

Controle de Qualidade dos Tripolifosfatos Sódicos Empregados na Fabricação de Engobes e Esmaltes

E. Bou, M.J. Orts, E. Sánchez e F. Viciano

Instituto de Tecnología Cerâmica,

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas

Resumo: Com o objetivo de garantir a qualidade de um produto é necessário realizar um controle de todos os materiais empregados em sua fabricação. No entanto, o controle de qualidade efetuado na atualidade sobre os aditivos (ligantes e defloculantes) utilizados na preparação de engobes e esmaltes é, na maioria dos fabricantes de revestimentos cerâmicos, escasso e incompleto.

Neste trabalho propõe-se um plano de controle para assegurar a qualidade do defloculante mais utilizado na fabricação de engobes e esmaltes cerâmicos, o tripolifosfato de sódio (TPF). São estabelecidos os ensaios a serem realizados com a finalidade de caracterizar este defloculante, e assim evitar alterações no processo produtivo causadas por variações em suas propriedades.

Para estabelecer os ensaios foi necessário caracterizar diferentes tripolifosfatos de sódio e estudar como a variação de algumas de suas propriedades afeta o comportamento de suspensões preparadas com este aditivo, indicando-se os resultados mais relevantes.

Palavras-chaves: *defloculantes, tripolifosfatos, esmaltes*

Introdução

Na preparação das suspensões de engobe e esmalte podem ser utilizados diferentes tipos de defloculantes. No entanto, o tripolifosfato de sódio é o defloculante mais empregado de forma generalizada¹ devido a relação custo/benefício.

Aos materiais que são utilizados para ajustar as condições reológicas das suspensões, comumente denominados por aditivos, não é comum a realização de nenhum ensaio de controle, devido à baixa proporção em que são introduzidos. Entretanto, seu controle de qualidade se faz necessário em razão de seu considerável efeito sobre as propriedades das suspensões e das camadas obtidas a partir delas. Concretamente, sobre o tripolifosfato sódico não é habitual a realização de ensaios para conhecer suas características e poder decidir entre sua introdução ou não no processo produtivo.

Um controle adequado dos tripolifosfatos sódicos permitirá evitar aqueles problemas derivados de variações no estado de defloculação da suspensão originados por modificações nas características do produto citado. Para estabelecer os controles a realizar sobre o tripolifosfato sódico é necessário conhecer seu mecanismo de atuação e como as características do mesmo podem afetar este mecanismo.

O tripolifosfato sódico, assim como todos os polifosfatos, é um bom agente defloculante por atuar das seguintes maneiras:

- Adsorve-se sobre as partículas provocando a repulsão entre elas devido ao mecanismo de estabilização eletroestérico.
- Elimina os íons flocculantes, como o Ca (II) e o Mg (II), através da formação de complexos estáveis com os mesmos.

Em ambos os casos, para que o tripolifosfato de sódio seja efetivo é necessário que se encontre dissolvido, já que é o ânion $P_3O_{10}^{5-}$ que atua. Portanto, as variáveis que podem afetar a solubilidade do tripolifosfato sódico afetarão sua capacidade defloculante.

Obtenção e Características do Tripolifosfato Sódico (TPF)

O tripolifosfato sódico ($Na_5P_3O_{10}$) se apresenta, na temperatura ambiente, sob três formas cristalinas, duas delas anidras, denominadas forma I (TPF-I) e forma II (TPF-II), e uma terceira hexahidratada (TPF.6H₂O). A estrutura das espécies anidras difere na coordenação dos cátions sódio, totalmente octaédrica na forma II, e tetraédrica e octaédrica na forma I. Ambas formas são identificáveis através de espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X, assim como através de ensaios bas-

eados na diferente tendência a hidratação apresentada por estas formas⁷.

Os tripolifosfatos sódicos comerciais são obtidos a partir de uma suspensão ou dissolução de fosfatos (NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4) ou pirofosfatos sódicos ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$) com a relação estequiométrica. Esta suspensão é seca, sendo esta a etapa crítica do processo de obtenção, já que a maneira como é realizada e os equipamentos utilizados condicionam o tamanho e a distribuição dos cristais, fatores que determinam em grande medida o rendimento do processo. Posteriormente, o material seco é submetido a um processo de calcinação, no qual será determinada definitivamente a conversão a tripolifosfato sódico anidro, assim como a relação entre as formas cristalinas (I e II). Finalmente, realiza-se o acondicionamento e separação por tamanhos mediante diferentes técnicas⁷.

A dissolução em água do tripolifosfato sódico está condicionada, sob mesmas condições de operação, por dois fatores contrapostos estreitamente ligados às formas cristalinas que o constitui⁷:

- Por uma parte, a solubilidade das próprias fases cristalinas. A forma I é mais solúvel que a forma II, e esta última é ainda mais solúvel que a forma hexahidratada.
- Por outra, a cristalização da espécie hidratada e portanto, a eliminação de parte do tripolifosfato dissolvido. A forma I que por um lado apresenta maior velocidade de dissolução, tem tendência a provocar uma rápida cristalização da espécie hexahidratada. Pelo contrário, a forma II supersatura com facilidade e mantém em dissolução concentrações de tripolifosfato superiores à concentração de equilíbrio, sem que a forma hidratada seja precipitada.

Além do tipo e proporção de fases cristalinas, existem outros fatores adicionais como a agitação, a ordem de adição, etc., de suma importância no processo de dissolução e possível cristalização da forma hidratada.

A presença de impurezas no tripolifosfato sódico também pode afetar, em maior ou menor medida dependendo da natureza, a eficácia defloculante. As impurezas mais frequentes que, em ocasiões, acompanham o tripolifosfato em percentagens de até 1% e que geram-se no processo de fabricação são os pirofosfatos ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$) e trimetafosfatos ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$). Também podem existir menores quantidades de fosfatos sem reagir, assim como polifosfatos de cadeia larga ($\text{N}_3\text{P}_3\text{O}_9(\text{NaPO}_3)_n$). Por outro lado, junto aos tripolifosfatos podem aparecer cloretos e sulfatos, associados à água introduzida na preparação do produto.

Objetivo

O objetivo do presente estudo é estabelecer os controles a realizar nos tripolifosfatos sódicos empregados como

defloculantes das suspensões de esmaltes e engobes cerâmicos, com a finalidade de garantir que sua introdução no processo de fabricação não implique em nenhuma mudança nas condições de trabalho.

Materiais

Os tripolifosfatos sódicos utilizados na realização deste trabalho foram fornecidos por diferentes empresas que comercializam e consomem este produto. Foram empregados seis tripolifosfatos sódicos, utilizados usualmente na preparação de engobes e esmaltes, que foram denominados: TPF-1, TPF-2, TPF-3, TPF-4, TPF-5, TPF-6.

Para determinar o poder defloculante dos diferentes tripolifosfatos sódicos empregou-se uma suspensão preparada com uma argila branca, tipicamente utilizada para a preparação de engobes, e cuja superfície específica era de $17,4 \text{ m}^2/\text{g}$.

Procedimento Experimental

Caracterização dos Tripolifosfatos Sódicos Industriais

A caracterização dos tripolifosfatos sódicos industriais consistiu da determinação de sua análise química, com o objetivo de conhecer a relação $\text{P}_2\text{-O}_5 / \text{Na}_2\text{O}$ e a possível presença de impurezas do tipo de estrutura cristalina de que estavam compostos, e de sua distribuição de tamanhos de partículas ou grânulos, já que esta pode afetar a velocidade de dissolução dos mesmos.

Análise Química

A determinação da composição química foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de longitude de ondas, utilizando-se padrões de referência que garantem a confiabilidade das medidas.

Identificação de Estruturas Cristalinas

A identificação de estruturas cristalinas dos diferentes tripolifosfatos sódicos foi realizada por difração de raios-X da amostra em pó. A partir do difratograma foram identificadas as fases cristalinas presentes utilizando as fichas JCPDS para fases cristalinas puras.

Distribuição de Tamanhos de Partículas / Grânulos

A distribuição de tamanhos de partículas / grânulos dos tripolifosfatos sódicos foi determinada por difração de laser. Utilizou-se o módulo de via seca em que o material alimenta o equipamento com sistema de vácuo e injeção de ar, ou por queda livre quando se trata de material granulado. A distribuição de tamanhos de partículas/ grânulos final se obtém segundo a teoria de difração de Fraunhofer.

Determinação da Capacidade Defloculante

Com o objetivo de conhecer a capacidade defloculante dos tripolifosfatos sódicos ensaiados determinou-se a curva

de defloculação da suspensão de argila preparada com concentração em peso de sólidos de 55%.

A determinação foi realizada descontinuamente, preparando-se uma suspensão de argila para cada porcentagem de defloculante a ensaiar. A preparação foi realizada com o emprego de um moinho rápido de laboratório com bolas de alumina, sendo o tempo de moagem de 10 minutos.

O defloculante geralmente é adicionado em forma sólida na carga do moinho. Em outras ocasiões, que serão especificadas ao longo do trabalho, a adição foi realizada na forma de solução, na qual o defloculante se encontrava numa concentração de 2%.

Após a moagem determinava-se a viscosidade da suspensão com um viscosímetro de eixo de torção, estimando-se sua tixotropia mediante a medida de aumento de viscosidade da suspensão após 6 minutos de repouso.

Resultados

Caracterização dos Tripolifosfatos Sódicos Industriais

A análise química dos seis defloculantes é apresentada na Tabela 1 junto com o conteúdo de umidade e a relação mássica P_2O_5 / Na_2O calculada a partir da análise química.

Tendo-se em conta que a relação mássica P_2O_5 / Na_2O do tripolifosfato sódico puro é de 1,37 (57,9% P_2O_5 e 42,1% Na_2O), pode-se concluir que o tripolifosfato TPF-6 apresenta um conteúdo muito mais elevado de P_2O_5 do que o teórico. Portanto, espera-se que a sua efetividade como defloculante seja diferente^{8,9}, pois o mesmo pode estar composto por polifosfatos sódicos de cadeia larga (com relação mássica P_2O_5 / Na_2O maior), ou pode conter, além de tripolifosfato sódico, outros fosfatos de maior relação mássica P_2O_5 / Na_2O .

O defloculante TPF-5 contém uma percentagem elevada de cloretos e sulfatos que, conforme comentado anteriormente, são ânions introduzidos no processo de fabricação. Considerando que tratam-se de íons flocculantes¹⁰ supõe-se que este defloculante não seja efetivo como outros de características similares que não contenham estas impurezas.

Na Tabela 2 apresentam-se os resultados da identificação de estruturas cristalinas por difração de raios-X, que são expressos como intensidade de um pico representativo de cada uma das fases identificadas em número de contagens por segundo (cps).

O defloculante TPF-6 contém, além das formas II e hexahidratada do tripolifosfato sódico (TPF.6H₂O), fosfato sódico (NaPO₃), o que indica que sua maior relação mássica P_2O_5 / Na_2O não se deve à presença de um polifosfato de cadeia larga, mas sim ao fato de conter um fosfato sódico, provavelmente proveniente de um processo inadequado de fabricação.

Também observa-se que as amostras em que não se detectou a presença da forma hexahidratada (TPF.6H₂O) são aquelas cujos conteúdos de umidade (Tabela 1) eram mais baixos, o qual parece indicar que estes dois parâmetros estão relacionados.

Finalmente, o conteúdo das formas I e II deve ser proporcional à intensidade de seus picos já que estas duas fases pertencem ao mesmo sistema cristalino e o coeficiente de absorção mássica das amostras é muito parecido (as composições químicas são similares). Assim, no defloculante TPF-5 as formas I e II estão em proporções similares, os tripolifosfatos TPF-2 e TPF-4 são praticamente da forma II e no TPF-3 e TPF-1 as proporções das formas I e II estão invertidas (TPF-3 é mais rico na forma I e TPF-1 na forma II).

Os resultados da determinação da distribuição de tamanho de partículas ou grânulos é indicado de forma resumida na Tabela 3, onde mostra-se o diâmetro médio (d_{50}), que corresponde ao tamanho abaixo do qual há 50% em volume das partículas, para cada uma das amostras ensaiadas. Os elevados valores de d_{50} obtidos para as amostras TPF-5 e TPF-4 indicam que são produtos granulados.

Cabe esperar que as diferenças em conteúdo de fases cristalinas e de tamanhos de partículas afetem fundamentalmente a velocidade de dissolução em água dos defloculantes, ao passo que as diferenças de composição química afetem sua capacidade de defloculação.

Tabela 1. Composição, umidade e relação mássica P_2O_5 / Na_2O dos defloculantes ensaiados.

TPF-1		TPF-2	TPF-3	TPF-4	TPF-5	TPF-6	
	P_2O_5	57,6	56,0	56,7	57,4	52,9	63,1
Composição	Na_2O	42,0	41,9	41,2	40,4	40,9	35,9
(% em peso)	SiO_2	< 0,03	0,16	0,11	0,20	0,16	< 0,03
	Cl^-	0,08	0,18	0,16	< 0,03	1,4	< 0,03
	SO_3	0,23	1,3	1,5	< 0,10	5,6	< 0,1
Umidade (%)		0,05	0,79	0,46	0,20	0,06	2,99
	P_2O_5 / Na_2O	1,37	1,34	1,38	1,42	1,29	1,76

Tabela 2. Estruturas cristalinas presentes nos defloculantes ensaiados.

Defloculante	Intensidade (cps)			
	TPF-I	TPF-II	TPF.6H ₂ O	NaPO ₃
TPF-1	1197	2820	—	—
TPF-2	—	2490	86	—
TPF-3	2228	1225	112	—
TPF-4	—	2775	—	—
TPF-5	2480	2683	—	—
TPF-6	—	1176	1163	1384

Capacidade Defloculante

Na Tabela 4 e na Figura 1 apresentam-se os resultados da determinação da curva de deflocação realizada com cada um dos tripolifosfatos sódicos ensaiados. Para simplificar a representação dos resultados indica-se somente os valores de viscosidade obtidos após um minuto de repouso, não indicando-se os valores correspondentes aos seis minutos de repouso (tixotropia). Como pode-se observar, cada tripolifosfato sódico se comporta de um modo distinto, existindo diferenças relevantes entre alguns deles.

A amostra TPF-6 é a menos efetiva, pois o ponto mínimo da curva se encontra em valores de viscosidades mais altos que os demais defloculantes.

Tabela 3. Tamanho médio de partícula / grânulo dos defloculantes ensaiados.

Defloculante	d ₅₀ (m)
TPF-1	27
TPF-2	20
TPF-3	50
TPF-4	271
TPF-5	345
TPF-6	30

Tabela 4. Resultados da determinação da curva de deflocação com cada um dos seis defloculantes.

Defloculante (%)	TPF-1	TPF-2	TPF-3	TPF-4	TPF-5
0,2	1030	1840	1400	2700	3850
0,3	—	1000	900	—	—
0,4	875	1030	1320	1280	1720
0,6	1180	1100	1980	1600	1780
0,8	2000	1200	—	—	2275

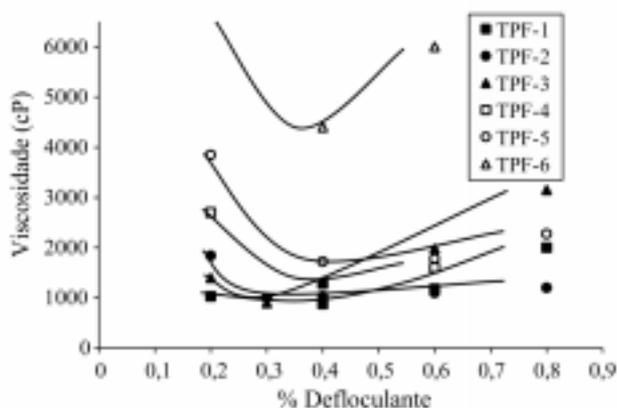


Figura 1. Curva de deflocação dos seis tripolifosfatos sódicos ensaiados.

Para os defloculantes TPF-1, TPF-2 e TPF-3 os mínimos da curva de viscosidade praticamente coincidem, podendo-se considerá-los igualmente efetivos. No entanto, as curvas não são totalmente equivalentes. Assim, o TPF-3 dá lugar a uma sobredeflocação mais acusada (maior aumento de viscosidade com a porcentagem de defloculante) que a obtida com o TPF-1 e esta é maior que a sobredeflocação obtida ao se utilizar o TPF-2.

A efetividade dos defloculantes TPF-5 e TPF-4 é intermediária, sendo consideravelmente superior a do TPF-6. Apesar do mínimo da curva ser atingido com praticamente a mesma porcentagem de defloculante, a viscosidade neste mínimo é bastante superior quando utiliza-se o defloculante TPF-6.

Efeito das formas cristalinas do tripolifosfato sódico

Para se determinar os efeitos das formas I (TPF-I) e II (TPF-II) sobre a capacidade defloculante do tripolifosfato sódico foram selecionadas as amostras TPF-2 (forma II), TPF-1 (proporção majoritária de forma II) e TPF-3 (proporção majoritária de forma I), as quais não encontravam-se granuladas e não apresentavam impurezas em quantidade considerável.

Na Figura 2, representa-se novamente (em traço contínuo) as curvas de deflocação obtidas com estes três defloculantes. Observa-se que os mínimos das curvas são praticamente coincidentes e que a sobredeflocação produzida é mais acentuada quanto maior é a proporção da forma I do tripolifosfato de sódio empregado. Estes resultados poderiam ser explicados, levando-se em conta as diferenças de solubilidade das distintas formas cristalinas; a forma I, que é a mais solúvel, quando dissolve-se provoca a cristalização da forma hexahidratada, sendo esta a mais insolúvel das três formas. Em conseqüência, quanto maior o conteúdo da forma I maior é o tempo necessário para a dissolução do tripolifosfato sódico e, portanto, menor é a sua efetividade.

Para confirmar se as diferenças observadas eram ocasionadas pela distinta solubilidade de cada uma das formas

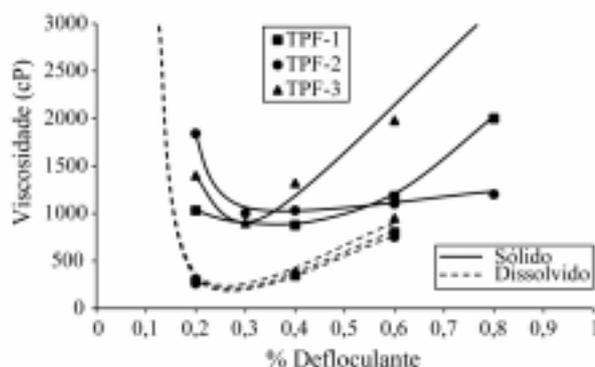


Figura 2. Influência da presença das formas cristalinas TPF-I e TPF-II sobre a capacidade de deflocação do tripolifosfato sódico.

crystalinas, procedeu-se a preparação de dissoluções, a uma concentração de 2% em peso, dos três tripolifosfatos sódicos selecionados e estas foram utilizadas para a obtenção das curvas de defloculação. Elegeu-se esta concentração de tripolifosfato sódico por formar uma dissolução transparente, que não ocorria com concentrações superiores. Na Figura 2 representa-se as novas curvas de defloculação em traço descontínuo.

Observa-se que as curvas obtidas empregando-se os defloculantes dissolvidos são praticamente coincidentes, o que significa que se o tripolifosfato sódico encontra-se totalmente dissolvido, não existem diferenças em relação à capacidade das formas I e II. Também observa-se que o mínimo destas três curvas apresenta uma viscosidade bastante inferior que as obtidas adicionando-se o defloculante na forma sólida na carga do moinho. Isto indica que durante o processo de preparação da suspensão de argila não se produz a total dissolução do tripolifosfato sódico.

Para comprovar este fato procedeu-se a preparação de suspensões de argila empregando como defloculante o TPF-2 e o TPF-3 em uma proporção de 0,8%, já que é na zona de sobredefloculação que se observam as maiores diferenças da utilização de defloculantes com diferentes proporções das formas I e II. As suspensões foram preparadas empregando-se diferentes tempos de moagem em moinho de bolas de laboratório.

Na Figura 3 indica-se a variação da viscosidade das suspensões de argila preparadas com 0,8% dos defloculantes TPF-2 e TPF-3 em função do tempo de dispersão empregado. É possível verificar que quando utiliza-se a amostra TPF-2 a viscosidade da suspensão praticamente não se modifica com o tempo de agitação, ao passo que a obtida com o tripolifosfato TPF-3 apresenta uma diminuição considerável da viscosidade com o tempo de dispersão, tendendo ambas as suspensões a apresentar um mesmo valor de viscosidade ao incrementar-se este tempo. Este fato se deve à melhor dissolução da forma I (TPF-3) que se obtém com o aumento do tempo de agitação, dando

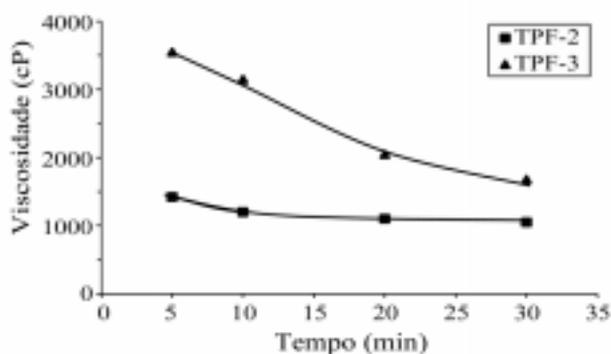


Figura 3. Variação da viscosidade com o tempo de moagem (TPF-2 e TPF-3).

lugar a viscosidades similares às obtidas empregando-se o tripolifosfato sódico de forma II (TPF-2).

Portanto, pode-se afirmar que a presença das formas cristalinas I e II do tripolifosfato afeta unicamente sua velocidade de dissolução e, devido a isso, somente se observam diferenças em sua capacidade defloculante em processos nos quais não se consegue sua dissolução total, como pode ser o caso da preparação de esmalte ou de engobe.

Com o objetivo de conhecer o efeito da forma hexahidratada, realizou-se a secagem em estufa a 110 °C das amostras que estavam formadas unicamente por tripolifosfato sódico (TPF-2 e TPF-3). Posteriormente determinou-se por difração de raios-X as espécies cristalinas presentes, observando que a secagem havia provocado a eliminação da forma hexahidratada (Tabela 5). A seguir, determinou-se a capacidade defloculante das amostras secas, observando-se que não se havia produzido nenhuma modificação apreciável.

Com a mesma finalidade do caso anterior, submeteu-se a amostra TPF-2 a um processo de hidratação baseado na dissolução e posterior secagem em condições suaves (35 °C durante cinco dias). Para verificar se havia obtido-se a fase hidratada, realizou-se uma difração de raios-X, cujos resultados são apresentados na Tabela 5. Posteriormente determinou-se a capacidade defloculante da amostra hidratada, obtendo-se a curva de defloculação representada

Tabela 5. Estruturas cristalinas das amostras obtidas após a secagem (TPF-2 seco e TPF-3 seco) ou hidratação (TPF-2 hidratado).

Intensidade (cps)			
Defloculante	TPF-I	TPF-II	TPF.6H ₂ O
TPF-2 seco	—	2938	—
TPF-3 seco	2250	1240	—
TPF-2 hidratado	—	—	3956

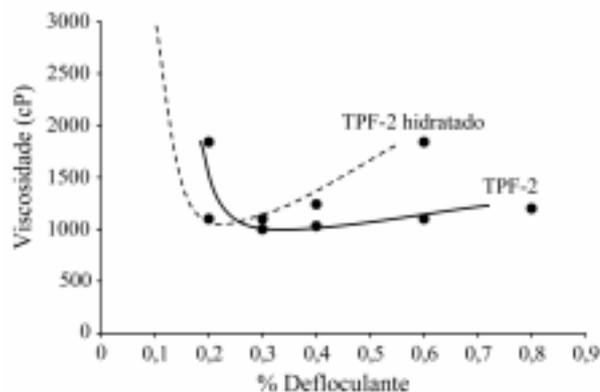


Figura 4. Influência da presença da forma TPF.6H₂O sobre a capacidade defloculante do tripolifosfato sódico.

na Figura 4, onde é feita uma comparação com a amostra anterior ao processo de hidratação.

Comprova-se que a amostra hidratada, ainda que obtenha o mínimo com menores porcentagens de defloculante, produz uma sobredefloculação mais acusada que a amostra não hidratada. O comportamento é similar ao observado com as amostras que contém quantidades consideráveis de TPF-I, e possivelmente deve-se ao mesmo efeito, ou seja, à distinta velocidade de dissolução da forma hexahidratada em comparação com a forma TPF-II.

Efeito de outros compostos que acompanham o tripolifosfato sódico

Neste tópico, analisa-se o efeito da presença de NaPO_3 e de sulfatos sobre a capacidade defloculante, visto que estas impurezas em algumas ocasiões acompanham o tripolifosfato sódico.

Ao examinar as curvas de defloculação (Figura 1) e os dados de difração de raios-X (Tabela 2) verifica-se que o defloculante menos efetivo daqueles ensaiados (TPF-6) é precisamente o que contém a fase NaPO_3 . Considerando a baixa capacidade defloculante dos fosfatos monoméricos^{8,9}, cabe esperar que a menor efetividade do TPF-6 é devida a presença de NaPO_3 .

O NaPO_3 não é utilizado habitualmente como matéria prima para a obtenção de tripolifosfato sódico, o que indica que esta fase deve ser gerada no processo de calcinação. Para comprovar este fato realizou-se a calcinação do TPF-2 durante 2 horas a 450 °C. Com a amostra calcinada, reali-

Tabela 6. Estruturas cristalinas presentes do TPF-2 calcinado e sem calcinar.

Defloculante	TPF-I	TPF-II	TPF.6H ₂ O	NaPO ₃
TPF-2	—	2490	86	—
TPF-2 calcinado	—	1376	—	1129

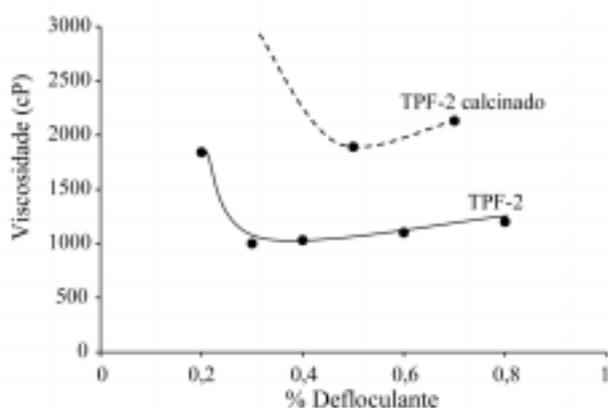


Figura 5. Influência da presença de NaPO_3 sobre a capacidade defloculante do tripolifosfato sódico.

zou-se uma difração de raios-X, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 6 (TPF-2 calcinado), onde também se incluem com fins comparativos, o tripolifosfato sódico sem calcinar (TPF-2).

Na Figura 5 representa-se as curvas de defloculação obtidas com o tripolifosfato TPF-2 e TPF-2 calcinado. Estes resultados confirmam o efeito negativo do NaPO_3 sobre a capacidade defloculante do tripolifosfato sódico.

Com respeito à presença de impurezas, na Figura 1 aprecia-se que o tripolifosfato TPF-5 tem uma efetividade intermediária entre o TPF-6 e os restantes. Este fato pode estar relacionado com dois efeitos: por encontrar-se granulado e pela presença de sulfato em sua composição, já que havia comprovado-se por gravimetria, que tratavam-se de sulfatos solúveis, que se comportam como substâncias defloculantes das suspensões argilosas¹⁰.

Com o objetivo de eliminar o efeito do tamanho do grânulo, procedeu-se a preparação de uma dissolução, com concentração em peso de 2%, a partir da qual determinou-se a curva de defloculação da argila, obtendo-se os resultados indicados na Figura 6. Na mesma figura, incluem-se os resultados obtidos com uma amostra (TPF-1) de composição similar a TPF-5, porém sem conter sulfatos. Observa-se que partindo-se das amostras dissolvidas, o tripolifosfato TPF-5 é menos efetivo que o TPF-1, confirmando o efeito defloculante das impurezas SO_4 -2.

Efeito do tamanho de partícula / aglomerado

Com o objetivo de determinar a influência do tamanho de partícula ou aglomerado do tripolifosfato sódico elegeram-se duas amostras que apresentavam praticamente as mesmas estruturas cristalinas (principalmente TPF-II), estando uma delas granulada (TPF-4) e a outra não (TPF-2). Para eliminar o efeito do tamanho de partícula, ambas amostras foram dissolvidas em água, a uma concentração de 2% em peso e procedeu-se a determinação das respectivas curvas de defloculação da argila. Na Figura 7 indicam-se os resultados obtidos. Como pode-se observar, ao

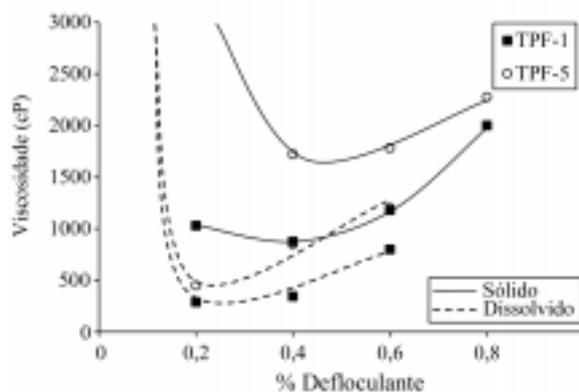


Figura 6. Influência da presença de sulfatos sobre a capacidade defloculante do tripolifosfato sódico.

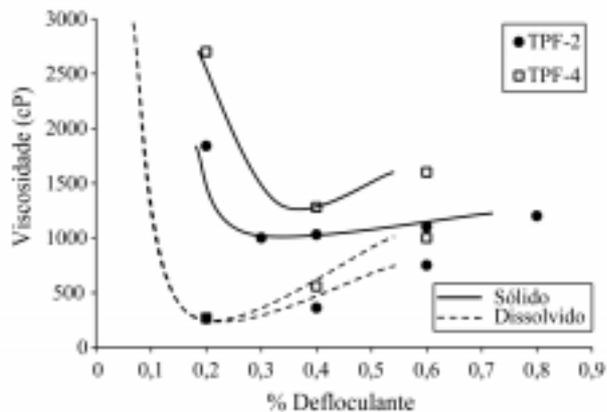


Figura 7. Influência do tamanho de partícula ou aglomerado sobre a capacidade defloculante do tripolifosfato sódico.

empregar-se as dissoluções obtém-se curvas de deflocação similares. Portanto, pode-se concluir que a utilização de amostras granuladas atrasa a solubilização da amostra e, portanto, confere uma menor efetividade do defloculante quando este é adicionado na forma sólida.

Conclusões

Determinou-se a capacidade defloculante de tripolifosfatos sódicos empregados industrialmente para a preparação de suspensões de engobe e esmalte, podendo-se comprovar a existência de importantes diferenças entre eles.

Estas diferenças observadas devem-se às seguintes causas:

- A presença das diferentes formas cristalinas (TPF-I, TPF-II e TPF.6H₂O) em que o tripolifosfato sódico pode apresentar-se. Estas formas exibem distintas velocidades de dissolução, podendo conferir resultados distintos, dependendo das condições de operação.
- Quando o tripolifosfato sódico vem acompanhado de fosfato sódico (NaPO₃) sua efetividade é menor em razão da menor capacidade defloculante deste composto.
- A presença de sulfatos como impurezas nos tripolifosfatos sódicos também reduz a efetividade deste defloculante devido ao caráter floculante deste ânion.
- A capacidade de deflocação de um tripolifosfato sódico pode variar, dependendo das condições de operação, em função do tamanho do grânulo.
- Tendo em vista os resultados obtidos pode-se concluir que um controle completo dos tripolifosfatos sódicos deveria conter:
- A determinação de sua composição química, que nos indica se a relação P₂O₅/ Na₂O é adequada e se existem impurezas como sulfatos ou cloretos em sua composição.

- A realização de um ensaio de difração de raios-X com o objetivo de conhecer as formas cristalinas do tripolifosfato sódico e a presença de outras formas cristalinas como o fosfato sódico.
- A determinação de sua distribuição de tamanho de partículas ou de grânulos, especialmente para os produtos granulados.

Estes ensaios não são rápidos e baratos, em especial para as empresas que não dispõem dos equipamentos adequados para sua realização. A determinação da umidade é um ensaio sensível e que indica a presença da forma hexahidratada (TPF.6H₂O). Se o produto é granulado, pode-se realizar um controle de sua distribuição de tamanho de grânulo por peneiramento a seco. No entanto, aconselha-se como método de controle a obtenção da curva de deflocação visto que tem-se comprovado que as variações detectadas na mesma indicam a existência de mudanças nas propriedades do tripolifosfato sódico.

Agradecimentos

Os autores desejam expressar seus agradecimentos à Direção Geral de Tecnologia e Segurança Industrial do Ministério de Indústria e Energia pela subvenção concedida dentro do programa ATYCA para a realização do projeto: “Unificação da metodologia para o controle de qualidade das matérias primas empregadas na fabricação dos vidrados cerâmicos”, em que parte dos resultados são apresentados neste trabalho. Além disso, desejamos expressar nosso agradecimento às empresas ESMALGLASS, S.A., GRÊS DE NULES, S.A., GÚZMAN MINERALES, S.A., JOHNSON MATTHEY CERAMICS, S.A., MARIO PILATO BLAT, S.A., QUIMIALMEL, S.A., ROIG CERÂMICA, S.A. e TAU CERÂMICA, que estão colaborando ativamente para a realização do mencionado projeto.

Referências Bibliográficas

1. Marco, J.; Gimeno, R; et al. *Rheological behavior of glaze suspensions. Influence of frit solubility, pH, water hardness and additives.* Ceram. Acta, 8 (6), 33-51, 1996.
2. Olphen, H. Van. *An introduction to clay colloid chemistry.* New York: John Wiley, 1963.
3. Lagaly, G. *Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions.* Appl. Clay Sci., 4, 105-123, 1989.
4. Faison, J.; Haber, R.A. *Use of polyphosphates as defloculants of alumina.* Ceram. Eng. Sci. Proc., 12 (1-2), 106-115, 1991.
5. Andreola, N.M.F.; Argentina, L.B.; et al. *Addition of exhausted lime in ceramic bodies: possibilities for an environmentally compatible tile production. I: rheological behavior of slips.* Tile & Brick. Int, 8 (1), 9-13, 1992.
6. Sánchez, E.; Sanz, V.; Bou, E.; Monzó, M. *Influence del potencial Z en la estabilidad de suspensiones*

acuosas de fritas y aditivos. En: XXXVI Congreso Nacional de Cerámica y Vidrio. San Sebastian (España), 10-12 Junio, 1996.

7. Kirk-Othmer. *Encycloedia of Chemical Technology*. 3rd ed. New York: John Wiley, 1982. Vol.17, Phosphoric acids and phosphates, p.426-472.

8. Manfredini, T.; Pellacani, G.; et al. *Monomeric and oligomeric phosphates as deflocculant of concentrated aqueous clay suspensions*. *Appl. Clay. Sci.*, 5, 193-201, 1990.

9. Manfredini, T.; Pellacani, G.; et al. *Some general considerations on the rheological behavior of aqueous clay suspensions; dependence on the physico-chemical properties of inorganic salts, calcium (II) ion presence and grinding times*. *Industrial Ceramics*, 9 (2), 58-62, 1989.

10. Barba, A.; et. al. *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica – AICE, 1999.