

INFLUÊNCIA DA DUREZA DA ÁGUA EM SUSPENSÕES DE ESMALTE CERÂMICO

GERALDO JORGE MAYER MARTINS

**Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a
obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**

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

Florianópolis, outubro de 2001

INFLUÊNCIA DA DUREZA DA ÁGUA EM SUSPENSÕES DE ESMALTE CERÂMICO

A PRESENTE DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO MATERIAIS PARTICULADOS: CERÂMICA E METALURGIA DO PÓ E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Prof. Dr. Ing. Humberto Gracher Riella – Orientador

Banca examinadora

Ingeborg Kühn, Dra. Eng. (PGMat/EMC/UFSC) - Presidenta

Humberto Jorge José, Dr. (EQA/UFSC)

Nivaldo C. Kuhenen, pH. D. (EQA/UFSC)

Adilson O. da Silva, Dr. (CTC)

À minha querida mãe Lila, por sua bravura e exemplo de vida e à minha esposa Dulcilene e meu filho Gabriel pela compreensão de meus inúmeros defeitos.

EXPRESSO MEUS AGRADECIMENTOS:

Ao Dr. Ing. Humberto Gracher Riella, orientador e amigo pelos conhecimentos transmitidos e pelo permanente apoio dado aos momentos de dificuldades;

Ao Dr. Ing. Dachamir Hotza, pelos conselhos e incentivos dedicados a este trabalho;

A Fritta SL do Brasil e meu amigo Jurandir Silveira, pela disponibilidade das matérias primas utilizadas neste trabalho;

Ao programa de Pós-Graduação de Materiais da UFSC e seus professores, pelo conhecimento recebido, apoio, aos experimentos e conclusão deste trabalho.

Aos amigos Prof. Dr. Ing. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Adilson Silva, Eng. Michael Peterson, Eng. Maria Degmar Machado, Juliane Felício e Cleverton Lemos pelas prazerosas horas de discussão construtivas e apoio para a realização deste trabalho;

Ao CTC – Centro de Tecnologia em Cerâmica pela disponibilidade de suas instalações;

A meus professores e amigos do PGMAT/UFSC pelo esforço e carinho em compartilhar parte de seus conhecimentos;

A meus professores da Universidade Estadual de Ponta grossa – UEPG, pelo exemplo e estímulo, em especial ao Dr. Sidnei Pianaro, Dr. José Roberto Zara, Dra. Adriana Chinelatto e Dr. Luiz Maurício Resende por apresentarem-me o fascinante mundo da pesquisa científica;

A toda minha família pelo incentivo e compreensão.

RESUMO

A terra possui abundância na quantidade de água e diversidade nos tipos existentes. O contato com os diversos elementos químicos da natureza faz com que encontremos águas com composição e propriedades diferentes. A existência dos íons Ca^{2+} , faz surgir à propriedade denominada de dureza que altera com relevância as propriedades físico-químicas e reológicas da água e suspensões preparadas com ela. Este estudo analisou as interferências da água com diversos teores de dureza nas características reológicas de uma suspensão de esmalte cerâmico. Os esmaltes foram caracterizados através de análise química, pH, condutividade iônica, potencial zeta, curvas de defloculação e fluxo. Embora a variação da dureza não tenha alterado o processamento de moagem, elevou a viscosidade e a tensão de cisalhamento das suspensões, provocando também o aparecimento do caráter tixotrópico nas suspensões. Este fenômeno pode ser explicado pelo consumo do tripolifosfato de sódio, ao sequestrar os íons causadores da dureza, diminuindo a quantidade de aditivo disponível para deflocular a suspensão. Variando-se o gradiente de velocidade adotado para a medida de viscosidade e tensão de cisalhamento observou-se que os valores se alteram, porém o comportamento reológico da suspensão permanece o mesmo independentemente do gradiente adotado.

ABSTRACT

The land owns abundance in water and diversity quantity in the existing types. The contact with the several chemical elements of nature does find waters with composition and different properties. The existence of Ca^{2+} ions, it does arise to the property denominated of hardness that changes with relevance the physicist-chemical properties and reologics of water and suspensions ready with her. This study analyzed the interferences of water with hardness several contents in the characteristic reologics of a suspension of ceramic enamel. The enamels were characterized through chemical analysis, pH, ionic conductivity, zeta potential, deflocculates and flux curves. Although the variation of the hardness does not have changed the grind processing, it elevated the viscosity and shear stress of the suspensions, also provoking the appearance of the character tixotrópico in the suspensions. This phenomenon can be explained by the consumption of tripolifosfato of sodium, when kidnapping the causers ions of the hardness, decreasing the quantity of available additive for deflocular the suspension. Varying itself the speed gradient adopted for stress shear viscosity and tension measure that the values was observed change, however the behavior of the suspension remains the same regardless of the adopted gradient. It also was observed the regardless of the temperature there is the harmful action in the characteristic reologics.

ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – REVISÃO CONCEITUAL.....	2
2.1 – ÁGUA.....	2
2.1.1 – Formação e propriedades.....	2
2.1.2 – Estrutura da molécula.....	5
2.1.3 – Equilíbrio iônico.....	7
2.2 – DUREZA.....	10
Erro! Indicador não definido.	
2.2.1 – Formação dos minerais com elevados teores de cálcio e magnésio.....	10
2.2.2 – Dissociação do carbonato de cálcio	13
2.2.3 – Características da água dura e cristalização do carbonato de cálcio	15
2.2.4 – Abrandamento da dureza	17
2.3 – REOLOGIA.....	21
2.3.1 – Reologia e viscosidade.....	21
2.3.2 – Comportamento reológico de suspensões	23
2.3.3 – Reologia das suspensões de argilominerais	26
2.3.4 – Mecanismos de estabilização de suspensões.....	31
2.3.5 – Propriedades coloidais do sistema argila-água	36
2.4 – INDÚSTRIA CERÂMICA	44
2.4.1 – Revestimentos cerâmicos	44
2.4.2 – Esmalte cerâmico	45

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	56
3.1 – MATÉRIAS PRIMAS UTILIZADAS.....	56
3.2 – TÉCNICAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	58
3.2.1 – Análise química	58
3.2.2 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica	58
3.2.3 – Distribuição de tamanho de partículas	58
3.2.4 – Condutividade iônica e potencial zeta	59
3.2.5 – Potencial de hidrogênio - pH	60
3.2.6 – Curvas de defloculação e fluxo.....	61
3.3 – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA COM PROPRIEDADES ESPECÍFICAS (DUREZA CONTROLADA).....	62
3.3.1 – Análise química da água	65
3.4 – PREPARAÇÃO DO ESMALTE.	67
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
5 – CONCLUSÕES FINAIS.....	85
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	78

LISTAS DE FIGURAS

FIGURA 1 –	Esquema mostrando o ciclo da água [6].	03
FIGURA 2 –	Esquema mostrando a ação da tensão superficial da [9].	04
FIGURA 3 –	Diagrama da molécula da água.	05
FIGURA 4 –	Cadeia de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio [12].	06
FIGURA 5 –	Cadeia de moléculas de água ligadas por dipolos [10].	07
FIGURA 6 –	Esquema do processo de formação dos minerais [29].	12
FIGURA 7 –	Esquema demonstrando a formação do carbonato de cálcio [11].	14
FIGURA 8 –	Incrustação gerada pela presença de água com elevada dureza, [30].	15
FIGURA 9 –	Na figura (a) [35] é mostrado a troca de Ca^{2+} e Mg^{2+} por íons Na^+ , enquanto a figura (b) mostra um esquema geral do processo de osmose reverso por membranas semipermeáveis [31].	19
FIGURA 10 –	Capacitor formado por um eletrodo de cerâmica dentro de um tubo para a passagem de água para aplicação do processo de osmose reversa [35].	20
FIGURA 11 –	Modelo de Newton para definir a viscosidade de laminas de fluídos ou planos paralelos com área “a”, separadas por uma distância infinitesimal “ Δx ”, e movidas com uma variação de velocidade “ Δv ” [41].	22

- FIGURA 12 – Desenho esquemático indicando o efeito da presença de uma partícula esférica sobre as linhas de fluxo de um fluido submetido ao cisalhamento: (a) fluido isento de partícula e (b) fluido contendo partícula [26]. 24
- FIGURA 13 – Comportamento básico dos fluidos: (1) newtoniano; (2) de Bingham; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento [25]. 25
- FIGURA 15 – Desenho esquemático da parcela de água ocupada no reconhecimento da superfície e preenchimento dos interstícios entre partículas em contato (a), e da parcela que promove a separação entre as partículas da suspensão (b) [56]. 27
- FIGURA 16 – Esquema da relação entre viscosidade, pH e concentração de sólidos [58]. 28
- FIGURA 17 – Diagrama esquemático indicando a influência da dispersão das partículas e da distribuição granulométrica sobre as características reológicas e de empacotamento das partículas, evidenciando a sinergia entre essas variáveis [26]. 29
- FIGURA 18 – Curva de energia neta de interação [60]. 30
- FIGURA 19 – Fenômeno de sedimentação de partículas em suspensões dispersas (a), e aglomeradas (b) [26]. 31
- FIGURA 20 – Mecanismos de estabilização de suspensões: (a) através de cargas nas superfícies das partículas, (b) da adsorção de moléculas poliméricas e (c) da adsorção de moléculas ionizadas ou polieletrólitos [68]. 33

- FIGURA 22 – Diagrama das reações formadoras do poliacrilato de sódio (a) e poliacrilamida (b), dois defloculantes amplamente usados no setor cerâmico [50]. 34
- FIGURA 23 – Diagrama das moléculas do hexametáfosfato de sódio $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, (a) e do tripolifosfato de sódio $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, (b) [57]. 35
- FIGURA 24 – As partículas de argila em dispersão tornam-se carregadas [22]. 37
- FIGURA 25 – Carga superficial de uma partícula de argila para diversos valores de pH [40]. 38
- FIGURA 26 – (a) sistema com predominância de forças atrativas, onde as partículas se chocam e se agrupam. O sistema (b) mostra uma predominância das forças repulsivas, embora haja choques, não há a adesão de partículas [60]. 39
- FIGURA 27 – Colóide circundado por íons e contra-íons. À esquerda se observa as trocas e densidades das cargas ao redor do colóide, enquanto que à direita é mostrada a distribuição dos íons positivos e negativos em volta da partícula [60]. 40
- FIGURA 28 – Do lado esquerdo é mostrada a variação da densidade (concentração) dos íons positivos e negativos com o incremento da distância em relação ao colóide. À direita é mostrada a camada difusa em relação à distância do colóide [60]. 41
- FIGURA 29 – Esquema mostrando a localização do potencial zeta. A relação entre o potencial de superfície e o potencial zeta depende do nível de íons da solução ou suspensão. Para a água, o tamanho da dupla camada faz com que o potencial zeta seja próximo ao potencial de superfície [60]. 42

FIGURA 30 – Principais etapas usualmente envolvidas no processamento de revestimentos cerâmicos [26].	44
FIGURA 31 – Reservatórios para armazenamento de esmaltes cerâmicos [75].	49
FIGURA 32 - Campana para aplicação de esmalte – Fotografia tirada de uma linha de esmaltação	51
FIGURA 33 – Esquema mostrando o escoamento de uma suspensão de esmalte através de uma campana [77]	51
FIGURA 34 – Esquema gráfico do comportamento reológico de uma suspensão para aplicação em campana [77].	52
FIGURA 35 – Distribuição de tamanhos de partículas de uma suspensão para aplicar em campana [77].	53
FIGURA 36 – Esquema de funcionamento de um disco giratório para aplicação de esmalte [77].	53
FIGURA 37 – Esquema da técnica de aplicação de esmaltes via espátula e tela serigráfica, onde: “e” é a espessura da cerda da tela, “ V_1 ” a velocidade do avanço da espátula, “ V_2 ” a velocidade da passagem do esmalte pela tela ate atingir o suporte e “d” a abertura da tela [42].	54
FIGURA 38 – Esquema da técnica de aplicação de esmaltes via pincel, onde: “e” é a espessura e “L” a largura do grupo de cercas, “V” a velocidade do avanço do pincel, “F” a força aplicada, e “d” acamada aplicada [42].	54

FIGURA 39 –	Esquema da técnica de aplicação de esmaltes via seca. Onde o esmalte passa através de uma peneira e cai sobre o suporte em movimento [42].	55
FIGURA 40 –	Esquema de atuação do analisador de tamanho de partícula [81].	59
FIGURA 41 –	Célula de medida da mobilidade eletroforética do Zeta Plus Meter [72].	59
FIGURA 42 –	Geometria de duplos cilindros concêntricos [43].	61
FIGURA 43 –	Gráfico da condutividade iônica e absorbância da solução em relação à adição de CaCO_3 (direita) e gráfico do pH em relação à adição de CaCO_3 (esquerda).	63
FIGURA 44 –	Curva de Análise Térmica Diferencial (verde) e Termogravimétrica (azul), realizada no carbonato de cálcio usado a definição do percentual de água presente no CaCO_3 utilizado.	64
FIGURA 45 –	Gráfico da variação do pH em relação à concentração de íons Ca^{2+} em mg $\text{CaCO}_3/\text{l H}_2\text{O}$.	69
FIGURA 46 –	Gráfico da variação da condutividade iônica em relação à concentração de íons Ca^{2+} em mg $\text{CaCO}_3/\text{l H}_2\text{O}$.	69
FIGURA 47 –	Gráfico da variação do potencial zeta em relação à concentração de íons Ca^{2+} em mg $\text{CaCO}_3/\text{l H}_2\text{O}$.	70
FIGURA 48 –	Curva de distribuição cumulativa de tamanho de partículas.	71
FIGURA 49 –	Gráfico do pH em relação à dureza da água para a água e o esmalte	73

FIGURA 50 – Gráfico da condutividade iônica em relação à dureza da água para a água e o esmalte	73
FIGURA 51 – Gráfico do potencial zeta em relação à dureza da água para a água e o esmalte	74
FIGURA 52 – Gráfico da viscosidade em relação ao gradiente de velocidade com o incremento da dureza da água realizado a 25 °C.	76
FIGURA 53 – Gráfico da viscosidade em relação ao gradiente de velocidade com o incremento da dureza da água realizado a 40 °C.	77
FIGURA 54 – Gráfico da viscosidade em relação ao gradiente de velocidade com o incremento da dureza da água realizado a 60 °C.	78
FIGURA 55 – Gráfico da tensão de escoamento em relação ao gradiente de velocidade com o incremento da dureza da água realizado a 25 °C.	79
FIGURA 56 – Gráfico da tensão de escoamento em relação ao gradiente de velocidade com o incremento da dureza da água realizado a 40 °C.	80
FIGURA 57 – Gráfico da tensão de escoamento em relação ao gradiente de velocidade com o incremento da dureza da água realizado a 60 °C.	81
FIGURA 58 – Gráfico da tensão de escoamento em relação à dureza da água utilizada para vários gradientes de velocidade a 25 °C.	83
FIGURA 59 – Gráfico da viscosidade em relação à dureza da água utilizada para vários gradientes de velocidade a 25 °C.	83
FIGURA 60 – Gráfico da viscosidade em relação à temperatura do sistema para os gradientes de 100 s ⁻¹ ; 300 s ⁻¹ ; 500 s ⁻¹ e 1000 s ⁻¹ .	84

LISTA DE SÍMBOLOS

Å – ângstrom	EDTA - ácido de etileno diaminatetraacético
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - complexo hidratado de cálcio	ϕ - concentração de sólidos
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ – bicarbonato de cálcio	Fe^{2+} - íon divalente de ferro
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ - hidróxido de cálcio	Fe_2O_3 - óxido férrico
Ca^{2+} - íon de cálcio.	$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação
CaCO_3 - carbonato de cálcio.	γ - deformação
CaF_2 - fluorita	G - constante de proporcionalidade
$\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ - dolomita	$[\eta]$ - Viscosidade intrínseca do líquido
CaSO_4 - anidrita	$\dot{\eta}$ - viscosidade aparente
CH_3COOH - ácido acético	η - viscosidade dinâmica
CH_4 - metano	η_o - viscosidade do meio
Cl^- - íon cloreto	η_R - viscosidade relativa
$\text{ClCH}_2\text{COO}-\text{Na}^+$ - monocloroacetato de sódio	η_s - viscosidade em relação à concentração de sólidos
CMC - carboximetilcelulose de sódio	H – distância entre as placas do capacitor
CO_2 - dióxido de carbono	$(\text{HCO}_3)_2^{-2}$ – íon bicarbonato
CO_3^{2-} - íon carbonato	H^+ - íon hidrônio
ΔG – energia livre de Gibbs	H_2CO_3 - ácido carbônico
ΔG_f° - energia livre de Gibbs total	H_2S - ácido sulfídrico
d - distância	H_2Se – ácido selenídrico
D_{50} - diâmetro médio de distribuição de tamanho de partículas	H_2Te – hidreto de telúrio
DVLO - abreviação de “Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek”	HCO_3^- - íon bicarbonato
ϵ_o - constante dielétrica do vácuo	HNO_3 - ácido nítrico
ϵ_r - constante dielétrica do meio	IPS - inter-particle spacing (espaço entre as partículas)
E - intensidade do campo elétrico.	K - constante de equilíbrio
	K_2O - óxido de potássio

K_w - produto iônico da água	NaOH - hidróxido de sódio
Li_2CO_3 – carbonato de lítio	OH^- - hidroxila.
Li_2O - óxido de lítio	$[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$ - íon Polifosfato
μ_e - mobilidade eletroforética	P_2O_5 – pentóxido de fósforo
$[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ - complexo hidratado de magnésio	$P_3O_{10}^{5-}$, - íon tripolifosfato
M - elemento químico na superfície do óxido, do tipo: Al, Si, Mg, etc.	PAA - ácido poliacrílico
Me^{2+} - íon metálico divalente na superfície do óxido, do tipo: Al, Si, Mg, etc.	PbO - óxido de chumbo
Mg, $FeO_2[SiO_4]$ - olivina	PCZ - ponto de carga zero
$Mg[(B_2O_5) \cdot H_2O]$ - ascarita	pH - potencial hidrogeniônico.
$Mg[OH]_2$ - brucita	PMAA - ácido polimetacrílico.
Mg^{2+} - íon de magnésio.	q - carga elétrica
$Mg_5[OH(CO_3)_2]_2 \cdot 4H_2O$ - hidromagnesita.	S^{2-} - íon divalente de enxofre (sulfeto)
MgCl - cloreto de magnésio	SiO_2 - dióxido de silício (sílica)
$MgCO_3$ - carbonato de magnésio	SnO_2 - óxido estânico
MgO - óxido de magnésio	SO_3 - trióxido de enxofre
$MgO_2[(OH_2) CO_3] \cdot 3H_2O$ - artinita	SO_4^{-2} – íon sulfato
MnO - óxido de manganês	τ - tensão aplicada a um material
Na^+ - íon de sódio	TiO_2 - óxido de titânio
Na_2CO_3 - carbonato de sódio.	TPF - tripolifosfato de sódio
Na_2O – óxido de sódio	UMA – unidade de massa atômica
Na_2SiO_3 - silicato de sódio	ν - viscosidade cinemática
Na_2SO_4 – sulfato de sódio	V_s - fração volumétrica de sólidos.
$Na_5P_3O_{10}$ - polifosfato de sódio	V_{sm} - máxima fração volumétrica de sólidos que a suspensão pode suportar
$Na_6P_6O_{18}$ - hexametáfosfato de sódio	ζ - potencial zeta ou potencial eletrocinético
NaAlZ - zeólito	ZnO - óxido de zinco
	ZrO_2 - óxido de zircônio

LISTAS DE TABELAS,

TABELA 1 –	Classificação, fonte e descrição dos principais tipos de águas naturais [8].	02
TABELA 2 –	Propriedades físicas da água e de outros compostos formados por hidrogênio e elementos do grupo VI A da tabela periódica.	04
TABELA 3 –	Concentração dos íons de hidrogênio em soluções.	09
TABELA 4 –	Minerais fornecedores de cálcio e magnésio e suas principais características.	12
TABELA 5 –	Esquema mostrando os mecanismos e a energia envolvidos na dissociação do CaCO_3 [10].	13
TABELA 6 –	Classificação da água quanto a sua dureza.	17
TABELA 7 –	Viscosidade e seus principais componentes.	23
TABELA 8 –	Resumo dos principais tipos de comportamentos e seus modelos de dimensionamento.	25
TABELA 9 –	Principais defloculantes usados no setor cerâmico e suas características.	34
TABELA 10 –	Influência da massa molar na aplicabilidade dos polieletrólitos.	35
TABELA 11 –	Constituintes básicos dos esmaltes cerâmicos .	46

TABELA 12 – Matérias primas utilizadas na obtenção de esmaltes cerâmicos.	46
TABELA 13 – Relação das principais impurezas encontradas na água e seus efeitos.	47
TABELA 14 – Classificação das águas para a utilização na produção de esmaltes cerâmicos.	48
TABELA 15 – Valores característicos de uma suspensão para aplicação em campana.	52
TABELA 16 – Composição química da frita.	56
TABELA 17 – Características técnicas da frita utilizada.	57
TABELA 18 – Composição química do caulim utilizado.	57
TABELA 19 – Variação da condutividade iônica, pH, absorbância em relação ao incremento da concentração de CaCO_3 na água deionizada.	62
TABELA 20 – Massa utilizada de carbonato de cálcio a ser adicionadas á Água 000.	65
TABELA 21 – Formulação padrão para o estudo.	67
TABELA 22 – Potencial zeta, condutividade iônica e pH das águas sintéticas.	68
TABELA 23 – Potencial zeta, condutividade iônica e pH das águas sintéticas e dos esmaltes preparados com elas.	72

1 – INTRODUÇÃO

Para a produção de revestimentos cerâmicos são consumidos de 8 a 15 litros de água por metro quadrado utilizado no setor de preparação de massa (via úmida) e de 0,4 a 0,6 litros na preparação do esmalte cerâmico [1]. Como o Brasil produz cerca de $500 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{ano}$ [2]. O consumo de água pelo setor está entre 4 e 7,5 bilhões de litros de água por ano. Estes valores justificam um maior conhecimento da água utilizada no processamento, pois ela terá interferência na qualidade do esmalte resultante e sua aplicabilidade. A técnica mais utilizada pelo setor é a por campana, permite a obtenção de camadas uniformes e espessas apresentando uma textura superficial adequada [3,4], porém exige suspensões reologicamente adequadas que permitiam a obtenção de uma camada com espessura constante. Esta camada deverá ser sem gretas ou grumos [5], e além do valor estético, também obtenham dentro dos padrões as características físicas como: impermeabilidade, resistência mecânica, etc., que também são definidas através das propriedades reológicas do esmalte.

Obter suspensões com as características reológicas desejadas é primordial para a sua eficiente homogeneização e minimização de custos do processo. Este parâmetro adquire importância ainda maior no processamento de obtenção e aplicação do esmalte cerâmico. Desvios no comportamento reológico leva a perda de matéria-prima e até do produto acabado. Dentro da formulação de uma peça cerâmica, tanto na etapa de moagem, quanto a esmaltação, a água possui fundamental importância, pois além de agente suspensor possui íons dissolvidos em seu meio, e estes precisam ser conhecidos e estudados a fim de que não contribuam nocivamente para o processo.

É conhecida pelo setor a dificuldade em obterem-se as propriedades reológicas desejadas quando se utilizam águas de elevada dureza. A reologia das suspensões cerâmicas consiste no estudo da deformação do fluxo de fluidos viscosos decorrentes da aplicação de uma tensão ou pressão externa.

Este trabalho investiga a ação do íon Ca^{+2} , procurando evidenciar a influência da dureza da água nas características reológicas das águas de moagem e esmaltes cerâmicos.

2 – REVISÃO CONCEITUAL

2.1 – ÁGUA

2.1.1 – Formação e propriedades

A água, constituinte essencial para a vida, é um recurso de elevada abundância, cobrindo 3/4 da superfície da Terra, e ocupando um volume de 1380^{15} m^3 aproximadamente [6].

Cerca de 97 % da água existente no globo terrestre encontra-se nos oceanos, contendo elevada quantidade de minerais dissolvidos. Os outros 3 % correspondem à água potável dos quais cerca de 2/3 estão localizados nas geleiras e calotas polares. O restante é encontrado em reservatórios subterrâneos, lagos e atmosfera. Mais de 70 elementos estão presentes na água do mar, mas dentre estes somente quatro - cloro, sódio, magnésio e bromo - são extraídos comercialmente [7].

As águas naturais podem ser classificadas conforme a tabela 1, embora o ciclo hidrológico, figura 1, permita que ela transporte-se de uma categoria a outra, [6].

TABELA 1 - Classificação, fonte e descrição dos principais tipos de águas naturais [8].

Classificação	Fonte	Descrição
Água de chuva	meteóricas	Água da chuva. É a mais pura encontrada na natureza, por resultar de um processo de destilação simples.
Água dos rios e fontes	superficiais	Contém até 0,2 % de sais dissolvidos. As águas de fontes com porcentagens maiores de sais dissolvidos são chamadas de águas minerais ou termais
Água do mar	superficiais	Possui aproximadamente 3,5 % de sais, entre os diversos, destaca-se o cloreto de sódio e o cloreto de magnésio (MgCl).
Água dura	superficiais e subterrâneas	Contém carbonato, bicarbonato ou sulfato de cálcio ou magnésio: CaSO_4 ou $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Essa água favorece a calcificação dos ossos e dentes, porém, apresenta uma série de problemas ao setor industrial, tópico 2.2.

As águas subterrâneas estão distribuídas em lençóis freáticos ou livres, semi-artesianos e artesianos:

- Lençóis freáticos ou livres – situam-se entre camadas de solo mais próximas da superfície e sofrem a ação direta da pressão atmosférica, podendo, assim, ser mais facilmente contaminados;

- Lençóis semi-artesianos – situados em pequenas ou grandes profundidades, entre camadas permeáveis do solo, são sujeitos aos movimentos normais das águas (percolação) e exigem bombeamento para extração;

- Lençóis artesianos – situados em maior profundidade, entre camadas impermeáveis do solo, sujeitos a uma pressão maior que a da atmosfera, geralmente não sofrem contaminação, mas podem conter um excesso de substâncias minerais dissolvidas (como, cálcio, ferro, etc.), tornando a água imprópria para o consumo humano.

As águas subterrâneas semiconfinadas (freáticas e semi-artesianas) ou confinadas (artesianas), sempre estão em movimento.

Pode definir-se ciclo hidrológico, figura 1, como a sequência fechada de fenômenos pelos quais a água passa do solo para a atmosfera, na fase de vapor, e regressa àquele, nas fases líquida e sólida. A transferência de água da superfície para a atmosfera, sob a forma de vapor, dá-se por evaporação direta, por transpiração das plantas e dos animais e por sublimação (passagem direta da água da fase sólida para a de vapor).

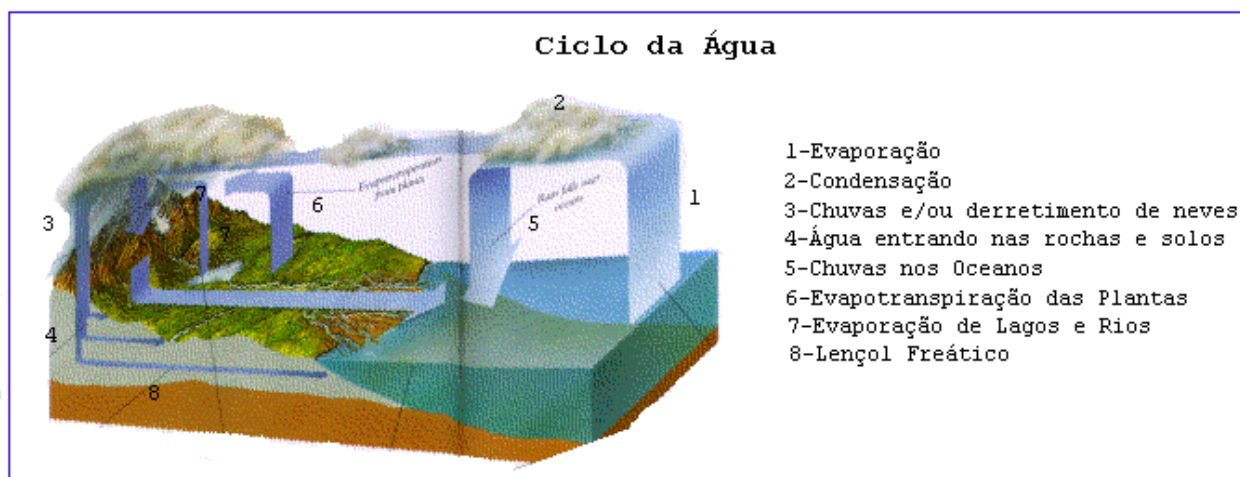


FIGURA 1 – Esquema mostrando o ciclo da água [6].

A água é um líquido - incolor, inodoro e insípido com ponto de fusão de 0 °C e de ebulição de 100 °C à pressão de 1 atmosfera [7].

As gotículas de água são esféricas devido a sua tensão superficial: as moléculas da superfície são "puxadas" para dentro do conjunto, gerando o formato de esferas, ou seja, as moléculas da camada superior são puxadas apenas pelas moléculas de baixo [9], figura 2.

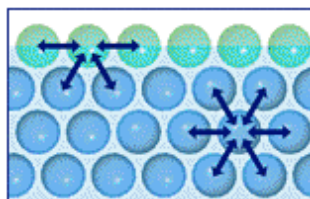


FIGURA 2 – Esquema mostrando a ação da tensão superficial da água [9].

Na tabela 2, são apresentadas e comparadas as propriedades físicas da água com as propriedades de outros compostos formados por hidrogênio e elementos do grupo VI A da tabela periódica [7]. Estas diferenças são causadas pela ação de pontes de hidrogênio que ligam as moléculas de água.

TABELA 2 - Propriedades físicas da água e de outros compostos formados por hidrogênio e elementos do grupo VI A da tabela periódica.

Fórmula	Peso Molecular (UMA)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição 760 mmHg (°C)	Calor de fusão (cal/g)	Calor de vaporização (cal/g)
H ₂ O	18,0	0,0	100,0	80,0	540,0
H ₂ S	34,1	-85,5	-60,3	16,7	131,0
H ₂ Se	81,0	-65,7	-41,3	7,4	57,0
H ₂ Te	129,6	-51,0	-2,3	-	42,8

A densidade máxima da água a 4 °C é 1000 g/ml. A água apresenta a rara propriedade de contrair o volume quando resfriada a 4 °C devido a alteração do seu retículo cristalino e de expandir-se quando resfriada de 4 °C a 0 °C. Este fenômeno acontece devido a um rearranjo das moléculas que se agrupam formando uma estrutura cristalina de maior volume e, conseqüentemente menor densidade.

2.1.2 – Estrutura da molécula

A maioria das águas possui o peso molecular igual a 18 UMA [10]. Uma única molécula de água é formada por dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio. Cada átomo de hidrogênio está individualmente ligado ao átomo de oxigênio por uma ligação covalente. Esta ligação é formada quando os dois átomos se aproximam o suficiente para que o orbital atômico 1s do hidrogênio se sobreponha ao orbital eletrônico 2p do oxigênio. A distância média entre os dois núcleos é conhecida como comprimento de ligação. O comprimento da ligação O-H na água é de 0,96 Å.

O oxigênio é o segundo elemento de maior eletronegatividade da tabela periódica. Como consequência, as duas ligações OH são covalentes polares. Se os três átomos na molécula da água estivessem linearmente dispostos, como $H \rightarrow O \leftarrow H$, as duas ligações polares atuariam em direções iguais e sentidos opostos e a molécula seria apolar. Portanto, não apresenta uma estrutura linear, mas uma estrutura angulada, $104,5^\circ$, figura 3. As duas ligações covalentes polares e a configuração angulada fazem com que o oxigênio adquira uma carga parcial negativa e cada átomo de hidrogênio, uma carga parcial positiva, sendo responsável por muitas das suas propriedades, incluindo seu comportamento como solvente [9,10,11].

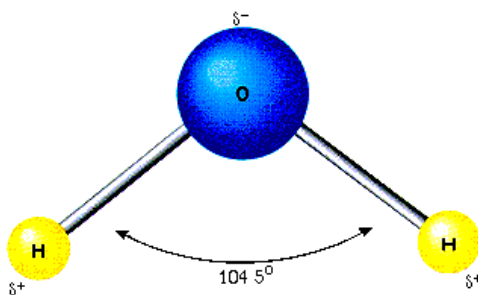


FIGURA 3 - Diagrama da molécula da água.

Observando a tabela 2 e comparando os dados para as séries H_2O , H_2S , H_2Se e H_2Te ; nota-se que os valores para a água, levando-se em consideração o seu peso molecular, são muito altos e não seguem uma sequência lógica mesmo quando comparado com outros compostos simples como o metano e amônia, que têm

aproximadamente o mesmo peso molecular, os valores para a água são ainda altos. De acordo com as propriedades normais dos elementos pertencentes ao grupo VI A, dever-se-ia esperar que o ponto de congelamento da água fosse inferior a $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o ponto de ebulição abaixo de $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ [7]. O comportamento anômalo da água é parcialmente explicado pela capacidade do oxigênio atrair átomos de hidrogênio de outras moléculas formando "pontes de hidrogênio", ligando desta forma uma molécula de água a outra. O átomo negativo de hidrogênio de uma molécula de água é atraído pelo átomo positivo de oxigênio de outra molécula de água, podendo alcançar tamanhos de aproximadamente 100 moléculas [10,12], figura 4.

Embora se admita variações, a tabela 15 mostra resumidamente valores dos parâmetros mais significativos de suspensões a serem utilizados em aplicações por campana, onde se pode notar que o limite de fluidez é baixo e que a viscosidade sob gradientes de velocidades médios e elevados ($10 - 1000\text{ s}^{-1}$) não difere demasiadamente, indicando um forte caráter newtoniano, assim como sua reduzida área tixotrópica [44].

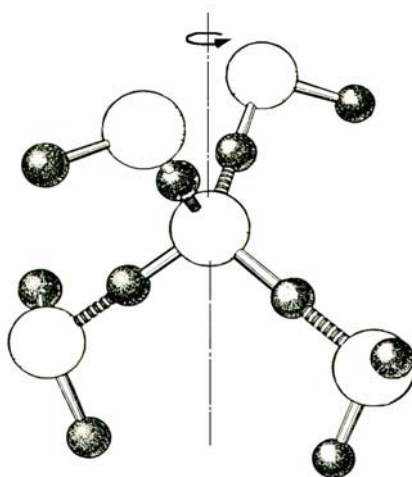


FIGURA 4 – Cadeia de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio [12].

A ligação por pontes de hidrogênio é consideravelmente mais fraca que a ligação covalente hidrogênio-oxigênio e apresenta na realidade um caráter iônico, uma vez que é formada por atração eletrostática [6,10,13], figura 5.

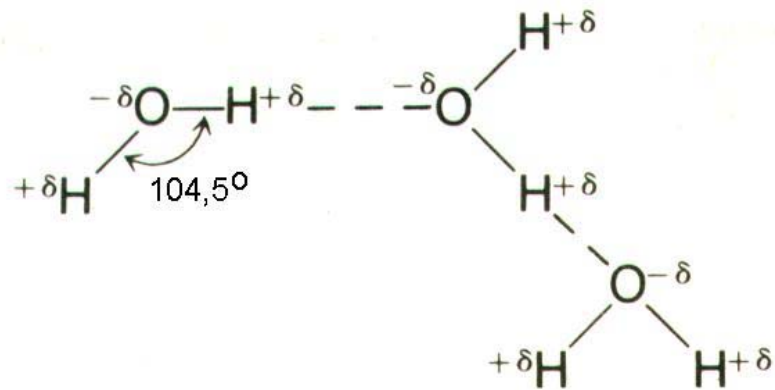


FIGURA 5 – Cadeia de moléculas de água ligadas por dipolos [10].

2.1.3 – Equilíbrio iônico

Heidweiller concluiu que a mais pura das águas apresenta uma pequena, porém, bem definida condutância, portanto, ela é fracamente ionizada de acordo com o equilíbrio de dissociação, equação 1 [8].



Aplicando a essa dissociação a lei da ação das massas, podemos expressar a constante de equilíbrio como mostrado na equação 2 [8].

$$K = \frac{[\text{H}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{Equação 2}$$

Dos resultados experimentais obtidos na determinação da condutância da água, foi possível estabelecer o valor de K, como sendo $1,82 \cdot 10^{-16}$ a 25 °C. Este pequeno valor

indica que o grau de dissociação é insignificante; a água, portanto, deve ser considerada como não dissociada. Assim, a concentração da água [10] é constante e pode ser expressa como mostrado na equação 3 [8].

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 / 18 = 55,6 \text{ mol/l} \quad \text{Equação 3}$$

Pode-se, portanto, reunir as constantes em um dos lados da equação e escrever como demonstrado na equação 4 [8].

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,82 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 1,01 \cdot 10^{-14} \text{ (a } 25 \text{ }^\circ\text{C)} \quad \text{Equação 4}$$

A nova constante K_w é denominada produto iônico da água e seu valor depende da temperatura.

A importância do produto iônico da água reside no fato de que seu valor pode ser considerado como constante, não só em água pura como também em soluções aquosas diluídas, tais como as encontradas comumente em análise qualitativa inorgânica. Isso significa, por exemplo, que se um ácido for dissolvido em água (o qual, em dissociação, produz íons hidrogênio), a menor concentração dos íons hidrogênio em relação à concentração de oxidrilas, o contrário ocorrerá caso uma base for dissolvida.

Pode-se definir mais precisamente o conceito de uma solução neutra, se contiver a mesma concentração de íons hidrogênio e íons hidroxila, equação 5 [8].

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad \text{Equação 5}$$

A tabela 3 [8] mostra as diferenças de concentração dos íons de hidrogênio, bem como os valores esperados de K_w .

TABELA 3 – Concentração dos íons de hidrogênio em soluções.

Solução	Equação iônica e K_w
Neutra	$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ mol/l}$
Ácida	$[H^+] > [OH^-]$ e $[H^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}$
Alcalina	$[H^+] < [OH^-]$ e $[H^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}$

Em todos os casos, a acidez ou alcalinidade de uma solução pode ser expressa quantitativamente em termos de magnitude da concentração hidrogeniônica (ou concentração de íons hidroxila). É suficiente o uso de apenas um desses para qualquer solução, pois conhecendo um deles sempre é possível calcular o outro pela equação 6 [8].

$$[H^+] = 10^{-14} / [OH^-] \quad \text{Equação 6.}$$

Em uma solução de 1 M de um ácido forte monobásico (supondo uma dissociação completa), a concentração hidrogeniônica é 1 mol/l. Por outro lado, numa solução 1 M de base monovalente, a concentração de íons hidroxila é 1 mol/l, daí a concentração hidrogeniônica ser 10^{-14} mol/l. A concentração hidrogeniônica da maioria das soluções aquosas encontradas na análise química (que não sejam ácidos concentrados, empregados principalmente para dissolver amostras) situa-se entre esses valores.

O caráter iônico da água influenciará nas reações, facilitando ou dificultando a dissociação de íons, ou a reação entre eles.

2.2 – DUREZA

A dureza da água é conferida pela presença de bicarbonatos de cálcio ou de magnésio (dureza temporária); e/ou sulfatos de cálcio ou de magnésio (dureza permanente); de alguns íons metálicos, principalmente cálcio (Ca^{+2}) e magnésio (Mg^{+2}) [1,11,14,15,16,17]; e em menor grau, de ferro (Fe^{+2}) e do estrôncio (Sr^{+2}) [16]. Em geral as água superficiais são “moles” e as subterrâneas “duras” [18].

O grau de dureza pode ser determinado por titulação complexométrica [19,20], e ou por técnicas de absorção atômica [21].

O aumento de sais minerais ou suas variações quantitativas e qualitativas nas propriedades organolépticas da água, alterando desde a sua potabilidade [22,23], até suas características reológicas [3,5,23,24,25,26,27,28] ligadas à estabilidade das suspensões cerâmicas, bem como o surgimento de bactérias.

2.2.1 – Formação dos minerais com elevados teores de cálcio e magnésio

Para compreender a origem da dureza da água, é importante conhecer a fonte dos elementos mais atuantes a esta característica físico-química, bem como os mecanismos de captura e precipitação destes íons.

A longa evolução geológica da terra é complexa e divide-se basicamente em três processos, magmático, metamórfico e sedimentar, figura 6.

Devido à elevada temperatura no interior do planeta, os minerais encontram-se na forma de magma. Auxiliados pela elevada pressão, ocorrem fenômenos como fraturas ou dobramentos, gerando fissuras e canais até as camadas superiores.

Minerais formados a partir de silicatos incandescentes em fusão, afloram através de fissuras de camadas inferiores da terra, trazendo consigo inúmeros outros compostos, que se solidificam na crosta terrestre. Estas rochas podem ser classificadas de diferentes formas, de acordo com sua composição química, estrutura cristalográfica, etc.

Para o estudo da formação das rochas com elevados teores de cálcio e magnésio, destacam-se as formações básicas como o garbo, o basalto (contendo: SiO_2 , Al_2O_3 e CaO), o feldspato, a piroxena e anfíbola, bem como as ultrabásicas, ricas em MgO e Fe , porém pobres em SiO_2 , compostas basicamente pelos minerais peridotito e picrita [29].

Os principais minerais ricos em cálcio e magnésio são mostrados na tabela 4 [29].

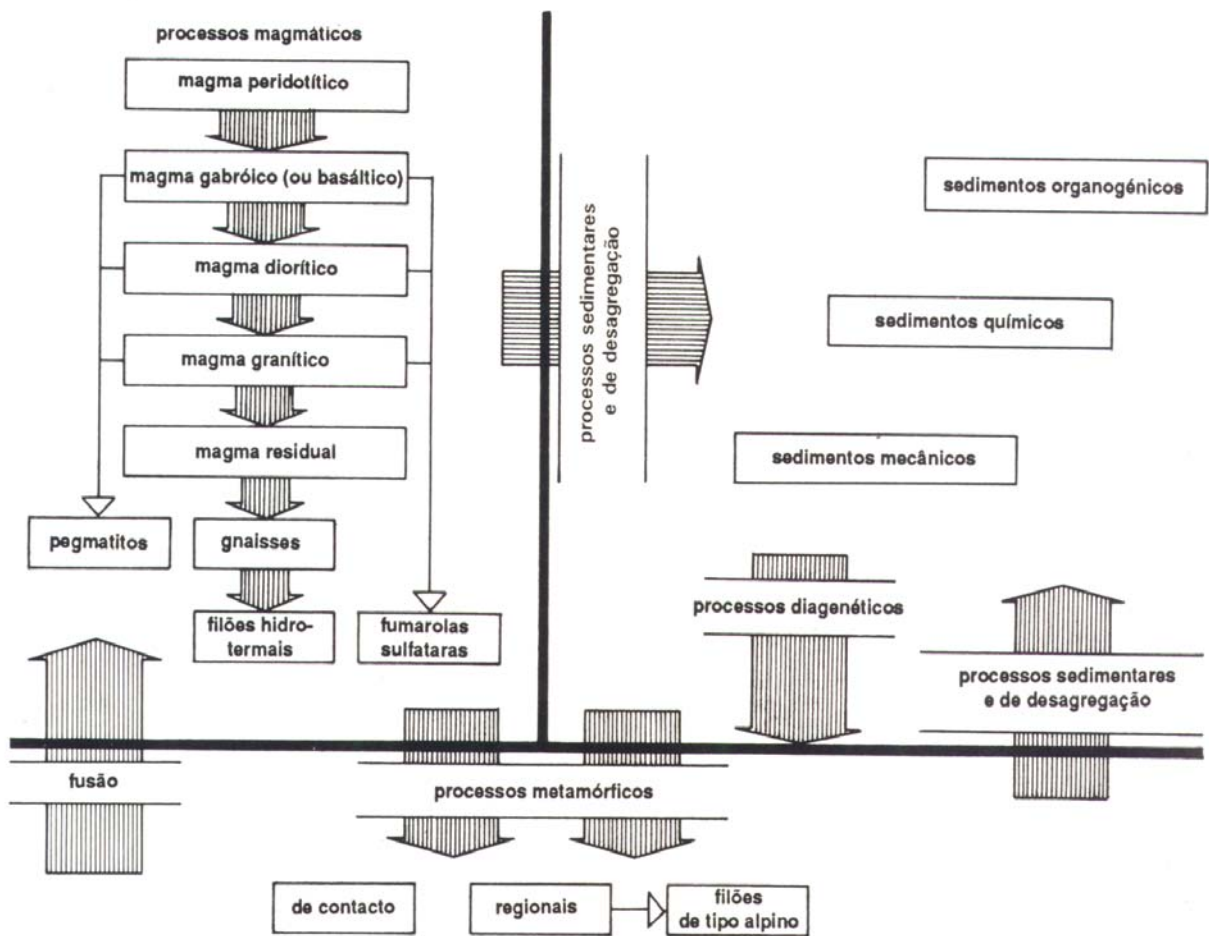


FIGURA 6 – Esquema do processo de formação dos minerais [29].

TABELA 4 - Minerais fornecedores de cálcio e magnésio e suas principais características.

Mineral	Fórmula química	Densidade	Sistema cristalino	Composição com os percentuais de cada óxido (%)	Família
anidrita	CaSO ₄	2,9 a 3,0	ortorrômbico	CaO 41 e SO ₃ 59	sulfato
aragonita	CaCO ₃	2,95	ortorrômbico	CaO 56 e CO ₂ 44	carbonato
calcita	CaCO ₃	2,6 a 2,8	romboédrico	CaO 55 e CO ₂ 44	carbonato
dolomita	CaMg[CO ₃] ₂	2,8 a 2,9	romboédrico	CaO 30, MgO 22, e CO ₂ 48	carbonato
fluorita	CaF ₂	3,2	cúbico	Ca 51 e F 49	halogênio
artinita	MgO ₂ [(OH) ₂ CO ₃].3H ₂ O	2,0	monoclínico	MgO 41, CO ₂ 22 e H ₂ O 37	carbonato
ascarita	Mg[(B ₂ O ₅).H ₂ O]	2,7	ortorrômbico	MgO 48, B ₂ O ₃ 41 e H ₂ O 11	carbonato
brucita	Mg[OH] ₂	2,4	triclínico	MgO 69, H ₂ O 31	hidróxido
hidromagnesita	Mg ₅ [OH(CO ₃) ₂] ₂ .4H ₂ O	2,2	monoclínico	MgO 50, CO ₂ 28 e H ₂ O 22	carbonato
olivina	Mg ₂ FeO ₂ [SiO ₄]	3,3	ortorrômbico	MgO 23, FeO 42 e SiO ₂ 35	silicato
periclásio	MgO	3,7 a 3,9	cúbico	MgO	óxido

No início do processo de formação pós-magmática, as dissoluções residuais do magma, enriquecidas com materiais voláteis (boro, flúor, lítio, etc.), a elevadas temperaturas, e acompanhadas de gases e vapores escapam pelas fendas das rochas se arrefecendo. Estes resfriamentos originam novos minerais que recobrem as paredes da fratura, e são chamados hidrotermais, como o quartzo, a calcita e a dolomita, (hidrotermais de baixa temperatura).

Rochas ricas em cálcio e magnésio podem ser formadas por processos magmáticos que geram rochas de intrusão, como a olivina (ultrabásica), de efusão, como o basalto (básica), e ainda carbonatitos, como a calcita, dolomita, feldspatos, etc.

A formação das rochas pós-magmáticas, também gera processos metassomáticos, que criam fenômenos de mineralização escarnífticos responsáveis pela formação dos calcários, como a calcita.

Estruturas com elevados teores de cálcio também podem ser formados por processos sedimentares químicos e bioquímicos, como a calcita e a dolomita ou por processos de alteração em regiões de clima temperado como exemplo a caulinita.

2.2.2 – Dissociação do carbonato de cálcio

Todos os minerais da superfície terrestre, estão sujeitos à ação da atmosfera (O_2 , CO_2) e hidrosfera (H_2O), que somados a fenômenos mecânicos, térmicos e decomposição biológica os transportam e desagregam. Ao atravessar as camadas da atmosfera à água na forma líquida (H_2O), arrasta o gás carbônico (CO_2) passando a ser ligeiramente ácida, água meteórica. Esta acidez permite a água dissolver certos sais minerais, tais como os sais de cálcio e magnésio ao atravessar as diversas camadas da crosta terrestre [14], como é mostrado na tabela 5 [10].

Dependendo da composição do solo a água formará e arrastará maior ou menor quantidade de íons de cálcio e magnésio, que determinará a sua dureza [1,6,11].

TABELA 5 – Esquema mostrando a energia e os mecanismos envolvidos na dissociação do $CaCO_3$.

	Reação	ΔG_f^0 (kcal/mol)
$CaCO_{3(s)}$	$\rightarrow Ca + C + 3/2 O_{2(g)}$	+ 269,78
H^+	$\rightarrow H^+$	0
Ca	$\rightarrow Ca^{+2}$	- 132,18
$H^+ + C + 3/2 O_{2(g)}$	$\rightarrow HCO_3^-$	-140,31
$CaCO_{3(s)} + H^+$	$\rightarrow Ca^{+2} + HCO_3^-$	$\Delta G = - 2,71$

Dependendo da temperatura da água o gás carbônico se libera do bicarbonato de cálcio (solúvel) formando o carbonato de cálcio (insolúvel), que se cristaliza. É observado também que o carbonato de cálcio é dimorfo e pode, dependendo das condições ambientais se cristalizar formando calcita ou aragonita.

O sistema a base de carbonato constitui-se na mais importante relação ácido-base do sistema de águas naturais. As substâncias químicas ou espécies de CO_2 , HCO_3^- , e carbonatos contendo sólidos. Devido a isto, as técnicas analíticas para medir a capacidade da água em neutralizar ácido forte e base forte são largamente baseadas nas propriedades específicas do sistema de carbonato. Além de espécies individuais são de interesse para estudos devido a sua participação em reações importantes, como a

interação do gás carbônico na respiração, na dissolução de CO_2 da atmosfera em água, etc. Ao lançar CO_2 supersaturado em água, envolve uma reação heterogênea entre o gás e fases líquidas presentes. O íon carbonato participa no equilíbrio heterogêneo com sólidos contendo carbonato, notavelmente carbonato de cálcio. Carbonatos e bicarbonatos são formados através da completa relação dos íons metálicos Ca^{+2} e Mg^{+2} . As principais reações de formação e dissociação do CaCO_3 são mostrados na figura 7.

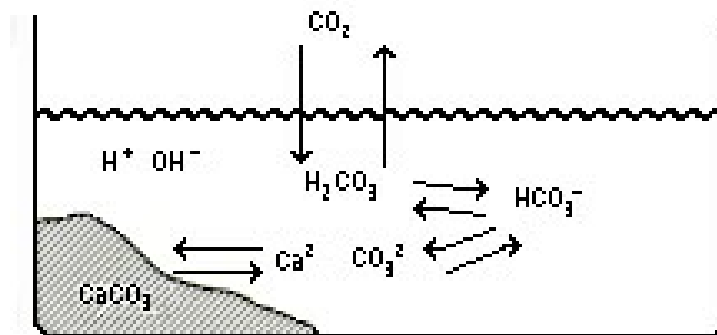
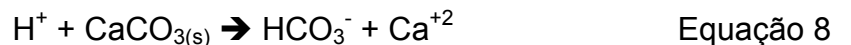
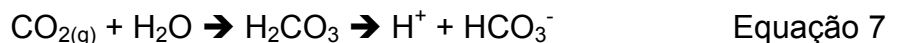


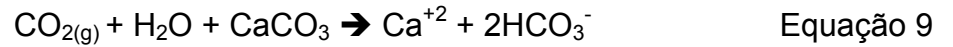
FIGURA 7 – Esquema demonstrando a formação do carbonato de cálcio [11].

A figura 7 mostra que as águas da chuva dissolvem CO_2 da atmosfera formando uma solução diluída de ácido carbônico, equação 7 que lentamente dissolve o calcário, equação 8.



O processo total é mostrado na equação 9. O resultado é o surgimento de águas duras e cavernas de calcário. Ao elevar a temperatura da água dura surge CaCO_3 precipitado liberando simultaneamente CO_2 . Ambas estas substâncias formam-se devido à decomposição do hidrocarbonato de cálcio. Por essa razão, a dureza devida a dissociação de carbonatos é chamada de dureza temporária. E a dureza adquirida através de sulfatos

e cloretos ou em águas que não contenham dióxido de carbono, após o aquecimento não geram precipitação, por isto são denominadas águas com dureza permanente [18].



2.2.3 – Características da água dura e cristalização do carbonato de cálcio

A água dura, além de ter gosto desagradável, não faz espuma quando em contato com sabão. É muito prejudicial quando usada em caldeiras e outros aparelhos em que a água é fortemente aquecida, pois ocorrem reações gerando cristais que incrustam em sistemas de tubulações com a ação de elevada temperatura [9,30], equação 10 [30] e figura 8.

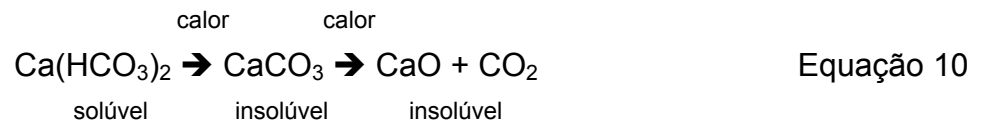


FIGURA 8 - Incrustação gerada pela presença de água com elevada dureza, [30].

Essas substâncias insolúveis depositam-se nas tubulações das caldeiras vedando a passagem do vapor, o que pode causar explosões devido à elevada pressão exercida pelo vapor contra as paredes da caldeira e tubulações. A dureza temporária pode ser eliminada por aquecimento prévio ou pela adição de Ca(OH)_2 , equação 11 [10].



Para expressar e quantificar a dureza, bem como alcalinidade (HCO_3^- , CO_3^{2-} e OH^-), e suas concentrações em água e efluentes líquidos é utilizado o sistema de carbonato de cálcio. Este método de expressar concentração provavelmente surgiu devido a engenheiros sanitários incentivados pela necessidade de normalizar concentrações para CaCO_3 . Neste método de expressão, a concentração é expressa em $\text{mgCaCO}_3/\text{l H}_2\text{O}$ e é determinado pela equação 12 [10].

$$\text{eq/l} \cdot 50 \cdot 10^3 \text{ mg CaCO}_3 / \text{equivalente de CaCO}_3 = \text{mgCaCO}_3/\text{l H}_2\text{O} \quad \text{Equação 12}$$

O equivalente de CaCO_3 neste sistema é definido em base de "carga" ou reações ácido-básicas, por exemplo, para dureza, equação 13 [10].



Cada mol de CaCO_3 reage com um mol de H^+ , logo, cada mol contém um equivalente para reagir com H^+ e é convertido de mol/l (eq/l) destas espécies para mg/litro de CaCO_3 .

A água pode ser classificada de acordo com seu grau de dureza, tabela 6 [1,16,17,31,32].

TABELA 6 - Classificação da água quanto a sua dureza.

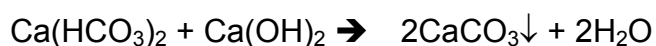
Mole	dureza inferior a	50 mgCaCO ₃ /l H ₂ O
Moderada	dureza entre	50 a 150 mgCaCO ₃ /l H ₂ O
Dura	dureza entre	150 a 300 mgCaCO ₃ /l H ₂ O
Muito dura	dureza superior a	300 mgCaCO ₃ /l H ₂ O

As águas excessivamente duras dificultam a estabilização da suspensão favorecendo a floculação do sistema [33]. Aumentam a tensão de cisalhamento [24], elevando o consumo de aditivos e provocam na peça defeitos bolhas [34], pin holes e textura com perda de brilho [26]. Por outro lado, águas excessivamente doces (ricas em Na e K), também originam problemas de suspensão e viscosidade na barbotina [25].

2.2.4 – Abrandamento da dureza

Existem várias possibilidades de processos para abrandar a dureza da água. Para a perfeita escolha do processo de tratamento adequado a dada situação, deve-se levar em conta a quantidade de água e o grau de abrandamento que se deseja bem como o principal mecanismo atuante [34]. Dentre os principais métodos de abrandamento de água temos:

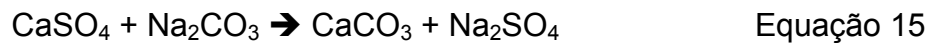
a) **Processo Clark** – Consiste na adição de pequenas quantidades de água hidróxido de cálcio ou colocar leite de cal em água, extraindo assim o dióxido de carbono do bicarbonato, originando a precipitação do carbonato insolúvel e a eliminação da maior parte da dureza temporária [18]. Ou pela adição de hidróxido de cálcio, equação 14 [9,14,18].



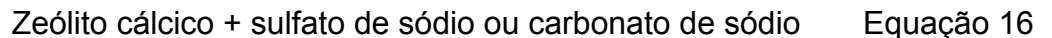
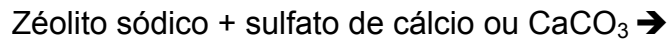
Equação 14

b) **Elevação da temperatura** – a elevação da temperatura através de aquecimento, ou estação de vapor [1]. Isto fornece a energia necessária para a formação do CaCO_3 que precipita.

c) **Acidificação** – Utilizar fervura com pequenas quantidades de ácido sulfúrico ou clorídrico. Irá, então, formar-se sulfato de cálcio ou cloreto de cálcio, equação 15 [10].



d) **Alteração de base** – este processo modifica tanta a dureza temporária, quanto a permanente. A água passa através de um zeólito (mineral constituído de alumínio-silicato de sódio - NaAlZ) que tem a propriedade de transformar a sua base sódica em base magnésica ou cálcica, conforme a equação 16 [8].



Depois de saturado o zeólito de cálcio ou magnésio deve ser tratado com uma solução de cloreto de sódio até que retorne a ser um zeólito de sódio.

f) **Adição de metafosfatos** – A adição dificulta a deposição do precipitado e reduz a oxidação das tubulações [1,18].

g) **Tratamento com glauconita** – Este mineral possui facilidade na troca de cátions. Ao lavar-se a glauconita com uma solução de cloreto de sódio, o sódio é absorvido na superfície do mineral, quando a água dura passa por um filtro com este

material, há uma deposição do cálcio e uma liberação do sódio. Dessa maneira a água passa a ter bicarbonato de sódio e glauconita com cálcio adsorvido.

h) **Osmose reversa** - É um processo de tratamento de água que remove a maioria dos componentes orgânicos e até 99 % de todos os íons. Este processo também reduz em até 99,9 % dos vírus, bactérias e colóides, usando uma pressão superior à pressão osmótica para forçar a passagem de água através da membrana semi-permeável no sentido inverso ao da osmose natural. Ao contrário da filtração convencional, em que "contaminantes" são retidos dentro ou na superfície do filtro, na osmose reversa, o soluto e os sólidos são eliminados pelo fluxo transversal do rejeito. A porcentagem da água de alimentação que é permeada (ultrapura), chamada de taxa de recuperação, depende de cada sistema [1,30,32,35], figura 9.

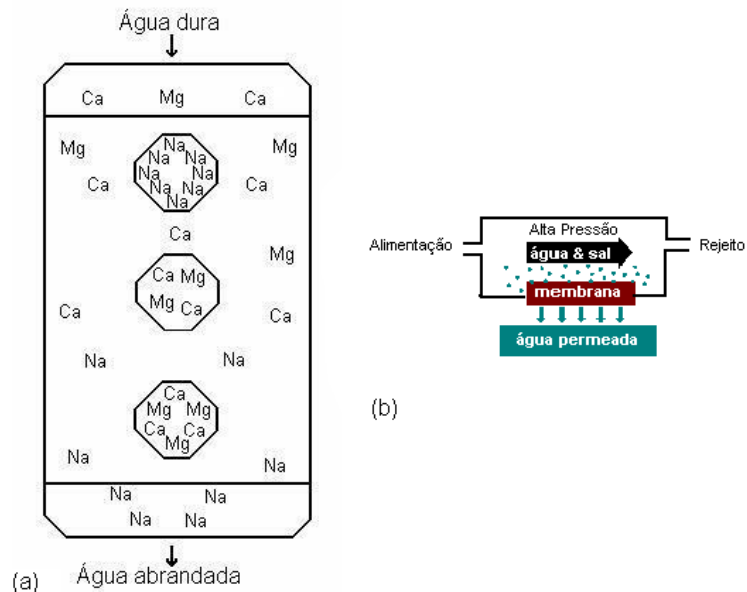


FIGURA 9 – Na figura (a) [35] é mostrado a troca de Ca^{+2} e Mg^{+2} por íons Na^{+} , enquanto a figura (b) mostra um esquema geral do processo de osmose reverso por membranas semipermeáveis [31].

Para este processo são utilizadas membranas semipermeáveis (acetato de celulose ou poliamidas), que deixam passar a água, porém, retém percentuais elevados de elementos minerais, compostos orgânicos e materiais coloidais.

i) **Osmose reversa por captura eletrônica de íons** - Consiste na aplicação da teoria DVLO, (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) tópico 3.3. Onde os íons são arrastados eletrostaticamente através das forças de Van der Waals originadas por um capacitor, figura 10 [36]

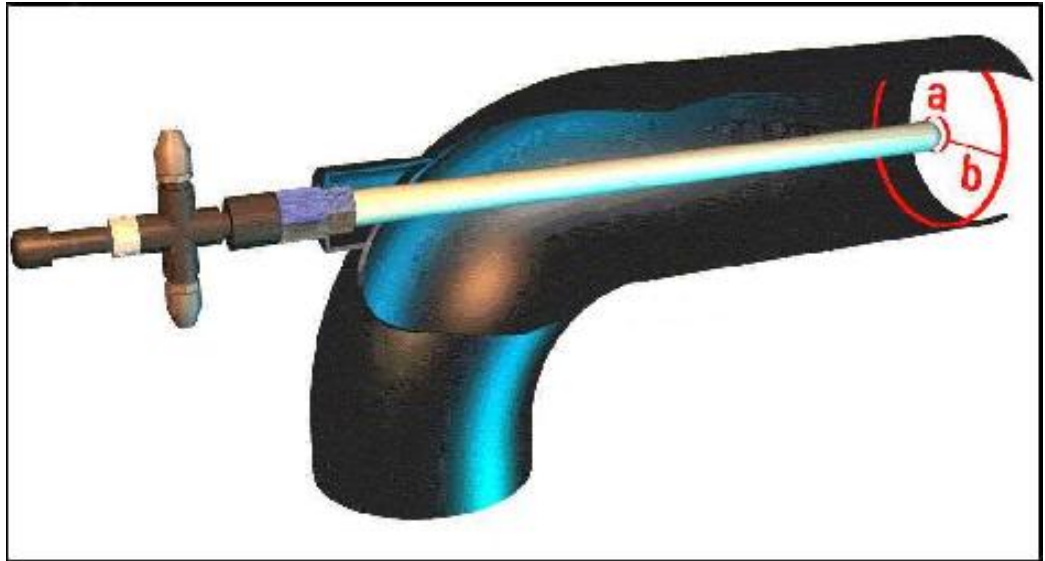


FIGURA 10 – Capacitor formado por um eletrodo de cerâmica dentro de um tubo para a passagem de água para aplicação do processo de osmose reversa [35].

Como já falado a dureza da água traz alguns problemas, porém a água “mole” também possui suas desvantagens. O sabor da água mole é inferior á água com uma certa dureza. Acelera a corrosão do ferro, aço, cobre e chumbo, lembrando que a plumbodissolução gera envenenamento por chumbo

2.3 – REOLOGIA

2.3.1 – Reologia e viscosidade

A Reologia é uma ciência que surgiu no início do século XX e cujo principal propósito é o estudo das deformações e do escoamento dos materiais, conforme indicado pelos radicais de origem grega *rheos* (fluir) e *logos* (estudo) [37,38]. O objetivo da reologia consiste no estudo do comportamento mecânico da matéria, isto é, no estabelecimento de relações entre as forças aplicadas e as deformações resultantes [26,27,28,37]. Bingham define reologia como a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria [27,37,38,39,40].

Em 1676, para materiais isotrópicos, Hooke propôs que a relação entre a tensão aplicada (τ) e a deformação (γ) resultante são proporcionais [27]. Esta lei, porém, não era consistente para explicar como estes materiais se deformam de maneira proporcional à força aplicada. A constante de proporcionalidade (G), oferece a rigidez ou resistência apresentada pela estrutura do sólido a sua deformação. Portanto em um sólido ideal, a tensão aplicada (τ) será igual ao produto do módulo de rigidez (G) do material pela deformação (γ) produzida, equação 17 [37].

$$\tau = G \cdot \gamma \quad \text{Equação 17}$$

No entanto foi Isaac Newton que primeiro possibilitou correlacionar a taxa de deformação de um fluido com a tensão externa ao qual este é submetido, pois no caso dos fluidos, a tensão aplicada (τ) e a deformação (γ) somente são proporcionais até se deformarem com uma barreira física que impeçam o escoamento. Esta característica se deve à ausência de ligações primárias entre as moléculas ou átomos que o compõem. Em virtude disto, a caracterização reológica dos fluidos não é definida pela deformação absoluta, mas da taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) do material com o tempo.

Para relacionar a tensão aplicada (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) resultante, Newton sugeriu um modelo composto por lâminas paralelas de área igual a “a”, separadas por uma distância infinitesimal “ Δx ”, e movidas com variação de velocidade “ Δv ” na mesma direção [4,26,41,42], conforme indicado esquematicamente na figura 11.

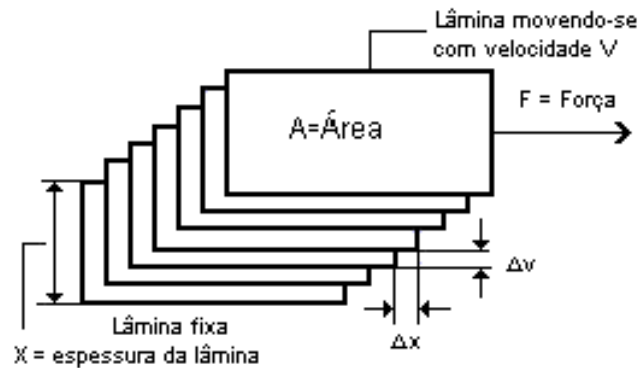


FIGURA 11 – Modelo de Newton para definir a viscosidade de laminas de fluídos ou planos paralelos com área “a”, separadas por uma distância infinitesimal “ Δx ”, e movidas com uma variação de velocidade “ Δv ” [41].

Em virtude da variação de velocidade “ Δv ”, o volume de fluido contido entre as lâminas é submetido a uma solicitação de cisalhamento simples, onde a taxa de deformação equivale ao gradiente de velocidade ao longo da distância “ Δx ” e é conhecido como taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma} = \Delta v / \Delta x$). Em reômetros rotacionais de cilindros concêntricos, como o usado neste estudo, a taxa de cisalhamento aplicada é diretamente proporcional à velocidade de rotação do cilindro interno [27,43].

Para diversos fluídos, Newton verificou uma proporcionalidade entre a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e a tensão externa aplicada sobre uma das laminas (denominada tensão de cisalhamento, τ). Esta constante é conhecida como viscosidade de um fluido (η), conforme equação 18, que demonstra o comportamento newtoniano [4,27,44,45].

$$\tau = F / a = \eta (\Delta v / \Delta x) = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Equação 18}$$

A viscosidade é considerada a principal propriedade reológica de um fluido e é mostrada na tabela [42], junto com suas principais componentes.

TABELA 7 – Viscosidade e seus principais componentes.

		Unidades		
		S. I.	C. G. S.	Fator
τ = força de cisalhamento =	$\frac{\text{força}}{\text{área}}$	N.m ⁻² (Pa)	dina.cm ⁻²	10
$\dot{\gamma}$ - Gradiente de velocidade =	$\frac{\text{velocidade}}{\text{distância}}$	s ⁻¹	s ⁻¹	-
η - Viscosidade dinâmica =	$\frac{\text{força de cisalhamento}}{\text{gradiente de velocidade}}$	Pa.s	dina.s.cm ⁻²	10
ν - viscosidade cinemática =	$\frac{\text{viscosidade dinâmica}}{\text{densidade}}$	m ² .s ⁻¹	cm ² .s ⁻¹ (St)	10 ⁴

2.3.2 – Comportamento reológico de suspensões

Suspensões, basicamente são misturas do tipo sólido-líquido formado um conjunto de partículas distribuídas de forma relativamente uniforme através de um meio líquido, sem que haja significativa dissolução do material particulado em função do tempo [26]. Quando se adiciona uma partícula em um fluido, este atua como uma barreira ao escoamento do líquido que passa a formar linhas de fluxo contornando a partícula, figura 12. Esta dificuldade imposta pela partícula causa uma elevação na viscosidade da suspensão. Esta dificuldade será maior quanto maior for o número de partículas na suspensão [26].

Para pequenas concentrações, a sequência de colisões entre as partículas é relativamente baixa, o que permite a viscosidade da suspensão ser constante em função da taxa de cisalhamento, sendo neste caso a concentração volumétrica, as características do meio líquido e a temperatura os principais fatores que definem a viscosidade da suspensão.

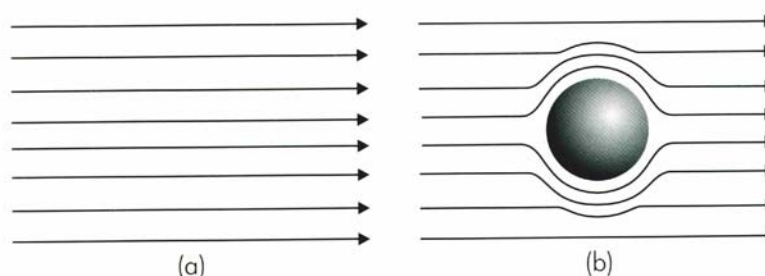


FIGURA 12 – Desenho esquemático indicando o efeito da presença de uma partícula esférica sobre as linhas de fluxo de um fluido submetido ao cisalhamento: (a) fluido isento de partícula e (b) fluido contendo partícula [26].

Com a elevação do percentual do sólido as partículas passam a interagir entre si. O comportamento reológico desvia-se do newtoniano e passa a depender também de diversas variáveis, destacando-se as características físicas das partículas (distribuição de tamanho de partícula, densidade, formato, área superficial específica, rugosidade superficial, etc.) e o tipo de interação entre as partículas (eficiência de empacotamento, forças atrativas e repulsivas) [26,27,40,44].

O comportamento reológico da suspensão também dependerá da inclusão de agentes dispersantes (defloculantes) que introduzirão ao meio variáveis como concentração do dispersante, peso molecular e conformação espacial da macromolécula e espessura da camada de moléculas de dispersante adsorvidas em torno da partícula [46,47].

Com o incremento destas diversas variáveis, as suspensões passam a apresentar uma ampla gama de comportamentos [26,27,48,49], que podem ser expressos por curvas de tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), ou pela viscosidade aparente (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), e são melhor mostrados na tabela 8 [50], e figura 13.

De todas as características já descritas, a de interesse mais imediato para o setor cerâmico é a concentração de sólidos. Obter uma suspensão estável com elevada fração de sólidos diminui sensivelmente os custos da peça produzida.

TABELA 8 – Resumo dos principais tipos de comportamentos e seus modelos de dimensionamento

		Nome	Modelo	
Independentes da agitação		Newtonianos	$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$	$\eta = \text{cte.}$
Dependentes da agitação	Independentes do tempo	Pseudoplásticos	$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$	$\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad n < 1$
		De bingham	$\tau = \tau_0 + \eta_\infty \cdot \dot{\gamma}$	$\tau = \tau_0 / \dot{\gamma} + \eta_\infty$
		Dilatantes	$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$	$\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad n > 1$
	Dependentes do tempo	Tixotrópicos		-
		Reopexos		-

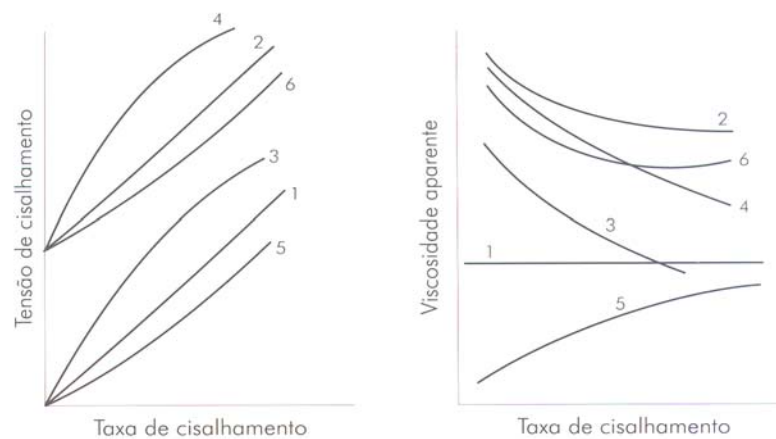


FIGURA 13 - Comportamento básico dos fluidos: (1) newtoniano; (2) de Bingham; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento [25].

A partir de observações sobre a viscosidade relativa (η_R), que é a razão entre a viscosidade da suspensão e a viscosidade do meio (η/η_0), Einstein verificou que ela depende diretamente da fração volumétrica de sólidos (V_s), equação 19 [26,51].

$$\eta_R = 1 + 2,5 V_s$$

Equação 19

A equação de Einstein é válida somente para suspensões bastante diluídas. Para a avaliação de suspensões reais foram criadas diversas equações semi-empíricas, sendo as mais conhecidas e utilizadas as relações propostas por Mooney, equação 17 [38], onde V_{sm} é a máxima fração volumétrica de sólidos que a suspensão pode suportar, e a de Krieger-Dougherty, equação 20 [26], onde $[\eta]$ é uma constante, normalmente igual a 2,5, denominada viscosidade intrínseca [26,53].

$$\eta_R = \exp [2,5 V_s [1 - (V_s/V_{sm})]] \quad \text{Equação 20}$$

$$\eta_R = [1 - (V_s/V_{sm})]^{-[\eta]V_{sm}} \quad \text{Equação 21}$$

Esses modelos são amplamente utilizados para descrever o comportamento reológico das suspensões, desde que se conheça a concentração máxima de sólidos que o fluido pode suportar, entretanto é importante lembrar que todos os fatores anteriormente descritos que definem a viscosidade relativa (η_R), interferem na fração volumétrica de sólidos (V_s) e na máxima fração volumétrica de sólidos (V_{sm}).

2.3.3 – Reologia das suspensões de argilominerais

Uma suspensão de partículas sólidas em um meio líquido deve apresentar, pela sua característica de líquido + sólido disperso, um comportamento reológico intermediário entre o sólido e o líquido. A fase sólida influi diretamente nas características reológicas da suspensão através da concentração volumétrica de sólidos, distribuição de tamanhos de partículas [54], formato das partículas [55], à distância de separação entre as partículas (IPS, *inter-particle spacing*) [51,56], e a magnitude das forças de atração e repulsão entre as partículas [26].

À distância de separação entre as partículas pode ser entendida da seguinte maneira: em uma suspensão, admite-se que uma parcela da água presente na suspensão seja utilizada para recobrir a superfície das partículas e ocupar os interstícios entre elas, figura 15a. A parcela restante fica disponível para promover a separação entre as partículas, formando uma camada de água de espessura d , figura 15b.

Dependendo da fração volumétrica da fase sólida a suspensão terá maior ou menor facilidade de atingir a estabilidade. Quanto maior a fração de sólidos, maior será sua viscosidade e menor a faixa de trabalhabilidade. Para frações pequenas, há uma larga faixa de pH com viscosidade mínima que vai se estreitando com o incremento da fração de sólidos conforme é mostrado na figura 16 [44,57,58,59].

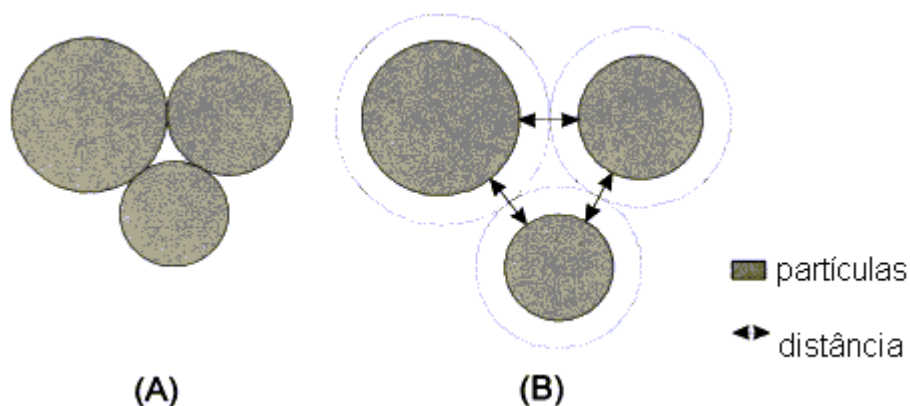


FIGURA 15 - Desenho esquemático da parcela de água ocupada no reconhecimento da superfície e preenchimento dos interstícios entre partículas em contato (a), e da parcela que promove a separação entre as partículas da suspensão (b) [56].

Em sistemas defloculados por polieletrólitos há predomínio das cargas do defloculante e não das cargas superficiais das partículas. Portanto, quando o pH aumenta em relação ao ponto de carga zero (PCZ), passa a haver mais polímero adsorvido, pois a densidade de carga superficial das partículas passa a ser negativa, e não ocorre mais à adsorção de alta afinidade, Este fato, faz com que a fase líquida tenha sua viscosidade elevada, consequentemente da suspensão.

Por outro lado se o pH diminuir, haverá menor quantidade de polímero adsorvido em cada partícula, pois diminuirá seu índice de dissociação, portanto passara a haver menor quantidade de grupos funcionais em solução, diminuindo a barreira energética entre as partículas [58].

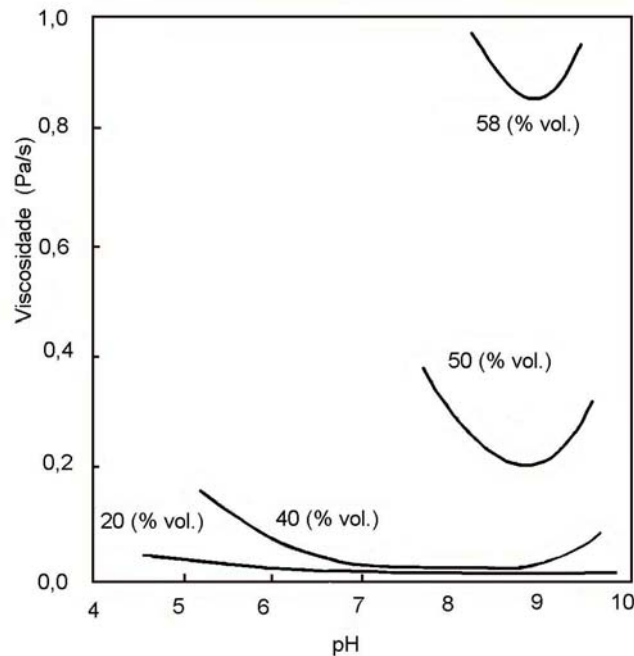


FIGURA 16 – Esquema da relação entre viscosidade, pH e concentração de sólidos [58].

Para calcular a viscosidade em relação à concentração de sólidos Einstein definiu a equação 22 [26].

$$\eta = \eta_s \cdot \exp (5\phi/2) \quad \text{Equação 22}$$

Onde η_s é a viscosidade do sólido e ϕ é o quociente entre o volume de sólido e o volume da suspensão.

Assim como a distribuição de tamanho das partículas determina as características reológicas da suspensão, o contrário também acontece. O processamento dos componentes da suspensão influencia nas características reológicas da suspensão, enquanto que a qualidade do produto final está intimamente ligado às características reológicas da suspensão, pois elas colaboram para a definição da curva de distribuição de tamanho de partículas, bem como seu empacotamento final. Isto mostra uma interdependência entre as características de processamento e as propriedades reológicas da suspensão, um auxilia nas características do outro, conforme mostrado na figura 17 [26].

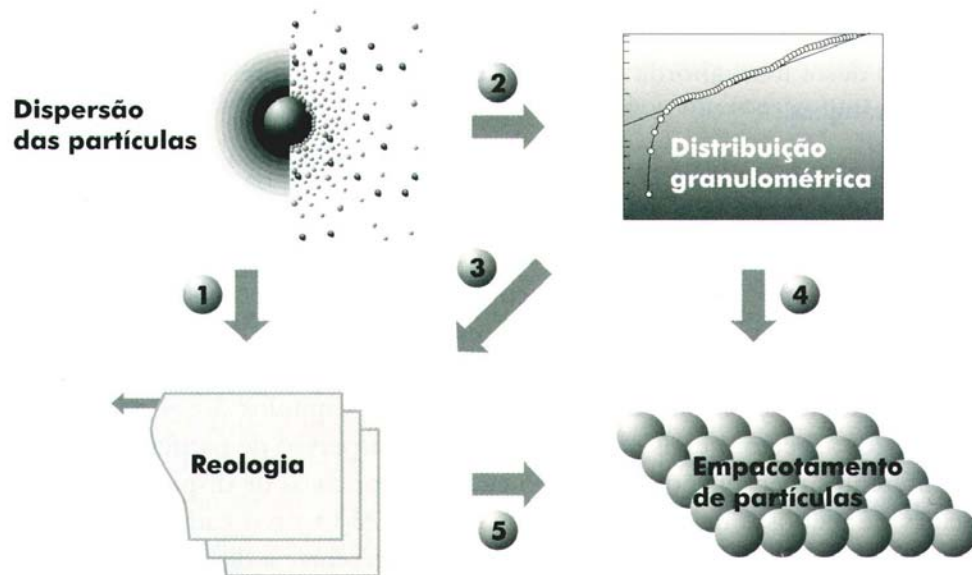


FIGURA 17 – Diagrama esquemático indicando a influência da dispersão das partículas e da distribuição granulométrica sobre as características reológicas e de empacotamento das partículas, evidenciando a sinergia entre essas variáveis [26].

Além destas características, deve-se ter em mente que os esmaltes cerâmicos são suspensões coloidais, logo estão sujeitas a três tipos básicos de interação: força atrativa de Van der Waals; forças de repulsão eletrostáticas e impedimento estérico.

Uma suspensão coloidal estabilizada (sol) ou coagulada (gel), são caracterizadas pela predominância das forças de atração ou repulsão entre suas partículas, o que é descrito pela teoria DVLO [27,36,57,60,61,62].

A teoria DLVO se baseia no equilíbrio entre as forças opostas de repulsão eletrostática e atração de Van der Waals e explica porque alguns sistemas coloidais se aglomeram, enquanto outros não.

A repulsão eletrostática começa a ser importante quando os colóides se aproximam o suficiente para sofrerem interferência da dupla capa. É usada uma curva de energia para indicar a força necessária para que as partículas se unam. A atração de Van der Waals entre os colóides certamente resultam da força individual de cada partícula do colóide, e este efeito é aditivo, se uma molécula sofre atração do primeiro colóide, isto se repete nas outras partículas e a força atrativa total será a somatória da força individual de

cada partícula. Se a curva de repulsão eletrostática for superior mostrará a tendência repulsiva e inferior se negativa, figura 18.

Para se aglomerar as partículas devem chocar-se e possuir energia cinética devido a sua velocidade e massa, suficiente para ultrapassar a barreira de energia repulsiva. Se esta barreira desaparecer, forças existentes serão completamente atrativas e conseqüentemente haverá aglomeração.

Para suspensões de esmalte cerâmico este efeito é completamente negativo. O objetivo é elevar-se a energia repulsiva de maneira a dificultar ou eliminar a aglomeração e conseqüentemente obter uma suspensão de elevada estabilidade. Para isto são usados elementos dispersantes, defloculantes, que alteram o pH, introduzem na suspensão íons que favorecem a atuação das forças repulsivas ou interpõem-se entre as partículas formando uma barreira que impedirá o contato entre elas.

Se este objetivo for alcançado a suspensão será estável e as partículas permanecerão em movimento browniano, caso não, atendendo a segunda lei de Stokes, irá sedimentar-se.

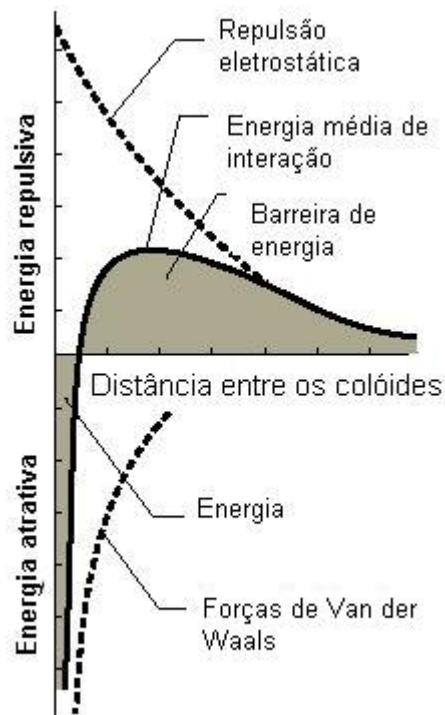


FIGURA 18 – Curva de energia neta de interação [60].

Compreender estes fenômenos é importante para poder assimilar o universo de interações que existem em uma suspensão de esmalte cerâmico.

Os cátions Ca^{+2} e Mg^{+2} adsorvidos podem se tornar complexos hidratados: $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ e $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ com configuração geométrica octaédrica e influenciar as moléculas de água em sua volta diminuindo a camada de água adsorvida pela sua maior carga e pequeno raio iônico. Com a presença destes os cátions divalentes, o potencial eletrocinético da partícula do argilomineral diminui, diminuindo a barreira de energia e facilitando a aglomeração [59].

2.3.4 – Mecanismos de estabilização de suspensões

A eliminação de aglomerados de partículas pode resultar em uma série de benefícios tanto para as características reológicas das suspensões como as características dos corpos conformados e sinterizados.

Para suspensões de esmaltes cerâmicos não estabilizados [25,26,46], a sedimentação, dos aglomerados é favorecida, o que promove a separação das fases sólida e líquida, prejudicando a homogeneidade da suspensão, figura 19.

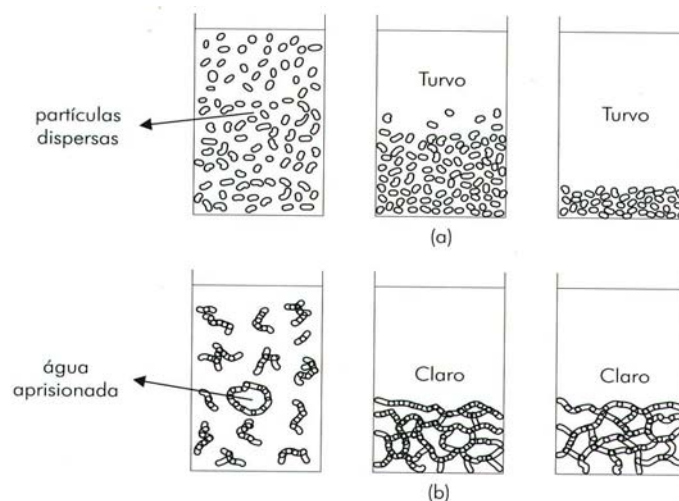


FIGURA 19 – Fenômeno de sedimentação de partículas em suspensões dispersas (a), e aglomeradas (b) [26].

A estabilidade das suspensões coloidais pode ser obtida através de mecanismos de estabilização (defloculação) como:

Estabilização eletrostática – é gerada através do desenvolvimento de cargas elétricas na partícula em decorrência da interação da sua superfície com o meio líquido, figura 20a.

Estabilização estérica – utilizada desde 2500 a.C. [63], atua através da adsorção superficial de moléculas poliméricas que dificultam a aproximação de outras partículas por impedimento mecânico (estérico), figura 20b. É conveniente observar que o uso de polímeros de elevado peso molecular ocasiona um efeito oposto, a floculação. Isto acontece devido a um emaranhamento das partículas que passam a se comportar como aglomerados facilitando o processo de decantação.

Estabilização eletroestérica – ocorre devido à adsorção de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos [46,47,64], na superfície das partículas (eletroestérico). Forma-se uma nuvem de grupos ionizáveis ao redor de cada partícula, conhecida como dupla camada elétrica, [25,26,34,57,66,67]. À medida que a partícula se movimenta, a nuvem de íons é arrastada junto com ela, de modo que a repulsão eletroestérica entre estas nuvens soma uma barreira eletrostática ao efeito estérico.

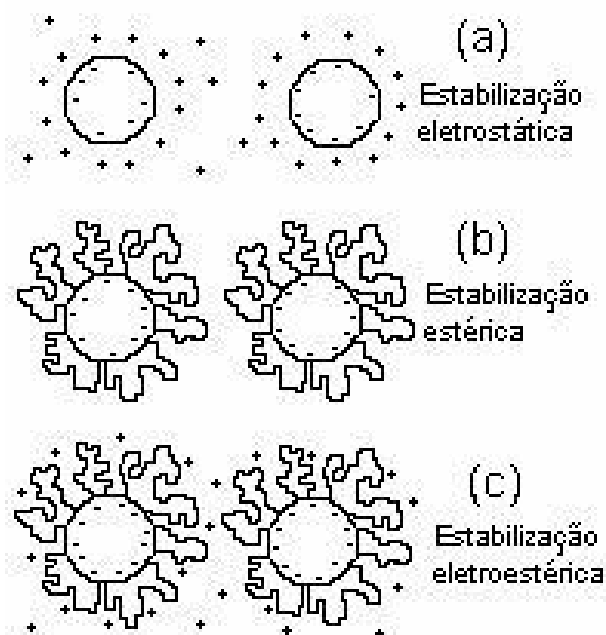


FIGURA 20 – Mecanismos de estabilização de suspensões: (a) através de cargas nas superfícies das partículas, (b) da adsorção de moléculas poliméricas e (c) da adsorção de moléculas ionizadas ou polieletrólitos [68].

2.3.4.1 – Agentes estabilizadores

Com o objetivo de reduzir a viscosidade, otimizar o processo de moagem, etc., são utilizados agentes chamados defloculantes. Os principais tipos de defloculantes usados na indústria cerâmica são mostrados na tabela 9 [50]. Os agentes mais utilizados para a obtenção dos esmaltes cerâmicos são da família dos polieletrólitos

Entre os polieletrólitos mais utilizados estão os ácidos poliacrílico (PAA), exemplos na figura 22, o ácido polimetacrílico (PMAA), que apresentam caráter iônico após a dissociação em água [50,58,69]. Os polifosfatos de sódio $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$ destacam-se como outro importante grupo dos dispersantes orgânicos utilizados, destacando-se tripolifosfato de sódio $P_3O_{10}^{5-}$, figura 23a, e o hexametáfosfato de sódio $Na_6P_6O_{18}$, figura 23b [57,67,70].

TABELA 9 – Principais defloculantes usados no setor cerâmico e suas características.

	Vantagens	Desvantagens
Eletrostáticos: Silicato de sódio - Na_2SiO_3 Carbonato de sódio - Na_2CO_3 Polifosfato de sódio - $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	Baixo custo, tradição ao uso, boas propriedades defloculantes.	Corrosivo, elevado consumo, sensíveis a eletrólitos, sensíveis a íons Me^{+2} , características reológicas instáveis.
Estéricos: Tensoativos, não iônicos (copolímeros óxidos de etileno-óxido de propileno)	Características reológicas estáveis com pequena sensibilidade e não corrosivo.	Pequena tradição, custo elevado, maior eficiência para partículas hidrofóbicas.
Eletroestéricos: Poliacrilato de sódio Copolímeros acrílicos	Características reológicas estáveis com elevada resistência à moagem.	Pequena tradição, custo elevado.

O tripolifosfato de sódio, além de adsorver-se sobre as partículas provocando a repulsão entre elas devido ao mecanismo de estabilização eletroestérico, ele também elimina os íons flocculantes Ca^{+2} e Mg^{+2} , agindo como sequestrantes e formando complexos estáveis com os mesmos [10,70,71].

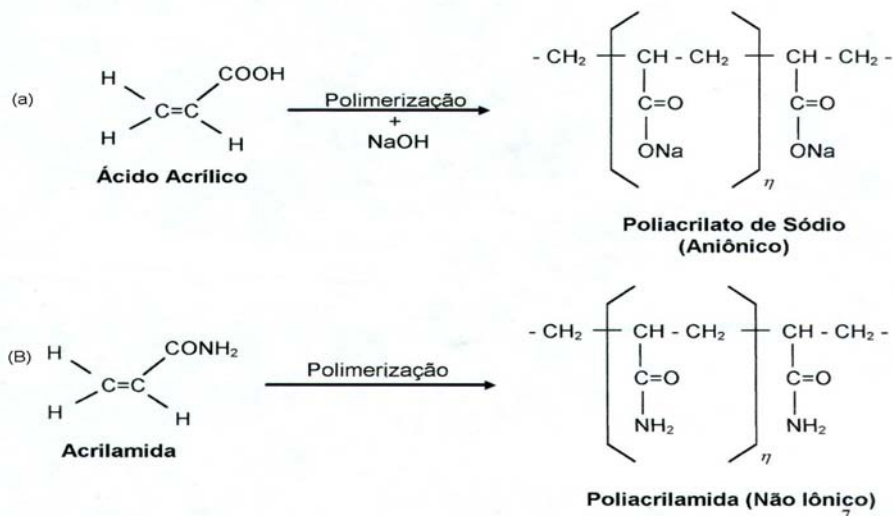


FIGURA 22 – Diagrama das reações formadoras do poliacrilato de sódio (a) e poliacrilamida (b), dois defloculantes amplamente usados no setor cerâmico [50].

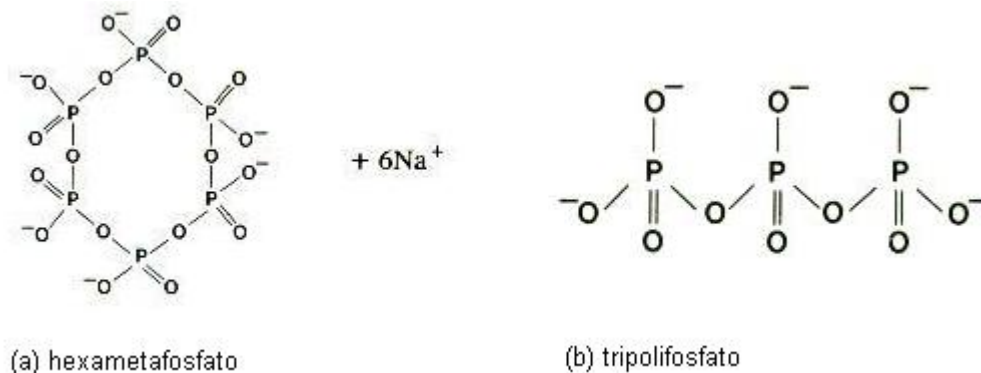


FIGURA 23 – Diagrama das moléculas do hexametáfosfato de sódio $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, (a) e do tripolifosfato de sódio $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, (b) [57].

Dependendo da composição monomérica, pode-se obter produtos com caráter aniônico, catiônico e não iônico [48]. A ação dos defloculantes da família dos polieletrólitos é dependente da sua massa molar possui fundamental importância [50,58], conforme tabela 10 [58].

TABELA 10 – Influência da massa molar na aplicabilidade dos polieletrólitos

Unidades monoméricas	Massa molar	Aplicação
Até 50	3 600	defloculantes / dispersantes
50 – 1 000	72 000	antiincrustantes / 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

O uso dos poliacrilatos e polifosfatos, constituem-se em uma alternativa de elevado valor, porém deve-se observar que em meio aquoso, essas moléculas sofrem dissociação e a conformação molecular adquirida depende fortemente do meio. Assim, a eficácia, bem como os teores de defloculante necessários para promover à estabilização são fortemente dependentes do pH [58,65].

2.3.5 – Propriedades coloidais do sistema argila-água

2.3.5.1 – Interação sólido-líquido.

Uma suspensão coloidal é uma dispersão de uma fase sólida com partículas entre $1\ \mu\text{m}$ e $0,001\ \mu\text{m}$, em um meio líquido contínuo [4,37,39].

Os materiais argilosos são alumino-silicatos hidratados contaminados com metais alcalinos e alcalinos terrosos que possuem uma estrutura composta por arranjos lamelares de tetraedros de SiO_2 e octaedros de hidróxido de alumínio em diversas combinações. As substituições isomórficas que ocorrem entre as estruturas tetraédricas do SiO_2 e octaédricas do hidróxido de alumínio, provocam um excesso de cargas negativas na estrutura do argilomineral que são parcialmente compensadas pela adsorção de cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos à estrutura [27,39].

Quando partículas de um sólido são dispersas num meio aquoso, sua interação com espécies iônicas em solução formam na superfície da partícula cargas superficiais que podem ser originadas por:

- Dessorção e dissolução de íons da estrutura do argilomineral;
- Reação química entre a superfície sólida e o meio líquido;
- Adsorção preferencial de íons presentes no líquido.

Como é mostrado na figura 24, há um mecanismo de migração de íons metálicos alcalinos para o meio líquido, através da desorção de íons. O sólido é disperso no meio aquoso e os íons dos metais alcalinos e alcalinos terrosos da estrutura migram para o meio suspensor, deixando a superfície das partículas carregadas negativamente, afetando as características reológicas da suspensão [22,27].

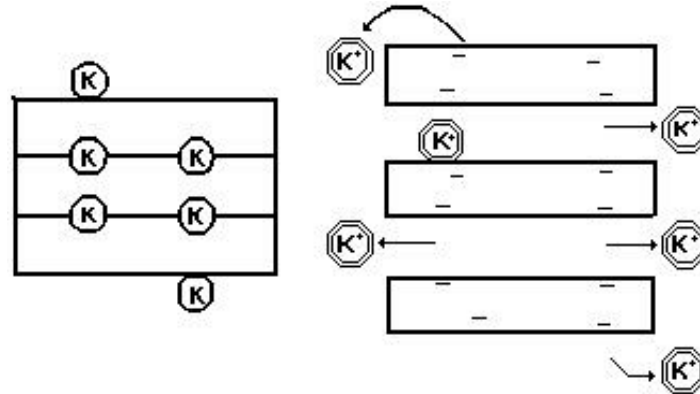
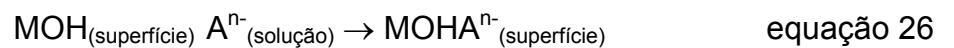
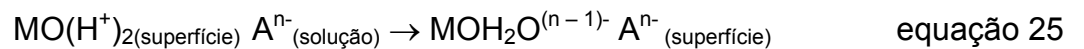
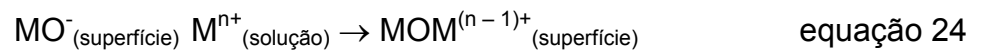


FIGURA 24 - As partículas de argila em dispersão tornam-se carregadas [22].

Quando um óxido qualquer é disperso em um meio aquoso. A química da superfície é controlada por reações na interface sólido-líquido, equação 23, onde M representa os elementos químicos da superfície do tipo: Al, Si, Ti, Mg, etc., [40].



Em uma suspensão de um óxido em meio aquoso podem existir alguns íons dissolvidos no meio líquido que interagem com a superfície, adsorvendo-se a mesma. Esses íons complexos multivalentes, cátions e ânions podem adsorver-se na superfície, sendo ela neutra ou não. Sua adsorção pode criar ou reverter a carga da superfície de uma partícula de óxido, equações 24, 25 e 26 [40].



Como uma partícula de argila possui uma morfologia lamelar, têm-se duas regiões com comportamento diferenciado quanto à carga superficial. A face plana possui uma carga sempre negativa devido às substituições isomorficas da estrutura argilomineral, Nesta

região, pela característica da estrutura cristalina do argilomineral (lamelas de SiO_2 ou hidróxido de alumínio), não é notada a existência de ligações químicas livres, o que impossibilita as reações que levam ao ponto de carga zero, onde o número de sítios positivos é igual ao número de sítios negativos (PCZ) [58] (o PCZ depende da estrutura cristalina do sólido, da composição química e da concentração de impurezas [68]). Já as arestas possuem uma superfície de aluminossilicato com fraturas, com forte caráter anfótero, onde a carga superficial depende do pH da suspensão [54]. A figura 25, mostra a carga superficial da argila em função do pH.

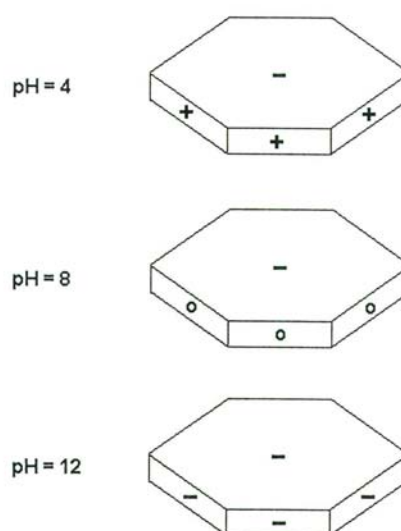


FIGURA 25 – Carga superficial de uma partícula de argila para diversos valores de pH [40].

2.3.5.2 – A dupla camada iônica.

Os íons ou as moléculas polares presentes na suspensão de um argilomineral geralmente apresentam uma interação com as partículas sólidas [27], que dependendo do tipo de cargas presentes nas partículas predominarão as forças atrativas, figura 26a ou repulsivas, figura 26b [60].

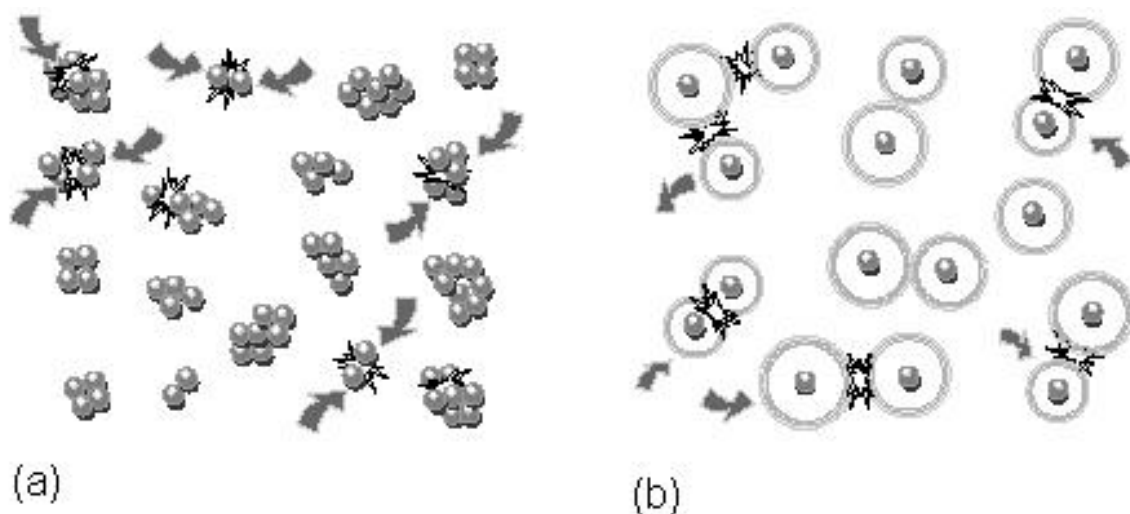


FIGURA 26 – (a) sistema com predominância de forças atrativas, onde as partículas se chocam e se agrupam. O sistema (b) mostra uma predominância das forças repulsivas, embora haja choques, não há a adesão de partículas [60].

Moléculas polares e os íons com cargas opostas se aproximam da partícula, através de forças atrativas, elevando sua concentração em relação àquela do líquido. Pode-se concluir, então, que se forma ao redor da partícula uma dupla camada iônica [72], com íons que geram a carga superficial da mesma, H^+ e OH^- , e os íons de carga oposta, contra-íons, que dela se aproximam [27,59,63]. O tipo e tamanho da dupla camada dependerão diretamente do tipo e interação que ocorre entre os contra-íons, que circundam a partícula e a sua superfície carregada como mostrado na figura 27 [60].

Este fenômeno acontece devido aos íons que são sujeitos apenas a forças de atração ou repulsão em relação à superfície, onde é maior a densidade de cargas que vai diminuindo com o incremento da distância, e através de íons adsorvíveis, que possuem uma interação específica de curta distância com a superfície, mais próximos à partícula, distância de máxima interação.

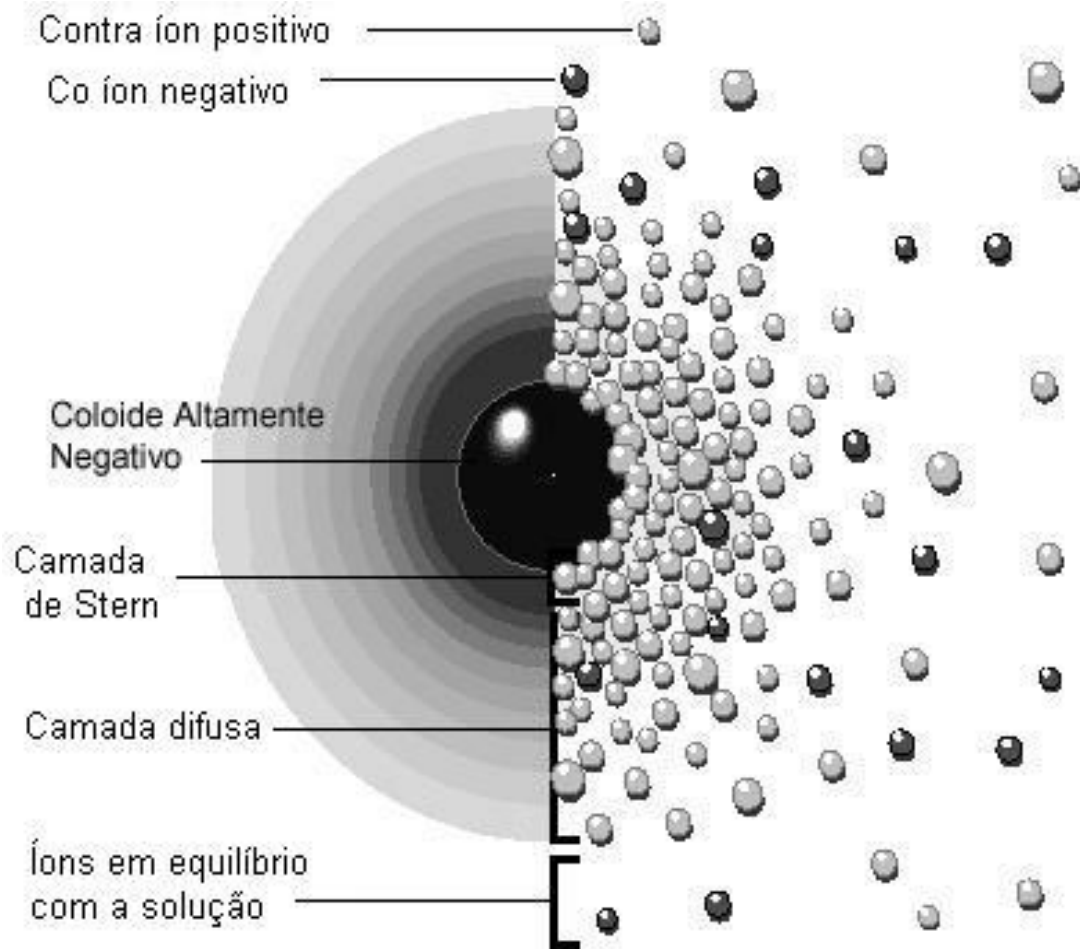


FIGURA 27 – Colóide circundado por íons e contra-íons. A esquerda se observa às trocas e densidades das cargas ao redor do colóide, enquanto que a direita é mostrada a distribuição dos íons positivos e negativos em volta da partícula [60].

O modelo de dupla camada é utilizado para vislumbrar a atmosfera iônica próxima a partícula e para explicar a atuação das forças elétricas de repulsão. Este modelo mostra uma sequência de camadas ao redor de um colóide negativo, onde os íons que neutralizam suas cargas são repentinamente retirados. Se analisarmos seu efeito sobre um íon positivo, contra-íon, da suspensão, a atração do colóide negativo fará com que se forme uma camada rígida e adjacente ao redor da superfície da partícula chamada camada de Stern. Outros íons positivos adicionais serão atraídos pelo colóide, mas serão repelidos pela camada de Stern e por outros íons que tentam envolver o colóide, desta

maneira, é criada uma camada difusa de contra-íons que vai diminuindo de intensidade com o incremento da distância, figura 28. Este fenômeno acontece de maneira similar para partículas positivas, onde os co-íons formarão a camada de Stern. A camada difusa e a de Stern são as que chamamos de dupla camada.

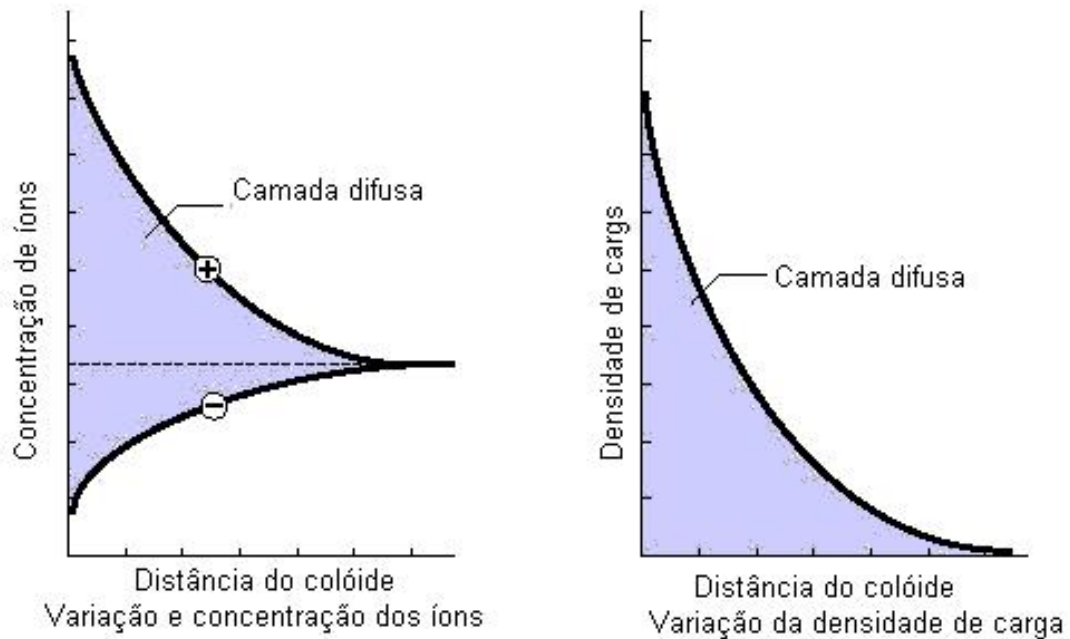


FIGURA 28 – Do lado esquerdo é mostrada a variação da densidade (concentração) dos íons positivos e negativos com o incremento da distância em relação ao colóide. À direita é mostrada a camada difusa em relação à distância do colóide [60].

O colóide negativo e a atmosfera carregada positivamente produzem um potencial elétrico relativo à suspensão com valor máximo na superfície. Este diminui gradativamente com a distância aproximando-se a zero fora da camada difusa. A queda do potencial com a distancia em relação ao colóide é um indicador da força repulsiva em função da distância.

Um ponto particular onde se unem os potenciais da camada difusa e a de Stern é o potencial zeta, de grande importância devido à facilidade de medição, figura 29.

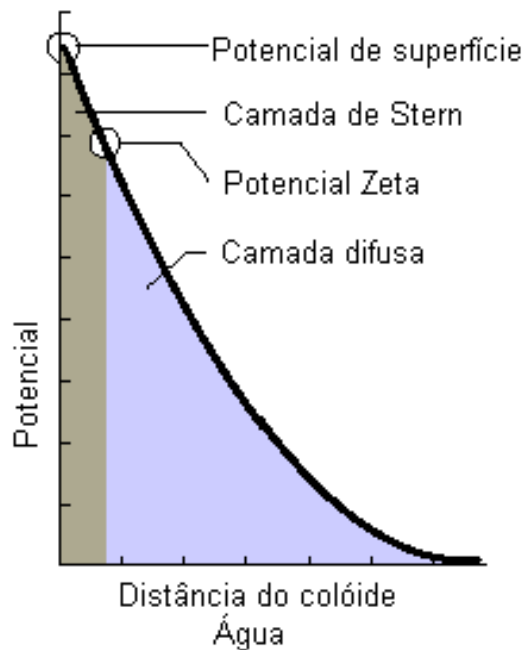


FIGURA 29 – Esquema mostrando a localização do potencial zeta. A relação entre o potencial de superfície e o potencial zeta depende do nível de íons da solução ou suspensão. Para a água, o tamanho da dupla camada faz com que o potencial zeta seja próximo ao potencial de superfície [60].

Quando disperso em água e defloculado por um agente dispersante ou defloculante, o argilomineral captura em sua superfície o íon OH^- , devido à presença do cátion, por exemplo, Na^+ . Este efeito provocará uma repulsão entre elas. Ao se elevar à carga positiva do meio, por exemplo, adicionando os cátions divalentes Ca^{+2} e Mg^{+2} , presentes na água dura, o potencial eletrocinético da partícula do argilomineral diminui e a repulsão entre as partículas diminuirá facilitando o aglomerados de partículas [49].

2.3.5.3 – Cálculo do potencial zeta

Segundo Hemmholtz, a estabilidade de uma suspensão coloidal será determinada pela diferença de potencial estabelecida entre as duas camadas rígidas de íons positivos e negativos, o potencial zeta [42,46] é calculado através da equação 27 [59].

$$\zeta = 4 \cdot \pi \cdot \mu_e \cdot \eta / H \cdot \epsilon_r \quad \text{Equação 27.}$$

Mobilidade eletroforética é a medida da velocidade que a partícula se move em presença de um campo elétrico. É calculado pela relação entre a velocidade da partícula e o campo elétrico aplicado, equação 28.

$$\mu_e = V_s / E \quad \text{Equação 28}$$

Há três outros fenômenos eletrocinéticos relacionados: eletroosmose, derramando potencial, e potencial de sedimentação [36,72].

A relação entre potencial ζ e mobilidade depende do modelo teórico escolhido. Não há nenhuma substância padrão com um potencial de zeta certificado, portanto é necessário adequar-se de modelos para relacionar a medida da mobilidade, através da técnica de eletroforese [55,73]. Para este cálculo existem vários modelos que resultam em aproximações específicas para cada caso. A equação de Smoluchowski, adotada neste estudo mostra a relação entre o potencial zeta e a mobilidade eletroforética conforme equação 29 [59].

$$\zeta = (\eta / \epsilon_r \epsilon_0) \cdot \mu_e \quad \text{Equação 29}$$

2.4 – INDÚSTRIA CERÂMICA

2.4.1 – Revestimentos cerâmicos

O setor de revestimentos cerâmicos brasileiro ocupa o quarto lugar no mundo com a produção na casa de 500 milhões de m² [2]. Para o recobrimento destas peças, há uma perspectiva de produção de fritas e esmaltes da ordem de 240 mil toneladas por ano [74]. Somente estes valores já são suficientes se ter uma percepção da importância do setor, bem como seu volume produtivo. A figura 30 mostra as possibilidades mais usadas para a transformação da matéria prima em produto acabado. A matéria prima é selecionada, moída e ou desagregada, conformada, secada e finalmente queimada.

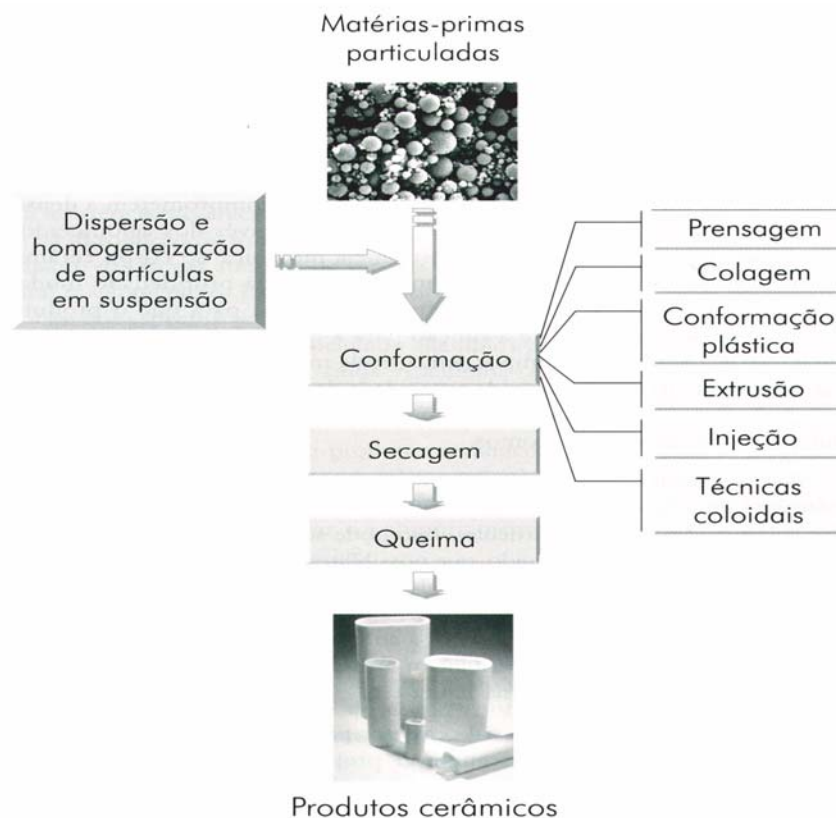


FIGURA 30 – Principais etapas usualmente envolvidas no processamento de revestimentos cerâmicos [26].

2.4.2 – Esmalte cerâmico

Os esmaltes cerâmicos são coberturas vítreas em geral possuindo elevada opacidade [75], e são aplicadas e fundidas sobre peças cerâmicas e metálicas [5]. Queimados a temperaturas adequadas até que seus componentes adquiram estado de fusão e cristalização, permanecendo sobre a superfície após o resfriamento. O revestimento recebe uma ou mais camadas de esmalte com o objetivo de agregar valor estético, proteger a peça, impermeabilizar e proteger o suporte da deteriorização, facilitar a limpeza e melhorar as características de higiene.

O esmalte cerâmico além de possuir a tonalidade desejada deve ter propriedades reológicas que além de permitir sua perfeita homogeneização e transporte, atenda as necessidades de aplicação, como espessura da camada, formação do véu, etc.

O esmalte deverá ser insolúvel em água, ácido e bases de uso frequente, impermeável e de elevada rigidez mecânica. No processo de biqueima, a eliminação da água do esmalte tem lugar mediante absorção do suporte poroso, enquanto que na monoqueima a eliminação da água ocorre preferentemente mediante evaporação, a qual implica que o suporte deve estar aproximadamente a 80 °C [26].

2.4.2.1 – Esmaltes cerâmicos e seus principais constituintes

Os esmaltes cerâmicos são suspensões compostas por cinco componentes básicos, tabela 11 [75]. Para o consumo industrial ficam inviáveis as utilizações de óxidos puros, portanto estes elementos são obtidos através das principais matérias-primas apresentadas na tabela 12 [75].

Para a utilização de matérias-primas solúveis, tabela 12, estas são fundidas e bruscamente resfriadas em água. As fritas se diferenciam através de suas características como: temperatura de fusão, brilho, opacidade, matização.

TABELA 11 – Constituintes básicos dos esmaltes cerâmicos .

Componentes	Agentes responsáveis
Vitrificantes	SiO ₂ , B ₂ O ₃
Fundentes	Na ₂ O, K ₂ O, PbO, B ₂ O ₃ , Li ₂ O
Estabilizantes	CaO, BaO, MgO, PbO, Al ₂ O ₃ , ZnO
Opacificantes	ZrO ₂ , SnO ₂ , TiO ₂
Desvitrificantes	ZnO, Cao, BaO, MgO, TiO ₂

TABELA 12 – Matérias-primas utilizadas na obtenção de esmaltes cerâmicos

Óxidos	Principal matéria prima
SiO ₂	Quartzo, feldspatos e caulins
B ₂ O ₃	Ácido bórico*, bórax e colemanita
PbO	Mínio e litargírio
Na ₂ O	Feldspatos, bórax, peróxido de sódio e cloreto de sódio*
K ₂ O	Feldspatos e nitrato de potássio *
Li ₂ O	Feldspatos e carbonato de lítio
CaO	Feldspatos, wolastonita, carbonato de cálcio e dolomita
BaO	Carbonato de bário
MgO	Carbonato de magnésio, talco e dolomita
Al ₂ O ₃	Feldspatos, caulins, alumina e hidróxido de alumínio
ZnO	Óxido de zinco
SnO ₂	Óxido de estanho
TiO ₂	Óxido de titânio e areias contendo rutílo
ZrO ₂	Silicatos de zircônio

(*) Materiais solúveis na presença de água, portanto somente devem ser utilizadas na forma de fritas.

2.4.2.2 – Preparação do esmalte

O esmalte cerâmico pode ser produzido com características particulares para cada processo ou referência

Para conseguir-se a qualidade total do resultado do processo produtivo da indústria cerâmica, é imprescindível assegurar-se a qualidade da água para preparação de esmalte. As impurezas contidas na água de preparação de esmalte provocam efeitos nas propriedades reológicas (viscosidade, tixotropia), nas características físico-químicas (como o pH) durante o processo de preparação, bem como, alterações em suas características químicas (íons cromóforos) e físicas (tensão superficial, dilatação, etc.) na fase de queima. Na tabela 12 [1], são mostradas as principais fontes de defeitos no produto cerâmico provenientes de íons existentes na água utilizada no processo produtivo.

TABELA 13 – Relação das principais impurezas encontradas na água e seus efeitos.

IMPUREZAS	DEFEITOS
sais dissolvidos de sulfatos e carbonatos	pin holes (furos)
enxofre (sulfato)	opalescência
ferro	pinta preta
cálcio e magnésio	viscosidade, tensão superficial

Para que a água possa ser utilizada na fabricação de esmaltes e porcelana ela deve ser classificada como Classe A [1,3,76], conforme tabela 14 [1].

Águas pertencentes à classe A poderão ser utilizadas sem prejuízo final do produto. As da classe B poderão ser utilizada com restrições, enquanto as pertencentes à classe C deverão ser usada somente com tratamento prévio.

TABELA 14 – Classificação das águas para a utilização na produção de esmaltes cerâmicos.

Classificação	pH	Máxima concentração (ppm)								total de sólidos	bicarbonato
		cálcio	magnésio	ferro	manganês	sulfato	cloreto	dureza			
A	7,6	31	7,5	0,30	0,005	25	38,5	38,5	147	117	
B	7,5	43	10,0	0,62	1,050	102	53,0	53,0	198	86	
C	7,3	53	18,0	0,40	-	105	71,0	71,0	284	78	

Embora exista uma infinita gama de possibilidades e variações na produção de esmaltes cerâmicos, o setor segue basicamente as seguintes etapas em sua preparação.

Dosagem - Recebida à fórmula de carga, o setor de preparação de esmaltes procede à pesagem das diferentes matérias-primas que compõem o esmalte.

Muitas destas matérias-primas são utilizadas em quantidades bastante elevadas, sendo adicionadas ao moinho de bolas contando-se o número de embalagens no lugar de efetuar a pesagem. As pesagens são feitas em balanças automáticas de até 500 kg e em balanças de 50 kg, para os aditivos usados em menor proporção.

Moagem - Realiza-se por meio de moinho de bolas, via úmida, onde são controlados basicamente os seguintes parâmetros:

- Material utilizado como revestimento e bolas;
- Distribuição do tamanho e carga de bolas;
- Quantidade de produto a moer;
- Quantidade e qualidade da água;
- Viscosidade do esmalte;
- Velocidade do moinho;
- Tempo de moagem;

No caso de moagem de esmaltes e fritas, o tempo de moagem deve ser determinado para cada caso, em função da resistência mecânica dos componentes, especialmente das fritas. Para evitar a produção de variáveis entre os moinhos, é adotado também o controle através de tacômetro e mecanismo de parada automática.

Armazenamento - Transfere-se o esmalte para tanques de homogeneização, denominados de vascas, figura 31, onde será armazenado. É conveniente que estes tanques tenham a capacidade de vários moinhos com o objetivo de misturar as distintas cargas, minimizando as variações que pode haver entre uma moagem e outra. A operação de misturar diferentes moagens de um mesmo esmalte permite também ajustar suas variáveis como densidade e viscosidade.

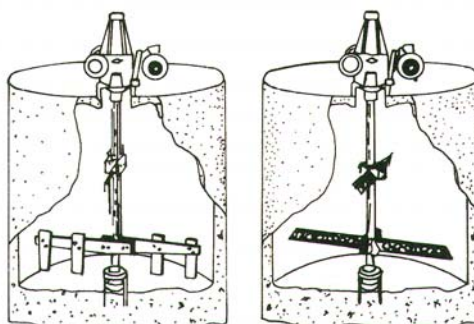


FIGURA 31 – Reservatórios para armazenamento de esmaltes cerâmicos [75].

Transporte - O transporte do esmalte às linhas de produção pode realizar-se através de bombas ou manualmente.

O transporte por bombeamento é realizado através de mangueiras desde o setor de moagem até a linha de esmaltação. Convém dispor de um sistema de conduções fixas desde os depósitos de armazenagem até os depósitos das linhas de aplicação do esmaltes, visto que, as alterações nas taxas e tensão de cisalhamento alteram a viscosidade da suspensão de esmalte cerâmico.

Controles – Geralmente são controles comparativos em relação a um padrão pré-estabelecido com o objetivo de avaliar a textura e cor ao aplicar-se sobre um biscoito com o auxílio do binil; controle de densidade, viscosidade e tixotropia.

2.4.2.3 – Técnicas de esmaltação

Dada a importância das etapas de esmaltação e decoração no processo de fabricação de revestimentos cerâmicos, surgem a cada dia novas propostas para esta etapa do processo como aplicação via seca, transferência por contato, etc. Dentre aos métodos convencionais, porém mais utilizados destacam-se:

Via cortina contínua ou campana – é o processo mais utilizado quando se deseja obter acabamentos uniformes. A aplicação por campana, figura 32, requer uma suspensão com alta concentração de sólidos e elevada viscosidade sob os gradientes de velocidade a que a suspensão é submetida quando se separa da campana.

Uma suspensão com estas características tendem a apresentar elevado limite de fluidez e comportamento tixotrópico, portanto a viscosidade da suspensão tende a aumentar consideravelmente quando em repouso ou submetida a baixos gradientes de velocidade. Para evitar este problema, é necessário que a viscosidade da suspensão, quando submetida a baixos gradientes de velocidade, não seja muito superior à viscosidade apresentada sob o gradiente de velocidade que sofre ao separar-se da borda da campana, gerado pela força de gravidade, figura 33.

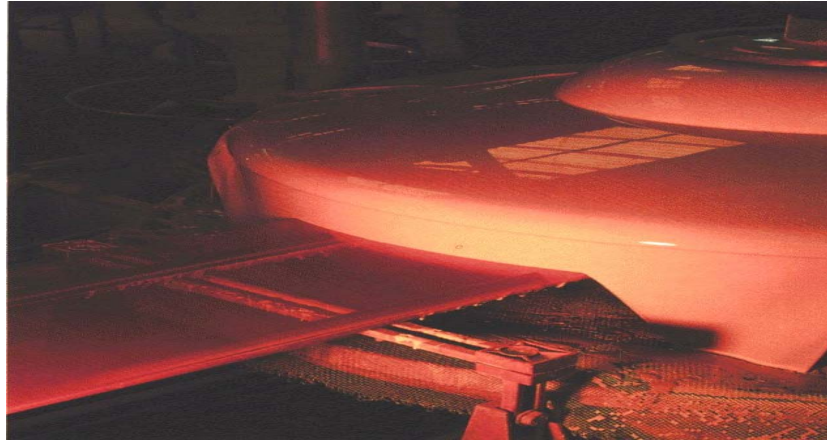


FIGURA 32 - Campana para aplicação de esmalte – Fotografia tirada de uma linha de esmaltação.

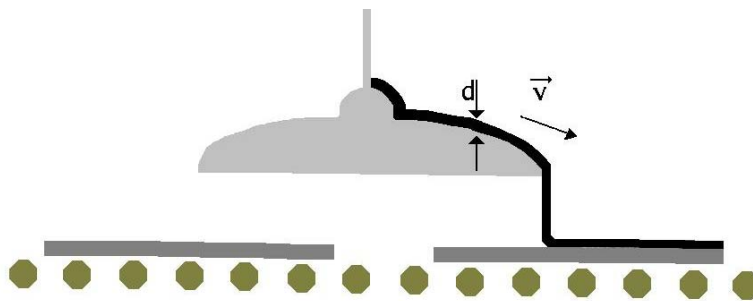


FIGURA 33 – Esquema mostrando o escoamento de uma suspensão de esmalte através de uma campana [77]

É necessário também apresentar pouca tixotropia, para evitar o incremento da retenção do material no caso da suspensão deixar de fluir, ou seja, a suspensão deve apresentar o comportamento o mais newtoniano possível, isto é, ter um baixo limite de fluidez, para que escoe com facilidade.

A figura 34 mostra o comportamento reológico típico de uma suspensão acondicionada para ser aplicado em campana, enquanto figura 35, mostra um perfil típico da distribuição de partículas de uma suspensão a ser utilizada por esta técnica.

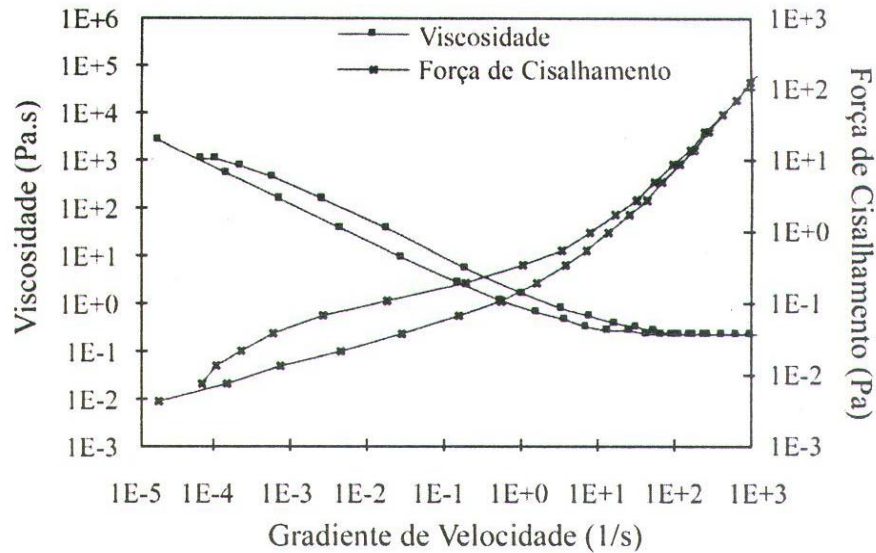


FIGURA 34 – Esquema gráfico do comportamento reológico de uma suspensão para aplicação em campana [77].

Embora se admita variações, a tabela 15 mostra resumidamente valores dos parâmetros mais significativos de suspensões a serem utilizados em aplicações por campana, onde se pode notar que o limite de fluidez é baixo e que a viscosidade sob gradientes de velocidades médios e elevados ($10 - 1000 \text{ s}^{-1}$) não difere demasiadamente, indicando um forte caráter newtoniano, assim como sua reduzida área tixotrópica [44].

TABELA 15 - Valores característicos de uma suspensão para aplicação em campana.

Densidade	1,8 a 1,9 g/cm^3
η (gradiente de $0,1 \text{ s}^{-1}$)	0,2 a 4 Pa.s
η (gradiente de $500,0 \text{ s}^{-1}$)	0,1 a 0,2 Pa.s
D_{50}	6 a 7 μm

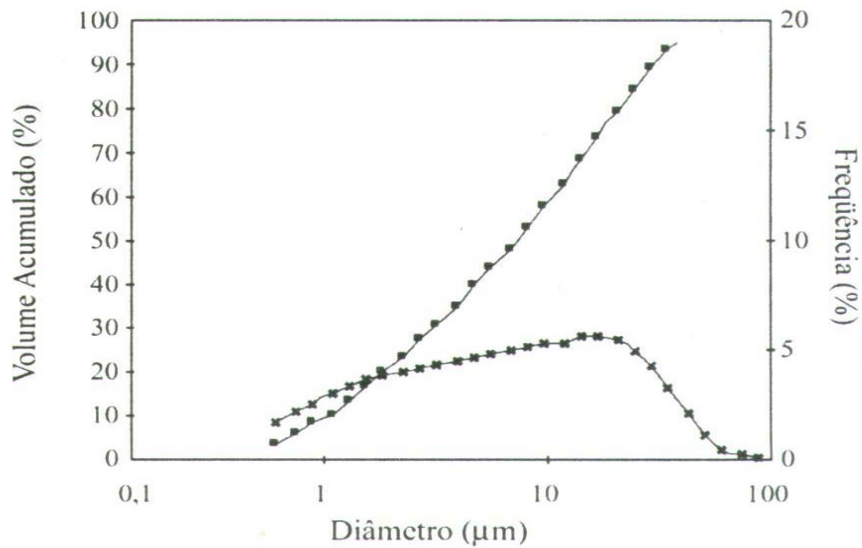


FIGURA 35 - Distribuição de tamanhos de partículas de uma suspensão para aplicar em campana [77].

Via pulverização – O esmalte é pulverizado de forma a depositar-se sobre o revestimento, figura 36. As gotas podem ser formadas pro impulsão da suspensão pela forma centrífuga ou através de uma boquilha, [77].

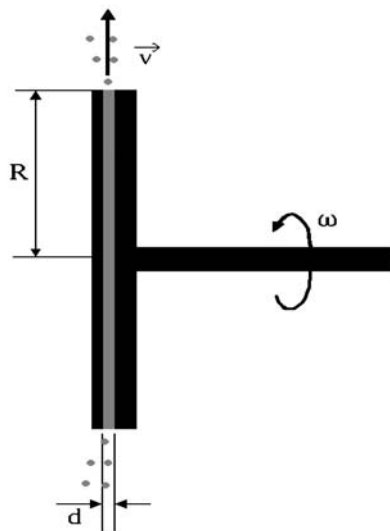


FIGURA 36 - Esquema de funcionamento de um disco giratório para aplicação de esmalte [77].

Além destas vias de aplicação também são muito usadas diversas outras metodologias, como: espátula e tela serigráfica, figura 37, via pincel para peças metálicas, figura 38, a seco, figura 39, e demais metodologias que são aplicadas com o objetivo de atender ou condições específicas.

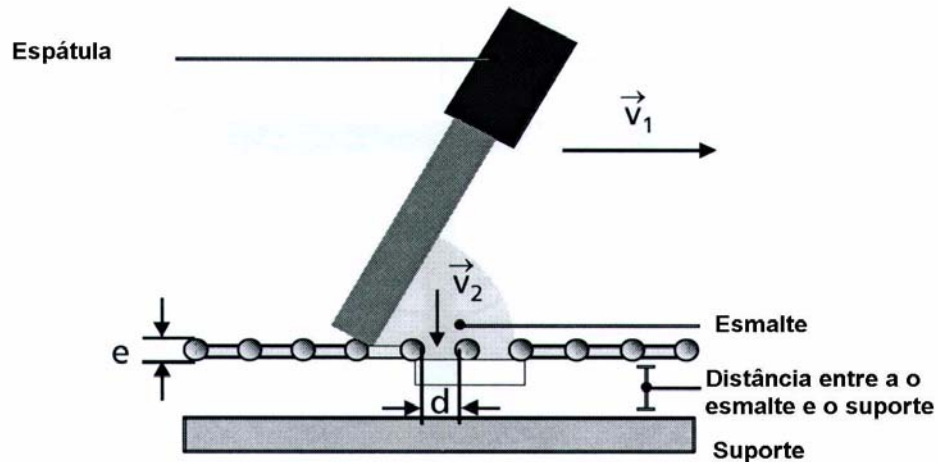


FIGURA 37 – Esquema da técnica de aplicação de esmaltes via espátula e tela serigráfica, onde: “e” é a espessura da cerda da tela, “ V_1 ” a velocidade do avanço da espátula, “ V_2 ” a velocidade da passagem do esmalte pela tela ate atingir o suporte e “d” a abertura da tela [42].

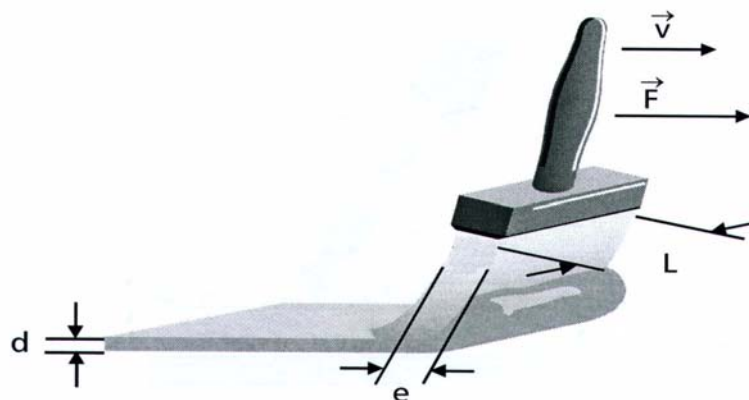


FIGURA 38 – Esquema da técnica de aplicação de esmaltes via pincel, onde: “e” é a espessura e “L” a largura do grupo de cercas, “V” a velocidade do avanço do pincel, “F” a força aplicada, e “d” acamada aplicada [42].

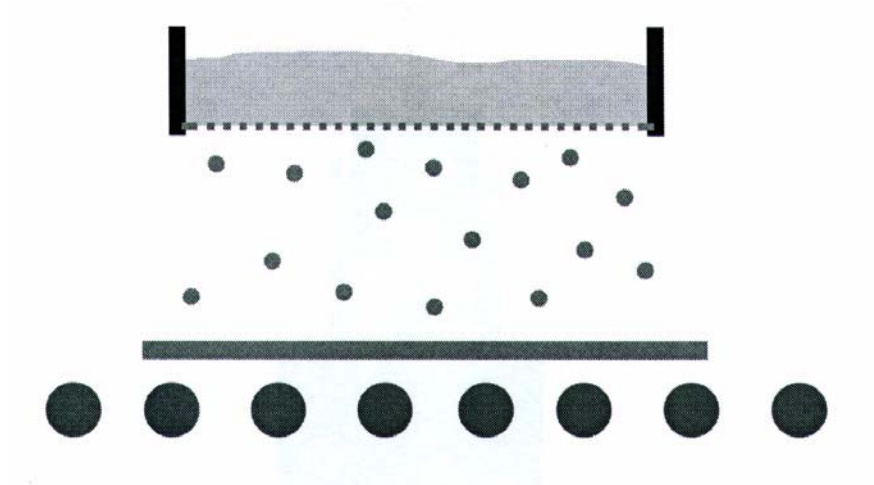


FIGURA 39 – Esquema da técnica de aplicação de esmaltes via seca. Onde o esmalte passa através de uma peneira e cai sobre o suporte em movimento [42].

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental foi dividido em três etapas: escolha e caracterização das matérias-primas; procedimento para a obtenção da água com propriedades específicas e sua caracterização; e finalmente, produção e caracterização reológica do esmalte. Os estudos experimentais foram realizados no Centro de Tecnologia em Cerâmica (CTC), localizado na cidade de Criciúma/SC.

3.1 – MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS

Foi utilizado uma frita do tipo cristalina, Fritta S.L., porosa, com temperatura de queima entre 1090 a 1120 °C, em um ciclo de 35 a 55 minutos. Sua composição química é mostrada na tabela 16, e suas características físicas tabela 17 [78].

TABELA 16 – Composição química da frita.

Óxido	Percentual real
SiO ₂	60,19
Al ₂ O ₃	7,34
Fe ₂ O ₃	0,02
CaO	15,13
Na ₂ O	0,13
ZnO	10,93

Óxido	Percentual real
K ₂ O	4,55
MnO	< 0,01
TiO ₂	0,04
MgO	1,82
P ₂ O ₅	0,05
B ₂ O ₃	< 2,00

TABELA 17 – Características técnicas da frita utilizada

Características físicas ¹	Valor
Densidade ²	2,70 g/cm ³
Coeficiente de dilatação linear 100 – 300 °C	5,77 .10 ⁻⁷ °C ⁻¹
Coeficiente de dilatação linear 300 – 500 °C	5,86 .10 ⁻⁷ °C ⁻¹
Temperatura de rebrandecimento ²	834,00 °C
Tensão superficial ²	380,00 mN/m
Índice de refração	1,60
Modulo de elasticidade (Young) ²	724,00 kbar

¹ dados experimentais indicados na ficha do produto.

² valores calculados teoricamente

O caulim utilizado é de uso comercial e apresenta a composição química mostrada na tabela a 18.

TABELA 18 – Composição química do caulim utilizado

Óxido	% mássico	Óxido	% mássico
SiO ₂	45,77	K ₂ O	0,48
Al ₂ O ₃	39,25	TiO ₂	0,09
Fe ₂ O ₃	0,29	MgO	0,12
CaO	0,07	P ₂ O ₅	0,07
Na ₂ O	0,12	S	< 0,05
TiO ₂	0,09	Perda ao fogo	13,60

Com o objetivo de se obter uma suspensão de elevada estabilidade foi utilizado como defloculante o tripolifosfato de sódio (TPF) e como espessante o carboximetilcelulose de sódio (CMC) [79,80].

3.2 – TÉCNICAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

3.2.1 – Análise química

Para determinar o teor dos elementos químicos constituintes [40,59], a análise das matérias-primas frita e caulim, foram determinadas pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X. Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, modelo PW 2400, Philips.

A preparação das amostras para as análises foi realizada através de moagem, com as amostras previamente secas a 110 °C, em moinhos de ágata para evitar contaminação e garantir tamanho de partículas menor que 20 µm.

3.2.2 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica

Para determinar umidade presente no carbonato de cálcio foi utilizada a técnica de Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG). Estas técnicas se baseiam respectivamente na variação de massa entre uma referência inerte e a amostra e na diferença de energia necessária para elevar-se à temperatura da amostra em relação a uma referência, medida ponto a ponto, da amostra avaliada em relação a uma amostra padrão com o incremento da temperatura. Foi utilizado um aparelho de análise térmica simultânea, modelo STA 409 EP, Netzsch.

3.2.3 – Distribuição de tamanho de partículas

A distribuição de tamanho das partículas das matérias-primas foi realizada através de um analisador de tamanho de partículas Cilas 1604 L, para medidas 0,04 µm a 500 µm, através da técnica de difração a laser [40], onde a amostra passa por um feixe de laser

que é desviado e atinge um sistema de fotocélulas, conforme figura 41. A análise é realizada a partir de uma suspensão preparada com 10 % em massa da matéria-prima e água deionizada, e homogeneizada com o auxílio de um agitador magnético. Posteriormente utiliza-se uma quantidade da suspensão, suficiente para atingir uma concentração de partículas ideal para a realização da medida. Todas as medidas foram realizadas sob a ação de ultra-som para minimizar a aglomeração das partículas durante o tempo de leitura dos ensaios.

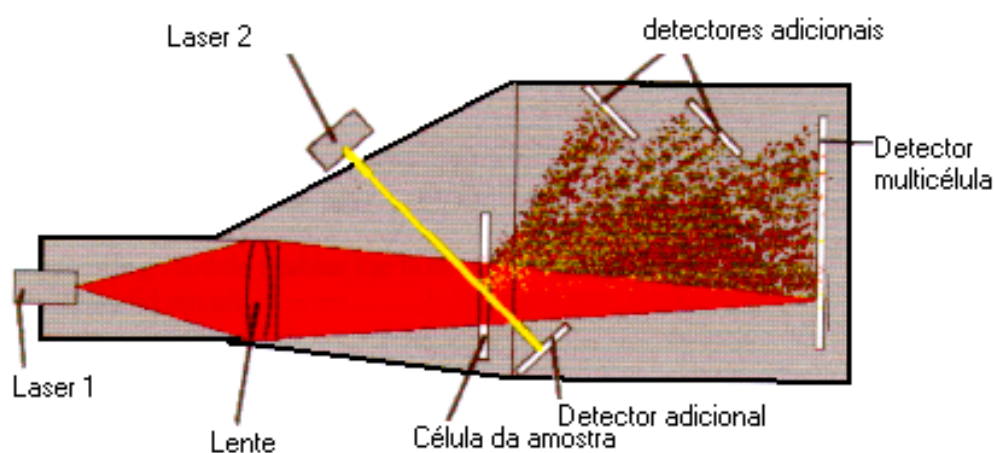


FIGURA 40 – Esquema de atuação do analisador de tamanho de partícula [81].

3.2.4 – Condutividade iônica e potencial zeta

A condutividade iônica ou condutância de uma solução é a medida da quantidade de corrente transportada por esta solução, por transportadores iônicos em vez de transportadores eletrônicos, e refere-se a um volume de 1 cm^3 . Assim, os transportadores de carga podem ser íons em solução, sais fundidos e sistemas coloidais. Os íons positivos M^+ migram da solução para o cátodo onde eles podem ou não reagir. Por outro lado, os ânions, simbolizados por A^- , migram em direção ao ânodo. A condutividade eletrolítica depende de três fatores: das cargas iônicas, mobilidade dos íons e a concentração destes. No primeiro caso, as cargas iônicas definem o número de elétrons que cada íon transporta, assim o ânion A^{2-} , transporta duas vezes mais carga que o ânion A^- .

Os valores de potencial zeta dos íons existentes na suspensão água base e esmalte, bem como sua condutividade iônica, foi determinada no equipamento Zeta Plus da Brookhaven Inc. Este aparelho utiliza a técnica de espalhamento eletroforético da luz. A medição é realizada através de um feixe de referência, que envolve o pulso de uma fonte coerente (laser) com a luz espalhada pelas partículas em movimento e determinação do efeito Doppler, proporcional à velocidade das partículas [72].

Para a perfeita medida deste potencial, a amostra deve estar bem diluída e isenta de partículas não coloidais a fim de evitar choques entre partículas dentro da célula de medição, figura 41, o que geraria erro na medida.

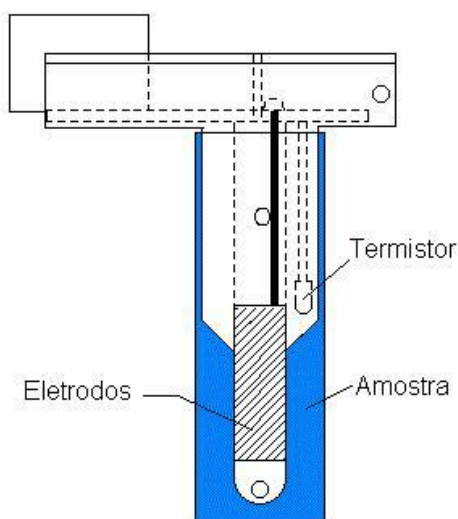


FIGURA 41 – Célula de medida da mobilidade eletroforética do zeta plus meter [72].

3.2.5 – Potencial de hidrogênio - pH

Foi medida a concentração hidrogeniônica das águas e do esmalte obtido com elas através do aparelho com modelo b474, Micronal com eletrodo combinado de pH.

3.2.6 – Curvas de deflocação e fluxo

A obtenção da curva de deflocação da suspensão foi realizada em um reômetro rotacional com controle de taxa, modelo CSL², TA Instruments. A viscosidade e a taxa de cisalhamento adquire características particulares para cada geometria utilizada [43,44,82]. Para este estudo foi adotada a geometria de cilindros concêntricos, figura 42, onde a relação entre os raios é: $R_1:R_2 = R_3:R_4$ [43].

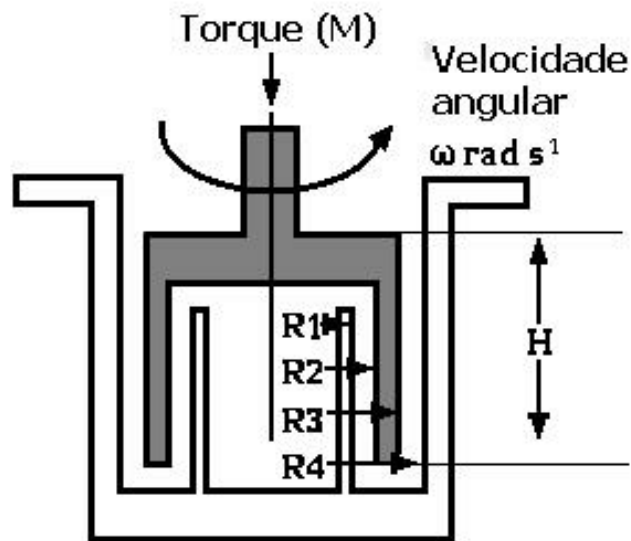


FIGURA 42 – Geometria de duplos cilindros concêntricos [43].

É um instrumento que determina a viscosidade através da aplicação de diferentes gradientes de velocidade.

3.3 – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA COM PROPRIEDADES ESPECÍFICAS (DUREZA CONTROLADA).

Devido à dificuldade de encontrar-se águas naturais nos intervalos de dureza desejados e que não estivessem contaminadas com outros íons que iriam interferir no estudo, optou-se pela utilização de águas preparadas. A região de Criciúma, segundo maior pólo cerâmico do país, possui em sua bacia hidrográfica (vale do Rio Araranguá) águas com dureza na faixa de 1 a 637 mg de CaCO_3/l de H_2O , porém o pH no intervalo de 2,2 a 7,2 [83].

Como fonte do íon Ca^{+2} , optou-se pelo carbonato de cálcio (CaCO_3), P.A., 98 % de pureza. Com o objetivo de verificar a dissolução do CaCO_3 foi realizado a análise por condutividade iônica, pH, absorvância e transmitância, tabela 19.

TABELA 19 – Variação da condutividade iônica, pH, absorvância em relação ao incremento da concentração de CaCO_3 na água deionizada.

Concentração (mg de CaCO_3/l de H_2O)	Condutividade iônica (μS)	pH	Absorvância (%)
5	0,011	6,70	0,00
8	0,030	7,50	0,01
10	0,031	8,44	0,01
13	0,036	8,48	0,03
15	0,037	8,50	0,04
20	0,039	8,51	0,04
25	0,042	8,52	0,04
50	0,043	8,53	0,07
70	0,050	8,57	0,12

Obs.: Condutividade iônica água deionizada: 0,053 μS e pH água deionizada 6,45.

A figura 45, mostra o crescimento da condutividade iônica com o incremento de CaCO_3 , mostrando que houve uma dissolução do carbonato liberando íons portadores na solução.

Observa-se também que a dissolução não foi completa, já que os valores de absorvância também se elevam para maiores concentrações de CaCO_3 . Este fenômeno é explicado pela baixa dissolução do carbonato de cálcio em água

O incremento da do carbonato também alterou o pH da solução, Isto acontece devido à reação entre CaCO_3 e o íon H^+ . O consumo do íon H^+ altera a relação H^+/OH^- da solução, diminuindo sua acidez.

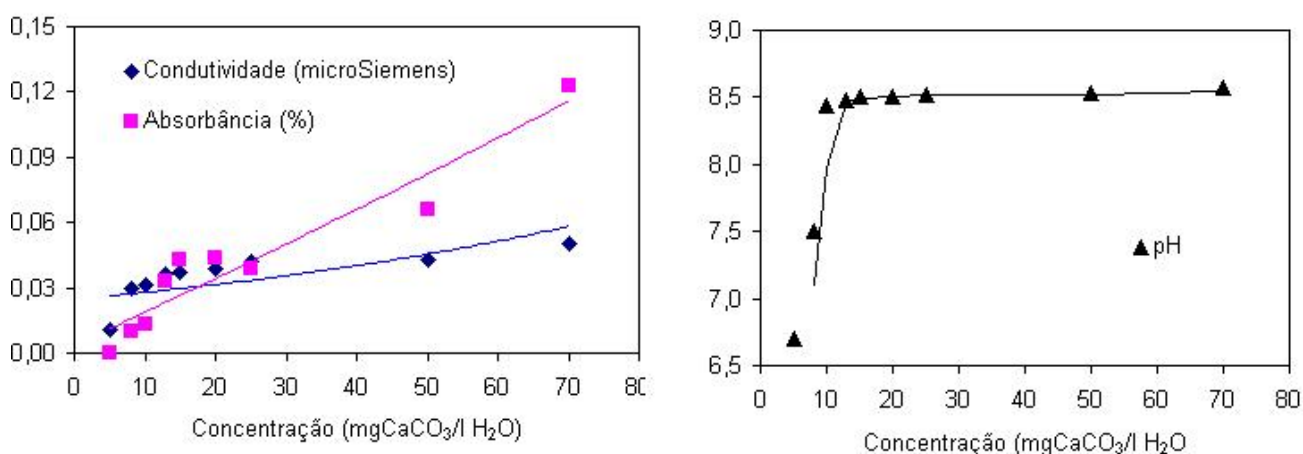


FIGURA 43 – Gráfico da condutividade iônica e absorvância da solução em relação à adição de CaCO_3 (direita) e gráfico do pH em relação à adição de CaCO_3 (esquerda).

Devido à pequena solubilidade do carbonato, tornou-se necessário à acidificação da água a fim de permitir sua completa dissolução. Com o incremento de um ácido também são adicionados outros íons que irão interferir nas características elétricas, consequentemente reológicas da suspensão. Optou-se por usar o ácido acético (CH_3COOH 98 %, impureza máxima: Cl 0,001 % e SO_4 0,0001 %), por não possuir íons como Cl^- , SO_4^- , que são conhecidos floclulantes. Embora o ácido acético também introduza novos íons na solução, a proporção utilizada foi igual para todas as medidas, de maneira a fornecer igual parâmetro de comparação, minimizando possíveis erros de interpretação.

Para ter completa certeza da total solubilidade do carbonato de cálcio, a água de estudo foi preparada adicionando-se ácido acético à água deionizada na proporção de 1:1, passando a chamar-se “Água 000”.

Devido à dificuldade e incerteza de calcinar o CaCO_3 utilizando-o antes de iniciar a reidratação, optou-se em usar CaCO_3 já hidratado pelo meio ambiente. Para isto foi determinada a quantidade de água absorvida pelo carbonato e utilizado através da técnica de análise térmica diferencial e termogravimétrica, chegando-se ao resultado de 2,5 % de umidade, figura 44.

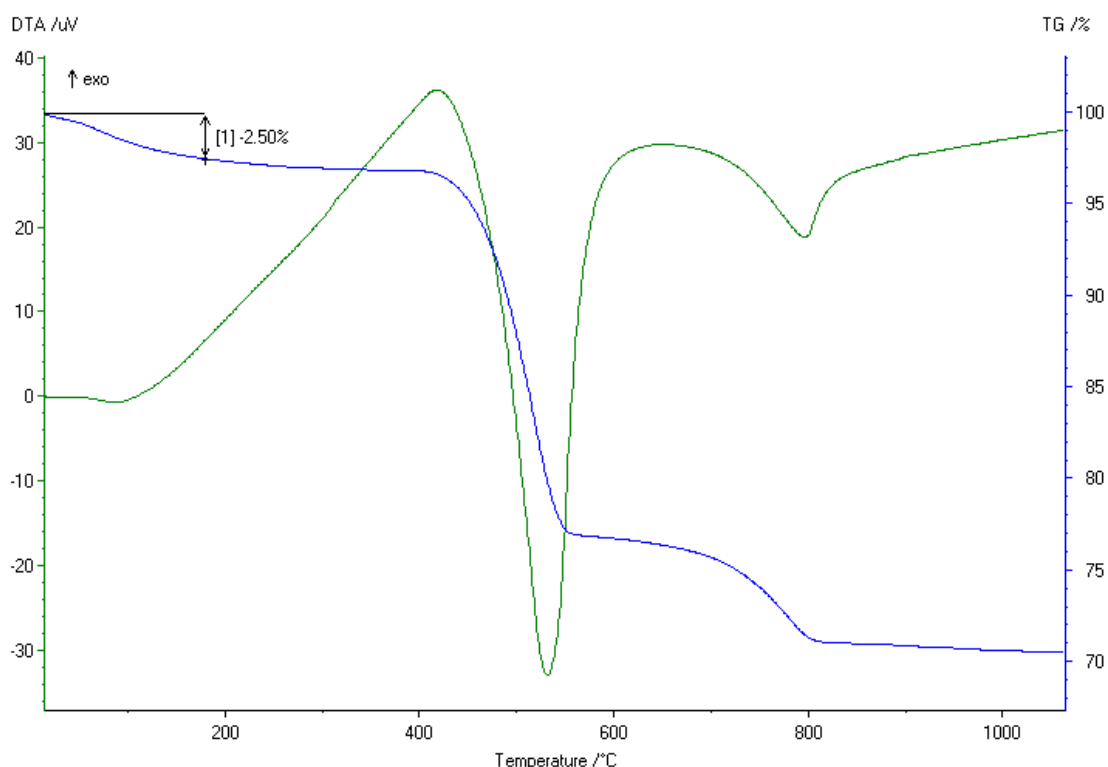


FIGURA 44 – Curva de Análise Térmica Diferencial (verde) e Termogravimétrica (azul), realizada no carbonato de cálcio usado a definição do percentual de água presente no CaCO_3 utilizado.

Para se obter às águas preparadas com as durezas desejadas: 0, 20, 50, 100, 150, 200 e 500 mg de CaCO_3/l de H_2O , foi adicionado à Água 000, carbonato de cálcio, conforme a tabela 20.

A massa necessária recebeu a compensação devido à existência de 2,5 % de umidade e o carbonato utilizado possuir 2 % de impurezas.

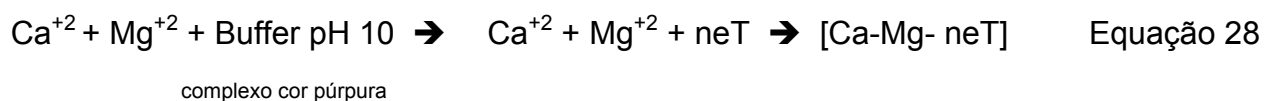
TABELA 20 – Massa utilizada de carbonato de cálcio a ser adicionadas á Água 000.

Concentração mg de CaCO ₃ /l de H ₂ O	Ca ⁺² (g)	Carbonato (g)	Composto (g)	Composto Umidade (%)	Massa utilizada (g)
20	0,002	0,0050	0,0051	2,5	0,0054
50	0,005	0,0125	0,0128	2,5	0,0134
100	0,010	0,0250	0,0255	2,5	0,0269
150	0,015	0,0375	0,0383	2,5	0,0403
200	0,020	0,0500	0,0510	2,5	0,0537
500	0,050	0,1250	0,1280	2,5	0,1340

3.3.1 – Análise química da água

Existem diversos processos que levam á determinação da dureza, que vão desde procedimentos a base de oxalatos, até a utilização das técnicas de espectrometria de absorção atômica [21,84], foram avaliadas três técnicas:

a) **Complexometria de EDTA** [10,15,19,20,84] que é baseado na quantificação dos íons de Ca⁺² e Mg⁺² por titulação com ácido de etileno diaminatetraacetico (EDTA). Sua posterior conversão em dureza total expressada mg de CaCO₃/l de H₂O. A amostra é condicionada em uma solução Buffer pH 10 e posteriormente é agregado um indicador de negro de ericromo T (neT), que formará um complexo de cor púrpura. Em seguida se titula com EDTA até atingir o ponto de viragem para a cor azul, seguindo as equações 28 e 29.



Este método não se mostrou eficaz devido à presença do ácido acético na água preparada. O ácido acético altera o pH da amostra agindo como interferente.

b) **Espectrofotometria de Absorção Atômica** – as amostras são acidificadas com 1,5 ml de ácido nítrico (HNO_3) concentrado P.A., para cada litro de amostra [21].

Esta técnica é eficaz quando se procura determinar a quantidade total do metal existente na amostra, não somente os íons dissociados que são os elementos geradores da dureza.

c) **Espectrofotometria de Absorção Atômica sem o uso do ácido nítrico.** Foi utilizado aparelho UNICAM, modelo SOLAR 969, com lâmpada de deutério para correção de *background* e lâmpada de cátodo oco de cálcio. As amostras foram analisadas logo após seu preparo, sem a adição de nenhum elemento ou substância, o que promoveu a medida dos íons dissociados na amostra.

Após definir a quantidade de carbonato a ser adicionado, foram produzidas as águas preparadas e medidas através das três técnicas citadas. Por EDTA não se obteve resultados confiáveis devido à ação do ácido acético que alterou o pH ideal para a titulação agindo como elemento interferente e a inserção do ácido nítrico dissociou uma fração do carbonato de cálcio que não estava solúvel na amostra, não fornecendo dados confiáveis sobre a quantidade de íons presentes.

O resultado obtido pela técnica de técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica sem a utilização de ácido nítrico foi adotada por analisar somente os íons presentes, já dissociados, portanto ideal para a realização do estudo.

3.4 – PREPARAÇÃO DO ESMALTE.

A tabela 21 apresenta a formulação fechada para o presente estudo

TABELA 21 – Formulação padrão para o estudo

Formulação	Massa (%)
Frita FG 104-89	55,00
Caulim	4,80
Tripolifosfato de sódio	0,05
Água preparada	40,00
Carboximetilcelulose de sódio	0,15
Total	100,00

A frita utilizada possui tamanho de partícula inadequado para o sistema de moagem escolhido. Foi realizado uma pré-moagem com o objetivo de torná-la totalmente passante em peneira com abertura de 7 mm.

A moagem, desagregação e homogeneização dos componentes do esmalte foram realizadas num moinho de laboratório, tipo “periquito” de porcelana. Seu volume é de 500 ml, com 300 g de esferas de alta alumina de diâmetro médio 20 mm. As suspensões foram preparadas com concentração de sólidos de 60 %, e moídas por 30 minutos. Com o objetivo de assegurar as proporções desejadas o volume de água foi medido através de balão volumétrico, o caulim, frita, TPF e CMC em balança com sensibilidade de três algarismos. O CMC foi adicionado nos 5 minutos finais da moagem.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a preparação das águas, elas foram submetidas à análise de potencial hidrogeniônico, condutividade iônica e potencial zeta para mapear a interferência do incremento de íons Ca^{+2} em suas características físicas. Os valores encontrados são mostrados na tabela 22 e figuras 45, 46 e 47.

TABELA 22 – Potencial zeta, condutividade iônica e pH das águas preparadas.

Água	pH	Condutividade iônica (μS)	Potencial Zeta (mV)
Água 000	2,76	1 343,5	-4,21
Água 020	2,83	1 330,7	-7,80
Água 050	2,94	1 292,8	-7,81
Água 100	3,15	1 362,9	-8,00
Água 150	3,28	1 578,7	-7,26
Água 200	3,43	1 905,4	-6,21
Água 500	3,92	2 025,6	-4,21

Os valores medidos mostram crescimento proporcional do pH com o incremento de CaCO_3 . Este fenômeno acontece devido à dissociação do CaCO_3 ($\text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^-$). O íon CO_3^{2-} captura o íon H^+ para formar H_2CO_3 .

Esta reação desequilibra a relação H^+/OH^- , resultando em um incremento do pH.

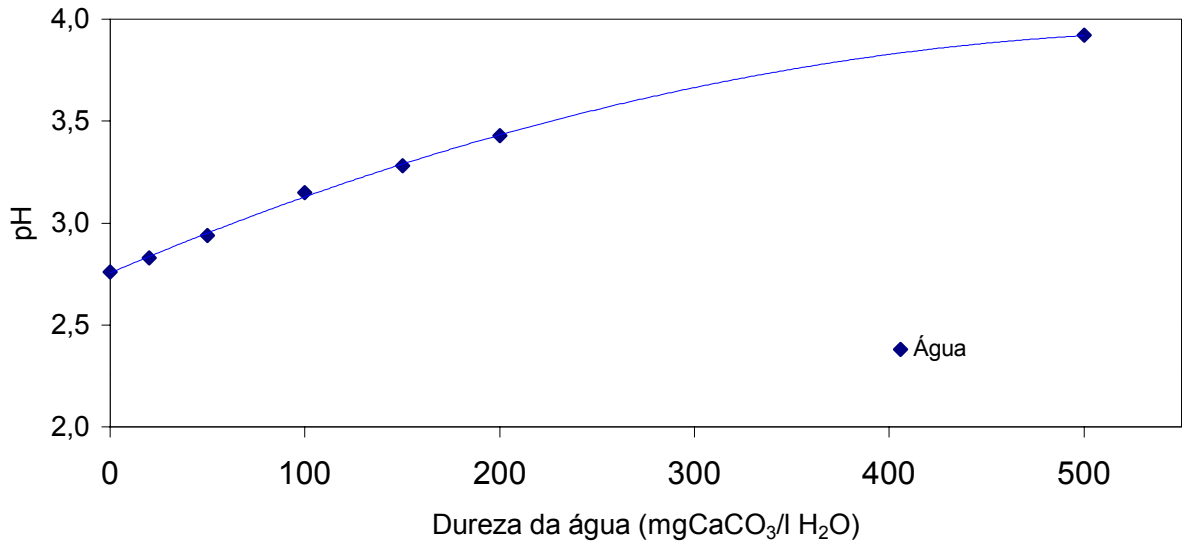


FIGURA 45 - Gráfico da variação do pH em relação à concentração de íons Ca^{+2} em mg $\text{CaCO}_3/\text{l H}_2\text{O}$.

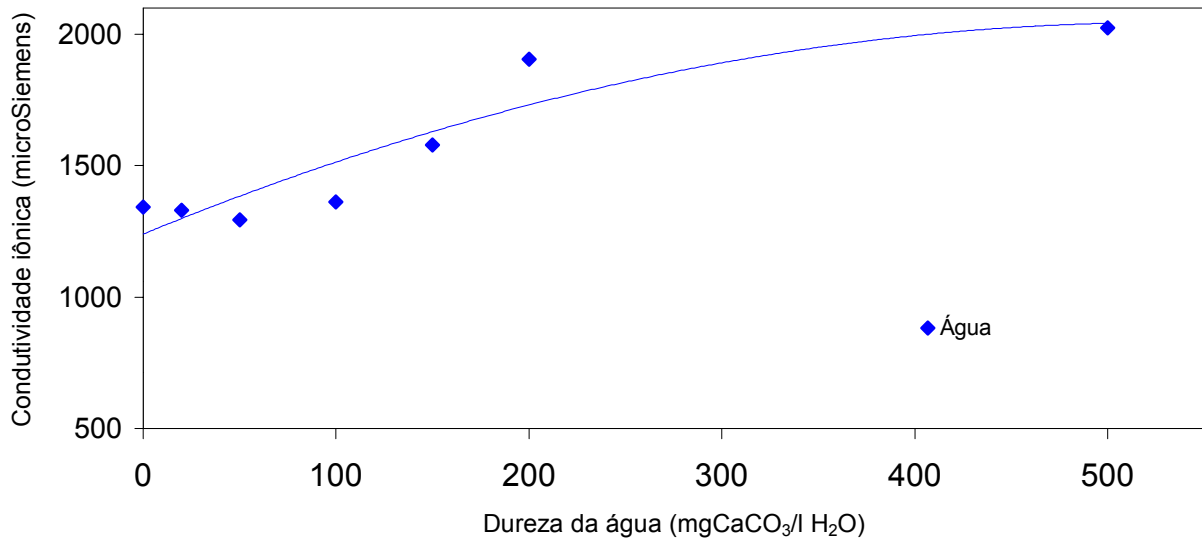


FIGURA 46 - Gráfico da variação da condutividade iônica em relação à concentração de íons Ca^{+2} em mg $\text{CaCO}_3/\text{l H}_2\text{O}$.

A elevação da condutividade iônica da solução pode ser explicada pelo acréscimo de íons portadores na solução, Ca^{+2} , provindos do incremento da concentrada dureza da água (íons Ca^{+2}). Os valores de potencial zeta, diante da dependência do pH, crescem com o incremento da dureza, figura 47.

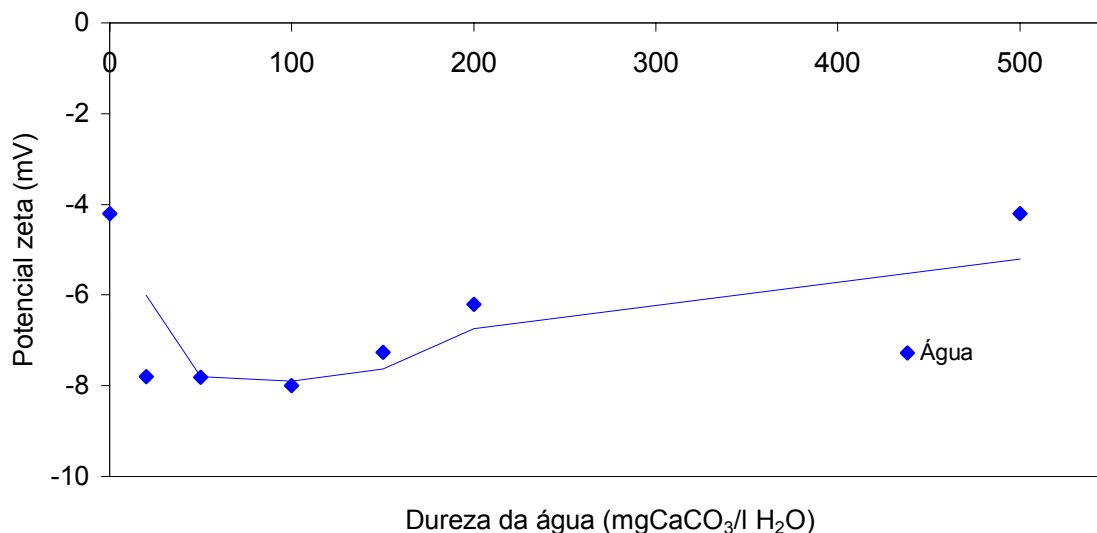


FIGURA 47 - Gráfico da variação do potencial zeta em relação à concentração de íons Ca^{+2} em mg $\text{CaCO}_3/\text{l H}_2\text{O}$.

Com o objetivo verificar a influência da dureza da água na cominuição das matérias primas e conseqüentemente da distribuição de tamanho de partículas nas características reológicas foi analisada a curva de distribuição de tamanho de partículas de todos os esmaltes produzidos.

Todas as formulações foram moídas seguindo o mesmo procedimento e pelo mesmo período tempo. Logo após a moagem, todas as amostras foram analisadas, obtendo o perfil, mostrado na figura 48.

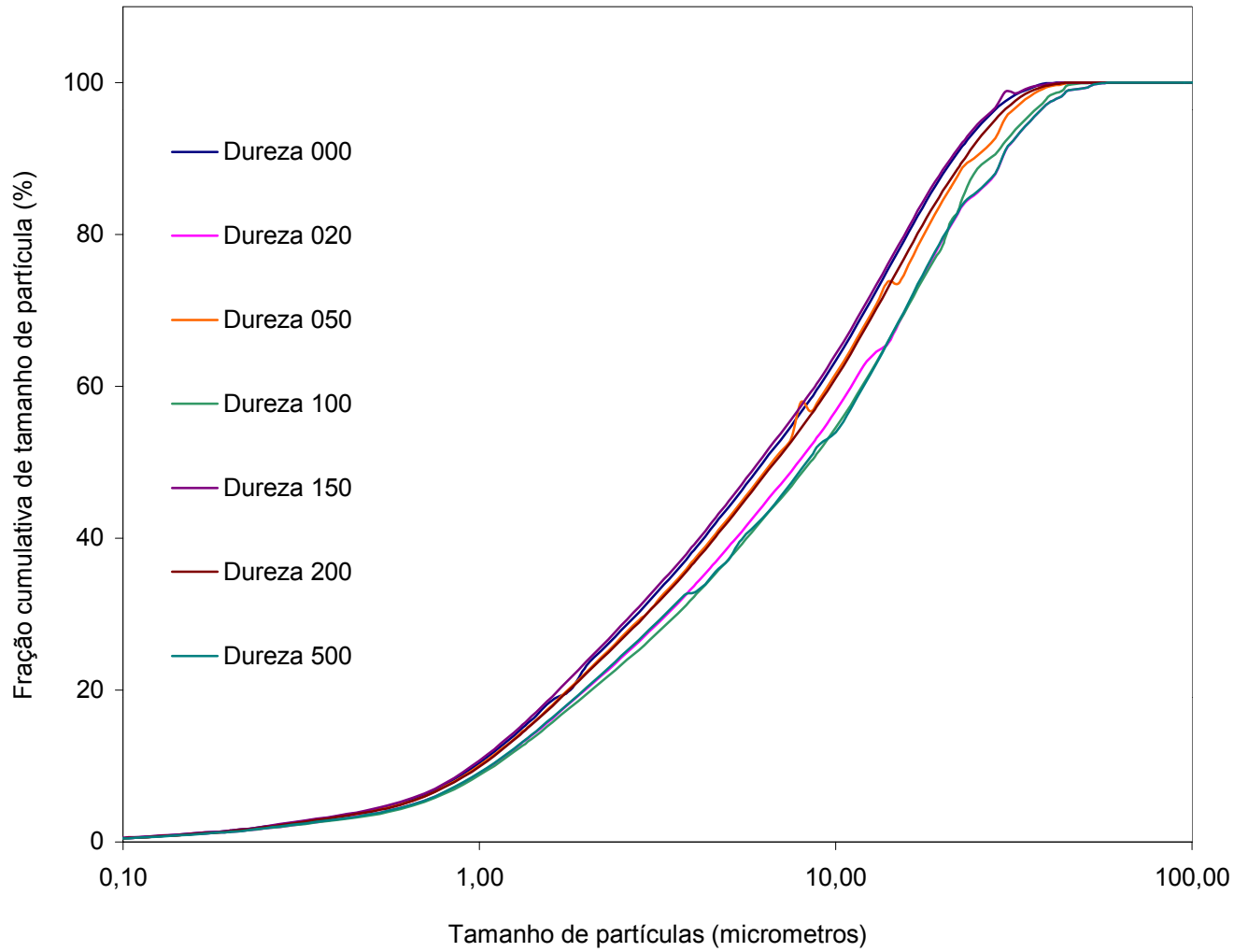


FIGURA 48 - Curva de distribuição cumulativa de tamanho de partículas

Com pode ser observado, os esmaltes preparados apresentam curvas de distribuição de tamanho de partículas bastante similares. Isto mostra que a eficiência do processo de cominuição não foi alterada pelas propriedades físico-químicas da água. Foram medidos novamente pH, condutividade iônica e potencial zeta das amostras após a inclusão dos demais componentes da formulação, associando-se os valores obtidos da água utilizada para a produção do esmalte com o esmalte, tabela 23

TABELA 23 – Potencial zeta, condutividade iônica e pH das águas sintéticas e dos esmaltes preparados com elas.

Amostra	pH		Condutividade iônica (μS)		Potencial zeta (mV)	
	Água	Esmalte	Água	Esmalte	Água	Esmalte
Água 000	2,76	2,61	1 343,5	684,2	-4,21	-4,96
Água 020	2,83	2,62	1 330,7	695,2	-7,80	-5,25
Água 050	2,94	2,65	1 292,8	691,1	-7,81	-6,41
Água 100	3,15	2,68	1 362,9	710,1	-8,00	-6,88
Água 150	3,28	2,75	1 578,7	735,7	-7,26	-8,43
Água 200	3,43	2,80	1 905,4	755,8	-6,21	-7,27
Água 500	3,92	2,89	2 025,6	781,6	-4,21	-6,28

Com esta relação pode-se perceber que o pH do esmalte, embora tenha uma tendência crescente com o acréscimo da dureza, apresenta uma variação de crescimento com menor inclinação do que a água. Com isto pode-se deduzir que os elementos utilizados na formulação do esmalte neutralizaram uma parte dos íons Ca^{+2} , como é visto na figura 49. Este mesmo fenômeno justifica a grande diminuição dos íons Ca^{+2} , portadores contidos da dispersão, responsáveis pelo grande incremento de condutividade iônica na água, que não se mostraram presentes com tanta influência no esmalte, figura 50.

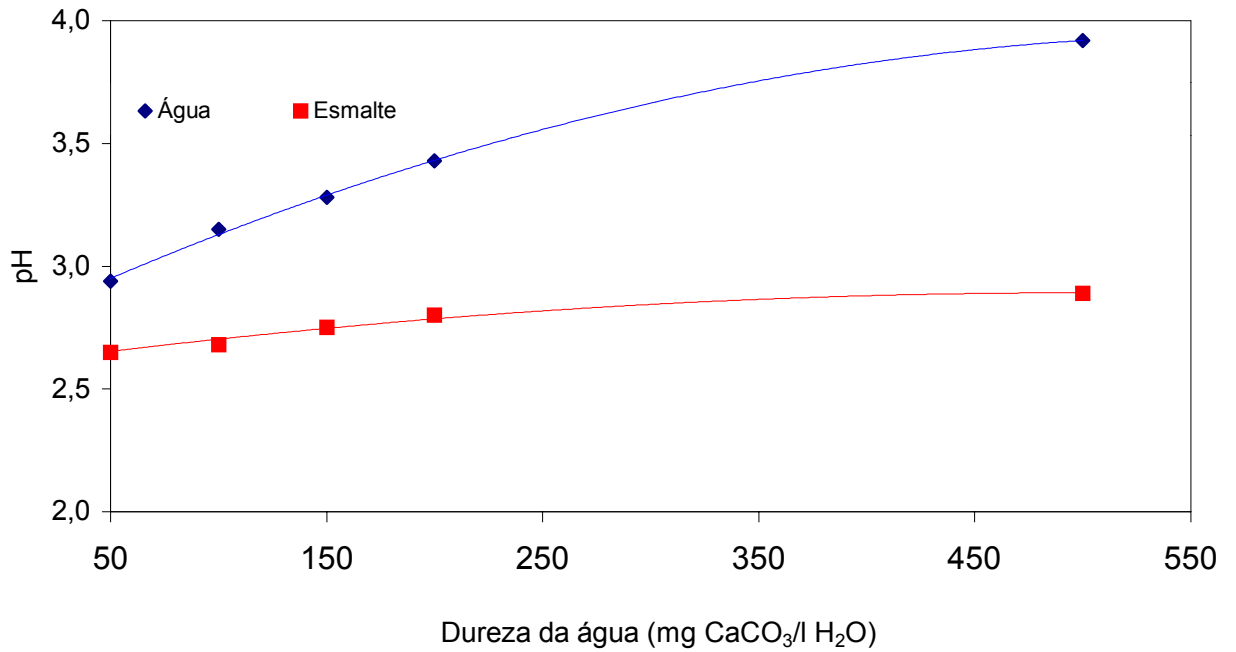


FIGURA 49 – Gráfico do pH em relação à dureza da água para a água e o esmalte

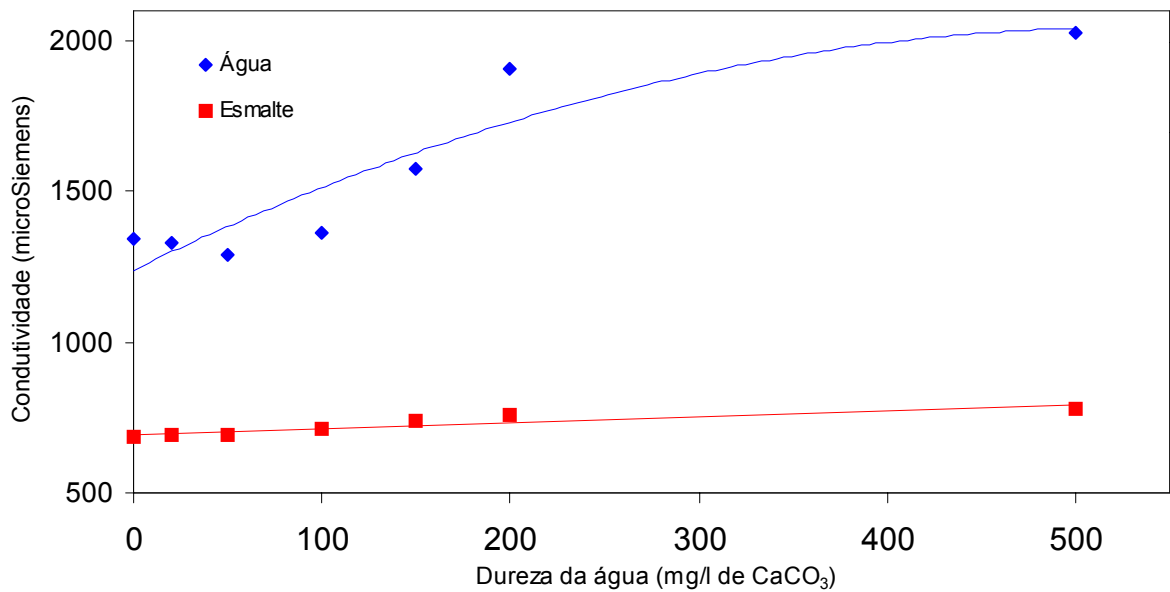


FIGURA 50 – Gráfico da condutividade iônica em relação à dureza da água para a água e o esmalte

O potencial zeta da suspensão de esmalte apresenta um comportamento similar ao da água em relação ao incremento da dureza figura 51. Os pequenos valores obtidos, bem como a ligeira redução inicial, podem ser justificados pelo caráter ácido da água. Para suspensões com baixos valores de pHs, as moléculas do defloculante tendem a ficar enoveladas, dificultando sua ligação às partículas

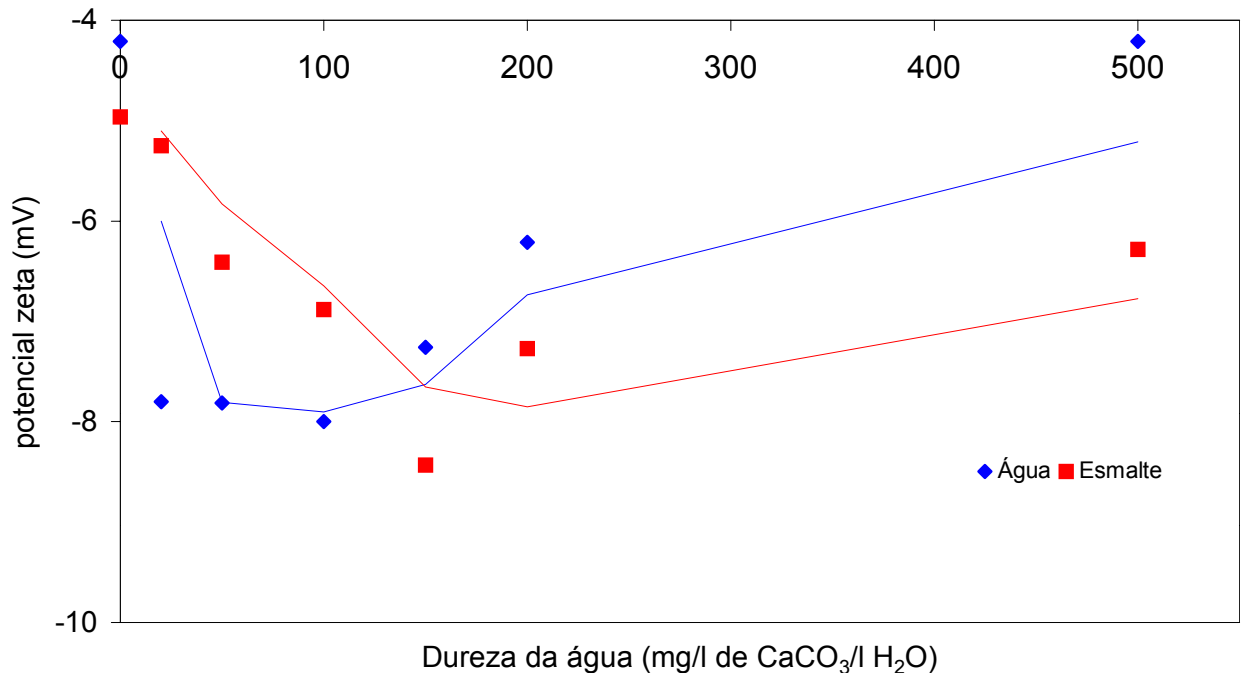


FIGURA 51 – Gráfico do potencial zeta em relação à dureza da água para a água e o esmalte

Foram também analisadas as características reológicas das suspensões através de curvas de fluxo e de deflocação com o objetivo de estudar a influência da concentração de CaCO₃ nas características em relação à viscosidade e a tensão de cisalhamento da amostra.

As figuras 55, 56 e 57 mostram a elevação dos valores de viscosidade em relação ao incremento da concentração de CaCO₃, dureza. Independentemente da temperatura de trabalho a dureza elevou sensivelmente a viscosidade do esmalte.

Os íons Ca^{+2} favorecem a aglomeração das partículas (floculação do sistema) mediante o mecanismo de compressão da dupla capa elétrica em volta da partícula, região difusa.

O tripolifosfato de sódio e o carboximetilcelulose exercem um efeito desaglomerante nos agregados de partículas (defloculação) a partir do mecanismo eletroestérico por adsorção sobre as partículas carregadas.

Este efeito é diminuído pela ação dos polímeros pela sua característica sequestrante de íons divalentes. A quantidade de defloculante utilizado foi igual para todas as amostras. O tripolifosfato de sódio é um agente sequestrante e é consumido ao sequestrar os íons Ca^{+2} . O resultado final fica sendo a diminuição do tripolifosfato livre na suspensão com o incremento do cátion. Este efeito diminui a barreira eletroestérica elevando-se os valores de viscosidade e tensão de cisalhamento.

Além de a viscosidade ter sido alterada, elevada proporcionalmente com o incremento da concentração de CaCO_3 , também aumentou a área da histerese da curva. É importante observar que o grau de histerese, região formada entre os percursos de ida e volta pelas curvas de escoamento, figuras 55, 56 e 57, aumentam com o incremento da dureza.

Para suspensões cerâmicas o grau de histerese representa o grau de tixotropia ou reopexia. No caso dos gráficos obtidos trata-se do fenômeno de reopexia, devido ao percurso realizado pela curva ser no sentido horário. Isto mostra que o que o incremento da dureza também interfere no grau de tixotropia, comportamento tixotrópico não desejado para os esmaltes cerâmicos.

Este efeito leva a acentuada diminuição da viscosidade com o incremento da taxa de cisalhamento, dificultando a aplicação do esmalte.

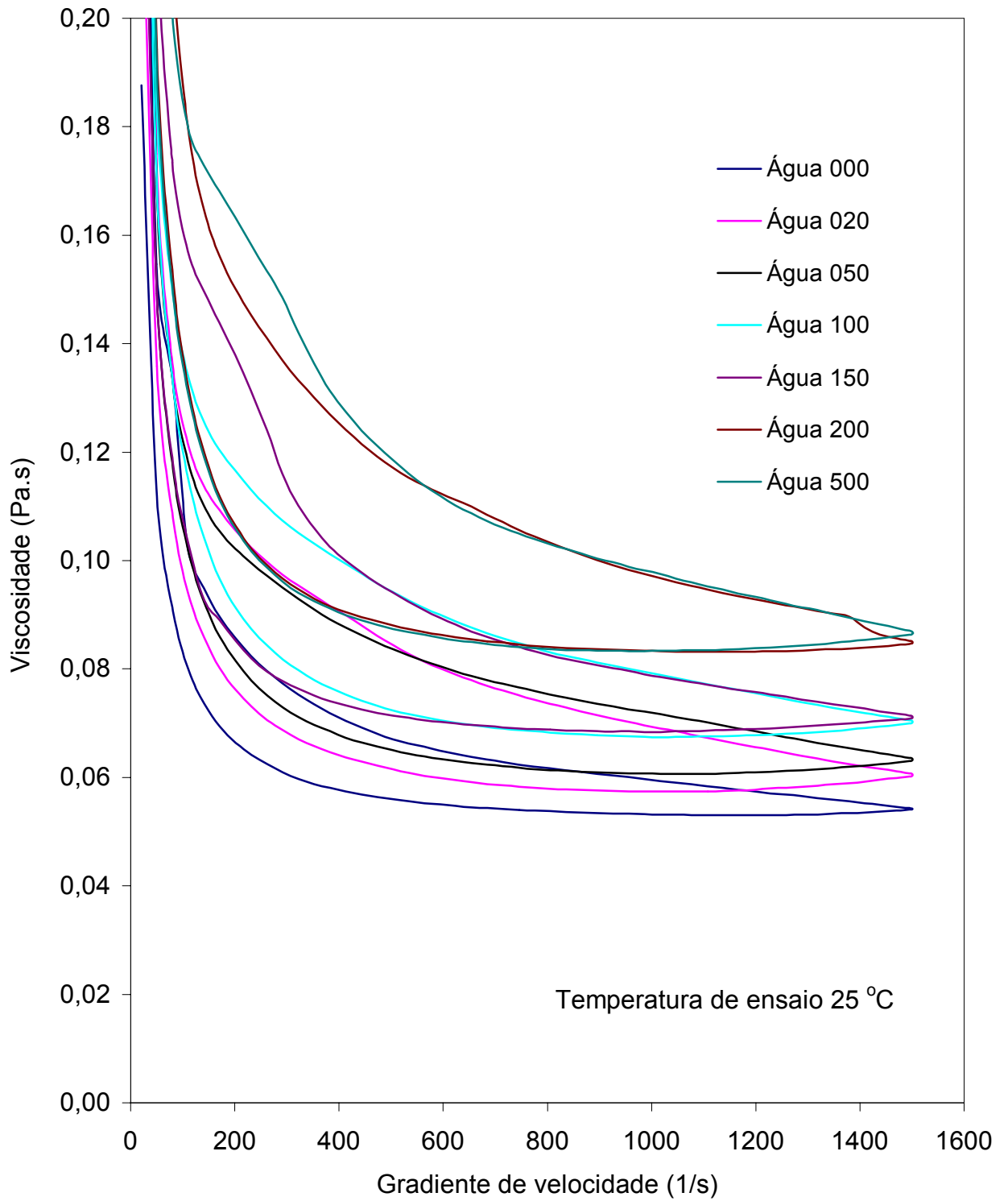


FIGURA 52 – Gráfico da viscosidade em relação ao gradiente de velocidade com o incremento da dureza da água realizado a 25 °C.

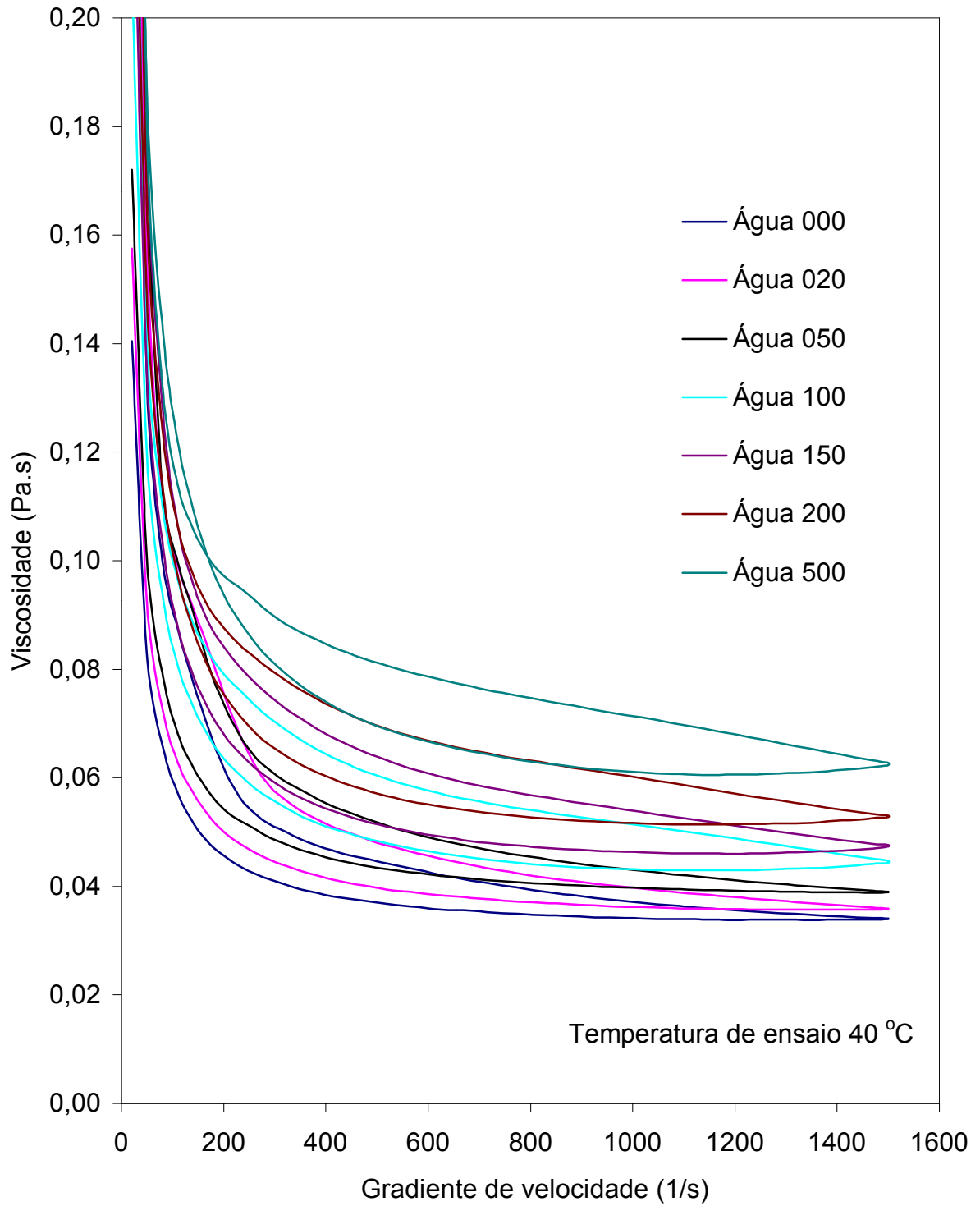


FIGURA 53 – Gráfico da viscosidade em relação ao gradiente de velocidade com o incremento da dureza da água realizado a 40 °C.

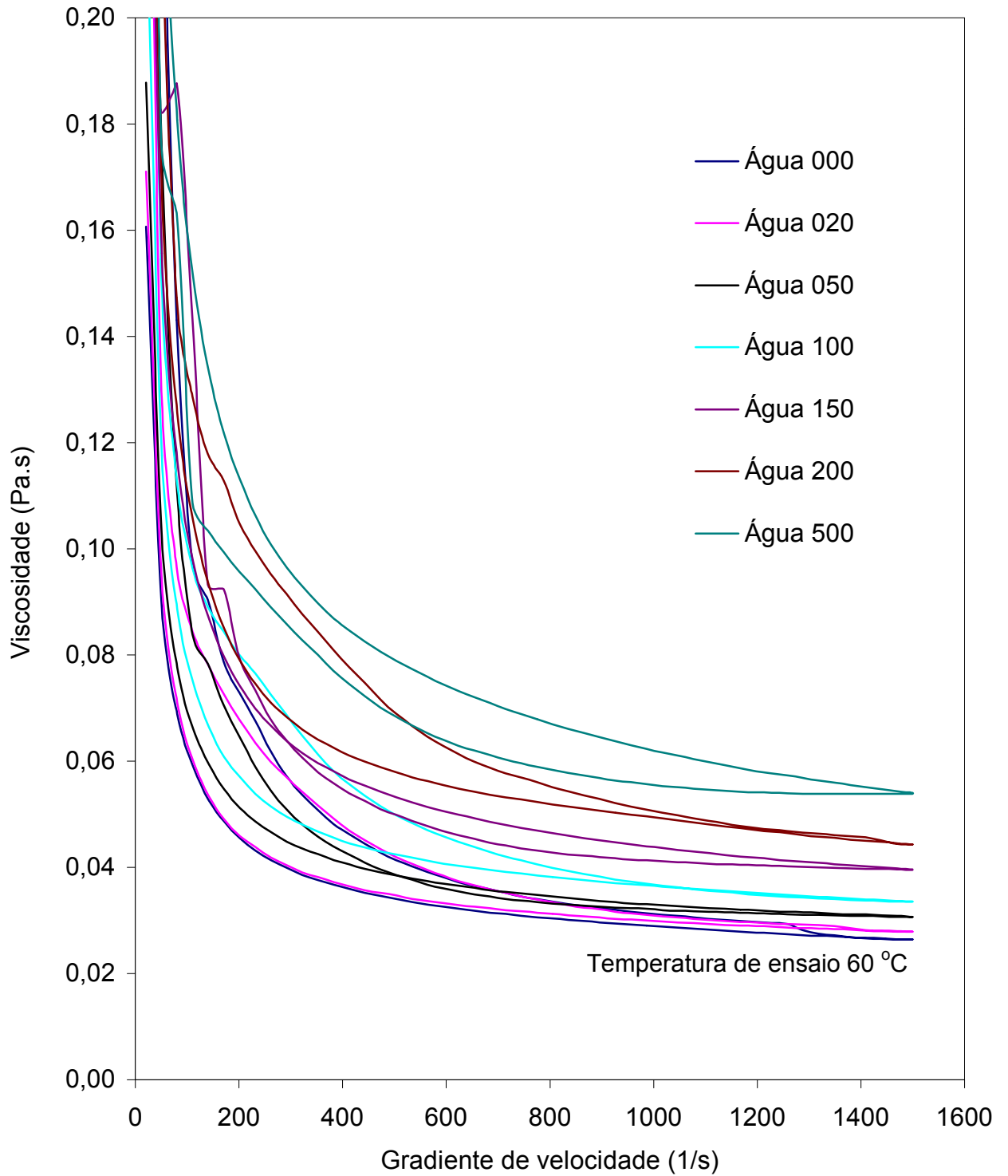


FIGURA 54 – Gráfico da viscosidade em relação ao gradiente de velocidade com o incremento da dureza da água realizado a 60 °C.

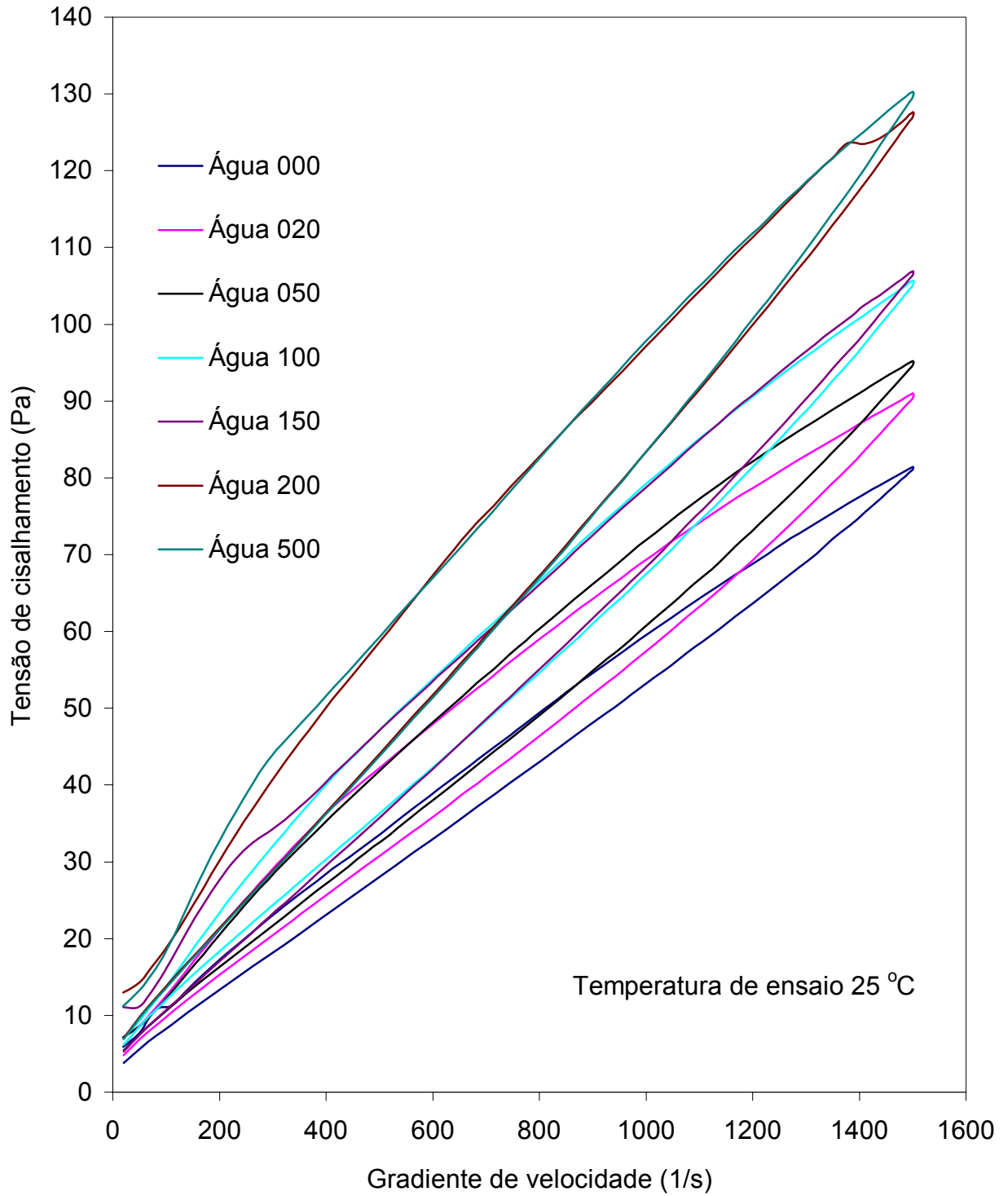


FIGURA 55 – Gráfico da tensão de escoamento em relação ao gradiente de velocidade com o incremento da dureza da água realizado a 25 °C.

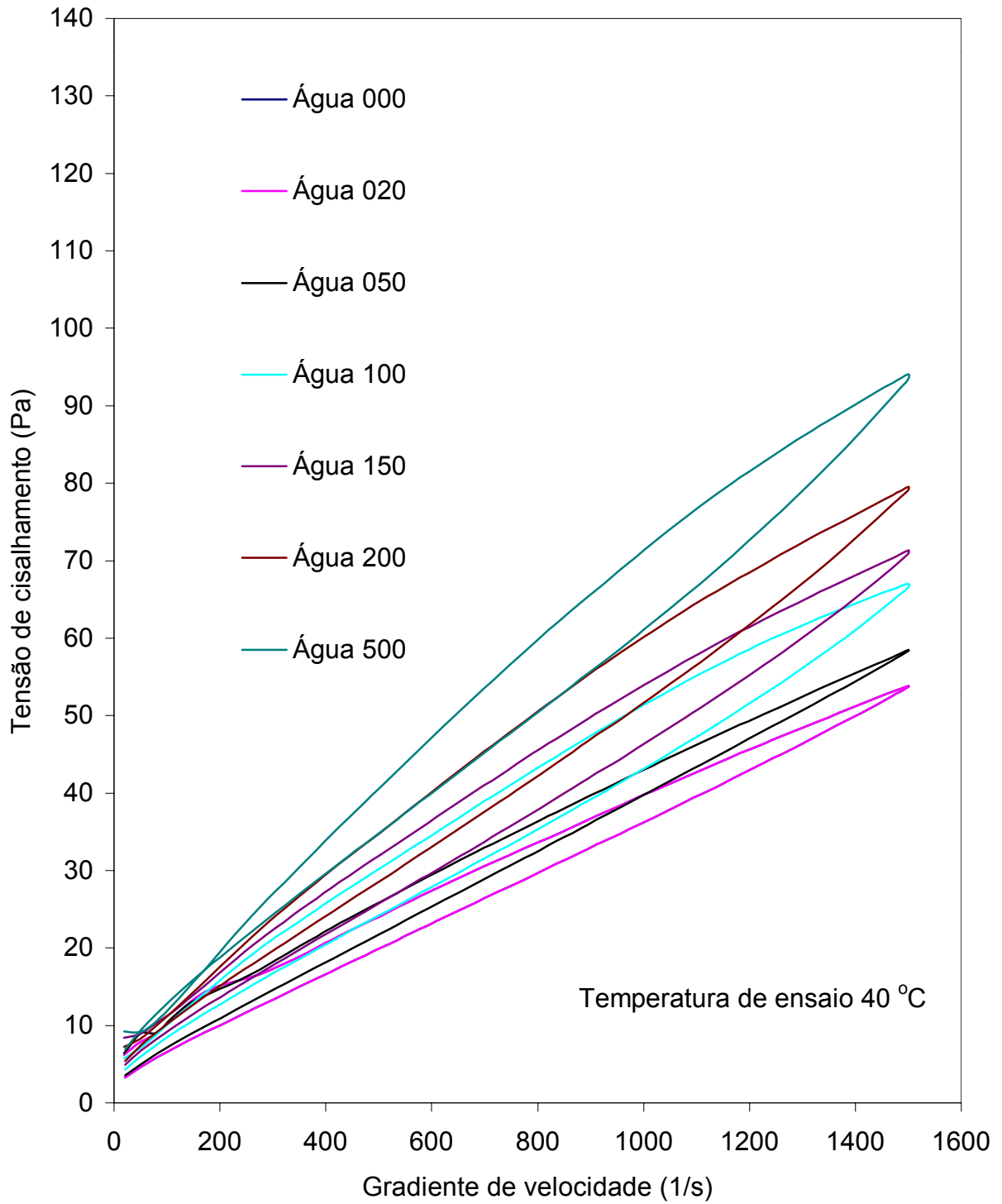


FIGURA 56 – Gráfico da tensão de escoamento em relação ao gradiente de velocidade com o incremento da dureza da água realizado a 40 °C.

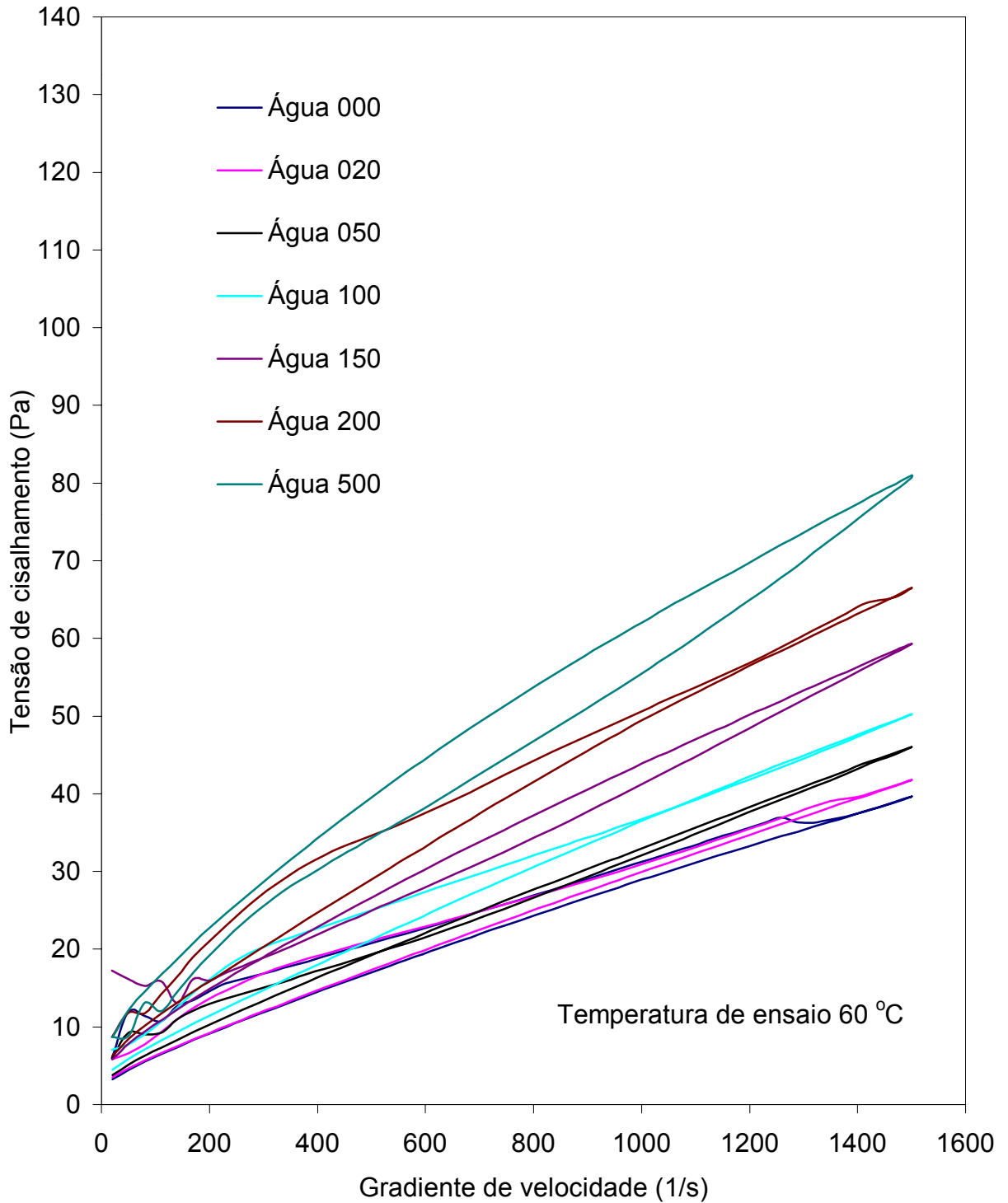


FIGURA 57 – Gráfico da tensão de escoamento em relação ao gradiente de velocidade com o incremento da dureza da água realizado a 60 °C.

Nota-se a partir dos gráficos de viscosidade e tensão de cisalhamento que as suspensões apresentam um comportamento pseudoplástico com limite de escoamento pertencente a todo o intervalo de concentração do carbonato. Este comportamento é típico para os esmaltes cerâmicos devido à existência da interação entre as partículas sólidas dispersas. A tensão de escoamento esta relacionada à energia do retículo correspondente à estrutura rígida de partículas que se forma quando a suspensão é mantida em repouso, ou seja, é o ponto a partir do qual foram rompidas as interações líquido-partícula e/ou interpartículas. A suspensão que antes apresentava elasticidade passa a se comportar como um líquido.

Observa-se também que a viscosidade aparente das suspensões diminui com o incremento da taxa de deformação aplicada. Este fenômeno é mais pronunciado nas regiões do início do escoamento, onde ocorrem baixas taxas de deformação e a interação entre as partículas é mais forte.

É importante observar que a viscosidade depende do valor do gradiente adotado para a medida, porém o gradiente adotado não interfere no perfil da curva ou comportamento da amostra. Os gráficos de viscosidade em relação à concentração dos íons Ca^{+2} , figura 58 e 59 acentuam esta característica, independente do valor do gradiente de velocidade adotado para a medida, a viscosidade e a tensão de cisalhamento cresce com o incremento da dureza. O incremento da dureza eleva sensivelmente a viscosidade diminuindo de intensidade após 200 mg $\text{CaCO}_3/\text{l H}_2\text{O}$.

Além da composição, aditivos e matérias primas utilizadas, a temperatura de ensaio também influenciou nos valores de viscosidade e tensão de cisalhamento obtidos. A temperatura é uma grandeza inversamente proporcional à viscosidade e tensão de cisalhamento, quanto maior a temperatura, maior a energia existente no sistema, portanto maior será a interação entre os aditivos e as partículas da suspensão. Isto os tornará mais ativos e conseqüentemente decairão os valores de viscosidade, como mostrado na figura 60. Há um intervalo significativo entre os valores lidos a 25 °C e 40 °C. Porém o mesmo não é observado entre o intervalo de temperatura de 40 °C e 60 °C. Este fator pode ser explicado devido às viscosidades das suspensões já estarem muito próximas à viscosidade mínima, diminuindo a influência da temperatura neste intervalo de medição.

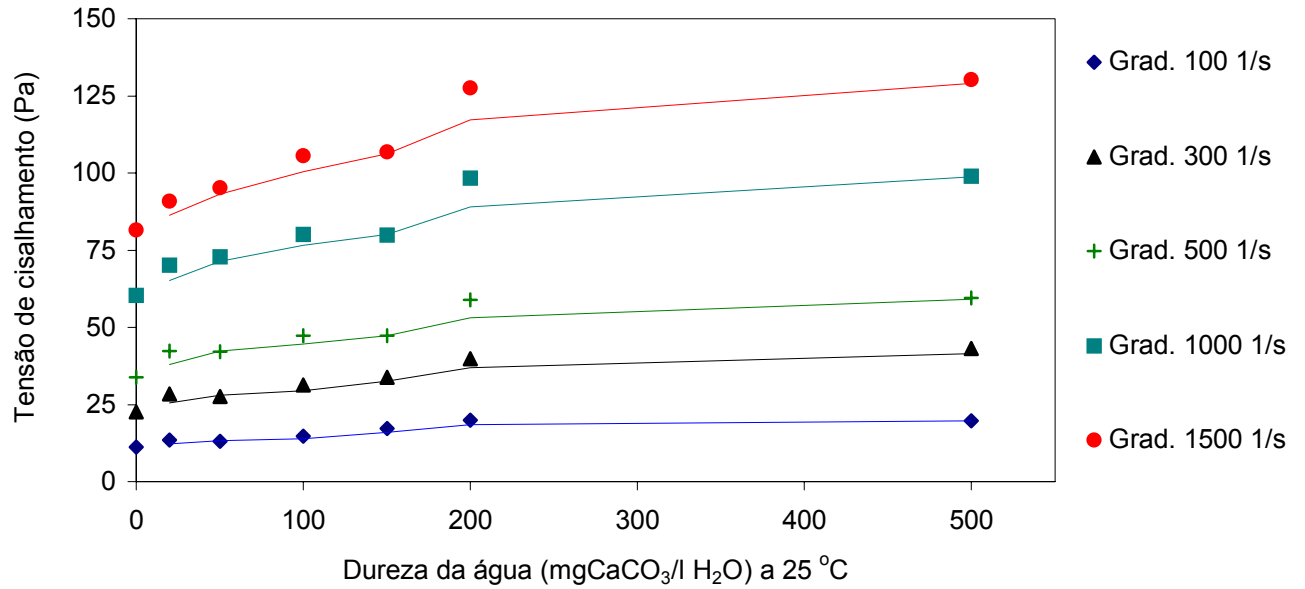


FIGURA 58 – Gráfico da tensão de escoamento em relação à dureza da água utilizada para vários gradientes de velocidade a 25 °C.

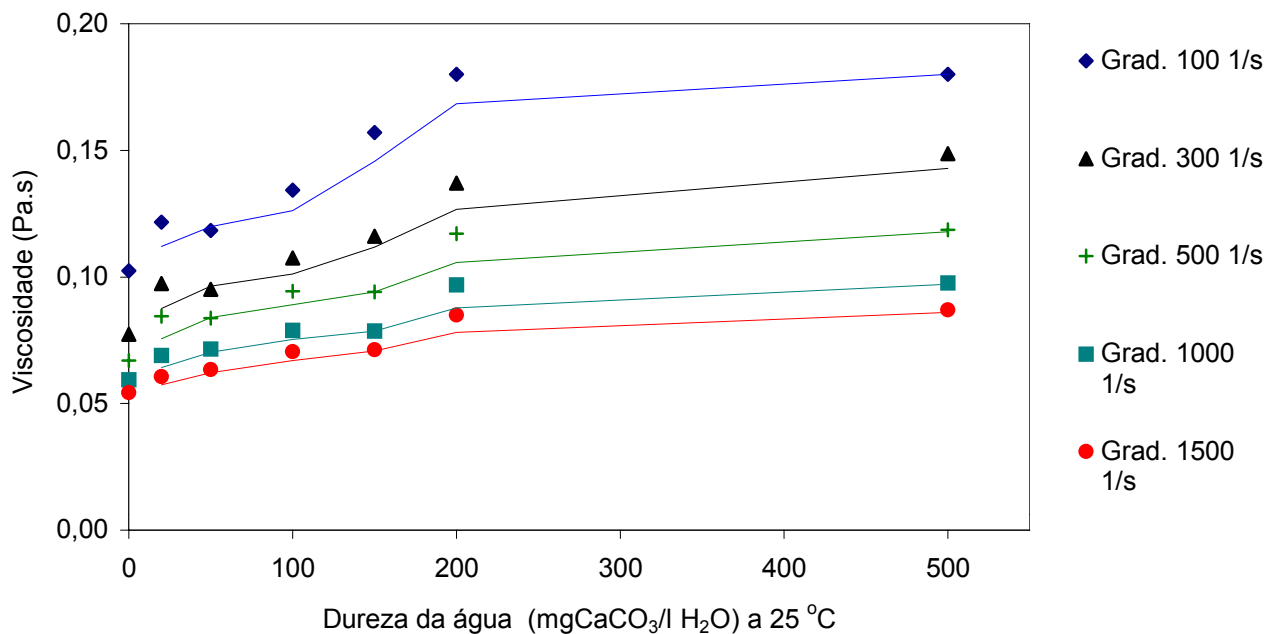


FIGURA 59 – Gráfico da viscosidade em relação à dureza da água utilizada para vários gradientes de velocidade a 25 °C.

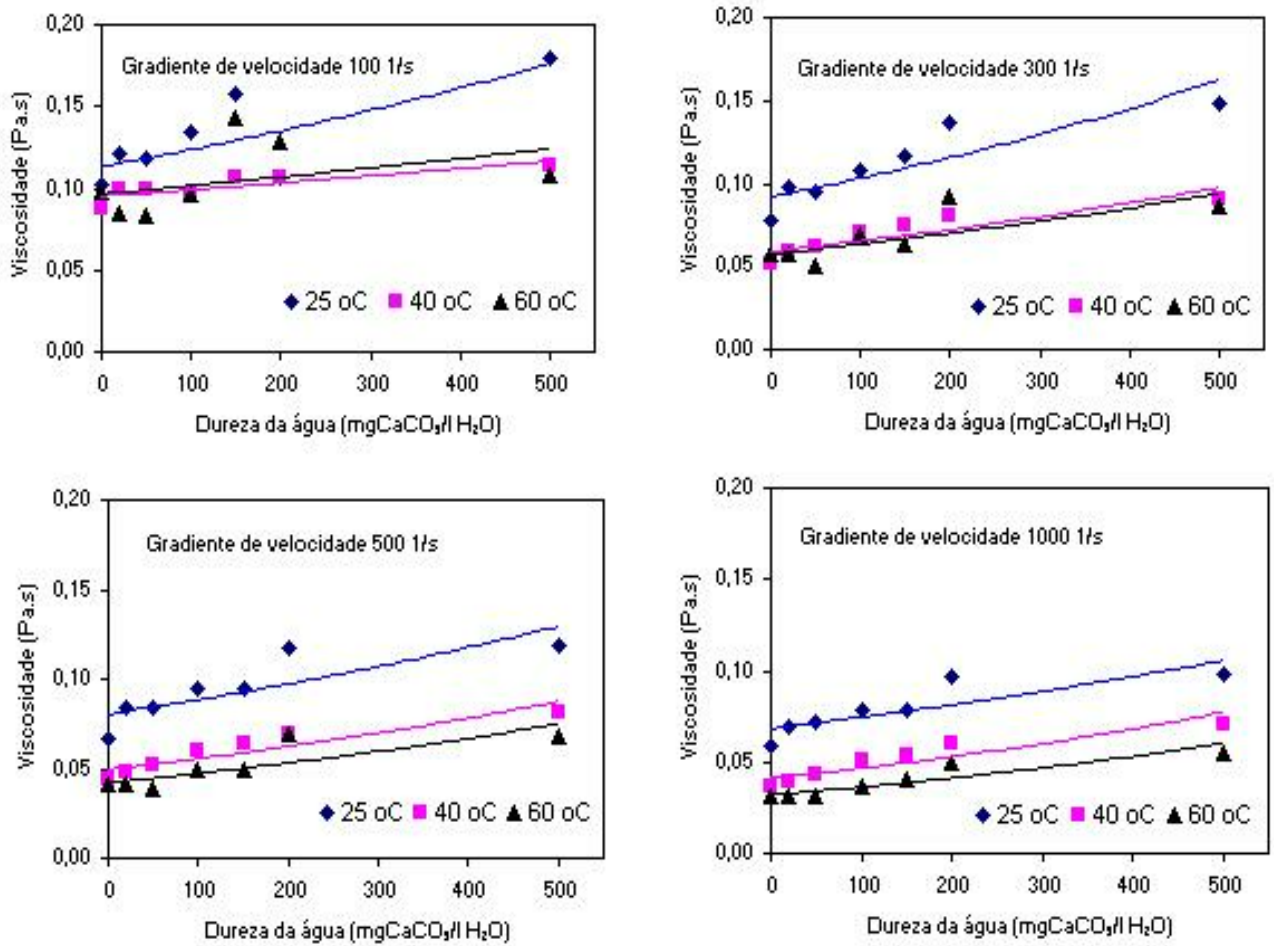


FIGURA 60 – Gráficos da viscosidade em relação á temperatura do sistema para os gradientes de 100 s^{-1} ; 300 s^{-1} ; 500 s^{-1} e 1000 s^{-1} .

5 – CONCLUSÕES FINAIS

Ao comparar as características do esmalte produzido com água isenta de dureza, Água 000, com os demais esmaltes obtidos a partir de águas preparadas com diversos valores de dureza (20, 50, 100, 150, 200, e 500 mgCaCO₃/l H₂O), torna-se possível chegar as seguintes conclusões:

- ⊕ O incremento da dureza eleva o pH e a condutividade iônica da água. Porém este acréscimo não é significativo para a suspensão de esmalte cerâmico. Não havendo uma alteração das características reológicas e conseqüente desaglomeração e redução da viscosidade para as condições estudadas devido ao acréscimo do pH e condutividade iônica.
- ⊕ Para valores de dureza até 200 mg CaCO₃/l H₂O, a viscosidade cresce em torno de 20 % a cada 50 mg CaCO₃/l H₂O permanecendo praticamente constante após este valor. Este fenômeno pode ser explicado pelo completo consumo do tripolifosfato livre, ao reagir como sequestrante dos íons Ca²⁺, levando a suspensão a valores máximos de viscosidade.
- ⊕ A elevação da temperatura diminui a viscosidade. Para a suspensão nas condições estudadas a diminuição da viscosidade e da tensão de cisalhamento medidos a 40 °C é cerca de 30 a 40 % menor que a medida a 25 °C. Para o intervalo de 40 a 60 °C houve uma redução na faixa de 5 a 10 % devido à proximidade do valor mínimo de viscosidade.

- ✦ Embora os valores da tensão de escoamento e viscosidade sejam dependentes das taxas de deformação sofridas pelo fluido, os valores dos gradientes escolhidos para a medição não interferem nos perfis das curvas de defloculação e de escoamento da suspensão obtidos.
- ✦ Para concluir, pode-se afirmar que o emprego de águas com elevada dureza, acima de 50 mg $\text{CaCO}_3/\text{l H}_2\text{O}$, leva a uma alteração no comportamento reológico da suspensão, elevando a viscosidade tensão de cisalhamento e favorecendo o comportamento tixotrópico. Este fator conduz a um maior consumo de defloculante elevando o custo do esmalte, conseqüentemente diminuindo a margem de lucro do setor produtivo.
- ✦ Sugere-se para trabalhos futuros, um completo estudo dos demais sais contidos na água, bem como sua influência nas massas e esmaltes cerâmicos.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- 01 - Eliane Revestimentos Cerâmicos **Tratamento de água para consumo industrial**. Centro de pesquisas Eliane.
- 02 - **Catálogo informativo sobre o panorama da indústria cerâmica Brasileira**. ANFACER, 2000.
- 03 - NAVARRO, J. E.; AMORÓS, J. L. **Técnoia cerâmica**. Valência, Instituto de Química Técnica, Vol. 5, Esmaltes cerâmicos, 1985.
- 04 - SOCIETA CERAMICA ITALIANA. **Reologia ceramica applicata**. Faenza Editrice, 1990.
- 05 - AMORÓS, J. L., et al. **Defectos de fabricación cerámica y revestimientos cerámicos**. Castellón: AICE Instituto de Tecnología Cerámica, 1991.
- 06 - **Ciclo da água**. <http://www.geocities.com/Athens/Forum/5265/Ciclo.htm>, visitado em 25 de julho de 2001.
- 07 - MORRIS, H. **Fundamentos da química** — Mt. San Antônio Colege, Editora Campus LTDA, Tradução Delmo Santiago Vaitsman, p. 233, cap 13.
- 08 - **Água no planeta**. <http://www.meioambiente.pro.br/agua/guia/quimica.htm>, visitado em 2 de agosto de 2001.
- 09 - **Química, material de pesquisa** <http://www.baraogeraldo.com/qaw/material/99031782.htm> visitado em 2 de agosto de 2001.

- 10 - SNEYINK, VERNON L. **Water chemistry**. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.
- 11 - KEMMER, FRANK N. **The NALCO water handbook**. McGraw-Hill book company, New York, 1988.
- 12 - EISENBERG, D. KAUFMANN, W **The structure and properties of water**. Oxford at the Clarendon press, 1969
- 13 - PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia, microestrutura e propriedades**. São Paulo, Editora Hemus Ltda., 1997.
- 14 - CEDERSTROM, D. J. **Água subterrânea, uma introdução**. Centro de Publicações técnicas aliança, 1989.
- 15 - **Methods for chemical analysis of water and wastes**. Environmental monitoring and support laboratory office research and development, June 1982.
- 16 - RICHTER, Carlos. **Tratamento de água, tecnologia utilizada**. Editora Edgard Blucher Ltda., 1991.
- 17 - SCHROEDER, E., D. **Water and wastewater treatment**. McGraw Hill, New York, 1979.
- 18 - HALL, F. **Manual de redes de águas e esgotos – instalação e conservação**. 3ª edição, Portugal, Edições CETOP, 1997.
- 19 - **Water analysis. Method of analyzing water for municipal and industrial use**. New York, American Public Health Association, 1982.

- 20 - **ASTM D 1126-96**. American Society for Testing and Materials Reprinted from the Annual Book of ASTM Standards Copyright ASTM, 1996.
- 21 - APHA. American Public Health Association. **Standard methods of examination of water and wastewater examination**. Washington, DC. 1998.
- 22 - Ministério da Saúde. Portaria nº 36. **Valores máximos permissíveis das características físicas, organolépticas e químicas da água**. Site LABCRIS <http://www.labcris.com.br/>, visitado em 02 de agosto de 2001.
- 23 - **Normas e padrão da potabilidade da água destinada ao consumo humano**. Portaria nº. 36 do Ministério da Saúde, publicado em 19 de janeiro de 1990.
- 24 - MEI, F. I., LAYE, I. et al. **Gelation of calcium-reduced and lipid-reduced whey protein concentrates as affected by total and ionic mineral concentrations**. *Journal of Food Science* - 61: (5) 899-905 SEP-OCT 1996. http://webofscience.fapesp.br/CIW.cgi?2390_834FD276&Func=Abstract&doc=11/13, visitado em 02 de agosto de 2001.
- 25 - AMPARO, C. S. e RENAU, R. G. **Apuntes de Operaciones Básicas en la es de Operaciones básicas en la fabricación de pavimentos e revestimientos cerámicos**. Castellon-Espanha IPF Nº 2, tradução de WISINTAINER, M. Colégio Maximiliano Gaindzinski, 1989
- 26 - PANDOFELLI, V. C. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas, princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.
- 27 - RODRIGUES NETO, J. B. R. **Mecanismos de defloculação de suspensões coloidais de argila**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.

- 28 - ROSA, A. S. N. **Influencia das características de matérias-primas e de tipos de defloculantes sobre o comportamento reológico de barbotina de massa cerâmica para a monoporosa.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999
- 29 - DUA, R. e REIJL, L. **A grande enciclopédia dos minerais** – Ed. Inquérito, Portugal, 1994.
- 30 - **La cal, un verdadero problema.** <http://www.demac.es/infortec.html>, visitado em 05 de setembro de 2001.
- 31 - **Água Doce: Química da Água. O que precisa de saber acerca da química da água e porquê** <http://faq.thekrib.com/pt/begin-chem.html>, visitado em 02 de agosto de 2001.
- 32 - **Flow.** <http://www.flow.com.br/>, visitado em 02 de agosto de 2001.
- 33 - MANFREDINI, T. et al. **Monomeric and oligomeric phosphates as deflocculants of concentrated aqueous clay suspensions.** Applied Clay Science, vol. 5, 1990.
- 34 - STEFANOV, S, e BATSCWAROV. S. **Smmalti Ceramici.** Grupo Editorial Faenza Editrice, S.p.A., 1991.
- 35 - Eliane Revestimentos Cerâmicos **Introdução ao tratamento de resíduos industriais.** Centro de pesquisas Eliane.

- 36 - ROMO, R., PITTS, M. **Application of Electrotechnology for Removal and Prevention of Reverse Osmosis Biofouling**. Presented at the 1998 AIChE Spring Meeting, New Orleans, LA, March 8-12, 1998.
- 37 - RODRIGUES NETO, J. B. **Caracterização do processo de moagem de uma massa cerâmica grês**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1994.
- 38 - MACOSCO, C. W. **Rheology: principles, measurements and applications**. Minneapolis, VCH publishers, inc., 1994.
- 39 - POZZI, P. e GALASSI, C. **La reologia di materiali ceramici tradizionali**. Faenza Editrice S.p.A.
- 40 - REED, J.S. **Principles of ceramics processing**. 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1995.
- 41 - CRUZ, R. C. D. **Comportamento reológico de suspensões cerâmicas e a interação com as etapas de processamento de cerâmicos convencionais**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1996.
- 42 - MORENO, A e SANZ, V. **Reologia de esmaltes e técnicas de aplicação**. São Carlos, ITC/LaRC, 2001.
- 43 - **T. A. Instruments CSL² - Manual**. New Castle, DE, 1995
- 44 - NAVARRO, J. M. F. **El vidrio, constitución, fabricación propiedades**. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto de Cerámica y Vidrio, 1985.
- 45 - BRETAS, R. E. S. e D'AVILA, M, A. **Reologia de polímeros fundidos**. Editora da UFScar, São Carlos, 2000.

- 46 - LASKOWSK, J. S e RALSTON, J. **Colloid chemistry in mineral processing**. Elsevier Publishers B. V. New York, 1992.
- 47 - HUNTER, R. J. **Foundations of colloid science**. 2nd edition, Oxford University Press, 2001.
- 48 - RUDIN, A. **The elements of polymer – Science and engineering**. Second Edition, Academic Press, San Diego, 1999.
- 49 - KOBAYASHI, M. HASHIMOTO, A. Y. et al. **Obtenção das curvas de isoviscosidade comparando diferentes defloculantes utilizados em argilas brancas**. Universidade Federal de São Carlos/UFSCar, <http://www.usp.br/siicusp/8osiicusp/resumos/ficha2201.htm>, visitado em 02 de agosto de 2001.
- 50 - SILVA, I. A. M e BUECHNER, K. H. **Auxiliares químicos para moagem e dispersão**. BASF, VII FETEC – Fórum de reologia, II Seminário de Tecnologia Cerâmica, Cocal do Sul/SC, 1997.
- 51 - PILEGGI, R.. G. A. R. STUDART , et al **Um modelo para previsão da viscosidade mínima de suspensões cerâmicas**. Cerâmica, v.46, nº. 299, São Paulo, jul./ago./set, 2000. <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sciarttext&pid=S036669132000000300008&lng=pt&nrm=iso>, visitado em 02 de agosto de 2001.
- 52 - BRANCO, SAMUEL M. **Água, origem, uso e preservação**. Editora moderna, 1993.
- 53 - Brookhaven Instruments Corporations. **Zeta Plus analyzer, Manual**. New York, 1992.

- 54 - BARBA, A, BELTRÁN, v. et al. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, España, 1997.
- 55 - VELEGOL, D., FEICK, J. D. et all. **Electrophoreses of spherical particles with a random distribution or zeta potential or surface charge**. Journal of Colloid and Interfaces Science, nº. 230, pages 114-121, 2000.
- 56 - ORTEGA, F. S., PILEGGI, V. C. et all. **Análise da relação entre distância de separação entre partículas (IPS) e viscosidade de suspensões**. São Paulo, Revista Cerâmica, vol. 48, nº. 295, aug/oct, 1999.
- 57 - LASKOWSKI, J. S. e PUGH, R. J. **Colloidal chemistry in mineral processing**. Elsevier Science Publishers, New York, 1992.
- 58 - ORTEGA, R. F. e outros. **Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas – Parte 3**. Revista CERÂMICA, Ano XLIII, Vol. 43, mai/jun/jul/ago, 1997.
- 59 - SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. Editora Edgard Blücher Ltda., 2ª edição, vol. 1, 1989.
- 60 - **Zeta potential: a complete course in 5 minutes**. Zeta Meter Inc.
- 61 - ALFRIDSSON, M, RASMUSSEN, M et al. **The dynamic and static electrophoretic mobility of paraffin particles dispersed in water**. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. Volume 159,

Issues 2-3, Article Pages 413-422, December 1999.

- 62 - **The use of zeta potential in brewing.** <http://www.malvern.co.uk/Food/brewing.htm>, visitado em 02 de agosto de 2001.
- 63 - Malvern instruments. **Zeta Potential Theory.** <http://www.malvern.de/zettheo.htm>, visitado em 02 de agosto de 2001.
- 64 - HIEMENZ, P.C e RAJAGOPALAN, R. **Principles of colloid and surface chemistry.** 3rd edition, Marcel Dekker Inc, New York, 1997.
- 65 - ADREOLA F. e outros. **Reologia de suspensiones de esmaltes cerámicos para monococción: estudio de la influencia de los aditivos utilizados.** Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 38, 1999.
- 66 - ORTEGA, R. F. e outros. **Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas – Parte 1.** Revista CERÂMICA, Ano XLIII, Vol. 42, Jan/Fev, 1997.
- 67 - WALTERS, K. **Rheometry: Industrial applications.** Research studies press, 1996.
- 68 - ORTEGA, R. F. e outros. **Aspetos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas – Parte 2.** Revista CERÂMICA, Ano XLIII, Vol. 43, Mar/Abr, 1997.
- 69 - ORTEGA, F. S., PANDOFELLI, J. A. et al. **Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersantes poliacrílicos.** Universidade federal de são Carlos, 1997.
- 70 - MANFREDINI, T., PELLACAN, G. C., et al. **Some General Considerations on the Rheological Behaviour of Aqueous Clay Suspensions: Dependence on the Physico-Chemical Properties of Inorganic Salts, Calcium (II) Ion**

Presence and Grinding Times. Industrial Ceramics, vol. 9, nº 2, 1989.

- 71 - McCOY, J. W. **Chemical analysis of industrial water.** Publishing company, New York, 1969.
- 72 - **ZetaPlus Zeta Analyzer Potential Manual.** Brookhaven Instruments Corporation, 1985.
- 73 - EVANS, D. F. e WENNERSTRÖM, H. **The colloidal domain.** Secound edition, Estados unidos, 1999.
- 74 - COELHO, J. M. **Custo Brasil na comercialização dos minerais industriais.** Revista Cerâmica Industrial, vol. 1, nº. 1, Mar/abr., 1996.
- 75 - Asociación técnicos cerámicos. **Tecnología de la fabricación de azulejos.** Castellón, litografía Castellón, S.A. 1986.
- 76 - **ASTM C 375. Standard classifications of water used in milling of porcelain enamel.** American Society for Testing and Materials Reprinted from the Annual Book of ASTM Standards Copyright ASTM.
- 77 - BERTO, A. M. **Adequação das propriedades de tintas e esmaltes aos sistemas de aplicação e técnicas decorativas, Parte 1: Esmaltação.** Cerâmica industrial, vol. 5, nº. 5, set/out 2000.
- 78 - Fritta SL do Brasil S.A. **Guia técnico.** Castellón, Espanha
- 79 - MANO, H. B. **Introdução a polímeros.** 4ª Edição, Editora Edgard Blücher, 1990.

- 80 - Denver-Cotia Inc. [Http://www.denvercotia.com.br/cmc.htm](http://www.denvercotia.com.br/cmc.htm), visitado em 2 de agosto de 2001.
- 81 - **Cilas 1604 L**. Manual do equipamento Cilas 1604 L, New York, 1984.
- 82 - FREDRIKSON, A. G. **Principles and applications of rheology**. Prentice-Hall Inc. 1978.
- 83 - ALEXANDRE, N. Z. **Análise integrada da qualidade das águas na bacia do rio Araranguá**. Dissertação de mestrado, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma/SC, 2000.
- 84 - EATON, A. D., CLESCHEM, L. S. et al. **Standard methods for examination of waters an wastewater**. 19th edition, New York, 1995.