



Avaliação Reológica de Argilas Utilizadas em Indústria de Revestimento Cerâmico do Cabo de Santo Agostinho – PE

Rheological Evaluation of Clays Used in the Ceramic Coating Industry of Cabo de Santo Agostinho – PE

Mayara Suellen da Silva Nascimento

Renata Arcelino da Silva

Kallyandra Maria Silva de Souza Amorim

Jair Dantas Nacre Junior

Renalle Cristina Alves de Medeiros Nascimento

Aureliano Xavier dos Santos

Verônica Cristhina de Souza Diniz

Resumo: As argilas são componentes essenciais para a produção de revestimentos cerâmicos, e quando são combinadas para este fim, apresentam características reológicas diferentes de acordo com tamanho de partícula, composição mineralógica e química. O presente trabalho tem como objetivo estudar as características estruturais, morfológicas e a influência de dois defloculantes, silicato de sódio e tripolifosfato de sódio, na reologia de misturas argilosas utilizadas em indústrias de revestimento. Foram estudadas quatro misturas argilosas com composição de: 50% de quatro matérias-primas doadas por indústria de revestimento do Cabo de Santo Agostinho – Pernambuco combinadas com 50% de argila também doada por outra indústria do setor situada na região Nordeste. Os pós argilosos foram beneficiados e caracterizados por difração de raios X (DRX) e distribuição do tamanho de partículas por difração laser. Em seguida a reologia foi avaliada com a determinação de curvas de deflocação em função do tempo de escoamento para as misturas argilosas em suspensões aquosas (50% de sólidos). Com base nos resultados foi identificada a presença das fases caulinita, quartzo e mica. A morfologia das amostras apresentou diferentes faixas granulométricas variando de 0,1 μm a 100 μm . A reologia das suspensões produziu três amostras mais viscosas, com indícios de plasticidade, diferente da amostra restante que apresentou características de uma suspensão fluida. Nenhuma das misturas argilosas indicou características tixotrópicas. O defloculante tripolifosfato de sódio promoveu os melhores resultados de deflocação para todas as misturas de argilas, enquanto que o silicato de sódio concedeu uma sobredeflocação em taxas menores.

Palavras-chave: argilas; revestimento cerâmico; deflocação.

INTRODUÇÃO

A indústria de revestimentos cerâmicos é um segmento importante em todos os estados produtores do Brasil, país que já ocupa a terceira posição em produção e consumo mundial deste item (Almeida; Soares; Matos, 2020)telhas, argila expandida, entre outros. Dentre as vantagens que dão origem a instalação

dos agrupamentos industriais de produção em determinadas regiões brasileiras, está a disponibilidade de fontes de matérias-primas e insumos qualificados, este fato envolve a relação custo/qualidade e contribui para a competitividade do produto cerâmico (Junior *et al.*, 2019).

Na atualidade o agrupamento industrial do Nordeste apresenta potencial para ampla expansão, entretanto a falta de pesquisas e conseqüentemente de conhecimento ainda é fator limitante na alavancagem deste setor (Santos *et al.*, 2021). O produto cerâmico de revestimento consiste de um material em forma de placas usado para cobertura de paredes, pisos, bancadas, piscinas, ambientes internos e externos (Setz; Silva, 2019).

As argilas são componentes essenciais na construção de misturas cerâmicas para a produção destas placas devido à sua plasticidade, trabalhabilidade, resistência a verde e atributos finais (Silva; Diniz, 2019). Estes componentes são constituídos de diferentes argilominerais como: caulinita, illita e esmectita. Os minerais de argila são todos fundamentalmente constituídos de folhas octaédricas que são coladas em certas proporções formando a macroestrutura das argilas (Chen; Peng, 2018). Os materiais argilosos com altos teores de esmectita formam um gel quando dispersos em água, graças à sua estrutura tridimensional, por isso são usados como agentes espessantes. Já as argilas caulíníficas são conhecidas por suas ligações que impedem o posicionamento das moléculas de água entre as folhas o que resulta na incapacidade deste tipo de argila absorver água (Ghailane; Boukili; Khaldoun, 2018).

Em condições práticas a força das ligações que geram o impedimento da água penetrar entre as camadas destas argilas, provocam a ausência do aumento do seu volume. Ao invés de penetrar, as moléculas de água ficam adsorvidas em sua superfície promovendo certa plasticidade quando compõe o sistema argila-água (Chen; Peng, 2018).

Este aumento resulta que as partículas caulíníficas não se delaminam, e portanto, há a limitação das interações partícula-partícula afetando assim o comportamento reológico (Shakeel; Kirichek; Chassagne, 2021). De modo correlato com a estrutura atômica da caulinita uma outra consequência importante que infere sobre seu comportamento reológico é seu tamanho de grão fino, resultante da imperfeição de encaixe entre as suas camadas (Garcia *et al.*, 2020). As matérias - primas argilosas com menores tamanhos de partícula tendem a apresentar maiores viscosidades (Delavi; Noni; Hotza, 2019).

O processamento cerâmico de revestimento é constituído basicamente das fases de preparação da massa, moagem, conformação, secagem do suporte cerâmico, aplicação da camada de engobe, esmaltação e queima (Garcia *et al.*, 2019). Durante os procedimentos de preparação da massa e moagem, as partículas das argilas com dimensões de 0,001 μm a 1 μm , são dispersas em água, e tendem a sofrer interação superficial de atração, devido à ação das forças de Van de Waals, ocasionando a formação de aglomerados.

Na indústria, o aperfeiçoamento das propriedades na obtenção de uma suspensão cerâmica dispersa contendo misturas de argilas, ocorre em sua maioria

com a adição de defloculantes que diminuem essas interações, proporcionando um aumento na dispersão das partículas, reduzindo a viscosidade e gerando maior estabilidade. Com isso, há alteração da característica reológica das suspensões, esta, influenciada também por outros fatores como pH, temperatura, íons dissolvidos no meio líquido, entre outros (Setz; Silva, 2019). As soluções de silicato de sódio e tripolifosfato de sódio estão listadas entre estas substâncias com ação defloculante (Andreola; Barbieri; Lancellotti, 2019). O silicato de sódio (SS) é o defloculante inorgânico mais empregado na indústria cerâmica, ele atua principalmente através do mecanismo eletrostático, consequência da presença de uma dupla camada de íons adsorvidos na superfície das partículas de argila em meio aquoso (Setz; Silva, 2019). O tripolifosfato de sódio (TS) é um composto linear amorfo, solúvel em água, e sua ação defloculante acontece geralmente através de dois mecanismos: adsorção de suas moléculas na superfície das partículas, provocando repulsão de caráter eletro-estérica e complexação de cátions flocculantes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) (Wang *et al.*, 2021).

A determinação da quantidade e do tipo de defloculante para estabilização das dispersões cerâmicas, são fatores fortemente influenciados pelas características das argilas e muito importante para que seja fixado o ponto com viscosidade ideal das misturas cerâmicas, comumente chamado pelos profissionais da área de “ponto ótimo de defloculação” (Lalau *et al.*, 2016). Delavi, Noni e Hotza (2019) estudaram a defloculação de três argilas cauliniticas e duas argilas ilíticas, em suspensões aquosas, utilizando como defloculante silicatos e poliácridatos a base de Li^+ , Na^+ e K^+ , eles observaram que as propriedades variáveis das matérias-primas, permitiram identificar semelhanças e diferenças no comportamento reológico e no consumo de defloculante.

Abdulkarim *et al.*, (2021) obteve resultados que indicaram que o tripolifosfato de sódio mostrou eficácia na defloculação de sedimentos contendo argilas. Vanderlind; Garcia; e Melo, (2016) utilizaram defloculantes em seus estudos tratando também de um fenômeno reológico chamado de tixotropia, no qual, a viscosidade diminui ao ser aplicada uma tensão de cisalhamento, havendo uma recuperação gradual da estrutura ao se eliminar o esforço. É importante salientar que, em escala industrial, para determinadas suspensões de argila é conveniente se ter certa tixotropia. Pois ela promove o fluxo eficiente de uma série de operações tecnológicas, incluindo fundição de deslizamento e prensagem (Setz; Silva, 2019). Vanderlind; Garcia; e Melo, (2016) também identificaram que os defloculantes iônicos foram os mais eficientes no alcance dos menores tempos de escoamento.

Neste âmbito, o presente trabalho tem como objetivo estudar as características estruturais, morfológicas e a influência de dois defloculantes, silicato de sódio e tripolifosfato de sódio, na reologia de misturas argilosas utilizadas em indústrias de revestimento. Com vistas a identificar pontos que possam auxiliar os profissionais a conhecer melhor as argilas associadas aos defloculantes e as suas consequências, positivas ou negativas, para os processos de fabricação no setor cerâmico. Desenvolvendo assim conhecimento para as empresas que compõem o mercado de oferta de suprimentos local, ajudando a nacionalizar/regionalizar a cadeia de insumos fabris cerâmicos.

METODOLOGIA

Quatro das matérias-primas utilizadas neste trabalho (A1, A2, A3 e A4), foram doadas pela empresa Pamesa Brasil S. A., indústria do setor de revestimento cerâmico, situado na cidade do Cabo de Santo Agostinho – PE. Elas correspondem respectivamente a MP1, MP2, MP5 e MP6 previamente estudadas quanto a composição química e o comportamento físico-mecânico, por Silva e Diniz (2019). Os agentes defloculantes utilizados, silicato de sódio e tripolifosfato de sódio, foram doados pela Pernambuco Química S. A., localizada na cidade de Jaboatão dos Guararapes – PE. A quinta matéria-prima argilosa (MP base) também foi doada por empresa instalada na região Nordeste do país.

As argilas foram beneficiadas por trituração em gral de porcelana e por peneiramento utilizando peneiras com aberturas de 4,8 mm e 75 μm (ABNT NBR 6457, 2016). Os pós argilosos beneficiados com passagem na primeira malha, foram misturados em recipiente com espátula. Estas misturas se deram para que as amostras em análise fossem as mais representativas possíveis do que efetivamente é utilizado nas indústrias cerâmicas, onde normalmente, não se utiliza apenas uma fonte de matéria-prima para compor a fração argilosa das formulações.

As suspensões de argila foram preparadas em duplicata com 50% (m/m) de teor de sólidos (Delavi; Noni; Hotza, 2019). Para cada suspensão (SP1, SP2, SP3 e SP4) foram pesadas 100 g das misturas correspondentes e 100 g de água tratada (mole e pH neutro) utilizando balança de precisão de dois dígitos. Utilizando uma bateadeira (80 rpm/90s) as partes pesadas das misturas foram homogeneizadas com cada fração de água correspondente (Delavi; Noni; Hotza, 2019). O preparo das quatro suspensões foi repetido sob condições idênticas, afim de obter um segundo grupo de amostras para estudo da reologia com o tripolifosfato de sódio (TS), o primeiro grupo foi investigado com o defloculante silicato de sódio (SS).

CARACTERIZAÇÕES

As misturas argilosas e a MP base peneiradas em 75 μm passaram por caracterização estrutural e morfológica utilizando os métodos de difração de raios X (DRX) (Modelo: D8 Advance, marca: Bruker, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$), $0,02^\circ$, na faixa de 5 a 60°) e distribuição do tamanho de partículas por difração de laser (Modelo: 1064, marca: CILAS).

As suspensões argilosas obtidas foram armazenadas em oito béqueres e conforme o fluxograma do procedimento experimental expresso na Figura 1 foram nomeadas com: SP1SS, SP2SS, SP3SS e SP4SS, estas amostras passaram por estudo com silicato de sódio (SS)), já as usadas para o teste com o tripolifosfato de sódio (TS) receberam as identificações: SP1TS, SP2TS, SP3TS e SP4TS.

Os tempos de escoamento foram medidos utilizando o Viscosímetro Copo Ford (Modelo: 100 ml n°4 marca: Nalgon), montado sobre uma bancada plana (Delavi; Noni; Hotza, 2019). O procedimento com o viscosímetro constou da

sequência de etapas: (1), (2), (3), (4) e (5). Inicialmente para remover qualquer histórico de tensões relacionado às condições de armazenamento (1) com o auxílio de uma espátula foi aplicado um pré-cisalhamento manual circular de 30 segundos na suspensão a ser avaliada, em seguida (2) enquanto o orifício do funil do Copo Ford era vedado com o dedo indicador do operador, o funil foi completado com a suspensão argilosa, até que transbordasse sobre o equipamento, (3) posteriormente utilizando uma régua o excesso de massa argilosa foi retirada a fim de nivelar com a borda do instrumento. Logo após (4) o orifício do equipamento foi liberado e o tempo necessário para esvaziar o funil foi medido utilizando um cronômetro digital de precisão 0,01s. Para fins discursivos este tempo foi denominado TE (0") (s). Em (5) a etapa (1), (2) e (3) foi repetida mantendo agora a vedação do orifício por 180 segundos, e então a etapa (4) pode ocorrer. Para fins discursivos este tempo foi denominado TE (180") (s). A execução da etapa (5) pretendia avaliar as propriedades tixotrópicas das suspensões mantidas em repouso (Aijón, 2004; Delavi; Noni; Hotza, 2019). Para elucidar o comportamento destas propriedades foi calculado o índice de tixotropia. O índice de tixotropia (IT) consiste do cálculo da razão matemática (Equação 1) entra os valores de viscosidade no tempo 0", denominado neste estudo de TE(0") (s) e repouso das suspensões, denominado neste estudo de TE (180") (s), para relações obtidas com valor $\geq 1,0$, indica-se ausência de comportamento tixotrópico, para valores abaixo, normalmente entre 0,7 e 0,8, indica-se comportamento tixotrópico (Izak *et al.*, 2018).

$$IT = \frac{TE(0") (s)}{TE(180") (s)} \quad (1)$$

Toda a sequência de etapas ((1) à (5)) ocorreram para as suspensões sem defloculante. Para realização das curvas de defloculação foram executadas as etapas (1), (2), (3) e (4), repetindo os procedimentos depois de cada adição de treze diferentes concentrações de defloculantes (treze pontos). No acréscimo das substâncias para defloculação as concentrações utilizadas foram de 0,2% até 2,0% (com intervalos adicionais de 0,2%), 3,0%, 4,0% e 5,0% em massa das misturas, conforme o grupo em teste (Delavi; Noni; Hotza, 2019).

Toda a metodologia utilizada neste estudo pretendia simular as condições reais das indústrias cerâmicas, desde o preparo de suspensões e misturas até os métodos de análise e controle.

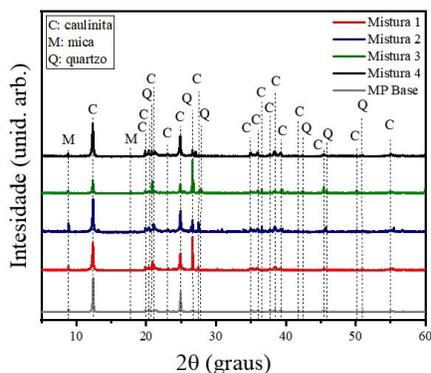
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de difração de raios-X das misturas argilosas e da MP base são apresentados na Figura 1. Para todas as misturas em análise foram identificadas a presença das fases mineralógicas: caulinita, quartzo e mica, seguindo as fichas cristalográficas: ICSD nº 087771, ICSD nº 1109, ICSD nº 74608, respectivamente. Estes resultados estão em concordância com Silva e Diniz (2019).

De modo geral, é possível observar que todas as Misturas de argila e a MP base são predominantemente caulínicas, diferindo na presença mais intensa de

minerais acessórios. Também foi visto que a MP base contribuiu para os resultados de todas as outras quatro misturas, gerando padrões bem semelhantes entre as amostras estudadas.

Figura 1 - Difratogramas de raios X das misturas de argilosas.



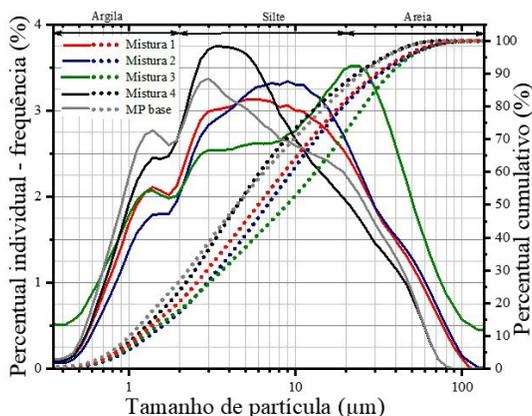
Fonte: autora, 2023.

Composições mineralógicas equivalentes foram encontradas nos estudos realizados por Silveira, (2016), que realizaram a caracterização de alguns caulins e argilas para formulação de revestimentos porcelânicos. Dos fatores que influenciam a reologia das argilas o mais importante é a tipologia dos minerais presentes. Diferente das Misturas 1,2, 4 e da MP base a Mistura 3 foi a amostra que apresentou picos menos intensos de caulinita, mantendo padrões característicos dos argilominerais secundários. Amostras argilosas com menor teor de caulinita tendem a ter menores quantidades de alumínio e são classificadas como argilas silicoaluminosas (Garcia; Valles *et al.*, 2020).

Os teores de óxido de silício correlacionam-se com o quartzo, que desempenham papel na produção cerâmica de redução da plasticidade e da viscosidade nas suspensões (Detellier, 2018). Silva e Diniz (2019) encontraram entre suas amostras o maior teor de SiO_2 para a A3 componente parcial da Mistura 3. A mica, também presente nos difratogramas em análise, é um silicato rico em alumínio que pode se apresentar com algumas substituição de potássio e magnésio, Anderson *et al.* (2020) à reporta como contendo partículas polidispersas, de formato irregular que quando em suspensões cerâmicas se comportam como partículas não coloidais.

Os gráficos das análises granulométricas de frequência individual e cumulativa por difração a laser (figura 2) mostram a distribuição do tamanho de partícula das quatro misturas e da MP base, as amostras apresentaram um comportamento de seleção multimodal em diferentes faixas granulométricas. Para facilitar a interpretação dos resultados, as frações acumuladas de 10, 50 e 90 % das misturas argilosas e da MP base são mostradas na Tabela 2. Foi visto que o tamanho geral medido variou aproximadamente de 0,1 μm a 100 μm .

Figura 2 - Distribuição de tamanho de partícula determinada por difração laser das amostras argilosas.



Fonte: autora, 2023.

Comportamentos reológicos favoráveis em diversas aplicações cerâmicas, são esperados com uma combinação de grãos grossos (D90), médios (D50) e finos (D10) porque as interferências são minimizadas devido à redução do espaço livre, promovendo a conformação de peças com boa densificação à verde e menor possibilidade de apresentarem defeitos, como por exemplo: poros e formação de trincas (Hernández *et al.*, 2019).

As Misturas 1, 4 e a MP base mostraram um acúmulo maior de partículas no intervalo 0,1 a 20 μm , por apresentarem menores diâmetros médios (D50) conforme Tabela 1, com valores de 6, 670 μm ; 4,992 μm ; 4,954 μm , respectivamente.

Tabela 1 - Dados de distribuição de tamanho de partículas laser das matérias-primas.

Amostra	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
Mistura 1	1,291	6,670	34,10
Mistura 2	1,463	7,589	36,02
Mistura 3	1,378	9,890	41,25
Mistura 4	1,224	4,992	26,04
MP base	1,125	4,954	27,83

Fonte: autora, 2023.

Os valores acima observados são característicos destas matérias-primas de acordo com Rodrigues (2018). Os diâmetros médios próximos a 1 μm refletem predominantemente à parte coloidal das matérias-primas e normalmente determinam um comportamento reológico plástico ou pseudo-plástico e suspensões aquosas viscosas. Abd Aziz *et al.* (2019) afirma que estas partículas de granulização fina têm alta plasticidade e viscosidade o que ajuda a torná-las pegajosas isso significa que elas podem ser facilmente moldadas (maleáveis), podendo ser duras e densas após aquecimento. Além disso, para a faixa de partículas com dimensões inferiores a 1

µm, chegando a escalas nanométricas, predominam as propriedades das superfícies tornando as reações químicas que envolvem estas frações mais rápidas, fator que influencia nas etapas do processamento cerâmico e na qualidade do produto final.

As Misturas 2 e 3 apresentam maior contribuição de partículas mais grosseiras, com maior percentual da fração de silte e areia, indícios da presença dos minerais secundários mica e quartzo, elementos com uma menor plasticidade. Medjahed *et al.*, (2022) indica que o quartzo está entre os minerais que geralmente têm um tamanho médio de partícula maior. Hernández *et al.*, (2019).

Ainda em relação aos dados apresentados na Tabela 1 foi visto que a Misturas 3 e a MP base apresentaram distribuições dos grãos menos selecionadas, o que pode facilitar um melhor empacotamento das partículas durante uma possível prensagem, este dado é de grande importância, uma vez que a curva granulométrica mais aberta implicaria num melhor empacotamento das partículas (Barakan; Aghazadeh, 2019). Tendo em vista os objetivos apresentados, além de confirmar os resultados obtidos com a caracterização mineralógica e com a distribuição de tamanhos de partículas, o estudo da reologia foi dividido em duas partes, “análise da reologia das suspensões misturas argila-água” e “análise da reologia das suspensões misturas argila-água com defloculantes”.

Na Tabela 2 estão descritos os valores de tempos de escoamento TE (0”), TE (180”) e índice de tixotropia para as quatro amostras analisadas. As suspensões SP1, SP2 e SP4 apresentaram nesta fase uma semelhança, não foi possível contabilizar os tempos de escoamento (ND) pois as misturas argilosas 1, 2 e 4 homogeneizadas apenas com água não escoavam pelo orifício do Copo Ford, se tratavam de suspensões muito viscosas que impossibilitaram as medições.

Tabela 2 - Valores de viscosidade das suspensões argilosas medidos no tempo 0”.

SP	TE (0”) (s)	TE (180”) (s)	IT
SP1	ND	ND	ND
SP2	ND	ND	ND
SP3	12,25	12,12	1,01
SP4	ND	ND	ND

Fonte: autora, 2023. * ND: não determinado.

No caso da SP1 e SP4 a granulometria pequena (menores valores de diâmetros médios (D50), Tabela 1) prevaleceu sobre as características mineralógicas. Por mais que as Misturas 1, 4 e a MP base, elementos constituintes destas suspensões, apresentem evidências da caulinita como mineral principal, as massas ficaram espessas e a fluidez praticamente desapareceu. Hernández *et al.*, (2019) ao preparar dispersões aquosas de argilas caulínicas obteve suspensões viscosas com característica reológica plástica. Ele indicou que a reologia foi controlada principalmente pela morfologia incluindo, tamanho da partícula e a área de superfície. Granulometrias finas causam o aumento da área superficial das partículas dispersas e promovem características plásticas e altas viscosidades para as suspensões (Galuppo, 2020).

Além disso, uma outra linha justificativa é que a configuração da estrutura da caulinita: empilhamento de camadas 1:1 formadas pela superposição de uma folha tetraédrica de SiO_4 em uma folha octaédrica de Al_2O_3 , que se mantém por ligações da hidroxila presente na folha octaédrica superior interagindo com os átomos de oxigênios adjacentes da folha tetraédrica inferior, promove a ausência de muitas substituições isomórficas e conseqüentemente em algumas argilas cauliniticas podem ser observadas apenas pequenas variações em sua composição (Hassan; Badr *et al.*, 2021). A estrutura mencionada promove a este argilomineral uma geometria constituída por placas planas hexagonais dividida em duas áreas carregadas eletricamente (Setz; Silva, 2019).

A estrutura, geometria e distribuição elétrica indica que para as argilas que são constituídas essencialmente pelo argilomineral caulinita, mas que tem um certo teor de alguns óxidos alcalinos, a exemplo do Ca, que surge neste caso para compensar as cargas negativas na superfície, são liberados e ficam a certa distância das partículas. Se estas concentrações de óxidos alcalinos forem suficientemente significativas o sistema argila-água fica muito viscoso (Souza; Bragança, 2018).

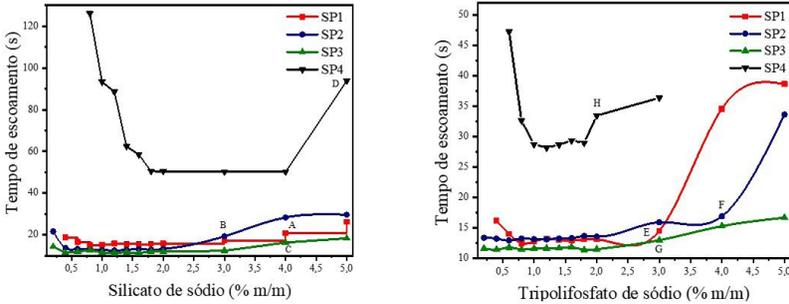
Para as suspensões SP1, SP2 e SP4 constituídas parcialmente das matérias-primas MP2, MP6 e MP1 respectivamente, investigadas por Silva e Diniz (2019) há a presença de óxidos alcalinos nas suas composições. Não houve inferência sobre os indícios de comportamento tixotrópico nas suspensões: SP1, SP2 e SP4, pois no experimento não foi possível determinar o índice de tixotropia, uma vez que os tempos de escoamento também não foram obtidos.

Para a SP3 o comportamento foi distinto, o tempo de escoamento ($\text{TE } 0''$) (s) desta suspensão foi de 12,25 s e não houve um crescimento efetivo do tempo depois do repouso de 180 s ($\text{TE } 180''$ (s)) da suspensão dentro do funil do Copo Ford, indicando com base na metodologia utilizada, ausência de comportamento reológico tixotrópico ($\text{IT} = 1,01$).

O comportamento fluido da SP3 era esperado visto que a fração sólida que a constituía apresentou o maior tamanho de partícula (Tabela 1) e também, o padrão difratométrico indicou a presença de minerais que reforçam este comportamento: caulinita, mica e quartzo. A A4, estudada por Silva e Diniz, (2019), componente da Mistura 3, tem presença efetiva de sílica, este mineral reduz comportamento plástico tixotrópico, fluidificando as suspensões (Delavi; Noni; Hotza, 2019).

As Figuras 3 (a) e (b) mostram as curvas de defloculação (tempo de escoamento em função do percentual mássico do defloculante) para todo grupo de análise. Ficou evidente que em todos os casos houve um afinamento por adição de defloculante, de modo que o tempo de escoamento $\text{TE } (0'')$ (s) diminuiu, entretanto, as características reológicas de redução das suspensões argilosas foram diferentes entre os agentes de defloculação usados.

Figura 3 - Curvas de defloculação para as suspensões SP1, SP2, SP3 e SP4 com defloculante silicato de sódio (a) e tripolifosfato de sódio (TPF) (b).



A utilização do TS apresentou mais eficiência que o SS pois mesmo em baixas concentrações as suspensões foram mais fluidificadas. Com isso podemos indicar que os ânions fosfóricos do TS foram preferencialmente adsorvidos pelas partículas argilosas, aumentando a carga negativa da superfície, separando as partículas, ampliando assim a repulsão eletrostática e estérica, reduzindo o tempo de escoamento TE (0"), mostrando com isso uma diminuição mais evidente da viscosidade (Gan *et al.*, 2017). Um segundo fator que pode ter favorecido a significativa a ação do TPF é que todas as misturas em suspensão analisadas são compostas predominantemente pelo mineral caulinita caracterizado pela seletividade por potássio e significativa adsorção de fósforo em suas partículas (Fang *et al.*, 2017). As amostras SP1 e SP2 foram as que mais reduziram a viscosidade e apresentaram curvas semelhantes entre si. Isso pode ser explicado por conta da combinação da estabilização eletro-estérica com ação de complexação de cátions flocculantes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) promovida pelo TPF quando em contato com a SP1 e SP2. A fração sólida destas suspensões é composta pelas Misturas 1 e 2, respectivamente, as misturas citadas tem composição parcial as argilas A2 e A4 e apresentam percentual em sua composição química de Cálcio e Magnésio (Silva; Diniz, 2019). Outro fator que pode ter contribuído para a otimização da defloculação é os menores tamanhos de partículas das Misturas 1 e 2, já expressos neste estudo, que podem ter favorecido a ação defloculante química nas superfícies. Ojalvo *et al.* (2020) afirma que defloculantes iônicos interagem com a superfície dos materiais que contém alumina, à exemplo das argilas, de diferentes maneiras, dependendo dentre outros fatores das características morfológicas destes materiais.

Tempos de escoamento das suspensões com SS e TPF foram avaliados a partir da Tabela 3. Ao observarmos o comportamento e a redução da viscosidade da SP4, que tem uma curva discrepante das outras amostras, fica ainda mais significativo o melhor desempenho do TPF, pois em 0,6% ele conseguiu reduzir o tempo de escoamento para 47,28 s enquanto que com o SS a suspensão não havia ainda escoado pelo instrumento, permanecia muito viscosa.

Na sessão anterior vimos que a SP3 mesmo sem o uso de defloculante já detinha dos menores tempos de escoamento quando comparada com as demais

suspensões, nesta sessão fica ainda mais claro as características da reologia da SP3, onde a ação do agente de defloculação, que mesmo apresentando os melhores resultados de ação defloculante (TS), não foi tão significativa, reduzindo os tempos de escoamento em apenas $\cong 2$ s. instrumento, permanecia muito viscosa.

Isto pode ter sido influenciado pela presença de uma menor proporção de frações coloidais (menor tamanho de partícula) sob a ação do defloculante, além da presença de minerais inertes: quartzo e mica (Aghayev; Küçükuyal, 2018).

Tabela 3 - Tempos de escoamento das suspensões com SS e TPF.

Defloculante (% m/m)	Tempos de escoamento (s)							
	Silicato de sódio (SS)				Tripolifosfato de sódio (TPF)			
	SP1	SP2	SP3	SP4	SP1	SP2	SP3	SP4
0,2	ND	21,6	14,83	ND	ND	12,72	11,65	ND
0,4	16,22	13,72	11,44	ND	16,10	12,59	11,44	ND
0,6	14,03	13,25	11,93	ND	13,69	12,28	11,78	47,28
0,8	12,50	13,00	12,72	126,11	13,56	12,60	11,47	32,65
1,0	12,78	12,75	11,57	93,34	13,31	12,50	11,63	28,75
1,2	13,25	12,56	11,37	88,59	13,09	12,47	11,65	28,19
1,4	13,03	12,81	11,68	64,40	13,07	12,60	11,69	28,68
1,6	13,00	13,00	11,28	58,44	13,07	12,65	11,84	29,37
1,8	13,16	13,87	11,97	50,53	13,19	13,03	11,41	28,99
2,0	13,24	13,22	11,91	50,47	13,23	12,94	11,50	33,47
3,0	14,53	19,35	12,37	50,22	13,54	15,28	13,00	36,41
4,0	18,20	28,34	16,31	50,23	29,25	16,27	15,30	ND
5,0	23,67	29,65	18,34	93,76	39,24	16,69	16,69	ND

Fonte: a autora. * ND: não determinado.

Com esta observação é possível analisar o comportamento notado em duas etapas: inicialmente na redução da viscosidade até um valor mínimo e em seguida em seu aumento. Na primeira fase, como já elucidado, a força de repulsão entre as partículas cresce prevalecendo sobre as forças de atração, com isto os aglomerados de partículas existentes diminuem, reduzindo a viscosidade até um ponto mínimo, este ponto de viscosidade mostra a máxima dispersão das partículas das misturas em suspensão (menores valores de TE (0") (s)). Neste ponto o sistema torna-se instável e a adição crescente de defloculante promove um excesso de cargas, a camada que reveste as partículas é comprimida e o fenômeno da sobre defloculação ocorre. As forças de atração começam a atuar, favorecendo a formação de aglomerados, aumentando assim os tempos de escoamento e as viscosidades do meio (Rodrigues, 2018).

O SS sobre defloculou o sistema de modo mais suave, diferente do TPF que levou as suspensões para valores mais altos de viscosidade em taxas maiores. Para o cotidiano industrial este é um ponto importante, pois é ideal para o processamento

que as misturas argilosas que compõem as massas cerâmicas apresentem certa estabilidade, isto favorece o controle dos parâmetros processuais.

Neste contexto é evidenciado os benefícios do uso de defloculantes que tragam estabilidade para as suspensões, no caso deste estudo, o defloculante que mais promoveu este benefício, na sobredeflocação, foi o silicato de sódio. Na prática o que importa para o processamento de uma massa cerâmica é definir adequadamente o ponto de trabalho e mantê-lo, ou seja promover estabilidade para as suspensões durante as etapas sequenciais (Setz; Silva, 2019).

Para compor formulações cerâmicas de acordo com as aplicações parciais e finais específicas como: plasticidade, trabalhabilidade e resistência a verde, é benéfico para o processo que as misturas argilosas apresentem características reológicas plásticas, estabilidade reacional química, deflocação e certa fluidez uma vez precisam percorrer dutos, encanamentos, passar por moagem (em sua maioria formulações com uma boa fluidez moem mais efetivamente), ser peneiradas, transportadas até máquinas de conformação, preencher moldes em intervalos de tempo específicos, entre outros. Estes fatores são determinantes na escala produtiva, na redução do tempo de processo e custos envolvidos. Além disso, através do tipo e teor adequado do defloculante pode-se otimizar as suspensões com elevada viscosidade promovendo a obtenção correta das propriedades compatíveis com o processamento e aplicação final cerâmica. Tomando como base os pontos citados e os resultados obtidos neste estudo, na Tabela 5 estão relacionadas possíveis aplicações para processos de fabricação cerâmica das misturas argilosas.

Tabela 5 – Aplicações sugeridas para as misturas estudadas.

Mistura argilosa	Processo de fabricação cerâmica sugerida
Mistura 1	Prensagem
Mistura 2	Prensagem
Mistura 3	Colagem Atomização Prensagem
Mistura 4	Prensagem

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As misturas argilosas apontaram presença de matérias-primas predominantemente cauliníticas.

A morfologia das amostras indicou comportamento de seleção multimodal em diferentes faixas granulométricas, apresentando maiores tamanhos de partícula para as Misturas 3 e Mistura 2 e menores para as Misturas 1, 2 e MP base.

Em relação a reologia, as suspensões estudadas SP1, SP2 e SP4, preparadas com as Misturas 1, 2 e 4, respectivamente produziu amostras mais viscosas, correlato com comportamento reológico plástico/pseudo-plástico. A SP3 apresentou características de uma suspensão menos viscosa. Nenhuma das suspensões estudadas revelou correlação com comportamento tixotrópico.

O tripolifosfato de sódio (TS) promoveu para as misturas argilas os menores tempos de escoamento e portanto melhores resultados de defloculação, enquanto que o silicato de sódio (SS) concedeu uma sobredefloculação em menores taxas.

Todas as misturas e suspensões obtidas tem potencial aplicação para processos de fabricação cerâmica.

REFERÊNCIAS

- ABD AZIZ, Mohd Haiqal *et al.* **Fabrication and characterization of mullite ceramic hollow fiber membrane from natural occurring ball clay.** Applied Clay Science, [s.l.], v. 177, p. 51–62, set. 2019.
- AGHAYEV, Tural; KÜÇÜKUYSAL, Ceren. **Ceramic properties of Uşak clay in comparison with Ukrainian clay.** Clay Minerals, [s.l.], v. 53, n. 4, p. 549–562, dez. 2018.
- AIJÓN, Miguel. **Manual para el control de calidad de materias primas arcillosas.** Castellón, Espanha: Instituto de Tecnología Cerámica ITC, 2004.
- ALMEIDA, Kelson Silva *et al.* **Efeito de resíduos de gesso e de granito em produtos da indústria de cerâmica vermelha: revisão bibliográfica.** Matéria, [s.l.], v. 25, n. 1, p. e-12568, 2020.
- ANDERSON, Jacob *et al.* **Correlating Coating Quality of Coverage with Rheology for Mica-Based Paints.** Applied Rheology, [s.l.], v. 30, n. 1, p. 119–129, 1 jan. 2020.
- ANDREOLA, Fernanda; BARBIERI, Luisa; LANCELLOTTI, Isabella. **The Environmental Friendly Route to Obtain Sodium Silicate Solution from Rice Husk Ash: A Comparative Study with Commercial Silicates Deflocculating Agents.** Waste and Biomass Valorization, [s.l.], 23 out. 2019.
- BARAKAN, Shima; AGHAZADEH, Valeh. **Separation and characterisation of montmorillonite from a low-grade natural bentonite: using a non-destructive method.** Micro & Nano Letters, Iran, v. 14, n. 6, p. 688–693, maio 2019.
- CAETANO, A. L. A. *et al.* **Obtenção de cerâmica de revestimento sustentável desenvolvida com resíduos industriais.** Cerâmica industrial, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 1–11, 2021.
- CHEN, Xumeng; PENG, Yongjun. **Managing clay minerals in froth flotation—A critical review.** Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, [s.l.], v. 39, n. 5, p. 289–307, 3 set. 2018.
- DELAVI, D.; NONI, A.; HOTZA, D. **Área superficial específica e capacidade de troca catiônica como parâmetros para avaliar e prever o consumo de defloculante e viscosidade de barbotina.** Cerâmica industrial, Santa Catarina, v. 24, n. 2, p. 22–29, 2019.

DETELLIER, Christian. **Functional Kaolinite**. The Chemical Record, [s.l.], v. 18, n. 7–8, p. 868–877, jul. 2018.

FANG, Hongwei *et al.* **Phosphorus adsorption onto clay minerals and iron oxide with consideration of heterogeneous particle morphology**. Science of The Total Environment, [s.l.], v. 605–606, p. 357–367, dez. 2017.

GALUPPO, Mariana. **Estudo do emprego da escória granulada de alto-forno na massa de cerâmica de revestimento**. Vitória: Instituto Federal do Espírito Santo, 2020.

GAN, Ke *et al.* **In-situ coagulation of yttria-stabilized zirconia suspension via dispersant hydrolysis using sodium tripolyphosphate**. Journal of the European Ceramic Society, [s.l.], v. 37, n. 15, p. 4868–4875, dez. 2017.

GARCIA, Gian *et al.* **A Utilização do Resíduo da Fabricação de Granilha em Engobes e Esmaltes Cerâmicos**. Cerâmica Industrial, Santa Catarina, v. 24, p. 35-39, 2019.

GARCIA, Maite *et al.* **Mineralogical and Thermal Characterization of Kaolinitic Clays from Terra Alta**. Minerals, Catalonia, Spain, [s.l.], v. 10, n. 2, p. 142, 7 fev. 2020.

GHAILANE, Houda; BOUKILI, Ghita El; KHALDOUN, Asmae. **Rheology of Clay and Clay Housing in Bensmim**. In: International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), 6th, 2018, Rabat, Morocco: IEEE, dez. 2018. p. 1–6.

HASSAN, Mervat *et al.* **The Properties of Kaolin from Different Locations and Their Impact on Casting Rate**. KONA Powder and Particle Journal, [s.l.], v. 38, n. 0, p. 251–259, 10 jan. 2021.

HERNÁNDEZ, Ana *et al.* **Colloidal and Thermal Behaviors of Some Venezuelan Kaolin Pastes for Therapeutic Applications**. Minerals, [s.l.], v. 9, n. 12, p. 756, 4 dez. 2019.

IZAK, Piotre *et al.* **Influence of the type of aqueous sodium silicate on the stabilization and rheology of kaolin clay suspensions**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, [s.l.], v. 196, p. 155–159, maio 2018.

JUNIOR, Marsis *et al.* **Estudo Estratégico da Cadeia Produtiva da Indústria Cerâmica no Estado de São Paulo: Parte II – Indústria de Revestimentos**. Cerâmica Industrial, Santa Catarina, v. 24, p. 13-21, 2019.

KHOURY, Hani. **Review of clays and clay minerals in Jordan**. Arabian Journal of Geosciences, [s.l.], v. 12, n. 23, p. 1-26, dez. 2019.

LALAU, Franciele *et al.* **Estudo da Influência da Dureza da Água Sobre a Defloculação de o Comportamento Reológico de uma Suspensão Cerâmica**. Cerâmica Industrial, Santa Catarina, v. 21, p. 25-34, 2016.

LANDROU, Gnanli *et al.* **A fresh look at dense clay paste: Deflocculation and thixotropy mechanisms.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [s.l.], v. 539, p. 252–260, fev. 2018.

LI, Yijiang *et al.* **Effect of ultrafine kaolinite particles on the flotation behavior of coking coal.** *International Journal of Coal Science & Technology*, [s.l.], v. 7, n. 3, p. 623–632, set. 2020.

MANJATE, Vicente; ISSUFO, Zaquir; MAGENGE, Anastância. **Evaluation of clay soils from Manjacazi district (Mozambique) as potential raw material for the ceramic industry.** *Heliyon*, [s.l.], v. 6, n. 10, p. e05189, out. 2020.

MEDJAHED, Sidali *et al.* **Quartz Ore Beneficiation by Reverse Flotation for Silicon Production.** *Silicon*, [s.l.], v. 14, n. 1, p. 87–97, jan. 2022.

OJALVO, Cristina *et al.* **Manufacturing B4C parts with Ti-Al intermetallics by aqueous colloidal processing.** *Journal of the European Ceramic Society*, [s.l.], v. 40, n. 2, p. 226–233, fev. 2020.

RODRIGUES, Ayane. **Estudo da correlação entre curvas de fluxo em deflocação e condutividade elétrica do meio.** João Pessoa - PB, Universidade Federal da Paraíba, 2018.

SANTOS, Pablo *et al.* **Efeito da adição de talco dolomítico de jazidas do Piauí como fundente em formulações de massa com argila caulinitica.** *Cerâmica industrial*, Santa Catarina, v. 26, n. 1, 2021.

SETZ, Luiz Fernando Grespan; SILVA, Antonio Carlos da Silva. **O processamento cerâmico sem mistério.** São Paulo: Blucher, 2019.

SHAKEEL, Ahmad; KIRICHEK, Alex; CHASSAGNE, Claire. **Rheology and yielding transitions in mixed kaolinite/bentonite suspensions.** *Applied Clay Science*, [s.l.], v. 211, p. 106206, set. 2021.

SILVA, Renata Arcelino; DINIZ, Verônica Cristhina de Souza. **Caracterização de matérias-primas cerâmicas utilizadas na produção de placas de revestimento em indústria do Cabo de Santo Agostinho.** Cabo de Santo Agostinho, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2020.

SILVEIRA, G. C. L. **Caracterização de caulim de resíduo de granito para formulação de gres porcelanato.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

SOUZA, Fabiana de; BRAGANÇA, Saulo Roca. **Humic Acid as Dispersant of an Alumina Suspension and its Rheological Behaviour.** *Materials Research*, [s.l.], v. 21, n. 2, 15 jan. 2018.

ŠTUBŇA, Igor; HÚLAN, Tomáš; KALJUVEE, Tiit; VOZÁR, Libor. **Investigation of dynamic mechanical properties of Estonian clay Arumetsa during firing.** *Applied Clay Science*, [s.l.], v. 153, p. 23–28, mar. 2018.

VANDERLIND, Guilherme *et al.* **Avaliação Do Comportamento Da Curva De Deflocação Por Diferentes Tipos De Defloculantes Em Engobes.** Cerâmica Industrial, Santa Catarina, v. 21, n. 4, p. 23–27, 2016.

WANG, Xu; JIA, Wenhao; YANG, Congren; HE, Rui; JIAO, Fen; QIN, Wenqing; CUI, Yanfang *et al.* **Innovative application of sodium tripolyphosphate for the flotation separation of scheelite from calcite.** Minerals Engineering, [s.l.], v. 170, p. 106981, ago. 2021.