

Estudo da Influência da Dureza da Água Sobre a Defloculação e o Comportamento Reológico de uma Suspensão Cerâmica

Franciele Roldão Lalau^{a*}, Aline Resmini Melo^a, Jucilene Feltrin^{a,b}, Morgana Nuernberg Sartor Faraco^a

^a*Departamento de Engenharia Química, Faculdade SATC, Criciúma, SC, Brasil*

^b*Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - SENAI, Criciúma, SC, Brasil*

* e-mail: fran_roldao@hotmail.com

Resumo

No processamento cerâmico por via úmida as características reológicas são fatores primordiais no desenvolvimento de massas cerâmicas, pois desempenham fundamental importância em diferentes etapas do processo que influenciam na qualidade do produto final. Este processo requer um alto consumo de água sendo ela o veículo responsável pela eficiência da moagem. A água utilizada neste estudo é proveniente de poços artesianos, onde se encontram dissolvidos uma grande quantidade de sais devido o contato direto com o solo. Estes apontam uma série de ânions e cátions, dentre os quais, o íon Ca^{+2} responsável por dar origem à dureza da água que altera com relevância as propriedades reológicas de suspensões preparadas com ela. Neste trabalho estudou-se a defloculação e o comportamento reológico de uma suspensão cerâmica em função das características químicas da água de moagem. Para isto, foram preparadas suspensões argilosas contendo 40% em volume de sólidos, utilizando silicato de sódio como agente defloculante. As suspensões foram preparadas com água de poço e água desmineralizada. As amostras foram caracterizadas através de análise química, curvas de defloculação, fluxo e viscosidade. Os resultados mostraram que a dureza da água alterou significativamente o comportamento reológico das amostras elevando o consumo de defloculante. As amostras preparadas com água desmineralizada demonstraram um melhor comportamento reológico e menor consumo de defloculante, influenciando em uma redução anual de R\$ 397.440,00 no custo do processamento cerâmico.

Palavras-chave: dureza da água, defloculação, reologia, água desmineralizada.

1. Introdução

A moagem por via úmida é uma das tecnologias mais adotadas no setor de processamento cerâmico, pois permite a obtenção de uma massa com melhores características quando comparadas com o processamento por via seca. No entanto, esta tecnologia requer um alto consumo de água, o que justifica um maior conhecimento das propriedades químicas da mesma, esta pode conter íons dissolvidos em seu meio capazes de interagir com os diferentes componentes da massa, interferir no processo de defloculação e gerar desvios no comportamento reológico da suspensão.

Suspensões cerâmicas são compostas de partículas finas de argilominerais, que durante o processo de moagem por via úmida apresentam uma interação superficial de atração devido à ação das forças de Van der Waals, ocasionando a formação de aglomerados.

A otimização no desenvolvimento de uma suspensão cerâmica se dá com a adição de substâncias que eliminem ao máximo essas interações, ou seja, que aumentem a dispersão das partículas, diminuindo a viscosidade e gerando maior estabilidade. Essas substâncias são aditivos químicos denominados por defloculantes.

O setor cerâmico apresenta uma grande dificuldade na obtenção de suspensões cerâmicas com características

reológicas desejáveis quando se utilizam águas de elevada dureza. Isto implica em um maior consumo de defloculante e consequente aumento no custo do processamento cerâmico.

Neste contexto, o presente trabalho visa investigar a influência da dureza da água utilizada no processo de moagem sobre a defloculação e o comportamento reológico de uma suspensão cerâmica para produção de porcelanato técnico. A pesquisa também buscou avaliar a potencialidade do uso de água desmineralizada para moagem sobre os parâmetros descritos, visando reduzir o custo do processamento cerâmico pela economia de defloculante.

2. Revisão Bibliográfica

A produção de revestimentos cerâmicos é composta por misturas de argilas e feldspatos que possuem diferentes características químicas, que quando combinadas e queimadas em altas temperaturas resultam em produtos com várias tipologias [1].

As cerâmicas de revestimentos são classificadas de acordo com a tecnologia e processo de fabricação, podendo ser biqueima, ou monoqueima ou quanto ao grupo de absorção a que pertencem, classificados em porcelanato, grês e semi-grês ou material poroso [2].

2.1. Porcelanato

De acordo com Oliveira [2], um material cerâmico é considerado um porcelanato quando pertencer ao grupo B1a de absorção de água, apresentando assim percentuais menores que 0,5%. Este se destaca por possuir excelentes características técnicas, como sua elevada resistência mecânica, risco e ao ataque químico.

Segundo Silva [3], considera-se como porcelanato placas cerâmicas para revestimento constituídas por argilas, feldspatos e outras matérias-primas inorgânicas. Seu uso destina-se a revestir pisos e paredes, podendo ser conformado por prensagem, extrusão ou por outros processos. O processo de fabricação envolve elevado grau de moagem, alto teor de matérias-primas fundentes e alta densificação após queima, resultando em produtos com baixa porosidade e elevado desempenho técnico.

2.2. Matérias-primas utilizadas na produção do porcelanato

As matérias-primas utilizadas na produção de porcelanato dividem-se basicamente em dois grupos, sendo o primeiro composto por matérias-primas plásticas, que são materiais argilosos que conferem ao material a capacidade de se deformarem sem romper. O segundo grupo é composto por matérias-primas não plásticas, sendo eles materiais fundentes, inertes, carbonatos e talcos [3,4].

2.3. Moagem por via úmida

Na moagem por via úmida, as matérias-primas são moídas junto com uma quantidade de água suficiente para transformá-las em uma suspensão cerâmica bastante homogênea denominada por barbotina, tendo como principal função aumentar a distribuição granulométrica e reduzir as dimensões do material de modo a desenvolver superfícies específicas adequadas aos processos de secagem e queima, além da mistura e homogeneização dos vários componentes da massa. O porcelanato exige uma moagem muito mais severa do que as demais tipologias cerâmicas industriais, pois é necessário garantir a estabilidade, grau de sinterização e homogeneidade, sendo estas características técnicas deste produto [3-5].

2.4. Reologia de suspensões cerâmicas

Conforme Delavi [6], reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão ou força mecânica, e consiste no estabelecimento de relações entre as forças aplicadas e as deformações resultantes. Em termos gerais, a reologia aborda o comportamento de fluidos homogêneos, dentre os quais se destacam os líquidos, emulsões e suspensões de partículas [7].

O conhecimento da reologia de suspensões cerâmicas é essencial principalmente para uma eficiente homogeneização e para minimização de custos, já que afeta diretamente o comportamento durante o bombeamento, filtração, transporte e a qualidade da peça [6].

2.4.1. Viscosidade

A viscosidade pode ser considerada como a principal propriedade reológica de um fluido, pois indica a facilidade que o mesmo apresenta em escoar continuamente sob ação de uma tensão de cisalhamento externa [6,7].

2.4.2. Comportamento reológico das suspensões

De acordo com Rocha [7], suspensões são misturas do tipo sólido/líquido formadas por um conjunto de partículas distribuídas de forma relativamente uniforme através do meio líquido, sem que haja dissolução significativa do material particulado em função do tempo.

Ao adicionar-se uma partícula em um fluido este atua como uma barreira ao escoamento do líquido que passa a formar linhas de fluxo contornando a partícula. Esta dificuldade imposta pelas partículas ao fluxo do líquido ao seu redor gera um aumento na viscosidade da suspensão [7,8].

A viscosidade é uma propriedade muito importante para as suspensões e é determinada em função da taxa de deformação e o tempo de aplicação desta taxa. As suspensões cerâmicas apresentam de um modo geral, um comportamento reológico não newtoniano, onde a taxa de cisalhamento não é diretamente proporcional a taxa de deformação, ou seja, não possuem viscosidade constante. Neste caso, a viscosidade deixa de ser uma característica intrínseca do fluido e passa a depender da taxa de cisalhamento e de outros fatores: natureza físico-química das substâncias, temperatura, pressão, tempo e campo elétrico [9]. Entre os comportamentos não-newtonianos as suspensões cerâmicas são classificadas entre fluidos plásticos e pseudoplásticos do tipo tixotrópico, e em elevadas taxas de deformações as suspensões cerâmicas podem ser dilatantes ou reopéxicas [10,11].

O comportamento pseudoplástico é verificado quando a viscosidade aparente do fluido diminui com o aumento da taxa e/ou da tensão de cisalhamento [10]. A presença de aglomerados relativamente fracos na suspensão originados pela atuação de forças de interação atrativas entre as partículas, pode ser considerada a principal causa do fenômeno da pseudoplasticidade [6].

Tem-se um comportamento dilatante quando ocorre um aumento na viscosidade aparente da suspensão com o aumento da taxa e/ou tensão de cisalhamento. Este comportamento é característico de suspensões altamente concentradas, onde as partículas encontram-se muito bem empacotadas e bastante próximas entre si [8,11].

A tixotropia pode ser definida como uma transformação sol-gel isotérmica e reversível, de uma suspensão contendo argila, onde a suspensão torna-se menos viscosa pela agitação e mais espessa (gelifica) pelo repouso [12]. Este comportamento é frequentemente observado em suspensões contendo aglomerados fracos de partículas, como aqueles responsáveis pelo aparecimento da pseudoplasticidade [6,7].

O fenômeno da reopexia é caracterizado pelo aumento da viscosidade aparente em função do tempo em que as suspensões são submetidas a uma taxa de cisalhamento constante, este é comumente observado em suspensões

contendo aglomerados fracos, partículas assimétricas ou aditivos ligantes [6,10,11].

Os comportamentos dependentes do tempo são fortemente influenciados pela “história de cisalhamento” da suspensão, que consiste na sequência e duração das taxas aplicadas anteriormente à avaliação reológica [13,14]. A Figura 1 mostra curvas de escoamento, onde estão representados os tipos de comportamentos reológicos observados no escoamento dos fluidos.

De acordo com Rocha [7], a dependência do tempo, é verificada através de curvas de escoamento definidas como curva de fluxo e curva de viscosidade. Estas são construídas com um aumento da taxa de cisalhamento até certo valor, e em seguida diminuída até o ponto inicial.

Nota-se que as curvas de subida e de descida não coincidem. Esta histerese é causada pela diminuição da viscosidade do fluido com o aumento do tempo de cisalhamento caracterizando este comportamento como tixotrópico, podendo ser observado na Figura 2.

2.5. Dureza da água

A dureza da água refere-se à concentração total de íons alcalino-terrosos na água, em menor grau de ferro (Fe^{+3}) e estrôncio (Sr^{+2}) e particularmente de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), cujas concentrações são muito superiores às dos demais íons alcalino-terrosos encontrados em águas naturais. Em geral águas superficiais são “moles” e subterrâneas são duras [8,15,16].

Segundo Abdalla et al. [15], a dureza pode ser classificada em dureza temporária; chamada de dureza

de carbonatos, causada pela presença de bicarbonatos de cálcio e magnésio; e permanente chamada de dureza de não carbonatos é devida à presença de sulfatos, cloretos e nitratos de cálcio e magnésio. Assim, dureza total é a soma da dureza temporária e permanente, sendo expressa em miligrama por litro (mg L^{-1}) de carbonato de cálcio (CaCO_3). A Tabela 1 apresenta os padrões de dureza da água.

De acordo com Martins [8], o aumento de sais minerais ou suas variações quantitativas e qualitativas nas propriedades da água, altera as suas características reológicas ligadas à estabilidade das suspensões cerâmicas.

2.6. Propriedades coloidais do sistema argila-água

Pode-se definir suspensão coloidal como sendo uma dispersão de uma fase sólida, constituída de partículas com dimensões no intervalo de 1 nm a 1 μm , em um meio líquido contínuo [6,8]. De acordo com Neto [17], uma das propriedades físicas mais importantes em uma dispersão coloidal é a tendência que suas partículas sólidas têm de se agregarem, fazendo com que a dispersão passe de um estado estável para assumir caráter de um “precipitado gelatinoso” ou de um “gel” (dispersão desestabilizada).

As partículas de uma substância sólida suspensas em um líquido estão animadas por um movimento desordenado e incessante denominado “movimento Browniano”. Devido a este movimento as partículas da dispersão colidem e novamente dispersam, porém quando há íons em solução estes reduzem os campos elétricos das partículas e nestas condições as forças de Van Der Waals (atrativas) agem podendo fazer com que ocorra a agregação das partículas e floculação do sistema [14,17].

As partículas de argila apresentam cargas superficiais preferencialmente negativas, possuindo então a capacidade de adsorver cátions presentes no meio [18,19].

A carga elétrica dos argilominerais é originada por três mecanismos distintos, dessorção e dissolução de íons da estrutura do argilomineral, reações químicas entre a superfície sólida e o meio químico e adsorção preferencial de íons presentes no líquido, um exemplo típico de carregamento por dessorção de íons é mostrado na Figura 3 [6,8].

Pode-se verificar que quando uma argila é dispersa em água, os íons de sua estrutura migram para o meio líquido, deixando a superfície de suas partículas carregadas negativamente afetando as características reológicas da suspensão [6,12].

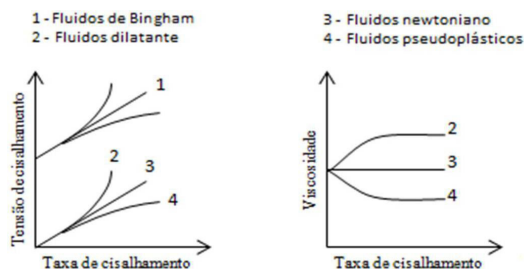


Figura 1. Comportamentos reológicos em função da taxa de cisalhamento aplicada. Fonte: [6].

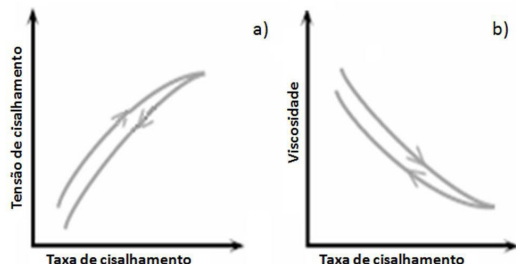


Figura 2. Curvas de escoamento: (a) curva de fluxo; (b) curva de viscosidade. Fonte: [7].

Tabela 1. Padrões de dureza da água.

Dureza	Concentração de CaCO_3 (mg L^{-1})
Mole	Até 50
Moderada	Entre 50 e 100
Dura	Entre 100 e 200
Muito dura	Acima de 200

Fonte: [16].

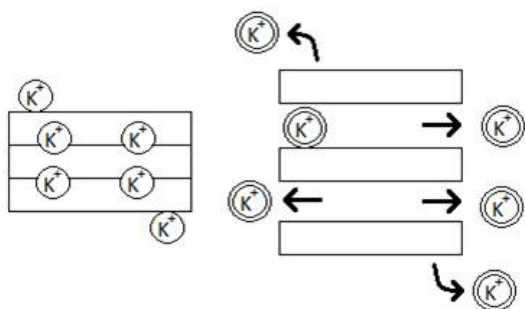


Figura 3. Carregamento da partícula de argila por dessorção de íons. Fonte: [8].

2.6.1. A dupla camada iônica e o Potencial Zeta

Em uma suspensão cerâmica, os íons e as moléculas polares presentes no líquido e que envolvem as partículas de argilominerais tenderão a ter algum tipo de interação com a partícula devido a sua carga negativa, formando ao redor dela o que se determina por dupla camada iônica [6,8].

De acordo com Martins [8], a dupla camada iônica representa uma sequência de camadas ao redor de um colóide negativo, onde os íons que neutralizam suas cargas são repentinamente retirados. A atração do colóide negativo pelos íons fará com que se forme uma camada rígida e adjacente ao redor da superfície da partícula formando a chamada camada de Stern. Outros íons positivos adicionais serão atraídos pelo colóide, mas serão repelidos pela camada de Stern e por íons que tentam envolver o mesmo, desta maneira, é criada uma camada difusa de contra-íons que vai diminuindo de intensidade com o incremento da distância como mostrado na Figura 4.

A diferença de potencial entre a camada difusa e a dispersão eletricamente neutra é chamada de potencial zeta (ζ), este pode ser determinado experimentalmente utilizando a técnica de eletroforese. A medida do potencial zeta é um parâmetro importante para a avaliação da estabilidade de uma barbotina. Quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação [19,20].

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 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 aglomerado de partículas [8].

2.7. Estabilização das barbotinas

Segundo Hotza [21], a estabilidade de uma suspensão com respeito à floculação é determinada pelas forças de atração e repulsão entre as partículas, o que depende de suas características físico-químicas e da interface

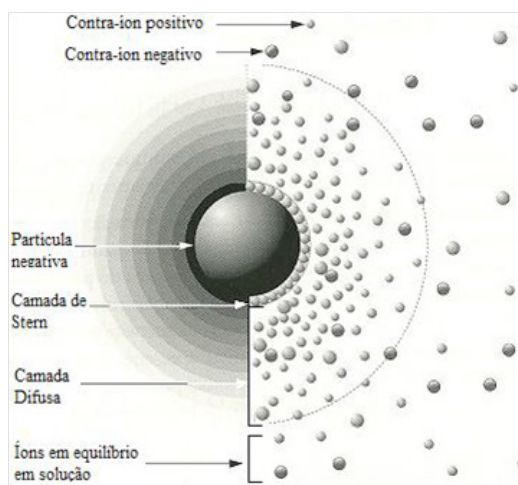


Figura 4. Arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada iônica. Fonte: [1].

partícula-água e se dá quando as forças repulsivas são suficientemente grandes para superar as forças de atração. Para se obter uma barbotina estável são usados aditivos químicos denominados por defloculantes que, adsorvidos pelas partículas, aumentam a magnitude da repulsão.

Os defloculantes mais utilizados pela indústria cerâmica são aqueles à base de sódio por serem mais econômicos [1,22]. Modesto [19], explica que com a adição de sódio na suspensão ocorre à troca catiônica. O sódio fica adsorvido na superfície das partículas no lugar de cátions divalentes (Ca^{+2} ou Mg^{+2}), que anulam a carga das mesmas. Com a adsorção do sódio, estas cargas deixam de ser anuladas e as partículas ficam carregadas negativamente, provocando repulsão e posterior defloculação, sendo este mecanismo conhecido por estabilização eletrostática, conforme apresentado na Figura 5 [23,24,25].

Conforme Meneghel [1], a parte aniônica do defloculante ainda pode sequestrar os cátions divalentes e aumentar a ação defloculante. O percentual de sólidos, temperatura, tamanho de partículas, matéria orgânica e as características da água utilizada no processo como, alcalinidade, sulfatos e dureza, são fatores que influenciam no processo de defloculação [26].

3. Procedimentos Experimentais

O trabalho experimental foi realizado em cinco etapas: análise química da água de moagem, preparo das suspensões, determinação do tempo de escoamento, análise química e caracterização reológica das suspensões.

3.1. Análise química da água de moagem

Para realização da análise química da água foram coletados aproximadamente dois litros de água do poço artesiano da empresa onde está sendo desenvolvida a pesquisa. Esta foi encaminhada ao laboratório Hidroambiental que realiza análises de água e alimentos, para determinação da dureza de cálcio e magnésio, assim como outros elementos constituintes.

De acordo com o laudo da análise, a dureza de cálcio e magnésio foi determinada segundo a PORT.Nº1. de 07/10/81 do MAPA. A determinação de cloretos, sulfetos, manganês e ferro total foi realizada através do método de titulação complexométrica.

A água desmineralizada utilizada no estudo foi cedida pela empresa Hidrix Soluções Sustentáveis. A mesma não possui íons dissolvidos em seu meio, pois sofreu um processo de desmineralização o qual foi realizado em um equipamento de osmose reversa.

3.2. Preparo das suspensões

As matérias-primas que fazem parte da formulação da suspensão utilizada para realização deste estudo foram coletadas *in natura* dos boxes de armazenamento da empresa onde está sendo desenvolvida a pesquisa. Estas foram secas a 150°C em uma estufa laboratorial até remoção total da umidade. Em seguida foram submetidas a uma britagem em um moinho martelo com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas e obter uma maior homogeneidade da amostra.

Pesou-se em uma balança analítica 14 amostras de 200 gramas de acordo com a formulação apresentada na Tabela 2. As amostras foram transferidas para moinhos tipo periquito de 300 mL de volume. Foram ensaiadas sete amostras utilizando água dura e sete com água desmineralizada para moagem.

O percentual de água adicionado foi determinado em função da faixa de trabalho da densidade da barbotina utilizada na empresa, sendo esta de 1,63 g/ml a 1,66 g/ml.

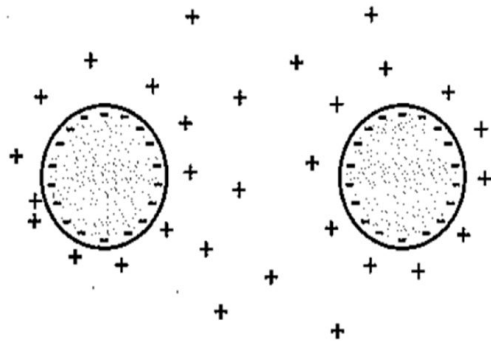


Figura 5. Estabilização eletrostática. Fonte: [8].

Tabela 2. Formulação de massa de porcelanato técnico.

Matérias-primas	(%)
Argila A	20
Argila B	14
Caulim	9
Argila D	4
Feldspato A	18
Feldspato B	17
Feldspato C	13
Feldspato D	5
Água	60

A densidade foi medida à temperatura ambiente em um picnômetro de metal com volume igual a 100 ml, onde se obteve um resultado de 1,63 g/ml, que foi mantido constante para todas as amostras. Optou-se pela faixa inferior de densidade, pois um aumento na concentração de sólidos afeta fortemente a viscosidade da suspensão.

Para suspensões preparadas com água desmineralizada a quantidade de defloculante utilizada variou de 0,3 a 0,6% em massa seca. Já para as suspensões preparadas com água do poço o percentual de defloculante foi de 0,6 a 1,0%. Tal procedimento foi realizado com o objetivo de verificar a concentração ideal de defloculante, visando reduzir a concentração já utilizada na empresa sendo esta igual a 0,65%. As amostras foram moídas em um gira moinho SERVITECH por 14 minutos, tempo este necessário para se obter o mesmo resíduo de massa de porcelanato técnico que é obtido no processo de moagem em escala industrial da empresa, sendo este 3,0%.

Optou-se pela utilização de massa de porcelanato técnico para estudo, pois este é o produto produzido em maior quantidade pela empresa onde foi desenvolvida a pesquisa.

3.3. Determinação do tempo de escoamento em Copo Ford

Os tempos de escoamento foram medidos em um viscosímetro copo ford com abertura de 4 mm como apresentado na Figura 6.

Primeiramente realizou-se o nivelamento do Copo Ford com o auxílio do nível de bolha por intermédio dos dois reguladores situados nos pés do aparelho. Em seguida o orifício inferior do copo foi fechado com o dedo para posterior preenchimento máximo do recipiente com suspensão (barbotina). No momento da abertura do



Figura 6. Determinação do tempo de escoamento em Copo Ford.

orifício inferior acionou-se um cronômetro digital para determinação do tempo do escoamento, que se deu com o total esvaziamento do copo.

3.4. Determinação do comportamento reológico das suspensões

O comportamento reológico das amostras estudadas foi avaliado em um reômetro rotacional (Figura 7) com controle de taxa, modelo CSL² 500, pelo laboratório de desenvolvimento e caracterização de materiais (LDCM) no SENAI de Criciúma. Este instrumento determina a viscosidade através da aplicação de diferentes gradientes de velocidade.

3.5. Análise química da suspensão

A análise química da suspensão foi realizada por fluorescência de raios-x no laboratório de desenvolvimento e caracterização de materiais – LDCM, no SENAI de Criciúma.

4. Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta uma análise dos resultados obtidos através dos testes realizados para conclusão deste estudo. Divide-se em duas etapas; a primeira apresenta os resultados relacionados às características químicas da água do poço e a segunda, aborda parâmetros referentes à suspensão cerâmica.

4.1. Análise química da água do poço

De acordo com os padrões de dureza da água citados na Tabela 1 e analisando os resultados apresentados na Tabela 3, pode-se classificar a água em estudo como sendo de elevada dureza, pois apresentou 240,0 mg L⁻¹ de CaCO₃, sendo este o resultado da soma da dureza de cálcio e magnésio denominada por dureza total.



Figura 7. Reômetro rotacional.

A utilização desta água pode ocasionar uma alteração no comportamento reológico da suspensão, pois as águas excessivamente duras dificultam a estabilização e favorecem a floculação do sistema. A água também apresentou elementos denominados floculantes, como o ferro e cloretos, tendo eles influência direta na estabilidade das suspensões.

4.2. Análise química da suspensão

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos na análise química da suspensão, estes são expressos em percentual do óxido mais estável do elemento e revelam uma alta quantidade de óxido de alumínio (Al₂O₃) e óxido de silício (SiO₂). Estes óxidos podem estar associados principalmente a caulinita e a halloysita e a sílica proveniente do quartzo. O argilomineral caulinita é responsável pelo desenvolvimento da plasticidade quando misturado com água e o quartzo é uma impureza que atua na redução da plasticidade das argilas. Os materiais plásticos de massa cerâmica têm alto poder de agrupamento de partículas, tendo influência sobre a defloculação do sistema, assim como os cátions de cálcio e magnésio.

A massa cerâmica apresentou um baixo teor de ferro, sendo este igual a 0,75%. A concentração de óxido de ferro na massa é considerada ideal, pois, a amostra estudada é uma massa de porcelanato técnico a qual possui coloração branca ou clara após a queima e altas concentrações de ferro confere à massa uma coloração avermelhada após a queima.

Os óxidos alcalinos presentes na formulação (K₂O e Na₂O), podem ser provenientes dos feldspatos e os óxidos

Tabela 3. Análise química da água do poço.

Parâmetro	Resultado	Unidade
Dureza de Cálcio	100,0	mg Ca/L
Dureza de Magnésio	140,0	mg Mg/L
Cloretos	57,0	mg Cl/L
Ferro total	0,015	mg Fe/L
Manganês	0,42	mg Mn/L
pH	7,22	pH a 25 °C
Sulfeto	0,20	mg/L

Tabela 4. Análise química realizada por fluorescência de raios-x.

Elementos	Teor (%)
Al ₂ O ₃	20,48
CaO	1,63
Fe ₂ O ₃	0,75
K ₂ O	1,73
MgO	0,85
MnO	< 0,05
Na ₂ O	2,91
P ₂ O ₅	< 0,05
SiO ₂	65,40
TiO ₂	0,23
Perda ao fogo	5,99

alcalinos terrosos (CaO e MgO) estão associados à presença de carbonatos de Ca e Mg, ambos apresentaram baixos percentuais. Os demais elementos podem ser considerados como acessórios da formulação.

O valor da perda ao fogo foi de 5,99% este, está relacionado com a perda da água de constituição dos argilominerais. Além disso, pode estar relacionada à decomposição de compostos como sulfatos, sulfetos, carbonatos e decomposição de matéria orgânica.

4.3. Determinação do tempo de escoamento

Na Tabela 5 é possível verificar a quantidade de defloculante adicionada em cada amostra e seus respectivos tempos de escoamento medidos em copo ford.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 5 foi possível construir as curvas de defloculação e verificar a concentração ideal de defloculante para se obter a mínima viscosidade da suspensão.

Pode-se verificar que as suspensões preparadas com água desmineralizada apresentaram um menor tempo de escoamento e menor consumo de defloculante, já as suspensões preparadas com água dura apresentaram um resultado contrário.

A Figura 8 apresenta a comparação das curvas de defloculação das suspensões preparadas com água desmineralizada e com água dura. Ambas as curvas apresentaram um comportamento semelhante, porém não foi possível compará-las em um mesmo ponto, pois, as suspensões preparadas com água dura só deflocularam a partir de 0,6% de defloculante, enquanto que, as suspensões contendo água desmineralizada deflocularam com 0,30%.

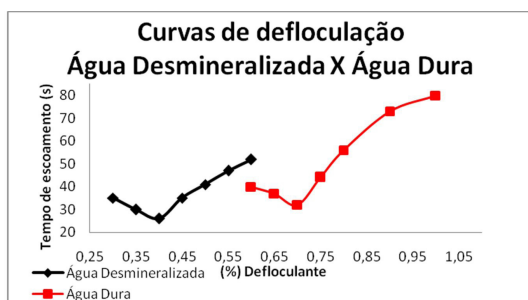


Figura 8. Curvas de defloculação.

Para a suspensão preparada com água desmineralizada o percentual ótimo de defloculante (ponto de mínima viscosidade) observado através da curva de defloculação foi de 0,40% em massa, obtendo-se um tempo de escoamento de 26 segundos. Analisando a curva de defloculação da suspensão preparada com água dura, nota-se que a maior taxa de redução de viscosidade, ocorre com a adição de 0,7% de defloculante obtendo-se um tempo de escoamento de 32 segundos. Em ambas as curvas foi possível observar o fenômeno de sobredefloculação que ocorreu após a adição do percentual ótimo de defloculante.

Contudo, verifica-se que as suspensões preparadas com água dura consumiram mais defloculante e apresentaram maior resistência ao escoamento. Já as amostras preparadas com água desmineralizada apresentaram menor resistência ao fluxo, o que indica uma menor viscosidade cinemática. Esta diferença de viscosidade pode ser observada pelo aspecto das suspensões apresentado na Figura 9, onde a amostra preparada com água dura mostrou-se muito mais espessa.

4.4. Análise do comportamento reológico das suspensões

Com os dados obtidos na análise do comportamento reológico das suspensões foi possível obter as curvas de reologia, ou seja, curva de fluxo e curva de viscosidade. Mediante a isto, tornou-se possível fazer uma análise comparativa entre os comportamentos reológicos das amostras.

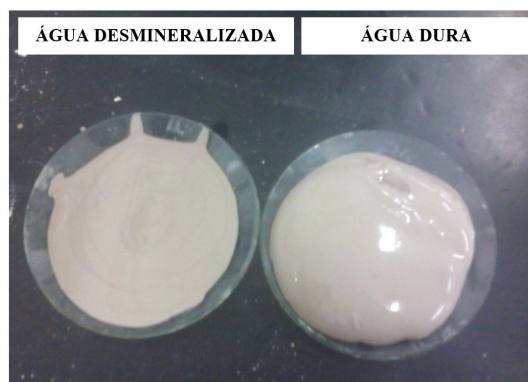


Figura 9. Aspecto das suspensões.

Tabela 5. Tempo de escoamento medido em copo ford.

Suspensões – Água Desmineralizada		Suspensões – Água Dura	
Defloculante (%)	Tempo de escoamento (s)	Defloculante (%)	Tempo de escoamento (s)
0,30	35	0,60	40
0,35	30	0,65	37
0,40	26	0,70	32
0,45	35	0,75	44
0,50	41	0,80	56
0,55	47	0,90	73
0,60	52	1,00	80

A Figura 10 mostra o comportamento reológico da amostra preparada com água desmineralizada contendo 0,4% de defloculante. Já a Figura 11 apresenta o comportamento reológico da amostra preparada com água dura e 0,7% de defloculante, sendo estas as concentrações ideais de defloculante obtidas através das curvas de defloculação.

Analisando-se a curva de fluxo apresentada na Figura 10, verifica-se que a amostra preparada com água desmineralizada, apresenta um comportamento pseudoplástico com limite de escoamento para valores de taxa de cisalhamento menores que $0,38 \text{ s}^{-1}$ e para valores maiores que $0,38 \text{ s}^{-1}$ nota-se uma histerese entre as curvas de subida e descida, estas, representam respectivamente o comportamento reológico da amostra com o aumento e a diminuição da taxa de cisalhamento.

A histerese formada entre as curvas caracteriza o comportamento da amostra como tixotrópico, pois os valores de tensão de cisalhamento na curva de subida são maiores que na curva de descida, sendo este um comportamento dependente do tempo.

Para uma taxa de cisalhamento menor $0,13 \text{ s}^{-1}$ ocorreu à inversão das curvas, onde os valores de tensão

de cisalhamento são maiores na curva de descida. Isto se deve ao fato de que a taxa de cisalhamento que está sendo aplicada não é suficiente para romper as forças de atração entre as partículas formadas ao passar do tempo, e a suspensão tende a aumentar progressivamente sua viscosidade mesmo mantida sob agitação.

Pode-se verificar que os comportamentos citados acima se refletem na curva de viscosidade, onde foi possível identificar o comportamento pseudoplástico da amostra para valores de taxa de cisalhamento menores que $0,13 \text{ s}^{-1}$, apresentando um decréscimo nos valores de viscosidade com aumento da taxa de cisalhamento. Também a partir desta taxa de cisalhamento nota-se a tixotropia da amostra, que pode ser vista através da área formada entre as curvas de subida e descida. Novamente, a tensão de cisalhamento é menor na curva de descida.

A Figura 11 mostra as curvas de reologia obtidas para a suspensão preparada com água dura, onde foi possível observar uma piora no comportamento reológico através do aumento da inclinação da curva de fluxo, indicando maior resistência ao escoamento em relação à amostra preparada com água desmineralizada, de modo que a curva

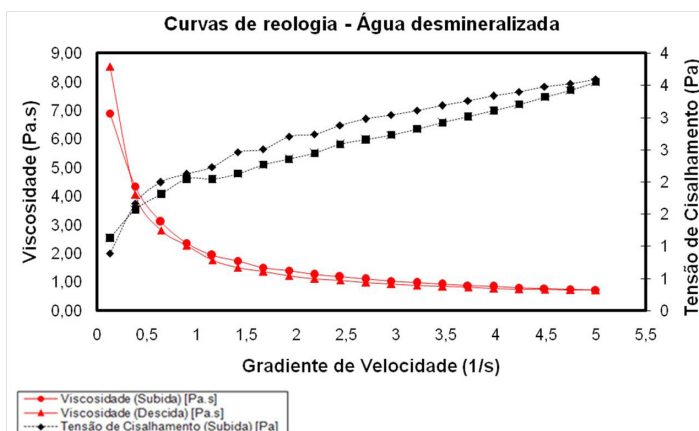


Figura 10. Curvas de reologia para a suspensão preparada com água desmineralizada.

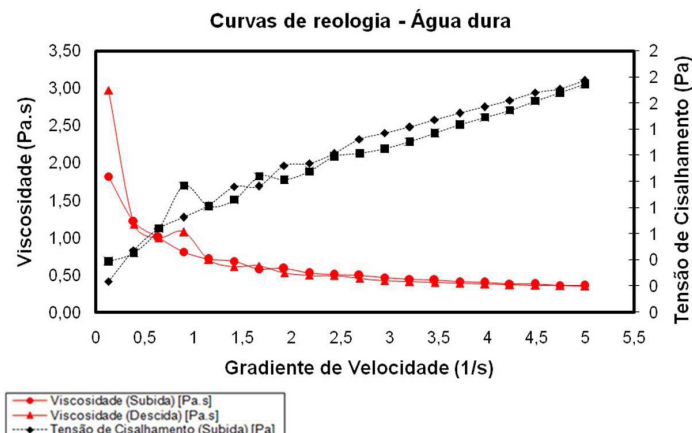


Figura 11. Curvas de reologia para suspensão preparada com água dura.

de descida retornou com valores de tensão de cisalhamento maiores que a curva de subida. Tal fato evidencia uma forte tendência à floculação da suspensão.

Na curva de viscosidade foi possível observar o comportamento pseudoplástico da suspensão para valores de taxa de cisalhamento menores que $0,39 \text{ s}^{-1}$. No trecho de $0,39 \text{ s}^{-1}$ até $2,44 \text{ s}^{-1}$ a amostra apresentou comportamento intermediário, entre tixotrópico e reopéxico, onde houve decréscimo e aumento dos valores de viscosidade com a variação da taxa de cisalhamento.

Nota-se a tixotropia da amostra no intervalo de $2,44 \text{ s}^{-1}$ a $4,23 \text{ s}^{-1}$, onde os valores de viscosidade na curva de descida são menores que os valores da curva de subida. Em seguida, pode-se observar uma estabilização no comportamento reológico da suspensão compreendido até a taxa de cisalhamento de $5,00 \text{ s}^{-1}$.

Os resultados apresentados demonstraram que ambas as amostras possuem características mais pronunciadas de fluidos tixotrópico e um leve comportamento pseudoplástico, o que é característico de uma suspensão cerâmica. Porém a amostra preparada com água desmineralizada possui este comportamento mais definido, o que indica uma maior estabilidade da suspensão. Já a amostra preparada com água dura, apresentou um pior comportamento reológico e menor estabilidade, demonstrando uma forte tendência à floculação.

4.5. Avaliação econômica

Para a produção de porcelanato técnico a empresa na qual está sendo desenvolvida a pesquisa processa em média 23 toneladas por hora de matéria-prima em base seca. Este processamento se dá através de moagem contínua com adição de água e defloculante.

Atualmente a empresa utiliza 0,65% em massa seca de defloculante na formulação de porcelanato técnico, resultando em um consumo de 3.588 quilogramas de defloculante por dia. Sendo o custo do quilograma de defloculante igual a 0,80 centavos a empresa gasta em média 2.870,40 R\$/dia.

Através dos resultados obtidos nos ensaios realizados verifica-se que a utilização de água desmineralizada reduz em 0,25% o consumo de defloculante. Isto se traduz em uma redução de 1.380 quilogramas de defloculante por dia, refletindo em uma economia anual de R\$ 397.440,00.

5. Conclusões

Os resultados obtidos para as amostras estudadas comprovam que as variações na qualidade da água influenciam diretamente na estabilidade de uma suspensão cerâmica.

Pode-se verificar que o emprego de água com elevada dureza altera significativamente o comportamento reológico da suspensão. Tal acontecimento deve-se ao fato da existência dos cátions Ca^{+2} e Mg^{+2} na água de moagem, estes aumentam as forças de atração existentes no sistema e diminuem as forças repulsivas, o que facilita a floculação da suspensão, fator este que conduziu à um maior consumo de defloculante.

Como esperado, as amostras apresentaram características de fluido pseudoplástico do tipo tixotrópico, porém a amostra preparada com água dura ainda apresentou características de um fluido reopéxico com baixa estabilidade.

Um bom comportamento reológico foi comumente observado na amostra preparada com água desmineralizada, a qual apresentou maior estabilidade à formação de aglomerados, traduzindo-se em um menor consumo de defloculante.

O uso de água desmineralizada como veículo dispersante diminui o consumo de defloculante em 0,25%. Esta redução está relacionada à inexistência de íons na água de moagem, o que facilita a dissolução dos cátions divalentes adsorvidos na superfície das argilas, os quais são responsáveis por dificultar o processo de defloculação. Contudo, a utilização de água desmineralizada reflete em uma redução no custo de processamento cerâmico, sendo esta de R\$ 397.440,00 ao ano.

Sugere-se para trabalhos futuros a realização dos testes em escala industrial e a verificação do custo benefício da implantação de um sistema de osmose reversa, para desmineralizar a água utilizada na etapa de moagem.

Agradecimentos

A autora agradece à professora Morgana Nuernberg, por seus ensinamentos, dedicação, orientação e apoio ao decorrer deste trabalho.

À Cerâmica Elizabeth pelo espaço, equipamentos e insumos disponibilizados.

Referências

- [1] MENEGHEL, D. **Eficiência do poliacrilato de sódio em barbotina tixotrópica em relação ao silicato de sódio**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso em Tecnologia em Cerâmica). Universidade do Extremo Sul de Santa Catarina, Criciúma, 15 f., 2012. Disponível em: <<http://repositorio.unesc.net/handle/1/682>>. Acesso em: 10 mar. 2016.
- [2] OLIVEIRA, P. **Estudo da influência das matérias primas na etapa de vitrificação dos porcelanatos, com ênfase na deformação piropiástica**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química). Universidade do Sul de Santa Catarina, Tubarão, 76 f., 2014.
- [3] SILVA, E. J. **Desenvolvimento de composição de massa para a produção de porcelanato técnico**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 75 f., 2010. Disponível em: <http://www.emc.ufsc.br/controlar/arquivos/estagio/geral/arquivo_281Jorge_Elias_da_Silva.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2016.
- [4] SALVADOR, Z. F. L. **Estudo da piropiasticidade em porcelanato**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso em Tecnologia em Cerâmica). Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 72 f., 2009. Disponível em: <<http://www.bib.unesc.net/biblioteca/sumario/000040/000040D7.pdf>>. Acesso em: 20 mar. 2016.
- [5] NANDI, V. S.; VICENTE, C. A.; SILVA, S. L.; KLEGUES, M.; OLIVEIRA, A. P. **Influência do Teor de Umidade das Matérias-Primas no Tempo de Escoamento das Barbotinas**. Revista Cerâmica Industrial, v. 4, n. 16, p. 30-32, 2011.

- Disponível em: <<http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v16n4/v16n4a05.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2016.
- [6] DELAVI, G. G. D. **Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com caracterizações químicas e de superfície**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 124 f., 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/95492>>. Acesso em: 15 mar. 2016.
- [7] ROCHA, R. R. **Estudo do comportamento reológico de suspensões argilosas da formação Corumbataí**. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional). Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 173 f., 2007. Disponível em: <<http://repositorio.unesp.br/handle/11449/92901>>. Acesso em: 23 mar. 2016.
- [8] MARTINS, G. J. M. **Influência da dureza da água em suspensões de esmalte cerâmico**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 114 f., 2001. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/80296>>. Acesso em: 15 mar. 2016.
- [9] SCHARAMM G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos**. 1ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- [10] PANDOLFELLI, V. C.; OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.
- [11] GOMES, C. M. **Avaliação do comportamento reológico de suspensões de cerâmicas triaxiais utilizando abordagem do delineamento de misturas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 108 f., 2004. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/87902>>. Acesso em: 15 mar. 2016.
- [12] ROCHA, R. R.; Zanardo, A.; Moreno, M. M. **Estudo do comportamento reológico de barbotinas preparadas com argilas da Formação Corumbataí utilizadas no pólo cerâmico de Santa Gertrudes (SP)**. *Cerâmica*, v.54, n.331, p. 332-337, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132008000300010>. Acesso em: 10 set. 2016.
- [13] OLPHEN, H.V. **An introduction to clay colloid chemistry, For Clay Technologists, Geologists and Soil Scientists**. 1ª ed. New York: John Wiley & Sons, 1963.
- [14] ALATRISTA, V. A. G. **Preparação e estabilização de uma suspensão cerâmica de porcelana de ossos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 101 f., 2008. Disponível em: <file:///C:/Users/User/Downloads/Tese_Gerardo.pdf>. Acesso em: 17 abr. 2016.
- [15] ABDALLA, K. V. P.; CAVALCANTE, P. R. S.; NETO, J. P. C.; BARBIERI, R.; NETO, M. C. M. **Avaliação da dureza e das concentrações de cálcio e magnésio em águas subterrâneas da zona urbana e rural do município de Rosário-MA**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS 16., 2010, São Luiz do Maranhão. UFMA. Disponível em: <[file:///C:/Users/User/Downloads/22915-82903-1-PB%20\(2\).pdf](file:///C:/Users/User/Downloads/22915-82903-1-PB%20(2).pdf)>. Acesso em: 17 abr. 2016.
- [16] RICHTER, C. A.; AZEVEDO, N. A. M. **Tratamento de água**. Tecnologia atualizada. 1ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2005.
- [17] NETO, J. B. R. **Caracterização e otimização do processo de moagem de uma massa cerâmica grês**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 198 f., 1994. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/76165/142051.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 18 abr. 2016.
- [18] MORENO, M. M. T. **Argilas: Composição mineralógica, distribuição granulométrica e consistência de pastas**. Tese (Doutorado em Argilas para Cerâmica). Universidade Estadual de São Paulo, Rio Claro, 125 f., 2012. Disponível em: <<http://repositorio.unesp.br/handle/11449/106730>>. Acesso em: 10 abr. 2016.
- [19] MODESTO, O. C.; BARBOSA, C. J. **Materiais Cerâmicos**. 1ª ed. Criciúma: DT, 2001.
- [20] SHIROMA, P. H. **Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC: Influência da concentração do NaCl**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo, São Paulo, 130 f., 2012. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-10062013-152743/en.php>>. Acesso em: 31 mar. 2016.
- [21] HOTZA, D. **Artigo revisão: Colagem de folhas cerâmicas**. *Cerâmica*, v. 43, n 283-284, p. 157-164, 1997. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v43n283-284/4848.pdf>>. Acesso em: 25 jun. 2016.
- [22] FLÔR, R. S. **Utilização do Silicato de Sódio no Processo de Beneficiamento do Caulim**. *Revista Cerâmica Industrial*, v. 9, n 4, p. 47-50, 2004. Disponível em: <<http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v09n04/v9n4a07.pdf>>. Acesso em: 01 mai. 2016.
- [23] LINKA, M.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANNA, C. P. **Influência da Razão SiO₂/Na₂O do Silicato de Sódio na Defloculação de Suspensões Aquosas Empregadas na Conformação por Colagem de Barbotinas**. *Cerâmica Industrial*, v. 18, n. 1, p. 25-28, 2013. Disponível em: <<http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v18n1/v18n1a04.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2016.
- [24] GOMES, C. M.; REIS, J. P.; LUIZ, J. F.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. **Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas**. *Cerâmica*, v. 51, p. 336-342, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v51n320/29529.pdf>>. Acesso em: 28 mai. 2016.
- [25] PRADO, C. M. O. **Caracterização química e mineralógica das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no estado de Sergipe**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão, 82 f., 2011. Disponível em: <https://bdtd.ufs.br/bitstream/tede/2513/1/CAROLINA_MANGIERI_OLIVEIRA_PRADO.pdf>. Acesso em: 5 mai. 2016.
- [26] SOUSA, S. G. J. **Desenvolvimento de massas cerâmicas processadas por via seca com matérias-primas do norte fluminense visando aplicação em revestimento poroso**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 129 f., 2008. Disponível em: <http://www.uenf.br/Uenf/Downloads/PosMateriais_4043_1238431712.pdf>. Acesso em: 30 mai. 2016.