

## Avaliação Comparativa e Caracterização de Tripolifosfatos de Sódio Comerciais

**Natália M. Perez, Fábio G. Melchades, Anselmo O. Boschi\***

*Laboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa,  
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar,  
Rodovia Washington Luiz, km 235, CP 2068, 13574-970, São Carlos - SP, Brasil  
\*e-mail: daob@ufscar.br*

**Resumo:** Os objetivos do presente trabalho foram avaliar comparativamente amostras comerciais de tripolifosfato de sódio (TPF) utilizados industrialmente como defloculantes para esmaltes e buscar, através de técnicas de caracterização apropriadas, identificar as razões para as diferenças observadas. A avaliação do desempenho dos TPFs como defloculante foi feita através de curvas de defloração em condições padronizadas. Para a caracterização foram utilizadas, além das curvas de defloração, as técnicas de microscopia eletrônica de varredura com EDS e difração de raios X. Os resultados obtidos mostram diferenças consideráveis do desempenho dos TPFs e os resultados das caracterizações explicam as razões para essas diferenças.

**Palavras-chave:** *tripolifosfato de sódio, defloração, esmaltes.*

### 1. Introdução

O tripolifosfato de sódio (TPF) é o composto mais utilizado para a defloração de esmaltes cerâmicos e, portanto é um insumo extremamente importante. O ajuste das propriedades reológicas das suspensões de esmaltes é fundamental para assegurar uma boa aplicação sobre os suportes cerâmicos e os defloculantes desempenham papel fundamental nesse ajuste.

Nesse cenário, o defloculante a ser utilizado deve ser criteriosamente escolhido para assegurar o melhor desempenho possível nessa etapa tão importante do processo de fabricação de produtos cerâmicos, a esmaltação, e variações das características dos mesmos devem ser evitadas, pois podem afetar significativamente a qualidade do produto final.

Nesse contexto os objetivos do presente trabalho foram: 1) avaliar comparativamente defloculantes (TPFs) comerciais e 2) identificar as causas das diferenças observadas. Espera-se com este trabalho contribuir para que os responsáveis pela escolha dos defloculantes fiquem mais atentos a todos os aspectos envolvidos.

#### 1.1 O tripolifosfato de sódio (TPF)

O tripolifosfato de sódio (também denominado tripolifosfato pentassódico e trifosfato de sódio) é usualmente representado pela fórmula molecular  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$  e é fornecido comercialmente como um pó branco, inodoro de densidade 0,7 a 1,0 g.cm<sup>-3</sup>, peso molecular de 367,88 g.mol<sup>-1</sup> e com ponto de fusão entre 650 e 1000 °C. Sua solução aquosa a 1%, a 25 °C, apresenta pH entre 9,5 e 10,5. A Figura 1 apresenta a fórmula estrutural do TPF.

Em relação à composição química um fator relevante é a relação mássica  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{O}^{[1]}$ . Essa relação para o TPF puro é 1,37; valores diferentes indicam a presença de outras substâncias.

Do ponto de vista estrutural existem 3 formas cristalinas<sup>1,3,4</sup> de TPF: forma I, forma II e hexahidratada. Essas fases são identificadas através da técnica de difração de raios X e se diferenciam por apresentarem diferenças na coordenação do íon sódio. A principal diferença entre elas, do ponto de vista da capacidade defloração, está na diferença de solubilidade em água, sendo a forma I a mais solúvel dentre os três tipos.

O tamanho das partículas do TPF influencia a solubilização em água – quanto menor o tamanho de partícula, maior a área superficial e, portanto mais rápida será a solubilização.

A ação do TPF como defloculante em suspensões de esmaltes se dá através de dois mecanismos<sup>1</sup>:

- Adsorção de suas moléculas na superfície das partículas provocando repulsão de caráter eletro-estérica entre elas;
- Complexação de cátions flocculantes ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ), através da formação de compostos insolúveis.

A presença do TPF influencia as forças de interação entre as partículas da suspensão e conseqüentemente suas características reológicas. Assim sendo, através do teor adequado do defloculante apropriado (ou mistura deles) pode-se conseguir suspensões com elevada concentração de sólidos (elevada densidade) e propriedades reológicas (viscosidade, etc.) compatíveis com as exigências do método de aplicação a ser utilizado. A redução do teor de água evita uma série de problemas, tais como a curvatura das peças, perda de resistência mecânica, tempo de secagem, comprimento da linha de esmaltação, etc.

### 2. Materiais e Métodos

Tendo em vista os objetivos apresentados anteriormente, o trabalho experimental foi dividido em duas partes. Na primeira parte, avaliou-se comparativamente o desempenho como defloculante de TPFs comerciais. Para que as amostras fossem as mais representativas possíveis do que efetivamente as indústrias estão utilizando, foram colhidas nas próprias indústrias. A caracterização do desempenho foi feita através de curvas de defloração de suspensões padronizadas de um esmalte transparente de monoporosa, constituído por 90% de frita e 10% de caulim, largamente utilizado pelos fabricantes de revestimentos cerâmicos. As características das suspensões e condições de ensaio foram padronizadas (volume de sólidos de 50%, resíduo de 2,0% - ABNT 325), para assegurar o foco comparativo dos ensaios.

Na segunda parte do trabalho buscaram-se nas características dos TPFs explicações para as diferenças de comportamento observadas na avaliação comparativa. Para isso, os mesmos foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química semi-quantitativa, por EDS.

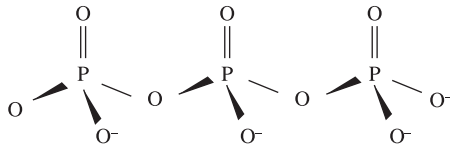


Figura 1. Fórmula estrutural do tripolifosfato de sódio (TPF).

### 3. Resultados e Discussões

#### 3.1. Parte 1: Avaliação comparativa do desempenho dos TPFs

A Figura 2 apresenta as curvas de defloculação da suspensão padrão de esmalte para as 5 amostras de TPF. Pode-se notar que a amostra TPF5 apresentou comportamento bastante distinto das demais e que essa discrepância prejudica a visualização das diferenças entre as demais amostras. Para facilitar essa visualização, as curvas correspondentes às amostras TPF1 a 4 são apresentadas novamente na Figura 3, onde se pode notar que a variação entre as viscosidades mínimas é de aproximadamente 100 cP, o que é bastante considerável e pode afetar significativamente o comportamento da suspensão durante a aplicação do esmalte. As amostras TPF1 e TPF2 foram as que mais reduziram a viscosidade da suspensão de esmalte e apresentaram curvas semelhantes. As amostras TPF3 e TPF4 apresentaram viscosidades mínimas mais elevadas e comportamentos semelhantes.

Os resultados obtidos comprovam a necessidade de um controle rigoroso na escolha do TPF. Nesse sentido cabe salientar que todas as amostras estudadas eram comerciais e estavam sendo usadas por colorificios, como seus defloculantes padrões, empregados na totalidade dos seus engobes e esmaltes fornecidos às indústrias cerâmicas.

#### 3.2. Parte 2: Caracterização dos TPFs

O principal objetivo da caracterização das amostras de TPF é identificar as razões para as diferenças de desempenho observadas na Parte I e apresentadas nas Figuras 2 e 3.

##### 3.2.1. Composição química e razão mássica $P_2O_5 / Na_2O$

A Tabela 1 apresenta a composição química das amostras, determinada de forma semi-quantitativa através do EDS acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

A razão mássica  $P_2O_5/Na_2O$  para o TPF puro é 1,37. Desta forma, qualquer desvio desse valor indica a presença de impurezas. As impurezas mais comumente são: pirofosfatos, trimetafosfatos, fosfatos não reagidos, polifosfatos de cadeia longa, cloretos e sulfatos, associados à água introduzida na preparação do produto.

A Tabela 2 apresenta as razões  $P_2O_5/Na_2O$  calculadas a partir dos resultados apresentados na Tabela 1. Pode-se perceber que somente o TPF1 apresentou a razão teórica, o que é compatível com o fato de ter alcançado o menor ponto de viscosidade mínima (Figura 2). As similaridades das curvas de defloculação das amostras TPF1 e TPF2 e das amostras TPF3 e TPF4 são compatíveis com a proximidade das suas razões  $P_2O_5/Na_2O$ . O comportamento discrepante do TPF5 é compatível com o fato de que sua razão  $P_2O_5/Na_2O$  foi a que mais se afastou do valor teórico e, além disso, detectou-se a presença de cloro, o que sugere a presença de um contaminante, que atua como floculante, ou seja, efeito oposto ao do TPF.

Assim, muito embora a determinação da composição química tenha sido semi-quantitativa, os resultados obtidos sugerem que a razão  $P_2O_5/Na_2O$  é um bom indicador da pureza do TPF e se relaciona bastante bem com o desempenho dos mesmos como defloculantes.

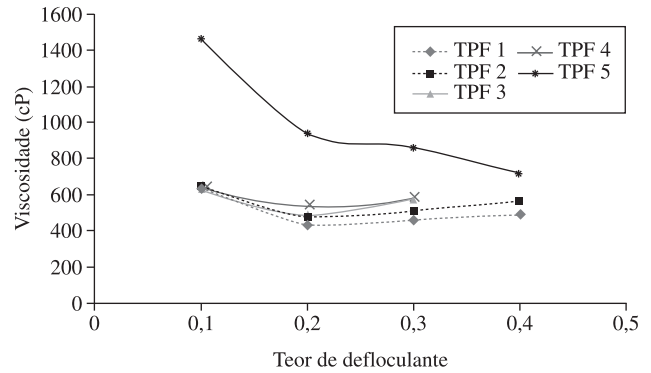


Figura 2. Curvas de defloculação de suspensão padrão de esmalte utilizando como defloculante as cinco amostras de TPF.

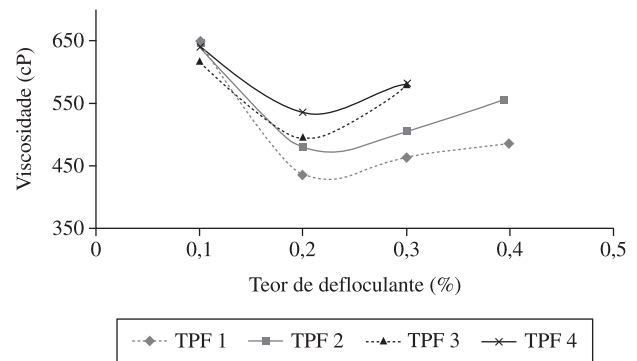


Figura 3. Curvas de defloculação de suspensão padrão de esmalte utilizando como defloculante as amostras TPF1, TPF2, TPF3 e TPF4.

Tabela 1. Composição química semi-quantitativa das amostras de TPF, determinada por EDS acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Elementos (%)	TPF 1	TPF 2	TPF 3	TPF 4	TPF 5
C	1,65	3,11	1,92	1,63	1,24
O	8,76	6,22	9,61	9,96	5,21
Na	37,32	37,2	38,99	38,98	31,03
Si	0,37	-	-	-	0,11
P	51,16	53,48	49,47	49,43	28,97
Cl	-	-	-	-	32,73
K	-	-	-	-	0,44
Ca	-	-	-	-	0,28
S	0,74	-	-	-	-

##### 3.2.2. Estruturas cristalinas (difração de raios X)

A Tabela 3 apresenta de forma resumida os resultados da caracterização das amostras de TPF por difração de raios X.

Como mencionado anteriormente, o TPF pode estar em três estruturas cristalinas diferentes: forma I, forma II e hexahidratada. A forma II está presente em todas as amostras, a forma I nas amostras TPF2, TPF3 e TPF4 e a forma hexahidratada nas amostras TPF1, TPF2, TPF4 e TPF5, sendo que os teores, avaliados com base na altura dos picos correspondentes a cada fase, variam de amostra para amostra. Tendo em vista que a capacidade de refletir os raios X depende da estrutura cristalina, a comparação direta das alturas dos picos como indicadores dos

**Tabela 2.** Razão mássica  $P_2O_5/Na_2O$  dos TPFs estudados.

Amostra	$P_2O_5/Na_2O$
TPF 1	1,37
TPF 2	1,43
TPF 3	1,27
TPF 4	1,27
TPF 5	0,93

**Tabela 3.** Relação entre fases cristalinas capacidade defloculante dos TPFs.

Amostra	Fases cristalinas			Viscosidade mínima (cP)
	Forma I	Forma II	Hexahidratado	
TPF 1	–	*	*	435
TPF 2	***	***	***	480
TPF 3	**	**	–	495
TPF 4	**	**	**	535
TPF 5	–	*	*	720

Intensidade dos picos: \*\*\*alta, \*\*média, \*baixa.

teores de cada fase fica comprometida. Portanto, as intensidades apresentadas na Tabela 3 só podem ser utilizadas como indicativas da variação dos teores de cada fase de uma amostra para a outra. Sob essa ótica e lembrando que a forma I é a que apresenta maior solubilidade, e, portanto, deveria favorecer o desempenho como defloculante, os resultados apresentados na Tabela 3 são coerentes com o melhor desempenho do TPF2 em relação ao TPF3, TPF4 e TPF5. Entretanto, a baixa intensidade observada para o TPF1 não é compatível com o fato desta amostra ser a que apresentou o melhor desempenho (Figura 3). O difratograma da amostra TPF5 indicou a presença de cloreto de sódio (NaCl), que certamente afetou significativamente seu desempenho e foi, pelo menos em parte, responsável pelo comportamento anômalo observado na Figura 3.

A caracterização do TPF por difração de raios X, muito embora tenha contribuído para explicar as diferenças de comportamento das amostras TPF2, TPF3, TPF4 e TPF5 (Figuras 2 e 3), não foi capaz de justificar o bom desempenho da amostra TPF1. O melhor desempenho desta amostra provavelmente está associado à maior pureza do fosfato de sódio, conforme detectado através da relação  $P_2O_5/Na_2O$  apresentada anteriormente.

### 3.2.3. Análise morfológica (microscopia eletrônica de varredura)

A observação dos TPFs estudados ao microscópio eletrônico de varredura permitiu notar que as amostras TPF1, TPF2, TPF3 e TPF4 não apresentam diferenças significativas de composição química, pois foram observados com o detector de elétrons retroespalhados, que evidencia o contraste químico do material. Entretanto, a amostra TPF5 apresentou significativas variações de contraste. A análise pontual das áreas mais claras permitiu a identificação dos cristais de cloreto de sódio que haviam sido identificados pela difração de raios X.

No que se refere ao tamanho das partículas, observou-se que o TPF 4 era o mais grosseiro, o que pode fazer com que sua velocidade de dissolução seja menor, e consequentemente prejudicar seu desempenho.

## 4. Conclusões

Considerando-se que as amostras de TPF estudadas estavam sendo utilizadas industrialmente e apresentaram diferenças significativas de desempenho, pôde-se concluir que maior atenção deve ser dada à escolha do TPF.

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho se mostraram satisfatórias para orientar na seleção de um TPF que apresente bom desempenho.

Sob o ponto de vista industrial, estas análises se mostraram úteis tanto para os fornecedores quanto para os usuários de TPF, para que desta forma possam se assegurar que o produto irá desempenhar sua função, e qualquer desvio do comportamento esperado, pode ser de outras variáveis (compostos utilizados na produção de esmaltes e engobes) e não do defloculante.

## Referências

- BOU, E. et al. Controle da qualidade dos tripolifosfatos sódicos empregados na fabricação de engobes e esmaltes. *Cerâmica Industrial*, v. 5, n. 4, p. 13-20, 2000.
- MORENO, A. B. Adequação das propriedades de tintas e esmaltes aos sistemas de aplicação e técnicas decorativas. Parte I: Esmaltação. *Cerâmica Industrial*, v. 5, n. 5, p. 11-18, 2000.
- CHECCINATO, F. et al. Diferenças na efetividade do tripolifosfato de sódio levando-se em consideração suas estruturas cristalinas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA- CBC, 46, 2002, São Paulo, Brasil. *Anais...*
- CHECCINATO, F. et al. Study of the Crystalline Structure of the Sodium Tripolyphosphates, *Acta Microscopica*. In: CONGRESS OF THE BRASILIAN SOCIETY FOR MICROSCOPY AND MICRANALYSIS, 28, 2001, Água de Lindóia, Brasil. *Anais...*