

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

Deyse Gonzaga Gomes Delavi

**DEFLOCULAÇÃO DE SUSPENSÕES AQUOSAS DE ARGILA E
SUA CORRELAÇÃO COM CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS E
DE SUPERFÍCIE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre na área de materiais particulados.

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Co-orientador: Prof. Dr. Agenor De Noni Junior

Florianópolis

2011

D343d Delavi, Deyse Gonzaga Gomes

Defloculação de suspensões aquosas de argilas e sua correlação com caracterizações químicas e de superfícies [dissertação] / Deyse Gonzaga Gomes Delavi ; orientador, Dachamir Hotza. - Florianópolis, SC, 2011. 126 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Engenharia de materiais. 2. Floculação. 3. Equilíbrio químico. I. Hotza, Dachamir. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

CDU 620.1

Deyse Gonzaga Gomes Delavi

**DEFLOCULAÇÃO DE SUSPENSÕES AQUOSAS DE ARGILA E
SUA CORRELAÇÃO COM CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS E
DE SUPERFÍCIE**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 18 de março de 2011.

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi
Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr Antônio Pedro Novaes de Oliveira
Universidade do Federal de Santa Catarina

Prof., Dr. João Batista Rodrigues Neto
Universidade do Federal de Santa Catarina

A Deus, Rei dos reis e Senhor dos
senhores.

Aos meus pais, Rosinete e Dilnei, e ao
meu irmão Francisco, como retribuição a
todo esforço, apoio e dedicação investidos
em mim durante toda minha vida e pelos
incentivos e encorajamentos.

A meu esposo Eder Leandro Delavi, por
todo seu amor, carinho e compreensão
nos momentos mais difíceis.

Sem vocês não teria conseguido vencer
mais esta etapa. Vocês são meu porto
seguro!

AGRADECIMENTOS

Expresso meus agradecimentos:

Ao Dr. Agenor de Noni Jr, co-orientador, pelos conhecimentos transmitidos, pelas enriquecedoras conversas e pela confiança depositada.

Ao professor Dr. Dachamir Hotza, orientador, pela orientação e sugestão do tema desta dissertação.

Ao Instituto Maximiliano Gaidzinski, pela infra-estrutura laboratorial e pelo apoio financeiro algumas vezes prestado.

A Universidade do Extremo Sul de Catarinense – UNESC, em nome de Rodrigo Miranda, pela infra-estrutura laboratorial e pela disponibilidade de realizações de ensaios complementares desta dissertação.

A Universidade do Sul de Santa Catarina – UNISUL, em nome da professora Dr. Maria Ana Pignatell, pelo fornecimento de alguns reagentes analíticos.

A Manchester Química do Brasil, pelo fornecimento das matérias-primas para sintetização dos defloculantes.

A T-Cota Engenharia e Minerais Industriais, pelo fornecimento das matérias-primas utilizadas neste estudo.

Aos professores do departamento técnico do Instituto Maximiliano Gaidzinski, pela amizade, longas conversas e descontrações.

As novas amigas que adquiri ao longo desta caminhada, Carla e Ida, por todo apoio, amizade, pelas boas risadas, por horas de estudos, simplesmente por vocês.

A CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro através da concessão de bolsa de estudos.

Enfim, a todos que contribuíram nesta jornada.

“Todos os rios correm para o mar e, contudo, o mar nunca se enche: embora chegando ao fim de seu percurso, os rios continuam a correr. Toda palavra é enfadonha e ninguém é capaz de explicá-la. O olho não se sacia de ver, nem o ouvido se farta de ouvir. O que foi, será, o que se fez, tornará a fazer; nada há de novo debaixo do sol!”

Eclesiastes, 1, 7-9

RESUMO

Os processos produtivos de fabricação de revestimentos cerâmicos por via úmida requerem o emprego de suspensões aquosas de argila com elevada concentração de sólidos e viscosidade baixa. Apesar dos mecanismos de deflocação serem bem conhecidos, a falta de quantificação do equilíbrio químico estabelecido entre a superfície dos argilominerais e a solução dificulta o entendimento mais aprimorado do sistema. Neste trabalho estudou-se o consumo de defloculante e o comportamento reológico de suspensões argilosas em função das propriedades das argilas, do tipo de defloculante e da avaliação do equilíbrio químico estabelecido na troca catiônica. Para tal, cinco argilas, sendo três caulínicas e duas ílticas, procedentes de diversas regiões do Brasil, foram caracterizadas e defloculadas com defloculantes a base de lítio, sódio e potássio. Essas argilas foram caracterizadas de composição química e mineralógica, análise termogravimétrica, distribuição de tamanho de partículas, potencial zeta, teor de carbono orgânico e área de superfície específica. As curvas de deflocação foram determinadas medindo-se a viscosidade e o tempo de escoamento para suspensões com fração mássica de sólidos de 0,5. Os extratos líquidos das suspensões foram extraídos para determinação do teor de cátions em solução. As argilas apresentaram diversidade em termos de propriedades quanto à composição química, mineralógica e distribuição de tamanho de partículas. Através de matriz de correlação foi identificado que as propriedades mais relevantes para avaliar o consumo de defloculante são: a composição mineralógica da fração argilosa e a área de superfície específica (medidas pelo método BET). Os valores de BET ficaram entre 25 e 78 m²/g, apresentando maior valor quanto maior a fração de argilomineral na mistura. O consumo de defloculante, expresso em termos de número de moles dos cátions monovalentes presentes do sistema (K⁺, Na⁺, Li⁺) por área de superfície específica, variou entre 0,08·10⁻⁵ a 0,37·10⁻⁵ mol/m², sendo maior para o caso das argilas caulínicas e menor para as argilas ílticas. É muito provável que a maior capacidade de troca catiônica, sobretudo devido ao teor de Ca²⁺ trocável, tenha contribuído para este resultado. Na comparação do consumo de defloculante entre os diferentes cátions (K⁺, Na⁺, e Li⁺) identificaram-se comportamentos diversos, entretanto, sem um padrão de comportamento geral. A presença de matéria orgânica nas argilas aparentemente aumentou o consumo específico de defloculante, mas os

resultados indicam que seu efeito é pequeno. Para o caulim, a concentração dos cátions adsorvidos na superfície das argilas, revela que, em geral, é estabelecida uma adsorção de $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/m², independente do tipo de cátion (K⁺, Na⁺, Li⁺) e do tipo de ânion (silicato e poliacrilato) presente no sistema.

Palavras-chave: Deflocação. Equilíbrio Químico. Suspensões Aquosas de Argila.

ABSTRACT

The production processes for manufacturing ceramic tile by the wet route require the use of aqueous clay suspensions with high solids content and low viscosity. Although the mechanisms of deflocculation are well known, the lack of quantification of the chemical equilibrium established between the surface of clay minerals and the solution difficult the understanding of the system. In this work we studied the use of dispersant and the rheological behavior of clay suspensions based on the properties of clays, the type of dispersant and the evaluation of chemical equilibrium established in cation exchange. Five clays, three kaolinitics and two illitics clays from different Brazilian regions were characterized and dispersed with deflocculants based on lithium, sodium and potassium. Characterization was made by chemical and mineralogical composition, thermal analysis, particle size distribution, zeta potential, organic carbon content and specific surface area. Deflocculation curves were determined by measuring the viscosity and flow time for suspensions with solids mass fraction of 0.5. The liquid extracts of the suspensions were extracted for determination of cations in solution. The clays exhibited diversity in terms of properties related to chemical composition, mineralogical and particle size distribution. Through correlation matrix it was identified that the properties most relevant to assess the consumption of deflocculants are the mineralogical composition of clay fraction and the specific surface area (measured by BET method). The values of BET were between 25 and 78 m²/g; the higher value the higher the clay fraction in the mixture. The use of dispersant, expressed in terms of number of moles of monovalent cations present in the system (K⁺, Na⁺, e Li⁺) by specific surface area varied between 0,08.10⁻⁵ and 0,37.10⁻⁵ mol/m², which was higher for kaolinitic clays and lower for illitic clays. It is very likely that the higher cation exchange capacity, given the content of exchangeable Ca²⁺, has contributed to this outcome. Comparing the consumption of dispersant between different cations (K⁺, Na⁺, e Li⁺) distinct behaviors were identified, but a general pattern of behavior could be inferred. The presence of organic matter in clays apparently increased the specific consumption of dispersant, but the results suggest that its effect is small. For kaolin the concentration of cations adsorbed on the surface of clays corresponds to an adsorption of 1.0.10⁻⁶ mol/m², regardless of the type of cation (K⁺, Na⁺, e Li⁺) and anion (silicate and polyacrylate) present in this system..

Keywords: Deflocculation. Chemical Equilibrium. Aqueous Suspensions of Clay.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura a) tetraédrica e b) octaédrica	33
Figura 2 - Estrutura cristalina da caulinita	34
Figura 3 - Estrutura cristalina Illita	36
Figura 4 - Estrutura cristalina da muscovita.....	37
Figura 5 - Estrutura cristalina da montmorilonita	38
Figura 6 - Carregamento da partícula de argila por dessorção de íons..	42
Figura 7 - Reações na interface hidratada para o caso da alumina.	43
Figura 8 - Carga superficial de uma partícula de argila para diversos valores de pH.....	44
Figura 9 - Arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica.....	45
Figura 10 - Queda do potencial elétrico em função da distância das camadas de Stern e difusa.	46
Figura 11 - Energia potencial de interação de duas partículas (repulsão eletrostática).	47
Figura 12 - Tipos de interação entre partículas de argila para diferentes pH da suspensão.....	52
Figura 13 - Mecanismo de estabilização estérica	54
Figura 14 - Mecanismo de estabilização eletrostérica.....	55
Figura 15 - Curva de defloculação hipotética: a) curva dita bem caracterizada; b) curva com área de estabilidade.	56
Figura 16 - Modelo de Newton para definir a viscosidade.....	58
Figura 17 - Efeito da presença de uma partícula esférica sobre as linhas de fluxo de um fluido quando submetido ao cisalhamento	59
Figura 18 - Comportamentos reológicos em função da taxa de cisalhamento aplicada	60
Figura 19 - Comportamento reológico dependente do tempo: a) fluido tixotrópico e b) fluido reopéxico.....	62
Figura 20 - Processo de gelificação em suspensões: a) formação dos aglomerados e b) aglomeração de partículas.....	62
Figura 21 - Fluxograma do planejamento do estudo	69
Figura 22 - Difratoograma das argilas caulínicas.....	78
Figura 23 - Difratoograma da argila AI-1	79
Figura 24 - Difratoograma da argila AI-2	79
Figura 25 - Ângulo de difração de referência das fases identificadas nas matérias-primas estudadas.....	80
Figura 26 - Curvas de TG e sua derivada, ATD (DTA), para as argilas caulínicas.....	83

Figura 27 - Curvas de TG e sua derivada, ATD (DTA), para as argilas ilíticas.....	84
Figura 28 - Curva de distribuição granulométrica acumulada das matérias-primas.....	86
Figura 29 - Potencial zeta em função do pH.	89
Figura 30 - Tempo de escoamento para os pontos selecionados.....	92
Figura 31 - Viscosidades dos pontos ótimos em função da rotação.....	94
Figura 32 - Moles totais/m ² argila x BET	99
Figura 33 - Moles totais/m ² argila x CTC.....	100
Figura 34 - Consumo de defloculante específico pela capacidade de troca catiônica específica.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Algumas propriedades e aplicações dos argilominerais.....	33
Tabela 2 - Valores de CTC para alguns tipos de argilominerais.....	48
Tabela 3 - Raios iônicos hidratados para os cátions.....	49
Tabela 4 - Influência da massa molar dos polímeros em sua aplicação.....	55
Tabela 5 - Especificação da síntese dos defloculantes.....	73
Tabela 6 - Análise química das argilas.....	77
Tabela 7 - Composição de fases mineralógicas das argilas cauliníticas.....	80
Tabela 8 - Composição química e fração argilosa da argila AI-1.....	81
Tabela 9 - Composição química e fração argilosa da argila AI-2.....	82
Tabela 10 - Composição de fases mineralógicas das argilas ílíticas para cada cenário.....	82
Tabela 11 - Valores de perda de massa das argilas.....	85
Tabela 12 - Valores de CTC para as argilas.....	85
Tabela 13 - Diâmetro médio de tamanho de partícula das matérias-primas.....	87
Tabela 14 - Área de superfície específica das argilas.....	87
Tabela 15 - Determinação do teor de carbono orgânico para as matérias-primas.....	88
Tabela 16 - pH das suspensões no ponto de mínima viscosidade e das argilas.....	88
Tabela 17 - Resumo dos resultados da caracterização das matérias-primas.....	90
Tabela 18 - Matriz de correlação entre propriedades das argilas.....	91
Tabela 19 - Valores do percentual de massa seca de defloculante consumida para os pontos de mínima viscosidade.....	93
Tabela 20 - Valores da viscosidade para os pontos ótimos da defloculação.....	93
Tabela 21 - Número de moles total envolvidos no equilíbrio químico.....	98
Tabela 22 - Valores de número de moles de cátion adsorvido por m ² de argila.....	98
Tabela 23 - Concentrações catiônicas distribuídas no sistema e constante de equilíbrio, (x10 ⁻⁶).....	102
Tabela 24 - Viscosidades para suspensão de caulim defloculada com diferentes defloculantes.....	103
Tabela 25 - Fator de empacotamento catiônico.....	103
Tabela 26 - Ângulo de refração e intensidade para a muscovita e illita.....	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[]	Concentração molar
μm	Micrometro
Å	Angstrom
AA	Absorção atômica
ATG	Análise termogravimétrica
BET	Área de superfície específica segundo Brunauer-Emmet-Teller
Cs	Conteúdo de sólidos
CTC	Capacidade de troca catiônica
dv	Diferença de velocidades
dy	Distância infinitesimal
IPS	Distância de separação entre partículas
K_c	Constante de equilíbrio
MM	Massa molar
MO	Matéria orgânica
Mol	Moles
Mt	Milhões de toneladas
N	Índice de comportamento do fluido
PF	Perda ao fogo
PCZ	Ponto de carga zero
Q	Quociente da reação
r	Raio
rpm	Rotações por minuto
V_a	Energia potencial de atração entre as partículas
V_r	Energia potencial de repulsão entre as partículas
V_t	Soma de $V_a + V_r$
X_{ads}	Teor de cátion adsorvido na superfície da argila
X_{m^2}	Moles de cátion adsorvido por m^2 de argila
X_{total}	Moles de cátion por m^2 de argila

$\dot{\gamma}$	Deformação de um fluido
Z	Potencial zeta
η	Viscosidade
K	Índice de consistência
T	Tensão
ψ_0	Potencial elétrico na superfície da partícula
ψ_δ	Potencial de Stern

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	27
1.1. INTRODUÇÃO	27
1.2. OBJETIVOS	29
1.2.1. Objetivo geral	29
1.2.2. Objetivos específicos	29
2. ARGILAS E ARGILOMINERAIS	31
2.1. ARGILAS E ARGILOMINERAIS	31
2.2. ESTRUTURA CRISTALINA DOS ARGILOMINERAIS	32
2.2.1. Argilas Cauliníticas	34
2.2.2. Argilas Ilíticas	35
2.2.3. Argilas montmoriloníticas	37
2.3. Análise química e mineralógica	39
3. PROPRIEDADES COLOIDAIIS DO SISTEMA ARGILA-ÁGUA	41
3.1. CONCEITOS BÁSICOS	41
3.2. ESTRUTURA DA INTERFACE ARGILA-ÁGUA	42
3.3. DUPLA CAMADA ELÉTRICA E POTENCIAL ZETA	44
3.4. CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA	48
3.5. ESTABILIDADE DE SUSPENSÕES COLOIDAIIS DE ARGILAS	51
3.5.1. Mecanismo de estabilização eletrostática	54
3.5.2. Mecanismo de estabilização estérica	54
3.5.3. Mecanismo de estabilização eletrostérica	55
3.6. CURVA DE DEFLOCULAÇÃO	56
4. REOLOGIA DE SUSPENSÕES CERÂMICAS	57
4.1. VISCOSIDADE	57
4.2. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES	58
4.2.1. Comportamentos reológicos independentes do tempo	60
4.2.2. Comportamentos reológicos dependentes do tempo	61
5. EQUILÍBRIO QUÍMICO	65
5.1. FUNDAMENTOS	65
5.1.1. Lei da ação das massas	66
5.1.2. Fatores que influem no equilíbrio	66
5.2. ADSORÇÃO QUÍMICA E FÍSICA	67
6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	69
6.1. SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	69
6.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	70
6.2.1. Análise química	70

6.2.2. Análise mineralógica	70
6.2.3. Análise termogravimétrica	71
6.2.4. Capacidade de troca catiônica	71
6.2.5. Distribuição de tamanho de partícula	71
6.2.6. Área de superfície específica	72
6.2.7. Determinação do carbono orgânico	72
6.2.8. pH e potencial zeta	72
6.3. DEFLOCULAÇÃO	72
6.3.1. Síntese dos defloculantes	72
6.3.2. Curvas de defloculação	74
6.3.3. Separação do extrato líquido da suspensão	74
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
7.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	77
7.1.1. Análise química	77
7.1.2. Análise mineralógica	78
7.1.3. Análise termogravimétrica	83
7.1.4. Capacidade de troca catiônica (CTC)	85
7.1.5. Distribuição do tamanho de partícula	86
7.1.6. Área de superfície específica, BET	87
7.1.7. Determinação do teor de carbono orgânico	88
7.1.8. pH e Potencial zeta	88
7.1.9. Resumo dos resultados da caracterização das matérias-primas	89
7.2. CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES	91
7.2.1. Curva de defloculação	91
7.2.2. Consumo específico de defloculante	95
7.2.3. Equilíbrio químico	101
8. CONCLUSÕES	105
9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
ANEXO 1 – Suspensão cerâmica + água sobrenadante após 15 dias de repouso.	119
ANEXO 2 – Ângulo de refração e intensidade para a muscovita e ilita.	120
ANEXO 3 – Curvas de defloculação indicando os pontos selecionados.	121
ANEXO 4 – Viscosidades das suspensões para os pontos selecionados	123

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

Atualmente são muitos os setores industriais que utilizam argilominerais como matérias-primas de processo: cerâmica, papel, borracha, nutrição animal, cosméticos, petróleo. Em particular, no setor de revestimentos cerâmicos, o consumo brasileiro em 2008 de bens minerais para produção de revestimentos cerâmicos foi na ordem 10 Mt ^[1], sendo a maior parte argilominerais.

Do ponto de vista tecnológico, boa parte do setor de revestimentos cerâmico utiliza uma tecnologia de produção caracterizada por possuir operações unitárias que empregam essas matérias-primas em suspensão aquosa. Nesse caso, a homogeneização e moagem das matérias-primas são realizadas por via úmida, seguidas por uma etapa de secagem e granulação da massa para obtenção do pó a ser prensado.

Do ponto de vista econômico, essas suspensões, também chamadas de barbotinas, devem ter uma excelente fluidez associada a um alto teor de sólidos. Uma suspensão com essas características reduz o gasto energético específico na moagem, pois a carga de moagem contém uma maior quantidade de sólidos e a energia dissipada devido ao atrito interno com o fluido é menos pronunciada ^[2]. Além disso, há também uma economia energética no processo de atomização, pois a elevada fluidez da suspensão faz com que esta possa ser bombeada com um menor consumo de energia e, com uma elevada concentração de sólidos, a quantidade de água a ser evaporada, torna-se menor.

Desta forma, as suspensões cerâmicas devem ser preparadas de forma a atender requisitos tecnológicos importantes, tais como: manter as partículas em suspensão, apresentar elevado teor de sólidos concomitantemente a baixos valores de viscosidade. Porém há um comportamento antagônico, pois o aumento do teor de sólidos em suspensão de argila reduz significativamente a sua fluidez. Quando as matérias-primas são dispersas em meio aquoso, a aglomeração, ou formação de estruturas tridimensionais de partículas é favorecida devido à atuação das forças de van der Waals, originadas pela interação entre os dipolos elétricos presente no seu interior. Assim, a elevada fluidez associado à alta concentração de sólidos não é facilmente atingida, uma vez que o aumento da concentração de sólidos e, conseqüentemente, a

diminuição do livre caminho médio entre as partículas conduz a uma maior interação entre os campos elétricos de superfície.

A otimização do preparo de uma suspensão cerâmica depende, então, da introdução de substâncias que eliminem ao máximo essas interações, ou seja, que causem um efeito de dispersão da suspensão sem que haja a necessidade de adição demasiada de líquido. Essas substâncias são aditivos químicos denominados dispersantes ou defloculantes. Alguns sais de metais alcalinos (ex: silicato, tripolifosfato e poliacrilato de sódio) são os aditivos mais frequentemente utilizados como defloculantes. A ação de um defloculante sobre uma suspensão cerâmica pode ocorrer através de: (1) ação eletrostática, (2) troca catiônica e (3) impedimento estérico, sendo que cada tipo de substância defloculante atua por um mecanismo preferencial, ou seja, compostos podem atuar através de mais de um mecanismo, porém, a ação de um deles é mais pronunciada.

A eficácia do processo de defloculação pode ser mensurada pela alteração do comportamento reológico da suspensão com adição de defloculantes. No entanto, a ação desses defloculantes depende das propriedades de cada mineral constituinte das matérias-primas. Desse modo, a condição ótima do processo de defloculação de uma suspensão coloidal de argilas está diretamente ligada às suas propriedades físicas e químicas, das características da solução aquosa e do tipo de defloculante.

Vários estudos já demonstraram que o consumo de defloculante aumenta em função do teor de argilominerais presentes. As superfícies das partículas de argilomineral apresentam valências livres, originadas tanto por substituições isomórficas no retículo cristalino como por ligações químicas quebradas nas arestas das partículas ou substituições do hidrogênio por hidroxilas nas camadas octaédricas^[3,4,5,6,7,8].

De um modo geral, os trabalhos encontrados na literatura mostram estudos comparativos entre argilas e defloculantes e normalmente os resultados são expressos em massa de defloculante consumido por massa de argila. No entanto, pouca informação sobre a constituição das argilas é apresentada. A comparação dos resultados destes trabalhos torna-se mais complexa e dificulta um entendimento mais fundamental do sistema. Apesar dos mecanismos de defloculação serem bem conhecidos, a falta de quantificação do equilíbrio químico impede, até certo ponto, o estabelecimento do nível de importância de cada fator sobre a eficiência da dispersão.

Estudos realizados mostraram que em uma suspensão aquosa sempre há moléculas de defloculantes livres no sistema enquanto parte é

adsorvida na superfície das partículas ^[5,9] e que essa adsorção tende a estabilizar-se ^[5]. A estabilização se dá a partir do momento em que ocorre o equilíbrio químico entre a concentração de íons adsorvidos na superfície da partícula e a concentração de íons no meio aquoso. Após este equilíbrio, qualquer alteração que se faça no meio provocará deslocamento no equilíbrio mudando as concentrações de íons adsorvidos e em solução. A quantificação desse equilíbrio permitirá uma descrição de forma mais fenomenológica e espera-se, a partir disso, contribuir para melhorar o entendimento do sistema.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo estudar o consumo de defloculante e o comportamento reológico de suspensões argilosas em função das propriedades das argilas e do tipo de defloculante empregado. Para isso será avaliado o equilíbrio químico envolvido na troca catiônica. Dessa forma, se busca identificar diferenças ou semelhanças no padrão de comportamento no sistema argila-água

1.2.2. Objetivos específicos

De maneira detalhada, este trabalho objetiva ainda:

- Analisar a influência de alguns tipos de argila na eficiência do processo de deflocação.
- Analisar o comportamento reológico em função das propriedades das argilas e do tipo de defloculante.
- Expressar e correlacionar o consumo de defloculante com as propriedades das argilas.
- Estabelecer uma metodologia para avaliar o equilíbrio químico envolvido na deflocação.
- Avaliar a influência do tipo do cátion do defloculante na eficiência do processo de deflocação.
- Avaliar a influência do tipo do ânion do defloculante na eficiência do processo de deflocação.

- Descrever a defloculação de suspensões argilosas em termos do equilíbrio químico envolvido na troca catiônica.

2. ARGILAS E ARGILOMINERAIS

2.1. ARGILAS E ARGILOMINERAIS

Argila é um material natural, de textura terrosa, de granulação fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minerais que não sejam argilominerais (quartzo, mica, pirita, hematita), matéria orgânica e outras impurezas ^[10]. Do ponto de vista mineralógico, as argilas são silicatos caracterizados por possuir uma estrutura lamelar. Em geral, as argilas são materiais muito heterogêneos, cujas características dependem da sua formação geológica e da localização da extração, observando-se grande complexidade e variabilidade composicional em argilas extraídas de jazimentos muito próximos, em virtude de suas características e particularidades geológicas ^[11].

As argilas são materiais geológicos finamente divididos onde a chamada “fração argila” ou “fração argilosa”, associada a partículas com tamanho inferior a 2 μm , é geralmente constituída de argilominerais ^[12]. A granulometria é uma das características mais importantes dos argilominerais e que dominam muitas das suas propriedades. São dependentes de tamanho e forma de partícula, plasticidade das pastas, permeabilidade e resistência a verde e a seco dos corpos cerâmicos ^[13,14]. Alguns argilominerais podem conter uma fração com dimensões nanométricas na faixa de 1 a 100 nm ^[15]. Na fração argilosa dos solos e sedimentos muitas vezes estão contidos minerais como carbonatos, feldspatos e quartzo juntos com hidróxidos e óxidos de ferro e alumínio. Como estes minerais não influenciam na plasticidade das argilas, eles são chamados como “constituintes não argilosos” ou de “minerais acessórios” ^[16]. Os argilominerais são silicatos de alumínio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como ferro, potássio, lítio e outros.

As argilas possuem elevada superfície específica, muito importante em certos usos industriais em que a interação sólido-líquido depende diretamente da superfície específica do sólido, como em cerâmica, catálise, branqueamento de óleos, etc. A superfície específica de uma argila é definida como a soma da área da superfície externa com a área da superfície interna das partículas constituintes, por unidade de massa, expressa em m^2/g . O seu valor não oferece uma representação ou imagem da dispersão dimensional da partícula, uma vez que argilas com

superfície específica igual ou semelhante podem proporcionar comportamentos muito distintos em face de determinadas propriedades tecnológicas ^[13].

Assumindo a forma esférica da partícula, pode-se calcular, a partir do diâmetro médio, a área teórica da superfície, porém este cálculo não leva em consideração a estrutura das partículas ou qualquer possível porosidade ^[17]. De acordo com Brunauer, Emmett e Teller, é possível realizar a medição precisa da área superficial específica dos sólidos por adsorção de gás ^[18]. Esta técnica, chamada BET, a mais comum para a determinação de área superficial específica, é baseada na adsorção de gás nitrogênio a 77 K, através de isotermas de adsorção, descrevendo a quantidade de gás adsorvido em função da pressão relativa. Essas isotermas dependem do tamanho de partícula, da presença de poros organizados (entre 0,5 e 50 nm) e das propriedades energéticas da superfície do mineral ^[16].

Partículas com valores de BET de 0 até 12 m²/g são geralmente cargas inativas, de 10 a 60 m²/g são cargas parcialmente ativas e de aproximadamente 60 a 250 m²/g são cargas ativas ^[17]. Com base nisso, os constituintes não argilosos presentes nas argilas possuem cargas inativas, ao passo que os argilominerais possuem cargas ativas e parcialmente ativas.

2.2. ESTRUTURA CRISTALINA DOS ARGILOMINERAIS

A estrutura cristalina dos argilominerais é constituída por grupos tetraédricos e octaédricos (Figura 1) . Esses grupos são formados por átomos de oxigênio e hidroxilas ao redor de pequenos cátions dos grupos tetraédricos (Al³⁺ e Si⁴⁺ ou eventualmente Fe²⁺ e Fe²⁺) e octaédricos (Al³⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ti⁴⁺, ou eventualmente Cr³⁺, Mn²⁺, Li⁺). As dimensões dessas folhas podem se reajustar ou encaixar entre si para formar as camadas compostas por duas ou mais folhas, as quais dão origem à grande parte das estruturas dos argilominerais. Em todos os argilominerais as camadas sucessivas estão de tal maneira que os íons O e OH estão em pares, opostos uns aos outros, de modo a formar uma ligação de hidrogênio, OH-O, chamada ligação hidroxila. ^[15,19]

O modo como essas folhas são empilhadas e a possibilidade de várias sequências regulares e irregulares diferem os vários tipos de argilominerais. O arranjo dessas camadas pode se dar segundo sete modelos diferentes, pelo que é considerado igual número de grupos

sistemáticos nos argilominerais cristalinos: caulinita, ilita, montmorilonita, clorita, vermiculita, interstratificados e paligorsquita/sepiolita. Cada grupo compreende várias espécies, cujo número se deve em particular à substituição isomórfica muito comum nos argilominerais^[10].

A estrutura é formada, dependendo do tipo argilomineral, por uma ou duas camadas de tetraedro de SiO_4^{4-} , unida(s) a uma camada octaédrica com o íon Al^{+3} (Fe^{+3} ou Mg^{2+}). A união entre as camadas é feita pelo compartilhamento dos seus oxigênios. Cada grupo de camadas, ou seja, cada lamela se une a outra por interações fracas do tipo ponte de hidrogênio ou forças de Waals. Esses grupos estão ligados entre si para formar folhas. O empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica forma uma camada 1:1 e o empilhamento de duas folhas tetraédricas com uma folha octaédrica forma uma camada 2:1^[10]. As estruturas 2:1 diferem entre si pelo tipo de cátion intercalado: potássio nas ilitas, cátions hidratados nas montmorilonitas e hidróxido de magnésio nas cloritas.

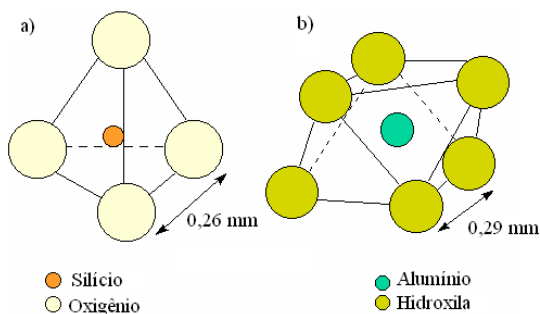


Figura 1 – Estrutura a) tetraédrica e b) octaédrica^[20].

Graças aos argilominerais, as argilas na presença de água desenvolvem uma série de propriedades como as mostradas na Tabela 1, que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas.

Tabela 1 - Algumas propriedades e aplicações dos argilominerais.

Propriedades	Aplicações
Resistência mecânica a seco	Prensagem a seco/manuseio durante o processo de fabricação
Tixotropia	Perfuração de poços de petróleo
Plasticidade	Extrusão

Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita e montmorilonita, e o que diferencia esses argilominerais é basicamente o tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer, do alumínio por magnésio ou ferro e do silício por alumínio ou ferro, principalmente, e consequente neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions ^[21].

Na caulinita praticamente não ocorre substituição, na illita ocorre substituição e o cátion neutralizante é o potássio; na montmorilonita também ocorrem substituições e os cátions neutralizantes podem ser sódio, cálcio, potássio e outros ^[22].

2.2.1. Argilas Cauliníticas

A caulinita é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1 em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaédros (Al_2OH_6), ligadas entre si em uma única camada, através de oxigênio comum, dando uma estrutura fortemente polar com uma distância interplanar basal de $7,15 \text{ \AA}$ ^[10]. Na Figura 2 é mostrada a estrutura cristalina da caulinita.

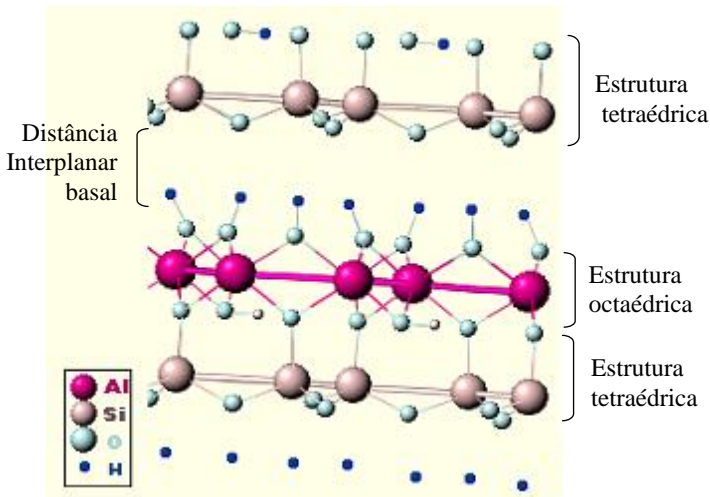


Figura 2 - Estrutura cristalina da caulinita ^[23]

A fórmula química da caulinita pode ser descrita como resultante da deposição de dois moles de gibbsita (variedade polimórfica do $\text{Al}(\text{OH})_3$) sobre dois moles de sílica, mantendo-se as estruturas dos dois compostos (tipo 1:1) ^[24]. Apresenta a seguinte composição percentual mássica de referência: 46,54% SiO_2 ; 39,5% Al_2O_3 e 13,96% de H_2O ^[23].

Na estrutura da gibbsita os átomos de alumínio estão posicionados nos centros dos octaédros e, nos vértices, estão posicionados os grupamentos hidroxila. Somente 2/3 dos octaédros são ocupados e os octaédros são ligados pelas arestas. Na estrutura da sílica, os átomos de silício estão posicionados nos centros dos tetraedros, nos quais os vértices são ocupados por átomos de oxigênio. Devido à forma com que os tetraedros são coordenados uns aos outros, cria-se um “buraco” na lamela que expõe a hidroxila interna para eventuais reações ^[24]. Os íons de alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas para neutralizar as cargas residuais dos silicatos, deste modo, praticamente não ocorrem substituições por cátions dentro da estrutura cristalina, sendo eletricamente neutra.

2.2.2. Argilas Ilíticas

O nome ilita, foi proposto para designar um grupo de minerais que se caracterizam por ser de composição química parecida a das micas não hidratadas, mas com menor proporção de cátions alcalinos situados entre as folhas por unidade de fórmula. Apresentam partículas de pequeno tamanho ^[25].

A ilita tem uma estrutura cristalina 2:1, semelhante à montmorilonita, com diferença que há substancialmente uma substituição maior de alumínio por silício, o que dá uma maior carga à estrutura cristalina, esta carga é neutralizada pelo potássio. Como consequência dessas diferenças, as camadas estruturais são rigidamente ligadas e não expandem como pode ser visualizado na Figura 3. Possui ainda uma distância interplanar basal fixa de 10,1 Å ^[10].

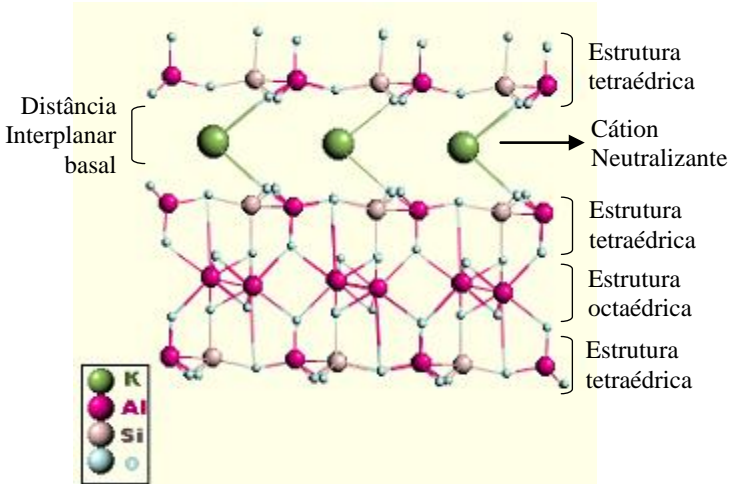


Figura 3 - Estrutura cristalina Illita ^[23].

De modo geral, esses minerais se caracterizam por ter uma maior quantidade de água e uma menor quantidade de íons alcalinos que as micas. A illita difere-se das micas bem cristalizadas, como a muscovita, por ter uma menor substituição de alumínio no lugar do silício, uma menor carga estrutural, menos potássio interlamelar e menor regularidade no empilhamento das camadas. O alumínio é o cátion octaédrico dominante, mas o magnésio e o ferro podem estar presentes. Comumente, a illita ocorre em partículas muito pequenas, de dimensões coloidais e por estar de mistura íntima com outros argilominerais, a regularidade do empilhamento de camadas sucessivas não pode ser determinada ^[10]. Apresentam a composição percentual mássica de: 54,01% SiO₂; 17,02% Al₂O₃, 7,26% K₂O, 3,11% MgO, 1,85% FeO e 12,03% de H₂O ^[23].

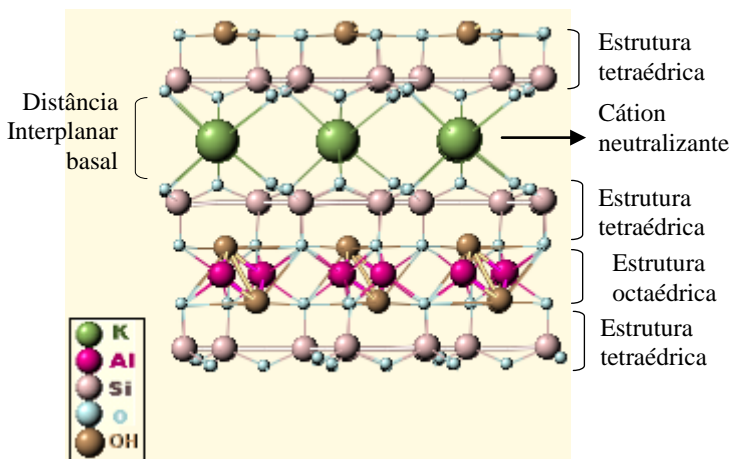


Figura 4 - Estrutura cristalina da muscovita ^[23]

2.2.3. Argilas montmoriloníticas

Os argilominerais do grupo das montmorilonitas são constituídos por duas folhas de silicatos tetraédricos, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns as folhas, estrutura 2:1, como é mostrado na Figura 5. Entre as folhas situam-se cátions e moléculas de água, podendo separar-se ou aproximar-se de maneira reversível, ao aumentar ou diminuir tanto a quantidade de cátions, como o seu tamanho ou a quantidade de água adsorvida ^[26]. Podem haver substituições isomórficas em porcentagem moderada (até cerca de 15%) do alumínio por silício nas posições tetraédricas e a população das posições octaédricas pode ser alumínio, ferro, magnésio e outros, isoladamente ou em combinações ^[10].

A população das posições catiônicas é tal que as camadas estão desequilibradas eletricamente com uma deficiência de cargas positivas de cerca de 0,66 cátion monovalente por célula unitária. Essa deficiência é equilibrada por cátions hidratados entre as camadas estruturais. Os cátions neutralizantes não estão fixados irreversivelmente, ou seja, podem ser trocados por outros cátions. As camadas sucessivas estão ligadas frouxamente entre si e camadas de água ou de moléculas polares, de espessuras variáveis, podem entrar entre elas, chegando a separá-las totalmente, deixando-as livres, de modo que as distâncias interplanares podem ser superiores a 40 Å ^[10,15]. Apresentam a composição percentual

mássica de: 43,77% SiO_2 ; 18,57% Al_2O_3 , 1,02% CaO , 1,13% Na_2O e 36,09% de H_2O ^[23].

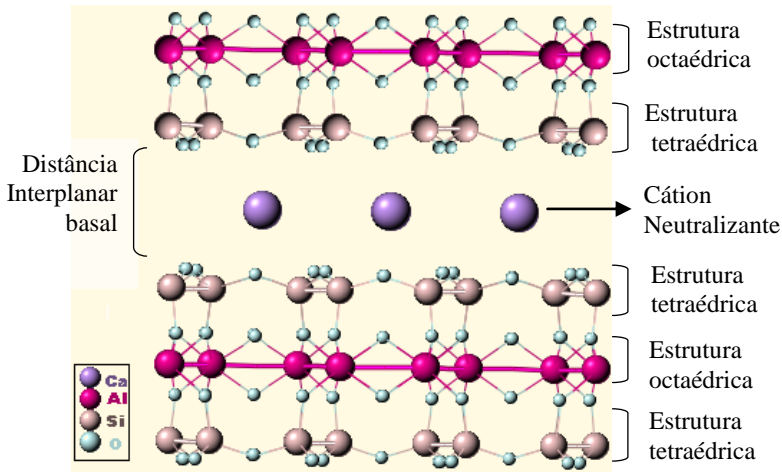


Figura 5 - Estrutura cristalina da montmorilonita ^[23]

Quando os argilominerais montmoriloníticos anidros são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, entra água e o espaçamento basal aumenta: nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros por outros cátions por uma reação química estequiométrica. A espessura entre as camadas ou interplanar varia com a natureza do cátion inter lamelar, da quantidade de água disponível ou de outras moléculas polares ^[10].

Estas argilas geralmente possuem, em elevado grau, propriedades plásticas e coloidais, e apresentam grandes variações em suas propriedades físicas. Essas variações podem, frequentemente, ser atribuídas a variações na natureza dos cátions trocáveis que neutralizam a estrutura cristalina e a fatores estruturais e composicionais como variações na população das posições octaédricas ^[10].

2.3. Análise química e mineralógica

A análise química fornece dados fundamentais que são de grande utilidade industrial, apesar de não permitir uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas e tecnológicas da argila. A análise racional e a análise química são dois tipos de análise que podem ser empregados para examinar uma argila [27].

Análise química: A análise química permite a obtenção de resultados bastante exatos. As determinações mais usuais para este tipo de análise são: umidade, perda ao fogo (PF), SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 e TiO_2 , matéria orgânica e capacidade de troca catiônica [10]. As argilas normalmente contêm um teor de umidade variável, as contendo argilominerais do grupo da montmorilonita não perdem totalmente a água entre as camadas, a não ser entre 200-250 °C. A perda ao fogo é, principalmente, devido às águas intercaladas, da coordenação e zeolítica, à água de hidroxilas dos argilominerais e também de hidróxidos existentes. O conteúdo de SiO_2 é devido a silicatos (argilominerais, micas e feldspato) e à sílica livre proveniente do quartzo. O alumínio existente está em sua maior parte combinado formando os argilominerais, geralmente a caulinita. O TiO_2 ocorre em quase todas as argilas sendo o rutilo, ilmenita e anatásio os minerais mais comuns. O Fe_2O_3 e o FeO são encontrados nas argilas como hematita, magnetita, limonita, lepidocrocita, goetita e pirita. Os óxidos de cálcio e magnésio geralmente são provenientes da calcita, dolomita e gipsita. Os óxidos de Na e K são quase que totalmente devido ao feldspato, mica e cátions trocáveis. Geralmente os teores de K_2O nas argilas são mais elevados que os de Na_2O , porque os minerais micáceos são mais resistentes ao intemperismo [10].

Análise racional: Numa argila, além dos argilominerais, geralmente existem impurezas como quartzo, feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio, matéria orgânica, sendo de grande importância conhecer as percentagens destas impurezas. A análise racional não apresenta resultados satisfatórios para argilas muito complexas, porém para argilas que contêm essencialmente caulinita (fração argilosa), feldspato e quartzo os resultados são considerados satisfatórios. Nesse tipo de análise a argila é tratada com ácidos e hidróxidos alcalinos com o objetivo de separar a fração argilosa do quartzo e feldspato e, em seguida, dosando o teor de alumínio, calcula-se o teor de feldspato [10,28]. Com base na análise química, é possível

fazer um cálculo aproximado da composição mineralógica da argila, obtendo assim a *análise racional calculada* ^[10]. Hofmann e Haacke ^[10] propuseram que a análise racional calculada de uma argila consistisse no cálculo das porcentagens da caulinita, mica e quartzo, e seria obtida a partir de apenas dois dados da análise química da argila: o teor de Al_2O_3 e sua perda ao fogo. Considerando uma argila com percentual de Al_2O_3 de caulinita e mica de 38,5%; perda ao fogo da caulinita de 14% e da mica de 4,5% tem-se:

$$\% (\text{caulinita} + \text{mica}) \text{ na argila} = \% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ da argila} \cdot \frac{100}{38,5}$$

$$\% \text{caulinita na argila} = \frac{\% \text{PF} - 0,045 \cdot (\% \text{caulinita} + \% \text{mica})}{0,095}$$

$$\% \text{quartzo na argila} = 100 - (\% \text{caulinita} + \% \text{mica})$$

3. PROPRIEDADES COLOIDAIS DO SISTEMA ARGILA-ÁGUA

3.1. CONCEITOS BÁSICOS

Pode-se definir suspensão coloidal como sendo uma dispersão de uma fase sólida, constituída de partículas com dimensões no intervalo de 1nm a 1 μ m, em um meio líquido contínuo^[29-32].

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)^[29,33,34]. Desta maneira, nota-se o aparecimento de descontinuidade de fase e de uma interface sólido-líquido bem definida. Devido ao grau de subdivisão de suas partículas, a fase dispersa se caracteriza por apresentar uma elevada superfície específica. Assim, pode-se dizer que as propriedades de um sistema coloidal como um todo são governadas pelos fenômenos que ocorrem na interface sólido-líquido, ou seja, por propriedades de superfície^[33-35].

Do ponto de vista termodinâmico, pode-se afirmar que um sistema coloidal hidrofóbico não possui estabilidade^[32,35], e como o sólido disperso é insolúvel no líquido dispersante a separação das fases tende a ser espontânea. Essa separação das fases pode ocorrer por coalescência/precipitação e/ou precipitação das partículas do sólido disperso. Em uma suspensão com alta concentração de sólidos, a separação de fases é quase instantânea, onde a fase sólida forma uma estrutura tridimensional de partículas retendo a fase líquida no seu interior.

As partículas da suspensão coloidal são animadas por um movimento desordenado e incessante chamado “movimento browniano”. Esse movimento permite que ocorram colisões entre as partículas dispersas. Deste modo, a estabilidade de uma suspensão coloidal é consequência da interação de atração ou repulsão entre as partículas durante estas aproximações^[36].

3.2. ESTRUTURA DA INTERFACE ARGILA-ÁGUA

Segundo Güler et al.^[37], as partículas de argila apresentam cargas superficiais preferencialmente negativas, possuindo então a capacidade de adsorver cátions presentes no meio. A carga elétrica é originada por: (1) dessorção e dissolução de íons da estrutura do argilomineral; (2) reações químicas entre a superfície sólida e o meio químico; (3) adsorção preferencial de íons presentes no líquido. Um exemplo típico de carregamento por dessorção de íons é mostrado na Figura 6. Nele pode-se perceber que quando uma argila é dispersa em água, os íons de sua estrutura migram para o meio líquido, deixando a superfície de suas partículas carregadas negativamente^[31].

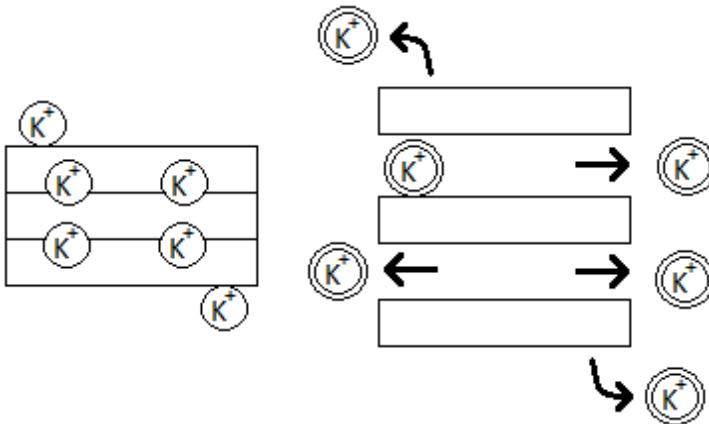
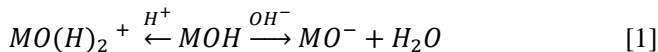


Figura 6 - Carregamento da partícula de argila por dessorção de íons^[32].

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



onde M representa os elementos químicos da superfície.

Logo, a superfície de uma partícula óxida pode carregar-se devido a estas reações e o pH é um fator que influencia notavelmente na carga superficial^[29,30,32,33,38,39]. Para um pH alcalino (excesso de íons OH⁻) se favorece a reação para direita e a partícula terá carga superficial

negativa que será maior com o aumento do pH. Já um pH ácido favorece a reação para a esquerda e faz com que a partícula seja carregada positivamente. Porém, quando as duas reações estão em equilíbrio termodinâmico há uma interface de hidróxido do metal, que não possui carga elétrica residual. É nesse valor de pH, definido como “ponto de carga zero” (PCZ), que é onde a superfície apresenta a mesma afinidade pelos íons hidroxônio e hidroxila^[14].

Para auxiliar o entendimento deste fenômeno, é necessário o conceito de ácido-base de Lewis, que define uma base como um receptor de prótons H^+ e um ácido como doador de prótons^[40,41]. O ácido e a base podem ter um caráter forte ou fraco dependendo da facilidade com que perdem ou recebem o próton.

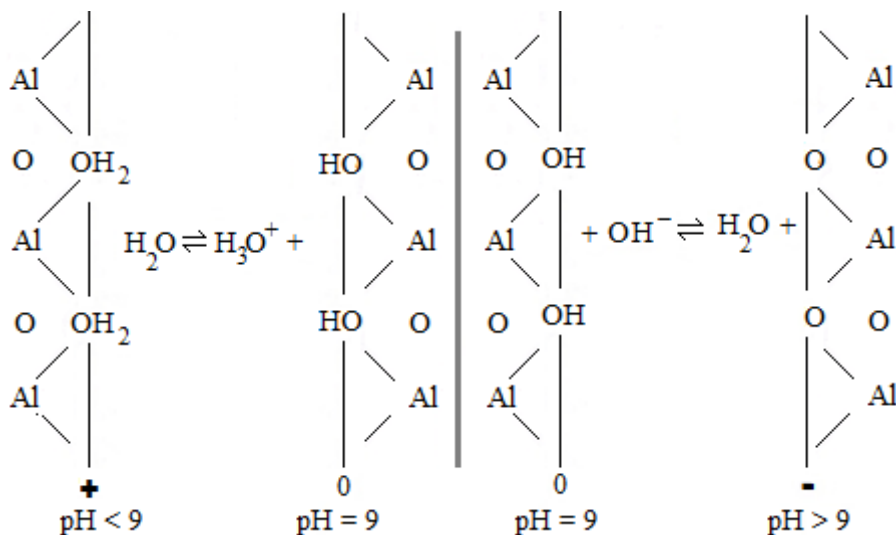


Figura 7 - Reações na interface hidratada para o caso da alumina^[32].

Por exemplo, para um óxido de um metal tetravalente, como o silício, o hidróxido formado na interface se comporta como um ácido forte. Logo, qualquer aumento de pH (introdução de OH^-) promoverá a reação de neutralização, tendo água como produto. Nesse caso, o equilíbrio termodinâmico, que caracteriza o ponto de carga zero (PCZ), só acontecerá em valores de pH muito baixos. Na Figura 7 seguem exemplos de reações na interface hidrata para o caso da alumina.

Como uma partícula de argila possui uma morfologia lamelar, têm-se duas regiões com comportamento diferenciado quanto à carga superficial. A face plana da partícula possui carga superficial sempre negativa, proveniente das substituições isomórficas da estrutura do argilomineral. Nessa região, há ligações químicas partidas, impossibilitando reações que levam ao PCZ. Já nas arestas, tem-se uma superfície de aluminossilicato fraturada, onde a carga superficial é fortemente dependente do pH da suspensão, como é mostrado na Figura 8.

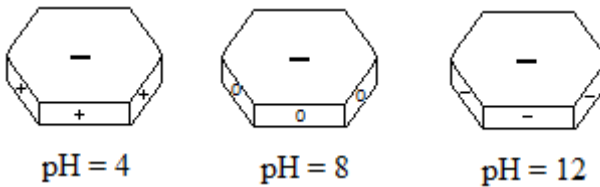


Figura 8 - Carga superficial de uma partícula de argila para diversos valores de pH ^[30].

3.3. DUPLA CAMADA ELÉTRICA E POTENCIAL ZETA

Numa suspensão cerâmica, os íons e as moléculas polares presentes no líquido e que envolvem as partículas de argilominerais tenderão a ter algum tipo de interação com a partícula, devido a sua carga negativa ^[32,42].

Esse potencial elétrico na superfície das partículas atrai uma grande quantidade de íons de carga contrária (contra-íons) presentes na solução ao seu redor. Devido às suas dimensões finitas, apenas um número limitado dos contra-íons consegue se adsorver na superfície da partícula. Nesse processo de adsorção, os contra-íons se mantêm rigidamente fixos à partícula, formando a chamada camada de Stern ao seu redor, como indicado na Figura 09.

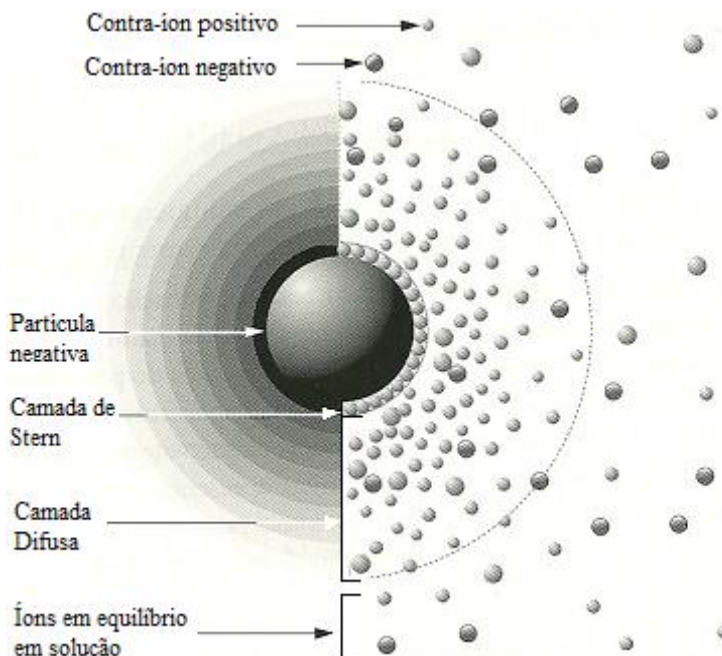


Figura 9 - Arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica^[32];

Devido à limitação espacial na adsorção, esses contra-íons não são capazes de neutralizar totalmente a carga superficial da partícula, e apenas reduzem linearmente o potencial elétrico na superfície da partícula (ψ_0) para o denominado potencial de Stern (ψ_δ) (Figura 10). O potencial de Stern também atrai contra-íons para a região da partícula, porém estes são fracamente ligados à partícula devido ao efeito repulsivo dos íons de mesma carga que já foram adsorvidos na camada de Stern. Assim, a concentração de contra-íons que circunda a camada de Stern se reduz suavemente em função da distância, originando a chamada camada difusa.

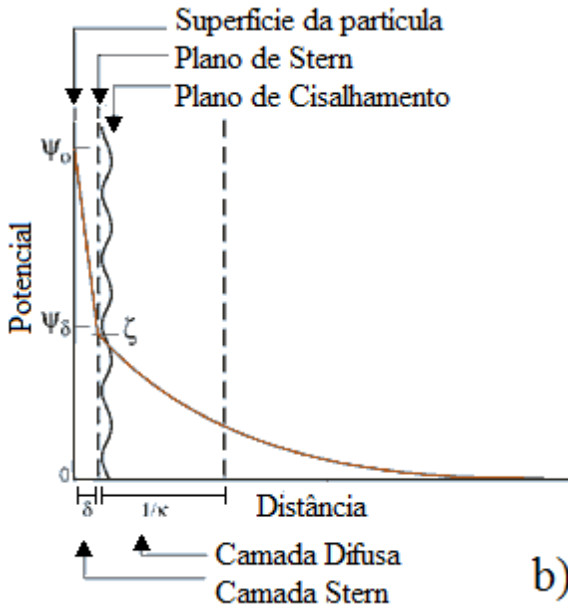


Figura 10 - Queda do potencial elétrico em função da distância das camadas de Stern e difusa^[43].

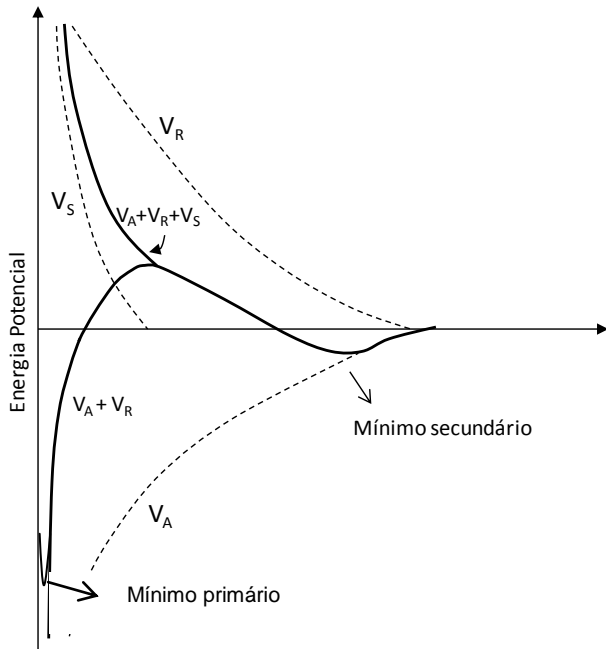
A diferença de potencial entre a camada difusa e a dispersão eletricamente neutra é chamada de potencial zeta (ζ) e pode ser determinada experimentalmente^[43]. O potencial zeta é um parâmetro importante para a avaliação da estabilidade de uma barbotina^[43,44]. Quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação.

Uma suspensão é estável termodinamicamente quando o valor da energia potencial de interação entre as partículas, V_T , é negativo. V_T é a resultante da soma da energia de atração, V_A , devida às forças de van der Waals, e da energia de repulsão, V_R , originada na dupla camada elétrica ao redor da partícula. Curvas de energia potencial como função da separação entre as partículas, d , têm sido quantificadas para a repulsão eletrostática pela teoria proposta por Derjaguin e Landau, Verwey e Overbeek, a assim chamada teoria DLVO^[43].

De acordo com a teoria DLVO, o estado de dispersão de um sistema de partículas carregadas eletricamente em um líquido é

governado pela soma das energias potenciais de atração e repulsão envolvidas no sistema.

A Figura 11 mostra a interação de duas partículas de acordo com a teoria DLVO para o mecanismo de estabilização eletrostática. À medida que as partículas se aproximam, é atingido um ponto de metaestabilidade que corresponde a um mínimo secundário. Nesse estado, as partículas se mantêm separadas por um filme líquido a uma distância relativamente grande, ou seja, não há floculação. No entanto, se a barreira de energia, V_{max} for vencida as partículas podem atingir um estado termodinamicamente mais estável, correspondente a um mínimo primário. Nesse ponto, a distância entre as partículas é a menor possível, o que significa na prática o fenômeno da floculação^[45, 46]. Deste modo, a barreira de energia deve ser suficientemente alta a fim de manter a suspensão num estado de relativa estabilidade eletrostática, no ponto de mínimo secundário. Fatores controláveis que influenciam esse processo de estabilização são o valor do potencial zeta, a concentração de íons na solução e o tamanho de partícula^[43].



d

Figura 11 - Energia potencial de interação de duas partículas (repulsão eletrostática)^[43].

3.4. CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA

Como há uma distância relativamente grande entre as lamelas (de 7 a 20Å) da estrutura dos argilominerais, este espaço pode ser ocupado por moléculas de água e por íons nela dissolvidos. Os grupos hidroxilas ionizados atraem cátions que estão presentes na solução. Esses cátions podem ser derivados da solubilidade dos sais presentes nas argilas comerciais (inclusive impurezas) ou de água de reciclo^[30].

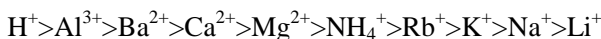
Os cátions que circundam a partícula de argila em suspensão e aqueles que fazem parte da estrutura do argilomineral estão somente adsorvidos, ou seja, não fazem parte do retículo cristalino. Assim, podem ser trocados por outros presentes na fase líquida da suspensão de argila mediante uma reação química. Essa quantidade de íons que um argilomineral é capaz de permutar é denominada como sua capacidade de troca catiônica (CTC). Esse valor representa uma medida do grau de substituição isomórfica do argilomineral^[29-31]. A Tabela 2 mostra valores típicos de CTC para alguns argilominerais. Esses resultados mostram que a CTC de uma argila está diretamente ligada à sua composição química/mineralógica, pois a quantidade de cátions trocados depende diretamente da concentração de cátions permutáveis que a mesma apresenta na composição química. Essa capacidade de troca catiônica é linearmente proporcional a área de superfície específica da partícula^[30].

Tabela 2 – Valores de CTC para alguns tipos de argilominerais [30].

Argilomineral	CTC (meq/100g de argila)
Caulinita	3 a 15
Ilita	15 a 40
Montmorilonita	70 a 150
Matéria Orgânica	150 a 200
Muscovita	200 ^[47]

A facilidade dessa reação depende do tipo do cátion, do seu estado de hidratação, de sua dimensão, da sua carga e da composição química/mineralógica da argila^[10,29-31,48]. O aumento da tendência dos

cátions serem adsorvidos, com o aumento de sua valência é conhecido como regra de Shulze-Hardy^[30]:



Naturalmente, os cátions presentes em solução (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) são hidratados, quando eles se aproximam da superfície de carga oposta da partícula, eles removem a atmosfera de hidratação^[29,30]. Quanto maior o raio de hidratação de um cátion, maior o número de moléculas de água que o circunda, e com isso, maior o impedimento para que este seja adsorvido^[29,39]. A Tabela 3 apresenta valores para os raios de hidratação para diversos tipos de cátion.

Tabela 3 – Raios iônicos hidratados para os cátions^[32].

Cátion	Raio (Å)	Hidratação (mol H ₂ O)	Raio de hidratação (Å)
Li ⁺	0,78	14	7,3
Na ⁺	0,98	10	5,6
K ⁺	1,33	6	3,8
Mg ⁺²	0,78	22	10,8
Ca ⁺²	1,06	20	9,6

Quando se adiciona uma argila a uma solução, com uma concentração de cátions de troca em excesso, se estabelecem condições para que os cátions presentes em sua composição (Ca^{+2} , Mg^{+2}) sejam trocados pelos cátions da solução (Li^+ , Na^+ , K^+). Desse modo, a concentração de cátions divalentes na solução tende a aumentar assim como na superfície da partícula a concentração de cátions monovalente também aumentará. Essa troca ocorrerá até o ponto em que se estabelece o equilíbrio químico. A troca catiônica ocorre por difusão, sendo o fluxo de difusão dependente da concentração de íons e da dimensão dos espaços interlamelares presentes na estrutura da argila.

De uma maneira geral, pode-se afirmar que o tipo e a quantidade de cátions adsorvidos a uma partícula e a estrutura do argilomineral exercem uma grande influência sobre o comportamento da argila como suspensão coloidal, já que a troca desses cátions atua diretamente na alteração do potencial eletrocinético da partícula^[29-31]. Deste modo, um cátion pode aumentar ou diminuir o potencial zeta de uma partícula em suspensão de duas maneiras simultâneas^[49].

- Cátions polivalentes, como Al^{+3} , diminuem o potencial zeta já que estão fortemente adsorvidos na partícula, diminuindo a espessura da dupla camada elétrica da partícula. Além do mais, dificultam os processos de deflocação pelo fato de dificultar os processos de troca catiônica^[50].
- Ao mesmo tempo, os cátions polivalentes substituem os cátions adsorvidos à estrutura do argilomineral, diminuindo a carga residual negativa e o potencial ψ_0 da superfície plana da partícula.

Para cátions monovalentes, como o Na^+ o fenômeno é oposto: aumentam o potencial zeta, já que também aumentam o potencial da superfície plana^[29,49].

A matéria orgânica é uma das impurezas mais frequentes na composição de uma argila. A existência dessas substâncias pode ser evidenciada pela coloração da argila quando esta varia do cinza para o preto. Uma das suas mais importantes características reside na presença de cargas predominantemente negativa que se desenvolvem na superfície^[29].

As substâncias que compõem a matéria orgânica são os ácidos húmicos com estruturas complexas. Essas substâncias apresentam os mais diversos valores de peso molecular e a cadeia carbônica possui estrutura mista, ou seja, é caracterizado por grupos orgânicos do tipo: i) aromático (anel benzeno); ii) alifático ($-CH_3 = CH_2, \dots$); iii) hidroxila ($-OH$); iv) álcool ($-CH_2-OH$); v) aldeído ($-COH$); vi) cetona ($-CH=O$); etc. O grupo funcional que define um ácido húmico, que não deixa de ser um ácido carboxílico substituído, é o grupo carboxila ($-COOH$).

A matéria orgânica contida em muitas argilas ocorre em forma de linhito, ceras e derivados do ácido húmico e tem grande influência sobre a capacidade de troca catiônica, uma vez que 100g de matéria orgânica apresentam uma CTC de ordem de 150 a 200 meq., resultados estes semelhante com a montmorilonita^[10], conforme mostrado na Tabela 2.

A influência da matéria orgânica em suspensões argilosas é bem conhecida e os seus efeitos são descritos. No entanto, a sua influência na plasticidade de uma argila já é uma questão mais polêmica, pois estudos mostram que em algumas argilas a matéria orgânica não influencia na plasticidade^[51].

3.5. ESTABILIDADE DE SUSPENSÕES COLOIDAIS DE ARGILAS

Quando se adiciona um pó fino a um líquido para formar uma suspensão coloidal, depara-se frequentemente com um problema muito comum, também observado em sistemas secos: as partículas se aglomeram e permanecem unidas por atrações de origem eletrostática, perdendo a independência cinética. Nessa suspensão, a elevada área superficial específica do pó acentua a atuação das forças de superfícies, afetando diretamente o estado de dispersão das partículas e o comportamento reológico das suspensões aumentando a viscosidade e a tixotropia ^[14].

A estabilidade de uma suspensão é mantida quando se instaura a barreira energética que impede a aglomeração de suas partículas. Em uma suspensão estável há uma distribuição aleatória de partículas no interior de sua fase líquida, se essas partículas atuam individualmente, a suspensão é dita como defloculada. Por outro lado, se as partículas tendem a formar aglomerados, a fase sólida deve ser tratada como um todo, já que suas partículas formam uma estrutura tridimensional e/ou uma fase independente, então a suspensão é definida como floculada.

Como as partículas de uma suspensão coloidal de argila estão sujeitas a ocorrência de colisões entre si devido ao movimento browniano, as partículas estão sujeitas a dois tipos de interação simultaneamente: (1) forças de atração de van der Waals, (2) forças de ordem repulsivas ^[44]. Em oposição às forças atrativas, se manifestam as forças repulsivas, que podem ser de dois tipos:

- Forças de ordem eletrostática: devido à sobreposição dos campos elétricos existentes em torno de toda partícula coloidal de argila. A presença da dupla camada iônica em torno das partículas impede que estas entrem em contato, devido ao efeito repulsivo que se gera quando da sobreposição da parte difusa de suas duplas camadas, que possuem carga elétrica de mesmo sinal.
- Forças de origem estérica: quando sobre a superfície de partículas coloidais estão adsorvidas moléculas orgânicas poliméricas, surge um novo tipo de força de repulsão entre as partículas, ocasionada por impedimento dito estérico, devido a dois tipos de contribuição: (1) ocasionado por um efeito osmótico, já que tem-se uma maior concentração de polímeros na região de sobreposição e quando as partículas

se aproximam devem expulsar o líquido existente entre elas.

(2) Uma restrição de volume, ocasionada pela diminuição das possibilidades de conformação das cadeias poliméricas no espaço restrito entre as partículas à medida que elas se aproximam.

Os dois efeitos prevalecem a distâncias de interação diferente. O efeito osmótico é ativado quando há sobreposição de camadas dos polímeros adsorvidos, ou seja, a uma distância de duas vezes a espessura da camada. O efeito restritivo de volume prevalece para distância entre as partículas inferiores àquela da camada de polímero adsorvida ^[29,50]. A intensidade das forças de repulsão estérica é influenciada pelo tipo de polímero que recobre as partículas, pelo tipo de interação polímero-líquido e pelo grau de recobrimento da superfície ^[29,52,53].

A otimização da preparação de uma suspensão cerâmica depende então, da introdução de substâncias que eliminem ao máximo as interações de atração entre as partículas. Tais substâncias são aditivos químicos denominados defloculantes. A defloculação de suspensões cerâmicas está associada à desestruturação dos flocos de partículas de argila. Essa ação acaba liberando água contida no interior destes e como resultado observa-se o abaixamento da viscosidade, permitindo o processamento da suspensão ^[54].

Substâncias ácidas exercem um forte poder flocculante sobre as suspensões de argila, pois o pH ácido favorece a formação de uma carga positiva sobre a aresta da partícula de argila, que por atração puramente eletrostática, tende a se aproximar da região plana da partícula vizinha, mesmo que esteja pouco carregada, formando uma interação face-aresta. Como resultado forma-se uma estrutura tipo “cartas de baralho” (Figura 12) e a suspensão se torna em um gel rígido, com baixo valor de índice de empacotamento, onde o líquido fica retido nos interstícios entre as partículas ^[29].

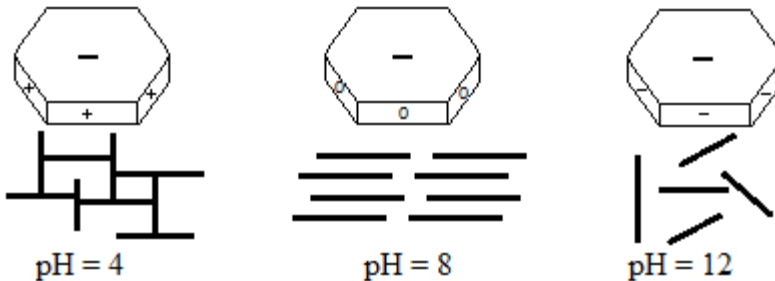


Figura 12 - Tipos de interação entre partículas de argila para diferentes pH da suspensão ^[30].

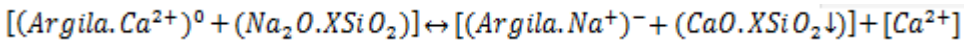
A adição de uma base, ou de um sal com caráter básico a uma suspensão, pode levá-la tanto a floculação quanto à defloculação, dependendo da quantidade e do tipo da base ou sal adicionado.

- Base monovalente e seus sais derivados: Com íons de metal alcalino do tipo Na^+ e Li^+ , sua adição provoca aumento no potencial zeta e conseqüente defloculação. Os íons Na^+ , por serem grandes com pequenas cargas e muito hidratáveis, se mantêm fracamente adsorvidos à superfície da argila, formando uma dupla camada muito espessa. Deste modo as forças repulsivas têm um campo de atuação bastante amplo e se manifestam a uma distância onde as forças de atração são desprezíveis. Além disso, a introdução dessas bases aumenta o pH da suspensão, favorecendo a formação de cargas negativas nas arestas das partículas (Figura 12), auxiliando ainda mais a defloculação do sistema. A adição em excesso, ocasiona um forte aumento na concentração de íons Na^+ em torno da partícula, e a carga negativa existente em sua superfície se manifesta de modo menos pronunciado, com isso a suspensão pode passar a um estado de leve floculação, devido ao excesso desses íons. Este fenômeno é conhecido como “hiperdefloculação” ou “sobredefloculação”, ou seja, a defloculação possui um ponto máximo que, quando ultrapassado, torna a suspensão novamente instável [29-31].
- Bases polivalentes e seus sais derivados: normalmente conduzem a uma forte floculação, pois seus cátions apresentam uma alta relação carga/diâmetro (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) [29,55]. Esses cátions se mantêm fortemente adsorvidos na superfície e estrutura do argilomineral, diminuindo bastante o potencial zeta, pois produzem uma dupla camada de pequena espessura [49]. A remoção desses cátions da superfície do argilomineral, por troca catiônica, é dificultada. Deste modo as argilas que apresentam tais cátions em sua constituição natural tendem a deflocular com maior dificuldade [29].

Assim, os defloculantes agem na superfície das partículas inibindo a aglomeração causada pelas forças de atração, de forma a neutralizá-las. Essa interação repulsiva é produzida por três mecanismos diferentes: (1) eletrostático; (2) estérico e (3) eletrostérico.

3.5.1. Mecanismo de estabilização eletrostática

Com a adição de um cátion monovalente na suspensão como, por exemplo, o sódio (Na^+), ocorre troca catiônica (mecanismo de estabilização eletrostática), o sódio fica adsorvido na superfície da partícula no lugar dos cátions divalentes, assim a carga da partícula deixa de ser anulada provocando a repulsão entre as mesmas e consequente defloculação. Além desta troca catiônica com o cálcio e o magnésio, a parte aniônica da molécula do defloculante, por exemplo, silicato de sódio, seqüestra cátions divalentes do meio e as precipita, favorecendo ainda mais a defloculação do sistema. Porém, se for adicionado um excesso de defloculante ocorrerá novamente o equilíbrio, ou seja, a carga da partícula é novamente anulada e há um aumento de viscosidade, como se pode observar na reação abaixo que apresenta mecanismo de troca catiônica para diferentes silicatos.



3.5.2. Mecanismo de estabilização estérica

A estabilização estérica é consequência da interação física de substâncias poliméricas de cadeia longa, que são adsorvidas por partículas dispersas em uma barbotina ^[14,43,56]. Com a aproximação das partículas, as camadas adsorvidas se interpenetram e as cadeias poliméricas tendem a se ordenar paralelamente. Desta maneira, no equilíbrio termodinâmico, as partículas permanecem isoladas ^[43].



Figura 13 - Mecanismo de estabilização estérica ^[14].

3.5.3. Mecanismo de estabilização eletrostática

Uma combinação dos mecanismos eletrostático e estérico pode resultar uma melhor estabilização. Essa combinação se denomina estabilização eletrostérica. O componente eletrostático pode ser originado de uma carga sobre a superfície da partícula dispersa e/ou por cargas associadas ao polímero adsorvido ^[14,57]. Tais polímeros, que apresentam grupos ionizáveis repetidos, são chamados polieletrólitos ^[57].



Figura 14 – Mecanismo de estabilização eletrostérica ^[14].

Polímeros de cadeia excessivamente longa podem proporcionar a formação de pontes poliméricas entre as partículas dispersas, neutralizando completamente o efeito defloculante dessas substâncias (Tabela 4) ^[52,58,59]. O mesmo será notado se a adição de um polímero de cadeia curta for excessiva. Deste modo, a massa molecular e a concentração do polímero que controlam a eficiência deste tipo de estabilização.

Tabela 4 - Influência da massa molar dos polímeros em sua aplicação ^[60].

Unidades monoméricas	Massa molar	Aplicação
Até 50	3.600	Defloculantes/dispersantes
50 – 1.000	72.000	Espessantes
1.000 – 5.000	360.000	Espessantes/floculantes
5.000 – 50.000	3.600.000	Floculantes para flotação
50.000 – 500.000	36.000.000	Floculantes para decantação

3.6. CURVA DE DEFLOCULAÇÃO

Em laboratório, a eficiência dos defloculantes, é comumente analisada através de curvas de defloculação. A curva de defloculação é uma representação gráfica do comportamento reológico de uma suspensão, onde é possível analisar a variação da viscosidade ou tempo de escoamento com o objetivo de determinar a concentração ideal de defloculante necessário para conduzir a suspensão a seus menores valores de viscosidade aparente. É comumente representada em função da quantidade de defloculante adicionado na moagem.

Diversas metodologias vêm sendo propostas [4,9,61-65] com o intuito de verificar o ponto ótimo ou ideal, uma vez que, devido aos diferentes perfis que as curvas podem apresentar, não é tão óbvia sua determinação [64]. Uma curva de defloculação dita bem caracterizada apresenta um ponto de mínima viscosidade seguida de três pontos superiores, como mostrados na Figura 15, curva (a), onde o segundo ponto mostrado é chamado de ponto de mínima viscosidade ou ponto ótimo, ou seja, é o ponto de dosagem ótima de defloculante, após este ponto é observado o fenômeno de sobredefloculação. Como é possível observar, a defloculação possui um ponto máximo, e quando este é ultrapassado, a suspensão se torna novamente instável.

No entanto, não são todas as curvas de defloculação que apresentam este comportamento bem definido. É bastante comum que os pontos seguintes do ponto de mínima viscosidade apresentem uma área de estabilidade ao invés de apresentarem a sobredefloculação, como mostrado na Figura 15, (curva b).

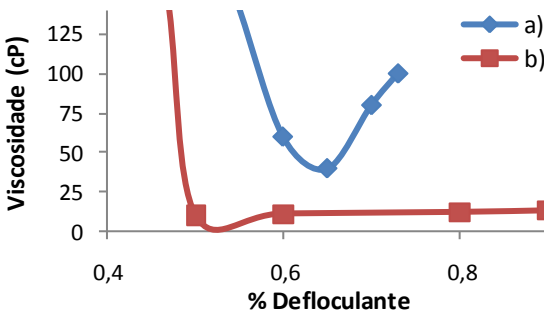


Figura 15 - Curva de defloculação hipotética: a) curva dita bem caracterizada; b) curva com área de estabilidade.

4. REOLOGIA DE SUSPENSÕES CERÂMICAS

A reologia é a ciência que surgiu no início do século XX e estuda o fluxo e a deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão ou sollicitação mecânica, conforme indicado pelos radicais de origem grega *rheos* (fluir) e *logos* (estudo) ^[3,29,60,66,67]. A reologia consiste no estabelecimento de relações entre as forças aplicadas e as deformações resultantes. Bingham define a reologia como sendo a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria ^[30,32,34,60,68].

O comportamento reológico dos materiais é usualmente descrito através de relações matemáticas entre tensão aplicada (τ) e sua respectiva deformação ou fluxo (γ), além de suas variações em relação ao tempo. Essas relações atualmente são conhecidas como equações de estado reológico, e tornam-se cada vez mais abrangentes e complexas à medida que os comportamentos se desviam da idealidade ^[3,14,41,62].

4.1. VISCOSIDADE

Deve-se a Isaac Newton o primeiro modelamento que possibilitou correlacionar a taxa de deformação de um fluido com a tensão externa a qual este é submetido. Para investigar a relação entre tensão (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) dos fluidos, Newton sugeriu um modelo composto por duas lâminas paralelas de um fluido, de área “A”, separadas por uma distância infinitesimal “dy” ou “ Δy ”, e movidas na mesma direção por velocidades distintas, conforme visualizado na Figura 16. A diferença de velocidade entre as lâminas (Δv) é mantida através de uma aplicação de uma força externa (F) a uma das lâminas. Em virtude dessa diferença de velocidade, o volume do fluido contido entre as lâminas é submetido a uma sollicitação de cisalhamento simples, onde a taxa de deformação equivale ao gradiente de velocidade ao longo da distância Δy , e é conhecida como taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx}$) ^[14].

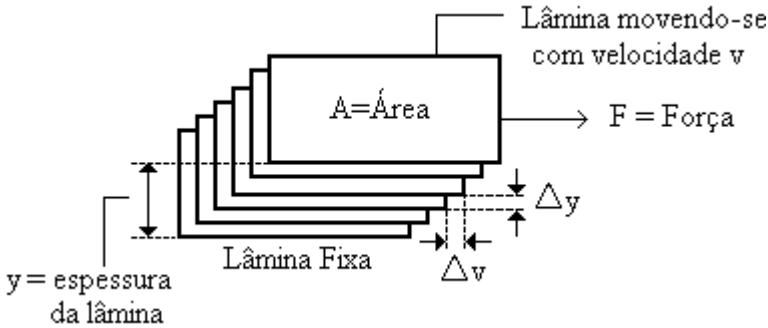


Figura 16 - Modelo de Newton para definir a viscosidade ^[32].

Utilizando este modelo, Newton verificou que há uma relação direta e linear de proporcionalidade, para diversos fluidos, entre a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e a tensão externa aplicada sobre uma das lâminas (chamada de tensão de cisalhamento, τ). A constante de proporcionalidade entre as duas variáveis é conhecida como a viscosidade do fluido (η), como descrito a seguir:

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx} = \eta \dot{\gamma} \quad [1]$$

A viscosidade pode ser considerada a principal propriedade reológica de um fluido, pois indica facilidade que um fluido apresenta em escoar continuamente sob ação de uma tensão de cisalhamento externa e pode ser medida em viscosímetro.

Todos os fluidos que obedecem à equação 1 apresentam um comportamento típico dos fluidos Newtonianos, ou seja, sua viscosidade é constante para uma dada temperatura e pressão. Para suspensões cerâmicas, assim como para qualquer fluido não-newtoniano (a viscosidade não é constante), o conceito de viscosidade torna-se mais adequado quando são informadas as condições de cisalhamento na qual a suspensão foi submetida.

4.2. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES

Uma suspensão cerâmica pode ser definida como uma mistura de pó e líquido, aquoso ou não, com eventual adição de aditivos, orgânicos

ou inorgânicos. Assim, as características e as propriedades do pó influenciam o comportamento final da suspensão e os aditivos modificam e controlam as propriedades de interface e as interações entre o meio líquido e o meio sólido alterando deste modo também as propriedades reológicas da suspensão [3,69]. Na Figura 17 pode-se observar a influência da presença de uma partícula sólida e esférica entre as lâminas paralelas de fluido do modelo de Newton.

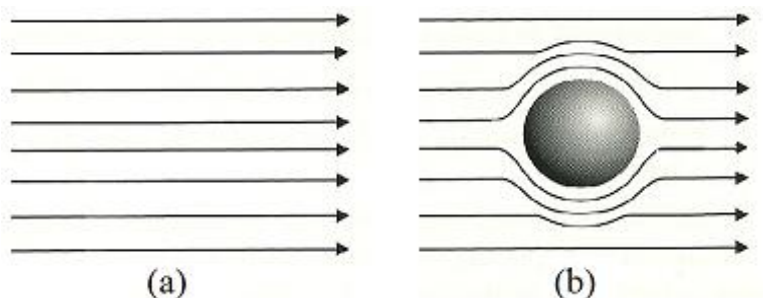


Figura 17 - Efeito da presença de uma partícula esférica sobre as linhas de fluxo de um fluido quando submetido ao cisalhamento [14].

A partícula atua como barreira no escoamento do líquido ao seu redor e deste modo o líquido deixa de se deslocar por lâminas paralelas e passa a formar linhas de fluxo curvadas contornando a partícula. Como dito, a viscosidade é uma medida da resistência que o fluido oferece ao escoar, assim pode-se dizer que esta dificuldade imposta pelas partículas ao fluxo do líquido ao seu redor aumenta a viscosidade da suspensão ou fluido. Logo, conclui-se que aumentando a concentração de sólidos, o comportamento reológico se afasta do modelo newtoniano [3,14].

Como as suspensões cerâmicas apresentam de um modo geral, um comportamento reológico não newtoniano, a viscosidade é determinada em função da taxa de deformação e o tempo de aplicação desta taxa. Entre os comportamentos não-newtonianos as suspensões cerâmicas são classificadas entre fluidos plásticos e pseudoplásticos do tipo tixotrópico, e em elevadas taxas de deformações as suspensões cerâmicas podem ser dilatantes – reopéxicas. A Figura 18 mostra curvas de escoamento, onde estão representado os tipos de comportamentos reológicos observados no escoamento dos fluidos [3,14].

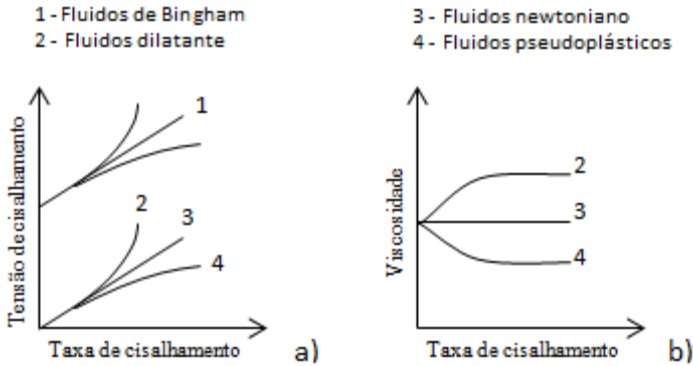


Figura 18 - Comportamentos reológicos em função da taxa de cisalhamento aplicada ^[30].

4.2.1. Comportamentos reológicos independentes do tempo

A Figura 18 a, mostra que os fluidos, além do comportamento newtoniano podem apresentar comportamentos dilatante ou pseudoplástico. Algumas variações destes comportamentos básicos podem dar origem a três outros tipos de comportamento, onde o fluido requer uma tensão mínima de cisalhamento para que possa iniciar o fluxo: (a) newtoniano (Bingham), (b) pseudoplástico e (c) dilatante, todos com tensão de escoamento.

- Pseudoplasticidade:

Quando a viscosidade de um fluido diminui com o aumento da taxa e/ou tensão de cisalhamento, diz-se que este fluido apresenta comportamento pseudoplástico ^[14].

A presença de aglomerados relativamente fracos na suspensão originados pela atuação de forças de interação atrativas entre as partículas, pode ser considerada a principal causa do fenômeno da pseudoplasticidade. Como estes aglomerados são estruturas porosas proveniente de diversas partículas primárias que absorvem parte da água originalmente destinada para a separação das partículas, aplicando taxas de cisalhamento a essa suspensão, ocorrerá o rompimento destes aglomerados e com isso a água aprisionada é liberada novamente

separando as partículas e diminuindo a viscosidade da suspensão [14,70,71].

A equação de estado reológico que com mais frequência é utilizada para descrever o comportamento pseudoplástico é dado pela lei das potências (equação 2), proposta por Ostwald, onde os fluidos apresentam uma relação entre a tensão de cisalhamento (τ) x taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) não linear:

$$\tau = \kappa(\dot{\gamma})^n \quad [2]$$

onde κ é uma constante chamada índice de consistência e n um índice de comportamento do fluido, que para comportamentos pseudoplásticos, é menor 1 [14].

-Dilatância:

Tem-se um comportamento dilatante quando ocorre um aumento na viscosidade aparente da suspensão devido ao aumento da taxa e/ou tensão de cisalhamento.

Este comportamento é característico de suspensões altamente concentradas. Nestas suspensões as partículas encontram-se muito bem empacotadas e próximas entre si e para que haja escoamento nessa situação é necessário que o meio líquido flua através dos estreitos canais entre as partículas. Em baixas taxas de cisalhamento o fluxo é relativamente fácil, mas para taxas mais intensas torna-se cada vez mais difícil este escoamento, o que resulta em um aumento da viscosidade da suspensão em função da taxa de cisalhamento [14].

4.2.2. Comportamentos reológicos dependentes do tempo

Suspensões cujas características reológicas dependem do tempo apresentam variação na viscosidade conforma mostrado na Figura 19. Basicamente existem dois tipos de comportamento não newtoniano dependente do tempo, os tixotrópicos e os reopéxicos [72].

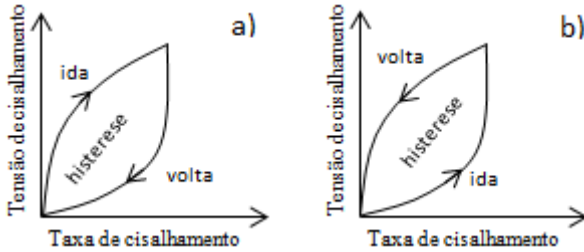


Figura 19 - Comportamento reológico dependente do tempo: a) fluido tixotrópico e b) fluido reopécico ^[29].

- Tixotropia:

A tixotropia consiste na redução da viscosidade aparente em função do tempo em que as suspensões são submetidas a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante. Esse comportamento é comumente observado em suspensões contendo aglomerados fracos de partículas (Figura 20), como aqueles responsáveis pelo aparecimento da pseudoplasticidade.

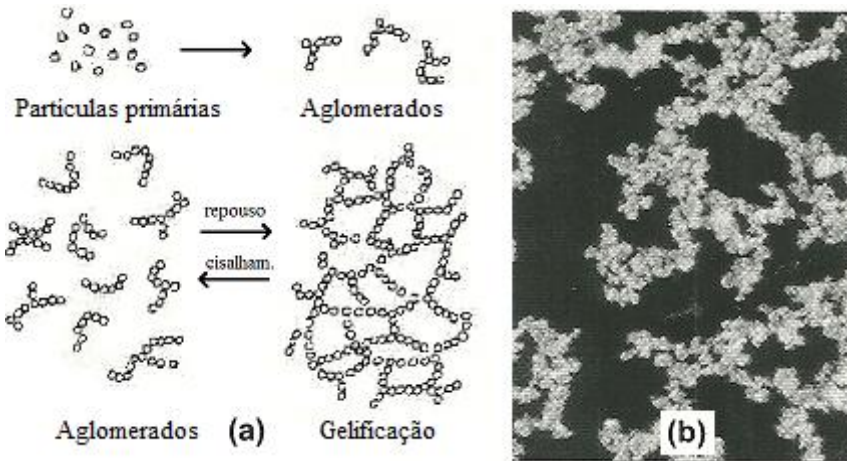


Figura 20 - Processo de gelificação em suspensões: a) formação dos aglomerados e b) aglomeração de partículas ^[3].

Quando o fluido tixotrópico é cisalhado, as estruturas gelificadas são destruídas e a viscosidade aparente diminui, no entanto, se o

cisalhamento e interrompido e a suspensão mantida em repouso, a gelificação retorna e a viscosidade aparente aumenta ^[3].

- Reopexia:

O fenômeno da reopexia é caracterizado pelo aumento da viscosidade aparente em função do tempo em que as suspensões são submetidas a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante. A reopexia pode ser considerada um fenômeno inverso da tixotropia por isso, é comumente observada em suspensões que contém aglomerados fracos, partículas assimétricas ou aditivos ligantes ^[3,14].

5. EQUILÍBRIO QUÍMICO

5.1. FUNDAMENTOS

A representação de uma reação química é composta de duas partes separadas por uma flecha, a qual indica o sentido da reação ^[73]. As espécies químicas denominadas como reagentes ficam à esquerda da flecha e, à direita, ficam os produtos.



Teoricamente, toda a reação química ocorre nos dois sentidos: de reagentes se transformando em produtos e de produtos se transformando de volta em reagentes. Contudo, em certas reações, como a de combustão, virtualmente 100% dos reagentes são convertidos em produtos, e não se observa o contrário ocorrer (ou pelo menos não em escala mensurável); tais reações são chamadas de *irreversíveis*. Há também uma série de reações nas quais logo que certa quantidade de produto(s) é formada, este(s) torna(m) a dar origem ao(s) reagente(s); essas reações são denominada *reversíveis*. O conceito de equilíbrio químico restringe-se às reações reversíveis ^[40].

Atinge-se o equilíbrio químico quando as velocidades das reações, tanto num sentido quanto no outro, se igualam, e as concentrações totais de reagentes e produtos permanecem constantes. Em uma reação química em equilíbrio as concentrações dos reagentes e produtos estão em um estado estacionário, isto é, elas não se alteram ^[74].

O equilíbrio químico é dinâmico, o que indica que a reação que ocorre num sentido (\rightarrow) tem a mesma taxa de desenvolvimento que a reação que ocorre no sentido inverso (\leftarrow). A existência de um equilíbrio dinâmico significa que a reação química nem sempre caminha para um final; ao invés disto, alguns reagentes e produtos coexistem no sistema. Este equilíbrio dinâmico é um estado que parece que nada está ocorrendo. Porém, é um estado no qual as reações diretas e inversas ocorrem simultaneamente ^[74].

5.1.1. Lei da ação das massas

O conceito que descreve o equilíbrio químico em termos quantitativos foi proposto pelos noruegueses Cato Guldberg e Peter Waage em 1864^[75], onde propuseram a lei da ação das massas: “a velocidade de uma reação química é diretamente proporcional às concentrações dos reagentes”. A lei da ação das massas estabelece que, no equilíbrio, a composição da mistura de reação pode ser expressa em termos de uma constante de equilíbrio^[40].

O quociente da reação para um equilíbrio químico na forma $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$, é:

$$Q_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad [4]$$

Quando avaliado através das concentrações molares em equilíbrio (simbolizadas por []) dos reagentes e produtos, é igual a uma constante, K_c , a qual tem um valor específico para uma dada reação química e temperatura (o subscrito c indica que a constante de equilíbrio é definida em termos de concentração)^[75].

Se $Q < K$ então a reação está ocorrendo em direção à formação dos produtos.

Se $Q > K$ então a reação está ocorrendo no sentido inverso.

Se $Q = K$ a reação está em equilíbrio, usamos K no lugar de Q ^[76].

5.1.2. Fatores que influem no equilíbrio

Quando uma reação química atinge o equilíbrio ela tem a tendência de permanecer assim indefinidamente, desde que não haja uma perturbação externa. As mudanças nas condições experimentais podem alterar o balanço e deslocar a posição do equilíbrio para fazer que seja formada uma maior ou menor quantidade de produto, quando se diz que a posição do equilíbrio se desloca, respectivamente, para direita ou esquerda.

Os fatores externos capazes de perturbar o equilíbrio de uma reação química são concentração das espécies químicas, pressão e temperatura.

O princípio de *Le Chatelier* estabelece que: “Quando se provoca uma perturbação sobre um sistema em equilíbrio, este se desloca no

sentido que tende a anular esta perturbação, procurando ajustar-se a um novo equilíbrio^{»[40]}.

Efeito da adição de reagentes:

Adição de reagentes a uma reação química em equilíbrio resulta em aumento da concentração dos produtos. A adição de produtos a uma reação química é o inverso da adição de reagentes, ou seja, vai ocorrer o aumento da concentração dos reagentes. Em outras palavras, o aumento da concentração de uma substância desloca o equilíbrio no sentido de consumo desta substância, e a diminuição da concentração de uma substância desloca o equilíbrio no sentido da sua formação.

Efeito da pressão:

Todos os equilíbrios químicos são afetados de alguma forma pela pressão exercida no sistema, porém, na maioria dos casos, a constante de equilíbrio varia muito pouco com a pressão. Quando gases estão envolvidos na reação em equilíbrio, o efeito da pressão se torna mais significativo.

De acordo com o princípio de *Le Chatelier*, um equilíbrio na fase gasosa responde a um aumento na pressão fazendo com que a reação se desloque no sentido em que diminua este aumento na pressão. Deste modo o aumento da pressão de uma reação desloca o equilíbrio no sentido da contração do volume. Por outro lado, uma diminuição da pressão desloca o equilíbrio no sentido da expansão do volume.

Efeito da temperatura:

Todas as reações químicas em equilíbrio são afetadas pela temperatura e na maioria destes casos o efeito da temperatura é significativo. As constantes de equilíbrio dependem fortemente da temperatura.

O princípio de *Le Chatelier* também pode ser usado para prever como uma reação química em equilíbrio vai responder a uma variação de temperatura. Se a temperatura aumenta, a reação tem tendência de se deslocar em direção ao lado que consuma esta energia adicionada.

5.2. ADSORÇÃO QUÍMICA E FÍSICA

Adsorção é a adesão de moléculas ou átomos de um fluido à uma superfície sólida, sendo que o grau de adsorção depende da temperatura,

da pressão e da área de superfície específica. As forças que atraem o adsorvato podem ser químicas ou físicas.

Na adsorção química, também chamada quimissorção, as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas (geralmente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato. Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude de forças de valência dos átomos da superfície e é a existência de fragmentos moleculares adsorvidos que responde, em parte, pelo efeito catalítico das superfícies sólidas ^[77,78].

Já na adsorção física, também chamada fisissorção as moléculas do adsorvente e do adsorvato interagem por interações de van der Waals, que apesar de serem interações de longo alcance, são fracas e não formam ligações químicas. Uma molécula fisicamente adsorvida retém sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície ^[77,78].

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental foi dividido em quatro etapas como apresentado na Figura 21. Na primeira etapa, realizou-se a escolha das 5 matérias-primas. Na segunda etapa procedeu-se com a caracterização física e química das matérias-primas. Na terceira etapa as amostras foram caracterizadas reologicamente. A quarta e última etapa corresponde ao estudo dos resultados.



Figura 21 - Fluxograma do planejamento do estudo

6.1. SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Para a realização deste trabalho optou-se por estudar a defloculação de argilas do grupo caulinita e do grupo illita. Dessa forma,

a partir de contato com diversas empresas mineradoras com atuação em todo o Brasil, buscou-se a indicação de argilas com as seguintes características:

1 – Um caulim beneficiado típico.

2 – Uma argila caulínica de fácil defloculação (AC-1).

3 – Uma argila caulínica de difícil defloculação (AC-2).

4 – Uma argila íltica de fácil defloculação, mas que preferencialmente não apresentasse montmorilonita (AI-1).

3 – Uma argila caulínica de difícil defloculação, mas que preferencialmente não apresentasse montmorilonita (AI-2).

O caulim selecionado é tipicamente empregado na formulação de esmaltes cerâmicos e foi fornecido pela Empresa Eliane Cerâmicos Revestimentos, PB. As argilas caulínicas foram fornecidos pela T-Cota Engenharia e Minerais Industriais, e são provenientes de Campo Alegre, SC. Ambas as argilas ílticas também foram fornecidos pela T-Cota, provenientes de Picos, PI.

A escolha destas argilas deu-se seguindo as informações (tipo de argila e dificuldade de defloculação) repassadas pelos fornecedores e posteriormente confirmadas em laboratório.

6.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Todas as matérias-primas foram submetidas à secagem a 60°C até massa constante e passadas em peneira com abertura de 45 µm.

6.2.1. Análise química

A análise química foi realizada via espectrometria de fluorescência de raios X em espectrômetro modelo PW 2400, marca PANalytical, no SENAI-CTCMat.

6.2.2. Análise mineralógica

A composição mineralógica das argilas foi confirmada com difração de raios X das matérias-primas. As argilas caulínicas foram preparadas adicionando água à matéria- prima, formando uma suspensão. As argilas ílticas foram preparadas de três modos: (1) adição

de água à matéria- prima, formando a suspensão; (2) calcinação das matérias-primas, para a transformação da fração argilosa e (3) tratamento com etilenoglicol. O etilenoglicol expande as camadas argilosas e no caso da matéria-prima apresentar fases do argilomineral montmorilonita, que mascara os picos da illita, os picos seriam deslocados, devido ao inchamento das camadas, o que não acontece na illita, possibilitando então a identificação dessas duas fases. Essa análise foi realizada na Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), em difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, com potência de 30kV e corrente de 30 mA. As matérias-primas receberam radiação de $K\alpha$ Cu entre 5 a 40° numa taxa de 1°/min para as argilas preparadas em suspensão e glicoladas, e de 10 a 80° numa taxa de 4°/min para o caulim e as argilas cauliníticas.

6.2.3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (ATG) de 100 a 1100°C, foi realizada no equipamento de marca NETZSCH, modelo STA 402 EP com capacidade para até 1500 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera estática. O ensaio foi realizado no SENAI – CTCMat.

6.2.4. Capacidade de troca catiônica

Para cada argila estudada foi realizada uma análise de CTC. O método consiste na saturação da argila com solução de BaCl₂ seguindo-se da determinação da quantidade de cátion fixada na superfície da argila pelo método de absorção atômica. A análise foi realizada no SENAI – CTCMat.

6.2.5. Distribuição de tamanho de partícula

A distribuição de tamanho de partícula foi realizada com a amostra na forma de suspensão em água no aparelho Sedigraph 5000d, no LaRC/DEMA – UFSCar. As amostras para essa análise foram correspondentes ao ponto de máxima de defloculação para o defloculante silicato de sódio.

6.2.6. Área de superfície específica

Foram realizadas as medidas de área superficial das argilas estudadas utilizando o método BET. Este método determina a área superficial de um pó correlacionando-a com a quantidade de gás nitrogênio que se adsorve ao mesmo, quando submetido a temperaturas criogênicas (porta amostra em nitrogênio líquido). As medidas foram realizadas no departamento de Engenharia Química na UFSC, no equipamento Autosorb 1C, Quantachrome Instruments, com temperatura máxima de 60°C.

6.2.7. Determinação do carbono orgânico

A determinação do percentual de carbono orgânico das matérias-primas foi realizada na empresa T-Cota Engenharia e Minerais Industriais via titulação de retorno.

6.2.8. pH e potencial zeta

Para a medição do pH das argilas foi preparada uma suspensão com água deionizada com 63% de sólidos para o caulim e 50 % de sólidos para as argilas, e posteriormente medido o pH com fitas indicadoras de pH. O potencial zeta foi medido no departamento de Engenharia Mecânica – UFSC em equipamento Zetasizer Malvern, entre os pH 1 e 12.

6.3. DEFLOCULAÇÃO

6.3.1. Síntese dos defloculantes

Os defloculantes utilizados no estudo foram sintetizados em laboratório. Com base nos ânions silicato e poliácrlato foram produzidos seus respectivos sais à base de lítio, sódio e potássio (silicato de lítio, sódio e potássio; poliácrlato de lítio, sódio e potássio). Para os silicatos partiu-se da sílica amorfa em suspensão de água deionizada e

para os poliacrilatos partiu-se do ácido poliacrílico. A Tabela 5 mostra a estequiometria das reações produzidas.

Antes da síntese, a sílica foi lavada com água deionizada a fim de se realizar arraste de eventuais sais presente em mistura. A lavagem foi realizada até que a condutividade elétrica da água de lavagem se tornasse no valor da água deionizada.

Tabela 5 – Especificação da síntese dos defloculantes.

Defloculante	Reação química
Silicato de lítio e sódio	$3,4\text{SiO}_2 + 2,4\text{NaOH} + 1\text{LiOH} \rightarrow (1,2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O} \cdot 3,4 \text{SiO}_2) + 1,7\text{H}_2\text{O}$ Sílica amorfa + hidróxido de sódio 25% a 100°C; posteriormente adição de hidróxido de lítio 4,85% e reação a 100°C.*
Silicato de sódio	$2 \text{SiO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow (\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2) + \text{H}_2\text{O}$ Sílica amorfa + hidróxido de sódio a 25% reagido a 100°C.
Silicato de potássio	$2 \text{SiO}_2 + 2 \text{KOH} \rightarrow (\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2) + \text{H}_2\text{O}$ Sílica amorfa + hidróxido de potássio 24,82% reagido a 100°C.
Poliacrilato de lítio	$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{H} + \text{LiOH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{Li} + \text{H}_2\text{O}$ Ácido poliacrílico + hidróxido de lítio 4,85% a temperatura ambiente
Poliacrilato de sódio	$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{H} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ Ácido poliacrílico + hidróxido de sódio 25% a temperatura ambiente
Poliacrilato de potássio	$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{H} + \text{KOH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ Ácido poliacrílico + hidróxido de potássio 25% a temperatura ambiente

*A obtenção deste defloculante, através do método empregado, foi possível adicionando-se lítio a uma solução prévia de silicato de sódio com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a aproximadamente 2,8.

6.3.2. Curvas de deflocação

Para cada ponto da curva de deflocação foram preparadas suspensões com água deionizada contendo 63% sólidos para o caulim beneficiado, e 50% para as demais argilas. Quanto à ordem de mistura, a matéria-prima foi adicionada à água já com defloculante solubilizado, pois esta ordem de adição tende a resultar em maior velocidade na reação de troca catiônica. Dado que o caulim beneficiado não necessitava de moagem adicional, a mistura foi realizada em agitador mecânico por 3 min e para as demais argilas foram preparadas amostras de 400 mL de suspensão, em moinhos gira-rápido de laboratório com capacidade para 1 L por 10 min com carga de bolas de 500 g.

Após homogeneização das barbotinas, para cada ponto da curva, foram medidos os tempos de escoamento em copo Ford de 100 mL com abertura de 4 mm e densidade em picnômetro de 100 mL. Após 7 dias de repouso as suspensões foram redispersadas e medido novamente o tempo de escoamento. Para 3 pontos característicos da curva mediu-se a viscosidade em viscosímetro rotacional Brookfield com variação da rotação de 0,5 a 100 rpm. Os três pontos característicos correspondem a: (1) ponto onde a suspensão apresentou escoamento no copo Ford (início da deflocação); (2) ponto do teor ótimo de defloculante (por vezes chamado ponto ótimo), que usualmente seria aplicado industrialmente; (3) um ponto além do ótimo (maior teor de defloculante que o mínimo). A concentração de defloculante foi calculada em relação à massa seca.

6.3.3. Separação do extrato líquido da suspensão

Para os pontos característicos escolhidos do caulim beneficiado procedeu-se com a separação da parte líquida da suspensão por centrifugação em centrífuga da marca Fanem modelo 206 BL Excelsa II durante 30 min com rotação de 1800 rpm. O extrato sobrenadante foi filtrado a vácuo com membrana Sataris, com abertura de 0,45 µm para eliminação das partículas argilosas.

Para as demais argilas não foi possível a extração por meio de centrifugação a 1800 rpm, devido ao reduzido tamanho de partícula e rotação limitada da centrífuga para a separação da fração aquosa da suspensão. Diante disso, para se obter amostra da fração aquosa das suspensões, adotou-se o seguinte procedimento: 200 mL da suspensão

foram colocados em balão volumétrico de fundo chato de 200 mL. Sobre a suspensão foram adicionados cuidadosamente 5 mL de água deionizada, de forma a evitar turbulência. A água, menos densa que a suspensão, permaneceu sobrenadante e clarificada (Anexo 1). Essa mistura foi mantida em repouso por 15 dias para promover o equilíbrio da concentração salina ao longo de todo meio aquoso do sistema. Após o período de repouso, a água sobrenadante foi coletada com o auxílio de uma pipeta e levada para análise.

Apesar da adição de 5 mL de água provocar certa diluição da concentração salina original do sistema, esse volume representa apenas 4,76% do volume de água da suspensão. Dessa forma, considerou-se que tal adição não provocou alteração no estado de equilíbrio da suspensão.

A água extraída da suspensão, tanto do caulim quanto das argilas, bem como as amostras “branco” de cada ponto, foram encaminhadas para a medição das concentrações dos íons Na^+ , K^+ e Li^+ através de Espectrofotômetro de Absorção Atômica em Chama. As amostras denominadas “branco” correspondem a mistura defloculante + água, antes da adição da fração argilosa, para fins de referência direta ao sistema após adição da fração argilosa.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

7.1.1. Análise química

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise química dos elementos mais representativos e perda ao fogo (PF) de cada argila.

Tabela 6 - Análise química das argilas

Elementos (%)	Argilas				
	Caulim	AC-1	AC-2	AI-1	AI-2
SiO ₂	47,66	72,97	58,45	64,28	57,35
Al ₂ O ₃	37,34	17,6	26,6	19,94	25,43
CaO	0,07	0,11	0,07	0,09	0,08
Fe ₂ O ₃	0,33	1,25	1,62	2,85	2,96
K ₂ O	0,6	0,84	0,75	4,72	3,58
MgO	0,07	0,57	0,46	1,27	1,36
MnO	0,01	< 0,01	0,01	0,01	0,01
Na ₂ O	0,42	0,05	0,03	0,11	0,1
P ₂ O ₅	0,08	0,02	0,05	0,13	0,21
TiO ₂	0,01	0,67	2,21	1,02	0,87
PF	13,4	5,93	9,76	5,59	8,04

Para o caulim e as argilas caulínicas observa-se que o teor de Al₂O₃ varia entre 17,6 e 37,3%, a sílica entre 47,7 e 73% e a perda ao fogo entre 6 e 13%. Os demais óxidos da constituição podem ser considerados como acessórios. Para as duas argilas ílticas, o teor de Al₂O₃ ficou entre 19,9 e 25,4%, SiO₂ entre 57,3 e 64,3% e a perda ao fogo entre 5,6 e 8%, e K₂O, entre 3,6 e 4,72%. Os demais óxidos da constituição também podem ser considerados como acessórios. Com base nesses resultados, pode-se concluir que as matérias-primas apresentam diferentes frações de argilomineral. Para as argilas

cauliníticas, o caulim apresenta maior fração argilomineral e a AC-1 menor. Para as argilas ílítica,s a AI-2 apresenta maior fração argilosa em comparação com a AI-1. Entretanto, a fração do argilomineral que aporta potássio às argilas, é maior na AI-1 do que na AI-2.

7.1.2. Análise mineralógica

Os difratogramas das argilas cauliníticas são apresentados na Figura 22.

Para o caulim, as fases identificadas foram caulinita (majoritária) e ilita/ muscovita (minoritária). Nas argilas AC-1 e AC-2, as fases identificadas foram quartzo e caulinita (majoritárias) e ilita/ muscovita (minoritárias). Os picos da caulinita não possuem boa definição indicando baixa cristalinidade, muito embora, segundo a composição química, seja a fase predominante.

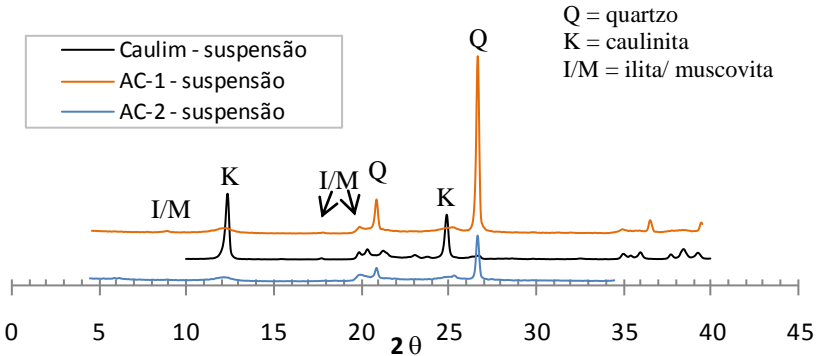


Figura 22 - Difratograma das argilas cauliníticas.

Nas Figuras 23 e 24 são mostrados os difratogramas das argilas ílíticas. Para as argilas AI-1 e AI-2, as fases identificadas são quartzo, caulinita, ilita/ muscovita (majoritária) e ortoclásio (minoritário). Como para as argilas ílíticas houve sobreposições dos picos de ilita e muscovita, a diferenciação destas fases torna-se muito difícil, como pode ser observado na Figura 25 e no Anexo 2, onde pode-se notar que

os picos de ilita e muscovita apresentam sobreposições em diferentes ângulos.

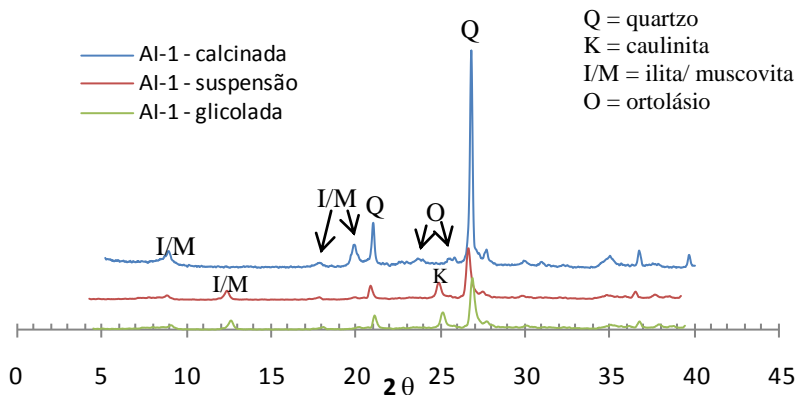


Figura 23 - Difratoograma da argila AI-1

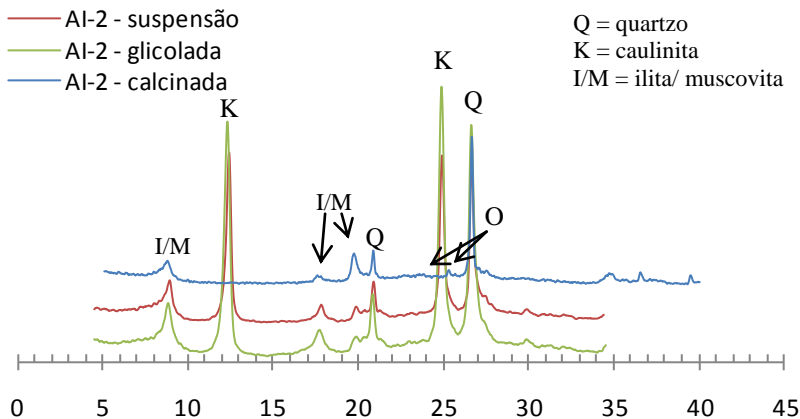


Figura 24 - Difratoograma da argila AI-2

Os ângulos de difração para ilita e muscovita, mostrados na Figura 25, são coincidentes, tornando difícil a tarefa de diferenciar ambas as fases, embora quimicamente elas possuam composições diferentes.

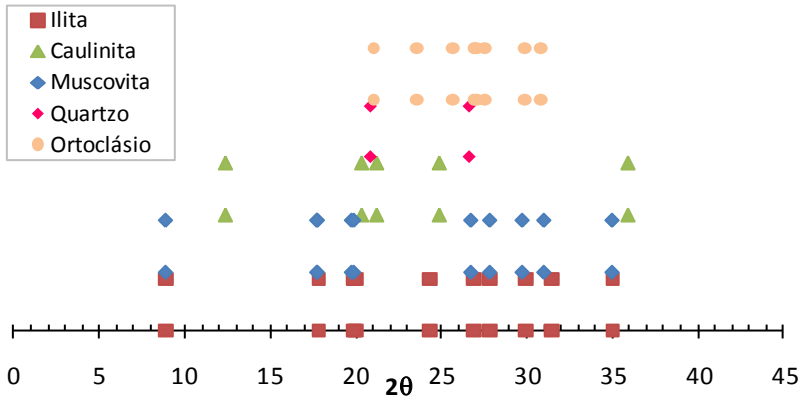


Figura 25 - Ângulo de difração de referência das fases identificadas nas matérias-primas estudadas.

Na Figura 25, estão mostrados os ângulos de difração de referência das fases identificadas nas matérias-primas estudadas.

A partir da identificação das fases presentes e da composição química, realizou-se a quantificação através de análise racional, segundo metodologia indicada na literatura ^[79,80]. A Tabela 7 apresenta estes resultados para as argilas caulíníficas.

Tabela 7 - Composição de fases mineralógicas das argilas caulíníficas.

Fases mineralógicas (%)	Argilas		
	Caulim	AC-1	AC-2
Caulinita	90	38	61
Ilita/Muscovita	5	9	10
Quartzo	3	51	25
Ortoclásio	-	-	-
Acessórios	2	2	4
Fração argilosa	95	47	71

O teor de caulinita apresenta-se maior no caulim e menor na AC-1. Para o quartzo o caulim apresentou menor quantidade e a AC-1 maior. A illita/muscovita resultaram em baixo teor devido à baixa quantidade de potássio. Observa-se que em termos de fração argilosa, o caulim e a AC-2 mostraram valores superiores aos da AC-1.

Para a identificação das fases nas argilas ílíticas, devido à sobreposição dos picos de illita e muscovita, foram considerados três cenários.

Cenário 1 – Considerando que a muscovita é a fase predominantemente que aporta o potássio: neste ajuste, o valor da perda ao fogo determinada na análise termogravimétrica (Figura 25), foi satisfatoriamente previsto. Por outro lado o teor de magnésio simulado ficou muito distante do valor real.

Cenário 2 – Considerando a illita como a fase predominante que aporta o potássio: para este caso o valor da perda ao fogo ficou muito acima do valor experimental, mas o teor de magnésio ficou próximo ao valor experimental.

Cenário 3 – Considerando a mesma proporção de illita e muscovita: Neste caso a perda ao fogo simulada ficou próxima ao valor da perda ao fogo total da argila e o teor de magnésio ficou abaixo do experimental, como pode ser visualizado na Tabela 8 e 9.

Tabela 8 - Composição química e fração argilosa da argila AI-1.

Composição química (%)	Argila			
	AI-1 - experimental	AI-1- cen1	AI-1-cen2	AI-1-cen3
SiO ₂	64,3	64,9	64,2	64,2
Al ₂ O ₃	19,9	19,8	19,1	19,6
Fe ₂ O ₃	2,9	0,1	0,7	0,4
K ₂ O	4,7	4,7	4,7	4,7
MgO	1,3	0,1	1,2	0,7
P.F	5,6	4,1	8,1	6
Fração argilosa + muscovita		51	69	64

Tabela 9 - Composição química e fração argilosa da argila AI-2.

Composição química (%)	Argila			
	AI-2 - experimental	AI-2- cen1	AI-2-cen2	AI-2-cen3
SiO ₂	57,3	57,4	57,1	57,1
Al ₂ O ₃	25,4	25,1	25,2	25,1
Fe ₂ O ₃	2,9	0,1	0,7	0,4
K ₂ O	3,6	3,6	3,6	3,6
MgO	1,4	0,1	1,2	0,6
P.F	8	6,4	10,5	8,2
Fração argilosa + muscovita	-	65	84	75

Mesmo com as diferenças na composição mineralógica em cada um dos três cenários, existem alguns pontos em comum que podem ser observados na Tabela 10: (1) A argila AI-1 sempre apresentou entre 50 e 85% mais quartzo que a AI-2; (2) A argila AI-2 sempre apresentou entre 100 e 150% mais caulinita que a AI-1; (3) a argila AI-1 sempre apresentou entre 15 a 30% mais fases que aportam potássio.

Tabela 10 - Composição de fases mineralógicas das argilas íliticas para cada cenário.

	Cenário 1		Cenário 2		Cenário 3	
	AI-1	AI-2	AI-1	AI-2	AI-1	AI-2
Caulinita	17	36	21	42	15	37
Ilita	4	3	40	37	24	19
Muscovita	30	26	8	5	25	19
Quartzo	38	26	26	14	33	21
Ortoclásio	5	2	5	2	0	0
Acessórios	6	7	-	-	3	4
Soma	100	100	100	100	100	100

Em síntese, a perda ao fogo determinada na análise termogravimétrica indica que os picos sobrepostos são de muscovita.

Entretanto, os teores de magnésio da análise química e a capacidade de troca catiônica e indicam ser ilita.

7.1.3. Análise termogravimétrica

Os resultados da análise termogravimétrica das argilas podem ser visualizados na Figura 26 e 27.

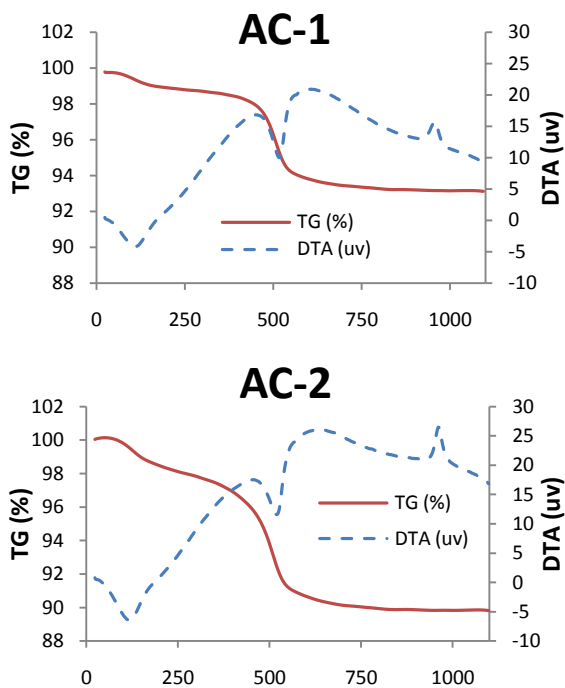


Figura 26 - Curvas de TG e sua derivada, ATD (DTA), para as argilas caulíníficas.

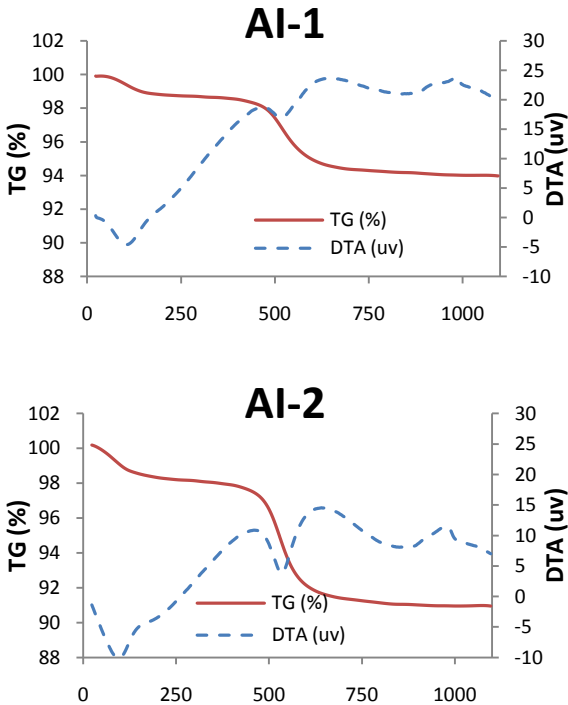


Figura 27 - Curvas de TG e sua derivada, ATD (DTA), para as argilas ílíticas.

Analisando as curvas de ATD podem-se observar picos endotérmicos e exotérmicos. O primeiro pico, endotérmico, que ocorre a entre 114 e 117 °C para as argilas caulíníficas e entre 97 e 109 °C para as ílíticas corresponde à água adsorvida, sendo maior para as argilas AC-2 e AI-2 do que nas AC-1 e AI-1, devido à fração argilosa. O segundo pico, a aproximadamente 520 °C, também endotérmico, está associado à água de constituição e mostra-se semelhante para AC-1, AC-2 e AI-2. A menor intensidade do pico na argila AI-1 é devido à menor quantidade de caulinita. O terceiro pico, exotérmico a 961 °C para as argilas caulíníficas e entre 980 e 986 °C para as argilas ílíticas, é devido à cristalização da mulita, que não está associada a perda de massa. Esses picos ficam mais estreitos a medida que se tem o aumento de caulinita, AC-2 > AC-1 > AI-2 > AI-1.

Analisando a Tabela 11, onde são mostrados os valores de perda de massa (%), pode-se concluir que a adsorção de água é depende da

área de superfície específica da argila. Os valores de perda de massa referente à desidroxilação de algum hidróxido e/ou decomposição de matéria orgânica mostra que a argila AC-2 apresentou maior perda de massa comparada às demais argilas. A desidroxilação da caulinita corrobora a análise racional mostrada nas Tabelas 7 e 10, na qual as argilas que apresentam maiores teores de caulinitas são: AC-2 > AI-2 > AC-1 > AI-1.

Tabela 11 - Valores de perda de massa das argilas.

Perda de massa (%)	Argilas			
	AC-1	AC-2	AI-1	AI-2
Água adsorvida	0,83	1,46	1,06	1,65
Desidroxilação de algum hidróxido e/ou decomposição de M.O	0,4	1,04	0,26	0,62
Desidroxilação da caulinita	4,81	7,26	4,11	6,42

7.1.4. Capacidade de troca catiônica (CTC)

As capacidades de troca catiônica, em Meq/100g argila, são mostradas na Tabela 12. Os valores obtidos confirmam os dados da literatura, onde as argilas caulínicas apresentam valores menores do que as argilas ilíticas.

Tabela 12 - Valores de CTC para as argilas.

Cátion	Caulim	Argilas			
		AC-1	AC-2	AI-1	AI-2
Na	1,4	0,8	1,3	1,5	1,4
K	0,3	0,5	0,5	2,2	2,5
Ca	0,7	0,7	0,7	6,2	8,1
Mg	0,8	0,9	1,2	1,0	1,1
Total	3,2	2,9	3,7	10,9	13,1

Os valores de CTC para sódio e magnésio não apresentaram mudanças significativas em função do tipo de argilas. Entretanto, os valores de cálcio e potássio mostraram aumento significativo para as argilas ílíticas.

7.1.5. Distribuição do tamanho de partícula

A Figura 28 apresenta os resultados da distribuição de tamanho de partícula das matérias-primas brutas na forma acumulativa e os diâmetros médios de tamanho de partícula são apresentados na Tabela 13.

Dentre as argilas, a AI-2 é a que representa uma distribuição com maior fração coloidal, tendo 93% das partículas diâmetro menor que 2 μm . O caulim apresenta uma distribuição com partículas mais grossa com apenas 36% das partículas com diâmetro abaixo de 2 μm , mesmo sendo praticamente constituído de caulinita e apresentando maior fração argilosa.

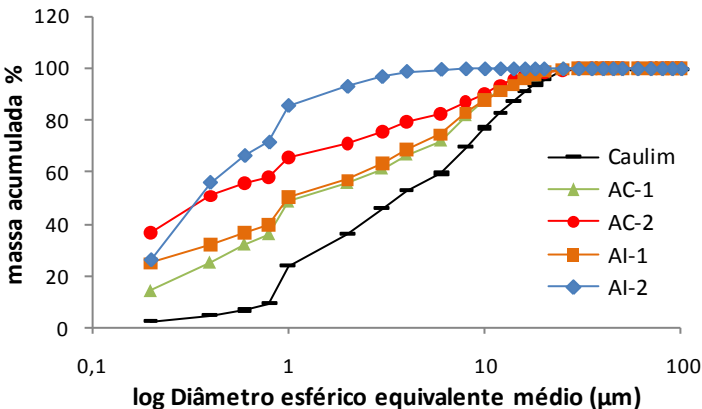


Figura 28 - Curva de distribuição granulométrica acumulada das matérias-primas

Pode-se notar que os tamanhos de partícula na AC-2 comparada com AI-2 apresenta menor fração abaixo de 2 μm , mas o mesmo tamanho médio. Pode-se notar ainda que as argilas AC-1 e AI-1

apresentam distribuições muito semelhantes e intermediárias entre o caulim e as argilas com maior fração coloidal.

Tabela 13 - Diâmetro médio de tamanho de partícula das matérias-primas

Argilas	Diâmetro médio (μm)	% < 2 μm
Caulim	4,6	36
AC-1	2,2	56
AC-2	0,6	71
AI-1	2,0	47
AI-2	0,5	93

7.1.6. Área de superfície específica, BET

Os resultados da área de superfície específica obtidos para as argilas podem ser visualizados na Tabela 14.

Tabela 14 - Área de superfície específica das argilas

Argila	Caulim	AC-1	AC-2	AI-1	AI-2
BET (m^2/g)	25	38	77	49	73

Analisando os resultados das argilas caulínicas e o caulim, pode-se constatar que a argila AC-2 possui um valor de área de superfície maior, seguida pela AC-1 e o caulim. Dentro dos grupos das argilas ilíticas, a AI-2, apresenta valor significativamente mais alto que a AI-1. Como a área de superfície específica depende da existência de superfície ativa e do tamanho de partícula, os resultados apresentam coerência com o teor de argilomineral apurado pela análise racional e pelo tamanho de partícula, tanto com respeito a fração abaixo de 2 μm quanto aquela abaixo de 0,2 μm .

7.1.7. Determinação do teor de carbono orgânico

Na Tabela 15 é mostrado o teor de carbono orgânico nas argilas caulíníticas e ílíticas.

Tabela 15 - Determinação do teor de carbono orgânico para as matérias-primas

Argila	Caulim	AC-1	AC-2	AI-1	AI-2
% Carbono	0,11	0,13	0,32	0,13	0,14

Os valores mostram resultados semelhantes entre os dois grupos de argilas ficando entre 0,11 e 0,14 %, com exceção para a AC-2 que apresentou 0,32 %C, ou seja, mais que o dobro encontrado nas outras argilas. Esta é uma argila típica de várzeas, apresenta coloração cinza escuro, mas a cor de queima é branca. Num processo de fabricação de revestimentos cerâmicos é muito provável que a argila AC-2 apresente problemas de coração negro durante a etapa da queima.

7.1.8. pH e Potencial zeta

Os resultados das determinações do pH das argilas em estado *in natura* e dos pontos de mínima viscosidade podem ser visualizados na Tabela 16.

Tabela 16 - pH das suspensões no ponto de mínima viscosidade e das argilas.

pH	Argilas				
	Caulim	AC-1	AC-2	AI-1	AI-2
pH natural	6	5	5	6	6
Silicato de sódio	7	7	6	6	7
Silicato de lítio-sódio	7	9	7	6	7
Silicato de potássio	8	7	7	6	9

O pH das argilas *in natura* variou entre 5 e 6, em geral sendo mais baixos para as argilas caulínicas. No estado defloculado, o pH em geral aumenta entre 1 e 2 pontos para as argilas caulínicas e entre 0 e 1 ponto para as ílticas. No estado *in natura* as argilas caulínicas apresentaram potencial zeta entre -15 e -10 mV, já as ílticas entre -15 e -25 mV. No estado defloculado, as caulinitas mudaram significativamente o pH em comparação às ílticas. No entanto, em ambos os casos o potencial zeta variou entre -20 e -30 mV. O pH do ponto isoelétrico em todos os casos foi em torno de 2.

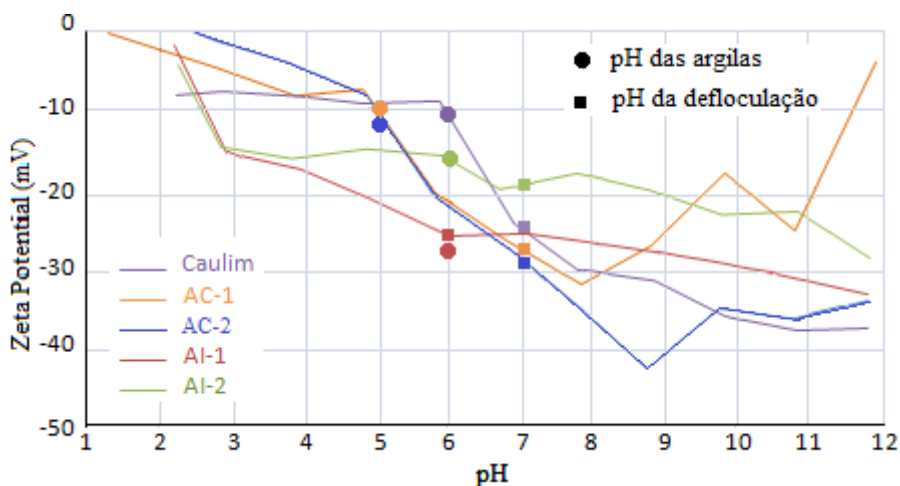


Figura 29 - Potencial zeta em função do pH.

7.1.9. Resumo dos resultados da caracterização das matérias-primas

Com base nas caracterizações realizadas, pode-se dizer que as matérias-primas selecionadas atendem à necessidade do trabalho no que diz respeito à avaliação de alguns fatores intrínsecos ao argilomineral, que afetam o consumo de defloculante nas suspensões. Com isso, podem-se testar as hipóteses levantadas.

Com um resumo das caracterizações realizadas até o momento (Tabela 17), é possível montar uma tabela de correlação (Tabela 18) e verificar a relação entre as propriedades.

Tabela 17 - Resumo dos resultados da caracterização das matérias-primas

Caracterizações	Argilas				
	Caulim	AC-1	AC-2	I-1	I-2
Fase predominante	K (1)	K (1)	K (1)	I/M (2)	I/M (2)
CTC (meq/100g)	3,2	2,9	3,7	10,9	13,1
BET (m ² /g)	25	38	77	49	73
Fração < 0,2 µm (x100)	2,4	14	37	25	26
Fração < 2 µm (x100)	35	60	75	60	90
D ₅₀ (µm)	4,6	2,2	0,58	2	0,55
Fração argilosa	0,95	0,47	0,71	0,64	0,75

*Legenda: K = Caulinita e I/M = Ilita/muscovita

Analisando a Tabela 18, as variáveis que apresentam maior correlação entre si são: (1) a fase e a CTC (a CTC aumenta para as argilas que apresentam ilita/ muscovita em comparação com as que não apresentam); (2) a fração abaixo de 0,2 e 2 µm com o BET (quanto maior for a fração, maior será o BET).

Sabe-se que a fração coloidal está intimamente ligada à fração argilosa, e como o BET está correlacionado com a fração coloidal, seria esperado que houvesse correlação do BET com a fração argilosa. Excluindo o caulim, o valor da correlação entre BET e fração argilosa passa de 0,0 para 0,91. Sabe-se também que a capacidade de troca catiônica (CTC) está diretamente relacionada ao tipo de fase argilomineral.

Tabela 18 - Matriz de correlação entre propriedades das argilas.

	Fase	CTC	BET	Fração < 0,2 µm	Fração < 2 µm	Fração argilosa
Fase	1					
CTC	1,0	1				
BET	0,4	0,4	1,0			
Fração < 0,2 µm	0,3	0,4	0,9	1,0		
Fração < 2 µm	0,5	0,6	0,9	0,8	1,0	
Fração argilosa	0,0	0,0	-0,1	-0,3	-0,3	1,0

Desse modo, os resultados sugerem que o BET e a capacidade de troca catiônica sejam os dois parâmetros mais relevantes ao analisar o consumo de defloculante. O BET representa a condição física e o CTC representa condição química da superfície dos argilominerais.

7.2. CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES

7.2.1. Curva de defloculação

A Figura 30 mostra o tempo de escoamento em função da fração mássica de defloculante adicionado à suspensão. Os pontos das curvas referem-se aos três pontos selecionados. As curvas de defloculação indicando os pontos selecionados são mostradas no Anexo 3. Após a escolha dos três pontos com base no tempo de escoamento das suspensões, procedeu-se com a medição da viscosidade.

Tabela 19 - Valores do percentual de massa seca de defloculante consumida para os pontos de mínima viscosidade.

Argilas	Defloculante (% massa seca)			Intervalo
	Silicato de lítio-sódio	Silicato de sódio	Silicato de potássio	
Caulim	0,16	0,16	0,38	0,16 – 0,38
AC-1	0,79	0,24	1,02	0,24 – 1,25
AC-2	2,22	1,25	2,37	1,25 – 2,37
AI-1	0,01	0,04	0,15	0,01 – 0,15
AI-2	0,43	0,32	2,05	0,43 – 2,05
Intervalo	0,01 – 2,2	0,04 – 1,25	0,15 – 2,37	

Os valores das viscosidades para os pontos ótimos da defloculação na rotação de 60 rpm podem ser visualizados na Tabela 20.

Tabela 20 - Valores da viscosidade para os pontos ótimos da defloculação.

Argilas	C.S (m%)	Viscosidades (cP) a 60 rpm			Média
		Silicato de Lítio-sódio	Silicato de Sódio	Silicato de Potássio	
Caulim	63	8	7	5	7
AC-1	50	4	3	4	4
AC-2	50	66	37	43	49
AI-1	50	47	14	16	26
AI-2	50	59	35	22	39
Média	-	37	19	18	-

* C.S: Conteúdo de sólidos

Na Figura 31 são indicadas as viscosidades dos pontos ótimos. Os resultados das viscosidades para os demais pontos estudados estão disponíveis no Anexo 4.

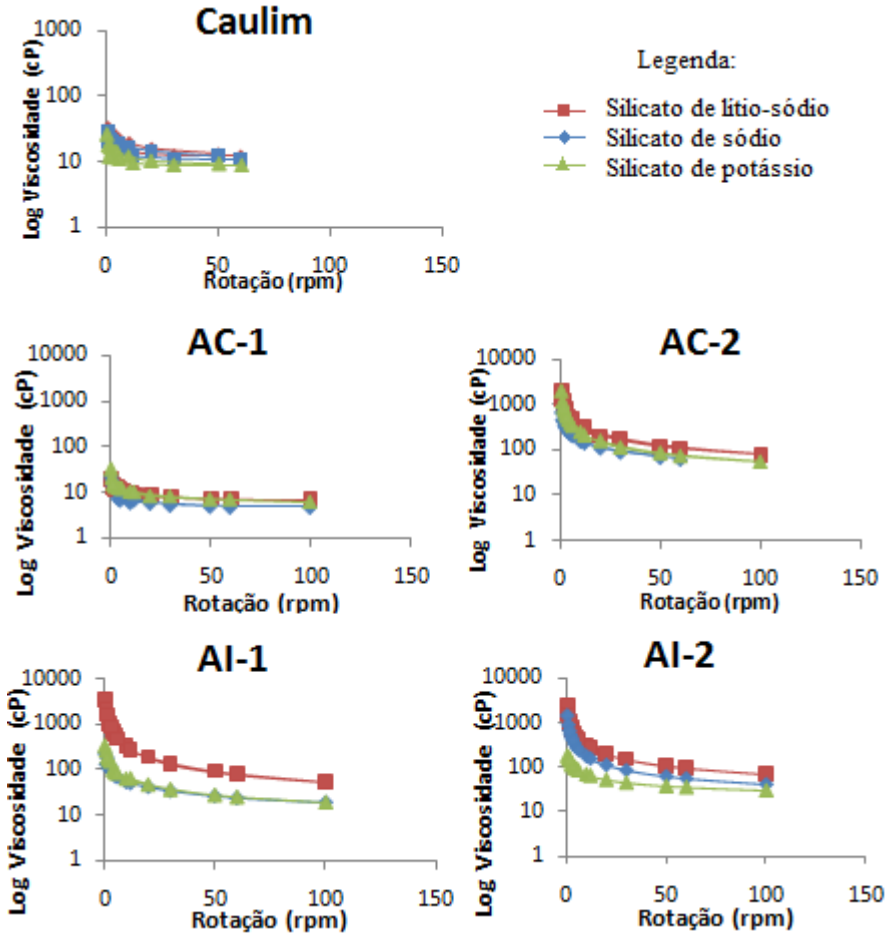


Figura 31 - Viscosidades dos pontos ótimos em função da rotação.

Analisando as argilas por grupos, nota-se que as argilas AC-2 e I-2 apresentaram viscosidades mais elevadas, e também consumiram maior teor de defloculante. A argila AC-1 apresentou menor viscosidade, entre 5 e 7 cP. As viscosidades da argila AI-1 e do caulim, que consumiram menos defloculantes, foram intermediárias em relação às demais argilas. Avaliando os defloculantes, de modo geral, as argilas defloculadas com silicato de sódio e de potássio apresentaram

viscosidades semelhantes e menores. As deflocações com silicato de lítio-sódio apresentaram viscosidades mais elevadas.

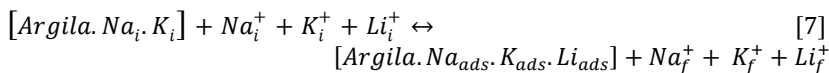
A relação mais nítida é verificada com o tamanho de partícula. A fração abaixo de 0,2 μm é tão importante quanto a fração abaixo de 2 μm . A argila AI-1 em comparação com a AI-2 possui menor viscosidade, menor volume de partículas abaixo de 0,2 μm , porém maior volume abaixo de 2 μm . A AC-2 em comparação com a AI-2, possui maior viscosidade, menor fração abaixo de 2 μm porém maior fração abaixo de 0,2 μm .

Conforme visto na Tabela 17, tanto a fração < 0,2 μm quanto a menor que 2 μm estão correlacionadas com o BET. Assim, seria esperado que a viscosidade também pudesse apresentar esta correlação. De fato, o fator de correlação entre BET e viscosidade foi de 0,97.

Dessa forma, é provável que a viscosidade não tenha relação com o consumo de defloculante.

7.2.2. Consumo específico de defloculante

As representações tradicionais de curvas de deflocação, como já empregadas anteriormente, oferecem bons parâmetros para análise comparativa do desempenho de dois ou mais defloculantes em um conjunto de argilas. No entanto, pouca informação oferecem quanto ao fenômeno de superfície envolvendo equilíbrio químico que se estabelece entre os cátions adsorvidos e aqueles em solução. Assim, o sistema pode ser descrito como uma reação em estado de equilíbrio envolvendo os cátions monovalentes do sistema. Para tal tem-se a reação:



onde:

$[\text{Argila. Na}_i, \text{K}_i]$ \rightarrow Sódio e potássio naturalmente presente na superfície da argila.

Na_i^+ ; K_i^+ e Li_i^+ \rightarrow Sódio, potássio e lítio presente inicialmente no meio líquido.

$[\text{Argila. Na}_{ads}, \text{K}_{ads}, \text{Li}_{ads}]$ \rightarrow Sódio, potássio e lítio adsorvido na superfície da argila.

Na_f^+ ; K_f^+ e Li_f^+ \rightarrow Sódio, potássio e lítio presente no meio líquido após a troca catiônica.

Para [Argila.Na_i.K_i] tem-se o valor de capacidade de troca catiônica da argila. Na⁺_i e K⁺_i correspondem aos valores da absorção atômica da amostra branco e Na⁺_f e K⁺_f aos valores da absorção atômica do extrato líquido da suspensão.

Quando se estabelece o equilíbrio químico, parte dos cátions monovalentes fica adsorvido na argila e parte fica em solução, como na Equação 7. Logo, o consumo de cátion defloculante corresponde ao total presente no sistema, e não somente aquele adsorvido, dado a necessidade de manter o equilíbrio químico. Assim, para o cálculo de número de moles total (adsorvidos e na solução) envolvido no equilíbrio químico tem-se:

$$X_{\text{total}} = \frac{\left((CTC \cdot Cs) + [AA_{\text{branco}} \cdot (1 - Cs)] / Cs \right)}{1000000} \quad [8]$$

onde:

X_{total} → Número de moles total (adsorvidos e na solução) envolvido no equilíbrio químico (g cátion/ g argila).

CTC → Capacidade de troca catiônica da argila.

Cs → Conteúdo de sólido da suspensão.

AA → Resultado da absorção atômica em ppm.

1000000 → Fator para converter ppm em gramas.

Para o cálculo do teor de cátion adsorvido tem-se:

$$X_{\text{ads}} = \frac{\left((CTC \cdot Cs) + [AA_{\text{branco}} \cdot (1 - Cs)] - [AA_{\text{amostra}} \cdot (1 - Cs)] / Cs \right)}{1000000} \quad [9]$$

onde:

X_{ads} → Teor de cátion adsorvido na superfície da argila (g cátion/g caulim).

CTC → Capacidade de troca catiônica da argila.

Cs → Conteúdo de sólido da suspensão.

AA → Resultado da absorção atômica em ppm.

1000000 → Fator para converter ppm em gramas.

Dividindo X_{Total} e X_{ads} pela massa atômica do cátion tem-se mol de cátion (total ou adsorvido) por g de argila. Somando os valores de

sódio, potássio e lítio (quando adicionado defloculante de lítio-sódio), tem-se o valor total de moles de cátion (total ou adsorvido) por g de argila.

Com o número de moles de cátion (total ou adsorvido) por grama de argila pode-se calcular o número de moles de cátion por m² de argila, conforme mostra a Equação 10.

$$X_{m^2} \left(\frac{X_{(mol)}}{BET} \right) \quad [10]$$

onde:

X_{m^2} → Número de moles de cátion (total ou adsorvido) por m² de argila.

$X_{(mol)}$ → Número de moles de cátion (total ou adsorvido) por grama de argila.

BET → Área de superfície específica da argila.

Com os valores da massa de cátion adsorvido na superfície da argila após a troca catiônica é possível, se desejável, calcular o fator de empacotamento atômico na superfície das partículas do argilomineral seguindo a equação:

$$\text{Fator de empacotamento atômico} = \frac{(X_{ads} \cdot N_a / Mol) \pi r^2}{BET} \quad [11]$$

onde:

X_{ads} → Teor de cátion adsorvido na superfície da argila (g de cátion/g de caulim).

N_a → Número de Avogadro (6,023 x 10²³).

Mol → Massa molar do cátion (g/mol).

r → Raio iônico (m).

BET → Área de superfície específica da argila (m²/g).

Os números de moles envolvidos no equilíbrio químico, mostrado na Tabela 21, mostram que houve diferença significativa no número de moles necessário para deflocular as diferentes argilas.

Tabela 21 - Número de moles total envolvidos no equilíbrio químico.

Argilas	moles total/m ² de argila (x10 ⁻⁵)				
	Silicato de lítio-sódio	Silicato de sódio	Silicato de potássio	média	desvio
Caulim	0,15	0,16	0,17	0,16	0,04
AC-1	0,31	0,11	0,22	0,21	0,1
AC-2	0,37	0,23	0,22	0,27	0,08
AI-1	0,08	0,08	0,1	0,09	0,01
AI-2	0,13	0,11	0,24	0,16	0,07
<i>média</i>	0,21	0,15	0,19		
<i>desvio</i>	0,12	0,07	0,06	0,17	0,08

Analisando os grupos de argilas, a AC-1, AC-2 e a AI-2 e o caulim necessitaram de maior número de moles para a defloculação, porém com resultados semelhantes entre si. Para a argila AI-1, os números de moles consumidos são consideravelmente menores que nas demais argilas. Avaliando os defloculantes em grupos, nota-se que os números de moles envolvidos no sistema são muito semelhantes.

Na Tabela 22 são mostrados os valores do número de moles de cátion adsorvido por m² de argila.

Tabela 22 - Valores de número de moles de cátion adsorvido por m² de argila.

Argilas	mol de cátion adsorvido/ m ² de argila (x10 ⁻⁵)				
	Silicato de lítio-sódio	Silicato de sódio	Silicato de potássio	<i>Média</i>	<i>Desvio</i>
Caulim	0,09	0,1	0,12	0,11	0,02
AC-1	0,28	0,1	0,04	0,14	0,12
AC-2	0,34	0,21	0,21	0,25	0,07
AI-1	0,07	0,07	0,08	0,07	0,01
AI-2	0,11	0,09	0,21	0,14	0,06
<i>Média</i>	0,18	0,11	0,14		
<i>Desvio</i>	0,12	0,06	0,08	0,14	0,09

Esses valores (Tabela 22) não são considerados confiáveis de modo absoluto, com exceção para o caulim, devido ao procedimento de separação do extrato líquido da suspensão, pois acredita-se que o equilíbrio químico entre as fases não tenha se dado por completo.

Dentre os defloculantes, o silicato de lítio-sódio apresentou maior número de moles adsorvidos por m^2 de argila, porém as viscosidades foram mais altas. Para os silicatos de sódio e de potássio, o consumo de moles foi semelhante assim como também foi para a viscosidade. Analisando as argilas em grupo, a ordem crescente para o número de moles adsorvidos por m^2 de argila foi: AI-1 < caulim < AI-2 < AC-1 < AC-2.

- Correlações com as propriedades das argilas

Na Figura 33, onde é mostrado o consumo específico de defloculante (número de moles total/ m^2 argila) versus BET, observa-se que o aumento da área de superfície das argilas leva ao aumento do consumo de defloculante. Os pontos possuem sua coloração diferenciada por tipo de argila. Seguindo a tendência, observa-se que para um mesmo BET, as caulinitas tendem a consumir maior teor de defloculante em relação às argilas ilíticas. Por outro lado, foi identificada uma baixa correlação, $R^2 = 0,50$, quando as fases não são distinguidas.

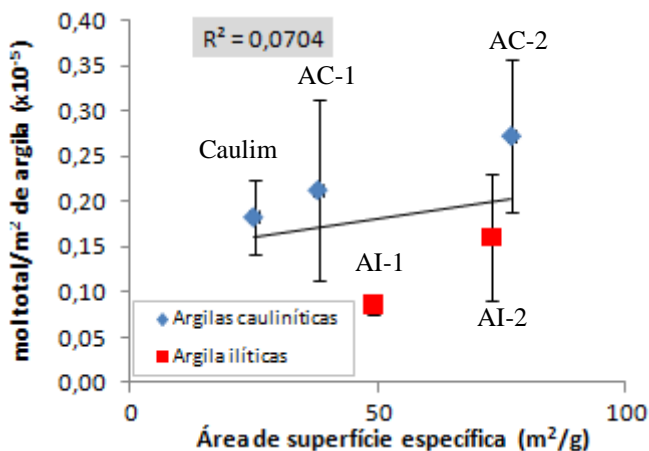


Figura 32 – Moles totais/ m^2 argila x BET

A Figura 33 apresenta o consumo específico de defloculante em função da capacidade de troca catiônica. Observa-se uma tendência de reduzir o consumo de defloculante com o aumento do CTC. Embora a correlação seja baixa, $R^2 = 0,5$, e oposta àquela do BET. Dentro do mesmo grupo (caulinitas ou ilitas) não é possível estabelecer uma relação consistente.

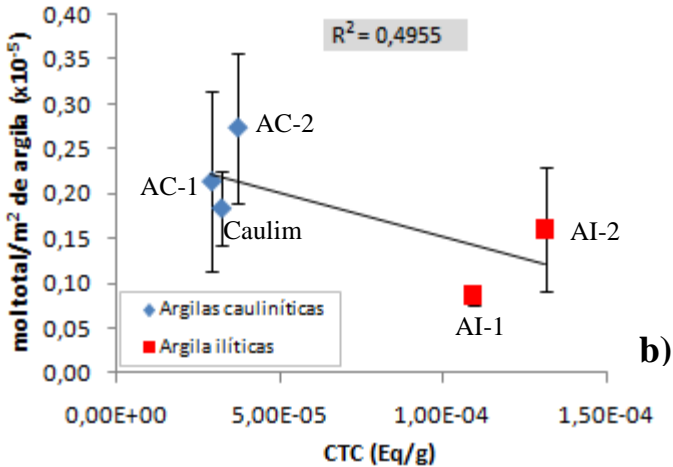


Figura 33 – Moles totais/m² argila x CTC

Assim como o consumo de defloculante foi expresso em termos de número de moles por área superfície específica (mol/m²), a capacidade de troca catiônica também poderia ser expressa da mesma forma (meq/m² ou eq/m²). Portanto, o consumo específico de defloculante estaria sendo avaliado levando-se em consideração simultaneamente CTC e BET. A Figura 34 mostra a relação existente entre o consumo de defloculante específico pela capacidade de troca catiônica específica.

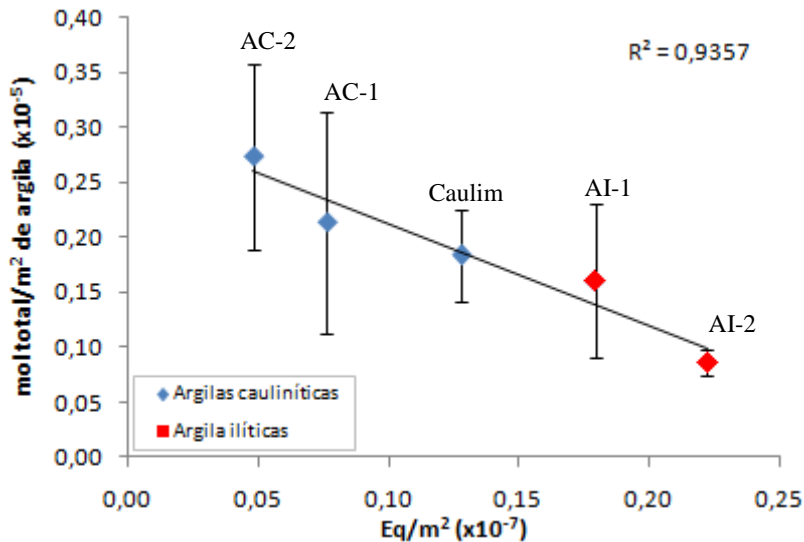


Figura 34 - Consumo de defloculante específico pela capacidade de troca catiônica específica.

Observa-se uma excelente correlação entre ambas as variáveis, demonstrando que o consumo de defloculante é menor à medida que aumenta a capacidade de troca catiônica da argila. Esta correlação foi apurada sem fazer qualquer distinção entre o tipo de argilomineral predominante no sistema (caulinita ou ilita). O teor de matéria orgânica, bastante elevado para a argila AC-2 não representou interferência nesta correlação. Essa argila foi a que apresentou o mais baixo índice de CTC/m².

7.2.3. Equilíbrio químico

Na Tabela 23 estão contidas as informações das concentrações catiônicas distribuídos no sistema em termos de mol de cátion/m² de argila para o caulim defloculado com defloculantes a base de silicatos e poliacrilatos.

Tabela 23 - Concentrações catiônicas distribuídas no sistema e constante de equilíbrio, ($\times 10^{-6}$).

	mol/m ² argila (10^{-6})			Total	Q_c
	Cátion	Adsorvido	Em solução		
Silicato de lítio	Na	0,72	0,44	1,15	0,63
	K	0,13	0,01	0,13	0,93
	Li	0,09	0,13	0,23	0,41
	<i>Total</i>	0,93	0,58	1,51	0,62
Silicato de sódio	Na	0,88	0,54	1,42	0,62
	K	0,12	0,01	0,14	0,9
	<i>Total</i>	1,01	0,55	1,56	0,65
Silicato de potássio	Na	0,46	0,12	0,58	0,79
	K	0,73	0,42	1,14	0,64
	<i>Total</i>	1,18	0,54	1,72	0,69
Poliacrilato de lítio	Na	0,49	0,12	0,61	0,8
	K	0,13	0,01	0,14	0,93
	Li	0,28	0,46	0,73	0,38
	<i>Total</i>	0,89	0,58	1,47	0,61
Poliacrilato de sódio	Na	0,94	0,54	1,48	0,64
	K	0,12	0,01	0,14	0,9
	<i>Total</i>	1,06	0,55	1,62	0,66
Poliacrilato de potássio	Na	0,45	0,19	0,64	0,7
	K	0,64	0,7	1,34	0,48
	<i>Total</i>	1,08	0,89	1,98	0,55

Observando os valores das concentrações catiônicas distribuídas no sistema nota-se que as concentrações totais são semelhantes, independente do cátion ou do ânion defloculante. A média para o número de moles adsorvidos/ m² de argila foi de $(1,0 \pm 0,1) 10^{-6}$ entre os defloculantes com coeficiente de variação de 8%. Em termos de número de moles total envolvido no sistema a média foi de $(1,6 \pm 0,2) 10^{-6}$ com coeficiente de variação de 11%. O coeficiente de variação permite afirmar que os contra-íons silicato e poliacrilato apresentaram mesmo comportamento tanto de consumo de defloculante quanto de viscosidade mínima (Tabela 24). As constantes de equilíbrio mostram-se semelhantes para os defloculantes silicatos e poliacrilatos, e indicam que em média para cada mol total há aproximadamente $0,63 \pm 0,05$ mol adsorvido na superfície da argila.

Tabela 24 - Viscosidades para suspensão de caulim defloculada com diferentes defloculantes.

	Viscosidade (cP) a 60 rpm		
	Lítio	Sódio	Potássio
Poliacrilato	6,7	6,7	13
Silicato	12,5	10,9	8,8

Analisando a Tabela 25, que apresenta os fatores de empacotamento catiônico na superfície das argilas, nota-se que os resultados mostram-se semelhantes para os defloculantes de mesmo cátion, com exceção do silicato de lítio-sódio que apresentou empacotamento pouco menor.

Tabela 25 - Fator de empacotamento catiônico

Defloculante	Cátions			
	Na	K	Li	Total
Silicato de lítio-sódio	0,013	0,004	0,001	0,018
Silicato de sódio	0,016	0,004	-	0,020
Silicato de potássio	0,009	0,024	-	0,033
Poliacrilato de lítio	0,009	0,004	0,032	0,045
Poliacrilato de sódio	0,017	0,004	-	0,021
Poliacrilato de potássio	0,008	0,021	-	0,029
<i>Média</i>	<i>0,012</i>	<i>0,008</i>	<i>0,017</i>	<i>0,029</i>
<i>Desvio padrão</i>	<i>0,004</i>	<i>0,009</i>	<i>0,022</i>	<i>0,013</i>
<i>Coefficiente de Variação</i>	<i>0,32</i>	<i>1,12</i>	<i>1,33</i>	<i>0,43</i>

8. CONCLUSÕES

Neste trabalho, cinco argilas caulínicas e ílticas, procedentes de diversas regiões do Brasil, foram caracterizados e defloculados com defloculantes a base de lítio, sódio e potássio. O consumo de defloculante foi expresso em termos do número de moles dos cátions presentes nas suspensões, bem como dos cátions adsorvidos na superfície das partículas argilosas.

A caracterização realizada mostrou que as matérias-primas selecionadas possuíam variabilidade de propriedades que permitiram identificar diferenças e semelhanças no comportamento reológico e no consumo de defloculante. Observou-se que as argilas não possuíam fração significativa de montmorilonita, o que poderia dificultar a interpretação dos resultados.

A fração coloidal está intimamente ligada à fração argilosa, e como a área superficial BET está correlacionada com a fração coloidal, seria esperado que houvesse correlação desses valores com a fração argilosa. Excluindo-se o caulim, o valor da correlação entre BET e fração argilosa é de até 0,91.

A capacidade de troca catiônica (CTC) está diretamente relacionada ao tipo de fase argilomineral e sua quantidade em uma argila. Assim, esses dois parâmetros são relevantes ao analisar o consumo de defloculante. O BET representa a condição física e o CTC a condição química da superfície dos argilominerais.

Concluiu-se que as variáveis que apresentam maior correlação entre si foram: (1) a fase e a CTC (a CTC aumenta para as argilas que apresentam illita/ muscovita em comparação com as que não apresentam); (2) a fração abaixo de 0,2 e 2 μm com o BET (quanto maior for a fração, maior será o BET).

Logo, o BET e a fase predominante são os dois parâmetros mais relevantes ao analisar o consumo de defloculante. Todas as argilas deflocularam bem, porém houve diferenças significativas nas viscosidades, sendo os valores maiores para as argilas AC-2 e AI-2, que apresentaram maior fração de caulinita, maior área de superfície específica e maior fração abaixo de 0,2 e 2 μm . Assim, conclui-se que as propriedades que afetam o consumo de defloculante estão relacionadas com a natureza e quantidade da fase mineralógica presente nas matérias-primas.

Para os cátions adsorvidos à superfície do caulim, segue-se a ordem: silicato de lítio-sódio < silicato de sódio < silicato de potássio.

Em geral, é estabelecida uma adsorção de $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol /m². Para o número total de moles envolvido no equilíbrio, o silicato de sódio apresentou maior valor, enquanto o silicato de lítio-sódio apresentou um consumo bem inferior comparativamente e semelhante ao silicato de potássio.

As viscosidades mostraram-se maiores para o silicato de lítio-sódio e menores para o silicato de potássio. Concluiu-se que a metodologia utilizada para a obtenção da amostra da fração aquosa das suspensões das argilas não é a mais adequada, pois é possível que o equilíbrio químico entre as fases não tenha se dado por completo. Assim, sugere-se a utilização de uma centrifuga com capacidade de alta rotação. Para o caulim, onde foi possível aplicar este método, os resultados mostram-se satisfatórios.

Quantificando-se o equilíbrio químico envolvido na troca catiônica, foi possível concluir que os contra-íons dos defloculantes não apresentaram diferenças de comportamento tanto de consumo de defloculante quanto de viscosidade mínima. Já para os cátions do defloculante, notou-se que as argilas defloculadas com silicato a base de lítio as viscosidades foram superiores as das argilas defloculadas com os demais silicatos.

Pode-se concluir que a viscosidade não é função do consumo de defloculante, pois a argila que apresentou maior ou menor consumo de defloculante não foi a que necessariamente apresentou menor ou maior viscosidade. No entanto, a viscosidade é dependente da área de superfície específica da argila, de modo que quanto maior for o BET maior será a viscosidade. Para o consumo específico de defloculante, observou-se que o consumo é menor para maiores capacidade de troca catiônica da argila, independente do tipo de argilomineral predominante no sistema (caulinita ou ilita) e do teor de matéria orgânica.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Adotar a metodologia que foi aplicada neste trabalho nos estudos na área de reologia e deflocação de argilas.
- Separar a fração líquida do sistema através de centrífugas de alta rotação.
- Estudar argilas que contenham argilominerais de outros grupos, em especial as montmorilonitas
- Realizar tratamento das argilas com água oxigenada para eliminação da matéria orgânica e avaliar as diferenças no consumo de defloculante e comportamento reológico
- Avaliar o comportamento do sistema com concentrações controladas de sulfatos, cloretos cálcio e magnésio.
- Avaliar o desempenho de outros agentes defloculantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SGM – Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação mineral. **Anuário estatístico**: setor de transformação de não metálicos. 92 p. Brasília: SGM, 2008.
- [2] DE NONI, Jr. A; GARCIA, D. E.; HOTZA, D. A modified model for the viscosity of ceramic suspensions. **Ceramics International**, v. 28, n. 7, p. 731-735, 2002.
- [3] GOMES, C. M. **Avaliação do comportamento reológico de suspensões de cerâmicas triaxiais utilizando abordagem do delineamento de misturas**. 2004. 108 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- [4] ORTEGA, F. S.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Análise da relação entre distância de separação entre partículas (IPS) e viscosidade de suspensões. **Cerâmica**, v. 45, n. 295, p. 155 – 159, 1999.
- [5] GUO, L.C.; ZHANG, Y.; UCHIDA, N.; UEMATSU, K. **Influence of Temperature on Stability of Aqueous Alumina Slurry Containing Polyelectrolyte Dispersant**. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n.17, p. 345-359, 1997.
- [6] SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; SENSATO, F. R.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Rheological properties of tin oxide suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 1297-1306, 2002.
- [7] ZUPANCIC, A.; LAPASIN, R.; KRISTOFFERSSON, A. **Influence of particle concentration on rheological properties of aqueous α -Al₂O₃ suspensions**. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 18, p. 467-477, 1997.
- [8] AMORÓS, J.L. ; SANZ, V.; MESTRE, S.; BELTRÁN, V. Influencia Del contenido em sólidos y em desfloculante sobre El comportamiento viscoelástico de suspensiones arcillosas. In: VII Congreso Mundial de Calidad del Azulejo y del Pavimento

Ceramico - Qualicer 2002, 2002, Castilion. **Anais...** Castilion, 2002.

- [9] ANDREOLA, F.; CASTELLINI, E.; MANFREDINI, T.; ROMAGNOLI, M. **The role of sodium hexametaphosphate** in the dissolution process of kaolinite and kaolin. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2113-2124, 2004.
- [10] SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2 ed. v. 3 São Paulo: E. Blücher, 1992.
- [11] MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, v. 55, p. 163 – 169, 2009.
- [12] VIEIRA, C. M. F.; TERRONES, L. A.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. Características e efeito da fração granulométrica < 2 µm no comportamento de queima de uma argila Cerâmica. **Cerâmica industrial**, v. 53, p. 249 -254, 2007.
- [13] MEIRE, J. M. L. **Argilas: o que são, suas propriedades e classificações**. Comunicações técnicas: 2001. Disponível em: < www.visaconsultores.com/pdf/VISA_com09.pdf> Acesso em 26 out 2009.
- [14] PANDOLFELLI, V.C; OLIVEIRA, I. R; STUDART, A.R; PILEGGI, R. G. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000. 224 p.
- [15] COELHO, A. C. V; SANTOS, P. S; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1282-1294, 2007.
- [16] BERGAYA, F. B.; THENG, K.G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. v.1, Elsevier Science, 2006.
- [17] HOFMANN, W., **Rubber Technology Handbook**. New York: Hanser, 1989.

- [18] LIMA, R. F. S.; GUEDES, J. A.; SOUZA, L. C.; PETTA, R. A. A influência da área superficial das partículas na adsorção de elementos traços por sedimentos de fundo um estudo de caso nas adjacências da cidade de Macaíba/RN, Brasil, Workshop International -Medical Geology, **Resumo**, 2005.
- [19] MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; JÚNIOR, M. C.; TANNO, L. C.; CUCHIERATO, G.; As Matérias-Primas Plásticas para a Cerâmica Tradicional: Argilas e Caulins. **Cerâmica Industrial**, v. 9, p. 33-46, 2004.
- [20] SAMPAIO, E. **Mineralogia do solo**. Portugal: Universidade de Évora, 2006. Disponível em: <<http://home.dgeo.uevora.pt/~ems/files/Anexo%20B-03.pdf>> Acesso em: 7 out 2009.
- [21] ABC – Associação Brasileira de Cerâmica. **Panoramas setoriais: matérias-primas naturais**, 2000. Disponível em: <http://www.abceram.org.br/asp/abc_2614.asp> Acesso em: 7 out 2009
- [22] MARANGON, A. A. S. **Compósitos de PVA/Caulinita e PVA/Caulinita funcionalizada**. 2008. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- [23] WEBMINERAL. **Mineralogy Database**. Disponível em: <<http://www.webmineral.com>> Acesso em 28 dez 2009.
- [24] GARDOLINSKI, J. E; FILHO, H. P. M; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 30-35, 2003.
- [25] AMAROS, J. L; BARBA, A.; BELTRÁN, V. **Estructuras cristalinas de los silicatos y oxidos de las materias primas ceramicas**. Castellón: Instituto de Tecnologia Cerámica, 1994. 192 p.
- [26] FONT-ALTABA, M. **Atlas de mineralogia**. 4. ed. Rio de Janeiro: Livro Ibero-Americano, 1975. 82 p.

- [27] JACKSON, M. L.; MACKENZIE, R. C. **Chemical analysis in the quantitative mineralogical examination of clays.** Soil Clay Mineralogy. University of North Carolina Press, p.313. Raleigh, 1964.
- [28] SANTINI, P.; CAPUANI, D. Análise racional de argilas. **Cerâmica**, v.2, n. 5, p. 12,1956.
- [29] NETO, J. B. R. **Mecanismos de defloculação de suspensões coloidais de argilas.** 1999. 138 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.
- [30] POZZI, P; GALASSI, C. **La Reologia dei Materiali Ceramici Tradizionali.** Itália: Faenza Editrice S.p.A., 1994.
- [31] RAVAGIOLI, A. Et al. **Reologia ceramica applicata.** Itália: Faenza Editrice S.p.A., 1989.
- [32] REED, J. S. **Principles of ceramics processing.** 2 ed. New York: John Wiley and Sons, 1995, 565 p.
- [33] DERJAGUIN, B. V.; CHURAEV, N. V.; MULLER, V. M. **Surface forces.** New York: Plenum Publish Corporation, 1983.
- [34] MACOSCO, C. W. **Rheology: principles, measurements and applications.** VCH Publishers, Inc. Minneapolis, 1994.
- [35] NELSON, R. D. **Handbook of powder technology: Dispersing powders in liquids.** v. 7. Amsterdam: Elsevier, 1995.
- [36] CORNELL, R. N.,GOODWIN, J. W. OTTEWILL, R. H. Direct microscopic studies of particle motion in stable dispersions and in floccules. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 71, n. 2, p. 254-6, 1979.
- [37] GÜLER, Ç., BALCI, E., Effect of some salts on the viscosity of slip casting, **Applied Clay Science**, v. 13, n. 213, p. 213 – 218, 1998.

- [38] HOLDRIDGE, D. A.; MOORE, F. **The significance of clay: water relationships in ceramics.** Review, British Research Association, 1952.
- [39] NORTON, F. H. Fundamental study of clay: VIII, a new theory for the plasticity of clay – water masses. **Journal of the American Ceramic Society.** v. 31, n. 8, p. 236 – 41, 1948.
- [40] ATKINS, P.; LORETTA, J. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- [41] MORRISON, R.; BOYD, R. **Química orgânica.** Fundação Gulbenkian. 8 ed. Lisboa: 1983.
- [42] PERREIRA, F. R. **Influência do processo de preparação nas características reológicas de suspensões cerâmicas.** 2001. 64 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- [43] HOTZA, D. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas. **Cerâmica.** v. 43, n. 7, p.157 – 164, 1997.
- [44] HUNTER, R. J. **Introduction to modern colloid science.** New York: Oxford Science Publications, 1994.
- [45] MIKKELSEN, L. H; KEIDING, K. Equilibrium aspects of the effects of shear and solids content on aggregate deflocculation. **Advances in Colloid and Interface Science.** V. 32 p. 1999-?.
- [46] MORENO, R. The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology: Part I - $\frac{3}{4}$ Solvents and Dispersants. **Am. Ceram. Soc. Bull.** V. 71, n. 10, p. 1521-31, 1992
- [47] FILHO, V. S.; SILVA, M. I. V. **Importância das Substâncias Húmicas para a Agricultura.** Empresa Estadual de Pesquisas Agropecuária da Paraíba S.A. Disponível em:< <http://www.emepa.org.br/anais/volume2/av209.pdf>> Acesso em: 15 jan 2011.

- [48] NAVARRO, J. E.E.; ALBARO, J. L. A.; FUSTER, M. M. **Tecnología cerâmica:** pastas cerâmicas. v. 2. Valencia: Instituto de Química Tecnica - Universidad de Valência, 1999.
- [49] BARAK, P. Double Layer Theory Prediction Al-Ca Exchange on Clay and Soil. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 133, n. 2, p.479-90, 1989.
- [50] PEREZ, F. Inovações em Produtos Defloculantes para Barbotinas Cerâmicas de Via Úmida. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 4, p. 31 – 33, 2007.
- [51] RIBEIRO, C. G.; CORREIA, M. G.; FERREIRA, L. G.; GONÇALVES, A. M.; RIBEIRO, M. J. P.; FERREIRA A. A. L. Estudo sobre a Influência da Matéria Orgânica na Plasticidade e no Comportamento Térmico de uma Argila. **Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 3, p. 1-4, 2004.
- [52] BERGSTRÖM, L.; SJÖBERG, M.; JÄRNSTRÖM. **Concentrated kaolinite suspensions:** Polymer Adsorption and rheological properties. Science of Whitewares. P.65 – 101, 1995.
- [53] NAPER, D. H. **Polymeric stabilization of colloidal dispersions.** Sydney: Academic Press, 1983.
- [54] DE NONI Jr, A.; CORREIA, S. L; CURTO, K. A. S; PEREIRA, F. R; HOTZA, D. Aplicação do delineamento de mistura na avaliação de Propriedades reológicas de suspensões cerâmicas de Argila, quartzo e feldspato. In: XV CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2002, Natal, RN. **Anais...** Rio Grande do Norte : PDCEM-CCET-UFRN, 2002.
- [55] ZERROUK, R.; FOISSY, A.; MERCIER, R.; CHEVALLIER, Y.; MORAWSKY, J. C. Study of Ca²⁺ induced silica coagulation by small angle scattering. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 139, p.20-29, 1990.
- [56] ORTEGA, F.S. et al, Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas: Parte II, **Cerâmica**, v. 43, p. 238 – 243, 1997.

- [57] BAST, R., On the Use of Dispersants and Deflocculants. **DKG** v. 67, n. 9, p. 395-398, 1990.
- [58] DIZ, H. M. M.; RAND, B. The mechanism of deflocculation of kaolinite by polyanions. **British Ceramic Transaction Journal**. v. 89, p.77-82, 1990.
- [59] OTSUBO, Y.; WATANABE, K. Rheological behavior of silica suspensions during bridging flocculation induced by shear. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 133. p. 491-94, 1989.
- [60] MARTINS, G. J. M. **Influência da dureza da água em suspensões de esmalte cerâmico**. 2001. 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- [61] TRAIPIHOL, N.; SUNTAKO, R.; CHANTHORNTHIP, K. Roles of polymeric dispersant charge density on lead zirconate titanate aqueous processing . **Ceramics International**, v. 36, p. 2147-2153, 2010.
- [62] ROMAGNOLI, M.; ANDREOLA, F. Mixture of deflocculants: A systematic approach. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1871-1874, 2007.
- [63] RAMACHANDRA, R.; ROOPA, H. N.; KANNAN, T. S. **The Characterization of Aqueous Silicon Slips**. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 2763 – 2771, 1999.
- [64] GOMES, C. M.; REIS, J. P.; LUIZ, J. F.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas. **Cerâmica**, v. 51, p. 336-342, 2005.
- [65] LOPEZ, B. M. C.; RAND, B.; RILEY, F. L. **Polymeric stabilisation of aqueous suspensions of barium titanate**. Part I: Effect of pH. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 1579-1586, 1999.

- [66] STEIN, H. N. Rheological behavior of suspensions. In: CHEREMISINOFF. **Encyclopedia of fluid mechanics: slurry flow technology**. Houston: Gulf Publishing. v 5, p. 3-47, 1986.
- [67] RODRIGUES NETO, J. B. **Caracterização do processo de moagem de uma massa cerâmica grés**. 1994. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1994.
- [68] BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An introduction to Rheology**. Amsterdam: Elsevier, 1993.
- [69] DINGER, D. R., **Rheology for ceramists**, Kearney: Morris Publishing, 2002.
- [70] FUNK, J. E., DINGER, D. R. **Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing**. London: Kluwer Academic Publishers, 1994, 786 p.
- [71] SACKS, M. D.; TSENG, T. Role of sodium citrate in aqueous milling of aluminum oxide. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 66, n. 4, p.242-247, 1983.
- [72] MEWIS, J; WAGNER, N. J. Thixotropy. **Advances in Colloid and Interface Science**. 13 p., 2009. Disponível em: <://www.sciencedirect.com/science> Acesso em 03 nov 2009.
- [73] MENDES, S. F. **Química**: texto experimental. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Varginha, 2006. Disponível em: <http://www.varginha.cefetmg.br/varginhaOLD/galerias/Arquivos_Varginha/Apostilas/QUIMICA.pdf> Acesso em: 12 jan 2010.
- [74] CANCINO, L. R. **Análise de equilíbrio, cinética química da ignição térmica e propagação de chama plana laminar de misturas de hidrocarbonetos leves com ar**. 2004. 187 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

- [75] PINHEIRO, M. **Lei de ação das massas**. Universidade Federal do Pará. Disponível em: <<http://www.ufpa.br/ccen/quimica/lei%20da%20acao%20das%20massas.htm>> Acesso em: 12 jan 2010.
- [76] WHITE, P. D. **Química: A ciência central**. 9. ed: Prentice Hall, 2005.
- [77] MYERS, A. L.; Thermodynamics of Adsorption. **Chemical Thermodynamics for Industry**. Ed. T.M. Letcher, 2004.
- [78] UNER, D. O. A sensible mechanism of alkali promotion in Fischer Tropsch synthesis: Adsorbate mobilities. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 37, p. 2239-2245, 1998.
- [79] COELHO, C. **Quantificação de fases mineralógicas de matérias-primas cerâmicas via numérica**. 2002. 92 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
- [80] COELHO, C.; HOTZA, D.; ROQUEIRO, N. Phases Quantification of Ceramic Raw Materials . In: VII Congreso Mundial de Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico - Qualicer 2002, 2002, Castelion. **Anais...** Castelion, 2002.
- [81] GRIM, R.; E. **Clay mineralogy**. New York: McGraw Hill, 1953.

ANEXO 1 – Suspensão cerâmica + água sobrenadante após 15 dias de repouso.



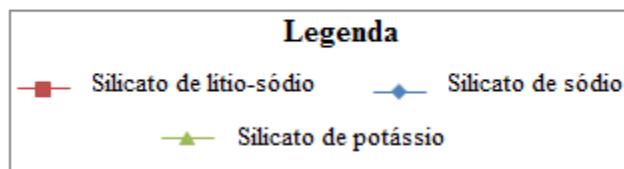
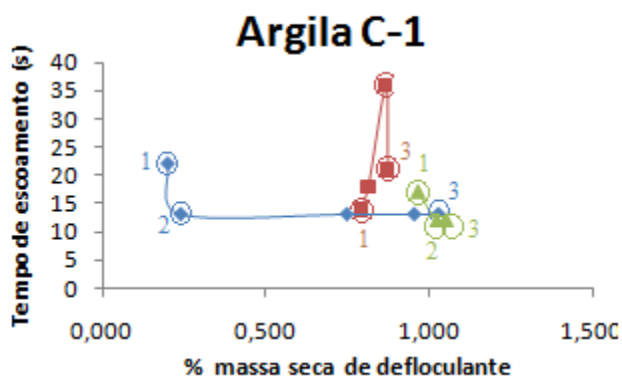
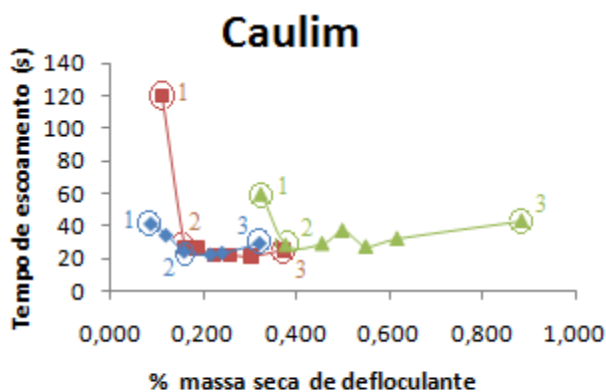
ANEXO 2 – Ângulo de refração e intensidade para a muscovita e ilita.

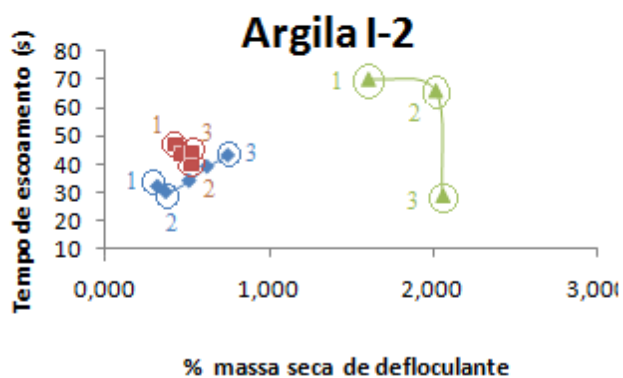
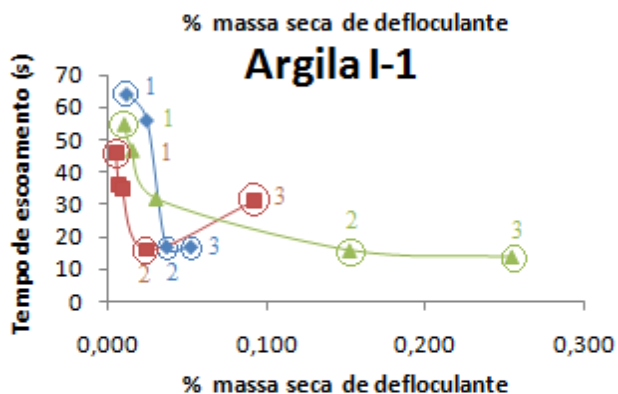
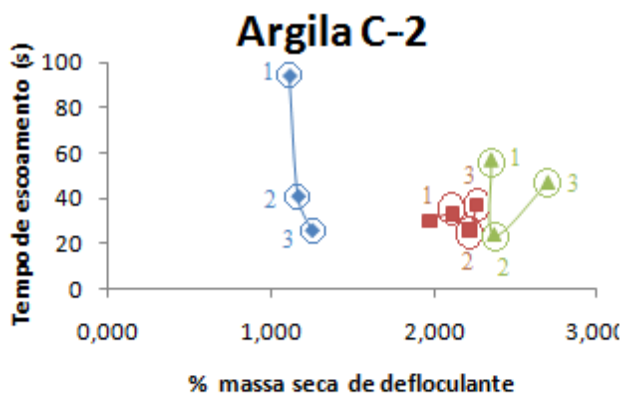
Tabela 26 - Ângulo de refração e intensidade para a muscovita e ilita^[81].

Muscovita			Ilita		
d*	Ângulo	Intensidade	d	Ângulo	Intensidade
9,98	8,90	Intensa	9,98	8,85	Intensa
4,99	17,80	Intensa	4,97	17,83	Fraca
4,49	19,80	Intensa	4,47	19,85	Intensa
4,46	19,90	-	4,43	20,00	-
3,33	26,70	Muito intensa	3,66	24,00	-
3,20	27,86	Média	3,31	26,91	Média
3,00	29,76	Média	3,20	27,86	Muito fraca
2,88	31,00	Média	2,98	29,96	Fraca
2,57	35,00	Muito intensa	2,84	31,48	Muito fraca
			2,56	35,00	Intensa

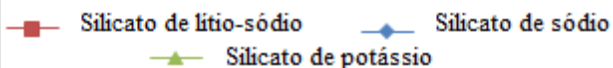
* distância interplanar

ANEXO 3 – Curvas de deflocação indicando os pontos selecionados.

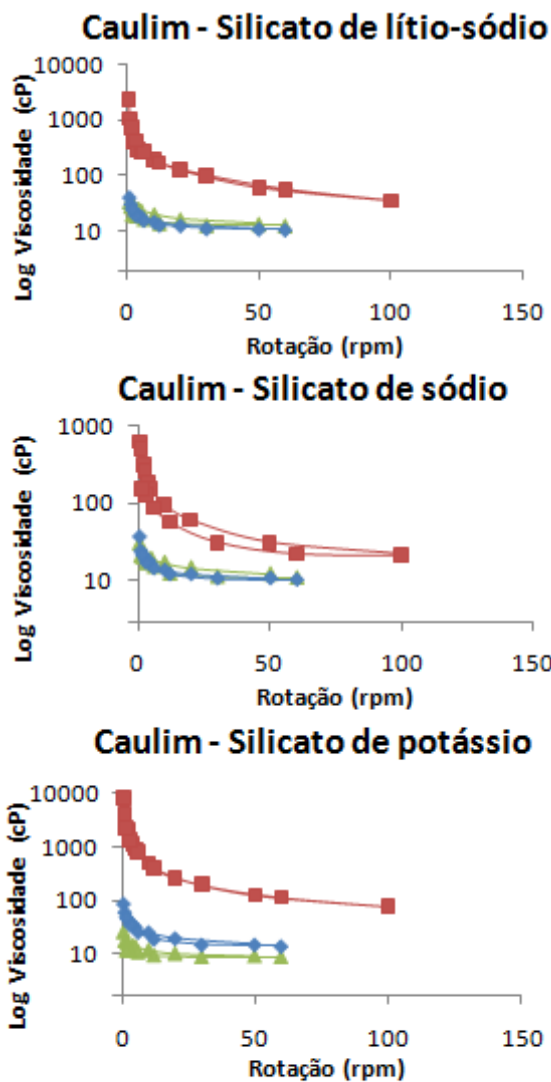




Legenda

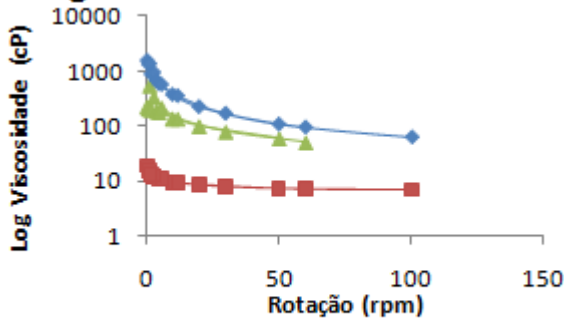


ANEXO 4 – Viscosidades das suspensões para os pontos selecionados

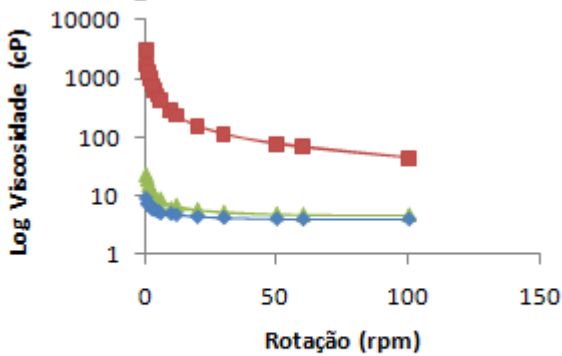


Legenda: ■ Ponto 1 ▲ Ponto 2 ◆ Ponto 3

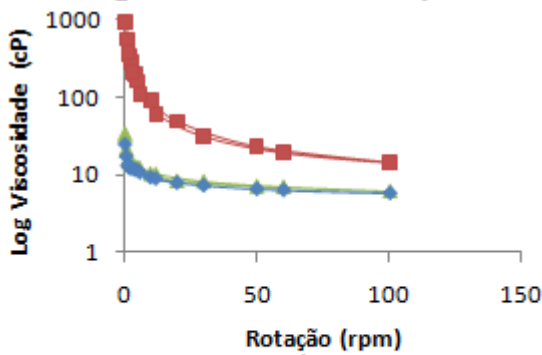
Argila C-1 - Silicato de lítio-sódio



Argila C-1 - Silicato de sódio

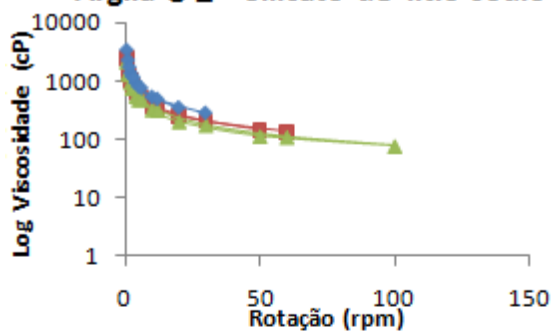


Argila C-1 - Silicato de potássio

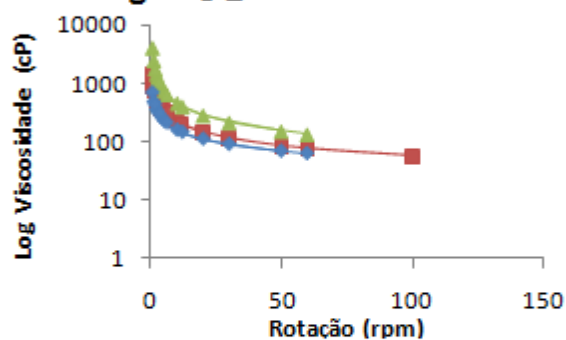


Legenda: ■ Ponto 1
▲ Ponto 2 ◆ Ponto 3

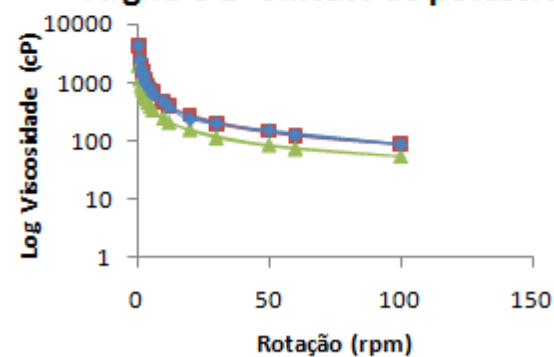
Argila C-2 - Silicato de lítio-sódio



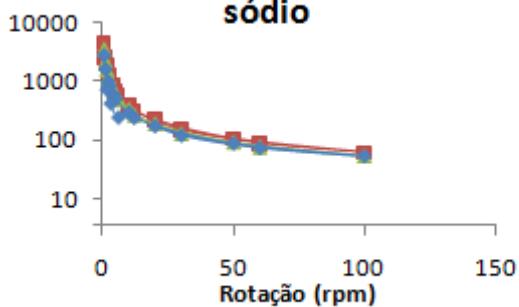
Argila C-2 - Silicato de sódio



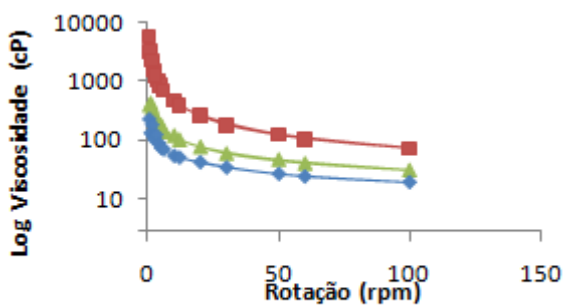
Argila C-2 - Silicato de potássio



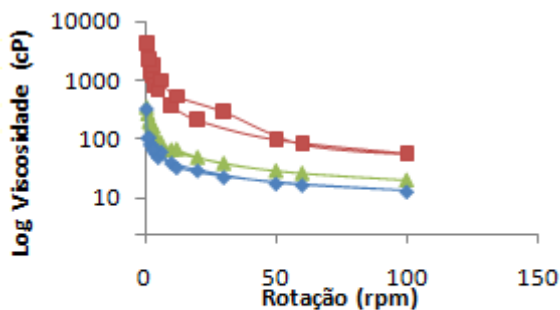
Argila I-1 - Silicato de lítio-sódio



Argila I-1 - Silicato de sódio

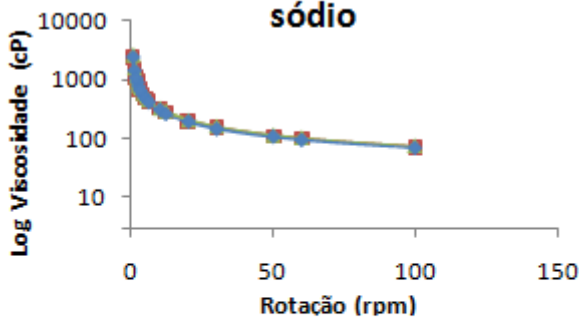


Argila I-1 - Silicato de potássio

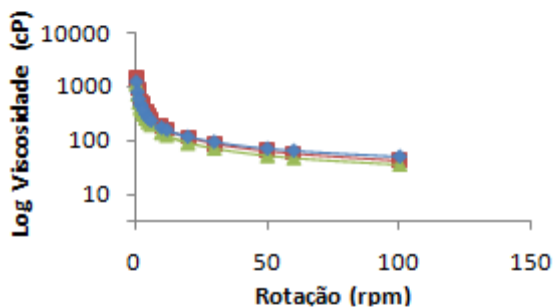


Legenda: ■ Ponto 1 ▲ Ponto 2 ◆ Ponto 3

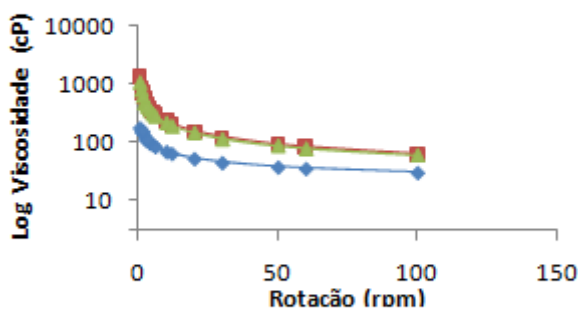
Argila I-2 - Silicato de lítio-sódio



Argila I-2 - Silicato de sódio



Argila I-2 - Silicato de potássio



Legenda: ■ Ponto 1
▲ Ponto 2 ◆ Ponto 3

