

Avaliação do Comportamento da Curva de Defloculação por Diferentes Tipos de Defloculantes em Engobes

Guilherme Espindola Vanderlind^{*,}, Gian Garcia^{a,}, Aline Resmini Melo^a

^a *Curso de Engenharia Química, Faculdade Satc, Criciúma, SC, Brasil*

**e-mail: guilherme.ev@outlook.com*

Resumo

Suspensões cerâmicas são misturas que utilizam aditivos chamados de defloculantes para reduzir seu tempo de escoamento. Há vários tipos de defloculantes cada um com mecanismo de defloculação diferente. O presente trabalho estudou as curvas de defloculação de três flocculantes diferentes, comparando seu tempo de escoamento a frio e 24 horas depois, e percebeu que os defloculantes iônicos tendem a ser mais eficientes nas duas situações. Por outro lado, deve-se destacar o comportamento dos poliacrilatos que mantêm o tempo de escoamento mesmo depois de 24 horas em repouso.

Palavras-chaves: reologia, defloculantes, tempo de escoamento.

1. Introdução

Suspensões cerâmicas são misturas onde estão presentes água e matérias-primas como argilas, feldspatos, fritas e outros. Elas são homogeneizadas por moinhos e no fim da homogeneização elas devem ter escoabilidade suficiente para que seja transferida de um tanque para outro, passe por tubulações e se trabalhe na campana adequadamente.

Em toda empresa procura-se trabalhar com o mínimo de água possível nessas suspensões para evitar uma série de problemas físicos no suporte cerâmico. Sabendo disso, são utilizados aditivos chamados defloculantes que agem auxiliando na dispersão da suspensão. Cada aditivo tem um mecanismo diferente de defloculação, cada um com suas qualidades e deficiências.

Sabendo-se desse problema e da importância do assunto, torna-se necessário um estudo a fim de avaliar o comportamento da curva de defloculação por diferentes defloculantes e definir o mais adequado para cada situação.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Cerâmica

Chama-se cerâmica ao produto obtido pela moldagem, secagem e queima de argilas ou de misturas contendo argilas. A palavra cerâmica tem sua origem no grego “*Keramos*”, que significa “*coisa queimada*”. Por ser a matéria prima abundante, os produtos cerâmicos se tornaram algo essencial na história da humanidade, tendo-se notícia do seu uso 4000 a.C., pelos Assírios que já obtinham a cerâmica vidrada¹.

Segundo Modesto¹, os estudos arqueológicos de civilizações antigas, são normalmente baseados em identificação da origem e data de fabricação de elementos cerâmicos que ao contrário de metais, madeira e tecidos, permanecem praticamente como quando da época de sua manufatura.

Os produtos cerâmicos apresentam durabilidade extraordinária, não sendo atacados por agentes que

corroem os metais e os materiais orgânicos, ao contrário da argila cozida que é muito frágil¹.

2.2. Engobe

Segundo Gonçalves², o engobe cerâmico é uma camada intermediária aplicada entre o biscoito (suporte) e o vidrado cerâmico (esmalte). Sua principal função é opacificadora, ocultando a coloração do substrato cerâmico, preparando esta superfície para a aplicação do vidrado e decoração. Contudo, outras funções são atribuídas ao engobe: composto intermediário para atenuar as diferenças físico-químicas entre o biscoito e o vidrado, contribuindo positivamente para o acordo massa-vidrado; camada impermeabilizante, evitando os efeitos da penetração de umidade através do biscoito poroso. Portanto, um engobe de qualidade deve ser opaco, apresentar a coloração mais branca possível, ser impermeável, compatível com o vidrado e o biscoito, e curva reológica adequada ao tipo de aplicação utilizada.

2.3. Esmalte

Os esmaltes são camadas finas de material que recobrem a superfície de uma peça cerâmica, denominada suporte. Além de impermeabilizar o suporte cerâmico, deve possuir características técnicas e estéticas que sejam adequadas ao uso ao qual se destina o produto. Na sua utilização em pisos são necessárias características técnicas mais exigentes (elevada resistência ao desgaste mecânico e ao ataque químico), mas também características estéticas para se obter um produto adequado ao uso. São obtidos a partir de fritas e outras matérias primas³.

2.4. Moagem a úmido

O principal objetivo do processo de moagem é a redução do tamanho das partículas das matérias-primas através da ação dos corpos moedores, que normalmente é realizada em moinhos de bolas de alta alumina. O impacto

e o atrito provocados entre os corpos moedores e as paredes internas sobre as matérias-primas promovem a fragmentação das partículas⁴.

Segundo Nandi⁴, a operação de moagem do esmalte é de notável importância ao processo de fabricação de revestimentos cerâmicos esmaltados, uma vez que é nela que é regulada a distribuição do tamanho de partículas dos sólidos que compõem o esmalte. Esta propriedade está diretamente relacionada com o empacotamento das partículas na camada de esmalte antes da queima, o qual, por sua vez, determina, para um determinado ciclo térmico, seu grau de sinterização e/ou fusão, dos quais dependem as características do vidrado resultante, tais como brilho, rugosidade, desenvolvimento da cor ou a porosidade.

2.5. Mecanismos de defloculação e tipos de defloculantes

2.5.1. Mecanismo de estabilização eletrostática (troca iônica)

Os defloculantes através da adsorção nas partículas, aumentam sua energia superficial provocando a repulsão entre elas. Trata-se de um mecanismo de troca iônica que prevê a substituição dos cátions fortemente ligados por outros com menor força de ligação. O sistema uma vez disperso, é sensível à concentração de sólidos, teor de eletrólitos e pH. Os principais tipos de defloculantes são: Fosfatos, Silicatos e outros defloculantes inorgânicos^{2,5}.

2.5.2. Mecanismo de estabilização estérica

Segundo Modesto¹, os defloculantes envolvem totalmente as partículas aumentando seu volume e impedindo a atração através de impedimento estérico. O sistema uma vez disperso é menos sensível a concentração de sólidos, teor de eletrólitos e pH, mas, apresenta certa sensibilidade ao transporte e cisalhamento. Exemplo deste tipo de defloculante: polímeros de bloco não iônicos a base de óxido de etilo-óxido de propileno, com massas molares entre 1000 e 10000.

2.5.3. Mecanismo de estabilização eletroestérica

Os defloculantes agem através de uma combinação dos mecanismos eletrostático e estérico. Ao mesmo tempo as partículas são envolvidas por longas cadeias de polímeros, carregadas negativamente. Trata-se do mecanismo mais eficiente de estabilização uma vez que o sistema requer menores teores de defloculantes. A sensibilidade a variações de pH, eletrólitos e concentração de sólidos é menor. Exemplos: poliacrilatos, copolímeros acrílicos e produtos de condensação do ácido naftalenosulfônico⁵.

2.6. Reologia

Reologia é a ciência que estuda o comportamento que um fluido tem de escoar, devido ao presente objetivo desses trabalhos, nos próximos capítulos será apresentado o que é densidade e viscosidade.

2.6.1. Densidade

A densidade é determinada pela proporção sólidos/água e, portanto, como é lógico, existe uma estreita relação entre densidade e conteúdo em sólidos. A densidade se expressa como a relação entre massa e seu volume¹.

Em esmaltes, o controle da densidade é importante já que cada tipo da aplicação (disco, campana, aerógrafo) permite trabalhar em condições determinadas para obter bons resultados e certamente uma condição determinante será a densidade que definirá a camada da aplicação (peso do esmalte) para manter constante a quantidade de sólidos a aplicar¹.

2.6.2. Viscosidade

Pode-se definir viscosidade como dificuldade que apresenta um fluido ao movimento. Em esmaltes é um controle essencial, pois regula a aplicação do material, o tempo de secagem sobre a peça, o acabamento da peça a cru (alterando a compactação da camada de esmalte), a extração do ar do interior do esmalte e a velocidade de absorção do biscoito¹.

2.7. Fluidos newtonianos e não-newtonianos (tixotropia, reopexia, dilatantes e pseudoplásticos)

Um fluido newtoniano é um fluido cuja viscosidade é constante para diferentes taxas de cisalhamento e não variam com o tempo. Já os fluidos não-newtonianos sofrem alteração da sua viscosidade com a variação do tempo e do esforço aplicado. Estes fluidos classificam-se da seguinte forma quando apresentam uma variação na sua viscosidade aparente ao longo do tempo de aplicação de tensão: quando a viscosidade diminui, o fluido é dito tixotrópico e se a viscosidade aumentar é chamado de reopético. Quando o tempo não afeta, a viscosidade vai depender do esforço aplicado, sendo os fluidos dilatantes aqueles que aumentam a sua viscosidade com o aumento do esforço aplicado, e os pseudoplásticos que apresentam uma diminuição na sua viscosidade com o aumento do esforço^{2,6}.

A Figura 1 apresenta a ordem de classificação dos fluidos.

3. Procedimento Metodológico

3.1. Formulação

A primeira etapa da pesquisa constituiu-se na definição do problema e no desenvolvimento de fórmulas a fim de avaliar o comportamento das curvas de escoamento de cada tipo de defloculante.

3.2. Dosagem

Para os testes foram pesados 200g de cada formulação, em uma balança laboratorial de precisão de 0,01g com uma margem de erro de $\pm 0,02g$.

3.3. Moagem

Todos os engobes foram moídos em um único moinho-jarro de volume igual a 500 mL e com uma carga de 500g de elementos moedores de alta alumina com diâmetro de $\pm 40mm$. As formulações foram moídas por 16 minutos com 35% de água em sobrecarga sobre o peso seco, até alcançarem residuo volumétrico de moagem inferior a 1% passante em peneira #325mesh a $1,85g/cm^3$ de densidade. Depois de moído os engobes

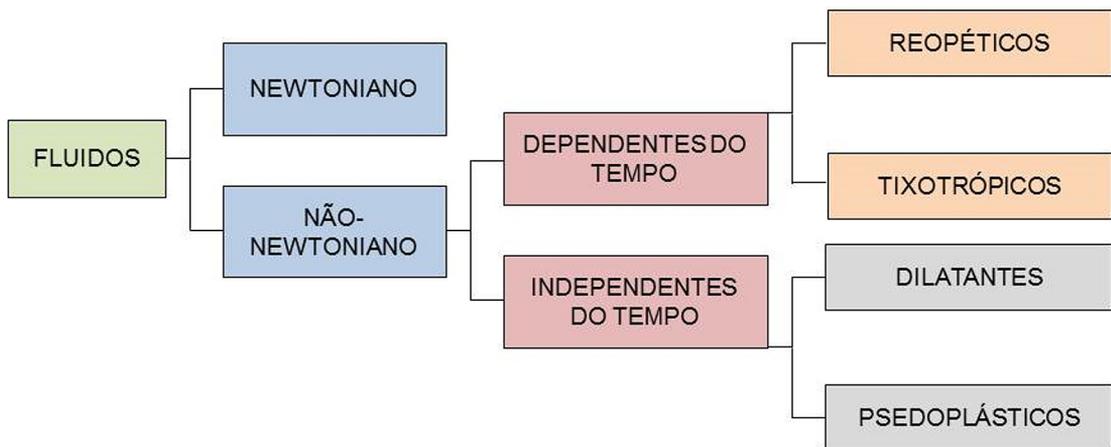


Figura 1. Classificação dos fluidos.

foram descarregados sobre uma peneira #60mesh em copos plásticos de 400 mL. Os mesmos foram levados para resfriamento durante 16 minutos sobre ação direta do vento proveniente de ar condicionado a 16 °C.

3.4. Correção densidade

Depois dos 16 minutos de resfriamento, foi avaliado a densidade que se encontrava os engobes utilizando um picnômetro SERVITECH de 100 mL e tara de 200g até que todos os testes se encontrassem com densidade igual a $1,855 \pm 0,004 \text{g/cm}^3$.

3.5. Tempos de escoamento a frio

Os tempos de escoamento foram medidos utilizando o Viscosímetro Copo Ford nº4 SERVITECH, onde o mesmo foi montado sobre uma bancada plana e completado o funil com engobe até que o mesmo transbordasse sobre o equipamento, posteriormente foi utilizado uma régua a fim de nivelar o engobe com a borda do copo ford e liberado o fluxo medindo o tempo que era necessário para esvaziar o funil. O tempo foi cronometrado utilizando um cronômetro de precisão 0,01s.

3.6. Repouso

Depois de medir o tempo de escoamento a frio dos engobes, os mesmos foram guardados em recipientes plásticos com tampa, por onde foram deixados em repouso por 24h.

3.7. Tempos de escoamento repouso 24h

Depois de 24h repetiu-se o procedimento do item 3.5.

4. Resultados e Discussões

Para avaliar o comportamento dos defloculantes foi utilizado a fórmula de engobe apresentada na Tabela 1.

Esse engobe utiliza dois defloculantes para melhorar sua reologia, o aditivo 89 tem estrutura física de pó e ele é uma mescla de dois mecanismos de defloculação, a parte

Tabela 1. Formulação padrão engobe.

Engobe	(%)
Matérias-primas	99,5
Poliacrilato e Sequestrante de Sais 89	0,15
Poliacrilato 66	0,35

poliacrilática atua na defloculação a partir de suas longas cadeias poliméricas que atuam como barreira física e impedem as partículas de se aglomerarem. A outra parte atua sequestrando os sais livres na moagem que atuam como agentes floculadores.

Já o aditivo 66 é somente um poliacrilato, tendo seu mecanismo de defloculação atuante por barreira física e é utilizado em estado líquido.

4.1. Desenvolvimento das formulações

As formulações desenvolvidas para o trabalho são apresentadas nas Tabelas 2, 3 e 4.

Na Tabela 2 procurou-se manter o percentual do aditivo 89 e gradativamente subiu-se a quantidade de aditivo 66 a fim de avaliar o comportamento da curva, deve-se lembrar que essa adição foi sempre feita em sobrecarga em relação a formulação padrão apresentada na Tabela 1.

As formulações apresentadas na Tabela 3 segue o mesmo princípio da Tabela 2 a diferença é que dessa vez manteve-se a quantidade a aditivo 66 e gradativamente adicionou-se aditivo 89. Novamente adicionando em sobrecarga.

Na Tabela 4 foi testado dois defloculantes diferentes, o aditivo 44 é exclusivamente sequestrador de sais, diferente do 89, ele não tem nenhuma ação de impedimento físico para a defloculação. Já o aditivo 96 é um defloculante que atua por repelimento iônico, ou seja, ela adiciona íons a solução a fim de repelir as cargas iguais que se concentram ao redor da partícula. Da mesma maneira que os outros casos se manteve o aditivo 44 e gradativamente adicionou-se aditivo 96.

Tabela 2. Curva de defloculação do poliacrilato 66.

	P66-15	P66-30	P66-45	P66-60	P66-75
POLIACRILATO E SEQUESTRANTE DE SAIS 89	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
POLIACRILATO 66	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75

Tabela 3. Curva de defloculação poliacrilato e sequestrante de sais 89.

	PS89-15	PS89-30	PS89-45	PS89-60	PS89-75
POLIACRILATO 66	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
POLIACRILATO E SEQUESTRANTE DE SAIS 89	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75

Tabela 4. Curva de defloculação iônico 96.

	I96-15	I96-30	I96-45	I96-60	I96-75
SEQUESTRANTE DE SAIS 44	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
IÔNICO 96	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75

4.2. Curva de defloculação

Na Figura 2 está representado a curva de defloculação dos aditivos após o engobe ter ficado por 16 minutos sobre ação do ar condicionado. Analisando o gráfico pode-se perceber que o aditivo mais eficiente é o 96, este por sua vez é um aditivo iônico e tem seu ponto de saturação com 0,30%, nesse estágio o engobe demora 63s para esvaziar o copo ford nº4.

O aditivo 66, por sua vez, é o que apresentou maior amplitude, começando inicialmente com 79s, chegando a 74s com 0,60% e alcançando 90s com 0,75%. Esse é um comportamento que devesse ter atenção uma vez que uma pequena quantidade adicionada a mais de defloculante (0,15%) fez com que seu tempo de escoamento aumentasse em quase 22%. Levando a situação para o ambiente fabril é comum que durante a compostagem de grandes cargas o operador não seja totalmente preciso, pesando um pouco mais ou um pouco menos, por isso é necessário levar essa situação até o funcionário para que ele possa perceber o efeito do seu erro e para que ele procure ser o mais preciso possível.

O aditivo 89 não se mostrou eficiente a primeiro momento. Inicialmente mantém seu tempo de escoamento em 77s e a partir de 0,45% satura e chega a alcançar 97s com 0,75%.

Na Figura 3 está representado o comparativo das curvas de defloculação após 24 horas do engobe em repouso. A primeiro momento a tendência se mantém a mesma e o defloculante mais efetivo continua sendo o 96. Porém é importante destacar que, diferente da situação a frio, com 24 horas o aditivo 66 consegue ser mais eficiente que o 96 com 0,60%, situação essa que não tinha ocorrido em nenhum momento na situação anterior. Já o aditivo 89 continua sendo ineficiente para defloculação do material.

Nas Figuras 4, 5 e 6 estão sobrepostas as curvas de defloculação a frio e 24 horas depois para os aditivos 66, 89 e 96 respectivamente. Feita uma análise dos três gráficos é perceptível que com o passar do tempo o engobe encorpa e seu tempo de escoamento se eleva.

O aditivo 66 é o que tem uma variação menor de um dia para o outro e seu tempo de escoamento permanece praticamente inalterado depois de um período de 24 horas. Já o aditivo 96 apesar de continuar apresentando os tempos de escoamentos mais baixos entre os três defloculantes, é o que mais varia de um dia para o outro, principalmente depois de sua saturação, alcançando valores de quase 18% mais alto quando comparado ao seu valor a frio. O aditivo 89 tem comportamento intermediário entre os três, não sendo tão estável quanto o 66, mas também não alterando tanto de um dia para o outro como o 96. A variação entre um dia e outro fica na média de 10%.

O comportamento apresentado pelos defloculantes vai de encontro com o que a bibliografia defende. O aditivo 66 (que é um poliacrilato) tem seu mecanismo de defloculação atuando através do impedimento físico entre as partículas dos sólidos em solução. Essa barreira ocorre através de suas longas cadeias poliméricas, ao longo do trabalho é possível perceber que esse tipo de aditivo não é o mais eficiente para as primeiras horas depois da moagem, por outro lado, deve-se destacar a estabilidade que esse tipo de aditivo fornece ao engobe, sendo assim uma boa opção para casos em que o material deverá ficar por muitas horas parados.

Na Figura 6 é claramente perceptível o comportamento dos defloculantes iônicos, esses por sua vez agem na defloculação adicionando íons negativos a solução, as cargas iônicas, por sua vez, se repelem com muita força o que faz com que as primeiras horas de moagem desse tipo de defloculante seja muito eficiente para baixar o tempo de escoamento. Por outro lado, com o passar do tempo há a tendência de as forças iônicas entrarem em equilíbrio com o sistema o que diminui a sua eficiência. O presente trabalho não chegou a avaliar o tempo de escoamento com 48 horas, mas é provável que após esse tempo o aditivo 66 se tornaria mais eficiente.

O aditivo 89 não apresentou comportamento satisfatório ao longo do trabalho. Ele é uma mescla entre poliacrilato (mecanismo por impedimento físico) e sequestrador de sais. Porém é possível perceber que a variação entre um

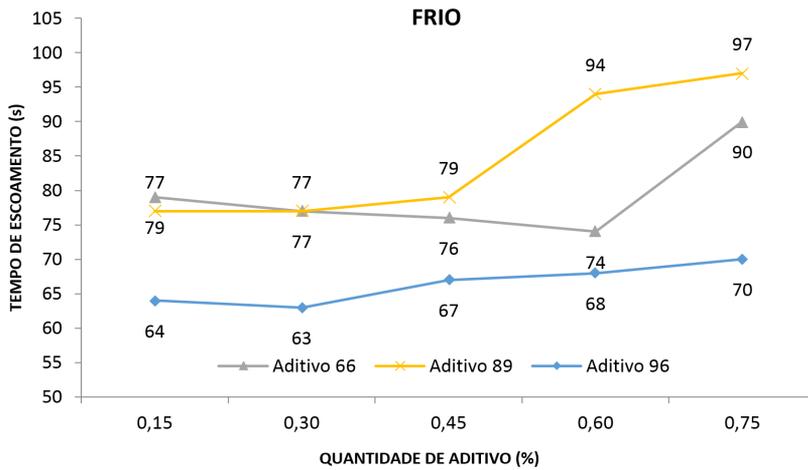


Figura 2. Gráfico comparativo das curvas de defloculação dos aditivos com o engobe frio.

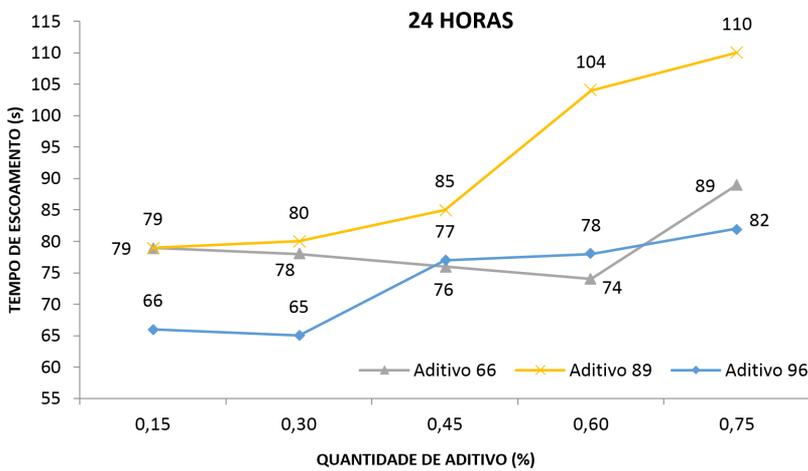


Figura 3. Gráfico comparativo das curvas de defloculação dos aditivos com o engobe depois de 24 horas.

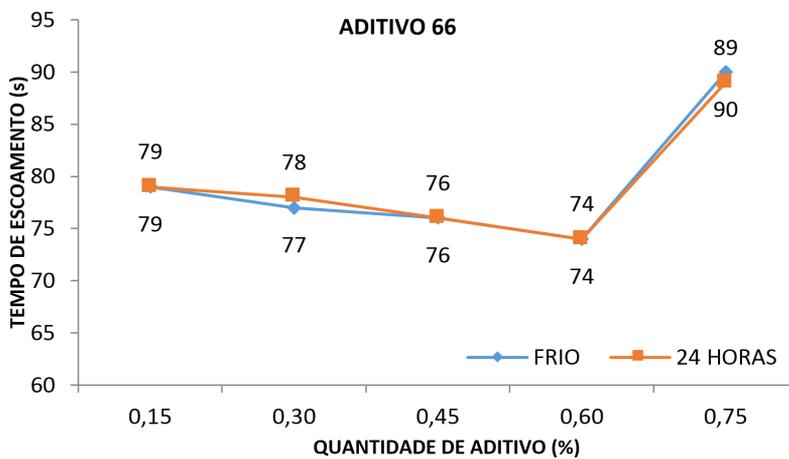


Figura 4. Gráfico comparativo da curva de defloculação do aditivo 66 a frio e 24 horas depois.

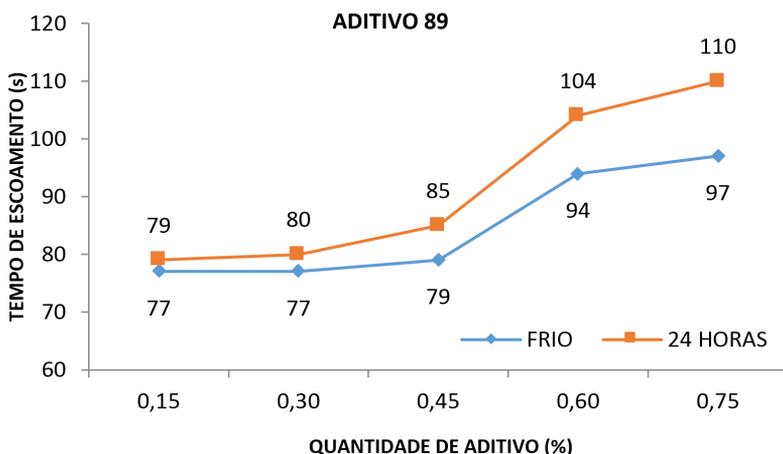


Figura 5. Gráfico comparativo da curva de defloculação do aditivo 89 a frio e 24 horas depois.

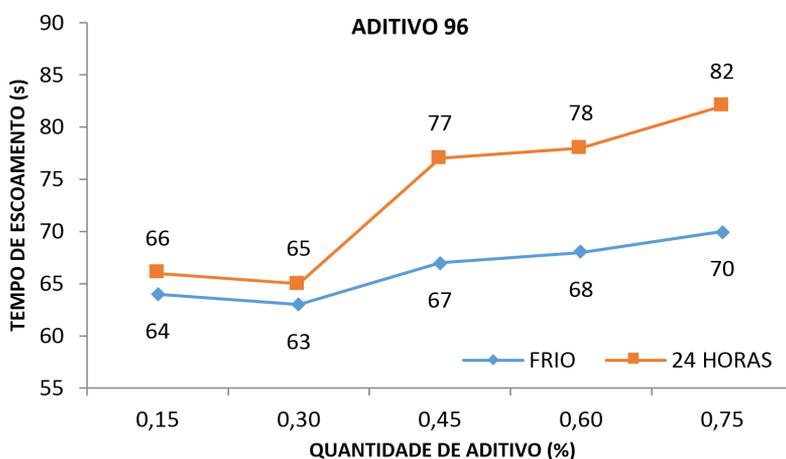


Figura 6. Gráfico comparativo da curva de defloculação do aditivo 96 a frio e 24 horas depois.

dia e outro não foi tão grande quanto à ocorrida com o 96. Isso ocorre devido a sua parte poliacrílica que impediu que as partículas se unissem a ponto de encorpar como o aditivo iônico.

Por fim é importante ressaltar que os custos desses materiais não foram levados em consideração para esse trabalho, por exemplo, caso o aditivo 66 fosse metade do preço do 96 seria interessante avaliar a possibilidade de usá-lo em uma moagem, uma vez que o dobro de 66 atingiu o menor valor de tempo de escoamento.

5. Conclusão

Com o término do presente trabalho foi possível evidenciar a importância de se conhecer cada tipo de defloculante, além de ter sido demonstrado o comportamento que cada um provoca na reologia da suspensão.

De maneira geral pode-se dizer que em escala laboratorial os defloculantes por repelição iônica (aditivo 96) são os mais eficientes no alcance dos menores tempos de

escoamento possíveis. Eles conseguiram os menores tempos tanto a frio quanto com 24 horas em repouso. Nesse caso é importante destacar que apesar de continuarem sendo mais baixos a diferença no tempo de escoamento em um período de 24 horas foi maior nesse tipo de aditivo do que em outros. Comportamento esse que é explicado pela tendência ao equilíbrio das cargas iônicas repelentes.

Por um lado, o aditivo por repelimento físico não se mostrou tão eficiente para as primeiras horas de moagem, por outro lado, esse mecanismo de defloculação apresentou uma característica muito interessante que é a de não alterar o tempo de escoamento em grandes períodos de repouso. Tornando-se uma alternativa interessante para empresas que deixam os materiais por longos períodos em repouso entre a descarga do moinho e seu uso na linha.

Por fim é importante destacar que esse trabalho foi todo desenvolvido em escala laboratorial tornando-se necessário uma prova industrial a fim de avaliar o comportamento dos mesmos. A equipe também abre espaço para sugerir que

esse mesmo estudo seja realizado com outros materiais como esmaltes mates e brilhantes e/ou barbotinas, também seria interessante um comparativo avaliando a influência do pH na defloculação das suspensões bem como na ação dos defloculantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Empresa Colorminas Colorífico e Mineração SA pelo espaço, equipamentos e insumos disponibilizados.

Referências

1. MODESTO, C. **Material cerâmico**. Cocal do Sul: IMG, 2005. 225 p.
2. GONÇALVES, P. S., SUSTER, M., FLOR, R. S. Reformulação de engobes visando a substituição de zirconita. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 5, p. 1-3, 2000. Disponível em: <http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v05n01/v5n1_5.pdf>. Acesso em: 18 jul. 2015.
3. SÁNCHEZ, E. Matérias-primas para a fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 2, p. 1-5, 1997. Disponível em: <http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v02n34/v2n34_5.pdf>. Acesso em: 18 jul. 2015.
4. NANDI, V. S., MONTEDO, O. R. K. Otimização do processo de moagem de engobes cerâmicos para produção de revestimento. **Cerâmica Industrial**, v. 4, n. 14, p. 1-5, 2009. Disponível em: <<http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v14n4/v14n4a04.pdf>>. Acesso em: 19 jul. 2015.
5. PEREZ, F. Inovação em produtos defloculantes para barbotinas cerâmicas de via úmida. **Cerâmica Industrial**, v. 4, n. 12, p. 31-33, 2007. Disponível em: <<http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v12n04/v12n4a05.pdf>>. Acesso em: 20 jul. 2015.
6. SETOR1. Esquema de classificação dos fluidos segundo comportamento reológico. 2015. Disponível em: <http://www.setor1.com.br/analises/reologia/cla_ssi.htm>. Acesso em: 6 set. 2015.