

## Inovações em Produtos Defloculantes para Barbotinas Cerâmicas de Via Úmida

Francisco Perez\*

*Decoroil, POI. Ind. El Colomer Sur-9 nave 12, 12200, Onda-Castellon, Espanha*

*\*e-mail: fperez@decoroil.com*

**Resumo:** A moagem a úmido de argilas requer um controle diferenciado de caracterizações e também a adição de aditivos que promovam uma melhoria no comportamento reológico da barbotina. O presente trabalho traz uma discussão sobre os testes que deveriam ser realizados para a preparação dessas barbotinas, bem como a influência dos diferentes tipos de defloculantes no comportamento reológico das mesmas.

**Palavras-chave:** *reologia, defloculantes, argilas, comportamento reológico.*

### 1. Introdução

O processo cerâmico começa com a seleção das matérias-primas que devem fazer parte da composição da massa, composta fundamentalmente por: argilas, feldspatos, areias, carbonatos e caulins.

Na indústria cerâmica tradicional, as matérias-primas são utilizadas geralmente da forma como são extraídas de uma mina ou jazida, e por isso costumam apresentar composição heterogênea. Sua procedência natural exige na maioria dos casos de uma homogeneização prévia que assegure a continuidade de suas características.

Tal homogeneização pode realizar-se por duas vias: Via seca (com menor frequência) e Via úmida (amplamente difundida em todos os setores cerâmicos do mundo).

O material resultante da moagem apresenta características diferentes de acordo com o processo realizado: via seca ou úmida. No primeiro caso, se produz basicamente uma fragmentação, mantendo-se tanto os agregados como os aglomerados de partículas, sendo o tamanho de partículas resultante (com diâmetros maiores que 300 µm) superior ao obtido por via úmida, onde normalmente costumam ser menores que 200 µm.

A escolha do tipo de moagem utilizada implica em “decidir” sobre um fator importante que é o custo do investimento de cada caso, ainda que praticamente 95% dos novos investimentos estejam concentrados na via úmida.

### 2. Preparação de Barbotinas: Noções Gerais

Geralmente as barbotinas cerâmicas apresentam um comportamento reológico que as caracteriza como sistemas não newtonianos, de caráter entre fluidos plásticos e pseudoplásticos de tipo tixotrópico. Tal comportamento dependerá, dentro de um mesmo tipo de composição, da porcentagem de sólidos contidos nela.

Tanto a tixotropia como a pseudoplasticidade são propriedades não desejadas para uma moagem e processo adequado das barbotinas cerâmicas. Para combatê-las, é possível agir sobre diferentes variáveis e magnitudes, a saber:

- Variação da porcentagem e tipos de argilas utilizadas na barbotina;
- Composição química da água utilizada na moagem;
- Quantidade e tipo de defloculante utilizado; e
- Controle da moagem (especialmente o tempo de moagem).

#### 2.1. Porcentagem e tipos de argila

De uma maneira geral, todos os sistemas argilosos apresentam uma tixotropia mais pronunciada quanto maior for a porcentagem

de argila nos mesmos. Mesmo que facilmente se possa agir sobre essa variável, reduzindo-a, na prática não é sempre possível delimitar a densidade de trabalho às posteriores etapas de atomização e prensagem.

Igualmente importante é o tipo de argila a deflocular. Geralmente serão mais facilmente defloculáveis as que apresentam uma pequena capacidade de troca catiônica (CIC), assim como, as que têm área superficial específica menor.

#### 2.2. Composição química da água utilizada na moagem

A presença de cátions floculantes ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ , etc..) em alta proporção em águas muito duras, assim como, a presença de restos de matéria orgânica procedentes da água de reutilização da própria fábrica, afetam de forma definitiva a capacidade do defloculante utilizado.

Os cátions floculantes (pequenos e de alta carga) como  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  etc, contribuem para reduzir o potencial zeta existente entre as partículas argilosas e portanto para diminuir suas forças repulsivas. Além do mais, dificultam os processos de troca catiônica, pelo fato de dificultar os processos de defloculação, impondo certa resistência à fluência das camadas da barbotina.

#### 2.3. Quantidade e tipo de defloculante utilizado

Atualmente se dispõe de 4 famílias de defloculantes químicos:

**Fosfatos:** Dão resultados eficazes em quase todos os tipos de argilas conhecidas e agem fundamentalmente por DEFLOCULAÇÃO ELETROSTÁTICA. Nesse tipo de defloculação o fosfato utilizado como defloculante aumenta o pH da barbotina e, conseqüentemente, o valor do potencial Z das partículas de argila. Se a argila é de um tipo de baixa capacidade de intercâmbio catiônico, se conseguirá a defloculação mais eficiente.

**Silicatos:** Oferecem melhores resultados para as argilas com alta porcentagem de caulim, ainda que o controle da tixotropia seja mais difícil.

**Acrilatos:** São bons dispersantes e estabilizadores, mas pouco eficazes no controle da viscosidade aparente. Agem por uma dupla função: DEFLOCULAÇÃO POR IMPEDIMENTO ESTÉRICO, estando delimitada sua eficiência pelo grau de recobrimento polimérico das partículas da barbotina, o qual é inversamente proporcional à área específica das partículas de argila; e TROCA CATIÔNICA, fator menos importante.

Carbonatos ou hidratos sódicos: Agem unicamente sobre o pH das barbotinas, e por isso são pouco eficazes em barbotinas de argilas com pH próximo à valores neutros, já que em tais condições o poder de incremento do pH da barbotina é muito menor.

Uma mesma barbotina defloculada com diferentes porcentagens de defloculante apresenta diferenças muito significativas em sua reologia. As condições menos favoráveis surgem com porcentagens muito elevadas de defloculantes, pelo aparecimento de uma elevada “sobredifloculação”, que comporta uma fluidificação incorreta.

#### 2.4. Controle de moagem

É esta a variável mais influente no processo destrutivo da tixotropia das barbotinas, e que talvez não tenha sido suficientemente analisada.

Normalmente pode-se controlar o tempo de moagem, entretanto sabe-se que o maior tempo de moagem, aumenta mais a solubilidade dos sais presentes na argila e também a superfície de contato entre água e o sólido, e por conseqüência, aumenta mais a troca catiônica.

Esse maior tempo de moagem conduzirá a uma diminuição da fluência do sistema, com um aumento da viscosidade aparente, maior tixotropia e pseudoplasticidade.

Os efeitos negativos se encontram potencializados por um aumento de temperatura que também ocorre com tempos de moagem elevados. O aumento de temperatura tem dois efeitos: afeta a reologia do sistema de um modo negativo principalmente em temperaturas superiores a 60 °C, e favorece a cinética de dissolução dos sais e a troca catiônica (aspectos negativos como já foi visto anteriormente).

A moagem a úmido da massa cerâmica pode realizar-se de forma contínua ou descontínua.

A moagem contínua apresenta como vantagens, uma maior consistência das características da barbotina, um aumento da densidade da barbotina obtida, e melhores características reológicas, o que supõe uma melhoria econômica porque se necessita um consumo menor de energia (de aproximadamente 15%) para a evaporação da água da barbotina no atomizador (2% menor no caso de moagem contínua), ao trabalhar com densidade superior. Os tempos de moagem são muito mais reduzidos do que na moagem descontínua e a temperatura de descarga maior, o que facilita que a viscosidade da barbotina a descarregar seja menor.

### 3. Controles para Realizar na Barbotina de Produção

#### 3.1. Sobre a água da moagem

pH: Pode-se determinar através de um pHmetro e o resultado ideal para uma correta defloculação oscila entre 8-9.

Condutividade elétrica: Pode realizar-se com um condutímetro, que proporciona um valor aproximado do conteúdo iônico total.

Dureza total: Se determina a través de uma medição, e proporciona uma medida da quantidade de íons flocculantes presentes ( $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ ).

DQO: Demanda química de oxigênio, que mede a quantidade de substâncias orgânicas oxidáveis presentes na água.

#### 3.2. Sobre a barbotina moída

Densidade: Utiliza-se um picnômetro. Valores STD de trabalho costumam oscilar entre 1,65 e 1,75 g/cm<sup>3</sup>, sendo desejável sempre o valor mais alto possível para uma atomização mais econômica.

Viscosidade: Através do uso de um Copo Ford N° 4, se determina o valor que costuma oscilar entre 16-30 segundos, segundo composições.

Rejeição: Normalmente o filtrado em peneira de 63 e/ou 45 µm. Os valores aceitáveis estão compreendidos entre 8-12, habitualmente medidos sobre 100 cm<sup>3</sup> de barbotina.

Conteúdo em sólidos: Normalmente entre 64-65%.

Efeito tixotrópico: Medição da viscosidade da barbotina durante as horas posteriores à descarga do moinho. O incremento de viscosidade da barbotina não deve ser muito grande para um correto funcionamento do atomizador.

Temperatura: A temperatura como já vimos é um fator importante para o processo de defloculação. Temperaturas ideais devem oscilar entre 50-60 °C para a moagem descontínua e entre 70-80 °C para a contínua.

#### 3.3. Sobre o processo de moagem

Tempo de moagem: Que determinará como já vimos a reologia da barbotina. Os tempos de moagem em moinhos descontínuos são sempre superiores a 10 horas e nos contínuos podem oscilar entre 2-4 horas de permanência da barbotina no moinho.

Conteúdo de elementos moedores: Verificar periodicamente se a carga de elementos de moagem estão de acordo com a carga teórica do volume do moinho. Costuma-se usar elementos de sílica e/ou alumina.

### 4. Estabelecimento de um Protocolo de Ensaio em Laboratório

Para a determinação da curva de defloculação de uma barbotina em nível de laboratório, com a qual serão determinadas as quantidades mínimas de adição de defloculante, se procederá da seguinte maneira:

#### 4.1. Homogeneização da argila

No caso das amostras de argilas que se tem em mãos não serem homogêneas ou apresentem granulometrias muito diferentes, antes da preparação e dosificação dos elementos da barbotina no moinho rápido, as mesmas devem ser homogeneizadas. Para isso deve-se realizar uma moagem a seco dos mesmos, de tal forma que o pó / sólido a moer seja uma mistura homogênea no momento da adição.

#### 4.2. Preparação do moinho

Pesam-se as seguintes quantidades e adicionam-se em um moinho rápido de laboratório, cujo interior deverá conter uma carga de bolas de alumina:

- 400 g de argila (argila ou mistura de matérias-primas);
- 160-200 g água (a quantidade dependerá do tipo de argila); e
- 2-5 minutos de moagem (o tempo dependerá do resíduo que desejamos fixar).

Com as proporções anteriores, varia-se a porcentagem de defloculante, começando com 0,4% calculado sobre o peso do material sólido e adicionando em cada preparação + 0,1% do mesmo chegando até o valor em que a viscosidade ao invés de diminuir, aumente. Após a primeira moagem de 2-5 minutos, cada adição de 0,1% é mantida apenas ½ minuto na moagem.

É importante ressaltar que o procedimento adequado para uma correta representação, seria a preparação de um moinho independente para cada % de defloculante adicionado. Quando isso não for possível por dispor de pouca quantidade de amostra, deve-se realizar o processo de adição descrito anteriormente, tentando somar o menor tempo possível em cada adição, de forma que o resíduo da barbotina não diminua muito.

#### 4.3. Descarga do moinho

As variáveis que deveremos medir inclusive no momento da descarga são:

- Densidade, (g/cm<sup>3</sup>) com ajuda de um picnômetro;
- Viscosidade, (segundos) com ajuda de um Copo Ford N° 4; e
- Resíduo, % em 100 cm<sup>3</sup> de barbotina, através uma peneira de 45 ou de 63 µm.

Posteriormente deve-se realizar uma medida da viscosidade após ½ hora para avaliar o aumento da mesma e também analisar o aspecto da barbotina.

Finalmente é medida a viscosidade em cada hora durante pelo menos 4 horas, mantendo uma agitação suave da mesma.

## 5. Determinação do STD

Com o procedimento anterior, serão reproduzidas as condições de produção da fábrica utilizando as dosificações e porcentagens assinaladas por cada fabricante.

Uma vez obtidos os dados de densidade e viscosidade de barbotina equivalentes aos de produção, pode-se assegurar que foi encontrado o STD com o qual serão feitas comparações em relação os demais produtos defloculantes. Dessa forma, deve-se simplesmente variar o defloculante STD utilizado (os quais foram objetos de ensaio) em idênticas proporções e comparar os valores das barbotinas obtidas comparativamente.

## 6. Resultados Comparativos

A seguir são apresentados os resultados comparativos obtidos em uma série de ensaios paralelos de defloculantes utilizados tradicionalmente no setor cerâmico e os novos produtos desenvolvidos e formulados para otimizar o processo de moagem, da série DECO DEF (Figuras 1 e 2).

Nos gráficos é possível notar a melhora da eficiência defloculativa dos produtos de formulação DECO DEF frente aos defloculantes utilizados tradicionalmente no setor cerâmico, STPP e SILICATO SÓDICO.

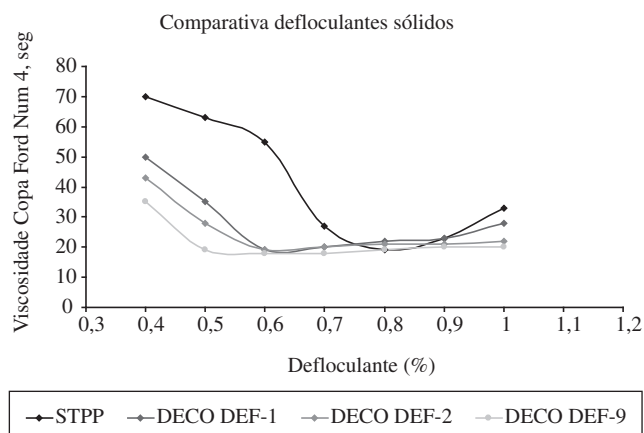
## 7. Diferentes Alternativas Defloculantes

DECOROIL recomenda de forma geral a utilização de defloculantes sólidos para sistemas de moagem descontínuos e líquidos para sistemas contínuos.

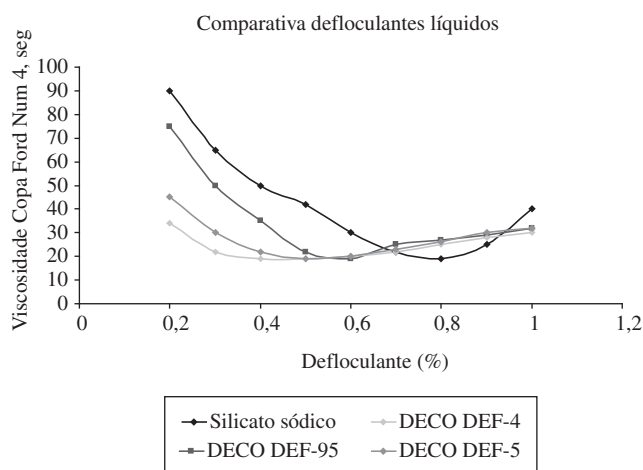
Cada tipo de defloculante apresenta vantagens e desvantagens (Tabela 1):

**Tabela 1.** Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de defloculantes.

|              | Defloculantes sólidos  | Defloculantes líquidos   |
|--------------|--|--|
| Vantagens    | Maior estabilidade da barbotina frente à tixotropia  | Maior facilidade para sua dosificação, sobre tudo em moagem continua   |
|              | Menor utilização de espaço em estoque  | Maior eficácia percentual defloculante   |
|              | Muito mais econômicos que os tradicionais, STPP, HEXAMETA  | Muito mais eficientes que os tradicionais, WATER GLASS – SILICATO SÓDICO   |
|              | Maior estabilidade no preço ao longo do ano  | Otimização do tempo de moagem por uma maior eficiência na moagem.  |
| Desvantagens | Dificuldade para sua dosificação   | Diminuição da resistência mecânica da peça em cru  |
|              | Dependendo da composição da barbotina, pode ser necessária a adição de pequenas porcentagens de STPP para quebrar a tixotropia | Dependendo da composição da barbotina, pode ser necessária a adição de pequenas porcentagens de STPP para quebrar a tixotropia |



**Figura 1.** Serie sólida: DECO DEF-1, DECO DEF-2, DECO DEF-9 frente a STPP.



**Figura 2.** Serie líquida: DECO DEF-4, DECO DEF-5, DECO DEF-95 frente a Silicato sódico.