

Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas

(Deflocculation of triaxial ceramic suspensions using a mixture design approach)

C. M. Gomes¹, J. P. dos Reis², J. F. Luiz³, A. P. N. de Oliveira^{1,3}, D. Hotza^{1,4}

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PGMAT/LABMAT/UFSC

²Graduação em Engenharia Química - EQA/LABMAC/UFSC

³Centro de Tecnologia em Cerâmica e Materiais - CTCmat

⁴Departamento de Engenharia Química - EQA/UFSC

C.P. 476, Florianópolis, SC 88040-900

hotza@enq.ufsc.br

Resumo

A avaliação das propriedades reológicas de suspensões é uma parte importante no desenvolvimento de massas cerâmicas. Em processamento via úmida, o fator reológico pode ser limitante ao emprego tanto de determinada matéria-prima quanto do agente defloculante. Nesse sentido, a abordagem integrada da formulação de massas cerâmicas triaxiais juntamente com o auxílio do delineamento de misturas visa a diminuição do número de experimentos necessários para determinação de propriedades ótimas do sistema em estudo, sejam essas propriedades físicas ou reológicas. O presente trabalho tem como objetivo estudar a defloculação de massas cerâmicas triaxiais (argila/feldspato/quartzo) obtidas a partir do delineamento de misturas, através da obtenção de um modelo matemático que represente a concentração ideal de defloculante apresentada por cada composição cerâmica do diagrama triaxial. Para tanto, foram preparadas suspensões aquosas (55% de sólidos), utilizando silicato de sódio anidro (razão molar SiO₂: Na₂O igual a 1.3) como agente defloculante. Curvas de defloculação foram obtidas com o objetivo de determinar a concentração ideal de defloculante. Os resultados mostraram que o aumento na fração argilosa das composições estudadas conduziu a um aumento no consumo de defloculante.

Palavras-chave: processamento cerâmico, silicato de sódio e delineamento de misturas.

Abstract

The evaluation of the rheological properties of suspensions is an important step in the ceramic slurries development. Mainly in wet processing, the rheological factor can be a limitation to the employment of determined raw material as well as the deflocculant agent. In this sense, the integrated approach of triaxial ceramics formulation and the mixture design come as an important aid to decrease the number of experiments necessary to determine the optimum properties of a system, which can be physical or rheological properties. The present work is directed towards to study the deflocculation of triaxial ceramic slurries (clay/feldspar/quartz) obtained from the mixture design, through the determination of a mathematical model that represents the ideal deflocculant concentration presented by each ceramic composition of the triaxial diagram. Aqueous suspensions (55% solids content) were prepared, using dehydrated sodium silicate (1.3 silica modulus) as deflocculant agent. Deflocculation curves were obtained. The results showed that the increase on clay mineral fraction lead the suspensions to higher deflocculant consumption.

Keywords: ceramic processing, sodium silicate and mixture design.

INTRODUÇÃO

A escolha crescente, por parte das indústrias cerâmicas mundiais, pelo processamento via úmida faz com que seja cada vez mais necessário o entendimento das propriedades reológicas das suspensões de pós cerâmicos. Este melhor entendimento pode refletir-se em uma maior homogeneização da massa, redução de defeitos no produto acabado, melhor controle microestrutural e das propriedades cerâmicas, assim

como redução dos custos envolvidos na produção [1]. Para tanto, as suspensões devem apresentar elevada estabilidade à formação de aglomerados, traduzindo-se em baixas viscosidades a elevadas concentrações de sólidos [2].

Em virtude das elevadas energias superficiais que apresentam os pós cerâmicos, quando em meio líquido, as forças de van der Waals atuam no sentido da desestabilização das suspensões, pela formação de aglomerados [3]. Com o objetivo de eliminar esses efeitos, são utilizadas substâncias

que buscam neutralizar essa reatividade entre as partículas. Tais substâncias, denominadas defloculantes, podem atuar segundo três mecanismos básicos: estabilização eletrostática, estérica e eletroestérica [4]. Dentre os defloculantes mais utilizados pela indústria cerâmica, os sais à base de sódio tem importante destaque, por seu baixo custo e considerável efeito defloculante [4].

Em laboratório, a eficiência dos defloculantes é, comumente, investigada através das curvas de defloculação, que objetivam determinar a menor quantidade de defloculante necessária para conduzir as suspensões a seus menores valores de viscosidade aparente. Diversas metodologias [5, 6] vêm sendo propostas com intuito de determinar o ponto ideal ou crítico, uma vez que, devido aos diferentes perfis que as curvas podem apresentar, não é tão óbvia a sua determinação, sendo necessária a realização de um número grande de experimentos. Nesse sentido, a abordagem do delineamento de misturas visa a diminuição do número de experimentos necessários para determinação de propriedades ótimas do sistema em estudo, tais como as propriedades reológicas.

Os planejamentos experimentais para estudo de misturas têm encontrado larga aplicação na ciência, na engenharia e particularmente na indústria [7-10]. A partir de um delineamento de misturas, a resposta ou propriedade muda somente quando são feitas alterações nas proporções dos componentes que fazem parte dessa mistura. Portanto, a finalidade principal de se utilizar essa metodologia é verificar como as respostas ou propriedades de interesse são afetadas pela variação das proporções dos componentes da mistura. Nesse caso, as proporções dos componentes (X_i) não são independentes, pois a soma de todas elas sempre tem que totalizar 100% [10].

Com os resultados obtidos no delineamento de misturas, pode-se utilizar polinômios simplificados, que definem uma superfície de resposta, para relacionar a propriedade de interesse às diversas proporções utilizadas. Isso possibilita a previsão quantitativa das propriedades de qualquer formulação no sistema estudado, fazendo somente alguns experimentos [11].

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a defloculação de massas cerâmicas triaxiais (argila/feldspato/quartzo) obtidas a partir do delineamento de misturas, através da obtenção de um modelo matemático que represente a concentração ideal de defloculante apresentada por cada composição cerâmica do diagrama triaxial.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para formulação das composições, foi utilizada uma mistura de duas argilas plásticas (23,0% da argila A-12 e 77,0% da argila A-39), um feldspato potássico e uma amostra

de quartzo, cedidos gentilmente pela Colorminas (Criciúma, SC). Todas as matérias-primas foram caracterizadas mineralogicamente, por difração de raios X (Philips, modelo X'pert) utilizando radiação $K\alpha$ do Cu e filtro de Ni (40 kV, 20 mA) e, quimicamente, por fluorescência de raios X (Philips, modelo PW2400). A quantificação das fases foi realizada por análise racional, segundo metodologia proposta [12].

As misturas estudadas foram obtidas a partir de um planejamento simplex $\{3, 2\}$, ampliado com três pontos do centróide.

Procedimento Experimental

Suspensões cerâmicas com 55% de sólidos foram preparadas em moinho planetário de laboratório, utilizando esferas de alumina como carga moedora, até resíduo inferior a 2%, em massa. Como defloculante, foi utilizado silicato de sódio anidro, cedido gentilmente pela Manchester Química, (Criciúma, SC), apresentando razão molar Na_2O/SiO_2 igual a 1,3, adicionado anteriormente à etapa de moagem, procedimento similar ao industrial [13].

As medidas de viscosidade foram tomadas em viscosímetro rotacional, com geometria de cilindros concêntricos, modelo Bohlin Visco 88 BV - Bohlin Instruments, a uma taxa de cisalhamento de $42 s^{-1}$, característica das etapas de mistura. As curvas de defloculação foram obtidas a partir da adição de quantidades crescentes de defloculante. No entanto, para que fosse possível a aplicação do delineamento de misturas, era necessário determinar, para cada composição, apenas uma concentração de defloculante que conduzisse as suspensões a um valor mínimo de viscosidade aparente. Esta concentração, denominada concentração ideal de defloculante (CID), foi determinada como sendo o ponto experimental que apresentasse o menor valor de viscosidade aparente, quando considerados dois pontos experimentais adjacentes, conforme apresentado na Fig. 1.

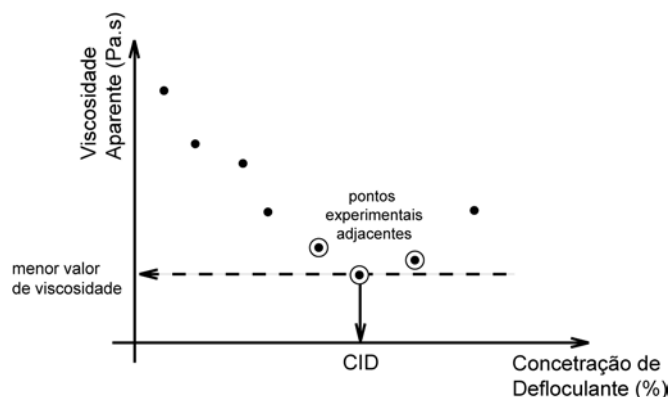


Figura 1: Representação da metodologia aplicada para determinação do ponto de concentração ideal de defloculante.

[Figure 1: Representation of the methodology applied to determine the ideal defloculant concentration.]

Com a determinação dos valores de CID, foi possível gerar uma equação regressiva correlacionando esses valores com as frações mássicas de cada matéria-prima presentes nas misturas. Todas as regressões foram obtidas com auxílio do software Statistica (StafSoft, 2000).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composições das mistura obtidas através do Simplex

Os limites inferiores utilizados para cálculo das composições foram estabelecidos considerando as diferentes funções que cada matéria-prima exerce no processamento cerâmico, sendo estes de 20%, em peso, para a fração argilominerais e 15%, em peso, para as frações feldspato e quartzo. A partir da determinação desses limites foi possível obter o diagrama ternário ou triaxial de misturas em L-pseudocomponentes, utilizando uma rede simplex {3,2} aumentada com três pontos no centróide, conforme visualizado na Fig. 2.

Através da Fig. 2, pode-se observar que mesmo considerando os percentuais das fases feldspato e quartzo, decorrentes da mistura das argilas (percentuais determinados através da quantificação das fases via análise racional), todas as composições, em pseudocomponentes, apresentaram-se dentro da nova região de matérias-primas originais (região de misturas), implicando na viabilidade do estudo das 10 misturas.

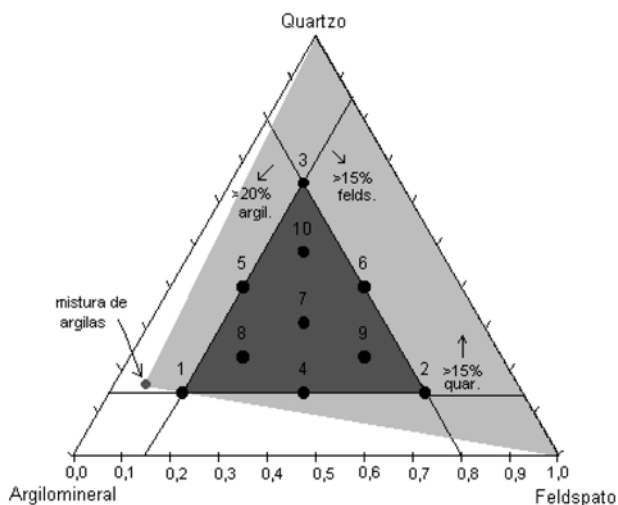


Figura 2: Diagrama triaxial de matérias-primas, apresentando a região de misturas, a região restrita de pseudocomponentes e os pontos obtidos através do Simplex.

[Figure 2: The ternary system of raw materials, showing the mixture region, the restricted pseudocomponents triangle and the simplex points.]

A Tabela I apresenta as 10 composições de misturas ($M_i, i=1, 2, \dots, 10$) em termos de componentes independentes, assim como os respectivos valores de CID.

Tabela I - Composições obtidas através do delineamento de misturas e seus respectivos valores de CID.

[Table I - Composition of design mixtures and corresponding measured values of CID.]

Misturas	Frações mássicas		CID (% em peso)	
	Argilomineral	Feldspato	Quartzo	Silicato de sódio
1	0,700	0,150	0,150	0,67
2	0,200	0,650	0,150	0,00
3	0,200	0,150	0,650	0,20
4	0,450	0,400	0,150	0,30
5	0,450	0,150	0,400	0,23
6	0,200	0,400	0,400	0,13
7	0,367	0,317	0,316	0,34
8	0,533	0,23	0,234	0,47
9	0,283	0,483	0,234	0,13
10	0,283	0,233	0,484	0,20

A partir dos resultados apresentados na Tabela I, foi possível, então, gerar equações regressivas ou modelos, correlacionando as frações mássicas dos componentes originais com a CID. Três tipos de regressão puderam ser avaliadas, a um nível de significância de 10%. A Tabela II apresenta as estatísticas observadas nas diferentes regressões ou modelos.

Utilizando a abordagem do teste F (valor de F maior possível), pode-se observar que os modelos linear e cúbico especial apresentaram os melhores valores desta estatística (0,8496 e 0,9639, respectivamente). No entanto, para os valores do coeficiente de correlação ajustado R^2_A , indicativo do grau de variabilidade do modelo, observa-se que o valor apresentado pelo modelo cúbico simples, 0,9639, é estatisticamente mais significativo quando comparado ao modelo linear.

A equação final, para o modelo cúbico simples, correlacionando os valores de CID com as frações mássicas dos componentes originais é apresentada a seguir:

$$\text{CID (\% em peso)} = 1,998X_C + 0,314X_F + 1,261X_Q + 4,741X_CX_F - 7,403X_CX_Q - 5,214X_FX_Q + 27,783X_CX_FX_Q \quad (A)$$

onde X_C representa a fração mássica de argilomineral, X_F a fração mássica de feldspato e X_Q a fração mássica de quartzo. Através da equação (A), pode-se observar que cada componente individual e a interação dos três possuem efeito

Tabela II - Principais estatísticas relevantes para análise de variância*.
 [Table II - Major statistical properties for a variance analysis*.]

Modelo	SQR	gl	MQR	SQr	gl	MQr	Teste F	valor P	R ²	R ² _A
Linear	0,2907	2	0,1453	0,0349	7	0,0055	26,4290	0,0005	0,8805	0,8496
Quadrático	0,0228	3	0,0076	0,0156	4	0,0039	1,9412	0,2647	0,9524	0,8928
Cúbico										
Especial	0,0119	1	0,0117	0,0039	3	0,0013	8,8867	0,0585	0,9879	0,9639
Ajuste total	0,3292	9	0,0365							

*SQR: soma quadrática da regressão; gl: graus de liberdade; MQR: média quadrática da regressão; SQr: soma quadrática dos resíduos; MQr: média quadrática dos resíduos; R²: coeficiente de correlação; R²_A: R² ajustado.

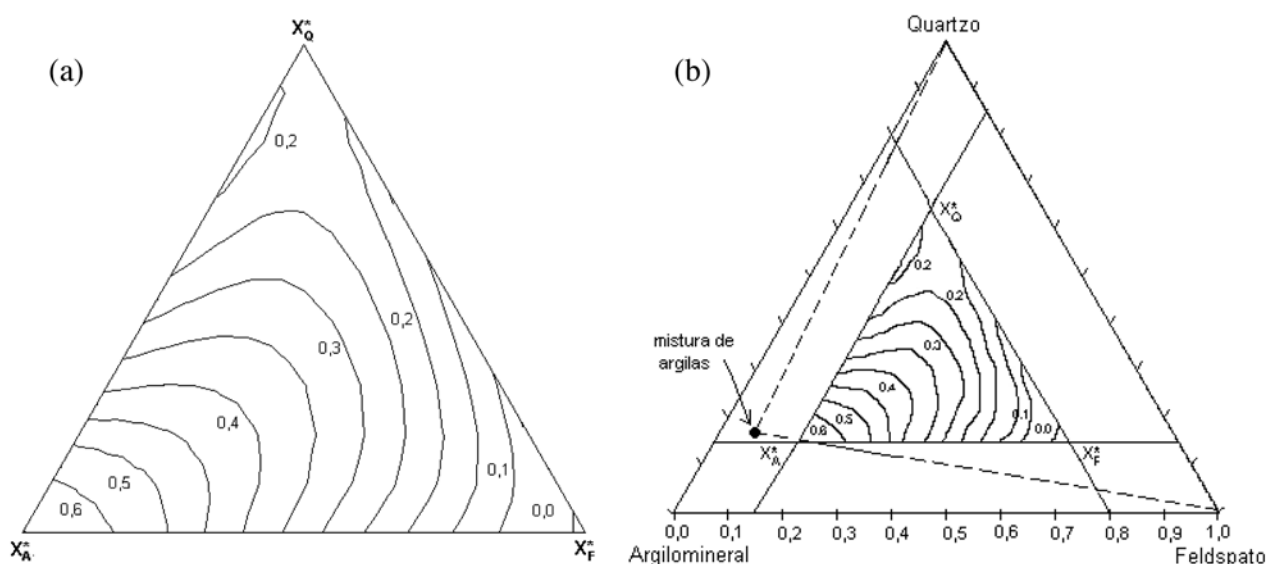


Figura 3: Curvas de nível: (a) expressas em pseudocomponentes (b) localizadas no diagrama triaxial de componentes originais.
 [Figure 3: Constant contour plots: (a) expressed in terms of pseudocomponents and (b) original components.]

sinérgico no valor da CID, enquanto que as misturas binárias possuem um efeito antagônico nos valores de CID.

A Fig. 3a apresenta as curvas de nível, referentes à projeção da superfície de resposta, calculadas para os valores de CID, em pseudocomponentes, onde pode ser observado que o aumento na fração mássica de argilomineral conduz a um maior consumo de defloculante. Segundo Yildiz [14], esse aumento no consumo de defloculante pode ser atribuído ao maior número de ligações insatisfeitas presentes na superfície dos argilominerais. Na Fig. 3b, observa-se que as composições que apresentaram os menores valores de concentração de defloculante estão localizadas para teores de argilominerais entre 20 e 25%, teores de feldspato entre 50 e 65% e quartzo entre 15 e 20%, em peso. Esse baixo consumo de defloculante, em composições que apresentaram elevados teores de materiais não-plásticos, pode ser atribuído a impossibilidade de

adsorção superficial de íons apresentada por essa classe de matérias-primas [15].

As Figs. 4a e 4b apresentam as curvas de deflocação das suspensões das composições de misturas, de acordo com a localização no diagrama triaxial.

Através de uma análise conjunta das Fig 4a e 4b pode-se observar que os menores valores de viscosidade foram encontrados para as composições localizadas próximo aos vértices do feldspato e do quartzo. No entanto, essas composições apresentaram-se instáveis, com sedimentação total da massa em um período de 48 h devido, provavelmente, à elevada densidade dos componentes feldspato e quartzo.

Dentre as misturas localizadas próximas ao vértice do argilomineral, observa-se que as composições 1, 4, 5 e 8 apresentaram-se em estado sobredefloculado, com elevados valores de viscosidade aparente.

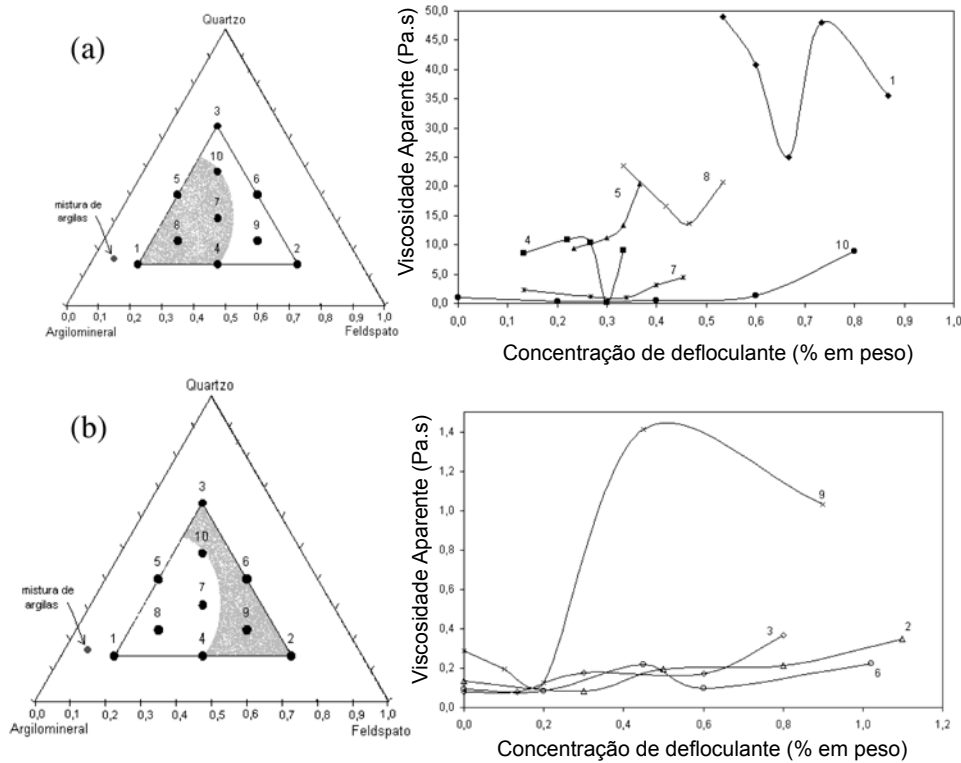


Figura 4: Diagrama triaxial e curvas de deflocação das composições de misturas. (a) região próxima ao vértice do argilomineral (b) região próxima aos vértices do feldspato e quartzo.
 [Figure 4: Ternary diagram and deflocculation curves presented by mixtures. (a) region next to the clay mineral vertex (b) region next to the feldspar and quartz vertex.]

Teste de adequação do modelo

Antes de considerar o modelo escolhido como sendo adequado para descrever o comportamento da CID em função das frações mássicas dos componentes originais, faz-se necessário realizar análise dos resíduos. A Fig. 5a apresenta o gráfico dos resíduos originais da CID (diferença entre os valores determinados experimentalmente e os valores estimados pelo

modelo) em função dos valores preditos pelo modelo.

Através da Fig. 5a pode-se observar que os erros associados ao modelo cúbico encontram-se aleatoriamente distribuídos em torno de um valor médio igual a zero, estando não-correlacionados, com variância constante. A Fig. 5b mostra que uma linha reta pode ser ajustada quando relaciona-se os resíduos com os valores esperados da normal, indicando que o modelo segue uma distribuição normal [16, 17].

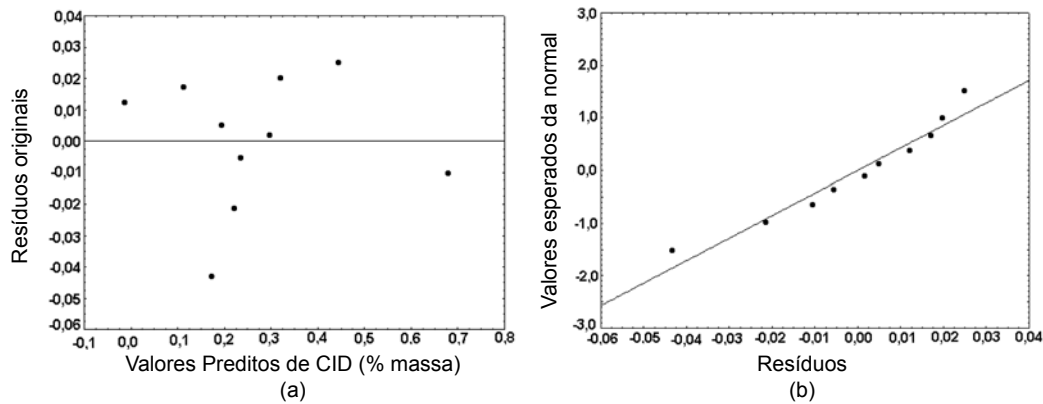


Figura 5: (a) Resíduos versus valores preditos da CID, (b) curva de probabilidade da normal para os valores de resíduos da CID.
 [Figure 5: (a) Raw residuals versus predicted CID values, (b) normal probability curve for the CID residual.]

Em resumo, a equação (A) pode ser tomada como sendo estatisticamente significativa para descrever o comportamento da CID em função das frações mássicas dos componentes originais.

Gráficos de resposta de componentes originais

Os gráficos de resposta de componentes originais (*response trace plots*) são uma abordagem interessante quando é necessário visualizar a influência individual de cada matéria-prima sobre a propriedade analisada. Estes gráficos apresentam uma estimativa da variação da propriedade estudada, em função da composição (em pseudocomponentes), quando tomamos uma linha reta que parte dos vértices de cada componente passando por um ponto de referência. Nesses casos, enquanto há variação de um componente, a proporção entre os outros dois permanece constante, conforme pode ser visualizado na Fig. 6. O ponto de referência adotado foi a composição presente no centróide do simplex, que corresponde a 33,33% de argilomineral, 23,33% de feldspato e 43,34% de quartzo, em peso.

Na Fig. 6 são utilizados três eixos auxiliares para permitir a conversão direta das frações mássicas, em pseudocomponentes, para componentes originais. Através da Fig. 6, torna-se mais fácil visualizar que a concentração ideal de defloculante é significativamente afetada pelo aumento na fração mássica de argilominerais, tendendo sempre à maximização, enquanto que tanto feldspato quanto quartzo, tendem a minimizar o consumo de defloculante. Composições com teores superiores a 35%, em peso, de feldspato ou quartzo (componentes originais) tendem a minimizar o consumo de defloculante.

Validação dos experimentos

Para verificar o modelo estatístico obtido para a concentração ideal de defloculante em função das frações mássicas de argilominerais, feldspato e quartzo, a mistura *M2* foi escolhida para avaliar os erros do modelo. O valor calculado de CID, obtido através da equação (A), foi de 0,195%, enquanto que o valor experimental (Tabela I) foi de 0,20%, em peso. Sendo assim, o erro introduzido pelo modelo foi de 2,45%, quando comparado com o valor experimental, validando, dessa forma, o modelo especial cúbico obtido.

CONCLUSÕES

A utilização do delineamento de misturas com o objetivo de modelar matematicamente a concentração ideal de defloculante (CID) de composições cerâmicas triaxiais mostrou-se bastante adequada, sendo possível a obtenção de um modelo do tipo cúbico especial que correlacionasse a CID com as proporções das matérias-primas nas misturas. É importante ressaltar a utilização de análises estatísticas, testes de adequação do modelo escolhido, assim como sua validação experimental, abordagens pouco exploradas nos trabalhos publicados nessa área.

Através das curvas de nível e dos gráficos de resposta de componentes originais foi possível observar que o aumento no teor de argilomineral conduz diretamente a um aumento no consumo de defloculante, enquanto que composições com teores acima de 35%, em peso, de feldspato ou quartzo tendem a consumir teores decrescentes de defloculante, podendo este fato ser atribuído a não adsorção dos íons defloculantes nas superfícies dessa classe de materiais.

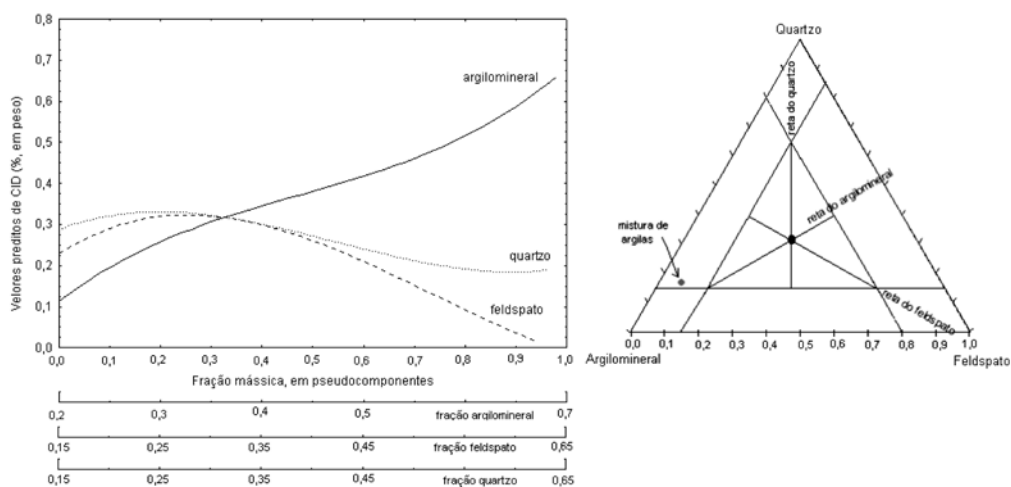


Figura 6: Gráficos de resposta de componentes individuais da CID (as composições movem-se a partir do centróide ao longo de cada reta que parte dos vértices dos componentes puros, em pseudocomponentes, conforme observado no diagrama triaxial à direita).

[Figure 6: Predicted CID trace plots (the composition moves away from the simplex centroid along lines that go through the apex, as shown in the diagram on the right).]

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, a empresa Colorminas pelo fornecimento das amostras, a empresa Manchester Química S.A. pelo fornecimento do defloculante, ao CTCmat (Criciúma, SC) pela realização de alguns ensaios e ao suporte laboratorial do LABMAT/EMC/UFSC e LABMAC/EQA/UFSC.

REFERÊNCIAS

- [1] I. R. de Oliveira, A. R. Studart, R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, *Dispersão e Empacotamento de Partículas*, Fazendo Arte Editorial, S. Paulo, Brasil (2000) p. 29.
- [2] D. R. Dinger, *Rheology for Ceramists*, Morris, Kearney, NE (2002) p. 104.
- [3] N. N. Staneva, I. H. Kasabov, H. A. Lonchev, *Ceram. Int.* **21** (1995) 119.
- [4] R. F. Ortega, V. C. Pandolfelli, J. A. Rodrigues, D. P. F. Souza, *Cerâmica* **43**, 279 (1997) 5.
- [5] P. Souza Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol.2, Ed. Edgard Blücher Ltda., S. Paulo, Brasil (1989).
- [6] C. M. Gomes, J. P. dos Reis, A. P. N. de Oliveira, J. A. R. de Souza, D. Hotza, *Anais do V Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, UFRJ (2003).
- [7] C. H. Yang, Y. J. Li, T. C. Wen, *Ind. & Eng. Chem. Res.* **36**, 5 (1997) 1614-1621.
- [8] C. H. Yang, H. J. Yang, T. C. Wen, M. S. Wu, J. S. Chang, *Polymer* **40**, 4 (1999) 871-885.
- [9] J. A. Cornell, P. J. Ramsey, *Technometrics* **40**, 1 (1998) 48-61.
- [10] B. Barros Neto, I. E. Scarminio, R. E. Bruns, *Planejamento e Otimização de Experimentos*, 2ª Ed., Editora da Unicamp, Campinas, SP (1996).
- [11] L. M. Schabbach, A. P. N. Oliveira, M. C. Fredel, D. Hotza, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **82** (2003) 47-50.
- [12] C. Coelho, N. Roqueiro, D. Hotza, *Mater. Lett.* **52** (2002) 394.
- [13] F. R. Pereira, A. P. N. Oliveira, A. De Noni Jr., D. Hotza, A. M. Segadães, J. A. Labrincha, *Ind. Ceram.* **23** (2003) 87.
- [14] N. Yildiz, M. Erol, B. Baran, Y. Sarikaya, A. Calimli, *Appl. Clay Sci.* **13** (1998) 65.
- [15] P. Pozzi, C. Galassi, *La Reologia dei Materiali Ceramici Tradizionali*, Faenza (1994) p. 100.
- [16] J. A. Cornell, *Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixture Data*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York (2002).
- [17] R. H. Myers, D. C. Montgomery, *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, John Wiley & Sons, New York (2002).
- (*Rec. 01/07/2004, Ac. 30/07/2005*)