

O Efeito da Microsílica na Reologia de uma Massa Típica de Porcelana Tradicional

João V. F. Marins^a, João B. Baldo^{a*}

^aDepartamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, SP, Brasil

*e-mail: baldo@ufscar.br

Resumo

Neste estudo, pequenas quantidades de quartzo da composição de uma barbotina típica de porcelana tradicional, foram substituídas por microsíllica Elkem 920 D. Quatro diferentes teores foram utilizados de modo a se analisar o efeito das partículas esféricas submicrométricas da microsíllica na reologia do sistema. A avaliação foi realizada com viscosímetro Brookfield modelo DV-I Prime. Os resultados indicam que a inclusão de microsíllica promoveu uma diminuição expressiva na viscosidade e diferentemente do esperado, a inclusão das partículas esféricas submicrométricas da mesma, levou a um comportamento reopéxico quase dilatante e não pseudoplástico ou tixotrópico. Porém, este desvio reológico, não alterou a capacidade e qualidade de colagem das barbotinas aditivadas com microfílica.

Palavras-chave: porcelana, barbotina, reologia, microsíllica, quartzo.

1. Introdução

As massas de porcelana tradicional (sanitária ou de mesa), são geralmente preparadas dentro do tri-axial cerâmico: argila (30 a 50%); quartzo (20 a 30%); feldspato (20 a 30%), podendo conter outros aditivos tais como talco ou dolomita (<10%). A argila cumpre a função de agente ligante, plastificante e meio suspensor, além de prover a formação de fase mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) após a sinterização. Esta fase contribui para a resistência química e mecânica. O quartzo cumpre a função de formar um arcabouço controlador da retração além de fornecer o elemento chave na formação da fase vítrea pela reação com os óxidos alcalinos (K_2O , Na_2O) contidos no feldspato e eventualmente da argila. A fase líquida é essencial para a sinterização em temperatura não tão elevada (<1300 °C), sendo responsável pela diminuição da porosidade, contribuindo também sobremaneira para a resistência mecânica final, quando se transforma em fase vítrea no resfriamento. A presença de talco ou dolomita fornece óxidos alcalino terrosos que também auxiliam na sinterização e contribuem para formar compostos com coeficiente de expansão térmica moderado.

As barbotinas feitas com a mistura dessas matérias primas são utilizadas na conformação por colagem em moldes de gesso, de peças com formato especial (jarros, vasos, xícaras, pratos etc). É essencial que uma barbotina cerâmica destinada ao processo de colagem, apresente uma certa pseudo-plasticidade ou então tixotropia¹. A pseudoplasticidade é um comportamento no qual a barbotina quando deixada em repouso experimenta um aumento da viscosidade, originado da organização das partículas em suspensão. Neste caso, a parte líquida fica uniformemente distribuída mas aprisionada entre as partículas, causando um certo enrijecimento da suspensão. Quando esta barbotina sofre a ação de uma força de

cisalhamento (agitação por exemplo), as partículas em suspensão se desorganizam liberando o líquido, provocando uma diminuição da viscosidade do sistema, para valores que dependem da taxa de cisalhamento. No caso de pseudoplasticidade, a viscosidade não sofre alteração uma vez mantida a taxa de cisalhamento no tempo. Por outro lado a tixotropia caracteriza um comportamento similar, exceto que a barbotina inicialmente sofre uma diminuição da viscosidade para um dada taxa de cisalhamento, mas se reorganiza vagarosamente (aumenta levemente sua viscosidade), mesmo mantendo-se a taxa de cisalhamento inalterada por um tempo mais longo²⁻⁴.

Estas duas propriedades reológicas (pseudoplasticidade ou tixotropia), são desejáveis pois controlam a velocidade de formação da parede colada e sua qualidade, além de conferir estabilidade ao material particulado em suspensão.

A dilatância é o comportamento inverso da pseudoplasticidade, caracterizando um aumento da viscosidade com a taxa de cisalhamento e uma diminuição da mesma quando trazida de volta ao repouso. Por sua vez a reopexia é o comportamento inverso da tixotropia, caracterizando um aumento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento e uma diminuição mais lenta da mesma quando trazida de volta ao repouso.

A pseudoplasticidade e a tixotropia, bem como a reopexia e a dilatância, são comportamentos que podem ser estabelecidos ou modificados pela distribuição granulométrica e por aditivos. Desse modo, distribuições granulométricas abertas (polimodais) contendo partículas finas micrométricas e submicrométricas, geralmente facilitam o comportamento pseudoplástico ou tixotrópico. Por outro lado distribuições granulométricas com poucos finos e fechadas (monomodais), geram suspensões reopexicas ou dilatantes⁵.

Neste trabalho foi investigado o efeito da adição de partículas submicrométricas esféricas da microsilica, na reologia de uma barbotina cerâmica típica de uma porcelana sanitária contendo argila, quartzo e feldspato. Para isso, quantidades de 1, 2 e 4% de microsilica foram adicionadas em substituição a quantidades iguais de quartzo da composição.

A reologia do sistema foi avaliada através de ensaios medindo-se a viscosidade em função do tempo e levantando-se as respectivas curvas de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento.

2. Procedimento Experimental

Quatro composições de barbotina foram preparadas, conforme mostra a Tabela 1. A primeira amostra (P1) foi composta por 28,5% de Argila São Simão, 10,0% de Argila Rouxinho, 26,5% de Quartzo #325 e 35,0% de Feldspato, totalizando 830 gramas de sólidos. Progressivamente, substituiu-se o Quartzo #325 por microsilica nas quantidades de 1% na Composição P2, 2% na Composição P3 e 4% na Composição P4. As porcentagem dos demais constituintes foram mantidas.

O objetivo do procedimento experimental foi o de se investigar os efeitos no comportamento reológico das barbotinas, decorrentes da substituição de pequenas quantidades de quartzo por microsilica. Os aspectos relativos à organização/desorganização, representados pelos fenômenos de variação de viscosidade; pseudoplasticidade/ tixotropia ou dilatância/reopexia, característicos de alterações estruturais dentro das barbotinas durante escoamento ou repouso, consistiram nas propriedades de análise do presente estudo.

As medidas reológicas foram realizadas em viscosímetro Brookfield modelo DV-I Prime, utilizando-se dois métodos diferentes. O primeiro consistiu primeiramente na seleção de um spindle adequado para a medição. Com o spindle selecionado (utilizado para todos os ensaios), uma medida de viscosidade sob velocidade do spindle de 3rpm foi realizada após um minuto. Medições adicionais foram feitas a cada 30 segundos durante cinco minutos. Este mesmo procedimento foi repetido para outras duas velocidades de 4 e 5 rpm's. Gráficos de viscosidade por Ln do tempo para cada velocidade do spindle foram construídos.

Já o método 2 consistiu em uma leitura de viscosidade na velocidade (rpm) mais baixa passível de leitura com o respectivos torque. Medidas de viscosidade para velocidades gradativamente maiores (e os respectivos torques) foram

feitas em intervalos de 30 segundos. Mantendo-se o spindle girando, a velocidade foi aumentada progressivamente até leituras de viscosidade que estourassem a escala utilizada. Continuando com o spindle em movimento, a velocidade foi sendo diminuída nos mesmos valores da subida, realizando-se de modo semelhante novas medições de torque e de viscosidade a cada 30 segundos. Gráficos da Tensão de Cisalhamento (τ) versus Taxa de Cisalhamento ($\dot{\gamma}$) foram construídos, tanto no processo de subida como na descida nos valores de velocidade. As fórmulas utilizadas para os cálculos de τ e $\dot{\gamma}$ foram²:

$$\dot{\gamma} = \frac{2rpm(R_2^2)}{9.55.X_0(R_1 + R_2)} \quad (1)$$

$$\tau = \frac{T}{2\pi.H.R_1^2} \quad (2)$$

Onde: $\dot{\gamma}$ = Taxa de cisalhamento (1/s); τ = Tensão de cisalhamento (dyn/cm²); rpm = Velocidade do spindle; R_1 = Raio do Spindle (cm); R_2 = Raio do copo de ensaio (cm); H = Altura do spindle (cm); X_0 = Espaço entre a superfície; spindle e o copo de ensaio (cm); T = Torque (dyn.cm).

3. Resultados e Discussão

3.1. Medidas reométricas

Os resultados reométricos obtidos nos permitem fazer as seguintes considerações:

Comparando-se as Figuras 1, 2 e 3, nota-se que a composição P1 (sem adição de microsilica), apresentou os maiores níveis de viscosidade independente da taxa de cisalhamento (rpm), em relação às composições que não foram aditivadas com microsilica. Nota-se também um leve comportamento reopéxico da Composição P1, demonstrado pelo pequeno aumento da viscosidade no tempo, mesmo sob aumento da taxa de cisalhamento (rpm). Este comportamento não é comumente observado para as barbotinas típicas do triaxial cerâmico e pode ser creditado à distribuição granulométrica fechada dos sólidos na suspensão⁵. A Composição P2 apresentou um comportamento levemente tixotrópico pela adição de 1% de microsilica. Por outro lado, o aumento da viscosidade no tempo foi bastante pequeno para composições aditivadas com 2 e 4% de microsilica, indicando um aumento no

Tabela 1. Composições utilizadas neste estudo.

Composição ¹	Argila São Simão	Argila ² Rouxinho	Quartzo #325	Feldspato #325	Microsilica ³ Elkem 920D
P1	28,5%	10%	26,5%	35%	0%
P2	28,5%	10%	25,5%	35%	1%
P3	28,5%	10%	24,5%	35%	2%
P4	28,5%	10%	22,5%	35%	4%

¹Todas as barbotinas foram preparadas com 25-27% de água para densidade de 1.78 ± 0.03g/cm³. Como defloculante utilizou-se 0.30% de silicato de sódio de densidade 1.58g/cm³; ²Mineração Buriti Azul; ³85% SiO₂, PF = 6%, SE = 15m²/g.

comportamento reopéxico e a virtual eliminação da tixotropia nestes níveis de adições.

Ainda através das Figuras 1 a 3, podemos perceber claramente o efeito da adição da microsilica na viscosidade das barbotinas independente da taxa de cisalhamento (rpm). Fica evidente que pequenas adições de microsilica provocaram uma queda brusca na viscosidade comparativamente à composição P1 sem adição de microsilica. Dentre os níveis de adição a substituição de 2% de quartzo por microsilica, promoveu um abaixamento mais expressivo da viscosidade, e que a adição de 4% parece iniciar uma retroação neste comportamento. Podemos creditar tal fato ao possível efeito de aglomeração das partículas submicrométricas da microsilica em suspensão (crowding

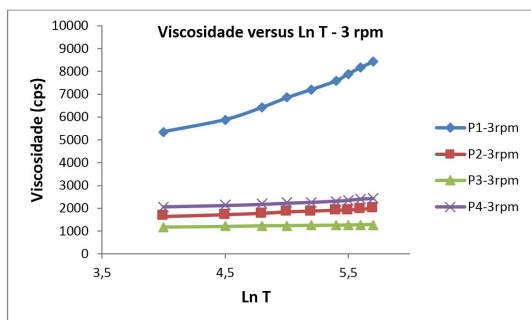


Figura 1. Viscosidade versus Ln T para todas as composições ensaiadas sob velocidade do spindle de 3 rpm.

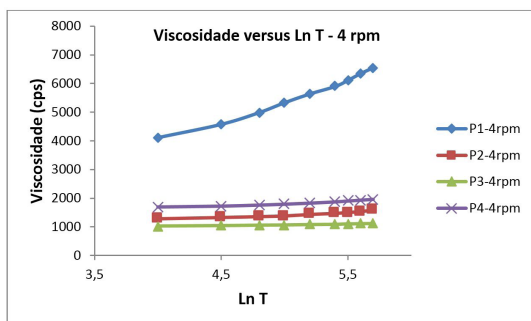


Figura 2. Viscosidade versus Ln T para todas as composições ensaiadas sob velocidade do spindle de 4 rpm.

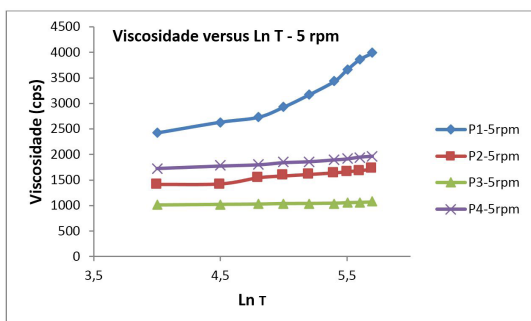


Figura 3. Viscosidade versus Ln T para todas as composições ensaiadas sob velocidade do spindle de 5 rpm.

effect) saomado ao sequestro de água para sua hidratação. De qualquer modo, os resultados nos permitem inferir que adições de microsilica na faixa de 1 a 2%, podem tornar possível a confecção de barbotinas com menor teor de água (maior densidade), mantendo-se um nível de viscosidade adequado para colagem. A comprovação dessa hipótese será apresentada em trabalho futuro.

A Figura 4 confirma a hipótese de que a composição P1, apresenta um leve comportamento reopéxico, pois a curva de tensão de cisalhamento na descida fica um pouco abaixo da subida. Por sua vez a Figura 5 mostra o comportamento levemente tixotrópico da composição P2, enquanto que as Figuras 6 e 7 mostram que ao se aumentar o teor de microsilica para 2 e 4% o comportamento passa a ser reopéxico. Isto é, com a diminuição da taxa de cisalhamento na descida, a curva da tensão de cisalhamento fica abaixo da mesma curva relativa à subida. O comportamento reopéxico se acentua para a composição P4 conforme mostra a Figura 7.

Teoricamente, a presença de superfinos facilitaria o comportamento tixotrópico, porém, pode-se notar que a introdução de teores de microsilica acima de 2%, não propiciou o aumento de caráter tixotrópico, ao contrário, passou a ser desde levemente reopéxico até medianamente reopéxico.

Interessantemente, o comportamento reopéxico, não foi deletério para efeito de colagem, uma vez que todas as

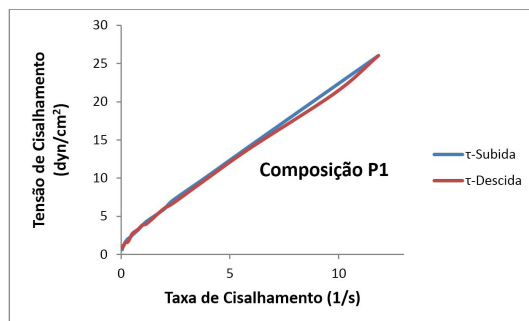


Figura 4. Tensão de Cisalhamento versus Taxa de Cisalhamento para Composição P1, sob velocidades crescentes/decrescentes do spindle (ciclo subida/descida).

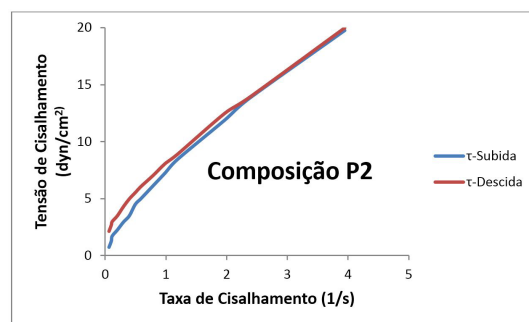


Figura 5. Tensão de Cisalhamento versus Taxa de Cisalhamento para Composição P2, sob velocidades crescentes/decrescentes do spindle (ciclo subida/descida).

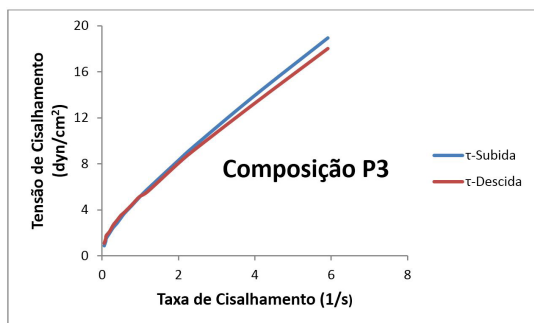


Figura 6. Tensão de Cisalhamento versus Taxa de Cisalhamento para Composição P3, sob velocidades crescentes/decrescentes do spindle (ciclo subida/descida).

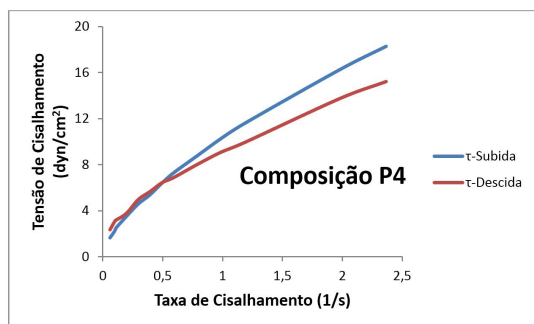


Figura 7. Tensão de Cisalhamento versus Taxa de Cisalhamento para Composição P4, sob velocidades crescentes/decrescentes do spindle (ciclo subida/descida).

barbotinas de P1 a P4 após colagem em molde de gesso, formaram igualmente paredes de 4mm de espessura no tempo de 16 minutos. Estudos iniciais de sinterização (a ser apresentado em trabalho futuro), indicam que adições de 2 a 4% de microsilica em substituição ao quartzo, na massa de porcelana investigada, levam a um abaixamento da ordem de 50°C nas temperaturas de queima para obtenção de porosidade aparente de 0.2%.

4. Conclusões

Pelos dados obtidos pode-se concluir que ao se adicionar microsilica em teores de 1 a 4% nas barbotinas da massa base de porcelana utilizada, a viscosidade

sofre uma queda brusca e o comportamento passa a ser reopéxico para teores de 2 e 4%. Isto foi verificado através das curvas de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento, as quais na descida se situam abaixo das curvas relativas à de subida, principalmente nas composições P3 e P4.

Sob o ponto de vista reológico este comportamento é o inverso do que seria esperado pela teoria, sendo que ao se adicionar material submicronizado como é o caso da microsilica, alarga-se a faixa de distribuição granulométrica, com diminuição do impedimento hidrodinâmico, facilitando-se a tixotropia, que é o efeito inverso da reopexia. Considerando que a reopexia é provocada principalmente por efeito da distribuição granulométrica de caráter fechado, neste caso, a inclusão de 4% de microsilica levou a um aumento nesta característica em consequência do chamado efeito de “crowding”, que se somou à utilização da água do meio para a hidratação da microsilica (alta superfície específica), diminuindo assim a liberdade do solvente no meio. Interessantemente, mesmo sob condições reopéxicas, as barbotinas apresentaram viscosidades passíveis de boa condição de colagem e drenagem em molde de gesso, independente do nível de adição da microsilica.

Agradecimentos

Os Autores agradecem ao CNPq, à FAPESP/CEPID e ao Programa Bolsa Jovens Talentos.

Referências

1. BARNES, A. H. Thixotropy: a review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 70, n. 1-2, 1-3, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0377-0257\(97\)00004-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0377-0257(97)00004-9).
2. TRIANTAFILLOPOULOS, N. **Measurement of fluid rheology and interpretation of rheograms**. 2. ed. Michigan: Kaltec Scientific Inc., 1988.
3. FUNK, J. E.; DINGER, D. R. **Predictive process control of crowded particulate suspensions**. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 1994.
4. ONODA, G. Y.; HENCH, L. L. **Ceramic processing before firing**. Wiley Interscience Publication, 1978.
5. JAZAYERI, M. H. et al. Influence of nepheline syenite and milling time on the rheological properties of a porcelain stoneware tile slip. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 42, n. 4, 209-213, 2003.