

## Tensão Superficial de Suspensões de Esmaltes

**V. Sanz<sup>a</sup>, M.J.Orts<sup>a</sup>, Y. Bautista<sup>a</sup>, E. Bou<sup>a</sup>, F. Lucas<sup>b</sup>,  
A. Belda<sup>b</sup>, I. Castillo<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*Instituto de Tecnología Cerámica, Asociación de Investigación de las Industrias  
Cerámicas. Universitat Jaume I. Castellón, España*

<sup>b</sup>*FRITA,S.L.*

*\*e-mail: vsanz@itc.uji.es*

**Resumo:** Neste trabalho se enfocam dois métodos de medida. O primeiro deles permite a determinação da tensão superficial da fase aquosa em suspensões de esmaltes e engobes, utilizando a placa Wilhelmy. O segundo permite determinar a estabilidade das bolhas na superfície das suspensões.

Tem-se estudado como afetam tanto à tensão superficial, como à estabilidade das bolhas, os componentes das referidas suspensões: caulins e argilas, defloculantes, colas, bactericidas, sal comum e íons procedentes da lixiviação das fritas. Tem-se determinado igualmente os valores destas duas propriedades para diversos tipos de suspensões industriais, chegando-se a relacioná-las com a aparição e determinados problemas de aplicação das suspensões.

**Palavras-chave:** *tensão superficial, esmaltes, revestimentos cerâmicos*

### 1. Introdução

Na indústria de fabricação de placas cerâmicas, a etapa de esmaltado consiste da aplicação de camadas finas de engobe e esmalte sobre um suporte argiloso. Estes recobrimentos se aplicam geralmente em forma de suspensões, permitindo a obtenção de camadas homogêneas e reproduzíveis.

O fato de usar um meio líquido faz com que possam aparecer nos recobrimentos uma série de defeitos superficiais, causados por variações na densidade, nas propriedades reológicas e/ou na tensão superficial das suspensões. As duas primeiras propriedades se controlam da forma habitual para a aplicação de suspensões cerâmicas. Entretanto, não se costuma controlar a tensão superficial que está na origem dos defeitos como: as crateras, os afundamentos, os acúmulos nas bordas das placas cerâmicas, os escorridos e as bolhas.

Neste trabalho se evidencia um método de medida da tensão superficial da fase aquosa em suspensões de esmaltes e engobes, utilizando-se o método da placa de Wilhelmy. Estudou-se como afetam à tensão superficial os componentes das referidas suspensões: caulins e argilas, defloculantes, colas, bactericidas, sal comum e íons procedentes da lixiviação das fritas. As determinações foram realizadas em sistemas simples água- um componente e em outros mais complexos, analisando o possível efeito da

interação entre os componentes da suspensão.

Determinou-se a tensão superficial do líquido em suspensões industriais de esmaltes e tratou-se de relacionar os resultados obtidos com a possível formação de defeitos. Finalmente, foi utilizado um método para a determinação da estabilidade das bolhas na superfície de suspensões cerâmicas.

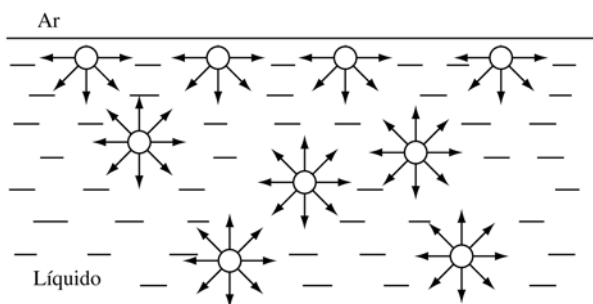
#### 1.1. Tensão superficial

##### 1.1.1. Fundamentos físico-químicos

As moléculas que formam os líquidos interagem entre si mediante forças de atração e repulsão (Van der Waals, eletrostáticas, enlaces químicos, etc.), responsáveis pela coesão dos líquidos<sup>1,2</sup>.

As moléculas situadas no centro do líquido estão completamente rodeadas por outras moléculas iguais, motivo pelo qual a resultante da interação é nula (Figura 1). Ao contrário, a molécula situada na interface líquido-gás, apresenta uma assimetria em suas interações com as moléculas vizinhas, motivo pelo qual há uma força líquida resultante que está dirigida para o interior do líquido e é perpendicular à superfície.

Esta força superficial está associada a uma energia definida como a diferença entre a energia de todas as moléculas



**Figura 1.** Forças de atração entre moléculas na superfície e no interior do líquido.

las na interface (as de gás e as de líquido) e a que teriam se estivessem no centro dos respectivos fluidos. A energia superficial é proporcional à área da superfície livre do líquido e representa o trabalho necessário para arrancar uma molécula de sua superfície. A constante de proporcionalidade entre a energia superficial e a superfície livre de líquido se conhece como *tensão superficial* do líquido ( $\gamma$ ) e se expressa no sistema internacional como Newton/metro, ainda que seja mais cômodo utilizar um submúltiplo (mN/m). A tensão superficial pode ser definida como a força por unidade de longitude que mantém em contato as moléculas de líquido na superfície do mesmo. À temperatura constante, a tensão superficial só depende da natureza dos meios de contato.

As interações atrativas de curto alcance que se dão entre as moléculas do líquido podem ser de vários tipos e intensidades segundo sua estrutura molecular. Quanto maior for a força de interação entre as moléculas, mais alta será a tensão superficial do líquido. Um caso especial é a água com uma tensão superficial muito alta, devido às elevadas forças pela formação das pontes de hidrogênio.

A tensão superficial da maioria dos líquidos diminui ao aumentar a temperatura de modo praticamente linear e se torna muito pequena na região da temperatura crítica, quando as forças intermoleculares de coesão não são efetivas devido à elevada agitação térmica.

Em uma dissolução, a incorporação do soluto pode aumentar ou diminuir a tensão superficial em função da natureza do soluto. Quando as moléculas de soluto apresentam uma interação mais forte com as moléculas do solvente que a das próprias moléculas de solvente entre si, o soluto preferirá ver-se rodeado do maior número possível de moléculas de solvente e se manterá distante da superfície do líquido onde o número é menor. Nestes casos, aumenta a tensão superficial.

Pelo contrário, certas moléculas de soluto apresentam interações com o solvente mais fracas que as que se produzem entre as próprias moléculas de solvente. Neste caso, as moléculas de soluto tenderão a localizar-se na superfície do líquido, pois na referida zona as interações com as moléculas de solvente são menores, diminuindo a tensão superficial do sistema.

Os surfactantes são moléculas cuja estrutura favorece sua adsorção na superfície dos líquidos, diminuindo a tensão superficial dos mesmos. Estas moléculas têm, geralmente, uma estrutura bipolar. Uma parte da molécula apresenta pouca interação com as moléculas de solvente, motivo pelo qual tende a colocar-se na superfície do líquido. A outra parte da molécula apresenta afinidade com as moléculas de solvente, razão pela qual na superfície do líquido se orienta com a referida parte para o interior do mesmo.

A migração das moléculas de surfactante para a superfície do líquido não é instantânea, mas se trata de um processo de difusão para a interface através da dissolução. Em determinados métodos de medida de tensão superficial é necessário ter em conta o tempo que demora para se completar o processo de difusão.

### 1.1.2. Técnicas de medida da tensão superficial

A tensão superficial pode ser medida com métodos estáticos ou dinâmicos<sup>3-5</sup>. Os métodos estáticos são de equilíbrio e utilizam superfícies líquidas em repouso. Por outro lado, os dinâmicos se usam para estudar o envelhecimento de superfícies. Entre os métodos estáticos cabe citar os seguintes:

- Método do anel de Noüy;
- Método da placa de Wilhelmy;
- Método da elevação do líquido pelo capilar;
- Método da gota pendente;
- Método da gota sésil;
- Método da rotação da gota.

Os métodos do anel de Noüy e da placa de Wilhelmy baseiam-se na determinação de forças. Quando fazemos com que um corpo sólido atravesse a superfície de um líquido, estamos separando as moléculas do líquido criando entre elas um desequilíbrio de forças que se traduz em uma resultante não nula (Figura 2a). Na Figura 2b se esquematizam as moléculas colocadas na linha de molhamento que apresentam interações assimétricas com as restantes moléculas de líquido e experimentam uma força resultante tangente à superfície do líquido. Se o sólido apresenta uma geometria tal que ao extraí-lo do líquido as forças que sofrem as moléculas da linha de molhamento possam adicionar-se, podemos medir esta força resultante com uma balança de alta sensibilidade. A diferença entre ambos os métodos tem por base a forma do sólido submerso no líquido.

Os quatro métodos restantes estão baseados na determinação das dimensões de uma gota ou de um menisco do líquido. Para se obter resultados precisos são necessários bons sistemas óticos dadas as pequenas dimensões a determinar.

### 1.2. Tensão superficial da fase aquosa em suspensões

As interações que se produzem entre as moléculas e que são as responsáveis pela tensão superficial dos líqui-

dos têm lugar a curtas distancias. Estas interações só têm efeito a nível molecular, motivo pelo qual a presença de partículas sólidas só afetará a tensão superficial quando forem de um tamanho coloidal<sup>6</sup>.

As partículas sólidas de tamanhos superiores aos coloidais podem afetar à tensão superficial nos casos:

- Que um surfactante inicialmente presente no líquido, seja adsorvido pelo sólido eliminando o efeito do surfactante;
- Que a adição do sólido libere íons no líquido modificando desta forma a tensão superficial.

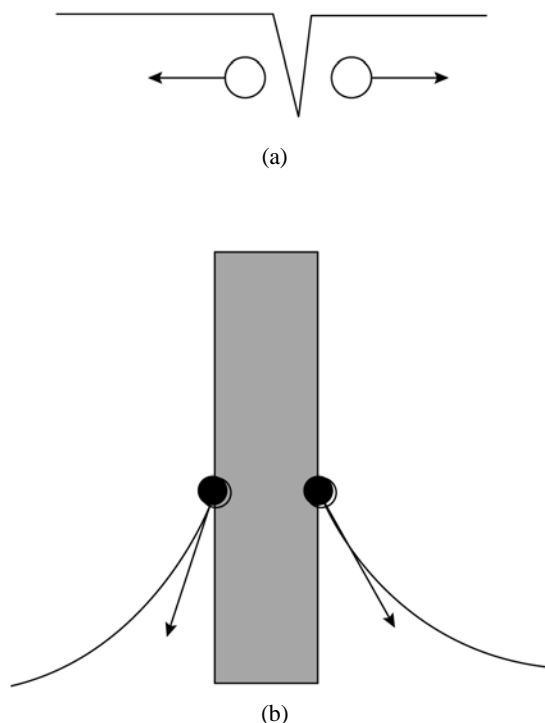
A presença de sólidos de tamanho grande em uma suspensão pode falsear a medida da tensão superficial nos métodos baseados na determinação de forças (método do peso da gota, método da placa de Wilhelmy...), razão pela qual os referidos sólidos devem ser eliminados (centrifugação, filtração...) antes de realizar a medida.

### 1.3. Defeitos em recobrimentos

Durante a aplicação de recobrimentos podem-se produzir uma série de defeitos, que estão relacionados com variações da tensão superficial<sup>7-9</sup>. Entre esses defeitos cabe citar as células de Bénard, crateras, depressões, escorridos e acúmulo do recobrimento nas bordas das peças.

#### 1.3.1. Células de Bénard

As células de Bénard são uma estrutura em forma de



**Figura 2.** a) Desequilíbrio de forças ao tentar modificar uma superfície; b) representação da força que sofrem as moléculas de líquido na superfície de molhamento.

hexágonos que aparece na superfície de um recobrimento devido ao movimento do fluido ocasionado por gradientes de densidade e/ou de tensão superficial.

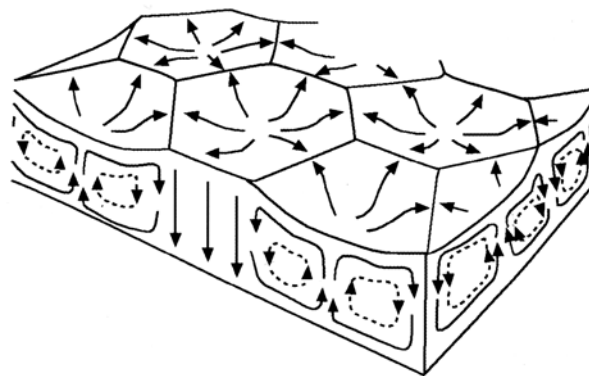
Quando um recobrimento está secando se modificam sua densidade e sua tensão superficial, considerando que variam com a temperatura e a composição. Se no recobrimento existem gradientes de densidade ou de tensão superficial, correntes de convecção são geradas no fluido, que tendem a acumular material em determinados pontos eliminando-os de outros, gerando irregularidades superficiais. O tamanho destas zonas é da ordem de alguns milímetros e sua acumulação dá um aspecto de células hexagonais (Figura 3).

Demonstrou-se experimentalmente que as células de Bénard podem ser eliminadas diminuindo a espessura do recobrimento e aumentando sua viscosidade. Este fenômeno não chega a produzir defeitos na secagem das suspensões cerâmicas, devido ao seu escasso desenvolvimento e à tolerância dos materiais empregados às rápidas mudanças de composição que se poderiam produzir.

#### 1.3.2. Crateras e afundados

As crateras e os afundados são depressões na camada aplicada. Podem ser ocasionadas por zonas do suporte nas quais o molhamento é deficiente, por bolhas que estouraram e que posteriormente não puderam nivelar o recobrimento, pela presença de um corpo estranho, ou podem dever-se a zonas da superfície nas quais a tensão superficial do recobrimento é menor que nos arredores. Se este gradiente local de tensão superficial é suficientemente importante para ocasionar fluxo de fluido, se originará uma cratera que pode ou não desaparecer dependendo da viscosidade do recobrimento.

Quando em um recobrimento recém aplicado se deposita uma gota de líquido de menor tensão superficial se produz um gradiente de tensão superficial que se transforma em uma cratera. Esta cresce rapidamente nos primeiros segundos, diminuindo consideravelmente a velocidade de crescimento conforme se incrementa a área da cratera.



**Figura 3.** Células de Bénard.

Se no recobrimento se deposita uma partícula sólida pode ser que esta a molhe ou a rejeite. No caso de molhamento a partícula pode ser absorvida pelo recobrimento ou permanecer na forma de protuberância, dependendo do seu tamanho. Se o recobrimento não molhar a partícula, se formará uma cratera.

### 1.3.3. Acúmulo nas bordas

Este defeito consiste em um acúmulo de material nas bordas da placa cerâmica e pode ser devido a duas causas: gradientes de tensão superficial no recobrimento ou ao efeito combinado da tensão superficial e a geometria do próprio substrato.

Quando se aplica um recobrimento, a secagem nas bordas do substrato é mais rápida, motivo pelo qual podem produzir-se gradientes de temperatura que ocasionem diferenças de tensão superficial. Se a temperatura na borda da peça é mais baixa, a tensão superficial será mais alta, por essa razão o líquido tenderá a fluir até as bordas, arrastando e acumulando material nas mesmas.

### 1.3.4. Escorridos

Se durante a aplicação de um recobrimento se origina um gradiente de tensão superficial, pode-se produzir um fluxo de material que ocasione a ruptura da camada de recobrimento, deixando a vista a superfície do substrato (Figura 4), dando lugar a um escorrido.

## 1.4. Estabilidade de bolhas

As bolhas são inclusões gasosas delimitadas por uma interface gás/líquido. A geração de uma bolha supõe a formação de uma nova superfície e não é um processo termodinamicamente favorável porque implica um gasto de energia. A energia necessária para produzir bolhas (novas superfícies) será tanto maior quanto maior for a tensão superficial do líquido. Como conseqüência, os líquidos com maior tensão superficial apresentarão maior dificuldade para que neles se formem bolhas.

A incorporação de ar a uma suspensão se produz geralmente por turbulências nos processos de moagem, trans-

vase, agitação e/ou aplicação das suspensões. Geralmente, não é possível evitar completamente a geração de bolhas nas suspensões, razão pela qual é desejável que estas possam eliminar-se facilmente.

O processo de eliminação da bolha consta de uma primeira etapa de migração até a superfície e uma etapa posterior de rompimento. A migração da bolha é provocada pela diferença de densidades entre os dois meios e vem regida pela lei de Stokes. A velocidade de ascensão da bolha será proporcional ao seu raio e inversamente proporcional à viscosidade do meio. As bolhas maiores alcançam mais rapidamente a superfície. Além disso, os meios mais viscosos retêm as bolhas em seu interior durante mais tempo, evitando em alguns casos sua saída ao exterior.

Uma vez que a bolha alcança a superfície, o sistema tenderá termodinamicamente a diminuir sua energia superficial minimizando a interface gás/líquido, liberando o gás da bolha na atmosfera e a superfície do líquido recuperará sua forma horizontal. Se isto não ocorrer em poucos segundos é porque existe um elemento estabilizador no líquido, geralmente moléculas de surfactante.

Quando a bolha se encontra na superfície se forma uma lamela tal como se mostra na Figura 5, na qual as moléculas de surfactante se situam nas interfaces gás/líquido. Tanto a força de gravidade como a tensão superficial favorecem a drenagem da lamela provocando o estreitamento da mesma, que quando alcança espessuras críticas (50-100 Å) pode romper-se espontaneamente.

A presença de moléculas de surfactante pode retardar a drenagem da lamela aumentando a vida média da bolha. As moléculas de surfactante na superfície da lamela lhe conferem um comportamento elástico. Se se produz um estiramento da lamela, diminui a concentração de surfactante na superfície aumentando a tensão superficial nos pontos estirados, tal como se esquematiza na Figura 6. O gradiente de tensão superficial criado origina um fluxo de líquido até a zona de maior tensão superficial, que tende a igualar a espessura da película líquida, opondo-se ao estiramento.

Os aditivos que favorecem a eliminação de bolhas se dividem em dois grupos, dependendo do mecanismo pelo

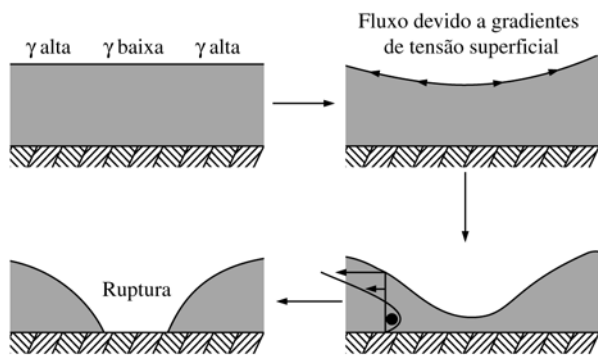


Figura 4. Escorridos.

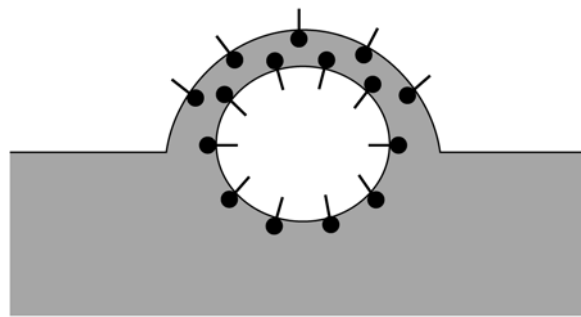


Figura 5. Representação de uma bolha na superfície de um líquido estabilizada pela presença de moléculas surfactantes.

qual atuam:

- Desaerantes: facilitam a coalescência de bolhas no interior do líquido favorecendo sua saída à superfície;
- Anti-espumante: favorecem a drenagem da lamela na superfície, provocando o rompimento da bolha.

## 2. Materiais e Procedimento

### 2.1. Materiais

Foram utilizadas dissoluções/suspensões aquosas com os componentes habituais das suspensões de esmalte. Para isso tomou-se como base o esmalte da Tabela 1, e preparou-se as dissoluções/suspensões dos componentes individuais. As proporções em que se tem introduzido cada componente são as da Tabela 1, mas equilibrando o peso do sólido (8 g de caulim, por ex.) ao de água (32 g de água). De alguns componentes foram ensaiados vários tipos, como se detalharão nos correspondentes resultados separados. Também foram ensaiadas suspensões de matérias primas cristalinas de uso habitual nas composições de esmaltes (quartzo, zircônio, feldspato...).

Para assegurar a homogeneidade das dissoluções/suspensões, na preparação, foram usados agitadores de hélices e um turbo dispersor de coroas concêntricas. De cada suspensão foram realizadas duas preparações, obtendo-se os mesmos resultados nas medidas realizadas.

Para determinar o possível efeito dos íons lixiviados pela frit, sobre a tensão superficial, prepararam-se dissoluções com cloretos dos cátions presentes na frit. Foram preparadas duas dissoluções que correspondem a uma frit de monoqueima e a uma de biqueima. Os dados de partida foram os valores obtidos para a solubilidade destas fritas, em suspensões aquosas com 60% de teor de sólidos. As concentrações dos cátions estão detalhadas na Tabela 2.

Também foram preparadas dissoluções/suspensões

com misturas dos componentes dos esmaltes, para estudar-se as possíveis interações entre os referidos componentes. Finalmente, foram ensaiadas suspensões industriais de esmaltes e engobes.

### 2.2. Procedimento experimental

#### 2.2.1. Determinação da tensão superficial

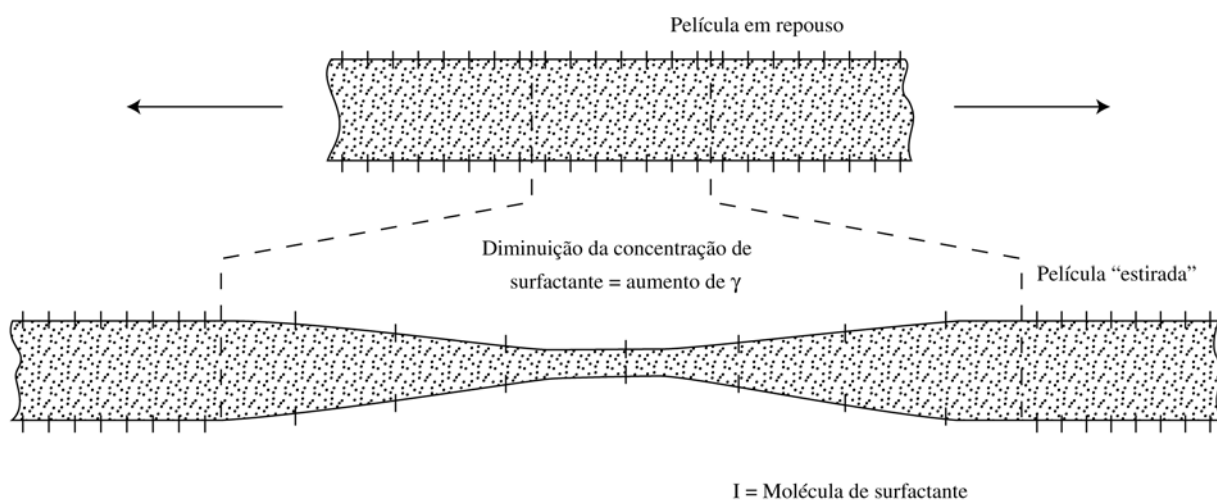
A determinação da tensão superficial foi realizada com um Tensiômetro K12 da firma KRÜSS, mantendo a temperatura das amostras em  $25,0 \pm 0,1$  °C. Foi utilizado o método da placa de Wilhelmy, na qual o elemento de medida utilizado é uma placa de platina de dimensões conhecidas e com superfície rugosa para assegurar o molhamento.

A presença de sólidos afetar a valor obtido com o método de medida, mesmo quando não afete a tensão superficial. Por este motivo adotou-se um procedimento para a medida da tensão superficial do líquido das suspensões. Para isto foram eliminados os sólidos, centrifugando a 2.800 rpm durante 30 minutos. Posteriormente foi filtrado o líquido sobrenadante utilizando-se um filtro de membrana de nitrato de celulose de 8 µm de diâmetro de poro.

Devido ao fato do método ser muito sensível às impure-

**Tabela 1.** Composição de esmalte considerada como padrão para este trabalho.

Matéria-prima		em massa a seco (%)	total em massa (%)
Sólidos	Frita cristalina	92,00%	72%
	Caulim	8,00%	
	Cola A	0,30%	
	TPFNa	0,30%	
	NaCl	0,05%	
	Bactericida A	0,05%	
Líquido	Água destilada	-	28%



**Figura 6.** Elasticidade superficial.

zas foram realizadas um mínimo de cinco determinações para cada amostra, limpando-se minuciosamente os acessórios de medida entre cada determinação. Para obter-se uma boa reprodutibilidade (erro em torno de  $\pm 1$  mN) é necessário esvaziar e limpar o recipiente depois de cada determinação e enchê-lo de novo com o líquido, que foi homogeneizado agitando-o em outro recipiente.

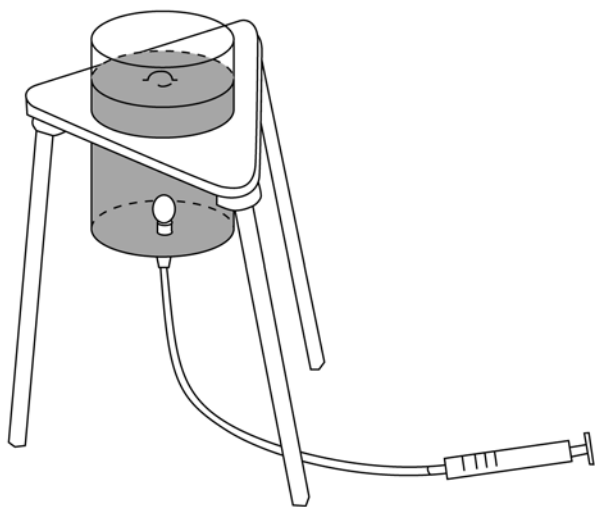
### 2.2.2. Determinação da vida média das bolhas

Para o estudo da estabilidade das bolhas nas suspensões cerâmicas foi utilizada uma montagem que consta de um recipiente de plástico suspenso verticalmente contendo a suspensão. Pela parte inferior do recipiente injeta-se ar bombeado com a ajuda de uma pequena seringa, tal como se esquematiza na Figura 7.

Gera-se uma bolha que sobe até a superfície da suspensão, onde se rompe. Para conhecer a estabilidade das bolhas cronometrou-se o tempo que a bolha demora para desintegrar-se, desde o momento em que alcança a superfície da suspensão. Para cada suspensão mediu-se a vida de vinte bolhas tomando-se o valor médio. Entre a geração de cada bolha é necessário refrescar a superfície da suspensão, agitando-a vigorosamente.

**Tabela 2.** Concentração de cátions nas dissoluções ensaiadas.

Cátion	Frita monoqueima	Frita biqueima
Concentração-10 <sup>3</sup> (mol/l)		
Na	-	9,76
K	2,84	7,41
Ca	3,54	0,91
Mg	2,30	0,15
Zn	0,81	-



**Figura 7.** Esquema da montagem utilizada para determinar a estabilidade das bolhas.

## 3. Resultados

### 3.1. Influência dos componentes do esmalte sobre a tensão superficial

Segundo o que foi indicado na introdução, a tensão superficial influi diretamente sobre o aparecimento de diversos defeitos dos recobrimentos. Para conhecer a influência dos diferentes componentes do esmalte sobre esta propriedade, é necessário, em uma primeira etapa, estudar como cada um deles afeta a tensão superficial preparando suspensões/dissoluções aquosas dos componentes individuais. Posteriormente, será realizado o estudo em uma composição completa de esmalte.

Os componentes estudados foram os seguintes: água, defloculante, colas, argilas, caulins e bactericidas. Em primeiro lugar, determinou-se a tensão superficial de quatro amostras de água de diferentes procedências: descalcificada, de poço, potável e de osmose. Na Tabela 3 mostram-se os resultados obtidos.

Em duas das amostras estudadas o valor da tensão superficial resultou ser bastante inferior à da água pura (72,8 mN/m). Foram precisamente estas duas amostras as que com o tempo desenvolveram camadas de algas. A presença de matéria orgânica poderia ser o que causou esta diminuição da tensão superficial. Como primeiro controle para evitar a presença de defeitos superficiais nas camadas de esmaltes relacionados com uma tensão superficial baixa, que implica em uma maior tendência à formação de bolhas, recomenda-se analisar a água empregada.

A influência dos componentes de um esmalte na tensão superficial da água foi estudada mediante a preparação das correspondentes dissoluções ou suspensões de cada tipo de componente em água destilada<sup>10,11</sup>. As porcentagens de preparação das amostras foram próximas às geralmente empregados nos esmaltes. Os valores de tensão superficial obtidos são mostrados na Tabela 4.

Para as concentrações ensaiadas, não se observaram variações significativas no valor da tensão superficial da água destilada quando foi dissolvido sal ou tripolifosfato sódico (TPFNa). O mesmo tem ocorrido quando são simuladas as concentrações de cátions provenientes da solubilidade de diferentes tipos de fritas.

Ao contrário, as dissoluções das diferentes amostras de colas em água destilada provocou uma queda importante do valor da tensão superficial, que tem oscilado entre

**Tabela 3.** Valores de tensão superficial de quatro amostras de água.

Amostra	Tensão superficial (mN/m)
Água descalcificada-1	68,0 $\pm$ 2,0
Água de poço-2	65,0 $\pm$ 3,0
Água potável-3	72,0 $\pm$ 1,0
Água de osmose-4	72,4 $\pm$ 0,1

valores de 46 e 64 mN/m, segundo a amostra. Destes valores, os mais altos correspondem às dissoluções das colas de maior peso molecular (colas C e E).

O líquido obtido ao eliminar os sólidos das suspensões de caulins e argilas apresentava, em todos os casos, valores de tensão superficial inferiores ao valor da água destilada. Esta diminuição da tensão superficial, de 72,8 mN/m até valores compreendidos entre 58 e 68 mN/m, podem ser ocasionados por restos de matéria orgânica inicialmente presentes na superfície das partículas.

A dissolução da amostra de bactericida estudada provoca uma queda da tensão superficial da água em torno de dez unidades.

Resumindo, pode-se dizer que os diferentes componentes que formam parte da composição dos esmaltes cerâmicos, quando se dissolvem na água, podem modificar em maior ou menor medida a tensão superficial da mesma, tanto por si mesmos como pela presença de impurezas.

Entretanto, a mistura dos diferentes componentes na suspensão de esmalte pode dar lugar a interações entre os mesmos que se refletem em variações da tensão superficial do meio. Portanto, é necessário comprovar o efeito de um componente quando não é o único integrante da suspensão, mas que se encontram presentes na suspensão os componentes restantes do esmalte. Para isto foi preparada uma suspensão de esmalte de referência e outras suspensões nas quais foi mudado ou eliminado um dos componentes, para estudar seu efeito sobre a tensão superficial do meio. Na Tabela 5 se encontram os resultados obtidos.

Ao comparar os resultados do esmalte de referência com o Esmalte 2, comprova-se o efeito de diferentes tipos de colas. Quando a suspensão de esmalte é preparada com a cola A, que provoca uma queda maior da tensão superficial da água (Tabela 4), observa-se a mesma tendência para diminuir a tensão superficial na suspensão de esmalte.

Por outro lado, nestas amostras não se observa o efeito do caulim que, quando é o único componente da suspensão, reduz a tensão superficial (Tabela 4). Na Tabela 5 observa-se que os valores da tensão superficial no esmalte em referência e no esmalte sem caulim (Esmalte 3) são similares, motivo

pelo qual a amostra de caulim empregada não parece contribuir para o baixo valor da tensão superficial dos esmaltes.

### 3.2. Efeito dos componentes do esmalte sobre a estabilidade de bolhas

A formação de bolhas no meio dos líquidos vê-se favorecida quando a tensão superficial do meio é baixa. Quando as bolhas alcançam a superfície, sua eliminação depende de um elevado número de fatores. Portanto é necessário, além de determinar a tensão superficial, estudar a influência dos diferentes componentes da suspensão de esmalte sobre a estabilidade de bolhas na superfície da referida suspensão.

Com o dispositivo experimental descrito anteriormente comprovou-se que na água destilada, utilizada para a preparação das dissoluções/suspensões deste estudo, as bolhas não eram estáveis, rompendo-se sempre que alcançavam a superfície. Ao ensaiar as quatro amostras de água cuja tensão superficial foi detalhada na Tabela 3, foram obtidos os tempos de estabilidade de bolha que se detalha na Tabela 6.

Pode-se observar como as amostras de água 1 e 2, cujos valores de tensão superficial eram baixos, apresentam certa estabilidade das bolhas na superfície. Também se observa que uma amostra de água com o valor de tensão superficial mais próximo ao valor da água pura (água 3), pode apresentar uma ligeira estabilidade de bolhas. Isto se deve, como

**Tabela 5.** Composições das suspensões de esmalte e seus correspondentes valores de tensão superficial ( $\gamma$ ).

Matérias-primas	Esmalte referência	Esmalte 2	Esmalte 3
Frita cristalina	92,0%	92,0%	100,0%
Caulim A	8,0%	8,0%	-
TPF Na	0,3%	0,3%	0,3%
Cola A*	0,3%	-	0,3%
Cola C*	-	0,3%	-
$\gamma$ (mN/m)	39 $\pm$ 3	47 $\pm$ 3	41 $\pm$ 3

\*Porcentagem com relação ao total de frita e caulim.

**Tabela 4.** Valores de tensão superficial para dissoluções ou suspensões de uma matéria-prima em água destilada.

Floculantes e Defloculantes	NaCl 1%	Solubilidade frita biqueima	Solubilidade frita monoqueima	TPF Na 1%			
$\gamma$ (mN/m)	72,7 $\pm$ 0,3	71 $\pm$ 1	71 $\pm$ 1	72 $\pm$ 1			
Colas	Cola A 1%	Cola B 1%	Cola C 1%	Cola D 1%	Cola E 1%		
$\gamma$ (mN/m)	46 $\pm$ 1	56 $\pm$ 3	59 $\pm$ 4	56 $\pm$ 3	64 $\pm$ 1		
Caulins e argilas	Caulim A	Caulim B	Caulim C	Caulim D	Argila A	Argila B	Argila C
$\gamma$ (mN/m)	18,7%	18,7%	18,7%	18,7%	18,7%	18,7%	18,7%
Bactericida	Bactericida A 0,03%						
$\gamma$ (mN/m)	66 $\pm$ 2	61 $\pm$ 3	64 $\pm$ 3	65 $\pm$ 2	68 $\pm$ 1	58 $\pm$ 1	61 $\pm$ 1
	60 $\pm$ 5						

foi comentado previamente, a que a tensão superficial não é o único fator que afeta a vida da bolha.

Na Tabela 7 estão detalhados os tempos de estabilidade das bolhas na superfície da suspensão dos componentes individuais das suspensões de esmaltes. Nesta tabela se inclui o diâmetro médio de partícula ( $d_{50}$ ) dos quartzos e silicatos de zircônio ensaiados.

Na Tabela 7 se observa que as suspensões aquosas das matérias-primas plásticas ensaiadas não favorecem a estabilização das bolhas. Pelo contrário, as colas, devido a sua natureza orgânica, atuam como moléculas estabilizadoras das bolhas geradas, quando estão em dissolução aquosa. Dos dois espessantes ensaiados neste trabalho, unicamente o amido (de natureza orgânica) favorece a estabilização das bolhas na água.

Dos dois silicatos de zircônio estudados o que apresenta um menor tamanho de partícula favorece a estabilização das bolhas na suspensão aquosa. Nos restantes materiais não plásticos ensaiados, os dois feldspatos e o quartzo grosso estabilizam as bolhas quando se encontram em suspensão aquosa. Esta estabilização pode vir do tipo de beneficiamento destes materiais. As atuais técnicas de flotação para o benefício de feldspatos e quartzos, baseiam-se na utilização de tensoativos. Os restos destes tensoativos podem ficar aderidos à superfície das partículas que, ao serem postas de novo em suspensão, favorecerão a estabilização das bolhas formadas no meio.

Os bactericidas estudados apenas estabilizam as bolhas em meio aquoso.

**Tabela 6.** Estabilidade de bolha(s) nas quatro amostras de água da Tabela 3.

Amostra	Estabilidade de bolha(s)
Água descalcificada-1	20 ± 2
Água de poço-2	11 ± 1
Água potável-3	11 ± 2
Água de osmose-4	2 ± 1

**Tabela 7.** Estabilidade de bolha(s) em suspensões dos componentes dos esmaltes.

Materiais	Porcentagens	Materiais	Porcentagens
<b>Material Plástico</b>	<b>20 %</b>	<b>Material Não Plástico</b>	<b>10 %</b>
Argila A	0 ± 1	Zircônio ( $d_{50} = 1,84 \mu\text{m}$ )	16 ± 3
Argila B	0 ± 1	Zircônio ( $d_{50} = 5 \mu\text{m}$ )	1 ± 1
	<b>8 %</b>	Feldspato potássico flotado	23 ± 7
Caulim A	0 ± 1	Feldspato sódico	13 ± 2
Caulim D	2 ± 1	Quartzo ( $d_{50} = 3,40 \mu\text{m}$ )	0 ± 1
<b>Colas</b>	<b>0,40 %</b>	Quartzo ( $d_{50} = 27,6 \mu\text{m}$ )	22 ± 8
Cola A	24 ± 8	Talco	0 ± 1
Cola D	10 ± 3		
<b>Espessantes</b>	<b>0,5 %</b>	<b>Bactericidas</b>	<b>0,5 %</b>
Amido	21 ± 5	Bactericida A	0 ± 1
Bentonita sódica	0 ± 1	Bactericida B	3 ± 2

Dado que o valor da tensão superficial ou de estabilidade das bolhas nas suspensões de esmalte ou engobe pode ver-se influenciada pelas interações que podem ocorrer entre os diferentes componentes da suspensão, foi realizado um estudo de ambas propriedades para diversas combinações de dois componentes em meio aquoso. Os resultados obtidos estão na Tabela 8.

Como se pode observar, as dissoluções de sais e do tripolifosfato, nas proporções ensaiadas, têm a mesma tensão superficial que a água. No entanto, quando qualquer destes componentes se encontra misturado no meio aquoso com alguma das matérias-primas estudadas que diminui a tensão superficial, pode potencializar seu efeito.

A água pura e as dissoluções de sais em água não permitem a formação de bolhas estáveis. A presença de outras matérias-primas, geralmente as de natureza orgânica, pode favorecer sua estabilização.

Tanto a cola A como o bactericida A, moléculas de natureza orgânica, tendem a reduzir o valor da tensão superficial da água quando, individualmente, se encontram dissolvidas nela. Quando se acrescenta à dissolução de cola qualquer das outras matérias-primas, produz-se um aumento da tensão superficial do meio, mas sem chegar nunca ao valor da água. Ao acrescentar à dissolução de bactericida A qualquer das outras matérias-primas ensaiadas, o valor da tensão superficial sofre um ligeiro decréscimo.

As duas matérias-primas plásticas estudadas, o caulim A e a argila B, quando se encontram em suspensão, provocam um decréscimo da tensão superficial da água. No caso da suspensão de caulim, a adição de qualquer outra matéria-prima favorece este decréscimo. A presença de outra matéria-prima na suspensão de argila B pode provocar o aumento ou a diminuição da tensão superficial da suspensão de partida, mas sem chegar em nenhum dos casos ao valor da tensão superficial da água.

Nas suspensões aquosas dos materiais plásticos ensaiados as bolhas são praticamente instáveis. Quando a qualquer destas suspensões são adicionadas moléculas



suscetíveis de adsorver-se sobre a superfície das partículas (TPFNa, Cola A ou Bactericida A), observa-se uma clara estabilização das bolhas formadas no meio.

### 3.3. Suspensões industriais

Finalmente foi medida a tensão superficial e a estabilidade das bolhas em seis suspensões de esmalte preparadas industrialmente com o objetivo de determinar se as referidas propriedades permitiriam excluir *a priori* uma suspensão que pudesse originar defeitos na produção. Na Tabela 9 mostram-se os resultados obtidos, indicando também os defeitos que foram produzidos ao aplicar-se industrialmente as suspensões.

Observa-se que as duas suspensões (A e B) que apresentam uma maior tendência a provocar defeitos de bolhas e afundamentos são as que mostram valores de tensão superficial mais baixos. Quando esta tendência é menor, como é o caso da suspensão F, não se observa uma diferença clara com os valores de tensão superficial de suspensões que não provocam defeitos.

Por outro lado, os valores de estabilidade de bolhas são mais altos para as três suspensões que apresentaram defeitos na produção. As suspensões para as quais não se

detectaram defeitos na sua aplicação, apresentaram valores muito baixos de estabilidade de bolhas.

## 4. Conclusões

Em seguida, resumimos as conclusões que se podem extrair do trabalho realizado:

- As propriedades superficiais das suspensões industriais de esmalte são as responsáveis por numerosos defeitos produzidos durante sua aplicação;
- Foram estudados os métodos de medida para determinação da tensão superficial do líquido da suspensão e a estabilidade das bolhas na superfície de dissoluções ou suspensões;
- Comprovou-se o efeito individual e combinado dos diferentes componentes, o que pode tornar-se uma ferramenta muito útil para sua seleção. De fato, comprovou-se que um mesmo tipo de matéria-prima pode provocar variações importantes de tensão superficial e estabilidade de bolhas, dependendo de suas características e de sua origem;
- Comprovou-se a relação existente entre o aparecimento de determinados defeitos superficiais nas suspensões de esmalte aplicadas e a modificação de propriedades

**Tabela 8.** Valores de estabilidade de bolhas (e tensão superficial) em suspensões ou dissoluções de uma ou duas matérias-primas em água.

Estabilidade de Bolhas segundos (Tensão Superficial mN/m)						
Meio aquoso	Cátions fritas	TPFNa	Cola A	Bactericida A	Caulim A	Argila B
Cátions fritas	<b>0 ± 1</b> (72 ± 1)	7 ± 2 (54 ± 1)	38 ± 3 (48 ± 1)	24 ± 3 (59 ± 1)	0 ± 1 (50 ± 1)	0 ± 1 (51 ± 1)
TPFNa		<b>12 ± 2</b> (72 ± 1)	4 ± 1 (50 ± 1)	3 ± 1 (55 ± 5)	25 ± 3 (54 ± 2)	16 ± 3 (55 ± 2)
Cola A			<b>24 ± 8</b> (46 ± 1)	23 ± 6 (52 ± 2)	30 ± 5 (57 ± 1)	29 ± 6 (62 ± 1)
Bactericida A				<b>0 ± 1</b> (63 ± 1)	22 ± 3 (64 ± 1)	21 ± 2 (61 ± 1)
Caulim A					<b>0 ± 1</b> (66 ± 2)	
Argila B						<b>0 ± 1</b> (58 ± 1)

**Tabela 9.** Propriedades de diferentes suspensões de esmaltes industriais.

Suspensão	Tensão Superficial (mN/m)	Tempo de vida médio de bolha (s)	Defeitos
A	46 ± 1	24 ± 5,0	Bolhas e afundamentos
B	34 ± 1	60 ± 6,0	Bolhas e afundamentos
C	49 ± 2	1 ± 0,2	—
D	49 ± 2	1 ± 0,2	—
E	49 ± 2	0	—
F	50 ± 2	38 ± 7,0	Ligeira tendência a formar bolhas e afundamentos

como a tensão superficial e a estabilidade de bolhas das suspensões correspondentes. Propõe-se, portanto, a determinação das citadas propriedades como método de controle das suspensões industriais antes de seu emprego nas linhas de produção.

## Referências

1. SHAW, D. J. **Introducción a la química de superficies y coloides**. Alhambra, 1970.
2. ARTHUR W. ADAMSON, **Physical Chemistry os Surfaces**, Wiley-Interscience, USA, 1990.
3. RUSANOV, A I.; PROKHOROW, V. A. **Interfacial Tensiometry**. Elsevier, 1996.
4. GILMAN, L. B. A review of instruments for static and dynamic surface and interfacial tension measurement. En: AOCs annual meeting and expo (84<sup>th</sup>. 1993. California), 1993. 18 p.
5. WESER, C. Measurement of interfacial tension and surface tension. General review for practical man, GIT Fachzeitschrift fürdas Laboratium, 24 (1980) 642-648 y 734-742.
6. LAURIER L. SCCHRAMM, LOREN G HEPLER, Surface and interfacial tensions os aqueous dispersions of charged colloidal (clay) particles, **Can. J. Chem.** 72, 1915 (1994).
7. KORNUM, L. O.; RAASCHOU NIELSEN, H. K., Surface defects in drying paint films, **Progress in Organic Coatings**, 8, 275-324 (1980).
8. HANSEN, C.M.; PIERCE, P.E., Surface effects in coating processes, **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.**, 13(4) 218-225 (1974).
9. KHESHGI, H.S.; SCRIVENN, L.E. DEWETTING: nucleation and growth of dry regions, **Chem. Eng.Sci.**, v. 46, n. 2, p. 519-526, 1991.
10. R.Y.Z. HU, A. T. A. WANG, J.P. HARTNETT, Surface tension measurement of aqueous polymer solutions, **Experimental Thermal and Fluid Sciens** 1991, 4, 723-729.
11. YAMADA, M.; FUKUSAKO, S.; KAWANAMI, T.; SAWADA, I.; HORIBE, A. Surface tension of aqueous binary solutions. **International Journal of Thermophysics**, 18, 6, (1997), 1483.