 a 7,5 horas.

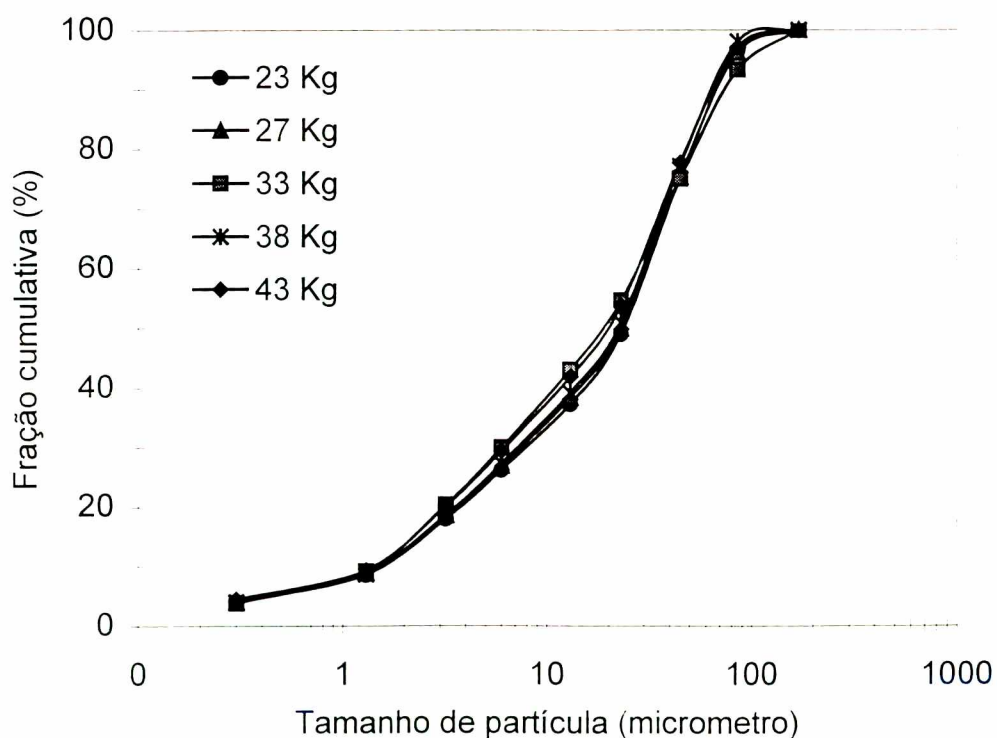


Figura 4.18 – Distribuição granulométrica de suspensões industriais.

Na figura 4.19 são apresentadas curvas de defloculação da caracterização reológica da massa industrial nas temperaturas de 22°C e 40°C.

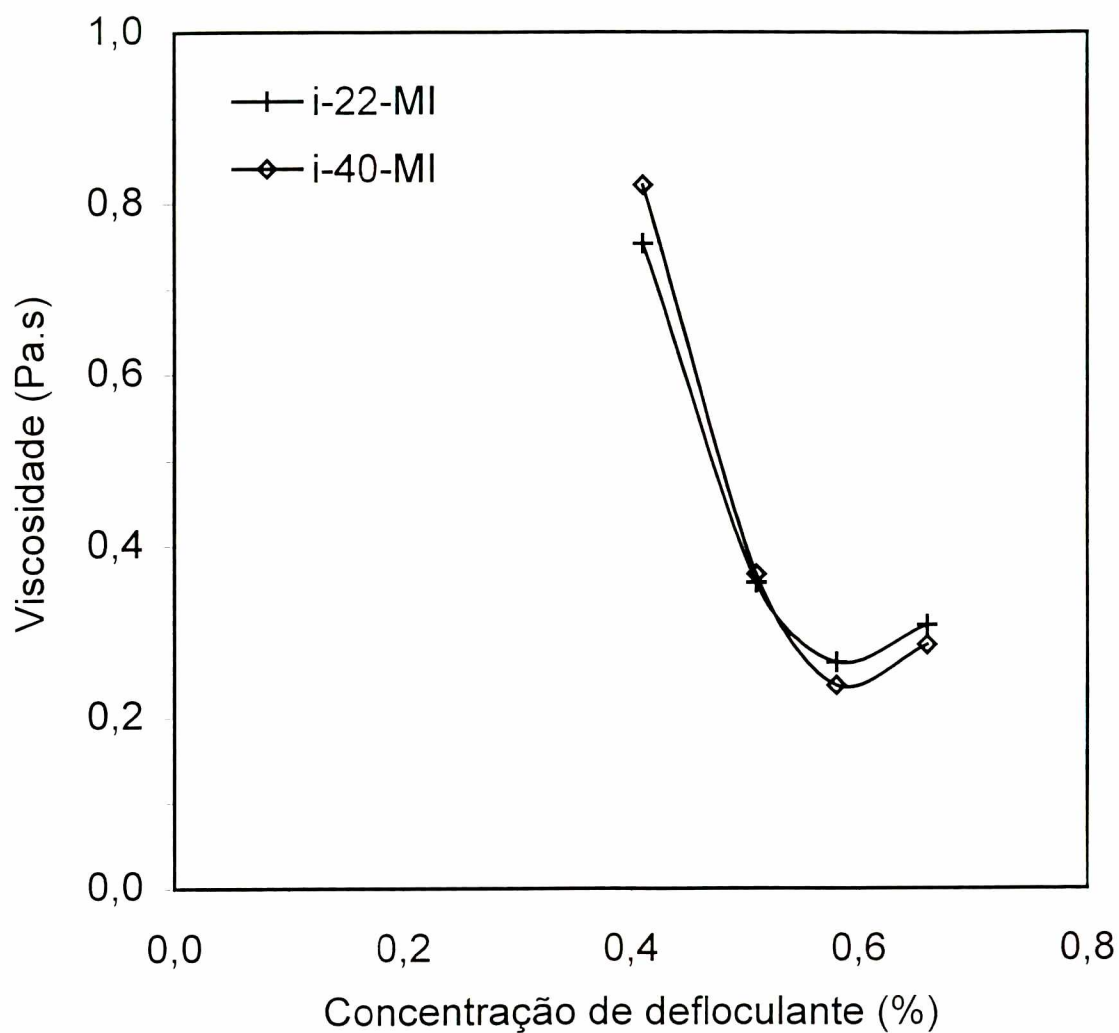


Figura 4.19 - Curva de defloculação da massa industrial: Influência da temperatura

A temperatura de 22°C é característica de um ambiente de laboratório e neste caso, a temperatura de 40°C é característica da suspensão cerâmica estudada no momento do descarregamento do moinho industrial. Pode-se observar que mesmo as curvas sendo analisadas a uma diferença de temperatura de praticamente 20°C, apresentaram apenas pequenas alterações de viscosidade para percentuais

de defloculante maiores de 0,5%. Como na segunda etapa, a temperatura não demonstrou ser um fator determinante na caracterização reológica da massa estudada.

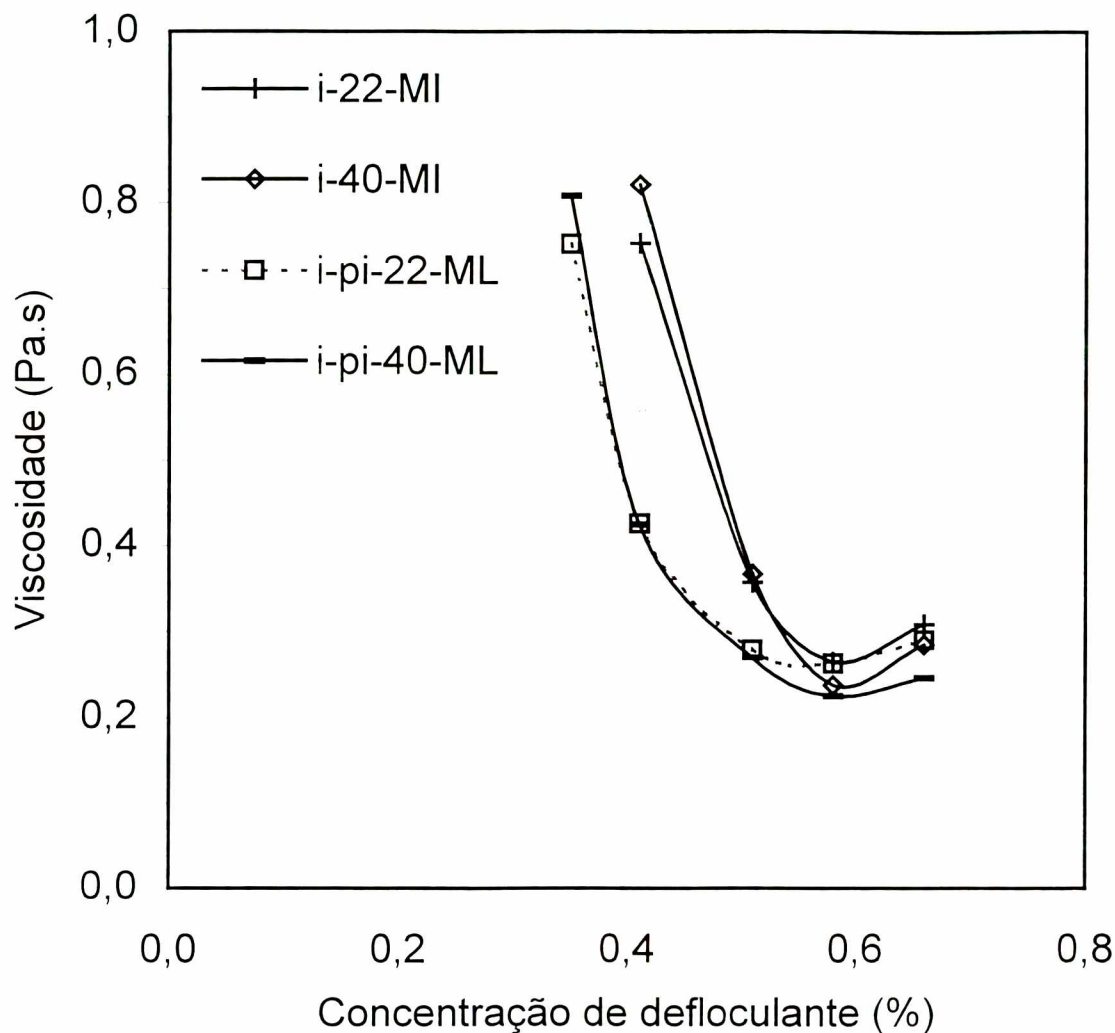


Figura 4.20 - Curva de defloculação comparativa (industrial X alternativo)

Na figura 4.20, são comparadas as curvas da terceira etapa (i-pi-22-ML e i-pi-40-ML) com as curvas da quarta etapa (i-22-MI e i-40-MI) referentes à caracterização reológica da massa industrial. Objetivando alcançar um método de caracterização de suspensões cerâmicas de massa em laboratório que represente as condições

reais de processamento industrial, foram realizados ensaios laboratoriais de curva de deflocação considerando fatores industriais de processamento, como por exemplo: condição das matérias-primas, tipo de água, dispersão do defloculante e temperatura de análise. Pode-se ainda observar através da figura 4.19, que as curvas apresentam comportamento muito similar e para percentuais de defloculante maiores de 0,5% todas as curvas apresentaram uma convergência para um valor de viscosidade entre 0,25 a 0,30 Pa.s.

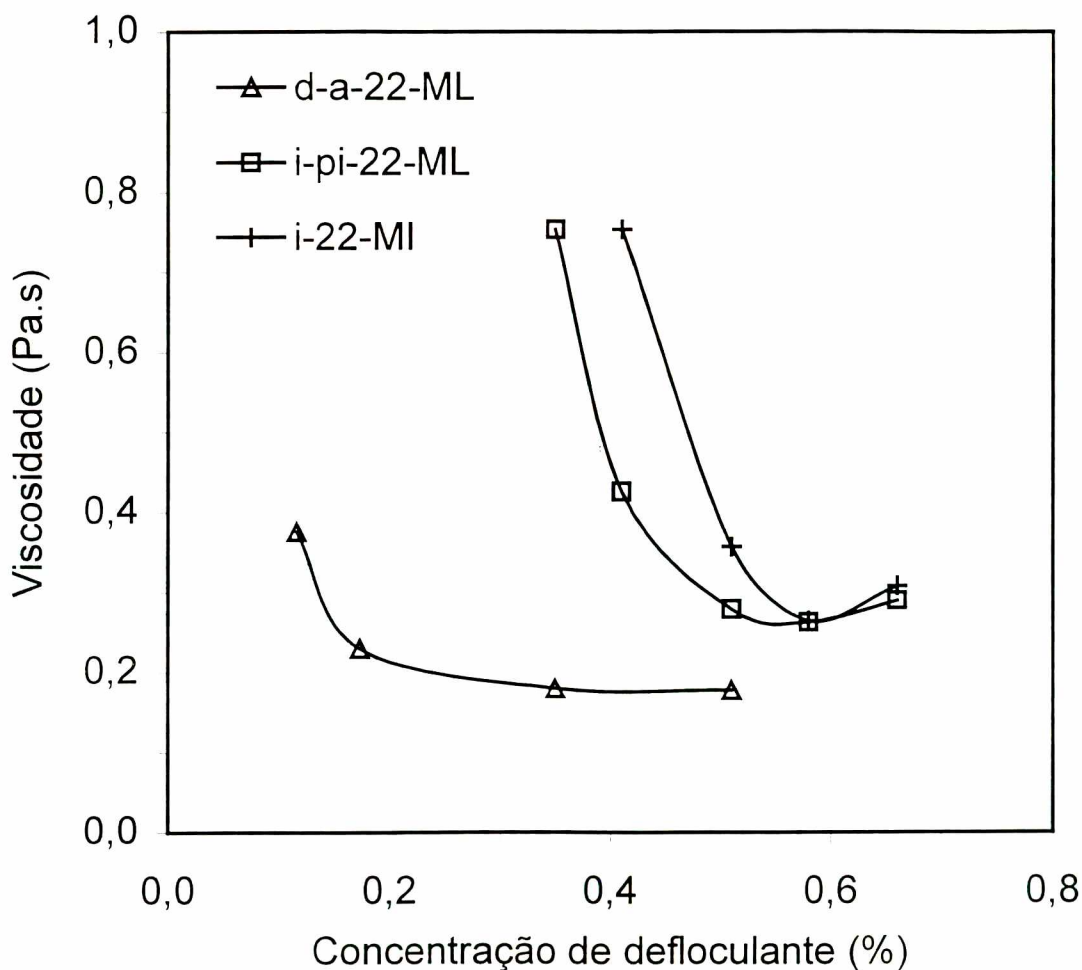


Figura 4.21 - Curva de deflocação dos métodos de preparação estudados

Os diferentes métodos de medição utilizados para a determinação de curvas de deflocação de uma massa cerâmica típica de monoqueima proporcionaram de

uma maneira geral comportamentos diferenciados. Objetivando aproximar os resultados de uma caracterização laboratorial de resultados reais do processamento industrial foram construídas curvas de deflocação por métodos de preparação denominados de tradicional e alternativo. As suspensões analisadas pelo método tradicional utilizaram uma quantidade de defloculante significativamente menor para atingir o ponto de mínima viscosidade, comparativamente com suspensões analisadas pelo método alternativo. Conforme a figura 4.21, podemos observar na curva i-22-MI correspondente a amostras preparadas industrialmente, que o valor de menor viscosidade é obtido com um percentual de defloculante de aproximadamente de 0,6%. Conseguiu-se determinar esta mesma quantidade de defloculante através do método alternativo, onde variáveis de processo como a história de preparação das matérias-primas, o tipo de água e a temperatura de processamento foram considerados. Já a curva d-a-22-ML que correspondente ao método de preparação tradicional, aproxima-se da condição de máxima deflocação do sistema com um percentual de defloculante próximo de 0,35%.

Para uma condição “ideal” de processamento a quantidade de defloculante determinada através do método proposto (alternativo), corresponde a quantidade utilizada (0,6%) na preparação industrial da massa estudada neste trabalho.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

O processo de preparação de suspensões de massa em escala industrial é bastante robusto. A massa industrial estudada é preparada industrialmente em um moinho de bolas de capacidade produtiva de 35.000 litros de barbotina/suspensão por dia. As condições de processamento industrial geralmente são monitoradas através de parâmetros de controle. Para a etapa de preparação de massa, por exemplo, temos os seguintes parâmetros: densidade, viscosidade (tempo de escoamento) e resíduo. Para obter-se uma caracterização reológica que possa auxiliar na estabilidade de processo e, mais especificamente, definir o tipo e a quantidade de um agente defloculante, precisa-se estudar quais são as reais influências atribuídas pelo processo à caracterização reológica de massa. Para tal, é necessário aproximar ao máximo os experimentos laboratoriais das condições de processamento industrial, pois só assim será possível se definir previamente condições ideais de processamento.

No desenvolvimento deste trabalho, foram considerados alguns fatores que devem ser analisados quanto à simulação do processo industrial em laboratório: a história de preparação das matérias-primas que compõem a massa cerâmica, o tipo de água utilizado na preparação da suspensão, a ação do agente defloculante com interferências de processo e a diferença de temperatura na realização da medida de viscosidade da suspensão. Três métodos de preparação de suspensões foram analisados: método tradicional, método alternativo e método industrial. O método denominado tradicional representa o processo de medição normalmente utilizado pelos laboratórios de caracterização, o método alternativo representa o processo de medição proposto por este trabalho e o método industrial é o próprio processo industrial que foi utilizado como parâmetro de comparação em relação aos resultados obtidos em laboratório.

A partir dos resultados obtidos na primeira etapa do trabalho, caracterização física e química das matérias-primas, pode-se avaliar a diversidade dos argilominerais

que compõem uma típica massa cerâmica de monoqueima. Essas diferenças ficaram bastante explícitas pelos resultados dos ensaios realizados com as matérias-primas na forma com que são encontradas na natureza e processadas industrialmente. Com as matérias-primas na forma in-natura, foram realizados os ensaios de distribuição de tamanho de partículas, resíduo bruto na malha utilizada como parâmetro industrial, 75 μm e determinação do teor de umidade.

Com os resultados obtidos nas demais etapas do trabalho pode-se observar que as curvas de defloculação das matérias-primas e da massa cerâmica estudada, apresentaram, de uma maneira geral, comportamentos diferenciados em função dos métodos de medição empregados, tradicional e alternativo. As suspensões analisadas pelo método tradicional utilizaram uma quantidade de defloculante significativamente menor para atingir o ponto de mínima viscosidade comparativamente com as matérias-primas analisadas pelo método alternativo. Os resultados das curvas de defloculação das suspensões estudadas também demonstraram que o procedimento de medição é um fator muito importante para a caracterização reológica de suspensões cerâmicas e que as condições de preparação das matérias-primas e do tipo de água a ser utilizado devem ser considerados na caracterização de suspensões cerâmicas. Os ensaios de distribuição de tamanho de partícula realizados com amostras das matérias-primas referentes ao ponto de máxima defloculação das mesmas, descartam a influência da distribuição granulométrica sobre os resultados obtidos. As amostras praticamente não apresentaram diferenças considerando-se os diferentes processos de medição.

REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS

- A. RAVAGLIOLI, Reologia Ceramica Applicata, Società Ceramica Italiana, 1990.
- ADANSON, A. W., Physical chemistry of surfaces, 4th. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1982.
- AVGUSTINIK, A. I., Cerámica. 2^a Edición, editorial Reverté S.A, Barcelona, 1983.
- BOCKRIS, J. O'M., REDDY, A.K.N., Modern electrochemistry. An introduction to interdisciplinary area. Plenum/Rosetta Ed., 1994.
- DEER, W. A.; et alli. - Minerais constituintes das rochas. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa – Portugal, 1981.
- HUNTER, R. J., Foundation of colloid science, v.1, Clarendon Press, Oxford, New York, 1982.
- KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Development of Microstructure in ceramics. New York: Wiley, 1976. In: Introduction to ceramics.
- MACOSCO, C.W., Rheology: Principles, Measurements and Applications. VCH Publishers, Inc. Minneapolis, 1994.
- MORELLI, M., Formulação de materiais cerâmicos. São Carlos: CCDM/UFSCar, 1999.
- ORTEGA, F. S., PANDOLFELLI, V.C., RODRIGUES, J.A, SOUZA, D.P.F., Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas, parte 1, fundamentos. Cerâmica, v43, N.279, Jan./Fev., 1997.

PILEGGI, R.G., STUDART, A.R., PANDOLFELLI, V.C., Um modelo para previsão da viscosidade mínima de suspensões cerâmicas. *Cerâmica*, v46, N.299, Jul./Ago/Set., 2000.

POZZI, P., GALASSI, C., *La reologia dei materiali ceramici tradizionali*, Grupo Editoriale Faenza Editrice S.P.A, 1994.

PUGH, R.J., BERGSTROM, L.. *Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing*. Surfactant science series, New York 1994.

RAVAGLIOLI, A., FIORI, C., FABBRI, B., *Materie prime ceramiche, Argille, materiali non argillosi e sottoprodotti*. Faenza Editrice, S.p.A. 1989.

REED, J. S., *Principles of ceramic processing*. John Wiley, Sons. Inc. 2nd edition, New York, 1992.

SANTOS, P. S., *Ciência e tecnologia das argilas*, Vol. 1. Editora Edgard Blucher Ltda., 2^a edição, São Paulo, 1989.

WHORLOW, R.W., *Rheological Techniques*, Ellis Horwood Limited, John Wiley & Sons, England, 1980.