



**NATHANIEL
VECHINA ROQUE**

**INFLUÊNCIA DO ESTADO DE HIDRATAÇÃO DA
BENTONITE NA REOLOGIA DE SUSPENSÕES DE
VIDRADOS DE CHUMBO**



**NATHANIEL
VECHINA ROQUE**

**INFLUÊNCIA DO ESTADO DE HIDRATAÇÃO DA
BENTONITE NA REOLOGIA DE SUSPENSÕES DE VI-
DRADOS DE CHUMBO**

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Mestrado Integrado de Engenharia de Materiais, realizado sob a orientação científica da Prof.^a Doutora Ana Maria Bastos da Costa Segadães, Professora Associada com Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, e do Prof. Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas, Professor Auxiliar do mesmo departamento, e supervisão de estágio do Engenheiro António Lamas, Diretor Industrial Geral da Aleluia Cerâmicas, S.A.

o júri

presidente

Prof. Doutor José Maria da Fonte Ferreira
Professor Associado C/ Agregação, Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Márcio Raymundo Morelli
Professor Titular, Universidade Federal de São Carlos

Prof. Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas
Professor Auxiliar, Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço à Aleluia Cerâmicas, S.A., e à CERAMIC pela oportunidade de realização do estágio curricular nas suas instalações e a todos os que, de alguma forma, estiveram envolvidos no processo.

Agradeço aos meus orientadores Prof.^a Ana Segadães e Prof. Pedro Mantas pelo acompanhamento e assistência prestada no decorrer deste trabalho.

Agradeço à Universidade de Aveiro e ao Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica pela disponibilização de recursos materiais e humanos ao longo deste estágio.

À minha família, amigos e, em especial, à Soraia Coelho por todo o apoio e dedicação demonstrados ao longo do meu percurso académico.

palavras-chave

vidrados de chumbo; bentonite; reologia.

resumo

Este trabalho foi desenvolvido no decorrer do estágio curricular na CERAMIC, unidade industrial inserida no grupo Aleluia Cerâmicas, S.A., produtora de pavimentos e revestimentos. Pelo acompanhamento dos processos de preparação e de aplicação dos vidrados de chumbo, verificou-se que estes se diferenciavam dos restantes na preparação e no comportamento quando em circulação em linha. Na sua preparação é adicionada bentonite e, durante a aplicação, a cortina formada pela campânula é irregular, o que evidencia falta de estabilidade da suspensão. Assim, o estágio curricular teve como objetivos integrar o estagiário num ambiente industrial e diagnosticar o problema da instabilidade da suspensão de vidrados de chumbo durante a aplicação por campânula.

A bentonite utilizada industrialmente foi caracterizada em termos de granulometria (COULTER), de área superficial específica (BET) e de morfologia de partícula (microscopia eletrónica de varrimento, SEM). Foi utilizado um viscosímetro de Brookfield no estudo do comportamento reológico de três tipos de amostras: uma suspensão aquosa de bentonite, uma suspensão aquosa de vidro e bentonite e uma suspensão aquosa de vidro e caulino.

Através destes ensaios concluiu-se que o processo de hidratação da bentonite (inchamento) afeta a reologia da amostra, sendo a razão do comportamento instável. Pelos ensaios viscosimétricos estudou-se o efeito de uma agitação intermédia na promoção do processo de hidratação da bentonite e na correspondente aceleração de estabilização do sistema. Estudou-se também o seu efeito no comportamento da suspensão de vidro de chumbo com 0,45% de bentonite quando aplicada por campânula na linha de produção.

Tendo-se concluído com este trabalho que a instabilidade da cortina de vidro se deve ao inchamento das partículas de bentonite, a aplicação em linha de uma agitação intermédia, com o intuito de promover o processo de hidratação, não foi, no entanto, suficiente para garantir a estabilização do sistema.

keywords

lead glazes; bentonite; rheology.

abstract

This report describes the work carried out during the curricular internship at CERAMIC, a firm of the Aleluia Cerâmicas, S.A. group, producer of ceramic floor and wall tiles. By observing the preparation and application processes of the lead glazes, differences were found relative to those of lead-free glazes. In the preparation, bentonite is added only to lead glazes and, while circulating on the production line, during bell-waterfall glazing, the glaze curtain is ragged, which suggests lack of suspension stability. Thus, this internship had the purpose of familiarising the intern with the industrial environment and of diagnosing the problem underlying the suspension instability of lead glazes during bell-waterfall glazing.

The bentonite used industrially was characterized in terms of granulometry (COULTER), specific surface area (BET) and particle morphology (scanning electron microscopy, SEM). A Brookfield viscometer was used in the study of the rheologic behaviour of three types of samples: an aqueous bentonite suspension, an aqueous lead glaze and bentonite suspension and an aqueous lead glaze and kaolin suspension.

These analyses showed that the bentonite hydration process (swelling) affects the sample's rheology, this being the reason for the observed unstable behaviour. The viscosity analysis was used to study the effect of an intermediate stirring step on the promotion of the bentonite hydration process and the acceleration of the corresponding stabilization process. Its effect on the behaviour of a lead glaze suspension with 0.45 wt% bentonite was also studied during bell-waterfall glazing in the production line.

Although this work showed that the instability observed during bell-waterfall glazing is due to the swelling of bentonite particles, the introduction of an intermediate stirring step in the application line, to promote the particle hydration process, was not enough to achieve the system stabilization.

Índice

Índice de figuras.....	i
Lista de símbolos e abreviaturas.....	iv
1 ENQUADRAMENTO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Cerâmica tradicional	6
2.2 Pavimento e revestimento.....	6
2.2.1 Conformação	7
2.2.2 Secagem	7
2.2.3 Vidragem.....	8
2.2.4 Decoração.....	9
2.2.5 Cozedura.....	10
2.2.6 Escolha e embalagem.....	12
2.3 Argilas	12
2.4 Suspensão.....	13
2.4.1 Flocculação e deflocculação	13
2.4.2 Dupla camada elétrica	14
2.4.3 Teoria DLVO.....	15
2.5 Vidrado.....	16
2.6 Bentonite.....	18
2.7 Caulino	22
2.8 Reologia.....	23
3 INTEGRAÇÃO NA EMPRESA	27
3.1 Processo produtivo na CERAMIC.....	28
3.2 Produção de peças vidradas com vidrados de chumbo.....	32
4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	34
4.1 Materiais	35
4.2 Caracterização de amostras.....	35
4.2.1 COULTER e BET	35
4.2.2 Densidade da bentonite	35
4.2.3 Microscopia eletrônica de varrimento	36
4.2.4 Sedimentação das partículas.....	36
4.2.5 Comportamento reológico da suspensão de bentonite.....	37
4.2.6 Comportamento reológico da suspensão vidrado e bentonite.....	38
4.2.7 Comportamento reológico da suspensão vidrado e caulino	39
4.2.8 Ensaios em linha.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1 COULTER.....	42
5.2 BET e densidade da bentonite	43
5.3 Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)	43
5.4 Ensaio de sedimentação	45
5.5 Comportamento reológico da bentonite.....	50

5.6	Influência da agitação na estabilização de suspensões de bentonite.....	53
5.7	Influência da agitação na estabilização de suspensões de vidro e bentonite	56
5.8	Substituição da bentonite por caulino	59
5.9	Ensaio em linha	62
6	CONCLUSÃO.....	64
	BIBLIOGRAFIA	67

Índice de figuras

Figura 1 – a) Comportamento inicial da cortina de vidro (defeituoso); b) Comportamento ideal da cortina de vidro.	3
Figura 2 – a) Prensagem uniaxial de ação simples; b) Molde de prensa para produção de revestimentos cerâmicos. Adaptado de [5].	7
Figura 3 – a) Representação da aplicação de vidro por campânula. Adaptado de [8]; b) Aplicação de vidro por campânula.	9
Figura 4 – Curva típica de monocozedura. Adaptado de [10].	11
Figura 5 – Modelo esquemático de um forno de rolos. [11].....	12
Figura 6 – Esquema da dupla camada elétrica. Adaptado de [15].....	14
Figura 7 – Distribuição iônica na dupla camada elétrica. Adaptado de [16].....	15
Figura 8 – Localização das "Black Hills", Wyoming (WY), Idaho (ID) e Montana (MT) nos Estados Unidos da América. Adaptado de [22].....	19
Figura 9 – Estrutura cristalina da montmorilonite. Adaptado de [23].....	20
Figura 10 – Distribuição de cargas numa camada unitária de montmorilonite.[23].....	20
Figura 11 – Diferença da expansão da montmorilonite de cálcio e de sódio.[14].....	21
Figura 12 – Esquema da estrutura em "castelo de cartas".[23].....	22
Figura 13 – Ilustração do deslizamento das camadas hipotéticas. Adaptado de [14].....	23
Figura 14 – Tipos de comportamentos reológicos. Adaptado de [27].....	24
Figura 15 – Comparação entre o comportamento reológico tixotrópico e reopético. Adaptado de [28].....	25
Figura 16 – Respresentação do ciclo de tensões de corte aplicadas nos ensaios de viscosimetria.	38
Figura 17 – Gráfico representativo da relação entre a percentagem volúmica e o logaritmo do diâmetro das partículas de bentonite.	42
Figura 18 – Gráfico representativo da relação entre número de partículas e o logaritmo do diâmetro das partículas.	42
Figura 19 – Imagens obtidas por SEM de uma suspensão de 0,05% de bentonite em etanol. .	43
Figura 20 – Imagens obtidas por SEM de uma suspensão de 0,04% de bentonite em etanol mantida 5 dias em repouso.	44
Figura 21 – Comparação do estado das suspensões de bentonite de primeira fase: após a sua preparação (I) e após cinco dias em repouso (II) (a) 0,45%; b) 2,00%; c) 5,00%).	45
Figura 22 – Comparação do estado das suspensões de bentonite de segunda fase: após a sua preparação (I) e após seis dias em repouso (II) (a) 0,45%; b) 0,75%; c) 1,00%).	46
Figura 23 – Comparação do estado das suspensões de bentonite de primeira fase após permanecer 13 dias em repouso: antes da agitação (I) e após a agitação (II) (a) 0,45%; b) 2,00%; c) 5,00%).	47
Figura 24 – Comparação do estado das suspensões de 0,45% em massa de bentonite: passado três horas da sua preparação/agitação (I) e após seis dias em repouso (II) (a) de segunda fase; b) primeira fase;).....	48

Figura 25 – Comportamentos da suspensão de 5,00% (m/m) de bentonite, dois dias após a sua preparação, em função do número de agitações.....	50
Figura 26 – Variação da viscosidade a 200 rpm em cada medição do comportamento reológico da suspensão de 5,00% (m/m) de bentonite, dois dias após a sua preparação.	51
Figura 27 – Comportamentos da suspensão de 5,00% (m/m) de bentonite, seis dias em repouso após agitação, em função do número de agitações	52
Figura 28 – Variação da viscosidade a 200 rpm em cada medição do comportamento reológico da suspensão agitada de 5,00% (m/m) de bentonite.	52
Figura 29 – Comportamentos da suspensão de 5,00% (m/m) de bentonite mantida oito dias em repouso, em função do número de agitações	53
Figura 30 – Variação da viscosidade a 200 rpm em cada medição do comportamento reológico da suspensão de 5,00% (m/m) de bentonite mantida oito dias em repouso.	54
Figura 31 – Comportamentos da suspensão de 5,00% (m/m) de bentonite, sujeita a agitação intermédia.....	54
Figura 32 – Variação da viscosidade a 200 rpm em cada medição do comportamento reológico da suspensão de 5,00% (m/m) de bentonite sujeita a uma agitação intermédia.	55
Figura 33 – Comportamentos da suspensão de vidro com 0,45% (m/m) de bentonite, mantida sete dias em repouso.	57
Figura 34 – Variação da viscosidade a 200 rpm em cada medição do comportamento reológico da suspensão de vidro com 0,45% (m/m) de bentonite mantida sete dias em repouso.	57
Figura 35 – Comportamentos da suspensão de vidro com 0,45% (m/m) de bentonite, sujeita a uma agitação intermédia.	58
Figura 36 - Variação da viscosidade a 200 rpm em cada medição do comportamento reológico da suspensão de vidro com 0,45% (m/m) de bentonite sujeita a uma agitação intermédia. .	58
Figura 37 – Comportamentos da suspensão de vidro com 0,45% (m/m) de caulino.	59
Figura 38 – Variação da viscosidade a 200 rpm em cada medição do comportamento reológico da suspensão de vidro com 0,45% (m/m) de caulino.	60
Figura 39 – Comportamentos da suspensão de vidro com 5,00% (m/m) de caulino.	60
Figura 40 – Variação da viscosidade inicial para cada uma das medições da suspensão com 5,00% de caulino.	61
Figura 41 – Registos fotográficos do ensaio em linha da suspensão de vidro sem bentonite: a) estado da superfície do vidro ao escoar sobre a campânula; b) cortina de vidro formada no ensaio.	62

Lista de símbolos e abreviaturas

A e B	Constantes do líquido
EE	Interação entre arestas (<i>edge-to-edge</i>)
FE	Interação entre face e aresta (<i>face-to-edge</i>)
FF	Interação entre faces (<i>face-to-face</i>)
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
T	Temperatura absoluta
τ	Tensão de corte
LGV	Veículo guiado por laser (<i>laser guided vehicle</i>)
η	Viscosidade
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento (<i>scanning electron microscopy</i>)

1 ENQUADRAMENTO

Este relatório foi desenvolvido no decorrer do estágio curricular realizado na CERAMIC, uma unidade industrial pertence ao grupo Aleluia Cerâmicas, S.A., e teve como objetivo identificar (e, eventualmente, solucionar) o problema associado à instabilidade da suspensão durante a aplicação dos vidrados de chumbo.

A CERAMIC encontra-se situada na zona industrial da Mota, na Gafanha da Encarnação, Ílhavo, tendo sido fundada em 1979 como CERAMIC – Mosaicos Cerâmicos. Em 2004 passou a incorporar a Apolo Cerâmicas, S.A. e a Comporcer, Lda., alterando o seu nome para CeramicApolo – Indústria Cerâmica, S.A. Em 2006 nasceu a Aleluia Cerâmicas, S.A., em resultado de uma fusão entre a Sociedade Aleluia, Cerâmica, Comércio e Indústria, S.A. e a CeramicApolo – Indústria Cerâmica, S.A.[1]

Atualmente este grupo é constituído por três unidades industriais. A sede do grupo, situada em Esgueira, Aveiro, para além da produção de porcelanato prensado tem também uma secção de pintura manual de painéis artísticos. A unidade de Ílhavo, a CERAMIC, dedica-se à produção de pavimentos em grés porcelânico e revestimentos em *monoporosa*. A unidade de Vagos, a Keratec, é especializada na produção de porcelanato extrudido.[2]

A Ceramic trabalha com uma gama vasta de vidrados cerâmicos de diferentes fornecedores. Três desses vidrados contêm chumbo na sua composição sendo aplicados apenas na secção de “terceiro fogo” da empresa, secção que se dedica à vidragem de peças chacotadas produzidas fora do grupo.

Nesta unidade industrial a aplicação de vidrados sobre o suporte cerâmico é executada maioritariamente por campânula, sob a forma de cortina. Quando o vidro em causa contém chumbo, o processo torna-se problemático. Numa primeira fase do processo de aplicação verifica-se uma forte instabilidade na viscosidade da suspensão, que vai variando com o decorrer do tempo e influenciando a uniformidade da cortina de vidro. A figura 1 possibilita a comparação entre a forma inicial da cortina com um vidro instável e o estado ideal da cortina com o sistema estável. Esta instabilidade da viscosidade da cortina resulta numa vidragem defeituosa, produzindo peças cuja superfície revela falta de homogeneidade.

Para uniformizar a cortina são feitas adições de um desfloculante (nomeadamente o tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{O}_{10}\text{P}_3$)) ou uma cola, dependendo do comportamento da suspensão.



a)



b)

Figura 1 – a) Comportamento inicial da cortina de vidro (defeituoso); b) Comportamento ideal da cortina de vidro.

As adições corretivas são inicialmente executadas com elevada frequência, que se reduz com o decorrer do tempo à medida que a suspensão estabiliza. Este fenómeno de estabilização pode levar algumas horas até estar concluído, afetando a produtividade do processo.

Este estágio curricular apresentou dois objetivos. Um deles foi o de diagnosticar e tentar resolver o problema associado à instabilidade das suspensões de vidrados de chumbo ao serem aplicados por campânula, em busca de uma mais rápida estabilização das suspensões que facilite o seu processo de aplicação. O outro objetivo foi o de integrar o estagiário no ambiente fabril da CERAMIC, permitindo a compreensão de todo o processo produtivo, desde a receção de pós até à embalagem do produto final.

Este relatório encontra-se dividido em seis capítulos: o primeiro faz uma introdução ao tema do trabalho, apresentando os objetivos do estágio e da unidade industrial onde o mesmo decorreu; o segundo capítulo apresenta a base teórica necessária ao desenvolvimento dos trabalhos; o terceiro trata o dia-a-dia industrial, com a descrição das etapas envolvidas no processo produtivo desta unidade; o quarto capítulo remete para os materiais utilizados e respetivos fornecedores, o método de preparação de amostras e os ensaios executados; no capítulo cinco são apresentados os resultados obtidos nos ensaios executados e é feita a sua discussão; o último capítulo resume e encerra este relatório com as conclusões que se retiraram deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cerâmica tradicional

A cerâmica pode definir-se como a produção de peças a partir da combinação de compostos metálicos e não metálicos, que adquirem as suas características finais ao serem sujeitos a tratamentos térmicos.[3]

Os materiais cerâmicos podem ser categorizados em cerâmicos tradicionais ou avançados, dependendo da tecnologia utilizada na sua produção ou da pureza das matérias-primas utilizadas. Consideram-se tradicionais as peças produzidas por técnicas como prensagem de pós, extrusão, torneamento de pastas e enchimento de moldes com barbotina, utilizando a argila como composto maioritário. Após a conformação das peças, estas são sujeitas a um tratamento térmico que promove a sua densificação e aumento de resistência mecânica.

Este tipo de produtos rodeia o nosso dia-a-dia, sob a forma de peças sanitárias, artigos de mesa e muitos outros. Dentro dos produtos cerâmicos presentes no mercado, os de pavimento e revestimento são os que geram um maior retorno económico, apresentando-se ao cliente com diversas variações de formato, de coloração e de decoração.

Os cerâmicos avançados, por outro lado, já requerem a conformação de matérias-primas de alto grau de pureza pelas mesmas técnicas que os cerâmicos tradicionais ou por outras mais elaboradas tecnologicamente, como a moldagem por injeção, a prensagem isostática a quente ou o *tape casting*. [3], [4]

2.2 Pavimento e revestimento

O processo produtivo de peças cerâmicas de pavimento e revestimento passa por seis etapas importantes: conformação, secagem, vidragem, decoração (que pode ser antes ou depois da vidragem), cozedura, escolha e embalagem.

2.2.1 Conformação

Os produtos cerâmicos de pavimento e revestimento, por se tratar de produtos planares, são conformados quase sempre por prensagem uniaxial de pó atomizado. Para que o processo de conformação seja executado com sucesso, é feito um controlo que garante que o pó apresenta humidade e quantidade de resíduos adequadas ao processo de prensagem.

Esta técnica consiste na aplicação de uma força sobre o pó atomizado segundo uma única direção (prensagem axial), tal como se mostra na figura 2. As prensas industriais utilizadas no processo são constituídas, geralmente, por dois punções móveis que suportam o molde (cunhos) da peça. Com esta técnica são produzidas peças planares de espessura reduzida.

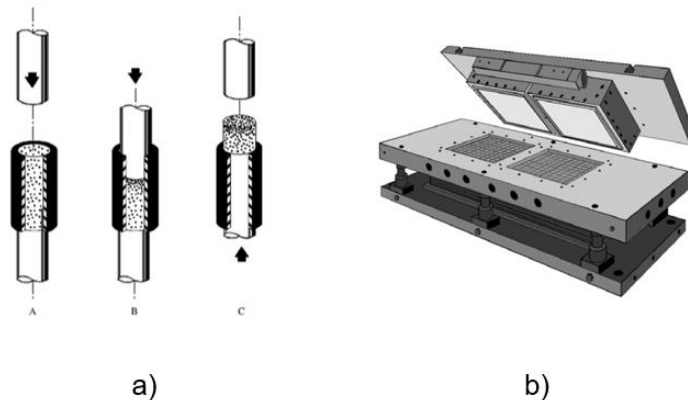


Figura 2 – a) Prensagem uniaxial de ação simples; b) Molde de prensa para produção de revestimentos cerâmicos. Adaptado de [5].

As peças extraídas do molde apresentam uniformidade, resistência mecânica e densidade.[3], [5], [6]

2.2.2 Secagem

Após a conformação, as peças apresentam uma humidade residual de 4 a 7%. Para eliminar esta humidade e aumentar a resistência mecânica do corpo, as peças são introduzidas num secador, onde permanecem cerca de 3h sob a ação de correntes de ar quente. [7], [8]

2.2.3 Vidragem

A vidragem tem, juntamente com a decoração, um enorme impacto a nível comercial devido à sua influência na estética do produto final.

Os vidrados cerâmicos são suspensões aquosas de vidro moído que são depositadas sobre corpos verdes (crus) ou chacotados (primeira cozedura). Ao serem depois sujeitos a um ciclo térmico, desenvolve-se uma camada vítrea à superfície da peça. Esta, para além de tornar a peça cerâmica esteticamente mais interessante, também tem influência nas propriedades mecânicas da peça final, tornando-a impermeável, resistente à abrasão e ao risco, quimicamente inerte e mais fácil de limpar.[9]

O processo de vidragem inicia-se pelo humedecimento da peça através de uma aspersão de água. Garante-se assim que, ao aplicar o vidrado, o corpo cerâmico não absorva excessivamente a água da suspensão promovendo, desta forma, uma boa adesão entre o corpo e a camada superficial de vidro.

Para aplicar um vidrado a uma peça cerâmica é necessário que estes sejam compatibilizados e que a temperatura de fusão do vidrado seja a adequada, permitindo uma boa adesão entre o corpo e o vidrado e minimizando o risco de aparecimento de defeitos. Caso se trate de uma peça cerâmica crua, a composição do vidrado terá de permitir uma maturação simultânea (à mesma temperatura) do corpo e do vidrado; por sua vez, se se tratar de um produto chacotado, a temperatura de fusão do vidrado poderá ser inferior à de chacotagem. Outra condicionante está nos coeficientes de expansão térmica tanto da peça como do vidrado (após fusão e solidificação), já que no processo de arrefecimento ambos retraem e, se os coeficientes de expansão térmica não apresentarem valores semelhantes, podem desenvolver-se tensões internas, que poderão levar a rutura da camada de vidro.[8], [9]

Para facilitar a compatibilidade entre o corpo cerâmico e o vidrado é adicionada entre ambos uma camada de engobe. A introdução desta camada intermédia traz diversas vantagens ao produto, sendo a de maior relevância a atenuação da diferença dos coeficientes de expansão de ambos, minimizando, deste

modo, o aparecimento dos defeitos que seriam gerados. Além disso, obtém-se uma maior adesão entre as camadas superficiais, um branqueamento da superfície a vidrar que confere uma melhor nitidez à coloração proveniente do vidrado, uma impermeabilização do suporte, uma redução da espessura da camada de vidrado e a conseqüente redução do custo de produção da peça.[10]

Tanto o vidrado como o engobe são aplicados sob a forma de suspensão aquosa. Estes podem ser assim aplicados de diversos modos, nomeadamente por aspersão e por cortina, seja por fieira ou, semelhante a esta, por campânula. Atualmente, na aplicação de vidrados e engobes a produtos cerâmicos planares, a vidragem por campânula é o método predominante.

No processo de vidragem por campânula, representado na figura 3, a suspensão que se encontrava armazenada num tinão, sofre uma peneiração e é transferida para o tanque de alimentação à campânula. Daqui é bombeada e depositada na parte superior da campânula e, por ação da gravidade, escorre sobre esta sob a forma de cortina e deposita-se na superfície da peça (figura 3).

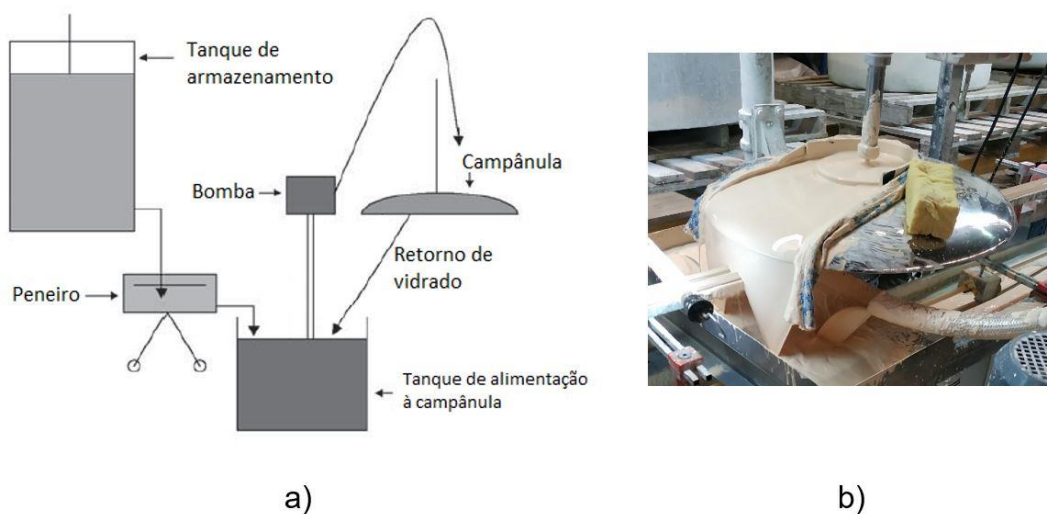


Figura 3 – a) Representação da aplicação de vidrado por campânula. Adaptado de [8]; b) Aplicação de vidrado por campânula.

2.2.4 Decoração

Pode ser aplicada decoração após a vidragem, geralmente sobre o vidrado cru, complementando a superfície da peça vidrada com elementos visuais,

texturais ou ambos. Os métodos de decorar produtos cerâmicos atualmente mais recorrentes são o *rotocolor*, a serigrafia e a impressão digital.

A técnica mais antiga é a serigrafia, que pode ser plana ou rotativa. Ambas têm por base uma tela com poros abertos (vazados) especificamente localizados para determinado desenho; a tinta é espalhada na parte superior da tela pressionada sobre a peça a decorar, sendo transferida para a peça cerâmica através dos poros da tela. A diferença entre a serigrafia plana e a rotativa está na geometria da tela, plana no primeiro caso e em rolo no segundo.

O método de *rotocolor* deriva da serigrafia rotativa e também consiste numa impressão através da transferência de tinta entre um rolo em rotação e a superfície da peça cerâmica que se encontra em movimento na linha de produção. Neste caso, o rolo apresenta uma camada superficial de silicone com cavidades devidamente localizadas para determinado desenho; essas cavidades transportam a tinta que, quando o rolo é comprimido contra a peça, é transferida para a sua superfície. Este tipo de decoração confere textura à superfície do produto.

Tanto a serigrafia quanto o *rotocolor* só permitem a aplicação de uma cor por tela ou rolo. Associado ao desenvolvimento tecnológico, a impressão digital apresenta um princípio de funcionamento equivalente ao das impressoras convencionais, baseando-se na incidência de jatos de tinta sobre a superfície a decorar. Esta técnica distingue-se pela sua extrema versatilidade, permitindo aplicar várias cores em simultâneo e uma infinidade de motivos decorativos, associada a uma elevada taxa de produção. Por este motivo tem-se imposto industrialmente sendo, atualmente, a técnica de decoração mais utilizada no ramo.

2.2.5 Cozedura

O processo de cozedura pode ser definido como um ciclo térmico ao qual se sujeitam as peças cerâmicas, promovendo reações que afetam o suporte cerâmico, o engobe e o vidrado. Deste tratamento resulta um produto rígido e resistente cujas propriedades dependem tanto das características das matérias-primas utilizadas como também das condições do ciclo térmico, como a taxa de

aquecimento, a temperatura do patamar isotérmico e a taxa de arrefecimento. Para que as condições térmicas sejam adequadas para determinado produto é fundamental sujeitá-lo a ensaios térmicos, como análises térmicas diferenciais, dilatométricas e gravimétricas.

Existem dois tipos de cozedura importantes: a monocozedura e a bicozedura. Esta nomenclatura refere-se ao número de cozeduras a que se sujeita o material cerâmico. Deste modo, a bicozedura significa que o produto cerâmico é submetido a duas cozeduras, sendo a primeira a chacotagem (cozedura da peça) e a outra a cozedura do engobe e do vidrado. A monocozedura refere-se de um único ciclo térmico, aplicado a peças em que o engobe e o vidrado foram aplicados enquanto cruas. A figura 4 apresenta uma curva típica de monocozedura.[7]

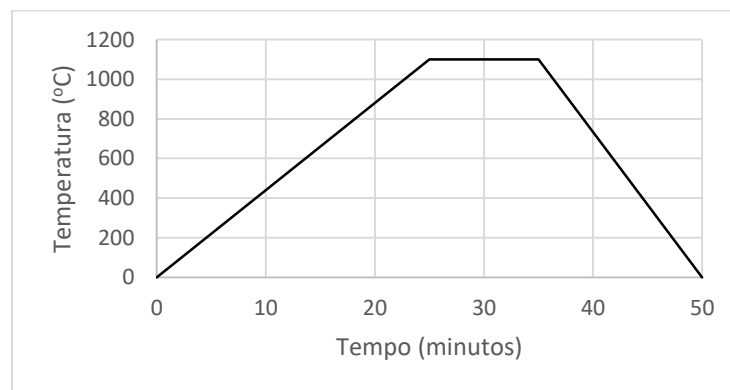


Figura 4 – Curva típica de monocozedura.

Atualmente, é frequente recorrer à monocozedura na produção de cerâmicos de pavimento e revestimento, devido à sua elevada eficiência e produtividade. Para tal, recorre-se a fornos de rolos (figura 5), em que o transporte das peças no interior do forno é feito pelos rolos de mulite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ou $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) posicionados sequencialmente e em rotação lenta, ao longo do mesmo.[9], [11]

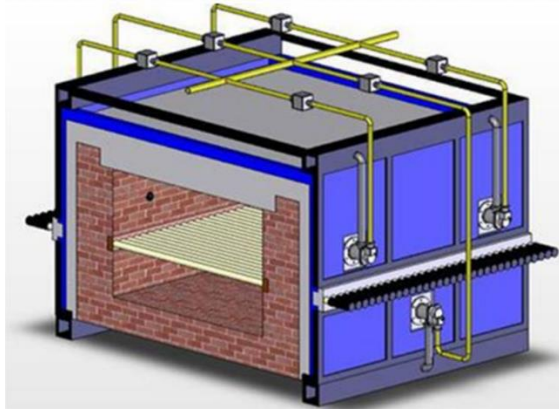


Figura 5 – Modelo esquemático de um forno de rolos. [12]

2.2.6 Escolha e embalagem

À saída do forno, na secção de escolha, as peças são analisadas e categorizadas de acordo com o seu aspeto final. Existem três categorias de produtos, classificadas como: peças de 1.^a escolha, aquelas que não apresentem qualquer defeito, correspondendo a peças de maior qualidade e de elevado valor económico; de 2.^a escolha classificam-se aquelas que apresentem defeitos visuais reduzidos, resultando num valor de mercado inferior; e, por último, os produtos que apresentem defeitos que os impedem de ser comercializados ficam na categoria de caco.

Além da análise visual, é recolhida uma amostra de peças para serem sujeitas a um controlo de qualidade laboratorial em que se analisa os parâmetros dimensionais das peças, garantindo que os valores associados ao empeno e à retração dos produtos finais se encontram conforme as normas estabelecidas.

Após a seleção e categorização, as peças são embaladas e faz-se o seu armazenamento e, posteriormente, a sua expedição.

2.3 Argilas

As argilas são a base da indústria cerâmica, sendo utilizadas no fabrico dos mais variados produtos. A sua grande utilização neste ramo justifica-se sobretudo pela distinção das suas propriedades em cru e em cozido, uma vez que as argilas desenvolvem plasticidade quando humedecidas, fator que é favorável

à conformação dos produtos cerâmicos, e adquirem dureza quando sujeitas a uma secagem ou cozedura. Outra propriedade apelativa associada aos minerais argilosos que é fundamental em certas aplicações é a capacidade de dispersão de partículas, sendo possível, sob certas condições, obter dispersões uniformes e estáveis.[13]

A sua composição mineralógica é bastante complexa e variável, resultando de uma mistura de minerais, tais como caulinite, montmorilonite e quartzo.

2.4 Suspensão

Chama-se suspensão a um sistema de partículas dispersas num meio líquido, individualizadas ou sob a forma de aglomerados. A sua qualidade pode ser avaliada tanto pelo grau de dispersão, associado à homogeneidade da distribuição das partículas ao longo do meio líquido, como pela sua estabilidade, que se relaciona com a capacidade de uma suspensão de partículas em se manter desfloculada, não evidenciando alterações no seu grau de dispersão.[14]

2.4.1 Floculação e desfloculação

As partículas em suspensão interagem entre si devido ao processo de neutralização da sua carga superficial que pode resultar numa associação entre elas, levando à formação de aglomerados que prejudicam o grau de dispersão do sistema, num fenómeno denominado de floculação. Por sua vez, uma suspensão desfloculada está na situação oposta, em que as partículas que a constituem permanecem individualizadas.

O fenómeno de floculação e desfloculação tem origem na dupla camada eléctrica, estando relacionado com o potencial zeta de determinada partícula. O potencial zeta corresponde ao potencial eléctrico na interface entre a partícula e o meio dispersante, enquanto que o potencial crítico será o valor abaixo do qual ocorre a associação das partículas em suspensão, conduzindo a floculação. Deste modo, quando o potencial zeta excede o crítico, as partículas em suspensão mantêm-se dissociadas, evidenciando uma desfloculação.[15]

2.4.2 Dupla camada elétrica

Quando imersas num meio polar, as partículas desenvolvem uma carga superficial que deverá ser compensada. Para tal, verifica-se uma aproximação de iões dispersos no meio, que formam uma camada iónica junto à superfície carregada, denominada de dupla camada elétrica.[15]

Esta camada, tal como o nome indica, encontra-se dividida em duas regiões, uma mais próxima da superfície carregada, denominada de camada de Stern, e uma outra mais distante, a camada difusa, tal como vem representado na figura 6.

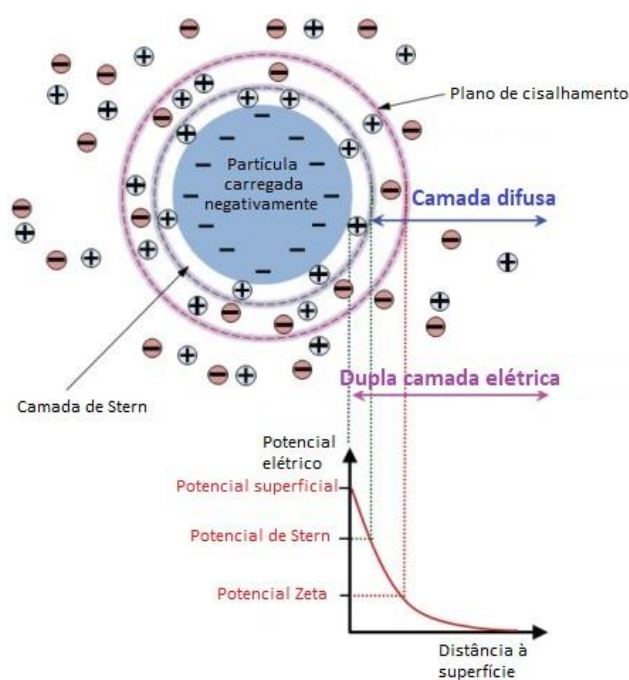


Figura 6 – Esquema da dupla camada elétrica. Adaptado de [16]

A carga superficial da partícula determina a distribuição espacial dos iões no meio líquido, atraindo para a sua vizinhança os iões de carga oposta (contra-íões) e repelindo os de carga idêntica (co-iões). Na vizinhança da partícula verifica-se uma concentração elevada de contra-íões, que diminui gradualmente com o distanciamento à mesma, até igualar a concentração do meio envolvente.

Por outro lado, verifica-se um déficit de co-íões junto à superfície carregada devido à repulsão eletrostática promovida pela mesma. Na figura 7 encontra-se relacionada a variação da concentração de contra e co-íões em função da distância à superfície carregada.

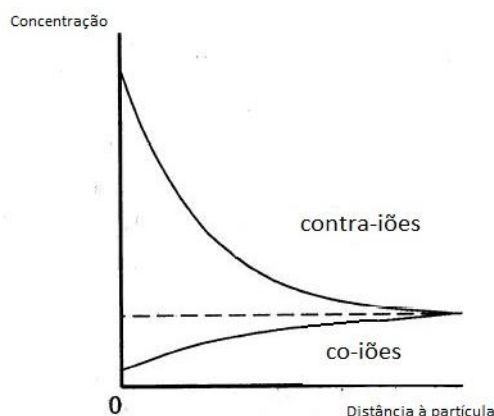


Figura 7 – Distribuição iônica na dupla camada elétrica. Adaptado de [17]

2.4.3 Teoria DLVO

Na teoria DLVO, desenvolvida por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek, defende-se que existem apenas dois grandes tipos de forças entre as partículas: as forças de repulsão eletrostática entre as duplas camadas elétricas e as forças atrativas de van der Waals. A estabilidade do sistema depende do equilíbrio entre ambas.[18]

Quando as partículas em suspensão se aproximam devido ao movimento browniano, ocorre a interação das suas duplas camadas elétricas, gerando uma força repulsiva eletrostática entre elas, que diminui com seu distanciamento. Por sua vez, as forças atrativas de van der Waals estão presentes em qualquer sistema de partículas, tratando-se de forças de baixa intensidade que decaem rapidamente com o distanciamento entre as partículas.

Partículas sujeitas a hidratação e inchamento quando em contacto com água, como é o caso das montmorilonites, evidenciam um outro tipo de força repulsiva que não se encontra considerada na teoria DLVO. Estas partículas, ao hidratarem, incorporam água na sua estrutura, promovendo o afastamento entre

as partículas e perturbando o equilíbrio das forças influentes no sistema e na estabilidade do mesmo.[17], [18]

2.5 Vidrado

Os vidrados cerâmicos, como dito anteriormente, são suspensões aquosas aplicadas a corpos cerâmicos que, após serem sujeitas a um ciclo térmico, formam uma camada vítrea na superfície da peça, melhorando as propriedades mecânicas e estéticas do produto final.

Na formulação de vidrados podem ser utilizados diversos óxidos, cada um com um contributo específico para o produto final. A constituição dos diversos vidrados cerâmicos inclui três diferentes componentes principais: a sílica, um fundente e a alumina. A sílica (SiO_2) é o constituinte fundamental, uma vez que por si só é capaz de formar um vidro, se for sujeita a temperatura superior ao seu ponto de fusão, a cerca de $1710\text{ }^\circ\text{C}$. Esta limitação pode ser contornada com a adição, para reduzir a temperatura de início da fusão, de um fundente, sob a forma de óxido ou de carbonato, sendo os de chumbo, cálcio, sódio e potássio os mais recorrentes. Para conferir estabilidade ao vidro formado é adicionada alumina (Al_2O_3). Caso se pretenda dar cor ao vidrado, podem ser adicionados outros compostos, como os de ferro, cobre ou cobalto.[9]

Existe uma infinidade de vidrados cerâmicos disponíveis no mercado que se distinguem pelo aspeto que conferem ao produto final. Por isso, os vidrados são categorizados de acordo com a sua opacidade, brilho e coloração. Além destas, é feita também uma distinção relativa à presença de chumbo na sua constituição.

O chumbo, apesar de ser um elemento tóxico, é utilizado sob a forma de composto na formulação de vidrados cerâmicos pelas características que confere ao produto final. Devido ao seu intenso efeito fundente, a adição de chumbo permite uma maturação a uma temperatura inferior e, devido ao seu elevado índice de refração, gera uma superfície consideravelmente brilhante e uma ilusão de profundidade dificilmente alcançável por vidrados sem chumbo. Além

disso, as suas propriedades estéticas são facilmente reguláveis, tornando possível alterar o aspeto final através de simples ajustes na sua composição.[9], [19]

Vidrados que apresentem um teor considerável em chumbo apresentam uma volatilidade elevada deste constituinte, caso o tempo de cozedura, a temperatura e a atmosfera do forno sejam favoráveis. Para minimizar este fenómeno, estes vidrados não podem ser sujeitos a temperaturas superiores a 1180 °C, já que acima desta verifica-se uma perda significativa deste elemento por vaporização, implicando uma diminuição do brilho do produto final e danificação do forno e das suas chaminés.[19]

Para além da volatilização, a toxicidade do chumbo representa também uma grande limitação na utilização destes vidrados. A inalação de póis na sua preparação ou o facto dos seus sais serem solúveis em água pode levar a um envenenamento por chumbo. Desta forma é fundamental tomar as devidas precauções na sua preparação e aplicação.[9]

Muitas empresas tentaram abolir o uso deste tipo de vidrados, substituindo-os por vidrados equivalentes sem chumbo. Esta substituição não foi bem conseguida, uma vez que os vidrados substitutos não apresentavam as mesmas propriedades. A solução encontrada para continuar a utilizar vidrados de chumbo e minimizar simultaneamente os seus problemas passou pela utilização de fritas.

O processo de fritagem consiste na fusão prévia dos materiais virgens que resulta num vidro insolúvel. Habitualmente, do processo de fritagem do chumbo resultam diferentes silicatos que dependem das proporções de óxido de chumbo e de sílica durante o processo. Pode ocorrer a síntese de outros tipos de compostos mais complexos, caso mais constituintes estejam envolvidos no processo de fritagem.[9]

A fritagem, para além de minimizar a toxicidade do chumbo, combina óxidos, tornando-os insolúveis em água, evitando que estes se infiltrem no corpo cerâmico, permanecendo à superfície do mesmo, levando a uma melhoria do aspeto final do produto.[20]

Este processo, de fundir previamente as matérias-primas, também favorece a remoção de gases, como o dióxido de carbono e o vapor de água, que,

caso contrário, só seriam libertados no processo de cozedura, gerando bolhas na camada de vidro resultando no defeito “picado” no produto final.[20]

2.6 Bentonite

A bentonite é uma argila muito utilizada industrialmente na formulação de diferentes suspensões de partículas, tais como cimentos, tintas e, de maior interesse neste trabalho, de alguns vidrados cerâmicos. Esta é adicionada à suspensão para lhe conferir estabilidade e homogeneidade, duas propriedades fundamentais quando se fala em dispersões de partículas.

Segundo Silva e Ferreira [21], a bentonite pode ter mais do que uma centena de aplicações industriais, sendo o seu inchamento quando em contacto com a água a propriedade que a torna tão apelativa. Este comportamento é-lhe conferido pela montmorilonite ($\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$)₁₀), um mineral do grupo das esmectites que compõe cerca de 60 a 80% da sua massa total, sendo a restante percentagem dividida entre quartzo, micas, feldspatos, ilites e carbonatos.

A bentonite foi descoberta nos Estados Unidos da América, que é ainda hoje o maior produtor desta argila, com as suas reservas mais relevantes situadas a nordeste do estado de Wyoming e nas “Black Hills” no estado de Dakota do Sul.

Acredita-se que estas reservas de bentonite resultaram de um fenómeno que ocorreu há cerca de 120 milhões de anos, no período Cretáceo, que levou a alterações químicas de cinzas vulcânicas provenientes das Montanhas Rochosas (uma vasta cadeia montanhosa situada na zona Oeste da América do Norte) que, ao serem transportadas pelos ventos a partir dos estados do Idaho e do Oeste do Wyoming, se depositaram num mar raso que cobria o que hoje são os estados de Wyoming e de Montana e onde se encontram as “*Black Hills*”.[22] Na figura 8 estão localizadas as “*Black Hills*” e os diferentes estados mencionados anteriormente.



Figura 8 – Localização das "Black Hills", Wyoming (WY), Idaho (ID) e Montana (MT) nos Estados Unidos da América. Adaptado de [23]

A bentonite proveniente desta zona do continente americano é muito desejada devido ao seu elevado teor em sódio, que origina uma maior absorção de água e, conseqüentemente, um maior inchamento comparativamente com os restantes tipos de bentonites. Acredita-se que o elevado teor em sódio, característico das bentonites desta região, esteja associado com a alta concentração de íons de sódio na água onde se deu a deposição das cinzas vulcânicas.[22]

A montmorilonite é um filossilicato classificado estruturalmente como 2:1, como se verifica na figura 9, por apresentar uma estrutura de três estratos em sanduiche que se repetem: uma folha octaédrica de (AlO_6) , com átomos de alumínio equidistantes de seis oxigénios ou hidroxilos (posicionados em dois planos), localizada entre duas folhas tetraédricas de (SiO_4) , estando os átomos de silício equidistantes de quatro oxigénio ou hidroxilos. Estes estratos que compõem a camada unitária encontram-se interligados através de átomos de oxigénio compartilhados (ligações covalentes).

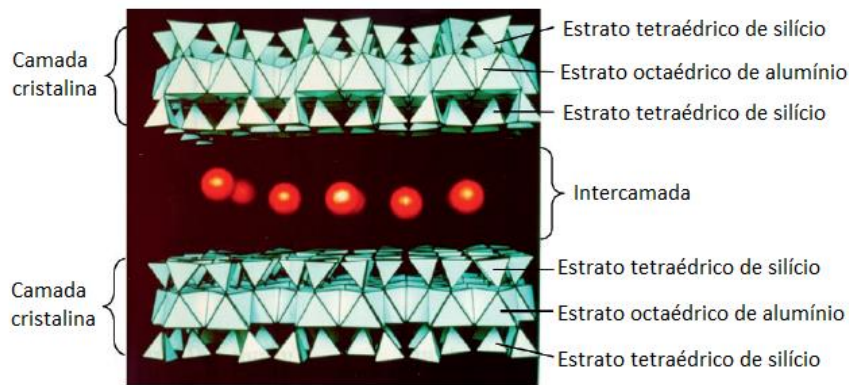


Figura 9 – Estrutura cristalina da montmorilonite. Adaptado de [24]

As camadas unitárias de montmorilonite apresentam, tal como se verifica na figura 10, faces carregadas negativamente e arestas com carga positiva. Isto deve-se a substituições isomórficas em que se trocam certos átomos por outros de dimensões idênticas, mas de valências diferentes. Na folha tetraédrica pode ocorrer a substituição de Si^{4+} por cationes trivalentes (Al^{3+} ou Fe^{3+}), enquanto que na folha octaédrica pode-se ter a substituição de Al^{3+} por cationes divalentes (Mg^{2+} ou Fe^{2+}).[18], [24]

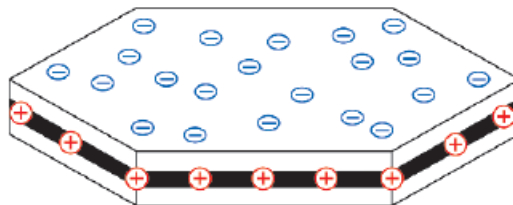


Figura 10 – Distribuição de cargas numa camada unitária de montmorilonite.[24]

As camadas unitárias de montmorilonite são denominadas de dioctaédricas, uma vez que dois terços dos locais octaédricos estão ocupados por cationes trivalentes, devido à substituição de Al^{3+} por Mg^{2+} . [18]

Para neutralizar a carga superficial da montmorilonite há a incorporação de cationes na zona entre camadas (intercamada), chamados de cationes de troca, podendo estes tratar-se de cationes de cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) ou sódio (Na^+). Como já referido, a montmorilonite que possui sódio como catião de troca é a mais pretendida para fins industriais, uma vez que esta é a que promove uma maior hidratação e inchamento.[24]

O inchamento característico da montmorilonite resulta da inserção de água na intercamada, fazendo aumentar o espaçamento entre as camadas unitárias (parâmetro de rede c). Este aumento pode ocorrer segundo inchamento cristalino ou osmótico. No inchamento cristalino ocorre a hidratação dos cátions trocáveis localizados na intercamada através do acoplamento de moléculas de água à rede de átomos de oxigénio através de ligações de hidrogénio. Este fenómeno é responsável pelo inchamento inicial da estrutura, elevando o parâmetro c de 10 para 20 Å. A partir deste valor ocorre uma hidratação osmótica que resulta da repulsão por força osmótica entre as camadas, sendo parcialmente limitada apenas pelas forças de van der Waals.[18]

O processo de hidratação e de expansão da montmorilonite depende da valência do cátion adsorvido. Tal como se verifica na figura 11, o inchamento associado a cátions trocáveis polivalentes não ultrapassa muito 10 Å, enquanto que para cátions monovalentes (como os de sódio), este valor pode, em alguns casos, aproximar-se das centenas de angström. Esta diferença pode ser explicada pelo facto da atração entre o cátion e a camada de silicato ser mais forte para cátions de valências superiores, pelo que estes oferecem uma maior resistência ao inchamento osmótico ao contrariar o efeito repulsivo entre as camadas de água adsorvida, impedindo deste modo uma progressão considerável da sua expansão.[18]

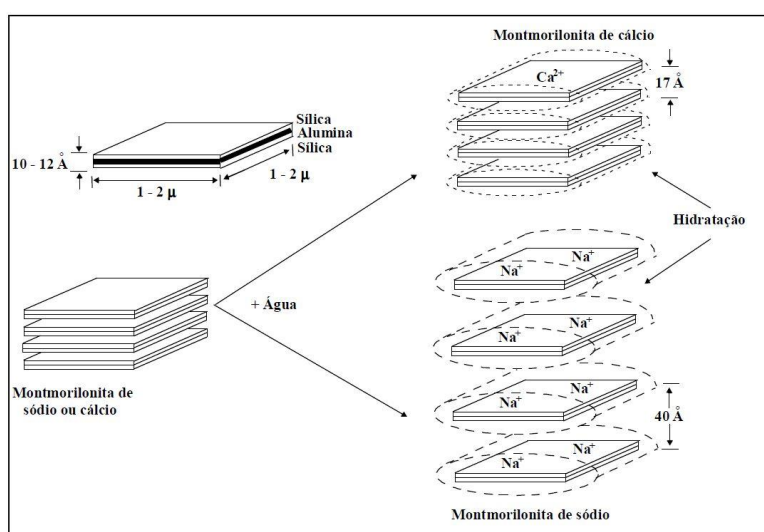


Figura 11 – Diferença da expansão da montmorilonite de cálcio e de sódio.[15]

O contínuo inchamento da montmorilonite pode conduzir à ruptura das ligações entre as partículas levando à individualização das mesmas. Estas, por apresentarem as faces carregadas negativamente e as arestas positivas, podem interagir de três formas distintas: entre faces (*face-to-face*, FF), entre arestas (*edge-to-edge*, EE) e entre face e aresta (*face-to-edge*, FE).

O tipo de interação entre as partículas de montmorilonite determina a estrutura resultante. Assim, associações FF resultam numa estrutura de flocos de grandes dimensões, enquanto que as ligações EE e FE podem formar diversos tipos de estrutura; a mais frequente é uma estrutura tridimensional que se assemelha a um “castelo de cartas”, com ligações eletrostáticas maioritariamente entre a aresta positiva e a face negativa, tal como se esquematiza na figura 12, constituindo uma estrutura estável quando em repouso, mas facilmente quebrável quando agitada.[18]

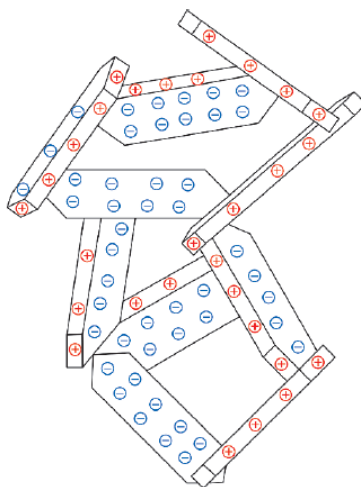


Figura 12 – Esquema da estrutura em "castelo de cartas".[24]

2.7 Caulino

Os caulinos, tal como as bentonites, têm diversas aplicações industriais, mas distinguem-se pelas suas propriedades físicas e químicas. Enquanto que a bentonite se caracteriza pela sua estrutura 2:1 (atribuída pela montmorilonite), os caulinos apresentam-se estruturados por apenas uma camada octaédrica e

uma tetraédrica (disposição 1:1), conferida pela caulinite, o seu mineral maioritário. [25], [26]

Os cristais de caulinite, ao contrário dos da montmorilonite, evidenciam uma substituição isomórfica mais limitada, resultando numa superfície com uma carga mínima associada. Assim, a sua capacidade de absorção de água é diminuta.[25]

2.8 Reologia

Os vidrados cerâmicos são dispersões de partículas num meio aquoso, pelo que, para a sua aplicação, é fundamental estudar o seu escoamento e deformação sob a ação de tensões de corte (tangenciais ou de cisalhamento), isto é, o seu comportamento reológico.

O escoamento de um fluido pode ser entendido considerando camadas hipotéticas que deslizam umas sobre as outras, como se esquematiza na figura 13, sendo o gradiente da velocidade (deformação aplicada) denominado de velocidade de corte ou taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$, expressa em s^{-1}). A força por unidade de área criada pelo escoamento é a tensão de corte (τ , expressa em Pa).[27]

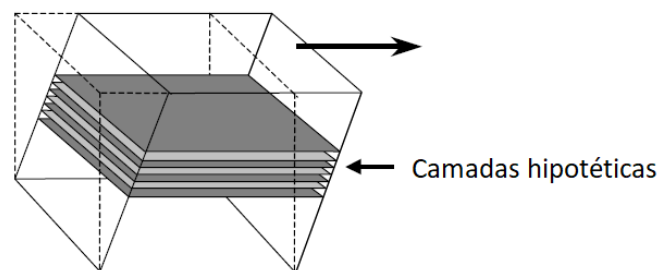


Figura 13 – Ilustração do deslizamento das camadas hipotéticas. Adaptado de [14]

Por definição, o valor da viscosidade de um líquido (η) pode ser obtido pela razão entre a tensão de corte (τ) e a taxa de cisalhamento aplicada ($\dot{\gamma}$), tal como se mostra na equação 1. Desta provém um resultado expresso em pascal segundo (Pa.s); no entanto, como o valor da viscosidade é geralmente muito baixo, ele é frequentemente expresso em centipoise (1 cP = 1 mPa.s).[27]

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

O valor da viscosidade de um fluido nem sempre é constante, podendo ser influenciado por diversas variáveis do sistema, como a taxa de cisalhamento, o tempo de aplicação da deformação, a temperatura e a pressão. Desta forma, uma alteração num destes parâmetros poderá implicar uma alteração no seu comportamento reológico. Considerando apenas a taxa de cisalhamento e a tensão de corte, existem quatro comportamentos reológicos distintos, ilustrados esquematicamente na figura 14.

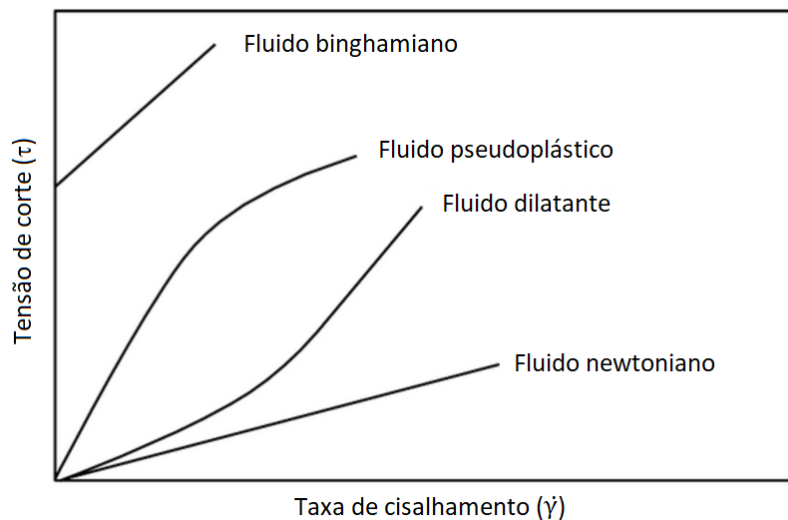


Figura 14 – Tipos de comportamentos reológicos. Adaptado de [28]

Os fluidos newtonianos evidenciam um comportamento linear, mostrando uma viscosidade inalterável com a variação da taxa de cisalhamento aplicada ao sistema, *i.e.*, a tensão gerada é diretamente proporcional à taxa aplicada. Verifica-se também que ocorre escoamento para qualquer taxa de cisalhamento aplicada.

Um escoamento de Bingham, tal como o comportamento dos fluidos newtonianos, também é linear, mas o início do escoamento só ocorre após uma tensão de corte mínima, denominada de tensão de cedência. Este comportamento

é comumente encontrado em tintas e nas pastas argilosas usadas em cerâmica, devido ao estado de floculação que apresentam. Para que se inicie o escoamento é necessário gerar uma tensão de corte suficientemente elevada para quebrar as ligações eletrostáticas estabelecidas entre as partículas que constituem o sistema.

O comportamento pseudoplástico (ou fluidificante), ao contrário dos anteriores, não é descrito por uma relação linear, observando-se uma viscosidade variável que diminui com o aumento da tensão de corte, uma vez que esta promove a ruptura progressiva das ligações entre as partículas presentes no sistema.

O comportamento dilatante é oposto ao pseudoplástico, isto é, um aumento da tensão de corte resulta num incremento da viscosidade. Este fenómeno ocorre porque o líquido intersticial não é capaz de lubrificar o atrito entre as partículas. Tal como nos comportamentos pseudoplástico e newtoniano, não se observa um valor mínimo da tensão de corte para iniciar o seu escoamento.

Quando se considera também o tempo como variável, verificam-se dois outros comportamentos reológicos: o tixotrópico e o reopético. (figura 15)

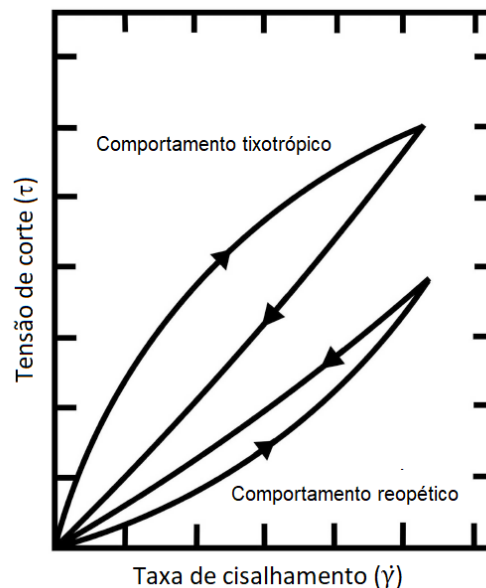


Figura 15 – Comparação entre o comportamento reológico tixotrópico e reopético. Adaptado de[29]

Um comportamento tixotrópico assemelha-se ao comportamento pseudo-plástico, em que um aumento da tensão de corte resulta num decréscimo da viscosidade do fluido em estudo. Esta redução da viscosidade traduz uma rutura das ligações entre as partículas devido à agitação do sistema; no entanto, ao remover a tensão aplicada, as suas ligações não se restabelecem imediatamente, necessitando de um período de restabelecimento das mesmas, evidenciando desta forma uma viscosidade inferior.

O comportamento reopético, por sua vez, assemelha-se ao dilatante. Neste, verifica-se um aumento da viscosidade com o aumento da tensão de corte aplicada, mas ao remover a tensão de corte aplicada observa-se um aumento da viscosidade do fluido.

Relativamente à temperatura, como foi dito anteriormente, esta também tem efeito na viscosidade de um fluido. No caso de fluidos newtonianos, estes apresentam uma redução da sua viscosidade com o aumento da temperatura numa relação segundo a equação 2. A influência da temperatura é tanto maior quanto maior o valor da viscosidade da suspensão.[27], [30]

$$\eta = Ae^{B/T} \quad (2)$$

Na equação 2, A e B são constantes do líquido e T é a temperatura absoluta.[30]

A pressão afeta diretamente a viscosidade de um fluido, aumentando a viscosidade com o aumento da pressão aplicada. Nas situações mais comuns o efeito da pressão não é significativo uma vez que, para que a variação da viscosidade seja mensurável, é necessária uma variação muito elevada da pressão, algo que não ocorre na maioria dos casos.[27]

3 INTEGRAÇÃO NA EMPRESA

3.1 Processo produtivo na CERAMIC

A CERAMIC, como dito anteriormente, dedica-se à produção de peças cerâmicas de pavimento e revestimento, em grés porcelânico e *monoporosa*, respetivamente, segundo um processo produtivo com início na receção do pó atomizado e controlado, em termos de qualidade pelo laboratório técnico.

Este laboratório técnico executa ensaios de qualidade a todos os materiais envolvidos no processo produtivo, assim como ao produto final. À pasta cerâmica atomizada confirma-se a granulometria, garantindo que o resíduo grosseiro retido pelo peneiro esteja compreendido entre 2 a 4% em peso, densidade aparente e humidade entre 4 a 7%. Aos vidrados é analisada a sua densidade, viscosidade, dilatação térmica, a granulometria e o seu aspeto comparativamente com uma amostra padrão. Ao produto final é analisado o empeno, a retração linear, a absorção de água e é realizado um ensaio em autoclave para analisar a sua resistência à fissuração (expansão por humidade).

As pastas utilizadas na conformação das peças, sejam elas de grés porcelânico ou *monoporosa*, são fornecidas por terceiros, que descarregam diariamente material atomizado na instalação industrial. Para se certificar de que a descarga ocorre segundo as normas internas da empresa, esta é acompanhada pelo operador responsável pela secção, assegurando uma alimentação correta dos silos e a recolha de uma amostra para análise laboratorial, garantindo que o material apresenta quantidade de resíduo, coeficiente de dilatação e humidade adequada ao processo produtivo.

O processo de silagem do material pode decorrer de dois modos, dependendo do silo em causa: por mangueiras ligadas diretamente do silo ao veículo transportador, ou por telas transportadoras e tremonhas até ao silo em causa.

A conformação destes produtos é executada por prensagem uniaxial, processo descrito no ponto 2.2.1. Para tal, a CERAMIC dispõe de seis prensas uniaxiais, todas elas aptas a produzir produtos cerâmicos de revestimento, com apenas duas delas capazes de produzir também artigos de pavimentação, quando necessário.

O pó é peneirado, transportado e alimentado às prensas, onde ocorre a sua conformação por prensagem uniaxial. Esta etapa requer um controlo acrescido, tendo em conta que uma conformação defeituosa poderá resultar num aprisionamento de ar no interior da peça que poderá levar a uma fissuração durante o processo de cozedura.

Associado a cada uma das prensas encontra-se um secador que garante a constância das condições das peças a vidrar, minimizando a sua humidade residual e tensões internas. A alimentação da linha de vidragem apenas tem início a partir do momento em que o secador se encontra cheio. Desta forma, garante-se que todas as peças produzidas foram sujeitas a um ciclo de secagem idêntico, de três horas a uma temperatura que pode atingir cerca de 150 °C, dependendo do formato em produção.

O controlo das peças secas é fundamental, visto que assegura que todo o processo foi bem-sucedido. Deste modo, a cada duas horas, para além da análise dos dados exibidos pelo computador de controlo associado ao secador, são feitas medições da homogeneidade da espessura e da temperatura das peças à saída do secador.

Após a secagem o produto é preparado para a aplicação do engobe, vidrado e, caso seja necessário, decoração. Assim, procede-se a uma rebarbagem das arestas da peça, removendo imperfeições resultantes da sua conformação, seguida do contacto com uma esponja em rotação e a incidência de ar comprimido na superfície da peça para remover detritos e pós que possam estar depositados sobre o produto. Depois disso, as peças são levemente pulverizadas com água, para controlar a sua taxa de absorção de água ao ser engobada e vidrada. Assim, é fundamental controlar o volume de água incidente pela aspensão pois, caso contrário, poderá ocorrer um encharcamento da peça produzida e o consequente aparecimento de defeitos após a cozedura.

Na aplicação do engobe e do vidrado por campânula, para além da homogeneidade da suspensão, é fundamental garantir que a massa de sólidos que é depositada sobre o suporte cerâmico está conforme as normas. Para tal, faz-se passar uma caixa metálica padrão, de formato 33 x 33 cm e de massa conhecida, pela linha de vidragem, pesa-se o conjunto (caixa e suspensão) e compara-

se com os valores padrão. Caso os valores não sejam adequados, procede-se ao seu acerto através da regulação da abertura do alimentador da campânula ou manipulando a densidade ou viscosidade da própria suspensão, através da adição de colas ou desfloculantes.

A certos produtos cerâmicos é aplicada também uma decoração sobre o vidro, maioritariamente por impressão digital, *rotocolor* e serigrafia rotativa. Assim, para que não ocorram imprevistos no aspeto do produto final, é executada uma produção prévia de peças-ensaio com a finalidade de comparar o aspeto das peças a produzir com o de peças padrão arquivadas e, se necessário, ajustar os parâmetros, num processo de antecipação.

Associada às linhas de vidragem está a secção de preparação de vidrados. Esta trabalha segundo o planeamento da produção, permitindo uma preparação prévia dos vidrados e das tintas serigráficas a aplicar. O seu método de trabalho passa, essencialmente, pela moagem dos compostos providenciados pelo fornecedor, uma vez que estes são entregues já corados e sob a forma de grãos grosseiros. Terminado o processo de moagem, faz-se um controlo inicial da suspensão, relativamente à granulometria (presença de resíduos), à sua densidade e viscosidade. Para proceder à aplicação das suspensões é necessário que estas apresentem uma validação de qualidade; para tal, analisam-se amostras das suspensões no laboratório técnico da unidade industrial.

Após a aplicação do engobe, vidro e decoração, as peças cerâmicas são armazenadas automaticamente em vagonetas que, quando totalmente ocupadas, são transportadas pelo LGV, um veículo guiado por laser, até a um secador posicionado à entrada do forno. O secador, semelhante a um forno túnel, utiliza o ar quente proveniente da zona de arrefecimento do forno para aquecer ligeiramente a peça, preparando-a para o processo de cozedura. O tempo de permanência da vagoneta no interior do secador não é constante e depende de alguns fatores, sendo o mais comum a variação do tempo de descarga da vagoneta anterior que, se for executada incorretamente, pode implicar uma paragem do processo até que o problema seja corrigido.

A cozedura das peças cerâmicas nesta unidade industrial é executada num forno de rolos, numa etapa de extrema importância para as características

do produto final. Por este motivo, esta etapa requer um apertado controlo dos seus sensores, válvulas e do caudal de gás que alimenta os queimadores. Para auxiliar a manutenção da estabilidade do processo, está associada a cada forno uma sala de controlo que permite ao forneiro assegurar-se de que todas as válvulas e queimadores estão em correto funcionamento. O processo de cozedura sujeita as peças cerâmicas a um ciclo térmico que demora cerca de 55 min a ficar concluído (frio a frio), atingindo uma temperatura máxima compreendida entre 1100 e 1200 °C. De hora a hora, à saída do forno, o forneiro retira duas peças e mergulha-as em água. Passado algum tempo, retiram-se as peças e analisa-se o seu empeno, num processo que permite verificar se a curva de cozedura necessita de ser ajustada.

As peças ao saírem do forno são diretamente transportadas para a secção de escolha onde se encontra um operário responsável pela deteção visual de defeitos dos produtos cerâmicos, aplicando uma categorização associada ao tipo de defeito evidente, num dos três tipos de categorias: 1.^a escolha, 2.^a escolha e caco.

Após a embalagem das peças existe uma etapa de controlo da escolha em que é selecionada uma amostra de paletes de determinada produção às quais são retiradas três caixas que são revistas de forma a confirmar a categorização atribuída.

A secção de retificação e corte da CERAMIC dedica-se a ajustes dimensionais por maquinaria de produtos cerâmicos produzidas por todas as unidades industriais do grupo. Nesta secção obtêm-se, por exemplo, produtos cerâmicos de dimensões inferiores para aplicação em rodapés.

De maior interesse neste estágio está a secção chamada do 3.^o fogo. Esta dedica-se à aplicação de engobe e vidrado a produtos cerâmicos de pequenas dimensões, como 7x14 cm, 10x10 cm, 14x14 cm, ARABESCO, SCALE, cantos e meias-canais. Trata-se de peças chacoalhadas produzidas externamente ao grupo. Esta secção distingue-se do método de trabalho da restante fábrica, pelo que o respetivo processo é descrito em detalhe no ponto seguinte, ponto 3.2.

3.2 Produção de peças vidradas com vidrados de chumbo

O processo de fabrico de peças com vidrados de chumbo inicia-se na secção de preparação de vidrados. A preparação dos vidrados de chumbo diferencia-se da dos restantes pois, enquanto que os demais vidrados utilizados por esta unidade são entregues já corados e sob a forma de grãos grosseiros, os vidrados de chumbo são entregues já moídos.

A sua preparação inicia-se, assim, pela adição de água com agitação mecânica. Uma vez obtido um bom grau de dispersão das partículas, adiciona-se bentonite como agente suspensor, numa percentagem de 0,45% em massa (a bentonite não é adicionada aos vidrados sem chumbo). Em seguida, acerta-se a densidade da suspensão para um valor compreendido entre 2100 e 2200 g/dm³.

A suspensão segue para o moinho de micro-esferas de alumina onde permanece em agitação durante cerca de 15 minutos para promover a homogeneização do sistema. Daí segue-se o armazenamento da suspensão até à data programada para a sua aplicação, sendo, habitualmente, mantida em repouso cerca de uma semana.

Ao estar em repouso a suspensão evidencia uma sedimentação das partículas. De modo a iniciar o processo de vidragem é, portanto, necessário dispersar o depósito formado, recorrendo-se a uma agitação do sistema, manual ou mecânica. Uma vez homogénea, a suspensão é peneirada ao ser transferida do tinão para o tanque de alimentação à campânula; daqui começa a circular no sistema de vidragem, sendo bombeada e depositada na superfície da campânula.

Ao ter a suspensão em circulação, a forma irregular da cortina criada pela campânula evidencia a instabilidade da suspensão. Este problema é corrigido por tentativas, adicionando-se uma cola ou um desfloculante (tripolifosfato de sódio), num processo demorado que pode levar algumas horas, uma vez que o comportamento da cortina é variável para cada uma das vidragens.

Para além do estudo da estabilidade da cortina de vidrado, uma forma de garantir o sucesso da sua aplicação é através da análise e comparação com valores padrão da sua gramagem, densidade e viscosidade, através de uma

caixa metálica padrão de dimensões 10x10 cm, um picnómetro e uma taça Ford, respetivamente.

Enquanto decorre o processo de afinação do vidrado, as peças chacotadas são mergulhadas rapidamente em água, para minimizar a sua absorção de água da suspensão, melhorando a ligação entre o suporte cerâmico e as camadas superficiais de engobe e vidrado, seguindo-se o respetivo posicionamento na zona de alimentação à linha de vidragem.

Quando a suspensão de vidrado já se apresenta estável, inicia-se o processo de vidragem. As correias transportam as peças cerâmicas sob duas câmpulas, a primeira responsável pela aplicação do engobe e a segunda pela do vidrado.

Estes produtos cerâmicos, por se tratar de peças chacotadas, são sujeitos a um ciclo de cozedura distinto do das peças restantes, que é um ciclo de 70 min com uma temperatura máxima de 1080 °C.

4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOS- TRAS

4.1 Materiais

Os vidrados de chumbo fritados utilizados pela CERAMIC são fornecidos pela Esmalglass (Portugal) – Produtos Cerâmicos, S.A..

Pelo acompanhamento efetuado verificou-se que, entre os vidrados utilizados nesta unidade industrial, estes são os únicos aos quais é adicionada bentonite como agente suspensor e os únicos que apresentam instabilidade ao serem aplicados por campânula. Por isso, considerou-se fundamental conhecer todas as condições envolvidas no processo, desde a sua preparação até à aplicação dos vidrados, e estudar o efeito da bentonite na suspensão.

A bentonite adicionada na preparação dos vidrados de chumbo é um produto fornecido pela Torrecid Portugal Lda.

4.2 Caracterização de amostras

4.2.1 COULTER e BET

Para determinar a granulometria e área superficial específica da bentonite foram enviadas duas amostras para o gabinete técnico do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, para ser executado um ensaio granulométrico através de um COULTER LS230 e um ensaio por BET utilizando um MICROMERITICS Gemini V-2380. Neste último caso a amostra foi sujeita a um ciclo térmico prévio com uma temperatura de patamar de 180 °C.

4.2.2 Densidade da bentonite

Para determinar experimentalmente a densidade da bentonite, começou-se por secar a amostra, introduzindo-se 5g de bentonite numa balança de humidades. Simultaneamente determinou-se a massa de uma proveta graduada, à qual se adicionou posteriormente um volume determinado de água.

Concluído o processo de secagem da bentonite determinou-se a sua massa seca e adicionou-se lentamente a bentonite à água no interior da proveta, minimizando a formação de aglomerados de partículas. Em seguida adicionou-se água, perfazendo o volume máximo determinado pela proveta e determinou-se a massa do conjunto.

Como a densidade da água e as massas de todos os constituintes do sistema eram conhecidas, isto permitiu o cálculo do volume da bentonite e o da sua densidade.

4.2.3 Microscopia eletrónica de varrimento

Para estudar a morfologia das partículas de bentonite recorreu-se à microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Para tal, foram estudados dois tipos de amostras. A primeira amostra estudada foi preparada na forma de uma suspensão de 0,05% (m/m) de bentonite em etanol, uma gota da qual foi imediatamente depositada sobre a lamela de vidro associada ao porta-amostras. A segunda amostra foi preparada na forma de uma suspensão de 0,04% (m/m) de bentonite em etanol, como a anterior, mas que se manteve em repouso durante cinco dias, antes de se recolher a gota a depositar na lamela.

Após a gota se encontrar seca, sujeitou-se a amostra, em ambos os casos, a uma deposição de carbono, utilizando um EMITECH K950X Turbo Evaporator, seguindo-se o ensaio ao microscópio. Este foi executado num microscópio SEM Hitachi S4100, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

4.2.4 Sedimentação das partículas

A bentonite, pelas suas propriedades de agente suspensor, é adicionada na preparação de vidrados de chumbo numa quantidade correspondente a 0,45% da massa de vidro. Assim, para compreender o seu efeito na suspensão, optou-se por estudar o seu processo de sedimentação. Para tal, foram preparadas seis suspensões de bentonite com diferentes percentagens em massa

de bentonite. Numa primeira fase (fase 1) preparam-se três suspensões, de 0,45%, 2,00% e 5,00%, e posteriormente (fase 2) prepararam-se outras três, de 0,45%, 0,75% e 1,00%. Na preparação das suspensões referidas, adicionou-se lentamente a bentonite a uma quantidade determinada de água em agitação. As diferentes suspensões e a respetiva fase de preparação encontram-se apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 – Massa de bentonite adicionada e etapa de produção associada a cada uma das amostras.

Quantidade de bentonite (% m/m)	Etapa de preparação
0,45	1 e 2
0,75	2
1,00	2
2,00	1
5,00	1

Após a sua preparação, as amostras foram mantidas em repouso, permitindo a recolha de registos fotográficos para o acompanhamento do processo de sedimentação das suas partículas.

Como a preparação das amostras foi dividida em duas fases, a suspensão padrão (0,45% (m/m)) foi produzida em ambas, servindo como termo de referência. Na produção das amostras de segunda fase, agitaram-se também as amostras de primeira fase que se encontravam em repouso, permitindo analisar o efeito da agitação na dispersão das partículas. Para além desta análise, foi também possível comparar o processo de sedimentação das amostras de 0,45% (m/m) de bentonite de ambas as fases.

4.2.5 Comportamento reológico da suspensão de bentonite

Para estudar o comportamento reológico da bentonite utilizou-se um viscosímetro de Brookfield *Visco STAR-R*, produzido pela *Fungilab, S.A.*. Neste ensaio estudou-se uma suspensão com 5% (m/m) de bentonite. Para tal, adicionou-

se lentamente a bentonite à quantidade adequada de água em agitação. Após esta adição manteve-se a suspensão em agitação durante 10 minutos, promovendo a dispersão das partículas, dando-se em seguida o seu armazenamento.

Nos ensaios viscosimétricos, começou-se por agitar mecanicamente a amostra durante 10 minutos. Em seguida, inicia-se a ensaio sujeitando o sistema a uma variação das velocidades de corte aplicadas segundo o ciclo representado na figura 16, medindo, para cada um dos patamares, a viscosidade correspondente (expressa em centipoise, cP). Concluído o ciclo de variação de velocidades de corte, a suspensão volta a ser agitada mecanicamente durante 10 minutos e é feito um novo ensaio viscosimétrico, idêntico ao anterior. A sequência agitação-viscosimetria repete-se até que se observe uma estabilização dos valores obtidos.

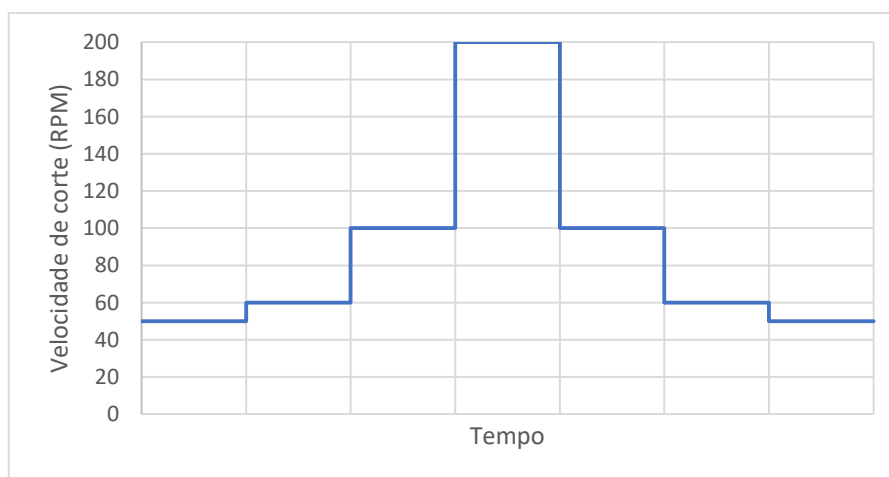


Figura 16 – Representação do ciclo de tensões de corte aplicadas nos ensaios de viscosimetria.

4.2.6 Comportamento reológico da suspensão vidro e bentonite

O procedimento seguido no estudo do comportamento reológico da suspensão vidro e bentonite é equivalente ao estudo realizado com a bentonite.

As suspensões de água-vidro de chumbo foram preparadas numa proporção em massa de 1:1,85. Em seguida, adicionou-se lentamente a bentonite

ao sistema, numa massa correspondente a 0,45% da massa de vidro adicionado. Para atingir um bom estado de homogeneidade de dispersão das partículas no meio, manteve-se o sistema sob agitação.

4.2.7 Comportamento reológico da suspensão vidro e caulino

De forma a melhor compreender a influência da bentonite no sistema, optou-se por estudar paralelamente o comportamento da suspensão equivalente com caulino. Para tal, identicamente ao caso anterior, adicionou-se o vidro cerâmico a água em agitação segundo uma proporção em massa de 1:1,85, seguindo-se a inserção de caulino no sistema numa massa correspondente a 0,45% da massa de vidro presente na suspensão, e o seu posterior armazenamento. Após o período de repouso estudou-se o seu comportamento reológico através de ensaios viscosimétricos idênticos aos já descritos.

Após os ensaios referidos, procedeu-se à adição de caulino à amostra anterior, perfazendo 5% em massa de caulino presente no sistema. Tal como anteriormente, a suspensão é sujeita a um período de repouso seguido de novos ensaios viscosimétricos.

4.2.8 Ensaio em linha

Para transpor para o nível industrial os ensaios realizados laboratorialmente, foram executados ensaios na linha de testes da unidade industrial. Inicialmente, estudou-se o comportamento de uma suspensão composta apenas por água e vidro cerâmico, diferindo da suspensão utilizada industrialmente pela ausência de bentonite. Para tal, inseriu-se a referida suspensão no tanque de alimentação, sendo bombeada e depositada na parte superior da campânula. Com a suspensão em circulação no sistema tanque-campânula, analisou-se o seu comportamento, em termos da distribuição de vidro sobre a superfície da campânula e da uniformidade da cortina resultante.

Concluído o ensaio adicionou-se bentonite à mesma suspensão, perfazendo 0,45% (m/m) de vidro, seguindo-se a sua agitação e divisão em dois recipientes, que foram armazenados. Durante o período de armazenamento,

uma das amostras permaneceu em repouso total, enquanto que a outra sofreu uma agitação intermédia.

Decorrido o período de repouso após a adição de bentonite, realizou-se um estudo idêntico ao anterior, sujeitando ambas as amostras à circulação tanque-campânula, o que permitiu observar e comparar os respetivos comportamentos e verificar se, de facto, a agitação do sistema tem influência no processo de estabilização da suspensão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 COULTER

A figura 17 mostra o resultado obtido para a granulometria, relacionando a percentagem volúmica e o logaritmo do diâmetro das partículas de bentonite.

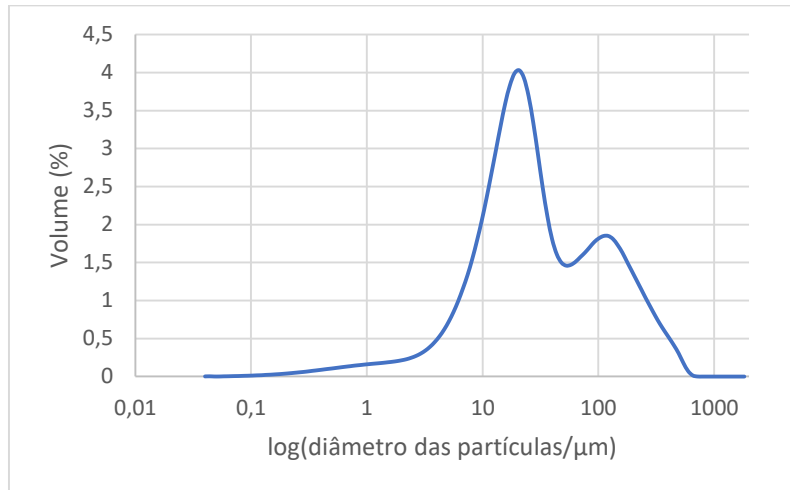


Figura 17 – Gráfico representativo da relação entre a percentagem volúmica e o logaritmo do diâmetro das partículas de bentonite.

A figura mostra que o diâmetro das partículas que conferem maior volume à amostra é ~21 μm. Os dados obtidos podem ser convertidos para a construção do gráfico apresentado na figura 18, que mostra a frequência do número de partículas de determinado diâmetro.

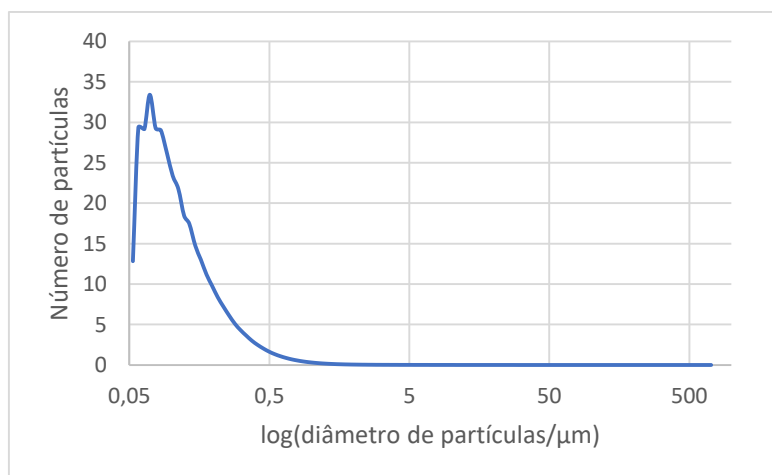


Figura 18 – Gráfico representativo da relação entre número de partículas e o logaritmo do diâmetro das partículas.

Pela figura, verifica-se que a bentonite em estudo apresenta maioritariamente partículas nanométricas, com um diâmetro compreendido entre 50 e 100 nm, sendo as de 70 nm de diâmetro as presentes em maior número. À medida que se consideram diâmetros superiores verifica-se um decréscimo gradual e contínuo do número de partículas para a respetiva dimensão.

5.2 BET e densidade da bentonite

O valor de superfície específica obtido por BET para a bentonite, foi de cerca de $3,74 \text{ m}^2/\text{g}$ enquanto que o valor da densidade calculado experimentalmente deu $1,8 \text{ g}/\text{cm}^3$. Admitindo que o valor da densidade obtido está correto, já que se encontra próximo do valor $2 \text{ g}/\text{cm}^3$ apresentado na literatura [31], este valor de BET corresponde a um tamanho médio equivalente de partículas de ca. 900 nm, um valor consideravelmente superior ao anteriormente referido de 70 nm obtido pelo COULTER.

5.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

As imagens obtidas para a suspensão de 0,05% (m/m) de bentonite em etanol por microscopia eletrónica de varrimento são apresentadas na figura 19.

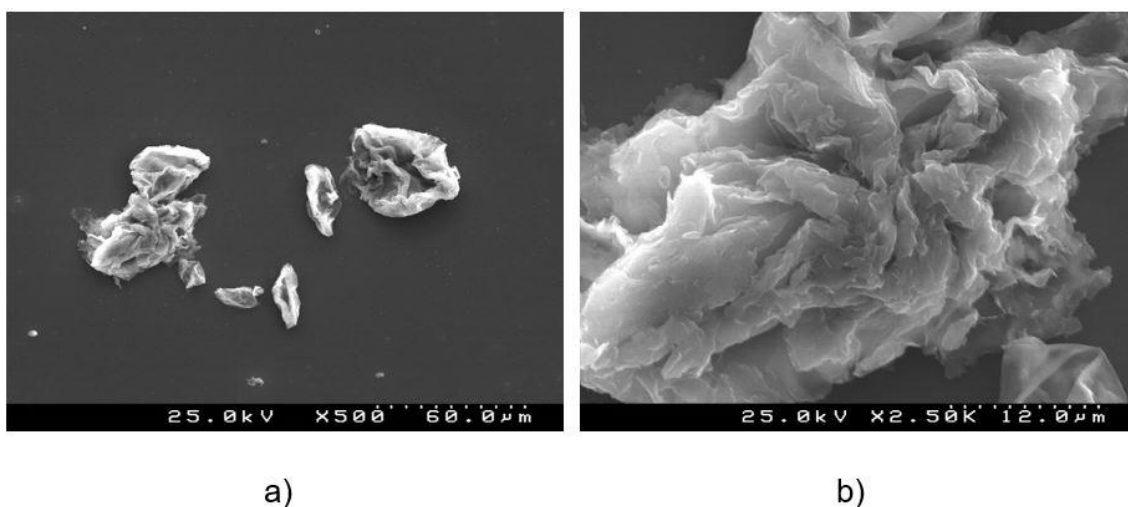


Figura 19 – Imagens obtidas por SEM de uma suspensão de 0,05% de bentonite em etanol.

Pela análise da figura 19.a), observa-se que a amostra evidencia má dispersão, sendo composta por diversos aglomerados de partículas de grandes dimensões. Por sua vez, as partículas que os constituem apresentam um tamanho médio de $\sim 1 \mu\text{m}$, um valor próximo do obtido por BET, mas bastante superior ao obtido por COULTER.

Perante este resultado, foi preparada uma nova suspensão, com 0,04% (m/m) de bentonite, que foi deixada cinco dias em repouso. Após o período de repouso, agitou-se a suspensão e preparou-se uma amostra para observação por SEM. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na figura 20.

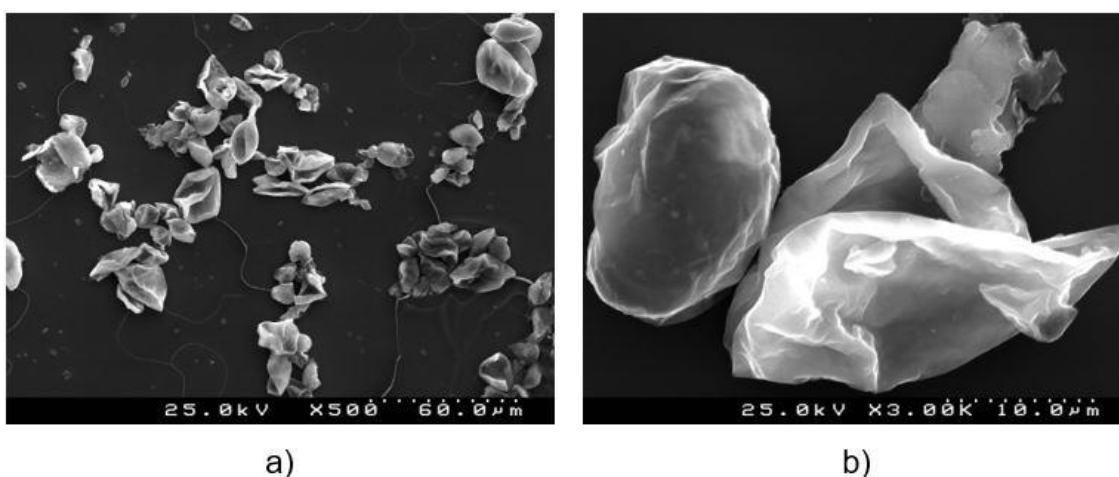


Figura 20 – Imagens obtidas por SEM de uma suspensão de 0,04% de bentonite em etanol mantida 5 dias em repouso.

Analisando a figura 20.a), verifica-se um maior grau de dispersão das partículas constituintes, comparativamente com o caso anterior, sendo os aglomerados presentes compostos por um número menor de partículas. No entanto, as partículas evidenciam um diâmetro próximo de $4 \mu\text{m}$, tratando-se de um valor 4x superior ao da amostra anterior. Esta variação dimensional revela que o período de repouso a que se sujeitou a suspensão permitiu a hidratação e inchamento das partículas, conduzindo conseqüentemente, à sua individualização.

5.4 Ensaio de sedimentação

As suspensões de 0,45%, 2,00% e 5,00% (m/m) de bentonite foram preparadas numa primeira fase como descrito no ponto 4.2.3, sendo posteriormente armazenadas. O processo de sedimentação foi acompanhado por registos fotográficos, estando apresentadas na figura 21 as suspensões logo após a sua preparação e passados cinco dias de repouso.

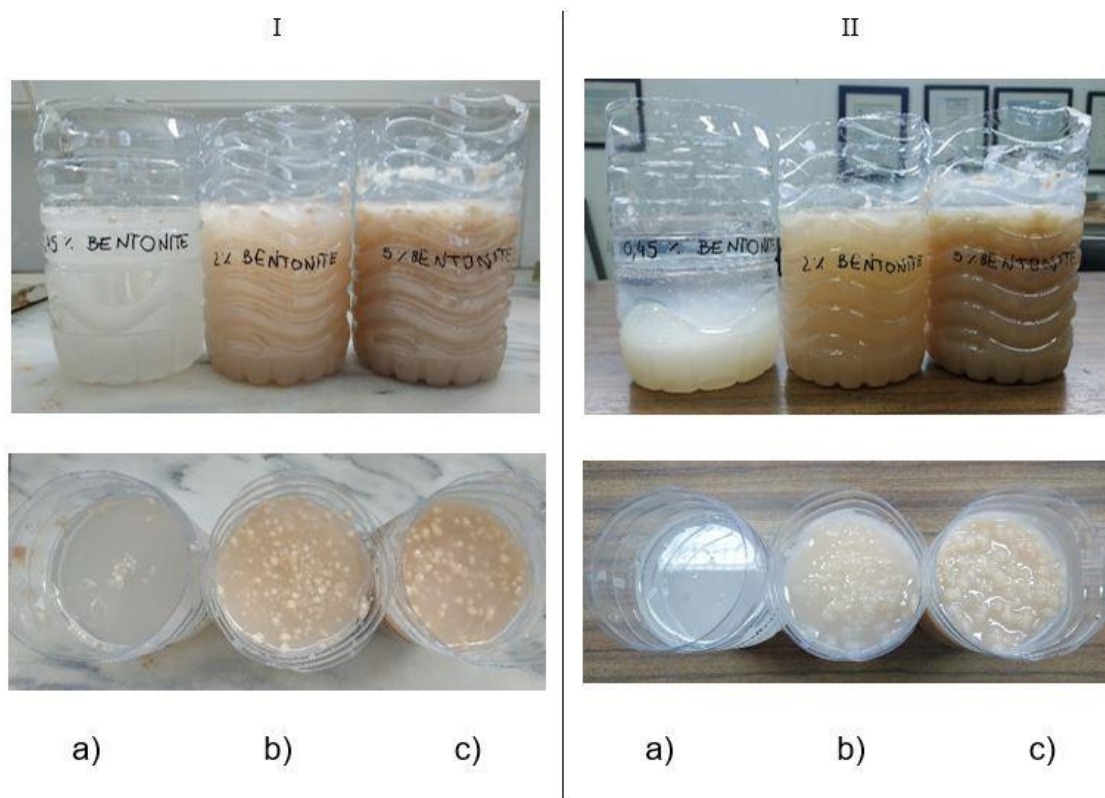


Figura 21 – Comparação do estado das suspensões de bentonite de primeira fase: após a sua preparação (I) e após cinco dias em repouso (II) (a) 0,45%; b) 2,00%; c) 5,00%.

Passados 13 dias da preparação das suspensões da primeira fase, fabricaram-se, segundo o mesmo procedimento, as amostras da segunda fase, com concentrações de bentonite de 0,45%, 0,75% e 1,00% (m/m), cujos estados de dispersão após preparação e decorridos seis dias de repouso se encontram apresentados na figura 22.

Analisando as figuras 21 e 22, apesar da agitação contínua do sistema associada a uma adição lenta da bentonite, detetam-se em todas as suspensões

preparadas (embora mais evidente nas suspensões de 2,00 e 5,00% (m/m) de bentonite), aglomerados de partículas em suspensão.

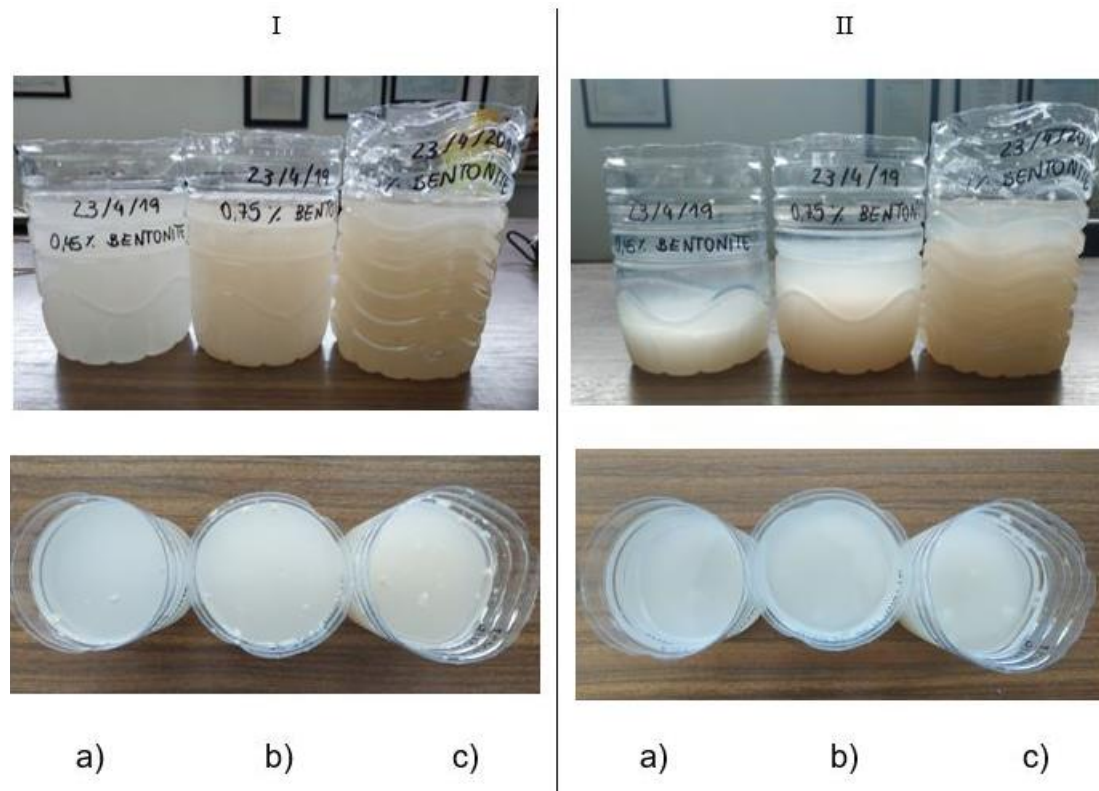


Figura 22 – Comparação do estado das suspensões de bentonite de segunda fase: após a sua preparação (I) e após seis dias em repouso (II) (a) 0,45%; b) 0,75%; c) 1,00%.

O período de repouso a que se sujeitaram as amostras possibilitou a identificação de dois tipos de comportamentos. Para suspensões com um teor em bentonite considerável, como 2,00 e 5,00% (m/m), verifica-se a formação de uma estrutura gelificada; por sua vez, as suspensões com uma concentração de bentonite mais reduzida, como 0,45, 0,75 e 1,00% (m/m), apresentam a formação de uma camada sedimentada na base da amostra que é tanto mais volumosa quanto maior a concentração de bentonite presente no sistema.

Simultaneamente com a preparação das suspensões da segunda fase, procedeu-se à agitação das suspensões da primeira fase, o que permitiu analisar o seu efeito na homogeneização das amostras, estando o seu estado de dispersão, antes e após a agitação, apresentado na figura 23.

A análise e comparação dos registos fotográficos apresentados pelas figuras 21 e 23, demonstrou que o estado de sedimentação das suspensões preparadas numa primeira fase não apresentou variações consideráveis entre cinco e treze dias de repouso.

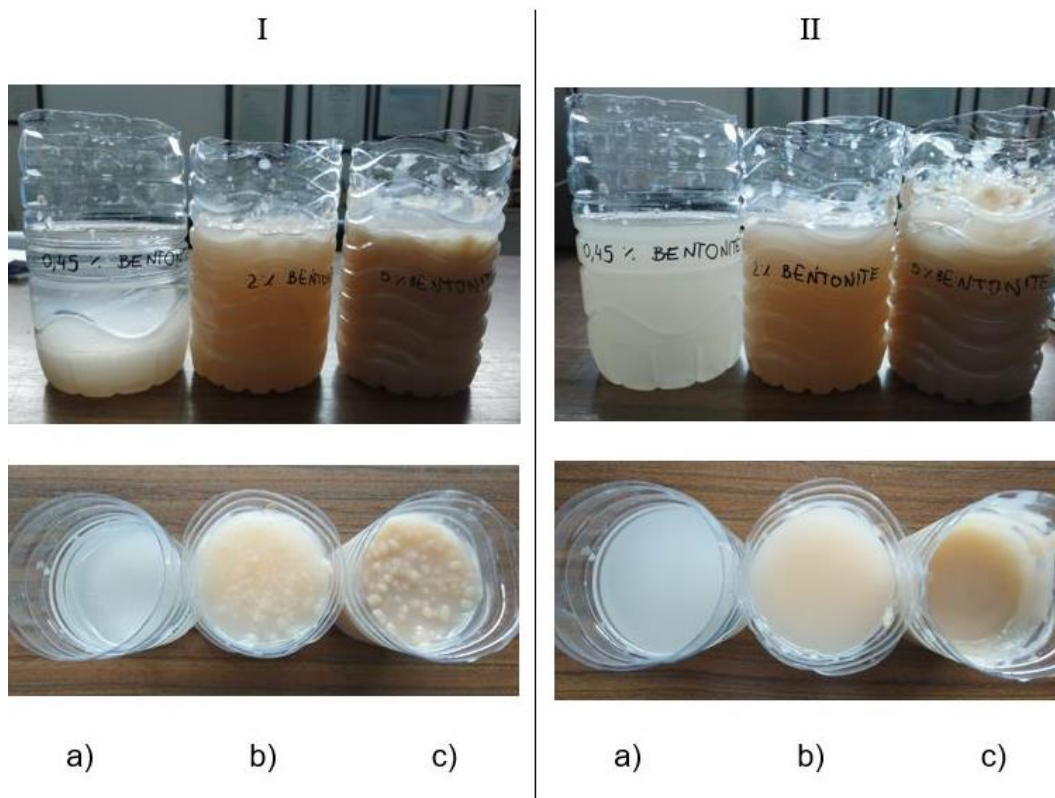


Figura 23 – Comparação do estado das suspensões de bentonite de primeira fase após permanecer 13 dias em repouso: antes da agitação (I) e após a agitação (II) (a) 0,45%; b) 2,00%; c) 5,00%.

Após a agitação, as suspensões demonstram um estado de dispersão completamente distinto do seu estado anterior. Na suspensão com 0,45% (m/m) de bentonite, verifica-se que esta, ao ser agitada, suspende facilmente as partículas que haviam sedimentado, diferindo apenas do seu estado inicial pela ausência de aglomerados de partículas. Por sua vez, as suspensões de 2,00 e 5,00% (m/m) mostram uma alteração significativa após a agitação, revelando uma suspensão gelatinosa e homogénea, distinguindo-se pela ausência dos aglomerados de grandes dimensões que eram evidentes antes da agitação.

Considera-se que a influência da agitação na desintegração dos aglomerados de partículas e na consequente homogeneização do sistema está relacionada com a hidratação e inchamento característico da bentonite quando em contacto com água. Ou seja, apesar de terem sido aplicadas condições que procuravam a minimização de aglomerados de partículas, tal não ocorreu, dando-se o aparecimento dessas mesmas entidades em todas as suspensões preparadas. Por este motivo, considera-se que a energia conferida pela agitação do sistema não é suficiente para quebrar as ligações entre as partículas de bentonite; assim, a suspensão ao ser mantida em repouso possibilitou a hidratação das suas partículas, conduzindo ao seu inchamento e à consequente diminuição da energia de ligação entre elas. Desta forma, ao agitar de novo o sistema após um período de repouso, torna-se possível destruir os seus aglomerados, resultando na individualização e dispersão das partículas que os constituíam.

Como em ambas as fases foram produzidas suspensões padrão (0,45% (m/m) de bentonite) e a agitação das amostras da 1.^a fase ocorreu na mesma data da preparação das suspensões da 2.^a, foi possível acompanhar e comparar os respetivos processos de sedimentação. A figura 24 apresenta os registos fotográficos recolhidos após 3 horas e 6 dias de repouso.

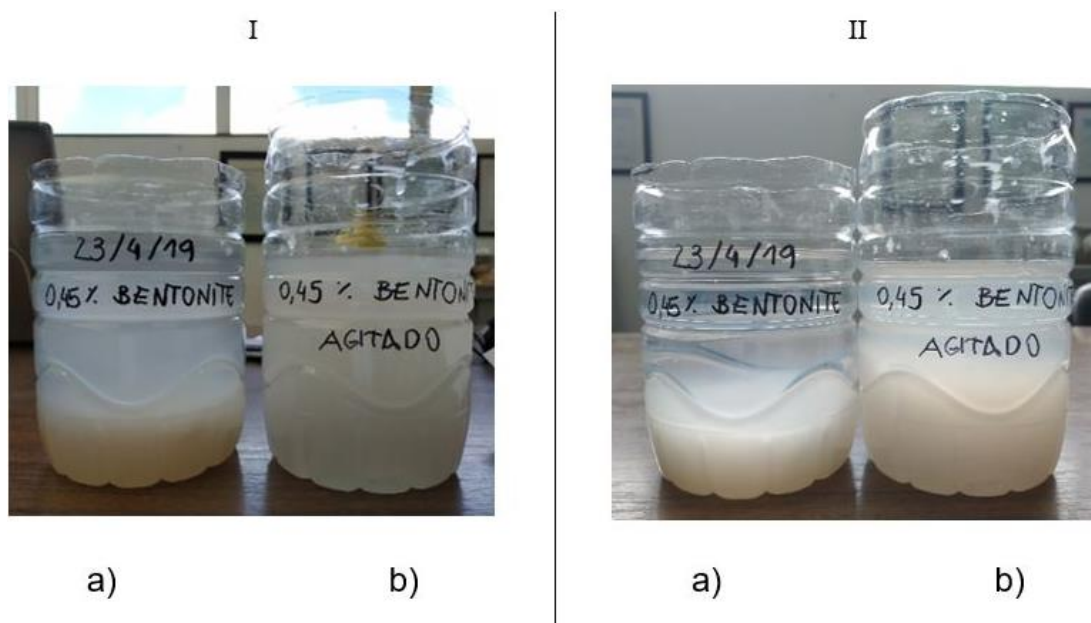


Figura 24 – Comparação do estado das suspensões de 0,45% em massa de bentonite: passado três horas da sua preparação/agitação (I) e após seis dias em repouso (II) (a) de segunda fase; b) primeira fase;)

Pela análise da figura 24 observa-se que os processos de sedimentação das amostras padrão apresentam diferenças notáveis.

Após 3 horas de repouso, a suspensão preparada na 2.^a fase já apresentava uma camada sedimentada considerável, embora apresente ainda algumas partículas em suspensão. Por sua vez, a suspensão de 1.^a fase, após o mesmo período de repouso, permaneceu com um elevado grau de dispersão, não apresentando ainda uma camada sedimentada na sua base.

Passados 6 dias em repouso, verifica-se um pequeno aumento da espessura da camada sedimentada da amostra preparada na 2.^a fase. Na suspensão de 1.^a fase observa-se uma sedimentação considerável das suas partículas, formando uma camada sedimentada de maior volume que a referida anteriormente, apesar de grande parte das suas partículas permanecerem suspensas no meio líquido (observável pela falta de transparência do sobrenadante).

Identicamente ao estudo em que se analisou o efeito da agitação na desintegração dos aglomerados de partículas, a diferença do comportamento evidenciado pelas amostras padrão encontra-se relacionado com a hidratação e inchamento da bentonite.

A preparação das suspensões de bentonite tornou evidente a dificuldade da obtenção de uma suspensão homogênea, devido à presença de aglomerados de partículas no sistema e à sua rápida sedimentação. As partículas de bentonite, quando individualizadas, apresentam uma carga superficial negativa nas suas faces e positiva nas arestas [24]. Isto leva a uma associação eletrostática entre faces e arestas (FE), formando uma estrutura tridimensional depositada na base da amostra, que corresponde à camada sedimentada observada nas suspensões preparadas. Esta sedimentação ocorre quando as partículas de bentonite apresentam uma hidratação incompleta; assim, uma agitação do sistema leva a uma rutura das ligações eletrostáticas FE, permitindo uma dispersão das partículas no meio líquido e a continuação do seu processo de hidratação. A contínua adsorção de água à superfície da bentonite permite concluir o seu processo de hidratação e a partir desse momento a interação entre as partículas altera-se, tornando-se numa interação repulsiva. Este comportamento permite

que as partículas de bentonite permaneçam em suspensão, um fenômeno evidente no sobrenadante da suspensão de 0,45% de bentonite da 1.^a fase, seis dias após a sua agitação (figura 24-II.b)). Por outro lado, as partículas que sedimentaram encontram-se apenas parcialmente hidratadas e inchadas, propriedade traduzida pela dimensão da camada sedimentada, que apresenta um maior volume comparativamente com a amostra da 2.^a fase.

5.5 Comportamento reológico da bentonite

No estudo da influência da agitação da suspensão no seu comportamento reológico, realizou-se o ensaio viscosimétrico descrito no ponto 4.2.5 após dois dias de repouso de uma suspensão de 5,00% (m/m) de bentonite.

Os resultados obtidos pelo ensaio encontram-se apresentados na figura 25, enquanto que na figura 26 estão representados os valores relativos à viscosidade obtida a 200 rpm e uma curva que ilustra a relação entre esses mesmos valores, para uma compreensão simplificada da influência da agitação da suspensão no seu comportamento. Esta comparação gráfica é possível uma vez que o período de agitação entre cada medição foi mantido constante, com uma duração de 10 minutos.

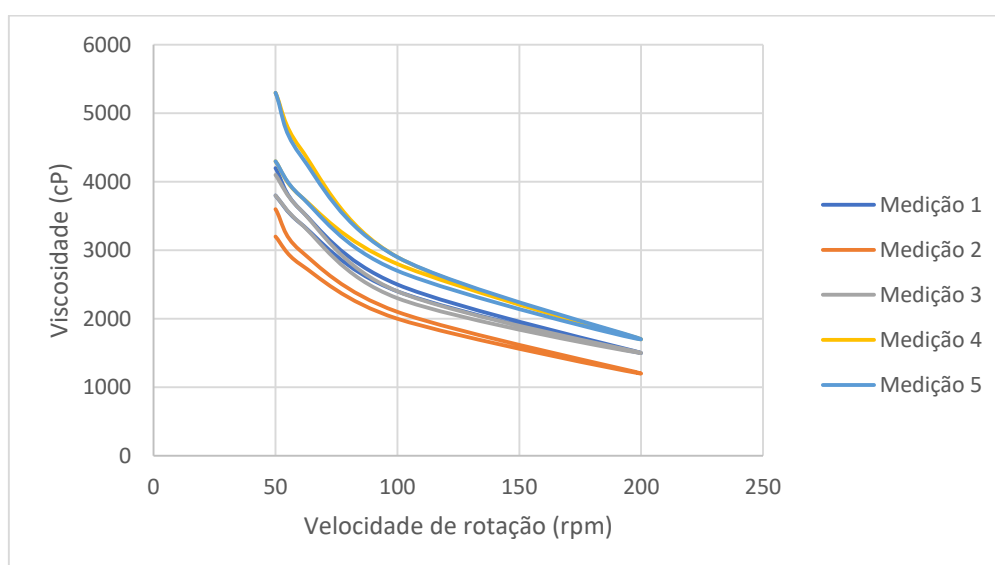


Figura 25 – Comportamentos da suspensão de 5,00% (m/m) de bentonite, dois dias após a sua preparação, em função do número de agitaçãoções

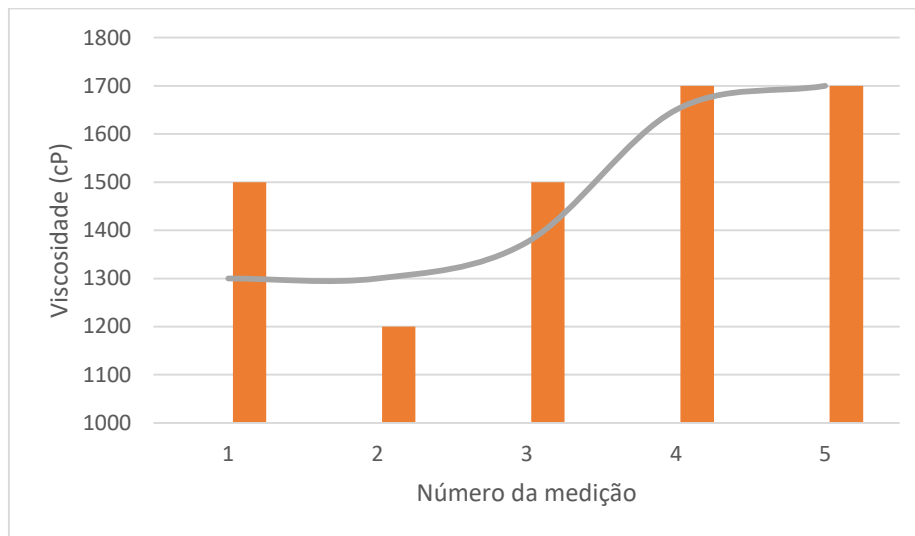


Figura 26 – Variação da viscosidade a 200 rpm em cada medição do comportamento reológico da suspensão de 5,00% (m/m) de bentonite, dois dias após a sua preparação.

Pela análise das figuras 25 e 26, verifica-se que as agitações sucessivas da suspensão influenciam o seu comportamento reológico. Inicialmente a suspensão apresenta alguma estabilidade, com uma viscosidade de ~1300 cP. A partir da 3.^a medição verifica-se um aumento do valor da viscosidade devido à hidratação da bentonite, estabilizando a 1700 cP.

As agitações a que se sujeitou a amostra conduziram à rutura das ligações eletrostáticas entre as partículas, possibilitando a adsorção de água nesse mesmo local, promovendo o processo de hidratação e inchamento associado. O inchamento, ao aumentar o tamanho aparente das partículas e reduzir a água disponível para o escoamento, provoca um incremento da viscosidade da suspensão devido ao aumento do número de colisões entre as entidades presentes em suspensão. O aparecimento de um patamar traduz uma estabilização do sistema e conclusão do seu processo de hidratação.

Após o ensaio, a suspensão foi sujeita a um novo período de repouso, com uma duração de seis dias, sendo depois executado um novo ensaio viscosimétrico, idêntico ao anterior, estando os resultados apresentados nas figuras 27 e 28.

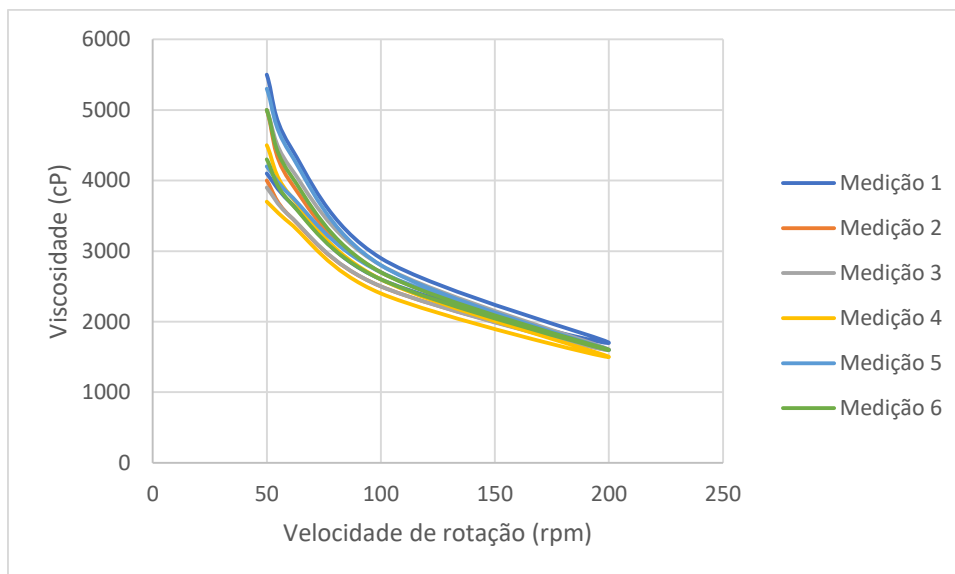


Figura 27 – Comportamentos da suspensão de 5,00% (m/m) de bentonite, seis dias em repouso após agitação, em função do número de agitações

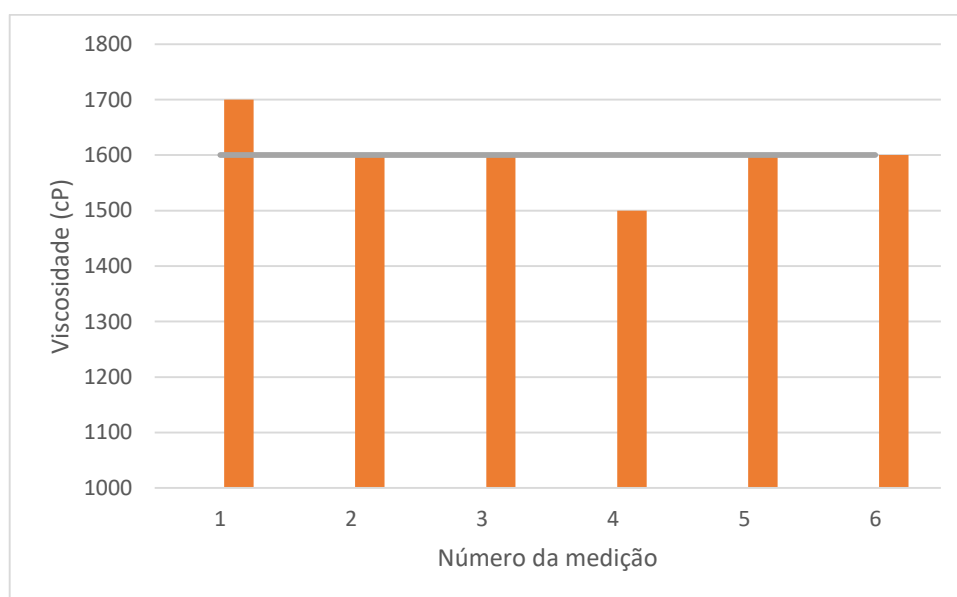


Figura 28 – Variação da viscosidade a 200 rpm em cada medição do comportamento reológico da suspensão agitada de 5,00% (m/m) de bentonite.

Através da análise das figuras 27 e 28 verifica-se que decorridos seis dias desde o estudo do efeito da agitação no seu comportamento reológico, as novas agitações a que se sujeita a amostra não têm uma influência significativa no seu comportamento, demonstrando apenas pequenas variações que podem estar associadas aos erros de medição. Por este motivo, deduz-se que, de facto, a

agitação executada no ensaio anterior permitiu a conclusão do seu processo de hidratação e a respetiva estabilização do sistema.

5.6 Influência da agitação na estabilização de suspensões de bentonite

No estudo da influência da agitação na estabilização de suspensões de bentonite foram preparadas duas suspensões de 5,00% (m/m) de bentonite, sendo uma delas agitada após dois dias em repouso. Decorridos mais seis dias em repouso foi executado um ensaio viscosimétrico a ambas as suspensões, cujos resultados se encontram apresentados nas figuras 29 – 32. As figuras 29 e 30 tratam os resultados relativos à suspensão mantida em repouso na totalidade do período, enquanto que as figuras 31 e 32 apresentam a amostra sujeita a uma agitação intermédia.

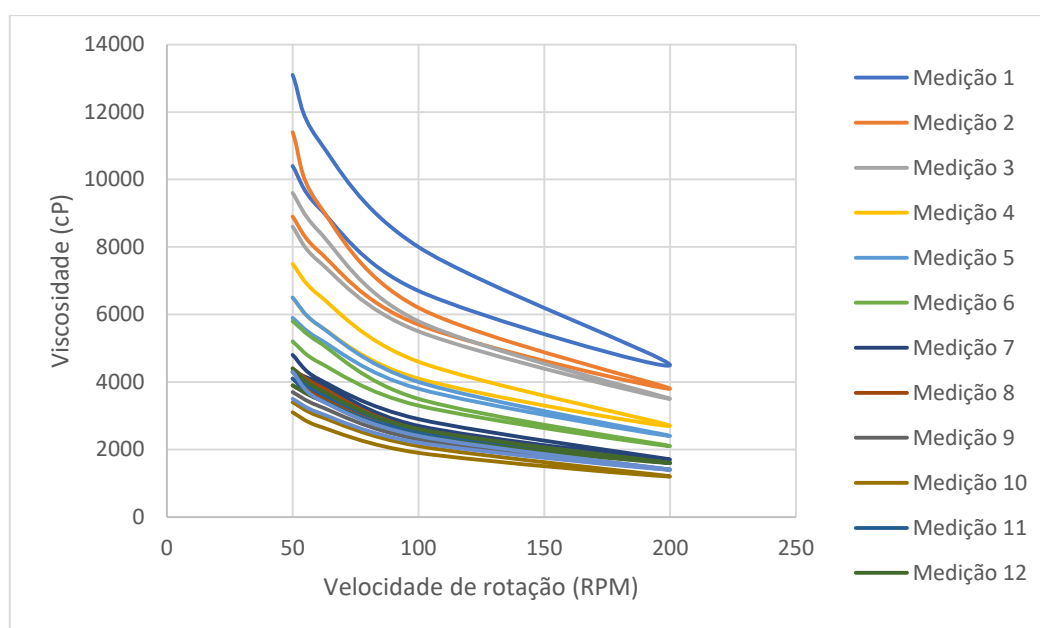


Figura 29 – Comportamentos da suspensão de 5,00% (m/m) de bentonite mantida oito dias em repouso, em função do número de agitações

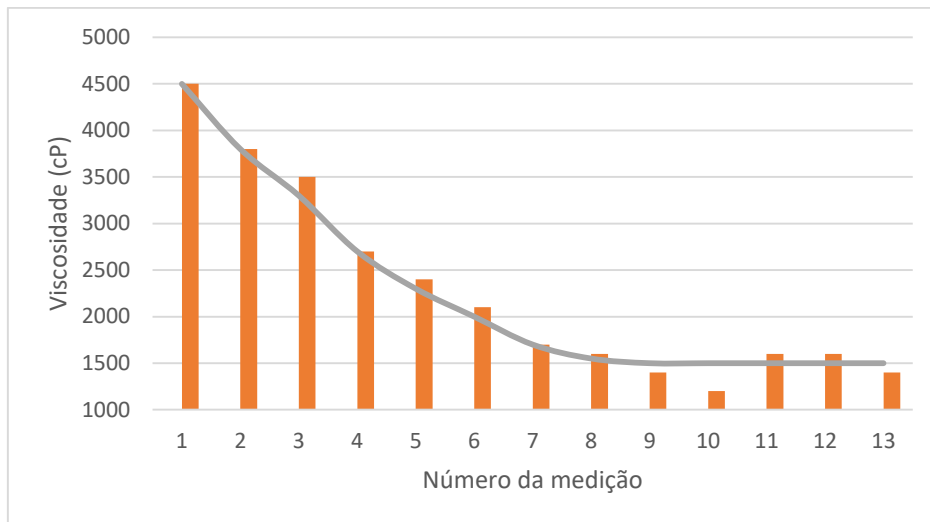


Figura 30 – Variação da viscosidade a 200 rpm em cada medição do comportamento reológico da suspensão de 5,00% (m/m) de bentonite mantida oito dias em repouso.

As figuras 29 e 30, referentes à suspensão mantida oito dias em repouso, mostram uma viscosidade inicial elevada que decresce gradualmente nas primeiras oito medições até atingir o valor mínimo obtido no ensaio, devido à rutura das ligações entre as partículas e a correspondente homogeneização do sistema. A partir da 8.^a medição, atinge-se um patamar de equilíbrio, em que os valores de viscosidade permanecem inalterados, traduzindo a conclusão do processo de hidratação da bentonite e a obtenção de uma suspensão estável.

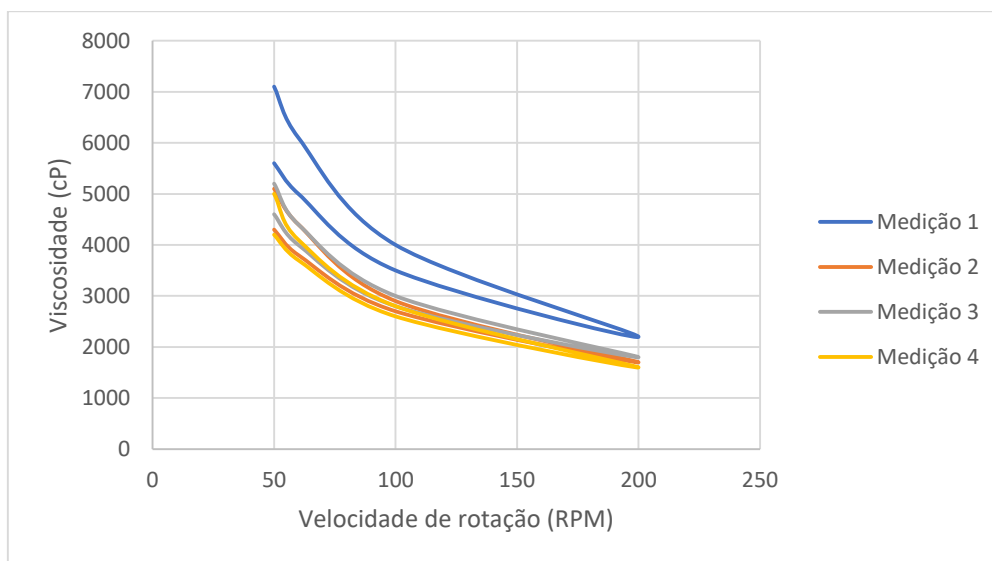


Figura 31 – Comportamentos da suspensão de 5,00% (m/m) de bentonite, sujeita a agitação intermédia.

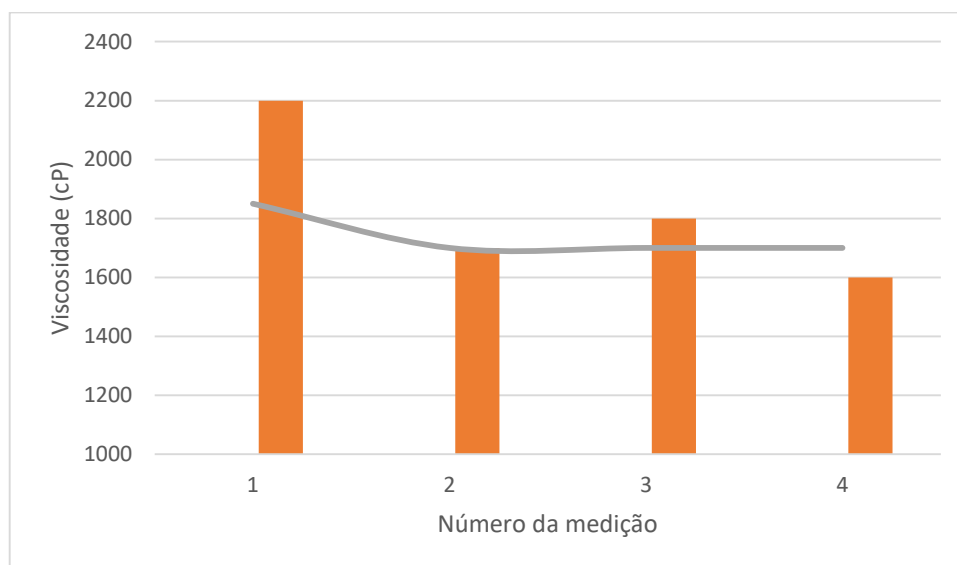


Figura 32 – Variação da viscosidade a 200 rpm em cada medição do comportamento reológico da suspensão de 5,00% (m/m) de bentonite sujeita a uma agitação intermédia.

Analisando as figuras 31 e 32 observa-se que a aplicação de sucessivas agitações à suspensão não influenciou consideravelmente o comportamento reológico da mesma, apresentando-se estável na totalidade do ensaio, o que revela que o processo de hidratação se encontra concluído.

Pela análise das figuras 25 a 32, verifica-se que todas as suspensões de 5,00% (m/m) de bentonite estabilizam para valores de viscosidade próximos de 1600 cP; no entanto, as curvas correspondentes às amostras mantidas em repouso apresentam um comportamento distinto, apesar de a única diferença entre os ensaios estar no período de repouso a que foram sujeitas.

A amostra que permaneceu dois dias em repouso (fig. 26) revela, inicialmente, alguma estabilidade com uma viscosidade de 1300 cP, ocorrendo um aumento gradual da mesma a partir da 3.^a medição devido à hidratação da bentonite, estabilizando a 1700 cP. Por sua vez, a suspensão mantida oito dias em repouso (fig. 30) revelou uma viscosidade inicial elevada (4500 cP) seguindo-se por uma diminuição gradual que ocorre nas primeiras oito medições, após o que é atingido um patamar, que traduz uma estabilização da viscosidade a 1500 cP.

Esta diferença considerável entre as amostras deve-se ao comportamento tixotrópico demonstrado pelas suspensões de bentonite, uma vez que a amostra que permaneceu oito dias em repouso após a sua preparação permitiu uma maior estruturação de ligações entre as partículas que a constituem, elevando consideravelmente a viscosidade do sistema, sendo esta a razão pela qual requer um maior período de agitação até estabilizar. Por sua vez, a suspensão de bentonite que permaneceu apenas dois dias em repouso apresentava um menor número de ligações entre as partículas, permitindo uma hidratação e estabilização mais veloz.

5.7 Influência da agitação na estabilização de suspensões de vidro e bentonite

Para verificar se o mesmo fenómeno ocorre nas suspensões utilizadas industrialmente, foram estudadas duas suspensões de vidro com 0,45% (m/m) de bentonite, sendo uma delas agitada após três dias em repouso. Decorridos quatro dias desde o momento de agitação dessa amostra, realizou-se com ambas o ensaio viscosimétrico descrito no ponto 4.2.6.

As figuras 33 e 34 apresentam os resultados referentes à suspensão que permaneceu em repouso na totalidade do período; por sua vez, as figuras 35 e 36 são relativas à suspensão que foi sujeita a uma agitação intermédia.

A análise das figuras 33 e 34 mostra que, apesar da suspensão ter sido mantida em repouso durante sete dias, esta não se encontrava estável, evidenciando alterações no seu comportamento de acordo com a agitação do sistema. Inicialmente, verifica-se um patamar com pequenas variações que podem estar associadas à rutura das ligações entre as partículas. A partir da quinta medição observa-se um aumento gradual da viscosidade da suspensão, provavelmente devido à hidratação das partículas de bentonite.

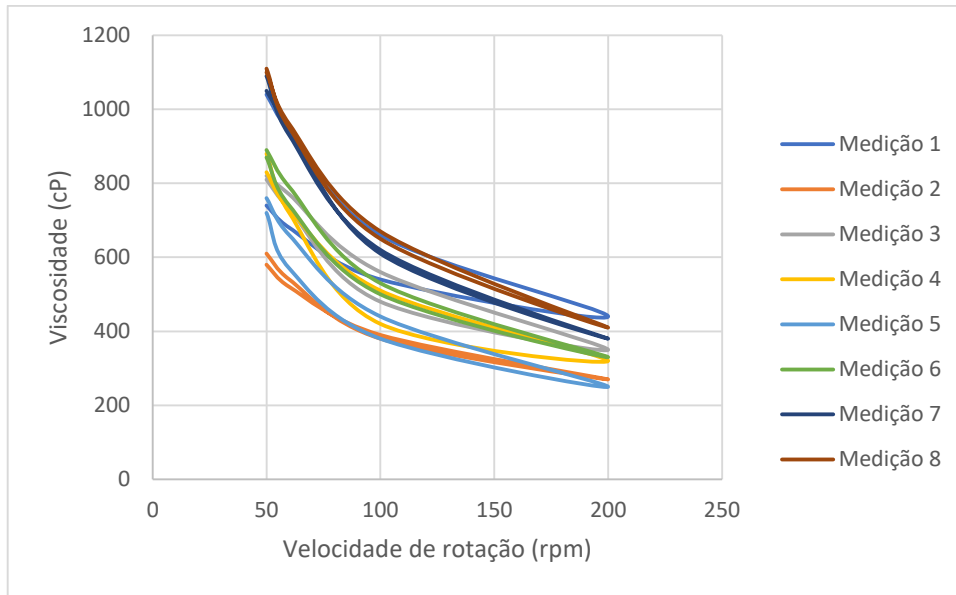


Figura 33 – Comportamentos da suspensão de vidro com 0,45% (m/m) de bentonite, mantida sete dias em repouso.

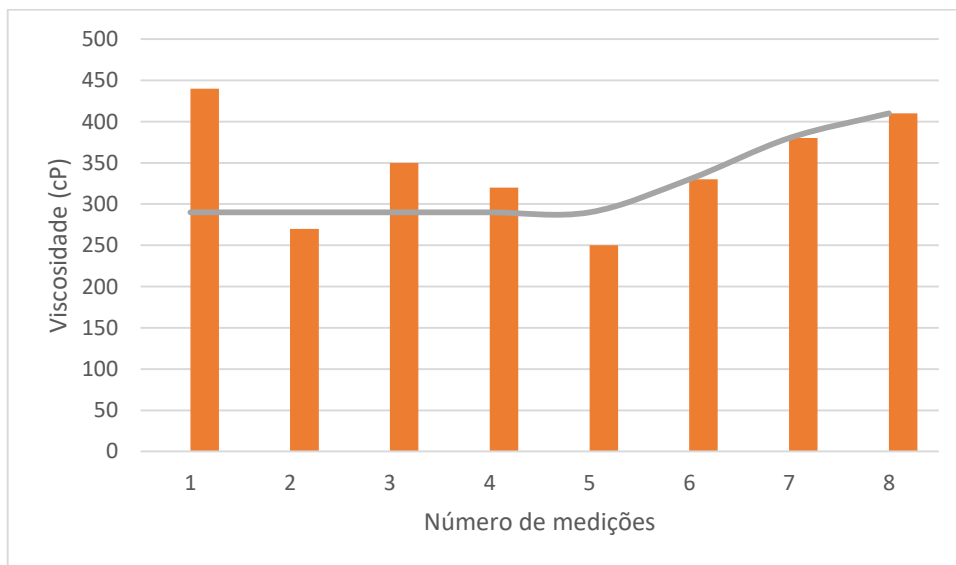


Figura 34 – Variação da viscosidade a 200 rpm em cada medição do comportamento reológico da suspensão de vidro com 0,45% (m/m) de bentonite mantida sete dias em repouso.

A análise das figuras 35 e 36, relativas à suspensão de vidro com 0,45% em massa de bentonite que sofreu uma agitação intermédia, mostrou que a aplicação de agitações sucessivas não influenciou a viscosidade da amostra, que apresenta apenas pequenas flutuações. Por esta razão, considera-se que a

agitação intermédia aplicada à suspensão foi suficiente para promover a hidratação das partículas, facilitando o seu processo de estabilização.

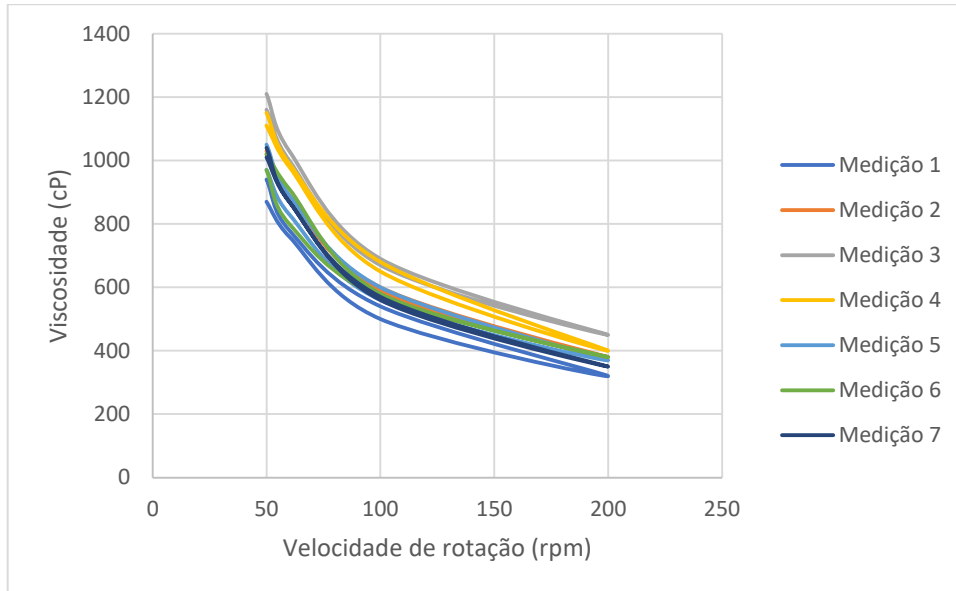


Figura 35 – Comportamentos da suspensão de vidro com 0,45% (m/m) de bentonite, sujeita a uma agitação intermédia.

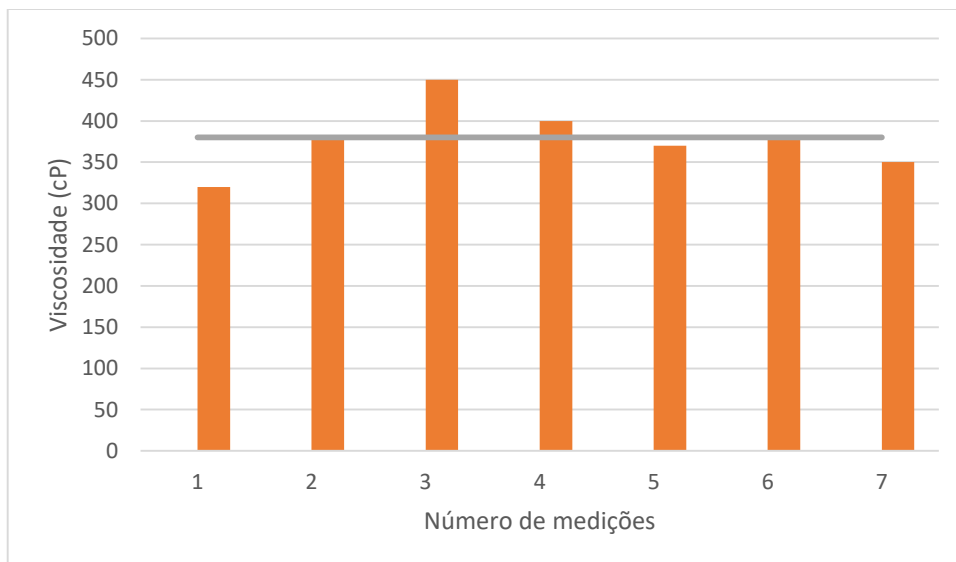


Figura 36 - Variação da viscosidade a 200 rpm em cada medição do comportamento reológico da suspensão de vidro com 0,45% (m/m) de bentonite sujeita a uma agitação intermédia.

5.8 Substituição da bentonite por caulino

Para se estudar o impacto da bentonite numa suspensão de vidro cerâmico procurou-se comparar os vidrados com bentonite com uma suspensão de vidro em que o agente de suspensão fosse um caulino, matéria-prima normalmente usada para esse fim. Preparou-se, assim, uma amostra equivalente às utilizadas industrialmente sendo a bentonite substituída por caulino (0,45%), seguindo o procedimento descrito no ponto 4.2.7.

Após um repouso de dois dias, realizou-se um ensaio viscosimétrico idêntico aos já descritos, estando os resultados apresentados nas figuras 37 e 38.

As figuras 37 e 38 mostram um aumento inicial da viscosidade da amostra, estabilizando a partir da 3.^a medição para valores de viscosidade de 320 cP.

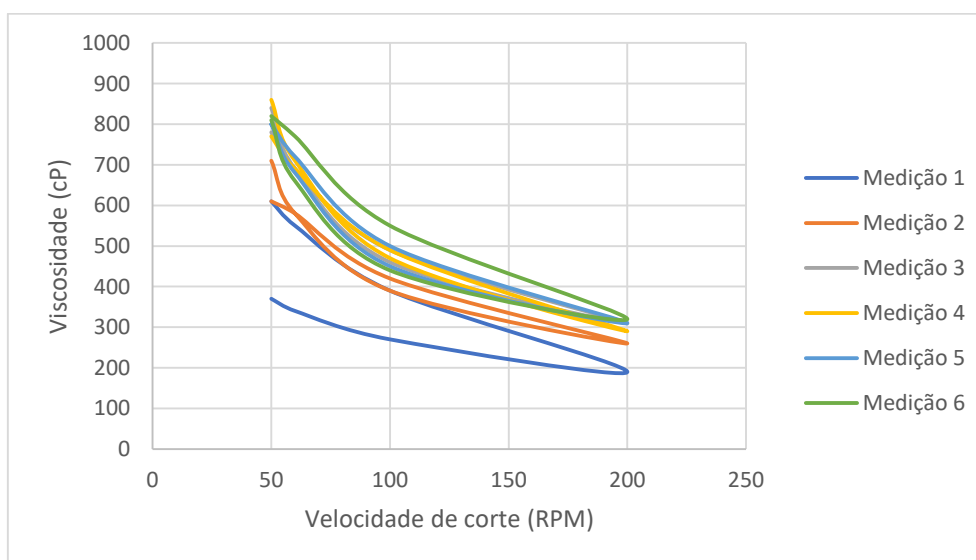


Figura 37 – Comportamentos da suspensão de vidro com 0,45% (m/m) de caulino.

Em seguida adicionou-se mais caulino, lentamente para minimizar o aparecimento de aglomerados de partículas, perfazendo uma percentagem de 5,00% (m/m) de caulino. Após manter a amostra em repouso durante cinco dias, realizou-se um ensaio viscosimétrico com esta nova formulação, estando os resultados apresentados nas figuras 39 e 40.

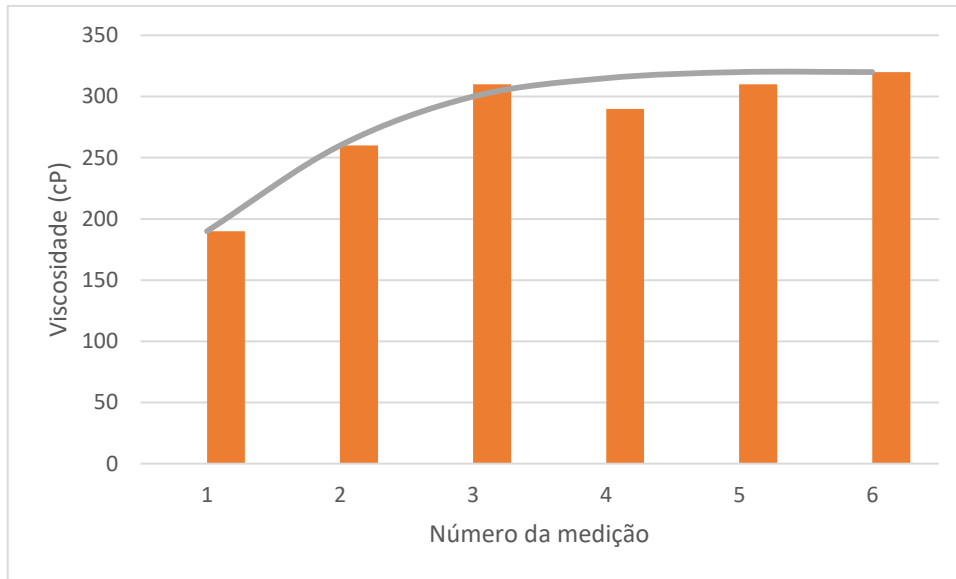


Figura 38 – Variação da viscosidade a 200 rpm em cada medição do comportamento reológico da suspensão de vidro com 0,45% (m/m) de caulino.

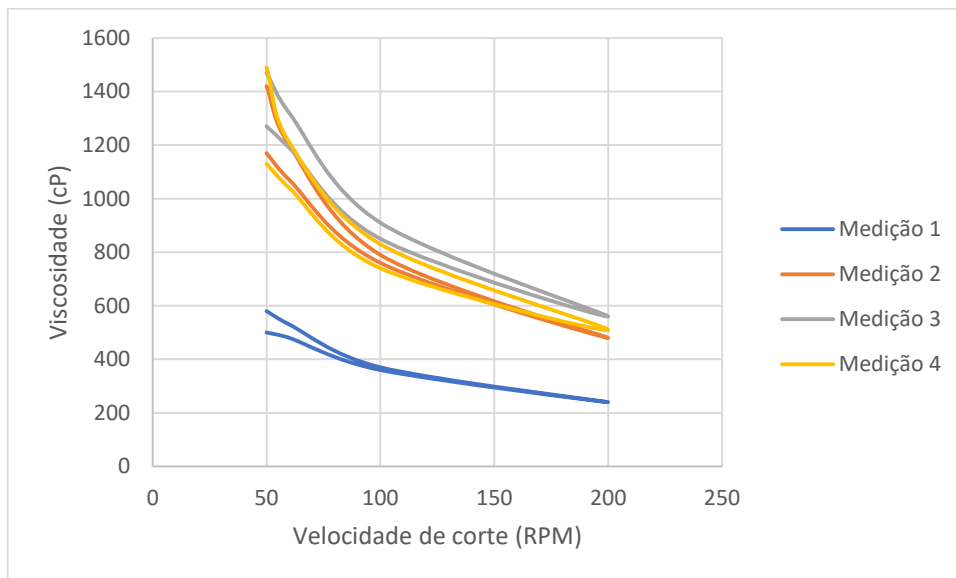


Figura 39 – Comportamentos da suspensão de vidro com 5,00% (m/m) de caulino.

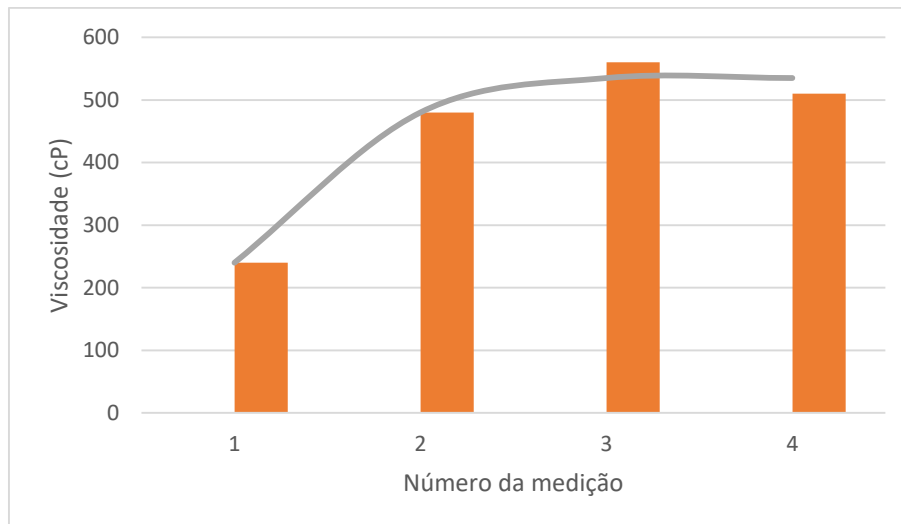


Figura 40 – Variação da viscosidade a 200 rpm para cada uma das medições da suspensão com 5,00% de caulino.

Pelas figuras 39 e 40 verifica-se um comportamento idêntico ao da suspensão com 0,45% (m/m) de caulino. Inicialmente observa-se um aumento inicial no valor da viscosidade até atingir um patamar a partir da 2.^a medição correspondente à estabilização da viscosidade do sistema para valores ca. 530 cP.

Pela análise das figuras 33 – 40, verifica-se que o comportamento das suspensões de vidro de chumbo com caulino se distingue do das amostras com bentonite, o que pode ser devido ao diferente comportamento do mineral quando em contacto com a água.

As suspensões com caulino mostram um aumento da viscosidade influenciado pela agitação do sistema, podendo dever-se ao facto dessas agitações permitirem a contínua interligação entre as partículas do sistema.

Este ensaio permitiu verificar que seria necessária uma percentagem mássica de caulino entre 0,45% e 5% para obter uma viscosidade estável equivalente à da suspensão de vidro de chumbo com 0,45% (m/m) de bentonite (400 cP).

5.9 Ensaio em linha

Para a execução dos ensaios em linha, na secção de preparação de vidros foi preparada uma suspensão aquosa de vidro composta apenas por água e o respetivo vidro de chumbo, que foi posteriormente armazenada.

Após 15 dias em repouso, a suspensão foi agitada mecanicamente e inserida no tanque de alimentação à campânula, iniciando neste momento a sua circulação no sistema tanque-campânula. O comportamento demonstrado pela suspensão em estudo foi registado fotograficamente, encontrando-se apresentada na figura 41.

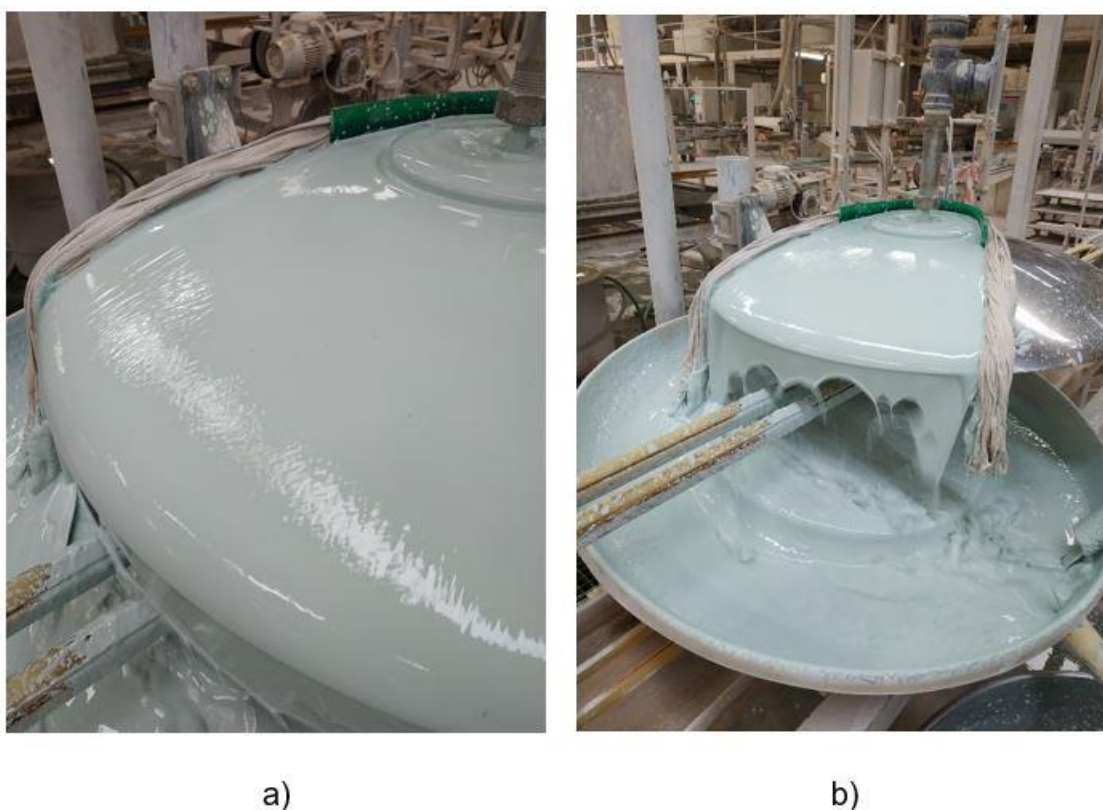


Figura 41 – Registos fotográficos do ensaio em linha da suspensão de vidro sem bentonite: a) estado da superfície do vidro ao escoar sobre a campânula; b) cortina de vidro formada no ensaio.

O acompanhamento da circulação do vidro de chumbo sem bentonite no sistema tanque de alimentação – campânula permitiu verificar que aquele não apresenta condições para uma vidragem uniforme, tendo em conta a superfície

rugosa do vidro ao escoar sobre a campânula (figura 41.a) e as recorrentes aberturas da cortina formada (figura 41.b).

Ao adicionar-se a bentonite, a suspensão foi dividida em duas amostras, sujeitas posteriormente a um período de repouso, sendo aplicada a uma delas uma agitação mecânica intermédia. Na data do novo ensaio em linha, agitou-se mecanicamente ambas as suspensões, de modo a dispersar a camada de partículas sedimentada na base dos recipientes.

Ao introduzir a suspensão sujeita a uma agitação intermédia no tanque de alimentação à campânula, verificou-se que esta se encontrava demasiado espessa, o que impossibilitaria a sua circulação na campânula. Optou-se, portanto, por corrigir a sua viscosidade, adicionando tripolifosfato de sódio (um desfloculante) e cola. A ação destes aditivos possibilitou a circulação da suspensão no sistema e a formação de uma cortina de vidro estável.

A suspensão mantida em repouso apresentou fluidez quando inserida no tanque de alimentação à campânula, possibilitando a sua circulação no sistema. No entanto, como seria espectável, a cortina de vidro formada alterou-se com o decorrer do tempo, tornando-se instável, requerendo a adição de cola para a controlar. Mesmo assim, a sua uniformidade era mantida apenas por curtos períodos de tempo, voltando a demonstrar instabilidade.

Este ensaio permitiu verificar que a vidragem de peças cerâmicas com uma suspensão aquosa de vidro de chumbo sem aditivos não é plausível, devido à falta de uniformidade da cortina formada, sendo este o motivo pelo qual é adicionada bentonite à formulação. Além disso, foi possível concluir que uma simples agitação intermédia não foi suficiente para resolver o problema, devido ao elevado estado de hidratação e inchamento da bentonite, estando a suspensão demasiado espessa para circular no sistema tanque de alimentação – campânula. No entanto, após a adição dos materiais corretivos, a cortina de vidro resultante mantinha-se estável por longos períodos de tempo, ao contrário do que ocorria com a suspensão mantida em repouso. Assim, confirma-se que de facto, uma agitação intermédia acelera o processo de hidratação e inchamento da bentonite e a respetiva estabilização do sistema.

6 CONCLUSÃO

A participação no estágio curricular na CERAMIC foi uma experiência extremamente enriquecedora, que permitiu adquirir e consolidar conhecimentos acerca da realidade fabril, desde a receção das matérias-primas até à obtenção do produto final.

No acompanhamento da preparação dos vidrados cerâmicos verificou-se que a adição de bentonite era exclusiva dos vidrados de chumbo, portanto considerou-se fundamental a caracterização deste material.

Pelos ensaios de COULTER, BET e SEM, verificou-se que, de facto, a bentonite hidrata consideravelmente quando em contacto com a água, levando ao seu inchamento e por vezes à individualização das suas partículas.

As imagens obtidas por SEM ilustram a variação na morfologia das partículas, mostrando tanto o seu inchamento como a redução do número de partículas que constituem os aglomerados devido à sua individualização.

O ensaio de sedimentação permitiu concluir que a preparação de suspensões homogéneas é extremamente desafiante devido à facilidade com que a bentonite forma aglomerados de partículas. No entanto, um período de repouso permite um inchamento das partículas e, conseqüentemente, um enfraquecimento das ligações entre elas que permite a desintegração dos aglomerados e a homogeneização do sistema.

Pela análise do processo de sedimentação das amostras verificam-se dois tipos de comportamentos, dependentes da concentração de bentonite no sistema. Para teores elevados observa-se a formação de uma estrutura gelificada global, enquanto que para teores baixos ocorre a formação de uma camada de partículas sedimentadas na base da amostra, presumivelmente devido à interação entre as partículas.

Pela comparação da sedimentação das amostras com 0,45% (m/m) de bentonite, verifica-se que a suspensão da 1ª fase, mantida em repouso durante 13 dias, encontra-se parcialmente hidratada, evidenciando uma sedimentação mais lenta devido à neutralização das cargas associada à hidratação das partí-

culas, reduzindo desta forma a atração entre as mesmas. A presença de partículas em suspensão no sobrenadante deve-se à hidratação completa da bentonite, que leva a que as partículas interajam repulsivamente.

Pelos ensaios viscosimétricos realizados com as suspensões de bentonite, sejam elas as de 5% (m/m) de bentonite ou as suspensões de vidro de chumbo com 0,45% (m/m), verificou-se que, de facto, uma agitação intermédia promove a hidratação e inchamento das partículas de bentonite, assim como a correspondente estabilização de todo o sistema.

O estudo do comportamento reológico da suspensão de vidro de chumbo com caulino demonstrou que seria necessário uma quantidade de caulino superior a 0,45% (m/m) para obter uma viscosidade idêntica à da suspensão de vidro de chumbo com 0,45% (m/m) de bentonite.

O ensaio em linha permitiu confirmar que a adição de um agente suspensor é fundamental na aplicação de vidrados de chumbo. Além disso, permitiu verificar que após a adição de 0,45% (m/m) de bentonite uma agitação intermédia tem influência no comportamento da suspensão de vidro quando em circulação no sistema tanque de alimentação-campânula, uma vez que a suspensão agitada, para além de se apresentar mais espessa devido ao inchamento das suas partículas de bentonite, apresentava-se consideravelmente mais estável. No entanto, uma simples agitação intermédia não é, por si só, suficiente para resolver o problema a nível industrial. Corrigindo-se, porém, a viscosidade desta suspensão agitada, ela torna-se muito mais estável do que a suspensão que permaneceu unicamente em repouso.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S. M. Oliveira, "Relatório de estágio," Instituto Politécnico da Guarda, 2015.
- [2] Aleluia Cerâmicas S.A., "Unidades Industriais." [Online]. Available: <https://aleluia.pt/2016/12/29/unidades-industriais/>. [Accessed: 13-Dec-2018].
- [3] A. Novaes de Oliveira and D. Hotza, *Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos*, vol. 136, no. 1. 2015.
- [4] C. A. Harper, *Handbook of Ceramics*, vol. 39, no. 5. 2001.
- [5] J. L. A. Albaro, "A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial, parte V: descrição da etapa de prensagem," *Cerâmica Ind.*, vol. 6, no. 3, pp. 26–32, 2001.
- [6] L. F. Francis, B. J. H. Stadler, and C. C. Roberts, *Materials Processing*. Elsevier Ltd, 2016.
- [7] A. P. Novaes De Oliveira, "Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos Características dos Produtos.," vol. 5, no. 6, p. 11, 2000.
- [8] F. Singer and S. S. Singer, *Industrial Ceramics*, vol. 39, no. 5. 1963.
- [9] R. A. Eppler and D. R. Eppler, *Glazes and Glass Coatings*, vol. 39, no. 5. The American Ceramic Society, 2000.
- [10] H. J. Oliveira and J. A. Labrincha, "Esmaltes e Engobes para Monoporosa," *Cerâmica Ind.*, vol. 7, no. 2, pp. 25–29, 2002.
- [11] C. Mori, "Os Fatores que Influenciam na Vida Útil dos Rolos Refratários," *Cerâmica Ind.*, vol. 15, pp. 25–29, 2010.
- [12] T. G. Jahn and V. de Paulo, "Simulação e monitorização de fornos cerâmicos a rolos com o objetivo de melhorar o desempenho energético," 2015. [Online]. Available: <https://slideplayer.com.br/slide/3727957/>. [Accessed: 30-Nov-2018].
- [13] L. Silveira, D. S. Silva, and M. S. Galhiane, "Caracterização físico-química de argilas para aplicação de cerâmica estrutural," *Congr. Bras. Eng. e Ciência dos Mater.*, pp. 301–312, 2000.

- [14] G. D. Parfitt, *Dispersion of Powders in Liquids*, Second edi. APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, LTD, 1973.
- [15] P. H. Shiroma, *Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC: Influência da concentração do NaCl*. São Paulo, 2012.
- [16] “Electric Double Layer,” *Science Direct*. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/electric-double-layer>. [Accessed: 20-May-2019].
- [17] M. Osterberg, “Charged surfaces and the DLVO theory,” 2017.
- [18] P. F. Luckham and S. Rossi, “The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 82, no. 1, pp. 43–92, 1999.
- [19] H. Fraser, *Glazes for the Craft Potter*. London: A & C Black (Publishers) Ltd, 1998.
- [20] D. C. Maynard, *Ceramic Glazes*. London: Borax Holdings Limited, 1980.
- [21] A. R. V Silva and H. C. Ferreira, “Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais , reservas , produção e produtores / fornecedores nacionais e internacionais,” *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. 2, pp. 26–35, 2008.
- [22] Wyoming Mining Association, “Bentonite.” [Online]. Available: <https://www.wyomingmining.org/minerals/bentonite/>. [Accessed: 15-Mar-2019].
- [23] “Black Hills.” [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Black_Hills. [Accessed: 17-May-2019].
- [24] S. Praetorius, *Bentonite Handbook for Pipe Jacking*. Wilhelm Ernst & Sohn, 2017.
- [25] H. H. Murray, “Traditional and new applications for kaolin , smectite , and palygorskite : a general overview,” *Appl. Clay Sci.*, no. 17, pp. 207–221, 2000.

- [26] A. N. Nzeukou, L. Materials, P. Authority, M. El Ouahabi, J. R. Mache, and N. Fagel, "Characterization of kaolin from Mankon, NW Cameroon," no. November, 2018.
- [27] H. A. Barnes, *A Handbook of Elementary Rheology*. University of Wales - Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000.
- [28] M. Mehrabi and S. Setayeshi, "Computational Fluid Dynamics Analysis of Pulsatile Blood Flow Behavior in Modelled Stenosed Vessels with Different Severities Computational Fluid Dynamics Analysis of Pulsatile Blood Flow Behavior in Modelled Stenosed Vessels with Different Severities Mohsen Mehrabi and Saeed Setayeshi," no. August, 2012.
- [29] R. P. Chhabra, "Non-Newtonian Fluids : An Introduction," pp. 1–33.
- [30] H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters, "An Introduction to Rheology." Elsevier Ltd, 1993.
- [31] "Montmorillonite Mineral Data." [Online]. Available: <http://webmineral.com/data/Montmorillonite.shtml#.XBIOMFz7RPY>. [Accessed: 18-Dec-2018].