



Universidade de Aveiro - Departamento de Química

2017

**Mariana da
Rocha Ferreira**

**Estudo de características reológicas de
pastas cerâmicas e propostas de melhoria**

**Mariana da
Rocha Ferreira**

Estudo de características reológicas de pastas cerâmicas e propostas de melhoria

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor José António Teixeira Lopes da Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação em ambiente industrial do Engenheiro Nelson Coelho Marques.

o júri

Presidente

Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor José Maria da Fonte Ferreira
Professor Associado c/ Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Professor Doutor José António Teixeira Lopes da Silva
Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de agradecer aos meus orientadores, Professor José Lopes da Silva e Engenheiro Nelson Marques, por toda a orientação científica e prática, por toda a disponibilidade e dedicação que sempre mostraram pelo meu trabalho.

Ao professor José Maria que sempre se disponibilizou para me tirar dúvidas e me ajudou a perceber melhor o mundo da cerâmica.

Ao Sr. Manuel Rodrigues pela oportunidade que me deu em realizar a dissertação em ambiente empresarial e por todo o apoio e atenção que me deu ao longo desta etapa.

A todo o pessoal integrante da empresa que me deu “casa” nestes últimos meses, nomeadamente às Engenheiras Susana e Gabriela, à Rosa, à Dora, à Cátia, à Telma, à Fátima e à Mariana pela calorosa e imediata integração, pelas infinitas explicações sobre o mundo da cerâmica que era até então abstrato para mim, pela disponibilidade e simpatia com que sempre me trataram.

Aos meus colegas de curso, particularmente à Carolina, à Sandra, à Juliana e à Maria Inês, companheiras de todas as horas e trabalhos de grupo, pela dedicação, paciência e amizade. O que Aveiro une ninguém separa!

A todos os meus amigos, em especial à Laura, à Mónica, à Rita, à Daniela e ao Samuel que durante estes cinco anos estiveram sempre presentes e a lutar para que hoje chegasse até aqui. Obrigada por toda a motivação e amizade.

Aos meus pais, por todo o esforço que fizeram, e fazem, para que tenha um futuro melhor. À minha irmã, que há 22 anos me atormenta a vida mas é um dos meus maiores pilares! Obrigada por todos os momentos felizes e desejos de me verem triunfar!

Aos meus familiares, em geral, que sempre compreenderam o meu cansaço e me incentivaram a fazer mais e melhor.

E, por último, mas não menos importante, aos meus avós paternos. Que mesmo não estando nestes últimos anos, sempre estiveram presentes. Isto (também) é vosso!

Obrigada por tudo, a todos.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”
(Madre Teresa de Calcutá)

palavras-chave Cerâmica, pastas cerâmicas, reologia, desfloculação, desfloculantes.

resumo

O desenvolvimento do estudo reológico de pastas cerâmicas teve por base a otimização da rentabilidade do processo de atomização de barbotina tendo como objetivo principal conseguir que o caudal de barbotina a atomizar apresentasse a maior densidade e menor viscosidade possíveis. Atualmente estes valores são cerca de 1680 g/L e 320 cP, respetivamente.

A melhor maneira de tornar esta otimização possível é manipulando o processo de desfloculação dos materiais argilosos constituintes da barbotina de modo a que a viscosidade seja a menor possível.

O processo de desfloculação depende de diversos fatores, entre os quais o pH e condutividade da água de moagem das matérias-primas, a temperatura de manuseamento da barbotina e o tipo de desfloculante utilizado.

Foi então estudada, primeiramente, a influência do pH e condutividade da água de moagem destas matérias-primas, assim como a temperatura da barbotina, na sua viscosidade.

Pelos resultados obtidos verifica-se que quanto mais básico o pH da água de moagem, maior a sua condutividade e menor a viscosidade da barbotina. Quanto à influência da temperatura na viscosidade da barbotina verificou-se que quanto maior a temperatura, menos viscosa é a suspensão. Isto permite afirmar que se se trabalhar em condições de pH elevado (>8) e temperaturas na ordem dos 45 °C, o transporte de barbotina pelas tubagens requer menor consumo energético.

Posto isto foram realizados vários ensaios e elaboradas as curvas de desfloculação de barbotinas, compostas apenas pelos materiais argilosos nas proporções utilizadas industrialmente, usando como agentes desfloculantes diferentes concentrações mássicas compostas pelo desfloculante atualmente utilizado na produção industrial, D.A., e diferentes polímeros (A, B, C e D) selecionados após estudo teórico e procura de mercado destes agentes químicos. As concentrações utilizadas foram 0,5%; 1,0%; 1,5% e 2,0% (m de solução de polímero/m de D.A.).

Após a análise das curvas de desfloculação obtidas verificou-se que a melhor opção seria a utilização de uma concentração de 1,5% (m de solução de polímero/m de D.A.) de solução de polímero A uma vez que foi o ensaio que apresentou um maior decréscimo da viscosidade da barbotina relativamente aos resultados obtidos no ensaio de referência.

Foi também estudada a tixotropia, através da medição da viscosidade da barbotina após vários períodos de repouso, de cada ensaio realizado sendo que o sistema que apresenta um comportamento menos tixotrópico é aquele em que se adiciona 1,5% de solução de polímero A.

Finalmente realizaram-se análises elementares e de espectroscopia de infravermelhos a cada um dos polímeros de modo que fosse possível obter alguma informação da sua composição e grupos funcionais relevantes com o objetivo de explicar os diferentes efeitos observados nos processos de desfloculação. No entanto os resultados obtidos foram inconclusivos sendo necessário recorrer a análises mais específicas de modo a verificar, por exemplo, o peso molecular dos polímeros.

keywords

Ceramic, ceramic slurries, rheology, deflocculation, deflocculant.

abstract

The rheological study of ceramic pastes was based on the optimization of the profitability of the atomization process of the ceramic paste with the main objective of obtaining a suspension to atomize presenting the highest density and lowest viscosity possible. Currently these values are of about 1680 g/L and 320 cP, respectively.

The best way of making this optimization possible is by controlling the deflocculation process of the clay materials that constitute the ceramic paste in order to make the viscosity the lowest possible.

The process of deflocculation depends on many factors, among which are the pH and the conductivity of the water used to mill the raw material, the temperature of the ceramic paste and the kind of deflocculant used.

Firstly, we have studied the influence of the pH and the conductivity of milling water, as well as the temperature of the ceramic paste, on its viscosity.

The results obtained showed that a more basic pH of the milling water results in a higher conductivity and a lower viscosity of the ceramic paste. As for the influence of the temperature in the viscosity of the ceramic paste it was verified that the higher the temperature, less viscous is the suspension. This allows to affirm that working in conditions of high pH (>8) and temperatures of around 45 °C, the transport of barbotine through pipes requires less energy consumption.

Subsequently, several other tests were carried out with the aim of obtaining deflocculation curves for ceramic pastes with different formulations using the clayey materials in industrial proportions, and as deflocculant agents different mass concentrations of the deflocculant industrially in use and different polymers (A, B, C and D) selected after a theoretical study and a market research of these chemical agents. The concentrations used were of 0,5%; 1,0%; 1,5% and 2,0% (m of polymer solution/m of D.A.).

Analysis of the deflocculation curves, showed that the best option would be the use of a concentration of 1,5% (m of polymer solution/m of D.A.), since this formulation originated the highest decrease of the ceramic paste's viscosity when compared with the results obtained using the industrial deflocculant without the addition of any of the polymers.

Thixotropy has been studied as well, through the measurement of barbotine viscosity after several rest periods. Less thixotropic behaviour was observed for the formulations with 1,5% of polymer A solution added to the current deflocculant.

Finally, the polymers under study were analysed by elementary analysis and infrared spectroscopy, trying to obtain some information regarding their composition and relevant functional groups, with the objective to explain the different effects observed on the deflocculation process. However, the results obtained were inconclusive being necessary the use of more specific analysis in order to verify, for example, polymer molecular weight.

Índice

1. Objetivos	1
2. Introdução teórica.....	3
2.1 Indústria cerâmica	3
2.2 Pastas cerâmicas e matérias-primas	5
2.2.1 Propriedades físicas e estruturais das matérias-primas plásticas.....	5
2.3 Atomizador.....	8
2.4 Flocculação e deflocculação.....	10
2.4.1 Mecanismos de deflocculação	11
2.4.1.1 Estabilização eletrostática	11
2.4.1.2 Estabilização estérea	14
2.5 Características reológicas das pastas cerâmicas preparadas Via Úmida	17
2.5.1 Fluidos Newtonianos.....	18
2.5.2 Fluidos não Newtonianos	18
2.5.2.1 Fluidos não Newtonianos com comportamento viscoelástico.....	18
2.5.2.2 Fluidos não Newtonianos com comportamento independente do tempo	19
2.5.2.3 Fluidos não Newtonianos com comportamento dependentes do tempo.....	20
2.5.3 Fatores que afetam as características reológicas das pastas cerâmicas	21
3. Parte experimental.....	27
3.1 Materiais.....	27
3.2 Métodos.....	28
4 Resultados e discussão	33

4.1	Efeito do pH/condutividade da água de moagem das matérias-primas na viscosidade da barbotina.....	33
4.2	Efeito da temperatura na viscosidade da barbotina	35
4.3	Efeito dos defloculantes na viscosidade da barbotina.....	36
4.4	Avaliação da influência do tempo de repouso das suspensões na sua viscosidade	41
4.5	Caracterização dos defloculantes.....	43
5	Conclusões e trabalho futuro.....	47
5.1	Conclusões	47
5.2	Trabalho futuro.....	48
6	Bibliografia	49
7	Anexos.....	51
7.1	Anexo A: Exemplos de cálculo.....	51
7.2	Anexo B: Tabelas de resultados	53

Índice de figuras

Figura 1:Fluxograma do processo de produção de ladrilho	4
Figura 2:Estrutura química da caulinite ⁽²⁾	5
Figura 3:Estrutura química da esmectite, respeitando a mesma legenda da figura 2 ⁽²⁾	6
Figura 4:Estrutura química da clorita, respeitando a nomenclatura da figura 1 ⁽²⁾	6
Figura 5:Esquema representativo do processo de atomização com a seguinte legenda: 1- bomba de alimentação da barbotina; 2- filtros de limpeza; 3- anel distribuidor de barbotina; 4- torre de atomização; 5- válvula de descarga de pó; 6- ciclones separadores; 7- ventilador; 8- distribuidor de ar quente; 9- conduta de ar quente; 10- distribuidor de ar quente; 11- ventilador centrifugo; 12- ventilador principal; 13- chaminé ⁽³⁾	8
Figura 6:Distribuição granulométrica de pó atomizado e aspeto morfológico dos grãos para as diferentes dimensões ⁽³⁾	9
Figura 7:. (a): Dupla camada elétrica formada à superfície da partícula (P) carregada negativamente. cS é a camada de Stern e cd a camada difusa. (b): variação do potencial em função da distância da superfície da partícula ⁽⁴⁾	12
Figura 8:Equação (alterada) representativa do mecanismo eletrostático no processo de desfloculação utilizando um desfloculante catiónico ⁽⁷⁾	13
Figura 9:Esquema representativo da alteração da barreira de repulsão nas partículas de argila aquando a adição de carbonato de sódio ⁽⁷⁾	13
Figura 10:Esquema representativo da troca iónica utilizando um desfloculante polianiónico ⁽⁷⁾	14
Figura 11:Esquematisação das interações de moléculas de polímero com a superfície das partículas ⁽⁵⁾	15
Figura 12:Duas partículas separadas pela junção dos dois mecanismos de desfloculação ⁽⁴⁾	16
Figura 13:Reograma de fluidos independentes do tempo ⁽⁸⁾	19
Figura 14: Reograma de fluidos dependentes do tempo ⁽⁸⁾	20
Figura 15: Curva de desfloculação ⁽⁴⁾	22
Figura 16:Influência do pH da água de moagem na viscosidade ⁽¹¹⁾	23

Figura 17: Partículas de caulinite em pH ácido apresentando cargas negativas nas faces superiores e inferiores e cargas positivas nas faces laterais (a) e distribuição dessas partículas (b) ⁽²⁾	23
Figura 18:Partículas de caulinite em pH básico apresentando cargas negativas em todas as faces (a) e distribuição dessas partículas (b) ⁽²⁾	24
Figura 19:Influência da temperatura da barbotina na viscosidade ⁽¹¹⁾	25
Figura 20:Matérias-primas utilizadas na parte experimental. (a) argilas. (b) caulinos	27
Figura 21:Medidor utilizado para ler os valores de pH (b) e condutividade (a)	28
Figura 22: Viscosímetro de Brookfield (a) e picnómetro (b) utilizados para medir as características reológicas das barbotinas	29
Figura 23: Equipamento utilizado para as análises elementares aos polímeros	30
Figura 24:Aparelho de infravermelho utilizado para as análises aos polímeros	31
Figura 25:Esquema de funcionamento de um espectrofotómetro FTIR ⁽¹²⁾	32
Figura 26:Influência do pH da água de moagem das matérias-primas na viscosidade da barbotina. Estudo realizado a 16°C.....	34
Figura 27:Influência da condutividade da água de moagem das matérias-primas na viscosidade da barbotina. Estudo realizado a 16°C	34
Figura 28:Influência da temperatura da barbotina na sua viscosidade. Ensaio realizado a pH 12,3.	35
Figura 29:Curvas de desfloculação do material argiloso obtidas por medição da sua viscosidade em função da percentagem de desfloculante adicionado contendo 0,5% da solução de cada polímero. O ensaio referência (D.A.) foi realizado a pH=6,803 e 15,9°C e os restantes a pH 6,786 e 15,7°C de temperatura.	36
Figura 30: Curvas de desfloculação do material argiloso obtidas por medição da sua viscosidade em função da percentagem de desfloculante adicionado contendo 1,0% da solução de cada polímero. O ensaio referência (D.A.) foi realizado a pH=6,803 e 15,9°C e os restantes a pH 6,797 e 16,0°C de temperatura.	37
Figura 31: Curvas de desfloculação do material argiloso obtidas por medição da sua viscosidade em função da percentagem de desfloculante adicionado contendo 1,5% da solução de cada polímero. O ensaio referência (D.A.) foi realizado a pH=6,803 e 15,9°C e os restantes a pH 6,854 e 15,2°C de temperatura.	38

Figura 32: Curvas de desfloculação do material argiloso obtidas por medição da sua viscosidade em função da percentagem de desfloculante adicionado contendo 2,0% da solução de cada polímero. O ensaio referência (D.A.) foi realizado a pH=6,803 e 15,9°C e os restantes a pH 6,835 e 14,8°C de temperatura.	38
Figura 33: Diferença de valores mínimos de viscosidade verificados em cada ensaio, comparativamente ao ensaio de referência.....	39
Figura 34: Curvas de desfloculação do material argiloso obtidas por medição da sua viscosidade em função da percentagem de desfloculante adicionado. O ensaio referência (D.A.) foi realizado a pH=6,803 e 15,9°C e o de repetição a pH 6,805 e 14,8°C de temperatura.	40
Figura 35: Curvas de desfloculação do material argiloso obtidas por medição da sua viscosidade em função da percentagem de desfloculante adicionado. O ensaio referência (D.A.+1,5% sol. polim. A) foi realizado a pH=6,854 e 15,2°C e o de repetição a pH 6,805 e 14,8°C de temperatura.	40
Figura 36: Espectros obtidos para as amostras de polímeros e desfloculante atual.	45
Figura 37:Espectro do polímero A obtido por análise FTIR.....	72
Figura 38:Espectro do polímero B obtido por análise FTIR.....	73
Figura 39:Espectro do polímero C obtido por análise FTIR.....	74
Figura 40:Espectro do polímero D obtido por análise FTIR.....	75
Figura 41:Espectro do desfloculante atualmente utilizado na empresa, D.A., obtido por análise FTIR	76
Figura 42: Espectro de um poliacrilato onde o ácido carboxílico se encontra ionizado ⁽¹³⁾	77
Figura 43:Espectro de um poliacrilato com o grupo carboxílico não ionizado ⁽¹⁴⁾	77

Índice de tabelas

Tabela 1:Valores de viscosidade obtidos para as diferentes composições aquando o estudo da tixotropia dos materiais argilosos	42
Tabela 2:Resultados das análises elementares obtidos para cada amostra.....	43
Tabela 3:Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A.	53
Tabela 4:Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. à barbotina.....	53
Tabela 5:Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 0,5% de solução de polímero A.....	54
Tabela 6:Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 0,5% de solução de polímero A à barbotina	54
Tabela 7:Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 0,5% de solução de polímero B	55
Tabela 8:Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 0,5% de solução de polímero B à barbotina.....	55
Tabela 9:Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 0,5% de solução de polímero C	56
Tabela 10:Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 0,5% de solução de polímero C à barbotina.....	56
Tabela 11:Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 0,5% de solução de polímero D.....	57
Tabela 12:Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 0,5% de solução de polímero D à barbotina	57
Tabela 13:Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,0% de solução de polímero A.....	58
Tabela 14:Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 1,0% de solução de polímero A à barbotina	58
Tabela 15:Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,0% de solução de polímero B	59
Tabela 16:Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 1,0% de solução de polímero B à barbotina.....	59
Tabela 17:Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,0% de solução de polímero C	60

Tabela 18:Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 1,0% de solução de polímero C à barbotina.....	60
Tabela 19:Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,0% de solução de polímero D.....	61
Tabela 20:Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 1,0% de solução de polímero D à barbotina	61
Tabela 21:Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero A.....	62
Tabela 22:Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero A à barbotina	62
Tabela 23:Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero B	63
Tabela 24:Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero B à barbotina.....	63
Tabela 25:Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero C	64
Tabela 26:Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero C à barbotina.....	64
Tabela 27:Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero D.....	65
Tabela 28:Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero D à barbotina	65
Tabela 29:Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 2,0% de solução de polímero A.....	66
Tabela 30:Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 2,0% de solução de polímero A à barbotina	66
Tabela 31:Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 2,0% de solução de polímero B	67
Tabela 32:Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 2,0% de solução de polímero B à barbotina.....	67
Tabela 33:Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 2,0% de solução de polímero C	68

Tabela 34: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 2,0% de solução de polímero C à barbotina.....	68
Tabela 35: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 2,0% de solução de polímero D.....	69
Tabela 36: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 2,0% de solução de polímero D à barbotina	69
Tabela 37: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. – repetição	70
Tabela 38: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. à barbotina – Repetição	70
Tabela 39: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero A – repetição	71
Tabela 40: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A.com 1,5% de solução de polímero A à barbotina – Repetição	71

Nomenclatura

% Desfloc – percentagem de desfloculante adicionado	(-)
D.A. – Desfloculante atualmente utilizado na empresa	(-)
e – Carga do eletrão	(-)
G.P. – Percentagem de ganho de produção	(-)
H_2O_{ev} – Caudal de água evaporada	L/h
I – Força iónica	(mol/m ³)
k_B – Constante de Boltzmann	(J/K)
m – Massa	(Kg)
N_A – Constante de Avogadro	(mol ⁻¹)
P_f – Quantidade de pó produzido pelo atomizador numa hora	(Kg/h)
Sol. polim. – Solução de polímero	(-)
T – Temperatura	(K)
$U_i\%$ - Percentagem de água presente na barbotina	(-)
$U_f\%$ - Percentagem de água presente no pó resultante da atomização	(-)
Visc - Viscosidade	(Pa.s)
x - Distância	(m)
Y – Coeficiente de cálculo da água evaporada	(-)
γ - Taxa de deformação	(s ⁻¹)
ε - Permittividade eléctrica	(F/m)
ζ - Potencial zeta	(V)
η - Viscosidade	(Pa.s)
κ - Parâmetro de Debye-Huckel	(-)
τ - Tensão	(N/m ²)
ψ - Variação de potencial	(V)

1. Objetivos

Este trabalho, realizado em ambiente empresarial, mais especificamente na indústria cerâmica destinada à produção de mosaicos de revestimento e pavimento, tem como objetivo o estudo de características reológicas de uma pasta cerâmica industrial com a finalidade de apresentar propostas de melhoria da mesma. No que diz respeito a esta melhoria, a meta a atingir foi a otimização da rentabilidade do processo de atomização da barbotina, pretendendo-se especificamente, um aumento da produção de granulado por hora trabalhada. Para isso, o caudal de barbotina a atomizar tem de apresentar a maior densidade e menor viscosidade possíveis. Atualmente estes valores são cerca de 1680 g/L e 320 cP, respetivamente. A título de exemplo, se se conseguir atomizar barbotina com densidade de 1720 g/L, e com a mesma viscosidade, obter-se-ia um aumento da rentabilidade do processo em cerca de 19,15%, que representariam milhares de euros anuais de poupança em custos energéticos.

Usou-se, para este estudo, uma pasta cerâmica destinada à produção de porcelânico/pavimento composta apenas pelas matérias-primas plásticas (argilas e caulinos), uma vez que são as que influenciam as características reológicas da barbotina, e vários agentes desfloculantes.

Foram estudadas as características reológicas da barbotina fornecida e a influência de cada um dos agentes desfloculantes nestas propriedades de modo a que, no final, se obtenha uma proposta de melhoria que resulte num aumento da eficiência do processo de atomização da pasta cerâmica e, conseqüentemente, numa diminuição dos custos energéticos nesta etapa do processo produtivo.

De referir, que algumas características da própria empresa, e dos procedimentos e materiais utilizados, não são referidos com detalhe devido à necessidade de salvaguardar o sigilo industrial associado.

2. Introdução teórica

2.1 Indústria cerâmica

A indústria cerâmica é a atividade industrial destinada à produção de objetos a partir de pastas cerâmicas. A origem da cerâmica é quase contemporânea da Humanidade sendo uma das primeiras atividades desenvolvidas pelo Homem.

Objetos que datam do final do Paleolítico eram moldados em argila e secos no fogo para satisfazer as necessidades diárias do Homem. Com o desenvolvimento da ciência e a evolução ao longo do tempo a cerâmica tornou-se um material importante para a Humanidade. Hoje em dia, além da sua utilização como matéria-prima para a construção de instrumentos domésticos e na construção civil, a cerâmica é também utilizada em obras de engenharia que necessitem de elevada durabilidade e resistência a altas temperaturas, como por exemplo, os foguetões.⁽¹⁾

Apesar dos diversos ramos da indústria cerâmica, este documento incide especificamente sobre a indústria cerâmica de produção de ladrilho seguindo os passos descritos à frente e ilustrados no fluxograma do processo presente na figura 1. Primeiramente, as matérias-primas plásticas (argilas e caulinos) extraídas são introduzidas juntamente com água e desfloculante, nas devidas proporções, dentro de um turbo, constituído por um agitador que a alta velocidade as tritura e desflocula. Seguidamente, a barbotina resultante do turbo é encaminhada para um moinho onde se adicionam os materiais duros (areia e feldspatos). Este moinho, preenchido por esferas de alumina de alta densidade e diferentes diâmetros, tem como função reduzir o tamanho das partículas das matérias-primas.

Deste moinho sairá uma pasta/barbotina, com densidade e viscosidade específicas, seguindo para um tanque de armazenamento que contem um agitador de modo a que a barbotina nunca repouse e, por isso, flocule o menos possível. Depois, a pasta cerâmica é encaminhada para o atomizador onde será reduzida a grânulos de humidade e diâmetro controlados.

Posto isto, o granulado segue para a fase de conformação onde, por prensagem, se alcança a forma. Nesta fase é muitíssimo importante a distribuição granulométrica e a humidade do pó, fatores estes intimamente ligados à reologia da barbotina original. Seguidamente são aplicados engobes, vidros e cristalinas de modo a se obter um ladrilho

com o aspeto final pretendido. Finalmente estas peças passam por um forno onde são cozidas. À saída do forno há um processo de escolha onde são rejeitadas as peças com defeitos sendo que as restantes ficam prontas a embalar.

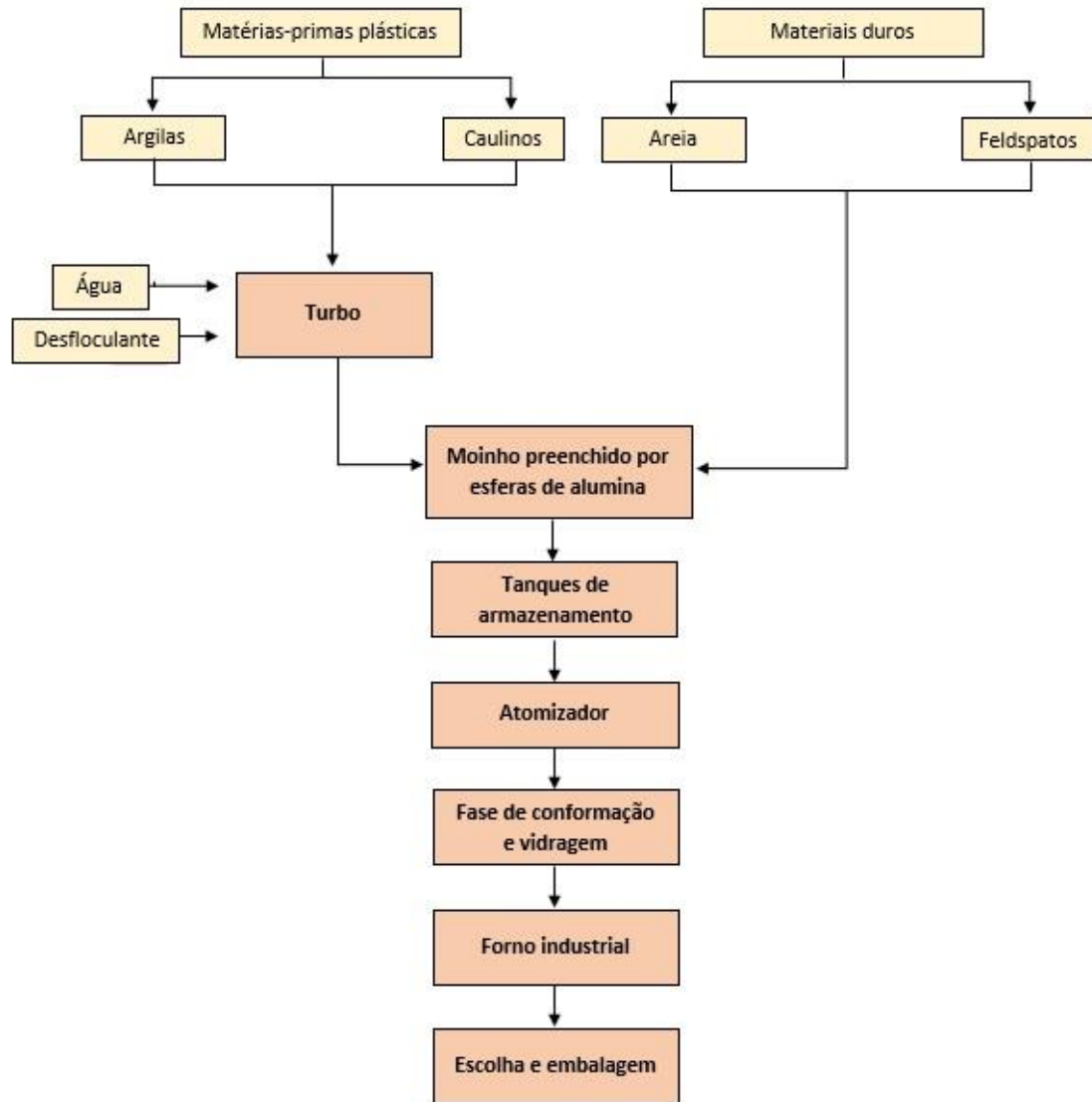


Figura 1: Fluxograma do processo de produção de ladrilho

2.2 Pastas cerâmicas e matérias-primas

As pastas cerâmicas são constituídas por materiais argilosos (nomeadamente argilas e caulinos), que fornecem a plasticidade necessária à pasta; materiais fundentes tais como feldspatos que reduzem a temperatura de fusão diminuindo a absorção de água do material; e aditivos que têm por objetivo melhorar a reologia das suspensões aquosas. Estes aditivos são introduzidos na pasta em pequenas quantidades.⁽²⁾

2.2.1 Propriedades físicas e estruturais das matérias-primas plásticas

As pastas cerâmicas são então formadas por materiais plásticos e não-plásticos.

As matérias-primas plásticas, as principais responsáveis pelas características reológicas das barbotinas e as essencialmente focadas neste documento, são as argilas e os caulinos sendo estes últimos um tipo de argilas essencialmente constituídos por caulinite. Estas matérias-primas têm na sua composição minerais como a caulinite, a esmetite, a ilite e a clorite, que correspondem a cerca de 50% da formulação da pasta cerâmica.

A caulinite, de fórmula química $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, resulta da transformação de feldspatos e é estruturalmente constituída por associações de tetraedros, formados por quatro átomos de oxigénio e um de silício, e octaedros, formados por seis grupos hidroxilo (OH) e um de alumínio, tal como mostra a figura 2.

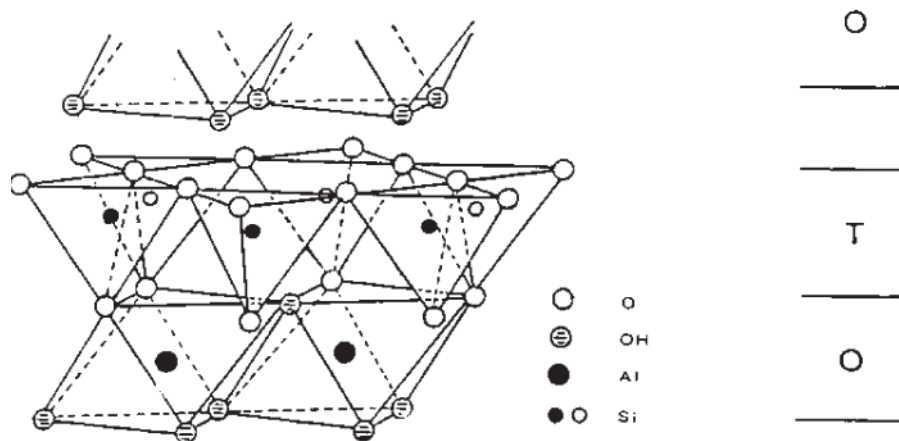


Figura 2: Estrutura química da caulinite⁽²⁾

As camadas tetraédricas e octaédricas repetem-se e formam ligações entre si (Van der Waals e pontes de hidrogénio) formando uma estrutura eletricamente neutra. Esta matéria-prima funciona como aglutinante e plastificante da pasta cerâmica.

A esmetite é formada por uma camada octaédrica entre duas camadas tetraédricas. Entre estas camadas não se formam pontes de hidrogénio dado que não há possibilidade de contacto entre as camadas octaédricas e tetraédricas pertencentes a bases diferentes (figura 3). Assim, as únicas ligações existentes são as forças de Van der Waals, permitindo uma fácil inserção de moléculas de água resultando na dilatação da estrutura cristalina.

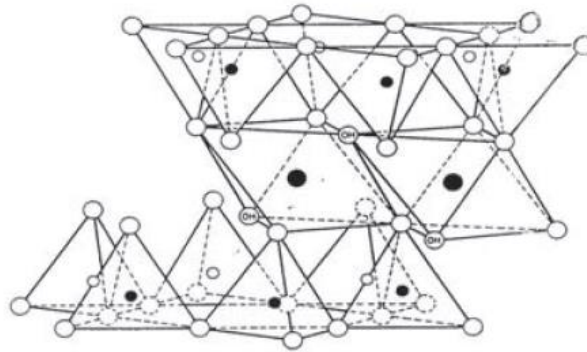


Figura 3: Estrutura química da esmetite, respeitando a mesma legenda da figura 2⁽²⁾

Esta matéria-prima é utilizada para fornecer plasticidade à pasta e resistência mecânica em verde, embora seja um dos principais problemas aos olhos da reologia das barbotinas uma vez que em contacto com a água forma um gel coloidal.

Uma outra matéria-prima plástica é a ilite que possui uma estrutura química semelhante à da esmetite com a diferença de que neste caso os catiões de silício podem ser substituídos por alumínio sendo incorporado potássio para compensar o equilíbrio elétrico da estrutura.

A clorite é um constituinte das argilas fornecendo também plasticidade à pasta. É formada por um plano octaédrico de alumínio ou magnésio que se encontra entre dois planos tetraédricos de silício tal como mostra a figura 4.

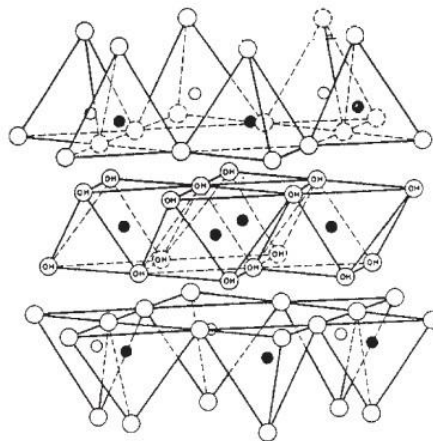


Figura 4: Estrutura química da clorite, respeitando a nomenclatura da figura 1⁽²⁾

Assim, as pastas cerâmicas são formadas por compostos ligados quimicamente entre si por ligações iônicas e covalentes formando-se camadas, carregadas positiva e negativamente, sobrepostas por combinação das unidades de repetição presentes (tetraedros e octaedros). Entre estas camadas argilosas existe um espaço livre, normalmente ocupado por água e compostos inertes. ⁽²⁾

Na indústria cerâmica, as matérias-primas têm de ser submetidas a uma redução granulométrica de modo a serem obtidas partículas mais pequenas favorecendo as interações. É, também importante, que o tamanho das partículas seja isométrico, para que os momentos de transformação térmica ocorram simultaneamente em toda a massa.

A pasta estudada neste documento é a utilizada para o fabrico de ladrilho de pavimento requerendo este uma reduzida absorção de água. Assim, a granulometria e, por conseguinte, a porosidade das pastas cerâmicas são duas das propriedades a ter em conta no processo de fabrico, uma vez que estas pastas irão sofrer elevadas temperaturas aquando dos processos de secagem e cozedura. Quanto menor a porosidade da pasta, melhor, dado que, com o aumento da temperatura, maior é a pressão dentro dos poros aumentando as forças exercidas nas suas paredes, levando à formação de fissuras, danificando e inviabilizando a peça final. Assim, quanto menor a dimensão das partículas das matérias-primas, menor a porosidade da pasta e menor a probabilidade de danos nas peças. Por outro lado, quanto menor o diâmetro das partículas, maior será a superfície de contacto aumentando-se assim a área reativa sendo possível um maior número de reações entre os componentes da pasta. ⁽²⁾

2.3 Atomizador

A barbotina resultante da moagem via húmida das matérias-primas é granulada através de um processo de atomização permitindo assim a obtenção de um granulado com humidade controlada e com a granulometria e forma ideais para a fase produtiva seguinte, a prensagem.

O esquema do processo de atomização está representado na figura 5.

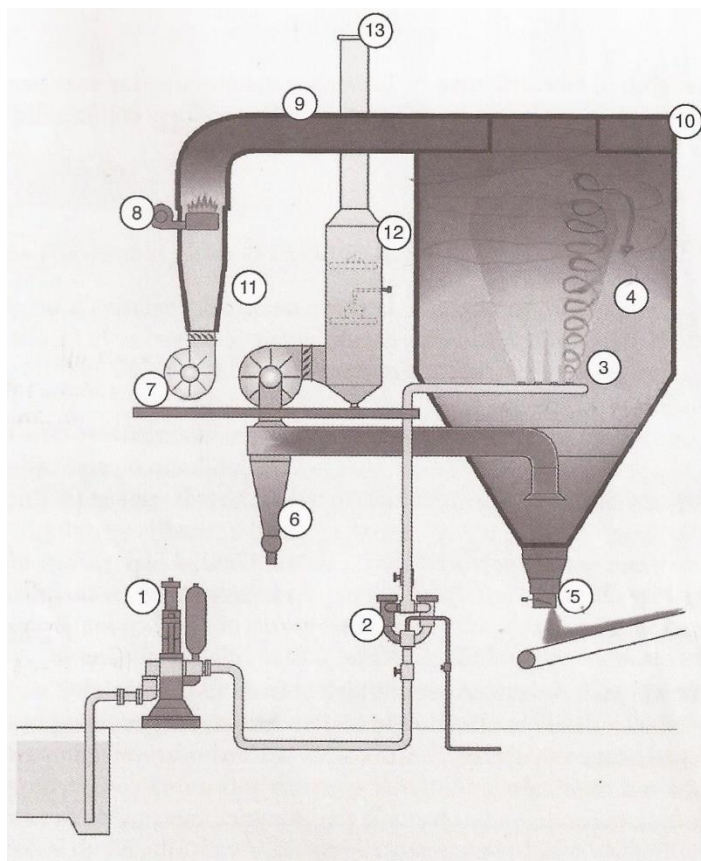


Figura 5:Esquema representativo do processo de atomização com a seguinte legenda: 1-bomba de alimentação da barbotina; 2- filtros de limpeza; 3- anel distribuidor de barbotina; 4- torre de atomização; 5- válvula de descarga de pó; 6- ciclones separadores; 7- ventilador; 8- distribuidor de ar quente; 9- conduta de ar quente; 10- distribuidor de ar quente; 11- ventilador centrifugo; 12- ventilador principal; 13- chaminé⁽³⁾

A barbotina é bombeada, a pressão constante (20-30 bar) pela bomba representada por 1 passando por filtros de limpeza (2) até sair pelos bicos de injeção contidos no anel distribuidor (3) situado na torre de atomização (4). O chuveiro de barbotina, finamente nebulizado ao entrar em contacto com o ar quente, gerado pelo ventilador que pressuriza o ar quente (7), perde água por evaporação reduzindo-se a pó e desce por gravidade.

O ar quente é transportado até à parte superior do atomizador através de uma conduta (9) entrando em rotação através de um distribuidor de ar quente (10). O pó seco sofre

descarga do atomizador pela válvula de deteção que possui um sensor de peso (5) caindo sobre uma passadeira rolante sendo encaminhado para os silos de armazenamento.

Os resíduos de pó fino que ficam em suspensão no ar aspirado pelo ventilador principal (12) sofrem recirculação para o processo de atomização. Uma parte destes pós é recolhida pelos ciclones existentes em 6, o restante é separado pelo ventilador centrifugo representado em 11. O ar livre de pó é então expulso pela chaminé (13).

No momento em que a barbotina se fraciona em gotas, estas fragmentam-se projetando-se para cima sendo arrastadas pelas correntes de ar quente descendentes sofrendo colisões com as paredes do atomizador e/ou com outras partículas.

Numa amostra de pó atomizado é comum encontrar uma granulometria variada, ou seja, grãos com maiores e menores dimensões sendo que devem ser caracterizados por uma distribuição gaussiana centrada nos 250-300 μm , como mostra a figura 6.

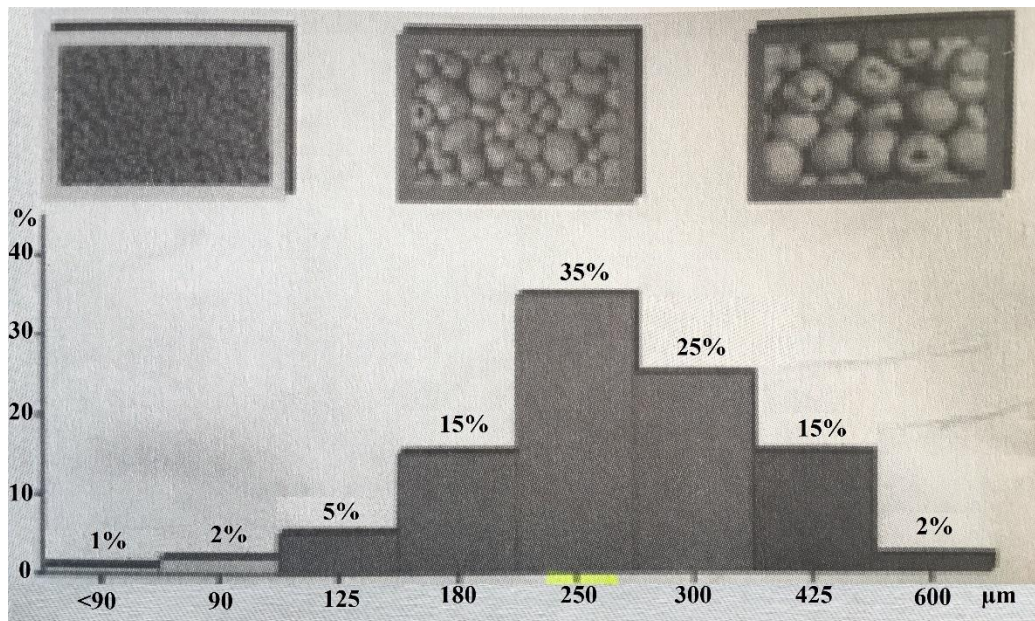


Figura 6: Distribuição granulométrica de pó atomizado e aspeto morfológico dos grãos para as diferentes dimensões⁽³⁾

Neste processo a qualidade do pó, ou seja, a sua forma e granulometria, depende das características que a barbotina apresenta quando é nebulizada para dentro do atomizador nomeadamente, da sua densidade, viscosidade e dimensão das partículas.⁽³⁾

2.4 Flocculação e deflocculação

Após a adição de água às matérias-primas há formação de uma suspensão. Nesta suspensão de partículas em água existem forças de atração entre as partículas e uma tendência natural para que ocorra sedimentação de *flóculos* agregados a partículas de maior densidade. A formação destes *flóculos* faz aumentar a viscosidade da pasta. No entanto, como referido acima, para este tipo de processamento, as pastas cerâmicas são tanto melhores quanto maior densidade e menor viscosidade apresentarem. Para isto, recorre-se ao processo de deflocculação. Este consiste na adição de aditivos às pastas de modo a desagregar o material floculado, que tende a sedimentar, os quais adsorvem à superfície das partículas aumentando as forças de repulsão entre elas, obtendo-se partículas que permanecem em suspensão durante períodos de tempo mais longos. ^(2,4)

As partículas em suspensão apresentam cargas associadas que podem ter várias origens, dependendo da natureza da partícula e do meio circundante. No caso das suspensões as principais contribuições para a carga elétrica são a ionização de grupos químicos superficiais e a adsorção de iões com cargas diferentes a partir da solução. O desenvolvimento de cargas na superfície da partícula afeta a distribuição de iões na interface partícula-líquido. Assim, nas superfícies que são a interface da partícula com o meio, existem átomos carregados positiva ou negativamente capazes de formarem ligações eletrostáticas. ^(4,5) Devido a estas cargas, os processos de deflocculação podem ser obtidos por perturbações das cargas elétricas das partículas.

Os defloculantes são substâncias capazes de aumentar a fluidez das suspensões através do desenvolvimento de forças repulsivas entre as partículas, estabilizando-as em relação à reaglomeração. Para que haja um aumento da força repulsiva entre as partículas, ou seja, o processo de deflocculação, procede-se a dois mecanismos distintos.

- Por um lado pode aumentar-se a repulsão eletrostática, resultado da formação de uma dupla camada elétrica em torno de cada partícula em suspensão, adicionando moléculas iónicas à barbotina.

- Por outro lado pode recorrer-se à adição de polímeros que serão adsorvidos ou não pela superfície da partícula, capazes de separar uma partícula da outra, tomando o nome de estabilização estérea.

Estes dois mecanismos de desfloculação permitem a utilização de soluções com uma concentração de sólidos mais elevada, sem que isso se traduza em aumentos de viscosidade e podem atuar em simultâneo tomando o nome de estabilização eletroestérea.^(2,4,5)

2.4.1 Mecanismos de desfloculação

2.4.1.1 Estabilização eletrostática

No primeiro caso, ou seja, na estabilização eletrostática, ocorre então a formação de uma dupla camada de iões adsorvidos nas partículas carregadas, dispersas na barbotina. Os iões da solução com carga de sinal contrário à da superfície das partículas, contra-iões, são atraídos enquanto os que apresentam carga do mesmo sinal, os co-iões, são repelidos. Formando-se assim a dupla camada elétrica.

A figura 7 (a) mostra a dupla camada elétrica que é composta pela camada de Stern (camada de iões fortemente ligados à superfície da partícula e de carga contrária à mesma) e pela camada difusa na qual a distribuição dos iões é determinada pelo balanço entre as forças eletrostáticas e a agitação térmica. Estes iões formam ligações de van der Waals com a superfície da partícula. Se a camada de Stern se encontrar a uma distância suficiente da superfície da partícula de argila, ou seja, apresentar elevada espessura, não ocorre floculação uma vez que as forças de repulsão são superiores às forças de atração. Se a barreira de repulsão (camada de Stern) for pequena, as partículas de argila ligam-se umas às outras ocorrendo o processo de floculação.

De entre as formulações que consideram a existência da camada difusa, a mais simples é a aproximação de Debye-Huckel que relaciona a variação de potencial, ψ , ao longo de uma distância, x , com o potencial de superfície, ψ_0 , através da seguinte expressão:

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (1)$$

onde κ é o parâmetro de Debye-Huckel que pode ser representado por

$$\kappa = \left(\frac{2000 e^2 N_A I}{\epsilon k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

em que e é a carga do eletrão, N_A a constante de Avogadro, I e ϵ são a força iónica e a permitividade elétrica do meio suspensor, respetivamente, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Assim verifica-se que κ é proporcional à raiz quadrada da força iónica e inversamente proporcional à constante eléctrica do meio o que permite afirmar que a espessura da dupla camada eléctrica é uma propriedade do fluido e não das partículas. Será fina em meios de força iónica elevada e espessa quando a força iónica do meio for baixa. ⁽⁵⁾

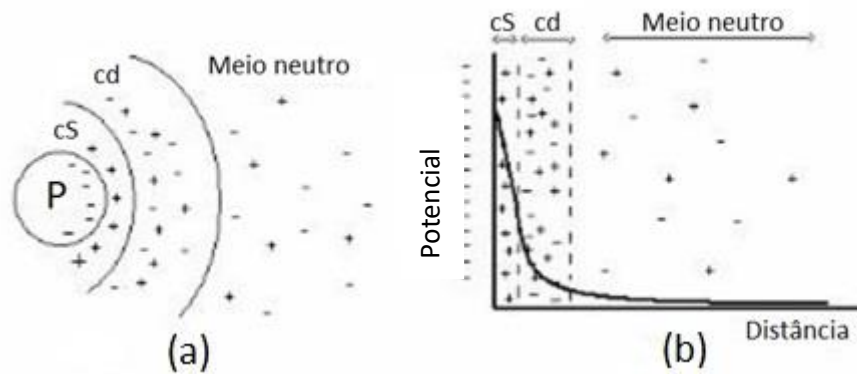


Figura 7.: (a): Dupla camada eléctrica formada à superfície da partícula (P) carregada negativamente. cS é a camada de Stern e cd a camada difusa. (b): variação do potencial em função da distância da superfície da partícula⁽⁴⁾

À capacidade que as partículas possuem para repelir outras partículas similares mediante carga eletrostática dá-se o nome de potencial zeta (ζ). Na figura 7 (b) está representada a variação deste potencial em função da distância da superfície da partícula. Este desce à medida que se aumenta a distância. Acima de um determinado valor de potencial, a repulsão é significativa e o sistema está desfloculado. Comparando dois sistemas com diferentes valores de potencial ζ , o sistema que é mais desfloculado, ou seja, que possui maior energia de repulsão é aquele que possui um valor de potencial ζ , em módulo, mais alto. ^(4,6)

Assim, a adição de iões à suspensão faz com que surjam forças eletrostáticas de repulsão entre as partículas de argila de modo a que estas se repelem entre si.

Para o mecanismo de desfloculação eletrostática podem ser utilizados desfloculantes compostos por catiões alcalinos, como por exemplo o carbonato de sódio; carbonato de potássio; hidróxido de sódio ou oxalato de sódio, ou desfloculantes que apresentem polianiões na sua constituição como é o caso do silicato de sódio; poliacrilato de sódio e polifosfato de sódio.

Caso se utilize um desfloculante composto por catiões alcalinos, o procedimento que acontece na suspensão é semelhante ao representado na equação apresentada na figura 8.

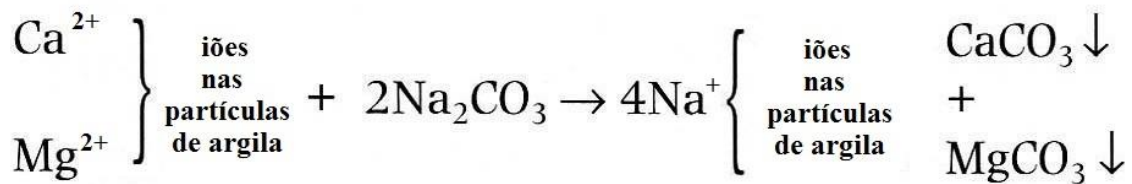


Figura 8: Equação (alterada) representativa do mecanismo eletrostático no processo de desfloculação utilizando um desfloculante catiónico⁽⁷⁾

No caso apresentado na figura 8, o desfloculante utilizado é o carbonato de sódio, um composto solúvel em água, que irá provocar a troca iónica na camada de Stern das partículas de argila. Os iões cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) ligam-se ao ião carbonato (CO_3^{2-}) formando carbonato de cálcio e carbonato de magnésio, respetivamente, que irão precipitar uma vez que são pouco solúveis em água. Os iões sódio irão formar uma camada externa à volta das partículas de argila formando uma barreira de repulsão. A força repulsiva dos iões sódio é superior à dos iões cálcio, uma vez que os primeiros apresentam maior raio iónico que os segundos, obtendo-se uma maior força de repulsão, tal como ilustrado na figura 9.

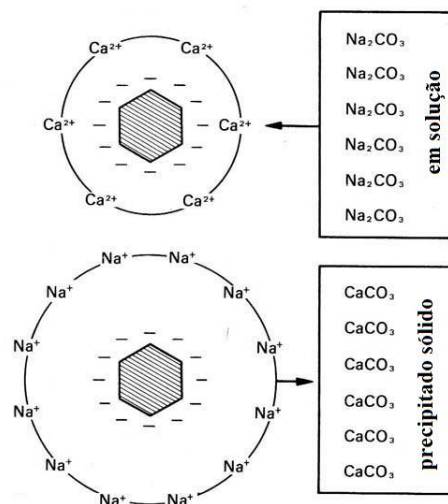


Figura 9: Esquema representativo da alteração da barreira de repulsão nas partículas de argila quando a adição de carbonato de sódio⁽⁷⁾

No caso de se utilizar o desfloculante polianiónico os resultados obtidos na suspensão são idênticos aos anteriormente explicados, no entanto, este tipo de desfloculante introduz iões tanto na camada de Stern como na própria partícula de argila. Neste caso, os aniões presentes no desfloculante irão ser adsorvidos à superfície das partículas de argila e os catiões formarão a camada de Stern tal como acontece usando o desfloculante catiónico.

Na figura 10 está representado o mecanismo de troca iónica que acontece neste caso.

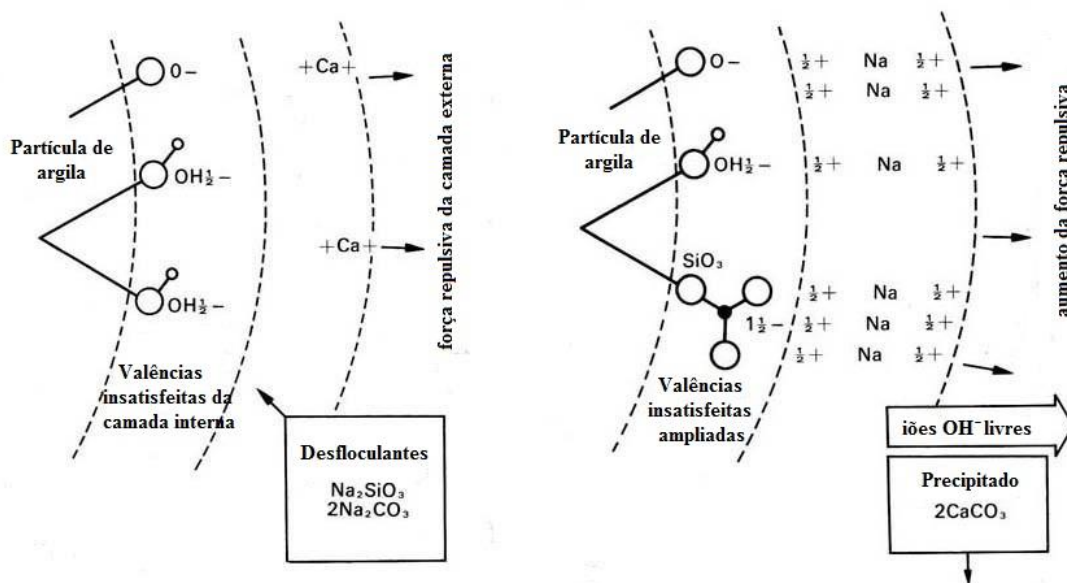


Figura 10: Esquema representativo da troca iônica utilizando um desfloculante polianiónico⁽⁷⁾

A troca iônica que acontece é muito eficaz em termos de desfloculação dado que os polianiões de várias cargas negativas substituem os grupos hidroxilo que apresentam apenas uma carga negativa. Assim, como resultado global, obtém-se um aumento da carga negativa na partícula de argila fazendo com que a quantidade de cátions da camada de Stern também aumente. Com isto, as forças repulsivas aumentam melhorando a desfloculação.⁽⁷⁾

2.4.1.2 Estabilização estérea

Quanto à estabilização estérea, esta resulta da interação física de substâncias poliméricas que são adsorvidas ou não pelas partículas dispersas na pasta cerâmica, tal como mostra a figura 11.

Quando a solubilidade do meio em relação ao polímero é boa, o contacto entre as moléculas de polímero e solvente são favorecidas em detrimento do contacto entre as moléculas de polímero ou destas com a superfície da partícula. Neste caso não ocorre adsorção do polímero à superfície da partícula. Na ausência de adsorção, a aproximação de duas partículas separadas pelo polímero pode causar a compressão das moléculas ou a sua exclusão daquele espaço resultando numa repulsão entre as superfícies ou numa pressão osmótica que tende a aproximá-las. Estes efeitos são designados por estabilização por depleção e floculação por depleção, respetivamente.

Quando a adsorção é reduzida, este mecanismo ocorre por intermédio de pequenos segmentos de polímero à superfície da partícula, formando a parte restante da molécula de polímero laços e caudas que se estendem para o interior da solução.

No entanto, o comprimento das cadeias do polímero adicionado tem bastante influência no processo de desfloculação. Um polímero com cadeia curta, normalmente, atua como desfloculante perfeito, formando uma camada densa ao redor das partículas em suspensão separando-as umas das outras, quando se aumenta a sua concentração. Um polímero de cadeia intermédia embora aja como desfloculante já possui algum poder ligante. Polímeros com cadeias longas não são vantajosos no processo de desfloculação uma vez que atuam como ligantes dado que, devido ao tamanho das cadeias, poderá ocorrer a formação de pontes de polímero envolvendo duas partículas impossibilitando a sua repulsão. ⁽⁵⁾

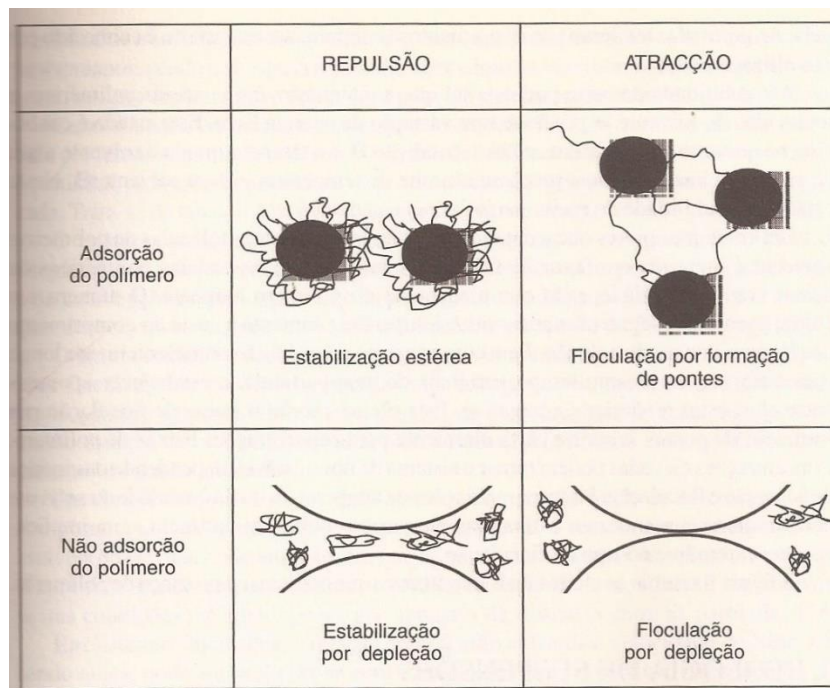


Figura 11: Esquematização das interações de moléculas de polímero com a superfície das partículas⁽⁵⁾

A eficiência deste mecanismo depende das características superficiais da partícula, do polímero adsorvido e da espessura da camada adsorvida sendo portanto independente da concentração de íões do meio. O mecanismo de desfloculação pela adição de polímeros pode ocorrer também em pHs intermédios, ao contrário do mecanismo anteriormente falado, que funciona melhor a pHs altos ou baixos consoante o pH da barbotina.

Atualmente, de modo a que se obtenha uma melhor desfloculação das barbotinas, é comum usar-se os dois mecanismos em conjunto, fomentando as repulsões eletrostáticas e estéreas. O esquema ilustrado na figura 12 diz respeito à combinação destes dois mecanismos de desfloculação. ^[4]

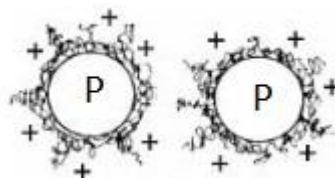


Figura 12: Duas partículas separadas pela junção dos dois mecanismos de desfloculação⁽⁴⁾

A desfloculação ocorre pelo mecanismo eletroestéreo adicionando silicato de sódio juntamente com polímeros à barbotina. No entanto, o silicato de sódio não foi sempre utilizado na indústria cerâmica. Antes da sua utilização era comum utilizar uma mistura de metasilicato e tripolifosfato como desfloculante das barbotinas, mas esta mistura foi sendo substituída por uma mistura de silicato de sódio com polímeros devido ao elevado preço do tripolifosfato. Além disto, a indústria alimentar consome bastantes quantidades de fosfatos tornando os fornecimentos deste produto instáveis.

No entanto há uma vasta gama de produtos químicos com poder desfloculante, comercialmente disponíveis. A sua seleção deve obedecer a critérios como a sua composição química e a sua eficácia no controlo das propriedades reológicas das barbotinas, nomeadamente na obtenção de uma boa relação entre a viscosidade, densidade e tixotropia das mesmas. Contudo, a escolha de um desfloculante tendo em conta a sua composição nem sempre é fácil uma vez que a informação, acerca destes produtos químicos, disponibilizada pelos seus comerciantes é bastante restrita. As leis da concorrência obrigam a que haja um sigilo profissional entre os fornecedores destes produtos e a empresa a quem os vendem e, na maior parte das vezes, o nome por que são conhecidos nada tem a ver com a sua composição química.

Assim, e de modo a estudar a eficácia de cada agente desfloculante na pasta em análise o melhor é recorrer a ensaios laboratoriais e verificar, na prática e em condições tão próximas quanto possível das que se espera que sejam usados, o decréscimo da viscosidade da barbotina. ⁽⁵⁾

2.5 Características reológicas das pastas cerâmicas preparadas Via Húmida

O processo de obtenção de uma mistura de matérias-primas cerâmicas homogênea mais eficaz é o processo via húmida, ou seja, para dentro do moinho entram as matérias-primas e água formando-se suspensões coloidais. A obtenção de barbotinas com propriedades reprodutíveis leva a que se mantenham dentro de limites estreitos os valores de viscosidade, densidade e tixotropia. Assim, o tipo de matérias-primas, a sua quantidade e a quantidade de água adicionada afetam as características reológicas da barbotina.⁽⁵⁾

Reologia, do grego “reo” – escoamento, “logia”- estudo da, é o ramo da ciência que estuda as deformações e escoamento da matéria. Ou seja, é o estudo do comportamento dos materiais quando lhes é aplicada uma tensão.

O comportamento reológico de sistemas coloidais depende essencialmente das características das partículas individuais e das interações partícula-partícula e partícula-solvente (meio dispersante).⁽⁶⁾

A viscosidade é a propriedade reológica mais conhecida sendo caracterizada por ser a maior ou menor facilidade de escoamento de um fluido e é determinada pela razão entre a tensão (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) através da expressão:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

A viscosidade tem unidades SI de Pa.s uma vez que a tensão é definida como uma força por unidade de área, tendo unidades de N/m² ou seja pascal, Pa, e a taxa de deformação tem unidade do inverso do tempo, s⁻¹.

Consoante a relação entre a tensão aplicada e a taxa de deformação, os fluidos podem ser caracterizados como Newtonianos ou não Newtonianos.

2.5.1 Fluidos Newtonianos

Os fluidos Newtonianos apresentam uma relação constante entre a tensão e a taxa de deformação, independentemente do tempo e da deformação que é aplicada, ou seja, a tensão e a taxa de deformação são diretamente proporcionais.

$$\tau \propto \dot{\gamma} \quad (4)$$

Assim, a curva de escoamento de um fluido Newtoniano é uma linha reta passando pela origem do referencial (figura 13).

2.5.2 Fluidos não Newtonianos

Quando a relação entre a tensão e a taxa de deformação não é linear, o fluido toma o nome de fluido não Newtoniano. Assim, para este tipo de fluidos, a viscosidade é dependente da taxa de deformação. Consoante o seu comportamento, estes fluidos podem ser classificados como fluidos viscoelásticos, fluidos independentes do tempo; fluidos dependentes do tempo.

2.5.2.1 Fluidos não Newtonianos com comportamento viscoelástico

Os líquidos viscosos não possuem forma geométrica e escoam irreversivelmente quando submetidos a uma tensão externa enquanto os sólidos elásticos apresentam forma geométrica bem definida e, quando sujeitos a uma tensão, assumem uma nova forma de equilíbrio. Os sistemas viscoelásticos, ao deformar-se, apresentam características elásticas e viscosas, exibindo uma recuperação elástica parcial após a deformação.^(8,9)

2.5.2.2 Fluidos não Newtonianos com comportamento independente do tempo

Os fluidos não Newtonianos com comportamento independente do tempo podem ser pseudoplásticos (ou reofluidificantes), dilatantes (ou reo-espessantes), Binghamianos (ou plásticos), e Herschel-Hulkley.

Tal como é visível no gráfico da figura 13, para os fluidos pseudoplásticos o declive da curva de escoamento que indica a viscosidade aparente diminui progressivamente com o aumento da taxa de deformação. Os fluidos dilatantes apresentam comportamento contrário aos pseudoplásticos sendo que a sua viscosidade aparente aumenta progressivamente com o aumento da taxa de deformação. Os fluidos de Bingham, também designados por plásticos, são fluidos que têm comportamento idêntico ao de um sólido até que uma determinada tensão seja exercida. Para valores de tensão superiores a esta tensão crítica o sistema apresenta uma relação linear entre a tensão e a taxa de deformação. Por fim, os fluidos de Herschel-Bulkley só apresentam escoamento a partir de uma determinada tensão aplicada (tensão de inércia) sendo que a relação entre a tensão e a taxa de deformação não é linear. Nestes fluidos, a viscosidade diminui progressivamente com o aumento da taxa de deformação tal como acontece nos pseudoplásticos. ^(8,9)

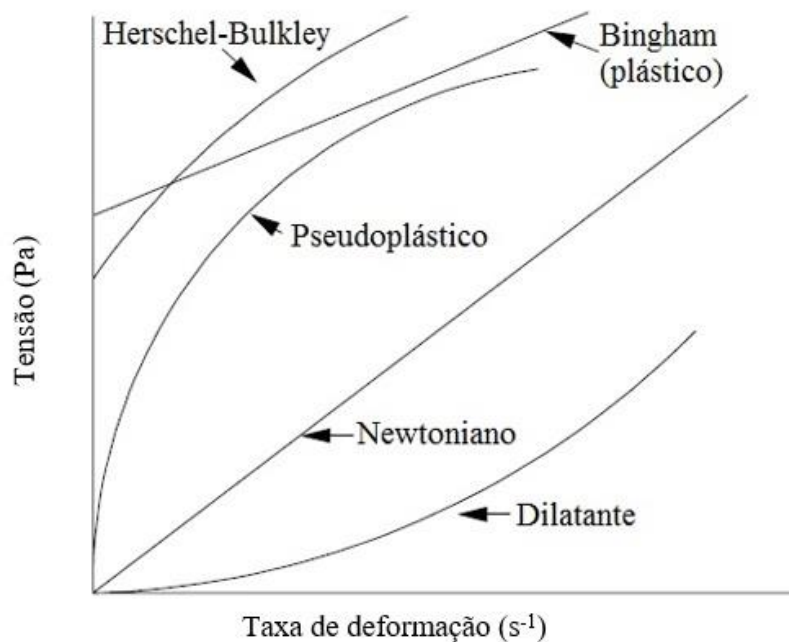


Figura 13: Reograma de fluidos independentes do tempo⁽⁸⁾

2.5.2.3 Fluidos não Newtonianos com comportamento dependentes do tempo

Os fluidos não Newtonianos com comportamento dependente do tempo são classificados como tixotrópicos ou reopéticos.

Nos fluidos tixotrópicos, a sua viscosidade diminui com o tempo sob uma taxa de deformação constante. Aquando a análise do comportamento dos fluidos reopéticos verifica-se o inverso do que acontece nos tixotrópicos, ou seja, a viscosidade aumenta à medida que, a uma taxa de deformação constante, o tempo avança. Estes comportamentos estão representados na figura 14.⁽⁸⁾

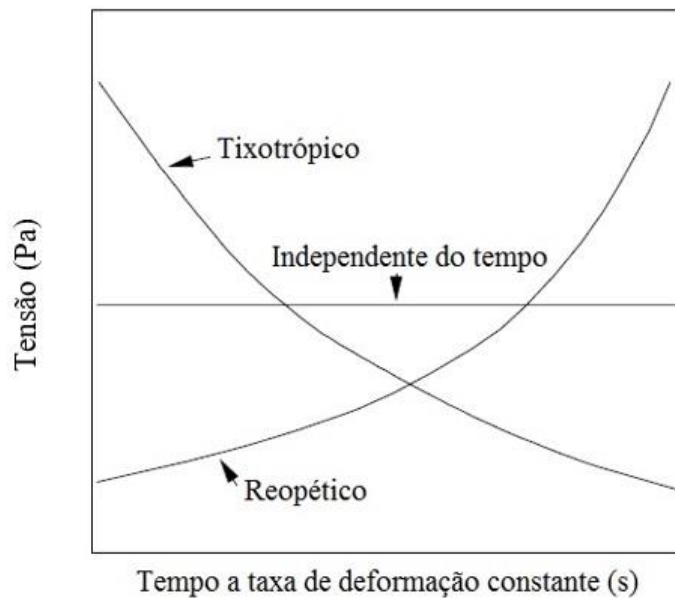


Figura 14: Reograma de fluidos dependentes do tempo⁽⁸⁾

Em sistemas floculados, a relação entre a tensão e a taxa de deformação pode alterar-se com o tempo de forma reversível. Assim que se atinge a tensão mínima de cedência (tensão de inércia), a viscosidade aparente diminui em virtude da destruição parcial ou total das estruturas existentes.

A viscosidade das pastas cerâmicas é bastante influenciada pela agitação, aumentando com o repouso. Assim, as barbotinas são consideradas fluidos tixotrópicos. Caso não haja agitação, as partículas da suspensão formam ligações, devido às forças atrativas, formando uma estrutura rígida, aumentando-se assim a viscosidade da pasta. Para que estas ligações

se quebrem terá de se aplicar novamente agitação, diminuindo assim a viscosidade do sistema. ⁽⁵⁾

As características reológicas de uma barbotina determinam fatores de qualidade do produto final. A distribuição granulométrica e a humidade do grão atomizado influenciam diretamente as características dimensionais e a resistência mecânica das peças, e são também fatores que influenciam a eficiência e a eficácia do processo de atomização, podendo este tornar-se ou não viável.

No processo de atomização, a barbotina é pulverizada a alta pressão (20 a 30 bar) para dentro de uma câmara onde circula ar quente em contracorrente. A forma do chuveiro de nebulização, o tamanho da gotícula, a distância percorrida pela gotícula até à sua secagem e formação de um grão, o diâmetro desse grão e a sua humidade, estão intimamente relacionadas com as características reológicas da suspensão atomizada.

Invariavelmente, o processo industrial exige uma viscosidade baixa para que a suspensão seja facilmente trabalhável e uma densidade alta para que se rentabilize o processo, ou seja, seja produzido maior quantidade de pó por hora de trabalho. ⁽¹⁰⁾

A estabilidade da pasta é também uma característica importante permitindo que esta seja utilizável durante um período de tempo mais longo sem que seja necessário recorrer a ajustes das suas propriedades. ⁽⁴⁾

2.5.3 Fatores que afetam as características reológicas das pastas cerâmicas

De modo a que sejam atingidas as características reológicas ideais nas pastas cerâmicas pode-se atuar de várias formas.

À medida que se junta agente desfloculante a pasta cerâmica fica mais fluida passando por um mínimo de viscosidade, correspondente a um grau de desfloculação máximo permitido por esse agente desfloculante, voltando depois a ficar mais viscosa se se continuar a aumentar a quantidade de desfloculante, tal como mostra a curva de desfloculação presente no gráfico da figura 15. Inicialmente, o aumento da repulsão eletrostática entre as partículas e a diminuição da agregação entre elas provoca uma diminuição na viscosidade da suspensão. No entanto, ao aumentar a concentração de desfloculante adicionado a concentração iónica aumenta e, conseqüentemente, a força iónica também será maior.

Quando a força iônica ultrapassa um certo valor, a espessura da dupla camada elétrica diminui favorecendo a aproximação das partículas, aumentando por isso a viscosidade da barbotina. ⁽⁴⁾

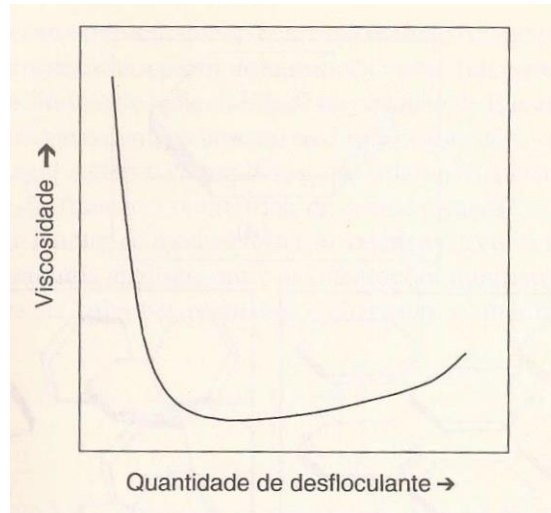


Figura 15: Curva de desflocação⁽⁴⁾

Assim, o ideal é trabalhar no patamar de concentração de desfloculante onde este ainda desfloque as partículas, sendo por isso importante definir a quantidade de desfloculante que leva ao valor mínimo de viscosidade, para determinada barbotina e desfloculante utilizados.

As partículas de matérias-primas devem ter pequenas dimensões para se aumentar a área de contacto água-sólido, aumentando a solubilidade dos sais. A percentagem de água e de desfloculante e as suas características são também parâmetros ajustáveis de modo a que se obtenham as características reológicas pretendidas. ⁽²⁾

Como visto anteriormente, as características dos desfloclantes influenciam no processo de desflocação. Utilizando agentes desfloclantes iônicos tem de se ter em atenção o pH da barbotina e, conseqüentemente a sua condutividade, de modo a que a desflocação seja eficiente.

Estudos anteriormente realizados demonstram que, tal como é visível no gráfico da figura 16, a barbotina é menos viscosa quanto maior for o pH da água utilizada na moagem das matérias-primas.

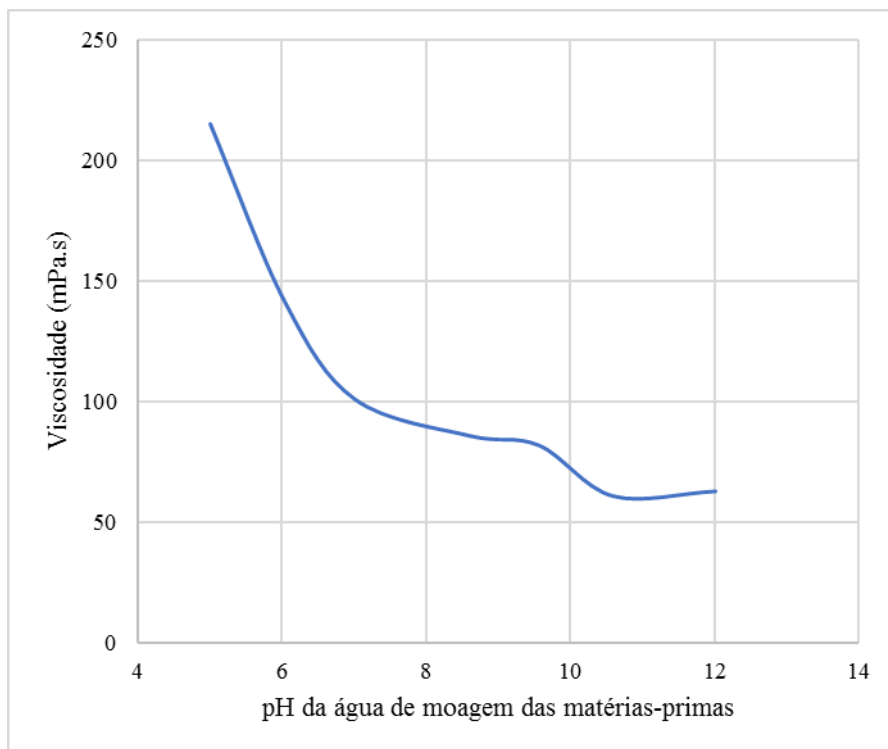


Figura 16: Influência do pH da água de moagem na viscosidade⁽¹⁾

Isto acontece uma vez que as partículas do material argiloso apresentam forma lamelar. Estas lamelas possuem carga negativa nas faces basais e carga negativa ou positiva nas faces laterais, dependendo do pH do meio. Isto é, se o meio apresentar pH ácido, ou seja, cargas positivas livres, as faces laterais das partículas de argilosos irão adsorver esses cátions tornando-se positivas (figura 17, a)). Assim, as faces laterais de uma lamela irão ser atraídas pelas faces basais de outra lamela (figura 17, b)) promovendo a floculação da suspensão, aumentando a viscosidade.

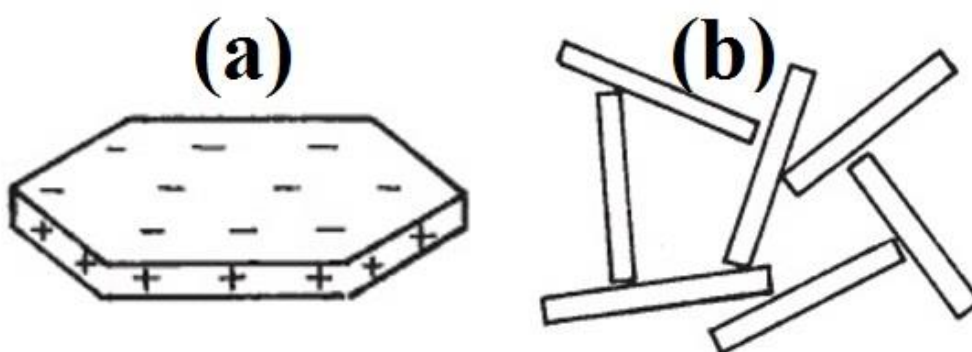


Figura 17: Partículas de caulinite em pH ácido apresentando cargas negativas nas faces superiores e inferiores e cargas positivas nas faces laterais (a) e distribuição dessas partículas (b)⁽²⁾

A pH básico (cargas negativas livres no meio) as faces laterais das lamelas argilosas apresentam carga negativa uma vez que adsorvem os iões negativos da solução, OH^- , ficando portanto toda a partícula carregada negativamente, facilitando a desfloculação, tal como mostra a figura 18.

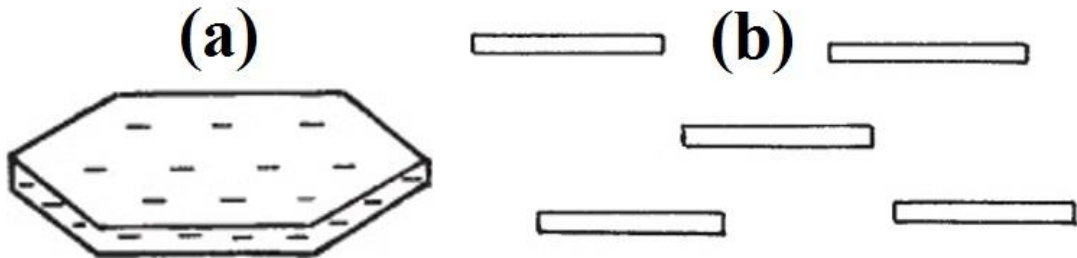


Figura 18: Partículas de caulinite em pH básico apresentando cargas negativas em todas as faces (a) e distribuição dessas partículas (b)⁽²⁾

A viscosidade e outras características reológicas dependem das interações das partículas sólidas entre si e com o solvente, sendo por isso influenciadas pela temperatura. Assim, a temperatura de trabalho da pasta cerâmica é também um outro fator que influencia a desfloculação da barbotina.

Teoricamente, como mostra a figura 19, quanto maior a temperatura, mais fluida é a barbotina. No entanto, se se trabalhar a temperaturas elevadas ocorre dissipação de energia como calor em vez desta ser usada como efeito na moagem das matérias-primas, tratando-se assim de um balanço energético não ótimo. Assim, a temperatura de manuseamento ideal seria cerca de 40°C , para o exemplo mostrado na figura 19.⁽¹¹⁾

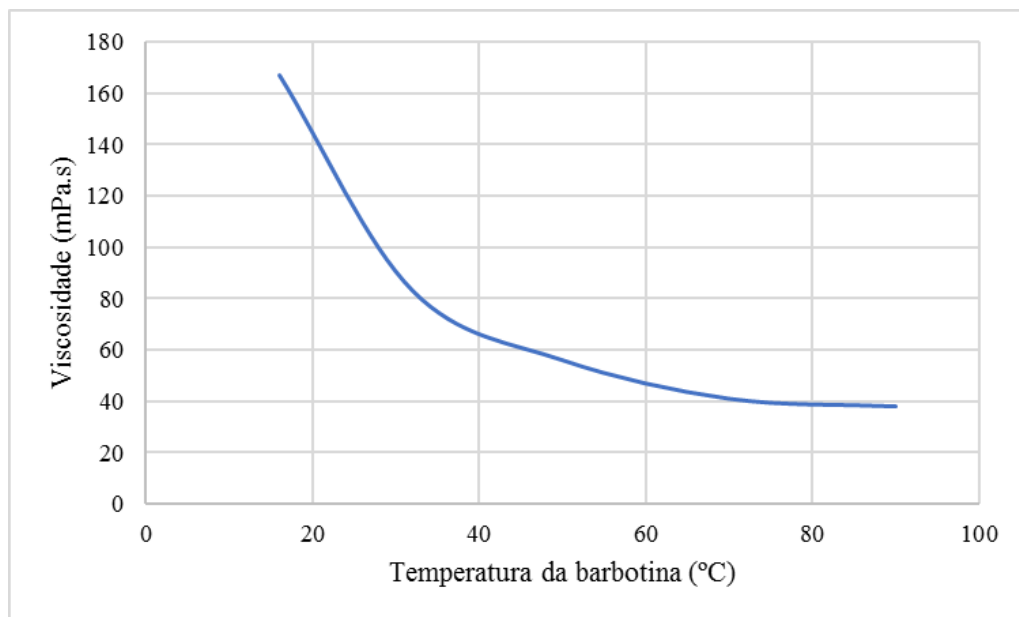


Figura 19: Influência da temperatura da barbotina na viscosidade⁽¹¹⁾

As argilas contêm matéria orgânica que influencia, também, a reologia das barbotinas dependendo do seu tipo e quantidade. Os ácidos húmicos, principais componentes orgânicos do solo, são encontrados na matéria orgânica e são os compostos que mais impacto vão ter no comportamento das pastas cerâmicas. Estes ácidos orgânicos apresentam grupos carbonilo, fenilo e carboxilo que, ao reagirem com os hidróxidos alcalinos formam humatos alcalinos que ajudarão na desfloculação. Isto acontece devido à presença dos grupos polares que reduzem a floculação por impedimento estérico.

3. Parte experimental

3.1 Materiais

Como matérias-primas foram utilizados diferentes tipos de argilas, essencialmente caulínicas e ílticas, visíveis do lado esquerdo da figura 20 ((a)), e caulinos, mostrados no lado direito da figura 20 ((b)), usados já na produção industrial.

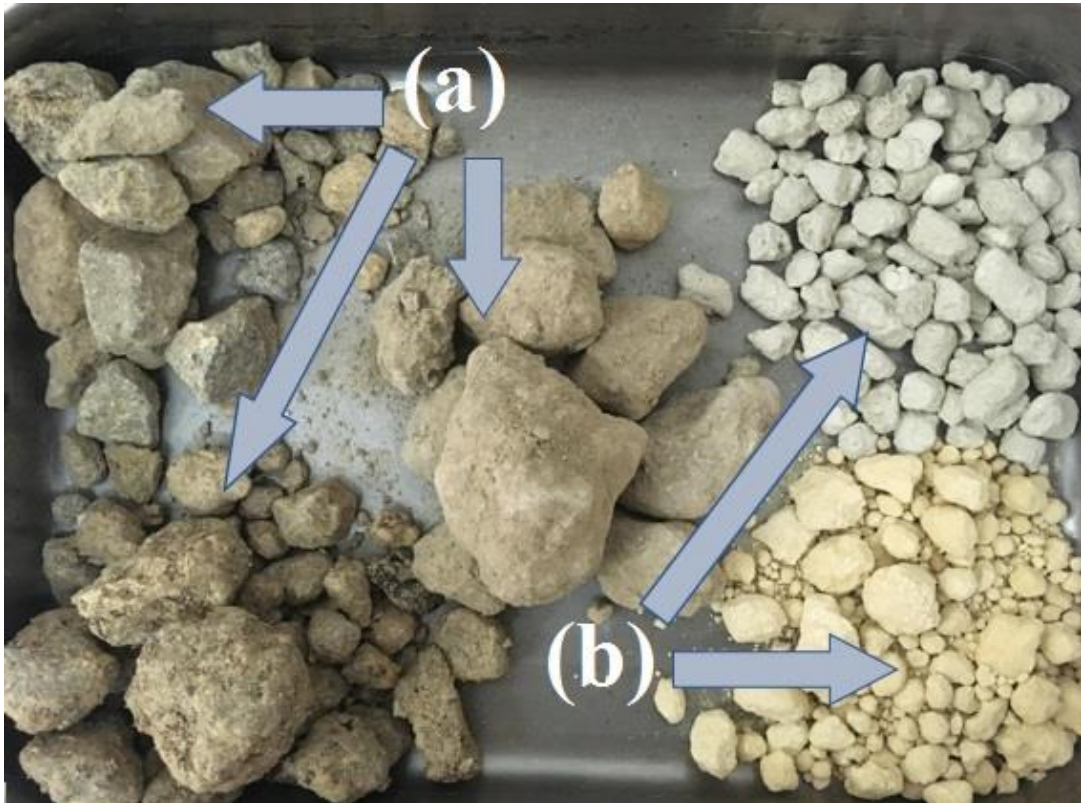


Figura 20: Matérias-primas utilizadas na parte experimental. (a) argilas. (b) caulinos

Como agentes desfloculantes partiu-se do desfloculante já em utilização na empresa (D.A.) e foram-se adicionando diferentes quantidades de soluções de polímeros (A, B, C e D) fornecidos por uma empresa exterior.

Uma vez que os materiais argilosos (argilas e caulinos) são os principais responsáveis pelas características reológicas da barbotina, foram eles os elementos base deste estudo.

Para que se trabalhe em condições constantes e homogêneas, optou-se por moer uma quantidade considerável destas matérias-primas plásticas utilizando as proporções já usadas industrialmente sendo-lhes adicionado somente água. Isto é, foi feita uma barbotina com as matérias-primas plásticas, seguindo a receita industrial, sem a adição de desfloculante.

Posto isto, secou-se a pasta e reduziu-se a pó de modo a que fosse mais fácil o acerto das densidades nos diversos ensaios realizados.

Para a análise elementar individual de cada solução de polímero procedeu-se à redução de cada um a pó através da evaporação do solvente por ação do calor. Aquando as análises FTIR as amostras não sofreram qualquer modificação tendo sido aplicadas no aparelho no estado líquido.

3.2 Métodos

Começando o estudo pela análise aos fatores que afetam as características reológicas das pastas cerâmicas, o pH e a condutividade da água de moagem das matérias-primas foram medidos através do medidor Scansci 901P indicado na figura 21. Para a medição do pH foi utilizado um eletrodo de vidro e para a condutividade um sensor de platina (CON-1).



Figura 21: Medidor utilizado para ler os valores de pH (b) e condutividade (a)

Para o estudo da influência da temperatura na viscosidade da barbotina foi utilizado um termómetro analógico com subdivisão ao grau Celsius. Em cada ensaio foi também realizado um controlo da temperatura sendo que após a medição da viscosidade da barbotina, em cada ponto, era lida a temperatura da mesma e no final se realizou uma média.

Para medir a viscosidade das pastas cerâmicas utilizou-se um viscosímetro marca Brookfield, modelo DV-E, com o spindle 02 e uma rotação de 30 rpm (figura 22 (a)). Para medir a densidade utilizou-se um picnómetro como o mostrado na figura 22 (b).



Figura 22: Viscosímetro de Brookfield (a) e picnómetro (b) utilizados para medir as características reológicas das barbotinas

Para as medições da viscosidade foi preparada uma barbotina para cada ensaio com cerca de 1600 g/L. Entre 700 e 900 g da barbotina preparada foram transferidas para um copo onde foram adicionadas pequenas quantidades de desfloculante de cada vez procedendo-se a uma agitação de 30 s passando depois para a medição da viscosidade deixando o spindle submerso pela amostra durante um minuto. Este procedimento foi repetido para todos os pontos das curvas de desfloculação realizadas.

Todas as massas foram pesadas numa balança com precisão de duas casas decimais.

Para estabelecer as curvas de desfloculação utilizou-se a ferramenta Excel seguindo os passos presentes no ponto II do anexo A.

De modo a ter alguma noção da composição de cada polímero individualmente foram feitas análises elementares e FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*) na

Universidade de Aveiro, utilizando as amostras das soluções de cada polímero (A, B, C e D) assim como o desfloculante atualmente utilizado (D.A.).

Para a realização das análises elementares utilizou-se o equipamento representado na figura 23.

Este equipamento determina a quantidade de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre presentes em materiais orgânicos. No entanto, apenas se fez a análise elementar dos polímeros ao carbono, hidrogénio e azoto.



Figura 23: Equipamento utilizado para as análises elementares aos polímeros

Este aparelho está ligado a um computador externo para onde exporta os resultados adquiridos. A amostra utilizada é pesada rigorosamente tendo cerca de 2 miligramas. Primeiramente passa por uma fase de purga onde é selada e purgada de quaisquer gases atmosféricos presentes na amostra. Seguidamente passa por uma fase de combustão onde percorre uma fornalha a 1100°C e está presente oxigénio de modo a que esta combustão seja rápida e completa. Os produtos resultantes da combustão passam por uma segunda fornalha (850°C). Por fim, na fase de análise, os gases de combustão passam por um analisador infravermelho de água (H₂O). Depois da humidade ter sido removida, os gases de combustão passam por dois detetores: o primeiro de dióxido de carbono (CO₂) e um segundo de dióxido de enxofre (SO₂). O azoto é medido através de condutividade térmica. Os resultados finais são fornecidos em percentagem mássica.

Para as análises FTIR, o aparelho de infravermelho utilizado foi um espectrômetro FTIR com acessório de ATR (figura 24).

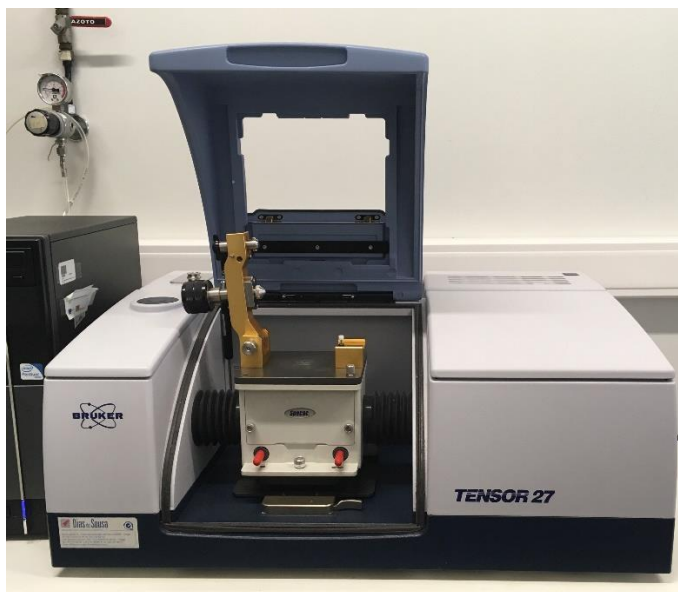


Figura 24: Aparelho de infravermelho utilizado para as análises aos polímeros

Este aparelho é composto por uma fonte de radiação infravermelha que emite radiação que irá passar por um interferômetro antes de incidir na amostra. Ao incidir na amostra, parte da radiação é absorvida e a restante incide sobre um detetor que gera um interferograma mostrando a intensidade da radiação detetada em função do deslocamento, x , do espelho móvel. Aplicando transformadas de Fourier ao interferograma obtém-se o espectro de infravermelho da amostra analisada. A figura 25 mostra o esquema de funcionamento de um espectrofotômetro FTIR.

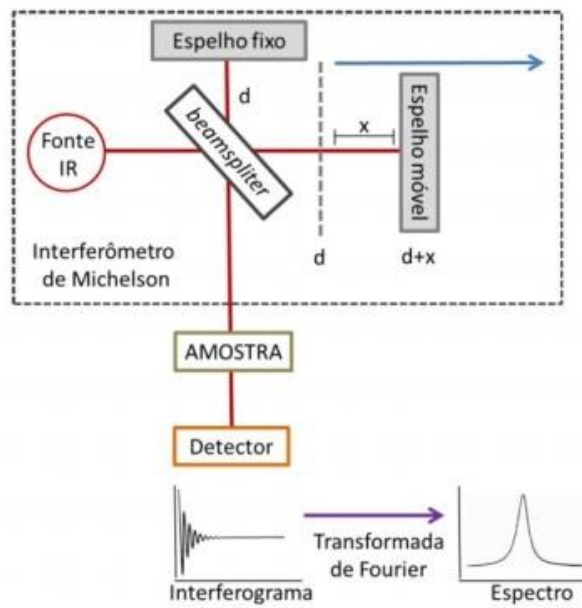


Figura 25: Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro FTIR.⁽¹²⁾

Os espectros foram obtidos recorrendo à reflexão total atenuada (ATR) onde a amostra foi colocada sobre um cristal de reflexão interna de diamante. Neste método de análise, e uma vez que o cristal de reflexão interna tem um índice de refração superior ao do material, a radiação incidente irá sofrer reflexão total sendo esta atenuada incidindo depois na amostra.

4 Resultados e discussão

O principal objetivo do trabalho realizado foi a análise e otimização da produção de pó, resultante da atomização da barbotina, de acordo com o procedimento que habitualmente é utilizado na empresa avaliando a melhor maneira de aumentar essa quantidade mantendo os custos energéticos associados.

O atomizador utilizado consegue evaporar cerca de 5,5 m³ de água por hora. Se a barbotina a atomizar sofrer um aumento de densidade de 1680 g/L para 1720 g/L irá obter-se um aumento de produtividade no atomizador de 19,15% (ponto 1-I do anexo A)

No entanto, ao aumentar a densidade da pasta atomizada a viscosidade desta irá aumentar. Com o aumento da viscosidade da barbotina, as bombas que a encaminham desde os poços de armazenamento até ao atomizador terão de fazer um esforço maior, ou seja, aumentar-se-á o consumo energético. A melhor maneira de rentabilizar este processo de otimização é aumentar a densidade da barbotina mantendo uma viscosidade baixa.

Para isso realizou-se o estudo reológico da barbotina, incluindo o efeito do pH/conductividade da água de moagem das matérias-primas, temperatura e tipo e quantidade de desfloculante utilizado, nomeadamente para se encontrar um desfloculante mais eficiente que possibilitasse a obtenção de uma barbotina com densidade mais alta sem comprometer a sua viscosidade.

4.1 Efeito do pH/conductividade da água de moagem das matérias-primas na viscosidade da barbotina

Começou-se então pelo estudo da influência do pH da água de moagem das matérias-primas e, conseqüentemente, a sua condutividade, na viscosidade da pasta cerâmica.

Para isso, ajustou-se o pH da água a utilizar a diferentes valores, num intervalo de 2 a 14, por adição de hidróxido de potássio ou ácido clorídrico e foi medida a sua condutividade. Seguidamente juntou-se pó resultante da secagem da barbotina inicial a cada um dos solventes aquosos assim obtidos, acertando a densidade da barbotina em 1444 g/L. A viscosidade de cada amostra foi medida no viscosímetro de Brookfield. As figuras 26 e 27 mostram os resultados obtidos.

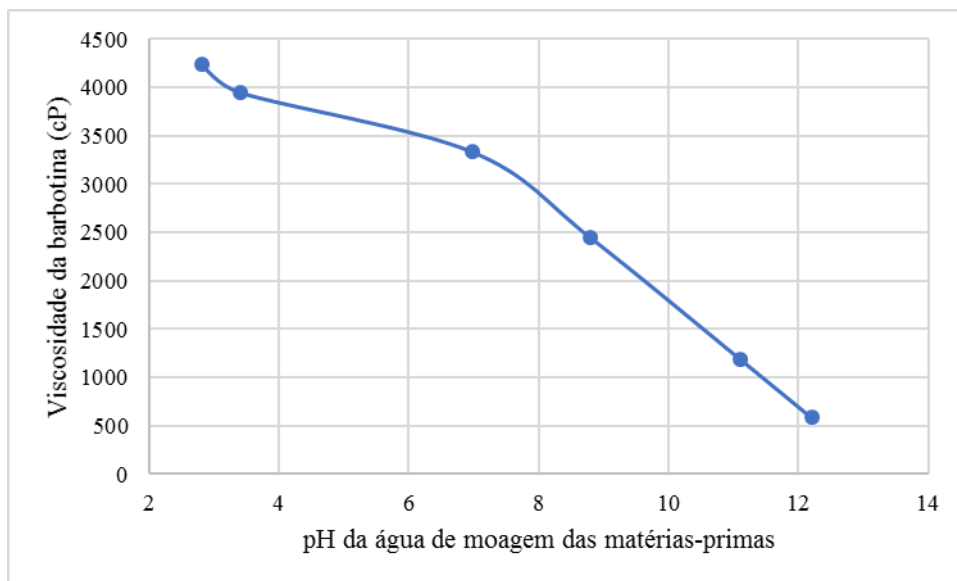


Figura 26: Influência do pH da água de moagem das matérias-primas na viscosidade da barbotina. Estudo realizado a 16°C.

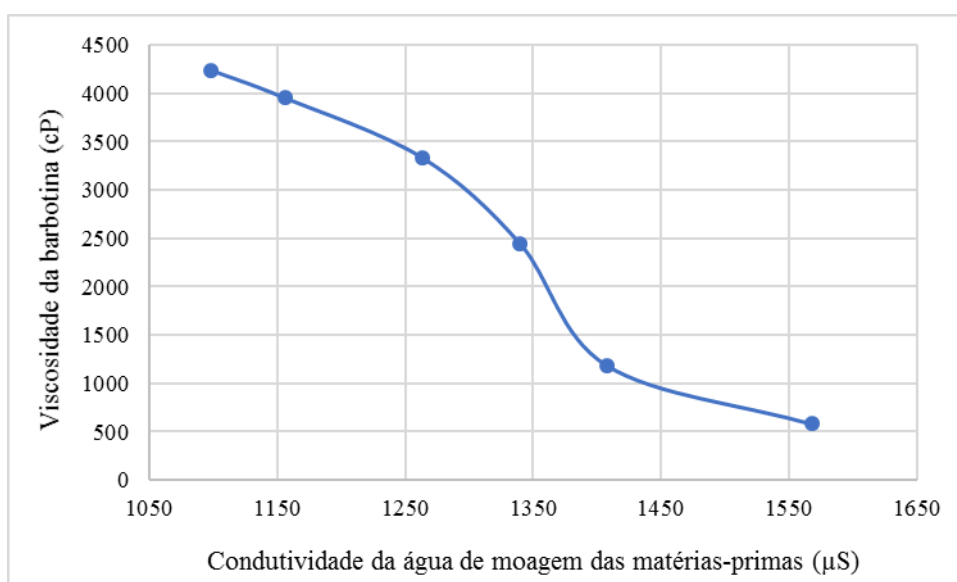


Figura 27: Influência da condutividade da água de moagem das matérias-primas na viscosidade da barbotina. Estudo realizado a 16°C

Tal como esperado, verificou-se que o pH e, conseqüentemente, a condutividade da água de moagem das matérias-primas plásticas influencia a viscosidade da barbotina. Quanto maior o/a pH/condutividade, menor será a viscosidade da pasta cerâmica.

Assim, trabalhar no intervalo básico de pH (>8), ou seja, onde a condutividade da água é maior, melhora significativamente as características reológicas das barbotinas facilitando o seu manuseamento e rentabilidade do processo.

4.2 Efeito da temperatura na viscosidade da barbotina

Para a análise do efeito da temperatura na viscosidade da barbotina foi retirada uma amostra de pasta do moinho em produção e aquecida em banho maria. Seguidamente agitou-se e leu-se a sua viscosidade. Este procedimento foi repetido para vários outros pontos à medida que a temperatura da pasta cerâmica ia diminuindo. O gráfico presente na figura 28 mostra os resultados obtidos.

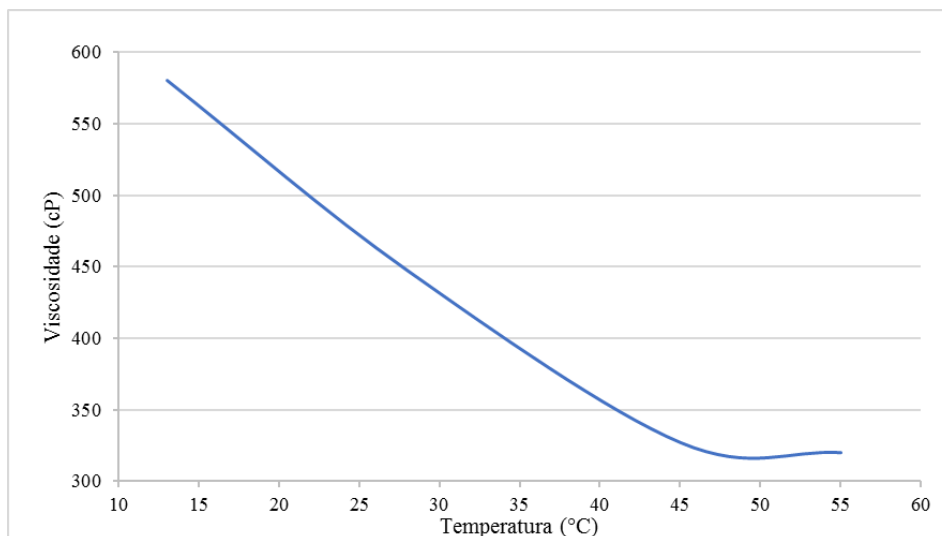


Figura 28: Influência da temperatura da barbotina na sua viscosidade. Ensaios realizados a pH 12,3.

Pela análise do gráfico acima é possível verificar que à medida que a temperatura aumenta, a viscosidade da barbotina desce. Esta diminuição da viscosidade da barbotina pode ocorrer devido à diminuição da viscosidade da água com o aumento da temperatura e pelo facto de, ao aumentar a temperatura a energia cinética das partículas aumentará, diminuindo a interação entre as partículas fazendo com que ocorra uma difusão mais rápida. No entanto, após os 40°C esse decréscimo não é tão acentuado como até aí. Isto pode ser justificado pelo facto de, ao aumentar a temperatura, as partículas da barbotina podem adquirir energia cinética suficiente para ultrapassar a barreira das forças repulsivas começando a aumentar a viscosidade.

Assim, a zona de melhor manuseamento da barbotina é entre os 45 e os 50°C.

4.3 Efeito dos desfloculantes na viscosidade da barbotina

Após se terem definido valores de pH e temperatura adequados para o objetivo deste estudo, estudou-se o efeito de diferentes agentes desfloculantes. Para isso, utilizou-se a formulação base da barbotina, a uma densidade de 1600 g/L. A esta barbotina foram adicionadas, pouco a pouco, pequenas quantidades de desfloculante.

Como agentes desfloculantes foram utilizadas soluções constituídas pelo desfloculante atualmente utilizado, D.A., e por cada uma das soluções de polímero fornecidas (A, B, C e D). Isto é, como ensaio de referência, procedeu-se à medição da viscosidade da barbotina utilizando apenas D.A (curva a cheio em cada um dos gráficos abaixo). Para os restantes ensaios foram adicionadas diferentes percentagens de solução de cada polímero (0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0% (m de solução de polímero/m de D.A.) a 100 g de D.A. sendo a solução resultante o desfloculante adicionado à barbotina.

Nos gráficos apresentados nas figuras abaixo estão presentes as curvas de desfloculação obtidas utilizando cada uma das soluções de polímeros (A, B, C e D) misturadas com D.A., assim como a curva de desfloculação obtida utilizando apenas o desfloculante atualmente utilizado na empresa (D.A.).

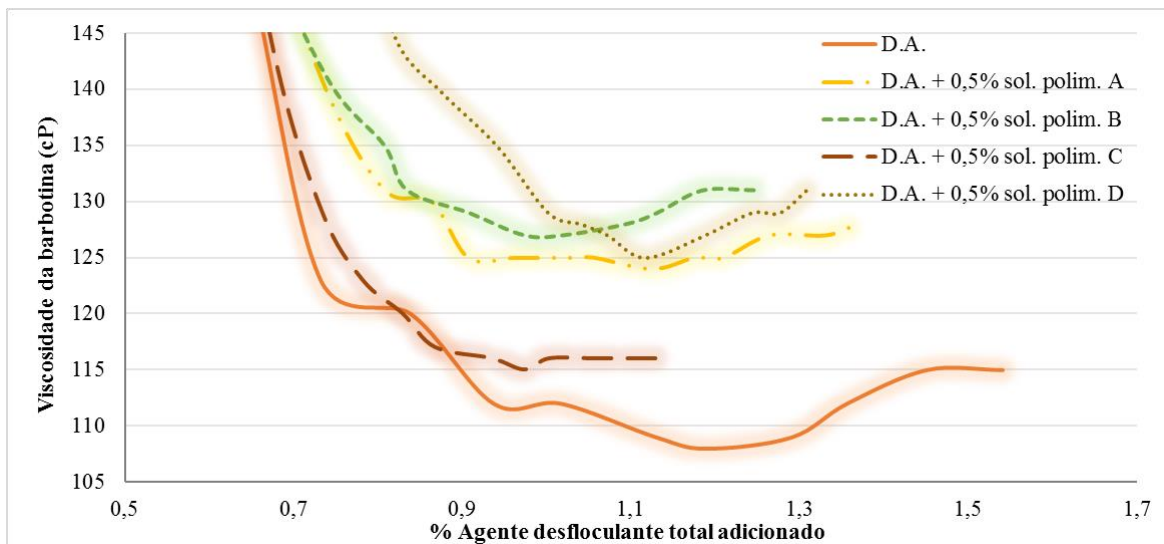


Figura 29: Curvas de desfloculação do material argiloso obtidas por medição da sua viscosidade em função da percentagem de desfloculante adicionado contendo 0,5% da solução de cada polímero. O ensaio referência (D.A.) foi realizado a pH=6,803 e 15,9°C e os restantes a pH 6,786 e 15,7°C de temperatura.

Tal como é visível no gráfico da figura 29, para uma concentração de 0,5% (m de solução de polímero/m de D.A.) de qualquer solução de polímero, os valores de viscosidade da barbotina, foram semelhantes ou superiores quando se adicionou cada uma das soluções

de polímeros em estudo, ou seja, não se conseguiu descer a viscosidade para um valor inferior ao obtido atualmente utilizando o desfloculante fornecido. Isto torna inviável as composições com 0,5% de solução de polímero pois o preço iria subir desnecessariamente prejudicando a desfloculação do material argiloso e, conseqüentemente, a rentabilidade do processo.

Para uma concentração de 1,0% (m de solução de polímero/m de D.A.) de solução de polímero os resultados já foram mais favoráveis na medida em que se conseguiu descer o valor da viscosidade para um valor mais baixo que o atual tal como mostra a figura 30.

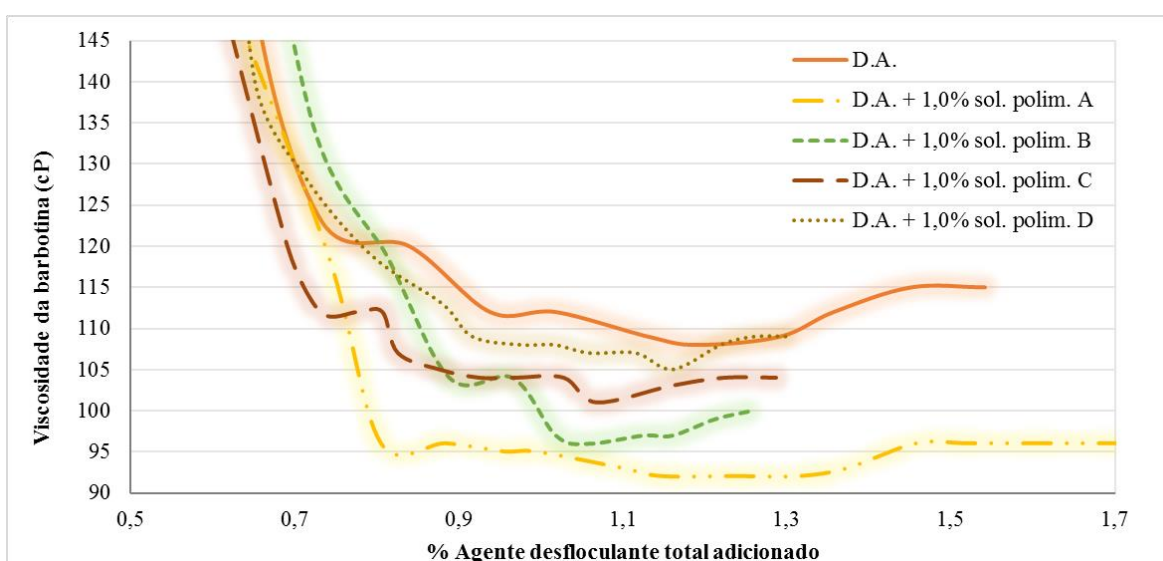


Figura 30: Curvas de desfloculação do material argiloso obtidas por medição da sua viscosidade em função da percentagem de desfloculante adicionado contendo 1,0% da solução de cada polímero. O ensaio referência (D.A.) foi realizado a $\text{pH}=6,803$ e $15,9^{\circ}\text{C}$ e os restantes a $\text{pH} 6,797$ e $16,0^{\circ}\text{C}$ de temperatura.

Pela análise do gráfico da figura 30 verifica-se ainda que, embora todos os ensaios em que foi adicionada solução de polímero ao D.A. apresentem melhores resultados que a amostra de referência sem solução de polímero adicionado, o que desflocula melhor a parte argilosa da barbotina é a solução contendo polímero A uma vez que apresenta menores valores de viscosidade.

Aumentando a quantidade de solução de polímero adicionada para 1,5% (figura 31) verifica-se que é, novamente, o polímero A o que apresenta resultados mais vantajosos. Para esta concentração, a adição de desfloculantes contendo as soluções de polímeros B e D resultou em maiores valores de viscosidade. Os mínimos de viscosidade atingidos para cada curva são superiores aos valores obtidos para 1,0% (m de solução de polímero/m de D.A.), o que indica que estes polímeros, a esta concentração de 1,5%, podem contribuir para um

aumento da floculação. Além disso, as curvas referentes aos polímeros B e D estão situadas acima da curva do desfloculante usado atualmente, ou seja, apresentam piores resultados que os atuais. A curva de desfloculação com solução de polímero C ainda apresenta decréscimo de viscosidade embora não tão significativos como os obtidos com a adição de solução de polímero A.

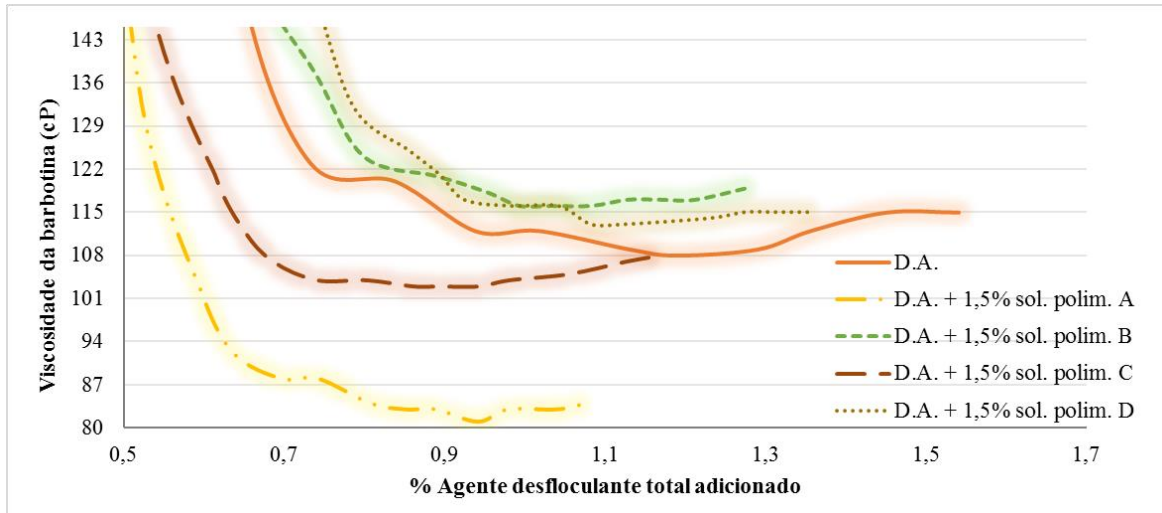


Figura 31: Curvas de desfloculação do material argiloso obtidas por medição da sua viscosidade em função da percentagem de desfloculante adicionado contendo 1,5% da solução de cada polímero. O ensaio referência (D.A.) foi realizado a pH=6,803 e 15,9°C e os restantes a pH 6,854 e 15,2°C de temperatura.

Para uma concentração de 2,0% (m de solução de polímero/m de D.A.) todas as curvas com solução de polímero apresentam valores de viscosidade superiores aos obtidos atualmente, ou seja, não desfloculam as matérias-primas argilosas tão bem como o que é utilizado hoje em dia na produção.

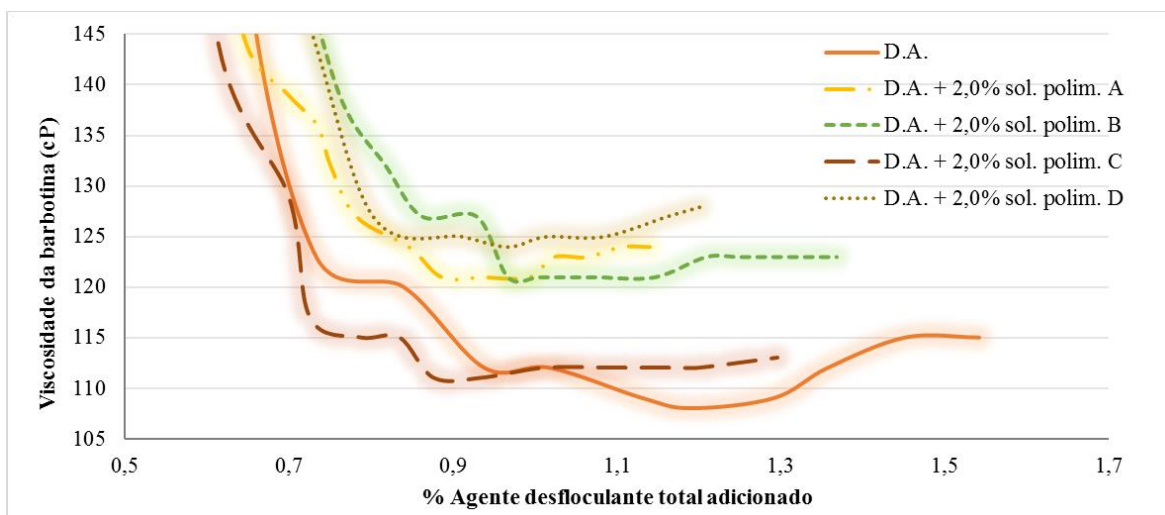


Figura 32: Curvas de desfloculação do material argiloso obtidas por medição da sua viscosidade em função da percentagem de desfloculante adicionado contendo 2,0% da solução de cada polímero. O ensaio referência (D.A.) foi realizado a pH=6,803 e 15,9°C e os restantes a pH 6,835 e 14,8°C de temperatura.

Fazendo então uma análise global aos resultados obtidos verifica-se que a melhor opção seria adicionar 1,5% de solução de polímero A ao desfloculante atual conseguindo-se assim obter valores de viscosidade do material argiloso bem mais baixos que os atuais, com uma densidade de, aproximadamente, 1600 g/L, tal como mostra a figura 33.

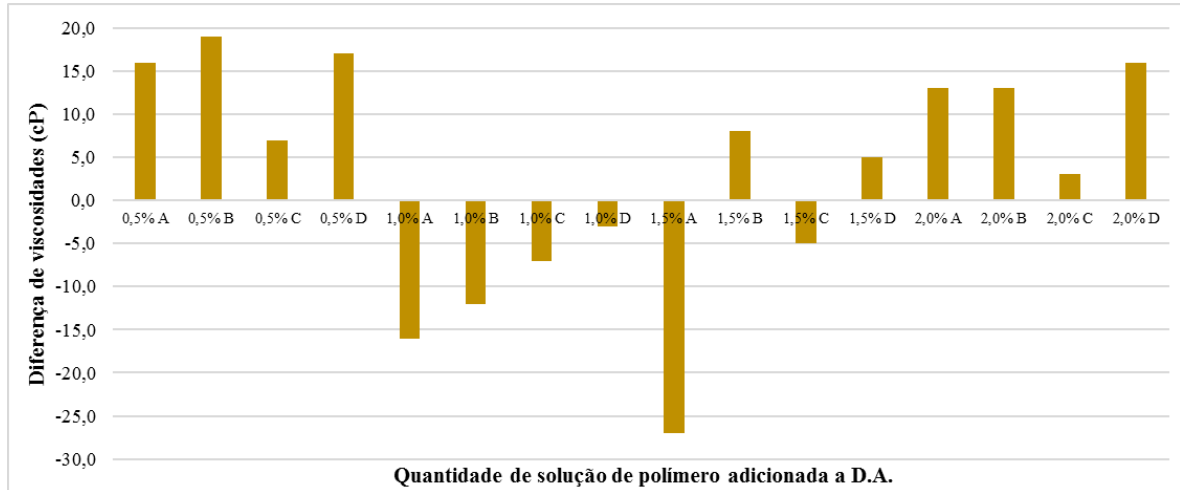


Figura 33: Diferença de valores mínimos de viscosidade verificados em cada ensaio, comparativamente ao ensaio de referência

De modo a verificar se os resultados destes ensaios se mantinham procedeu-se à repetição do ensaio de referência, ou seja, só com a adição de D.A. à barbotina e repetiu-se também o ensaio em que o desfloculante usado foi D.A. com 1,5% (m de solução de polímero/m de D.A.) de solução de polímero A uma vez que foi o ensaio que apresentou resultados mais vantajosos para a empresa. Os resultados obtidos foram comparados com os primeiros ensaios, tal como mostram as figuras 34 e 35 abaixo indicadas.

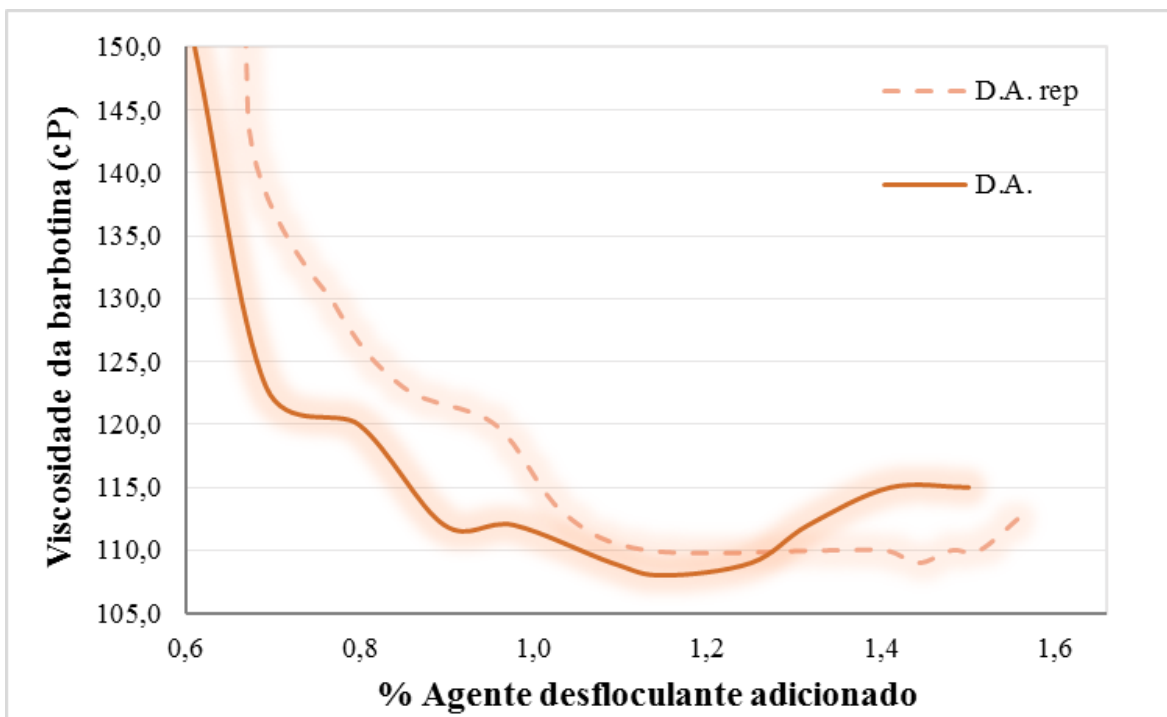


Figura 34: Curvas de desfloculação do material argiloso obtidas por medição da sua viscosidade em função da percentagem de desfloculante adicionado. O ensaio referência (D.A.) foi realizado a pH=6,803 e 15,9°C e o de repetição a pH 6,805 e 14,8°C de temperatura.

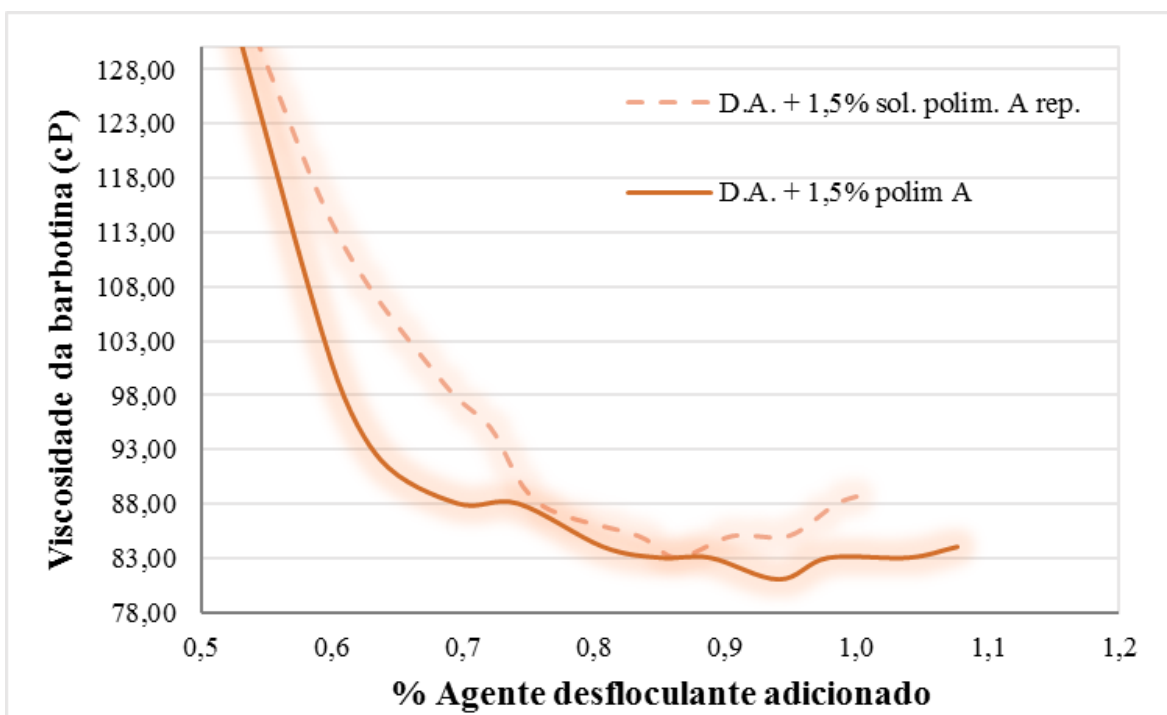


Figura 35: Curvas de desfloculação do material argiloso obtidas por medição da sua viscosidade em função da percentagem de desfloculante adicionado. O ensaio referência (D.A.+1,5% sol. polim. A) foi realizado a pH=6,854 e 15,2°C e o de repetição a pH 6,805 e 14,8°C de temperatura.

Analisando as figuras acima é possível verificar que, embora as curvas dos dois ensaios não estejam totalmente sobrepostas são bastante semelhantes podendo assim garantir que os resultados apresentam repetição. O fator temperatura pode ter influenciado estes resultados uma vez que a temperatura a que se realizaram os ensaios de repetição era mais baixa relativamente aos ensaios de referência podendo, por isso, ser necessário adicionar maior quantidade de desfloculante para se obter o mesmo grau de desfloculação. No entanto, dever-se-iam realizar mais réplicas destes ensaios e fazer uma análise estatística que permitisse avaliar com mais certeza a repetição dos resultados e o significado das diferenças encontradas.

4.4 Avaliação da influência do tempo de repouso das suspensões na sua viscosidade

Uma vez que, tal como já referido, a viscosidade das barbotinas varia com o tempo em que esta está em repouso, um outro fator estudado aquando a realização dos ensaios anteriormente descritos foi a tixotropia das pastas obtidas. No contexto cerâmico, a tixotropia é estudada através da medição da viscosidade da barbotina após períodos de repouso. Assim, foi lido o valor de viscosidade das barbotinas após 1, 5, 7 e 10 minutos de repouso, tendo-se obtido os valores presentes na tabela 1. A tixotropia de cada ensaio foi medida quando se atingiu o segundo valor de viscosidade para o qual o sistema já apresentava flocculação (células sombreadas a cinzento nas tabelas dos resultados presentes no Anexo B).

Tabela 1: Valores de viscosidade obtidos para as diferentes composições aquando o estudo da tixotropia dos materiais argilosos

Tixotropia					
Mistura adicionada	0 min	1 min	5 min	7 min	10 min
<i>D.A.</i>	<i>112 cP</i>	<i>112 cP</i>	<i>117 cP</i>	<i>127 cP</i>	<i>131 cP</i>
D.A. + 0,5% sol. polim. A	125 cP	125 cP	144 cP	151 cP	156 cP
D.A. + 0,5% sol. polim. B	129 cP	129 cP	149 cP	153 cP	165 cP
D.A. + 0,5% sol. polim. C	116 cP	116 cP	131 cP	136 cP	144 cP
D.A. + 0,5% sol. polim. D	129 cP	129 cP	147 cP	151 cP	156 cP
D.A. + 1,0% sol. polim. A	96 cP	96 cP	100 cP	100 cP	103 cP
D.A. + 1,0% sol. polim. B	97 cP	97 cP	100 cP	117 cP	117 cP
D.A. + 1,0% sol. polim. C	104 cP	104 cP	117 cP	117 cP	123 cP
D.A. + 1,0% sol. polim. D	109 cP	109 cP	119 cP	121 cP	131 cP
D.A. + 1,5% sol. polim. A	83 cP	83 cP	91 cP	94 cP	95 cP
D.A. + 1,5% sol. polim. B	117 cP	117 cP	133 cP	135 cP	144 cP
D.A. + 1,5% sol. polim. C	105 cP	109 cP	117 cP	121 cP	127 cP
D.A. + 1,5% sol. polim. D	115 cP	120 cP	128 cP	133 cP	145 cP
D.A. + 2,0% sol. polim. A	123 cP	123 cP	143 cP	153 cP	161 cP
D.A. + 2,0% sol. polim. B	123 cP	123 cP	143 cP	160 cP	164 cP
D.A. + 2,0% sol. polim. C	112 cP	112 cP	129 cP	131 cP	139 cP
D.A. + 2,0% sol. polim. D	125 cP	127 cP	145 cP	149 cP	177 cP

Pelos resultados obtidos aquando o estudo tixotrópico dos materiais argilosos é possível verificar que independentemente do polímero adicionado ao desfloculante atual (D.A.), para uma concentração de 0,5% e 2,0% (m de solução de polímero/m de D.A.), a viscosidade do sistema aumenta mais com o tempo, pelo que se conclui que flocula mais rapidamente do que no caso do desfloculante atualmente usado sendo, por isso, mais tixotrópico do que se obtém sem a adição de qualquer polímero.

Para concentrações de 1,0% e 1,5% (m de solução de polímero/m de D.A.) de solução de polímero A adicionado ao D.A. o sistema apresenta um comportamento tixotrópico mais favorável que o atual, isto é, para o mesmo intervalo de tempo, a barbotina desfloculada com adição de polímero A apresenta menor viscosidade, ou seja, menor floclulação que a barbotina desfloculada apenas com o desfloculante atual.

4.5 Caracterização dos desfloculantes

Foram realizadas algumas análises individuais a cada um dos polímeros utilizados assim como ao desfloculante usado atualmente pela empresa (D.A.) com o objetivo de se conseguir alguma informação acerca da sua composição e/ou estrutura uma vez que a informação disponível para estas amostras comerciais é muito reduzida. As análises realizadas foram a análise elementar onde se passou a conhecer parte da composição elementar de cada composto e a análise por espectroscopia de infra vermelho (FTIR - *Fourier transform infrared spectroscopy*) que permitiu estabelecer algumas semelhanças ou diferenças entre os polímeros assim como uma melhor compreensão de grupos funcionais provavelmente presentes.

Os resultados obtidos na análise elementar realizada a cada uma das amostras estão na tabela 2. Destes resultados não é possível chegar a nenhuma conclusão sendo a amostra C a que leva a mais interrogações dada a elevada percentagem de carbono, em comparação com a percentagem de hidrogénios, que apresenta. Para que fosse possível fazer estas análises, as soluções de polímeros foram reduzidas a sólido através da evaporação do solvente por ação da temperatura e posteriormente lavadas com etanol e acetona e colocadas na estufa para evaporar o resto do solvente. Aquando este procedimento pode ter-se perdido algum polímero e a presença de outros compostos/aditivos poderá também ter afetado os resultados obtidos.

Tabela 2: Resultados das análises elementares obtidos para cada amostra

Nome amostra	Massa (mg)	%C	%H	%N
Amostra A	2,039	0,086	1,158	0,000
Amostra A	2,160	0,048	1,217	0,000
Amostra B	1,608	0,207	3,466	0,000
Amostra B	2,479	0,088	3,561	0,000
Amostra C	2,105	24,461	5,034	0,000
Amostra C	2,370	24,290	4,853	0,000
Amostra D	2,540	7,799	5,430	0,000
Amostra D	2,444	9,103	4,414	0,000
D.A.	4,547	0,253	4,121	0,000
D.A.	2,394	0,147	4,530	0,000

Da análise FTIR obtiveram-se os espectros presentes na figura 36. No anexo B estão presentes cada espectro em separado de modo a facilitar a análise.

Da análise aos espectros é possível verificar a semelhança entre os polímeros A e B assim como as semelhanças de cada um destes polímeros com o ‘espectro referência’ do desfloculante atualmente utilizado na empresa.

As notas técnicas correspondentes ao polímero C, fornecidas pela empresa que o comercializa, diziam que se tratava de um poliacrilato a 50%. Pela análise ao espectro obtido para este polímero e, por comparação ao espectro de um poliacrilato, é possível verificar que o ácido carboxílico se encontra ionizado uma vez que não aparece o pico a 1700 cm^{-1} mas sim deslocado para números de onda mais baixos, como mostram as figuras 42 e 43. Isto acontece uma vez que o pH da solução do polímero C é ligeiramente ácido (6,595).

Quanto ao polímero D, analisando o espectro obtido não é possível concluir nada uma vez que os picos não estão bem definidos e são de grandes dimensões. Na nota técnica fornecida apenas há referência a que este polímero apresenta uma concentração de hidróxido de sódio inferior a 35%.

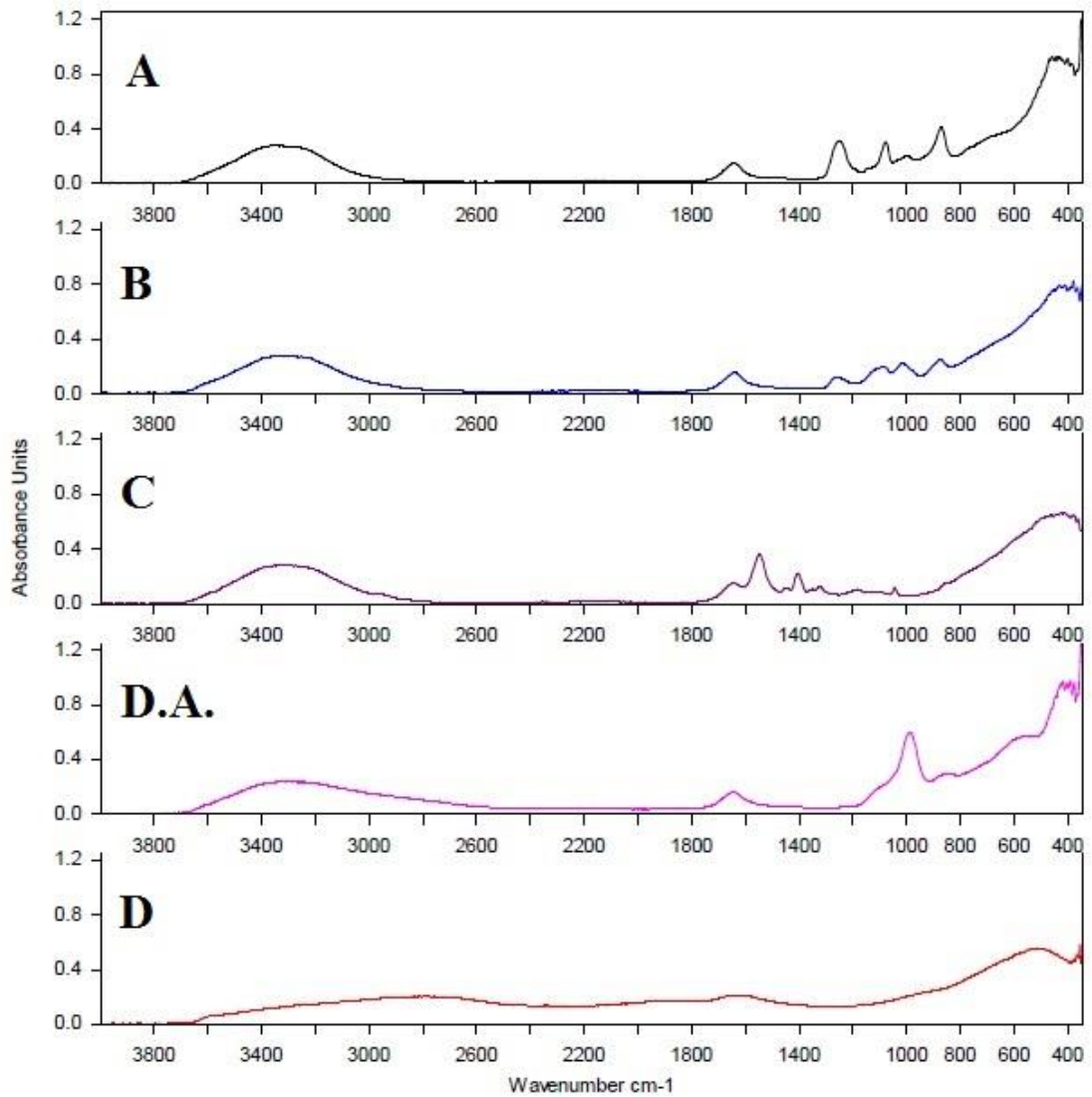


Figura 36: Espectros obtidos para as amostras de polímeros e desfloculante atual.

Fazendo uma análise global aos resultados obtidos das análises realizadas verifica-se que não é fácil o conhecimento das estruturas moleculares e elementares presentes nos polímeros utilizados como agentes desfloculantes sendo necessário um tipo de análises mais aprofundadas que fornecessem resultados que pudessem justificar a melhor capacidade de desfloculação de um determinado polímero.

5 Conclusões e trabalho futuro

5.1 Conclusões

As características reológicas das barbotinas são bastante importantes no processo produtivo descrito. O objetivo é fazer com que as pastas cerâmicas apresentem altas densidades e reduzidas viscosidades para que o custo energético seja mínimo.

Assim, depois do estudo reológico elaborado neste trabalho, chegou-se à conclusão de que a zona de trabalho mais favorável é utilizando água de moagem das matérias-primas a pH elevado (>8) juntamente com temperaturas entre os 45 e os 50 °C. Estes fatores diminuem a viscosidade da barbotina diminuindo a quantidade de desfloculante adicionado à pasta.

Relativamente à avaliação do efeito dos desfloculantes na viscosidade das barbotinas foi possível concluir que, ao ser adicionado 1,5 % de solução de polímero A ao desfloculante atualmente utilizado na empresa, a viscosidade diminui para valores consideravelmente mais baixos que os atuais. Assim, conclui-se que a solução de polímero A, em concentração de 1,5% (m de solução de polímero/m de D.A.), é a mais vantajosa podendo haver um aumento de produção significativo. Além do decréscimo da viscosidade da barbotina, o desfloculante constituído por D.A. e 1,5% (m de solução de polímero A/m de D.A.), também reduz a tixotropia da barbotina em comparação com os valores obtidos para o ensaio com adição apenas de D.A..

Relativamente às análises elementares e espectroscopia de infravermelhos realizadas a cada polímero individualmente não foi possível chegar a nenhuma justificação em relação ao melhor poder desfloculante do polímero A relativamente aos restantes.

Após a conclusão deste estudo procedeu-se à implementação, no processo produtivo, da formulação de desfloculante em que se obtiveram resultados mais vantajosos, ou seja, testou-se a nível industrial a eficiência do desfloculante composto por D.A. + 1,5% de solução de polímero A.

Os resultados obtidos industrialmente foram positivos sendo que se acelerou o processo de descarga de barbotina em 5 segundos dado o decréscimo de viscosidade da pasta. Também a tixotropia da barbotina melhorou comparativamente à tixotropia que apresentava anteriormente utilizando somente “D.A.”, sendo compatíveis com os resultados obtidos laboratorialmente.

5.2 Trabalho futuro

Apontando agora projetos futuros pode-se otimizar ainda mais este mecanismo de desfloculação percorrendo vários caminhos.

Considerando o polímero A o polímero “ideal”, pode optar-se por variar a concentração do silicato utilizado assumindo assim que a capacidade iônica do silicato atual excede ou não as necessidades desfloculantes da pasta em análise. Uma outra opção de melhoria pode ser a introdução de pequenas quantidades de tripolifosfato ao desfloculante uma vez que este composto tem um grande poder desagregador que poderá baixar a viscosidade para valores mais baixos.

Um outro caminho poderá ser a procura por um polímero mais eficiente que o A. A diferença entre os polímeros A e B, consoante as notas técnicas disponibilizadas pelo fornecedor, é a sua concentração de fósforo sendo o polímero A aquele que apresenta menor concentração deste elemento. Pelos resultados obtidos laboratorialmente é visível a diminuição de viscosidade da barbotina aquando a diminuição da concentração de fósforo no polímero utilizado. Daí, pode proceder-se a ensaios utilizando polímeros com uma concentração de fósforo ainda menor que a presente no polímero A verificando se a viscosidade da barbotina decresce ainda mais.

Aquando este trabalho futuro deve ter-se especial atenção à tixotropia da barbotina uma vez que este é também um fator bastante importante para a otimização do processo industrial querendo ser também minimizada.

Relativamente aos desfloculantes utilizados, com o objetivo de estudar qual o tipo de polímero que melhor desflocula a pasta poder-se-iam realizar análises aos pesos moleculares de cada um. Estas análises poderiam ajudar a identificar o comprimento da cadeia polimérica reduzindo o leque de polímeros a ser testados.

6 Bibliografia

1. História da cerâmica [Internet]. Artesanato: projeto experimental. Available from: goo.gl/Ay9t00
2. SACMI. Tecnología cerámica aplicada. Castellón, Espanha: Faenza Editrice Ibérica; 2004. Volume I.
3. SACMI. Tecnología cerámica aplicada. Faenza Editrice Ibérica; 2004. Volume II.
4. Bragança SR. Características da barbotina [Internet]. [cited 2017 Mar 18]. Available from: goo.gl/IDtwvv
5. Ferreira JMF. 10. Reologia de suspensões coloidais de materiais cerâmicos. In: Castro AG de, Covas JA, Diogo AC, editors. Reologia e suas aplicações industriais. Lisboa, Portugal: Instituto piaget; 2001. p. 311–39.
6. Sebenta de reologia de Engenharia cerâmica e do vidro. Universidade de Aveiro; 1994.
7. Ferrero J. Mecanismos de desfloculação [Internet]. Tecnología de los Materiales Cerámicos. [cited 2017 May 23]. Available from: <http://ceramica.name/>
8. Steffe JF. Rheological methods in food process engineering. East Lansing, USA: Freeman Press; 1996.
9. Reologia de fluidos [Internet]. Universidade de São Paulo. [cited 2017 Jun 20]. Available from: goo.gl/d36i7g
10. Gomes CM, Dos Reis JP, Luiz JF, De Oliveira APN De, Hotza D. Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas. Cerâmica. 2005;51(320):336–42.
11. Pozzi P, Galassi C. La reologia dei materiali ceramici tradizionali. Gruppo editoriale Faenza Editrice S.P.A.; 1994.

12. Lima CA. Caracterização bioquímica de lesões neoplásicas via espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier [Dissertação de mestrado]. [São Paulo, Brasil]: Universidade de São Paulo; 2015.
13. Kaneko Y, Iyi N, Matsumoto T, Kitamura K. Preparation of higher-ordered inorganic–organic nanocomposite composed of rodlike cationic polysiloxane and polyacrylate. *J Mater Chem*. 2005;15:1572–5.
14. Lomax SQ, Fisher SL. An investigation of the removability of naturally aged synthetic picture varnishes. *J Am Inst Conserv* [Internet]. 1990;29(2):181–91. Available from: goo.gl/XuoQTK

7 Anexos

7.1 Anexo A: Exemplos de cálculo

I. Otimização do processo de produção de pó no atomizador

Prepararam-se duas barbotinas distintas, uma com 1680g/L e outra com 1720g/L. Colocaram-se 100g de cada uma na estufa até secar totalmente e depois procedeu-se à sua pesagem. A barbotina com densidade de 1680g/L possui 66,9% de sólidos, logo, 33,1% de água. Já numa barbotina com 1720g/L há 29,3% de água, ou seja, 70,7% de sólidos.

Sabendo que o caudal de água evaporada ($H_2O\ ev.$) é dado pela equação presente em (5),

$$Pf = \frac{H_2O\ ev.}{Y} \quad (5)$$

sendo Pf a quantidade de pó produzido pelo atomizador numa hora com a humidade pretendida e Y o coeficiente utilizado para calcular a água evaporada. Assim, torna-se fácil encontrar a equação necessária para o cálculo do caudal de água evaporada, expressa em (6).

$$H_2O\ ev. = Pf \times Y \quad (6)$$

Com,

$$Y = \frac{U_i\% - U_f\%}{100 - U_i\%} \quad (7)$$

sendo $U_i\%$ a percentagem de água presente na barbotina e $U_f\%$ a percentagem de água que se pretende que o pó atomizado possua.

Considerando uma humidade final do pó de: $U_f\% = 7,0$, para uma barbotina com densidade de 1680g/L, vem:

$$Y = \frac{33,1 - 7,0}{100 - 33,1} = 0,3901 \quad (8)$$

Considerando, por exemplo, uma produção horária de 14 toneladas de pó por hora, vem:

$$H_2O\ ev. = 14000 \times 0,3901 = 5461\ L/h \quad (9)$$

Conhecendo o caudal de água que o atomizador consegue evaporar por hora o cálculo do caudal de pó produzido com uma barbotina de 1720g/L, vem:

$$Y = \frac{29,3 - 7,0}{100 - 29,3} = 0,3154 \quad (10)$$

$$Pf = \frac{H_2O\ ev.}{Y} = \frac{5461}{0,3154} = 17315\ kg\ pó/h \quad (11)$$

Assim, o ganho de produção obtido se se atomizar barbotina a 1720g/L é de:

$$G.P. (\%) = \frac{17315 - 14000}{17315} \times 100\% = 19,15 \%$$

II. Exemplo de cálculo das curvas de desfloculação

O exemplo de cálculo abaixo explicado diz respeito ao ensaio em que se utilizou como desfloculante apenas D.A..

Depois de feita a barbotina com 1605 g/L de densidade colocaram-se 804,21 g num recipiente ao qual posteriormente se adicionou quantidades de desfloculante e pesaram-se 100g num outro recipiente que foi colocado na estufa durante 24 h. Ao fim das 24 h pesaram-se os sólidos tendo-se obtido 60,59 g de sólidos em 100 g de barbotina, o que significa que 39,41% era água.

Às 804,21 g de barbotina foram adicionadas pequenas quantidades de desfloculante até que fosse possível medir a viscosidade com o spindle número 2 do viscosímetro de Brookfield disponível. A cada adição de pequenas doses de desfloculante a mistura foi agitada durante 1 minuto. Depois da agitação mediu-se a viscosidade da barbotina.

A percentagem de desfloculante adicionada foi calculada pela equação (12).

$$\%Desfloc = \frac{Acumulado (g)}{Peso de sólidos (g)} \times 100\% \quad (12)$$

Onde o peso de sólidos é dado por:

$$Peso de sólidos (g) = Peso barbotina \times (100\% - \% \text{ água da barbotina}) \quad (13)$$

$$Peso de sólidos = 804,2 \times (100\% - 39,41\%) = 487,3 \text{ g} \quad (14)$$

Tomando como exemplo o segundo ponto deste primeiro ensaio, vem:

$$\%Desfloc = \frac{2,510}{487,3} \times 100\% = 0,5151\% \quad (15)$$

Para os restantes pontos e ensaios, o procedimento de cálculo é o mesmo.

7.2 Anexo B: Tabelas de resultados

Tabela 3: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A.

Data	17/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1605
Peso Barbotina (g)	804,2
% Água da Barbotina	39,41
Peso de Água (g)	316,9
Peso de Sólidos (g)	487,3
Peso sólidos em 100g/barbotina	60,59
Densidade Final (g/l)	1598
Temperatura média (°C)	15,9
pH da água	6,803

Tabela 4: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. à barbotina

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
2262	2259	2,090	2,090	0,43	1150
2259	2259	0,4200	2,510	0,52	399,0
2259	2259	0,2700	2,780	0,57	220,0
2259	2258	0,3900	3,170	0,65	150,0
2258	2258	0,4000	3,570	0,73	123,0
2258	2257	0,5200	4,090	0,84	120,0
2257	2257	0,4800	4,570	0,94	112,0
2257	2257	0,3900	4,960	1,0	112,0
2257	2256	0,5500	5,510	1,1	109,0
2256	2256	0,2900	5,800	1,2	108,0
2256	2255	0,4900	6,290	1,3	109,0
2255	2255	0,3200	6,610	1,4	112,0
2255	2254	0,4600	7,070	1,5	115,0
2254	2254	0,4400	7,510	1,5	115,0

Tabela 5: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 0,5% de solução de polímero A

Data	27/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1596
Peso Barbotina (g)	865,3
% Água da Barbotina	39,10
Peso de Água (g)	338,3
Peso de Sólidos (g)	527,0
peso solido em 100g/barbotina	60,90
Densidade Final (g/l)	1595
Temperatura média (°C)	15,6
pH da água	6,786

Tabela 6: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 0,5% de solução de polímero A à barbotina

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
115,0	112,9	2,110	2,110	0,40	701,0
112,9	112,0	0,8800	2,990	0,57	203,0
112,0	111,5	0,5100	3,500	0,66	155,0
111,5	111,1	0,4200	3,920	0,74	139,0
111,1	110,8	0,3400	4,260	0,81	131,0
110,8	110,5	0,2900	4,550	0,86	130,0
110,5	110,3	0,2300	4,780	0,91	125,0
110,3	110,0	0,2900	5,070	0,96	125,0
110,0	109,6	0,3600	5,430	1,0	125,0
109,6	109,5	0,1400	5,570	1,1	125,0
109,5	109,1	0,3600	5,930	1,1	124,0
109,1	108,8	0,2600	6,190	1,2	125,0
108,8	108,7	0,1800	6,370	1,2	125,0
108,7	108,4	0,2900	6,660	1,3	127,0
108,4	108,0	0,3500	7,010	1,3	127,0
108,0	107,8	0,2000	7,210	1,4	128,0

Tabela 7: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 0,5% de solução de polímero B

Data	27/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1599
Peso Barbotina (g)	859,2
% Água da Barbotina	39,60
Peso de Água (g)	340,3
Peso de Sólidos (g)	519,0
peso solido em 100g/barbotina	60,40
Densidade Final (g/l)	1598
Temperatura média (°C)	15,6
pH da água	6,786

Tabela 8: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 0,5% de solução de polímero B à barbotina

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
114,1	111,8	2,270	2,270	0,44	443,0
111,8	111,2	0,6200	2,890	0,56	221,0
111,2	110,9	0,3400	3,230	0,62	179,0
110,9	110,6	0,2900	3,520	0,68	150,0
110,6	110,2	0,3600	3,880	0,75	140,0
110,2	109,9	0,3100	4,190	0,81	135,0
109,9	109,8	0,1400	4,330	0,83	131,0
109,8	109,4	0,3800	4,710	0,91	129,0
109,4	109,1	0,3400	5,050	0,97	127,0
109,1	108,8	0,2400	5,290	1,0	127,0
108,8	108,4	0,3900	5,680	1,1	128,0
108,4	108,2	0,1900	5,870	1,1	129,0
108,2	108,0	0,2800	6,150	1,2	131,0
108,0	107,6	0,3300	6,480	1,2	131,0

Tabela 9: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 0,5% de solução de polímero C

Data	27/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1596
Peso Barbotina (g)	896,9
% Água da Barbotina	39,10
Peso de Água (g)	350,7
Peso de Sólidos (g)	546,2
peso solido em 100g/barbotina	60,90
Densidade Final (g/l)	1595
Temperatura média (°C)	15,7
pH da água	6,786

Tabela 10: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 0,5% de solução de polímero C à barbotina

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
113,2	110,3	2,890	2,890	0,53	239,0
110,3	109,9	0,4600	3,350	0,61	169,0
109,9	109,5	0,3500	3,700	0,68	143,0
109,5	109,2	0,3100	4,010	0,73	129,0
109,2	109,0	0,2600	4,270	0,78	123,0
109,0	108,7	0,2600	4,530	0,83	120,0
108,7	108,5	0,2100	4,740	0,87	117,0
108,5	108,1	0,3700	5,110	0,94	116,0
108,1	107,9	0,2100	5,320	0,97	115,0
107,9	107,7	0,1600	5,480	1,0	116,0
107,7	107,5	0,2900	5,770	1,1	116,0
107,5	107,2	0,2400	6,010	1,1	116,0
107,2	107,0	0,1900	6,200	1,1	116,0

Tabela 11: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 0,5% de solução de polímero D

Data	27/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1599
Peso Barbotina (g)	896,9
% Água da Barbotina	39,90
Peso de Água (g)	357,9
Peso de Sólidos (g)	539,0
peso solido em 100g/barbotina	60,10
Densidade Final (g/l)	1599
Temperatura média (°C)	15,7
pH da água	6,786

Tabela 12: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 0,5% de solução de polímero D à barbotina

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
113,1	110,0	3,080	3,080	0,57	255,0
110,0	109,5	0,5100	3,590	0,67	185,0
109,5	109,2	0,3600	3,950	0,73	168,0
109,2	108,7	0,4600	4,410	0,82	145,0
108,7	108,4	0,2900	4,700	0,87	140,0
108,4	108,0	0,3700	5,070	0,94	135,0
108,0	107,7	0,3300	5,400	1,0	129,0
107,7	107,5	0,2100	5,610	1,0	128,0
107,5	107,3	0,1700	5,780	1,1	127,0
107,3	107,1	0,2400	6,020	1,1	125,0
107,1	106,7	0,3800	6,400	1,2	127,0
106,7	106,4	0,3000	6,700	1,2	129,0
106,4	106,2	0,1800	6,880	1,3	129,0
106,2	106,1	0,1700	7,050	1,3	131,0

Tabela 13: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,0% de solução de polímero A

Data	15/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1584
Peso Barbotina (g)	702,1
% Água da Barbotina	40,40
Peso de Água (g)	283,6
Peso de Sólidos (g)	418,5
peso solido em 100g/barbotina	59,60
Densidade Final (g/l)	1581
Temperatura média (°C)	16,1
pH da água	6,797

Tabela 14: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 1,0% de solução de polímero A à barbotina

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
114,3	112,6	1,690	1,690	0,40	1051
112,6	111,9	0,6900	2,380	0,57	265,0
111,9	111,7	0,2100	2,590	0,62	151,0
111,7	111,2	0,5100	3,100	0,74	119,0
111,2	110,9	0,2700	3,370	0,81	96,00
110,9	110,6	0,3300	3,700	0,88	96,00
110,6	110,3	0,3000	4,000	0,96	95,00
110,3	110,1	0,1600	4,160	0,99	95,00
110,1	109,7	0,4400	4,600	1,1	93,00
109,7	109,5	0,2000	4,800	1,1	92,00
109,5	109,1	0,3800	5,180	1,2	92,00
109,1	108,8	0,3200	5,500	1,3	92,00
108,8	108,6	0,2500	5,750	1,4	93,00
108,6	108,2	0,3500	6,100	1,5	96,00
108,2	107,9	0,2700	6,370	1,5	96,00
107,9	107,5	0,4100	6,780	1,6	96,00
107,5	107,2	0,3500	7,130	1,7	96,00

Tabela 15: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,0% de solução de polímero B

Data	15/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1589
Peso Barbotina (g)	795,7
% Água da Barbotina	39,79
Peso de Água (g)	316,6
Peso de Sólidos (g)	479,1
peso solido em 100g/barbotina	60,21
Densidade Final (g/l)	1585
Temperatura média (°C)	16,1
pH da água	6,797

Tabela 16: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 1,0% de solução de polímero B à barbotina

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
118,5	116,4	2,090	2,090	0,44	779,0
116,4	115,8	0,5800	2,670	0,56	296,0
115,8	115,6	0,2500	2,920	0,61	192,0
115,6	115,1	0,5400	3,460	0,72	135,0
115,1	114,6	0,4300	3,890	0,81	119,0
114,6	114,3	0,3700	4,260	0,89	104
114,3	113,9	0,3700	4,630	0,97	104
113,9	113,6	0,2500	4,880	1,0	97,00
113,6	113,4	0,1900	5,070	1,1	96,00
113,4	113,1	0,3200	5,390	1,1	97,00
113,1	113,0	0,1700	5,560	1,2	97,00
113,0	112,7	0,2500	5,810	1,2	99,00
112,7	112,5	0,2100	6,020	1,3	100,0

Tabela 17: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,0% de solução de polímero C

Data	16/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1591
Peso Barbotina (g)	782,1
% Água da Barbotina	39,30
Peso de Água (g)	307,4
Peso de Sólidos (g)	474,7
peso solido em 100g/barbotina	60,70
Densidade Final (g/l)	1592
Temperatura média (°C)	15,9
pH da água	6,797

Tabela 18: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 1,0% de solução de polímero C à barbotina

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
114,8	113,1	1,760	1,760	0,37	947,0
113,1	112,5	0,5300	2,290	0,48	307,0
112,5	112,1	0,4100	2,700	0,57	167,0
112,1	111,5	0,5800	3,280	0,69	120,0
111,5	111,3	0,1900	3,470	0,73	112,0
111,3	111,1	0,2200	3,690	0,78	112,0
111,1	111,0	0,1400	3,830	0,81	112,0
111,0	110,9	0,0900	3,920	0,83	107,0
110,9	110,7	0,2400	4,160	0,88	105,0
110,7	110,4	0,2300	4,390	0,92	104,0
110,4	110,2	0,2100	4,600	0,97	104,0
110,2	109,9	0,2800	4,880	1,0	104,0
109,9	109,7	0,1900	5,070	1,1	101,0
109,7	109,3	0,4300	5,500	1,2	103,0
109,3	109,0	0,3100	5,810	1,2	104,0
109,0	108,7	0,3000	6,110	1,3	104,0

Tabela 19: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,0% de solução de polímero D

Data	16/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1593
Peso Barbotina (g)	818,5
% Água da Barbotina	40,00
Peso de Água (g)	327,4
Peso de Sólidos (g)	491,1
peso solido em 100g/barbotina	60,00
Densidade Final (g/l)	1589
Temperatura média (°C)	15,9
pH da água	6,797

Tabela 20: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 1,0% de solução de polímero D à barbotina

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
113,3	111,4	1,910	1,910	0,39	807,0
111,4	111,1	0,3500	2,260	0,46	361,0
111,1	110,5	0,5400	2,800	0,57	220,0
110,5	110,1	0,3900	3,190	0,65	141,0
110,1	109,8	0,2900	3,480	0,71	129,0
109,8	109,4	0,4100	3,890	0,79	119,0
109,4	109,0	0,4300	4,320	0,88	113,0
109,0	108,8	0,1800	4,500	0,92	109,0
108,8	108,5	0,2900	4,790	0,98	108,0
108,5	108,3	0,2000	4,990	1,0	108,0
108,3	108,1	0,2100	5,200	1,1	107,0
108,1	107,8	0,2800	5,480	1,1	107,0
107,8	107,6	0,2200	5,700	1,2	105,0
107,6	107,3	0,2900	5,990	1,2	108,0
107,3	107,1	0,2000	6,190	1,3	109,0
107,1	106,9	0,2300	6,420	1,3	109,0

Tabela 21: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero A

Data	21/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1576
Peso Barbotina (g)	802,0
% Água da Barbotina	40,50
Peso de Água (g)	324,8
Peso de Sólidos (g)	477,2
peso solido em 100g/barbotina	59,50
Densidade Final (g/l)	1569
Temperatura média (°C)	15,0
pH da água	6,854

Tabela 22: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero A à barbotina

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
114,2	112,6	1,580	1,580	0,33	1036
112,6	112,1	0,5100	2,090	0,44	245,0
112,1	111,7	0,3800	2,470	0,52	136,0
111,7	111,3	0,3900	2,860	0,60	101,0
111,3	111,2	0,1800	3,040	0,64	92,00
111,2	110,9	0,2800	3,320	0,70	88,00
110,9	110,7	0,2200	3,540	0,74	88,00
110,7	110,4	0,3100	3,850	0,81	84,00
110,4	110,1	0,2100	4,060	0,85	83,00
110,1	110,0	0,1800	4,240	0,89	83,00
110,0	109,7	0,2500	4,490	0,94	81,00
109,7	109,5	0,1800	4,670	0,98	83,00
109,5	109,2	0,2900	4,960	1,0	83,00
109,2	109,1	0,1800	5,140	1,1	84,00

Tabela 23: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero B

Data	28/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1599
Peso Barbotina (g)	883,6
% Água da Barbotina	39,80
Peso de Água (g)	351,7
Peso de Sólidos (g)	531,9
peso solido em 100g/barbotina	60,20
Densidade Final (g/l)	1595
Temperatura média (°C)	15,4
pH da água	6,854

Tabela 24: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero B à barbotina

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
114,3	111,8	2,490	2,490	0,47	395,0
111,8	111,2	0,5900	3,080	0,58	213,0
111,2	110,9	0,3800	3,460	0,65	159,0
110,9	110,4	0,4800	3,940	0,74	137,0
110,4	110,1	0,3100	4,250	0,80	124,0
110,1	109,6	0,4500	4,700	0,88	121,0
109,6	109,5	0,1500	4,850	0,91	120,0
109,5	109,2	0,2400	5,090	0,96	118,0
109,2	109,0	0,1900	5,280	0,99	116,0
109,0	108,8	0,2100	5,490	1,0	116,0
108,8	108,6	0,2700	5,760	1,1	116,0
108,6	108,3	0,2400	6,000	1,1	117,0
108,3	108,1	0,2200	6,220	1,2	117,0
108,1	107,9	0,2300	6,450	1,2	117,0
107,9	107,5	0,3600	6,810	1,3	119,0

Tabela 25: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero C

Data	21/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1605
Peso Barbotina (g)	812,5
% Água da Barbotina	38,90
Peso de Água (g)	316,1
Peso de Sólidos (g)	496,5
peso solido em 100g/barbotina	61,10
Densidade Final (g/l)	1602
Temperatura média (°C)	15,0
pH da água	6,854

Tabela 26: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero C à barbotina

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
114,2	112,3	1,890	1,890	0,38	640,0
112,3	111,6	0,6800	2,570	0,52	163,0
111,6	111,2	0,4800	3,050	0,61	121,0
111,2	111,0	0,1800	3,230	0,65	112,0
111,0	110,8	0,1800	3,410	0,69	107,0
110,8	110,5	0,2700	3,680	0,74	104,0
110,5	110,2	0,3100	3,990	0,80	104,0
110,2	109,9	0,2900	4,280	0,86	103,0
109,9	109,8	0,1600	4,440	0,89	103,0
109,8	109,5	0,2400	4,680	0,94	103,0
109,5	109,3	0,1900	4,870	0,98	104,0
109,3	109,0	0,3700	5,240	1,1	105,0
109,0	108,6	0,3500	5,590	1,1	107,0
108,6	108,4	0,2100	5,800	1,2	108,0

Tabela 27: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero D

Data	28/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1595
Peso Barbotina (g)	875,7
% Água da Barbotina	38,60
Peso de Água (g)	338,0
Peso de Sólidos (g)	537,7
peso solido em 100g/barbotina	61,40
Densidade Final (g/l)	1595
Temperatura média (°C)	15,4
pH da água	6,854

Tabela 28: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero D à barbotina

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
114,1	111,4	2,690	2,690	0,50	400,0
111,4	110,7	0,7500	3,440	0,64	308,0
110,7	110,2	0,5200	3,960	0,74	151,0
110,2	109,9	0,2700	4,230	0,79	132,0
109,9	109,5	0,3700	4,600	0,86	125,0
109,5	109,3	0,2100	4,810	0,89	121,0
109,3	109,2	0,1600	4,970	0,92	117,0
109,2	108,8	0,3100	5,280	0,98	116,0
108,8	108,5	0,3200	5,600	1,0	116,0
108,5	108,3	0,2200	5,820	1,1	113,0
108,3	108,1	0,2100	6,030	1,1	113,0
108,1	107,5	0,5800	6,610	1,2	114,0
107,5	107,3	0,2400	6,850	1,3	115,0
107,3	107,1	0,2100	7,060	1,3	115,0
107,1	106,8	0,2400	7,300	1,4	115,0

Tabela 29: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 2,0% de solução de polímero A

Data	22/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1613
Peso Barbotina (g)	882,6
% Água da Barbotina	38,40
Peso de Água (g)	338,9
Peso de Sólidos (g)	543,7
peso solido em 100g/barbotina	61,60
Densidade Final (g/l)	1612
Temperatura média (°C)	14,9
pH da água	6,835

Tabela 30: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 2,0% de solução de polímero A à barbotina

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
114,8	112,8	1,990	1,990	0,37	1220
112,8	112,4	0,4500	2,440	0,45	344,0
112,4	112,0	0,3900	2,830	0,52	163,0
112,0	111,5	0,4800	3,310	0,61	160,0
111,5	111,3	0,2100	3,520	0,65	144,0
111,3	111,0	0,2800	3,800	0,70	139,0
111,0	110,8	0,1900	3,990	0,73	136,0
110,8	110,7	0,0900	4,080	0,75	132,0
110,7	110,6	0,1700	4,250	0,78	127,0
110,6	110,2	0,3500	4,600	0,85	124,0
110,2	110,0	0,2200	4,820	0,89	121,0
110,0	109,7	0,2700	5,090	0,94	121,0
109,7	109,4	0,3100	5,400	0,99	121,0
109,4	109,3	0,1600	5,560	1,0	123,0
109,3	109,0	0,2200	5,780	1,1	123,0
109,0	108,8	0,2300	6,010	1,1	124,0
108,8	108,6	0,1900	6,200	1,1	124,0

Tabela 31:Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 2,0% de solução de polímero B

Data	22/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1595
Peso Barbotina (g)	827,5
% Água da Barbotina	40,00
Peso de Água (g)	331,0
Peso de Sólidos (g)	496,5
peso solido em 100g/barbotina	60,00
Densidade Final (g/l)	1586
Temperatura média (°C)	14,8
pH da água	6,835

Tabela 32:Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 2,0% de solução de polímero B à barbotina

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
115,3	112,8	2,520	2,520	0,51	348,0
112,8	112,1	0,7100	3,230	0,65	180,0
112,1	111,8	0,2800	3,510	0,71	155,0
111,8	111,6	0,2700	3,780	0,76	139,0
111,6	111,3	0,2800	4,060	0,82	132,0
111,3	111,1	0,2200	4,280	0,86	127,0
111,1	110,7	0,3300	4,610	0,93	127,0
110,7	110,5	0,1900	4,800	0,97	121,0
110,5	110,3	0,1900	4,990	1,0	121,0
110,3	110,1	0,2300	5,220	1,1	121,0
110,1	110,0	0,1300	5,350	1,1	121,0
110,0	109,6	0,3400	5,690	1,1	121,0
109,6	109,3	0,3100	6,000	1,2	123,0
109,3	109,1	0,2100	6,210	1,3	123,0
109,1	108,7	0,4100	6,620	1,3	123,0
108,7	108,5	0,1700	6,790	1,4	123,0

Tabela 33: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 2,0% de solução de polímero C

Data	23/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1597
Peso Barbotina (g)	825,1
% Água da Barbotina	39,00
Peso de Água (g)	321,8
Peso de Sólidos (g)	503,3
peso solido em 100g/barbotina	61,00
Densidade Final (g/l)	1594
Temperatura média (°C)	14,7
pH da água	6,835

Tabela 34: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 2,0% de solução de polímero C à barbotina

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
116,5	114,3	2,220	2,220	0,44	576,0
114,3	113,7	0,5800	2,800	0,56	187,0
113,7	113,4	0,2900	3,090	0,61	144,0
113,4	113,0	0,4300	3,520	0,70	129,0
113,0	112,9	0,1300	3,650	0,73	117,0
112,9	112,6	0,3100	3,960	0,79	115,0
112,6	112,3	0,2400	4,200	0,83	115,0
112,3	112,1	0,2100	4,410	0,88	111,0
112,1	111,8	0,2900	4,700	0,93	111,0
111,8	111,4	0,3900	5,090	1,0	112,0
111,4	111,0	0,4100	5,500	1,1	112,0
111,0	110,6	0,4100	5,910	1,2	112,0
110,6	110,5	0,1300	6,040	1,2	112,0
110,5	110,0	0,4800	6,520	1,3	113,0

Tabela 35: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 2,0% de solução de polímero D

Data	23/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1589
Peso Barbotina (g)	818,0
% Água da Barbotina	40,00
Peso de Água (g)	327,2
Peso de Sólidos (g)	490,8
peso solido em 100g/barbotina	60,00
Densidade Final (g/l)	1589
Temperatura média (°C)	14,7
pH da água	6,835

Tabela 36: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. com 2,0% de solução de polímero D à barbotina

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
114,4	112,5	1,890	1,890	0,39	767,0
112,5	112,1	0,4700	2,360	0,48	412,0
112,1	111,5	0,5200	2,880	0,59	195,0
111,5	111,2	0,2900	3,170	0,65	156,0
111,2	110,9	0,3600	3,530	0,72	147,0
110,9	110,5	0,4100	3,940	0,80	127,0
110,5	109,9	0,5400	4,480	0,91	125,0
109,9	109,7	0,2700	4,750	0,97	124,0
109,7	109,4	0,2200	4,970	1,0	125,0
109,4	109,1	0,3500	5,320	1,1	125,0
109,1	108,7	0,3800	5,700	1,2	127,0
108,7	108,5	0,2100	5,910	1,2	128,0

Tabela 37: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. – repetição

Data	29/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1607
Peso Barbotina (g)	804,1
% Água da Barbotina	37,97
Peso de Água (g)	305,3
Peso de Sólidos (g)	498,8
peso solido em 100g/barbotina	62,03
Densidade Final (g/l)	1605
Temperatura média (°C)	14,8
pH da água	6,805

Tabela 38: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A. à barbotina – Repetição

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
106,2	103,4	2,780	2,780	0,6	751,0
103,4	102,7	0,7700	3,550	0,7	145,0
102,7	102,2	0,4800	4,030	0,8	130,0
102,2	101,8	0,4100	4,440	0,9	123,0
101,8	101,2	0,5300	4,970	1,0	120,0
101,2	100,9	0,3900	5,360	1,1	113,0
100,9	100,4	0,4900	5,850	1,2	110,0
100,4	99,33	1,0300	6,880	1,4	110,0
99,33	99,00	0,3300	7,210	1,4	110,0
99,00	98,81	0,1900	7,400	1,5	109,0
98,81	98,62	0,1900	7,590	1,5	110,0
98,62	98,46	0,1600	7,750	1,6	110,0
98,46	98,20	0,2600	8,010	1,6	113,0

Tabela 39: Características da barbotina utilizada no ensaio de adição de D.A. com 1,5% de solução de polímero A – repetição

Data	29/03/2017
Densidade Inicial (g/l)	1584
Peso Barbotina (g)	802,7
% Água da Barbotina	35,97
Peso de Água (g)	288,7
Peso de Sólidos (g)	514,0
peso solido em 100g/barbotina	64,03
Densidade Final (g/l)	1584
Temperatura média (°C)	14,8
pH da água	6,805

Tabela 40: Resultados obtidos no ensaio de adição de D.A.com 1,5% de solução de polímero A à barbotina – Repetição

Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)	Acumulado	% Desfloc	visc (cP)
106,5	104,2	2,290	2,290	0,4	357,0
104,2	103,7	0,4900	2,780	0,5	131,0
103,7	103,4	0,3400	3,120	0,6	112,0
103,4	103,0	0,4000	3,520	0,7	99,00
103,0	102,8	0,1800	3,700	0,7	95,00
102,8	102,6	0,1900	3,890	0,8	88,00
102,6	102,2	0,3900	4,280	0,8	85,00
102,2	102,1	0,1500	4,430	0,9	83,00
102,1	101,9	0,2200	4,650	0,9	85,00
101,9	101,7	0,2200	4,870	0,9	85,00
101,7	101,5	0,1900	5,060	1,0	88,00
101,5	101,3	0,1400	5,200	1,0	89,00

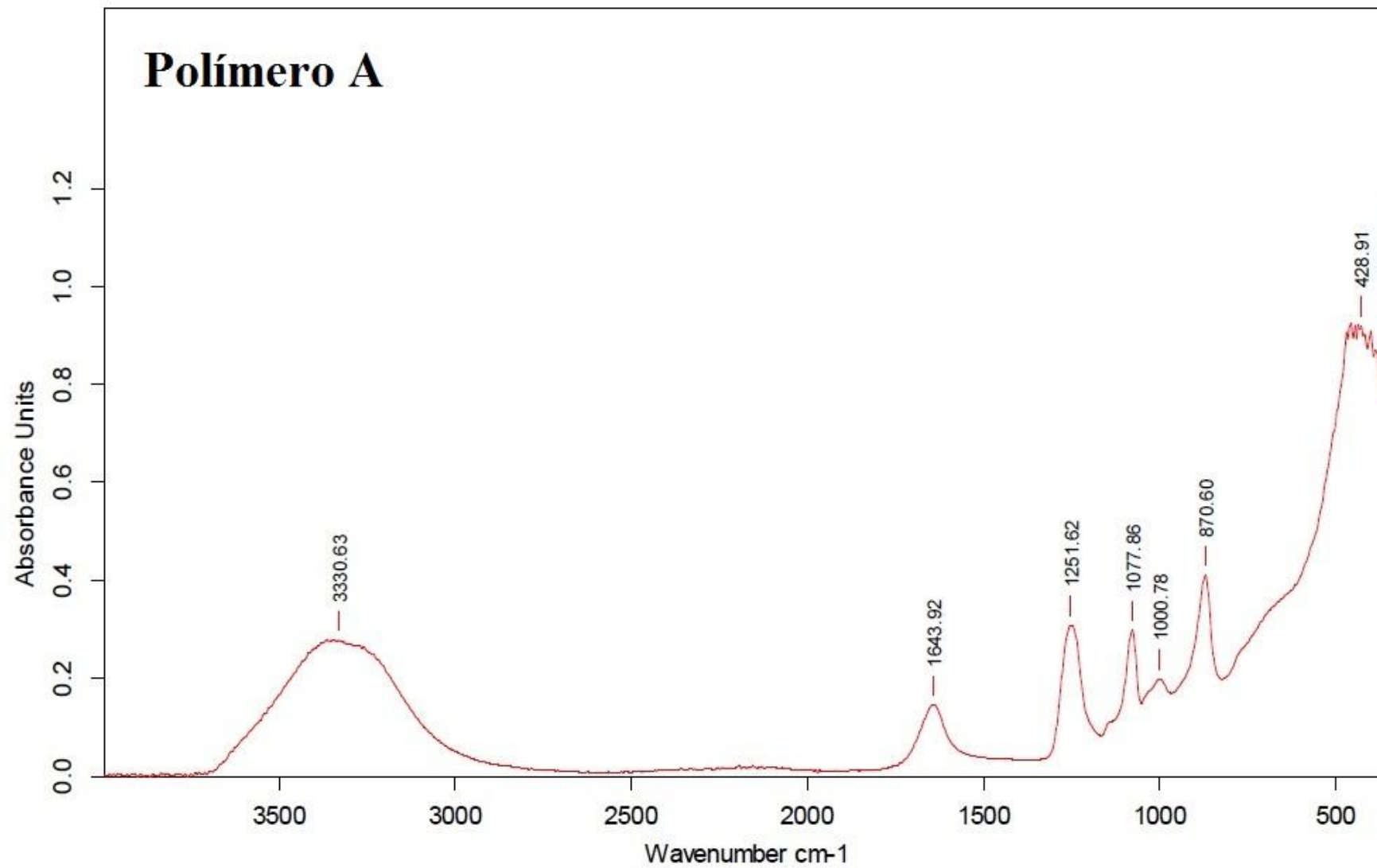


Figura 37: Espectro do polímero A obtido por análise FTIR

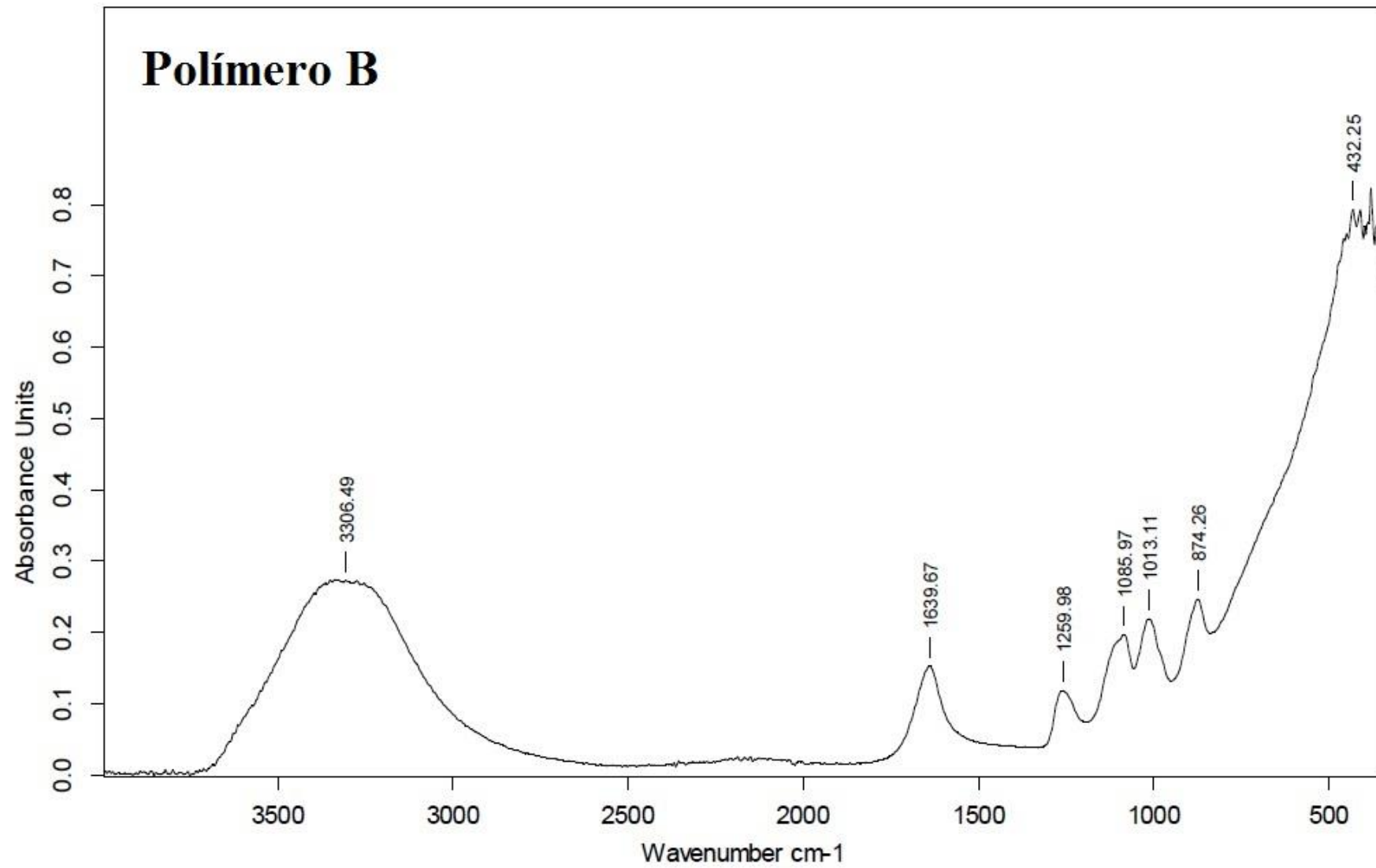


Figura 38: Espectro do polímero B obtido por análise FTIR

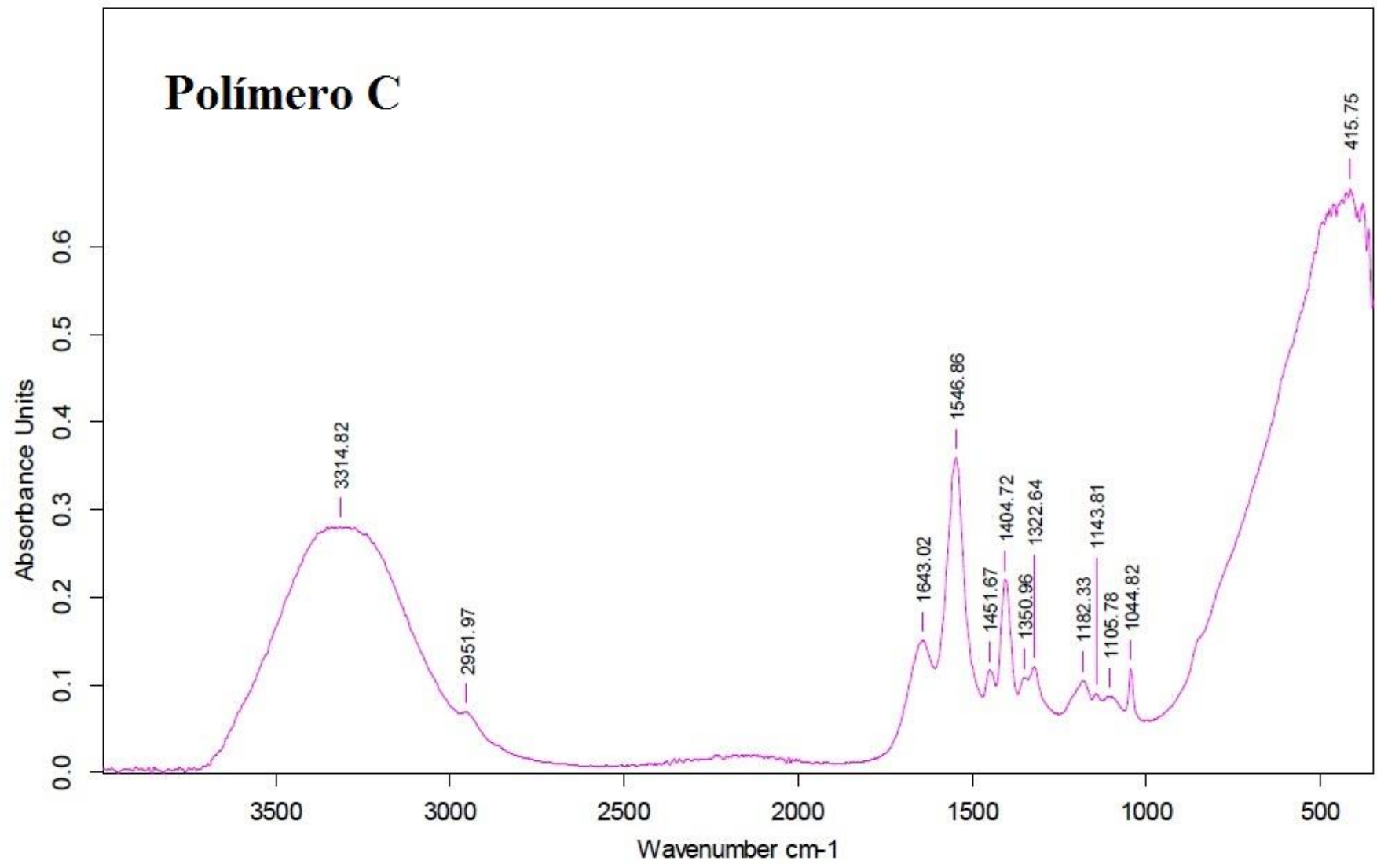


Figura 39:Espectro do polímero C obtido por análise FTIR

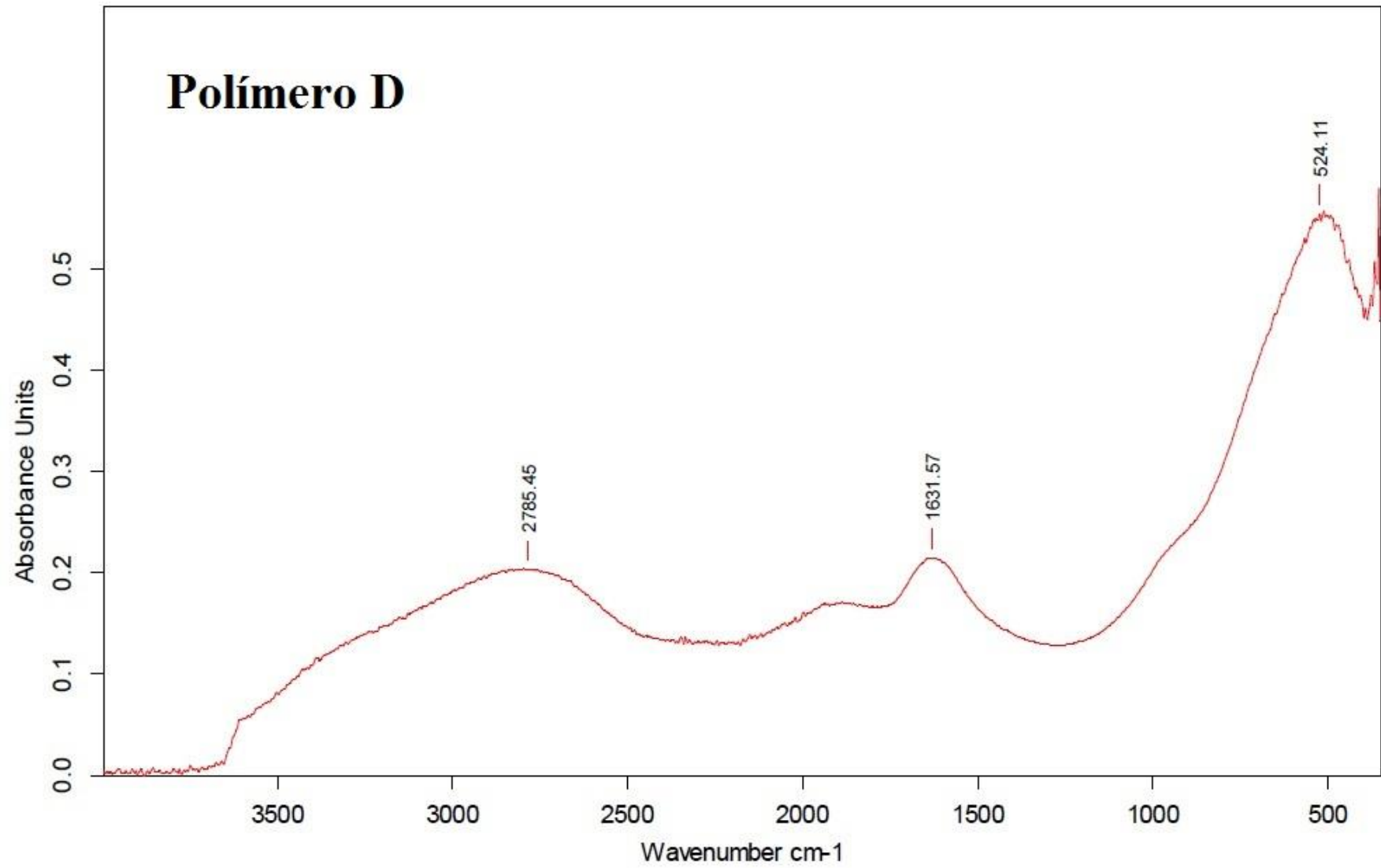


Figura 40: Espectro do polímero D obtido por análise FTIR

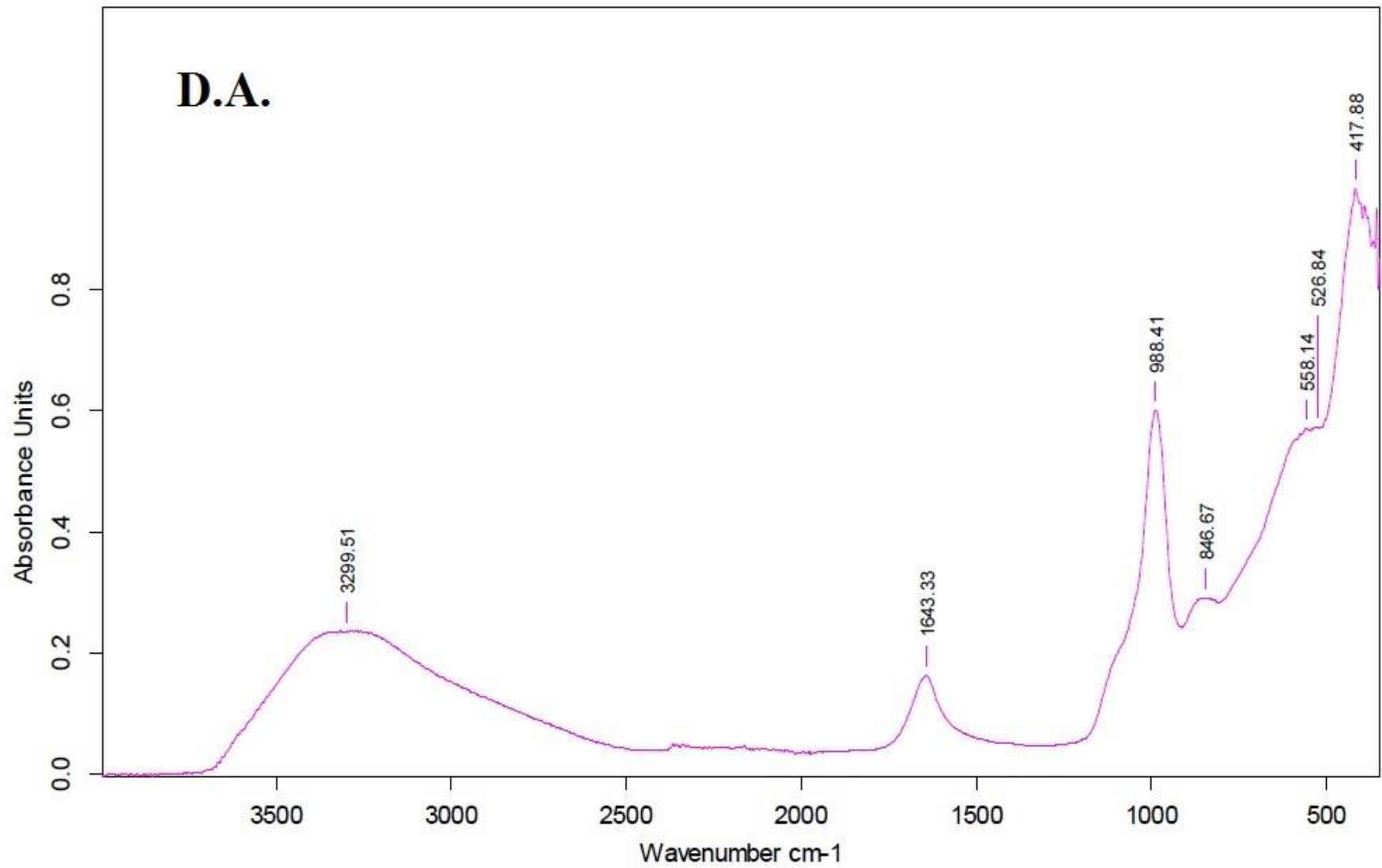


Figura 41: Espectro do desflocculante atualmente utilizado na empresa, D.A., obtido por análise FTIR

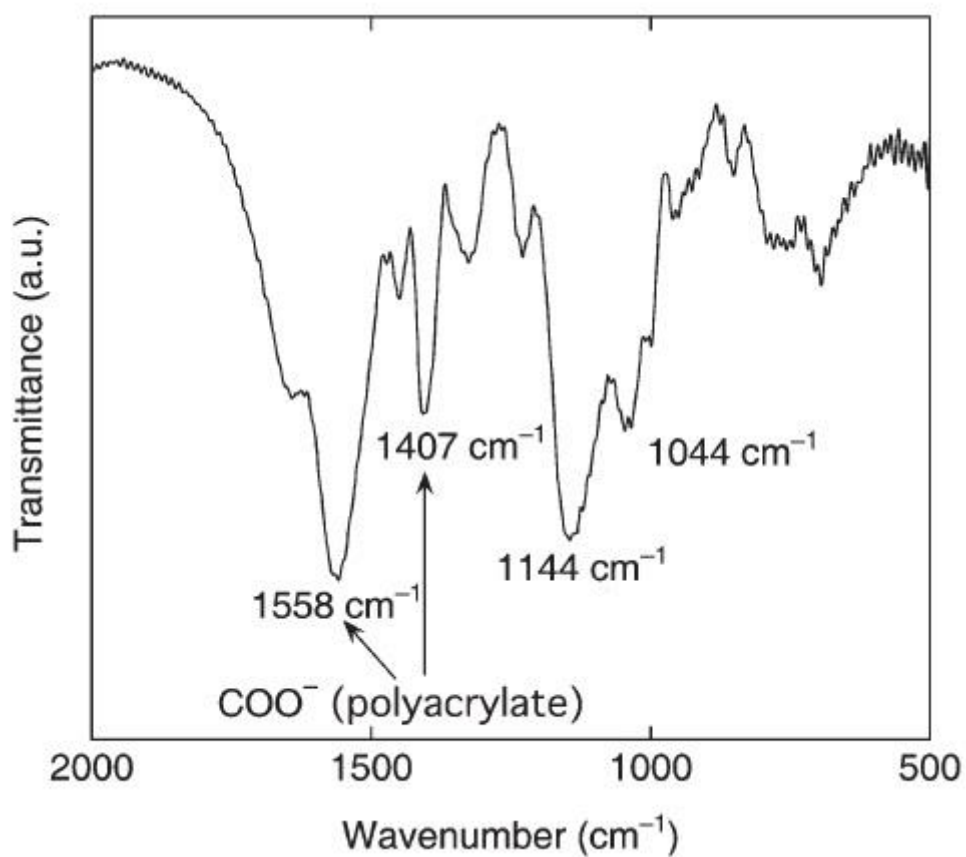


Figura 42: Espectro de um poliacrilato onde o ácido carboxílico se encontra ionizado⁽¹³⁾

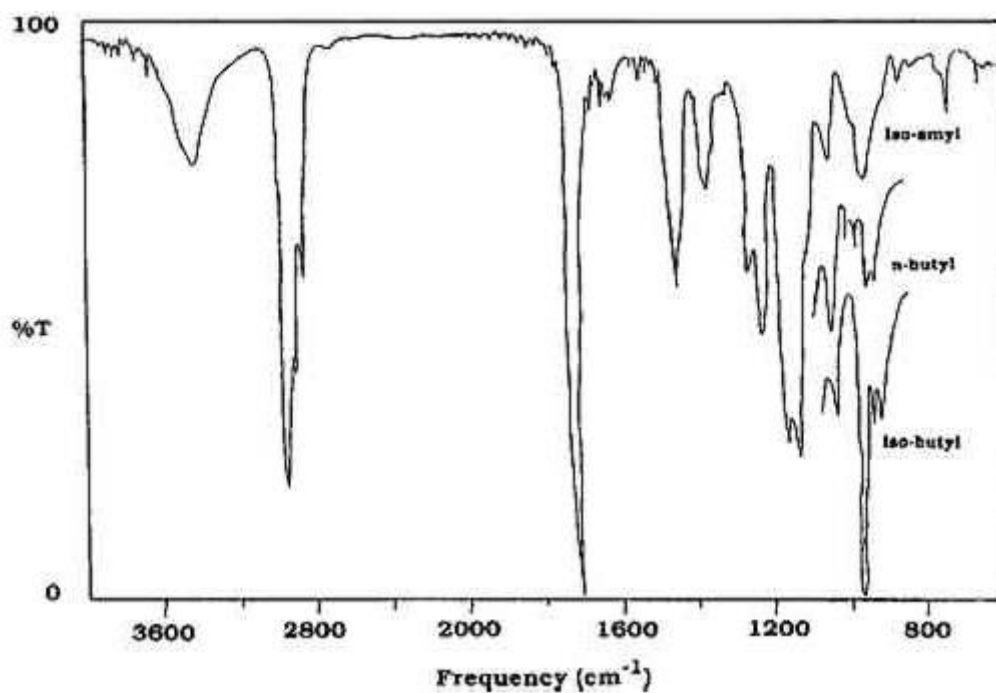


Figura 43: Espectro de um poliacrilato com o grupo carboxílico não ionizado⁽¹⁴⁾