

## INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE DEFLOCULANTE, LIGANTE E PARTÍCULAS DE ALUMINA NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES A BASE DE FRITA E CAULIM

Dachamir Hotza, Márcio C. Fredel, João B. Rodrigues Neto e Orestes E. Alarcon

Departamento de Engenharia Mecânica - EMC - Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC - CP 476 - Campus Universitário - 88040-900 - Florianópolis - SC

Centro de Tecnologia em Cerâmica - CTC - Rua Gal. Lauro Sodré, 300 - 88802-330 - Criciúma - SC

Recebido em 2/12/96; aceito em 10/9/97

**INFLUENCE OF ADDED DEFFLOCULANT, BINDER AND ALUMINA PARTICLES ON THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF ENAMEL SUSPENSIONS.** Enamel suspensions were characterized according to their rheological behavior. The suspensions presented a pseudoplastic behavior, yield stress and thixotropy, with or without the presence of deffloculant. Added carboxymethylcellulose increases the apparent viscosity of enamel suspensions and interacts complexly with the deffloculant, here sodium silicate. Addition of crystalline particles of two types of alumina, used to improve the wear resistance of ceramic glazes, also change strongly the rheological behavior of the suspensions. Added high specific area, irregular alumina particles produce a higher increase of the apparent viscosity of enamel suspensions compared to rounded ones.

**Keywords:** rheology; enamel; suspension.

### INTRODUÇÃO

O conhecimento e a adequação do comportamento reológico de suspensões de esmalte é de fundamental importância para a obtenção de revestimentos cerâmicos vidrados de elevada qualidade. A correta aplicação da suspensão sobre o revestimento cerâmico, assim como as características da cobertura de esmalte a cru e do vidrado são fortemente dependentes das propriedades reológicas da suspensão de esmalte.

As suspensões de esmalte apresentam geralmente um comportamento pseudoplástico com uma tensão limite de escoamento, que pode ser descrito pelo modelo de Herschel-Bulkley<sup>1</sup>,

$$\tau = \tau_Y + KD^n \quad (1)$$

onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento,  $\tau_Y$  a tensão limite de escoamento,  $K$  é o índice de consistência,  $D$  o gradiente de velocidade e  $n$  ( $< 1$ ) a constante de pseudoplasticidade, a qual indica o desvio do comportamento plástico ideal ou de Bingham (quando  $n=1$ ).

No caso particular de  $\tau_Y=0$  e  $n=1$ , a Eq. 1 se reduz a

$$\tau = KD = \eta D \quad (2)$$

A constante de proporcionalidade  $\eta$  é a viscosidade e um fluido que apresenta um comportamento descrito pela Eq. 2 é dito newtoniano. Somente neste caso, a viscosidade é um parâmetro constante do sistema. Nos demais casos,  $\eta$  é função de  $\tau$  e  $D$ , e pode ser chamada pontualmente de viscosidade aparente,  $\eta_{ap}$ . (Eq. 3):

$$\eta_{ap} = f(\tau, D) \quad (3)$$

Portanto, o comportamento reológico de fluidos não-newtonianos, como é geralmente o caso para suspensões cerâmicas, deve ser descrito por uma curva de escoamento, onde se representa  $\tau$  ou  $\eta_{ap}$ , em função de  $D$ .

A presença de aglomerados em suspensões de partículas cerâmicas determina um aumento da tensão limite de escoamento e da viscosidade aparente a baixos gradientes de velocidade. Quando se submete a suspensão a elevados gradientes de velocidade, os aglomerados existentes vão se rompendo até que se chega a um ponto, no qual existem unicamente partículas individualizadas<sup>2</sup>.

Para alguns materiais,  $\tau$  e  $\eta_{ap}$  podem diminuir com o tempo de cisalhamento para um valor particular de  $D$ . Esse comportamento, chamado tixotrópico, é comumente observado para materiais pseudoplásticos, como as barbotinas de massas e esmaltes cerâmicos, quando a orientação e a interação das partículas são alteradas durante o escoamento cisalhante. O comportamento tixotrópico em barbotinas cerâmicas é frequentemente reversível<sup>1</sup>.

Em trabalhos recentes, foram avaliadas as influências de argilominerais<sup>3</sup>, fritas<sup>4</sup>, água<sup>4</sup> e aditivos<sup>3,4</sup> sobre o comportamento reológico de suspensões de esmaltes. Estudos de problemas reológicos específicos de barbotinas de esmaltes podem também ser encontrados na literatura<sup>5</sup>. Por outro lado, a inclusão de partículas cristalinas no vidrado tem sido empregada com a finalidade de aumentar a resistência à abrasão de pisos cerâmicos<sup>6</sup>, embora a sua influência sobre a reologia da barbotina de esmalte ainda não tenha sido analisada.

O objetivo deste trabalho é o estudo do efeito da adição de defloculante, ligante e partículas cristalinas de alumina no comportamento reológico de suspensões de esmaltes, usados na fabricação de pisos cerâmicos vidrados.

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram empregados como componentes das suspensões de esmalte uma frita transparente, caulim, água destilada, carboximetilcelulose (CMC), silicato de sódio ( $\text{NaSiO}_3$ ) e partículas cristalinas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com diferentes características granulométricas. A alumina A apresenta partículas de forma arredondada e tamanho médio de partícula  $d_{50}=90\mu\text{m}$ . A alumina B,  $d_{50}=18\mu\text{m}$ , é constituída de partículas com forma de plaquetas (Lonza TS 50, França).

Em todas as suspensões foi usada uma mistura de 91% em massa de frita e 9% em massa de caulim, a qual foi moída a seco em moinho de bolas até um resíduo inferior a 4% em massa na peneira de abertura de  $44\mu\text{m}$  (tamanho médio de partícula  $d_{50}=5\mu\text{m}$ ). A esta parte sólida foi acrescentada água destilada, de modo a obter uma suspensão com fração mássica de sólidos de 0,60.

Para avaliar a influência da concentração de defloculante, foram adicionadas quantidades crescentes de solução diluída

comercial de  $\text{NaSiO}_3$ , medidas em % mássica em relação à mistura frita e caulim. CMC foi acrescentado na base de 0,3% em massa com respeito à mistura frita e caulim.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi adicionada na proporção de 5% em massa em relação a frita e caulim.

A determinação do comportamento reológico das suspensões foi feita usando um reômetro rotacional Carri-Med CSL 500 (T. A. Instruments, EUA), empregando cilindros duplos concêntricos. As curvas de escoamento foram obtidas variando-se as tensões de cisalhamento em faixas pré-programadas. Para a obtenção das curvas de defloculação, foram tomados valores de viscosidade a partir das curvas de escoamento, correspondentes ao gradiente de velocidade de  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os componentes básicos da suspensão de esmalte (frita e caulim) foram analisados inicialmente quanto a seu comportamento reológico frente a concentrações crescentes de  $\text{NaSiO}_3$ . A suspensão sem defloculante, Fig. 1, mostra-se pseudoplástica ( $n=0,58$ ) com um limite de escoamento  $\tau_y=1,08 \text{ Pa}$  (ver Eq. 1). Além disso, o comportamento tixotrópico, com recuperação da tensão limite de escoamento inicial é evidente. Tal fato pode estar relacionado com a destruição e posterior reconstituição de aglomerados.

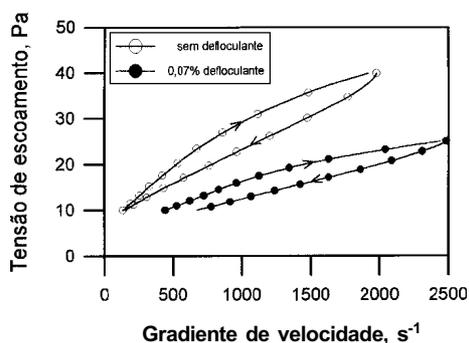


Figura 1. Curva de escoamento ( $\tau$  em função de  $D$ ) para suspensões de frita e caulim, sem e com defloculante (0,070%).

A adição de defloculante causa uma diminuição da viscosidade, ou seja, uma menor tensão de cisalhamento para dado gradiente de velocidade, Fig. 1. A suspensão com defloculante permanece pseudoplástica ( $n=0,55$ ) com um limite de escoamento inferior ( $\tau_y= 0,51 \text{ Pa}$ ) ao observado na suspensão sem defloculante. Além disso, o laço de histerese que caracteriza a tixotropia tem nesse caso uma área menor, o que indica uma maior dificuldade na reestruturação de aglomerados destruídos, compatível com a função de um defloculante.

Os valores de viscosidade aparente podem ser calculados a partir dos valores medidos de tensão de escoamento, de acordo com a Eq. 2. Dessa forma, os resultados da Fig. 1 podem, também, ser expressos conforme a Fig. 2. Observa-se, assim, a diminuição da viscosidade aparente com o aumento do gradiente de velocidade, sendo coerente com os resultados da literatura<sup>2</sup>.

A variação da viscosidade aparente (aqui medida para um gradiente de velocidade de  $1000 \text{ s}^{-1}$ ) em função de concentrações variáveis de defloculante define a curva de defloculação para o sistema frita e caulim, Fig. 3. O ponto de mínimo está em torno de 0,070% de defloculante.

A adição de ligante (CMC) causa um sensível aumento na viscosidade aparente, Fig. 4. A suspensão com ligante permanece pseudoplástica ( $n=0,83$ ) com um limite de escoamento  $\tau_y= 0,73 \text{ Pa}$ . A forma da curva de defloculação também é modificada, Fig. 5. O ponto relativo à concentração de 0,025% de defloculante deve estar relacionado a interações complexas entre os aditivos (defloculante e ligante) e as partículas.

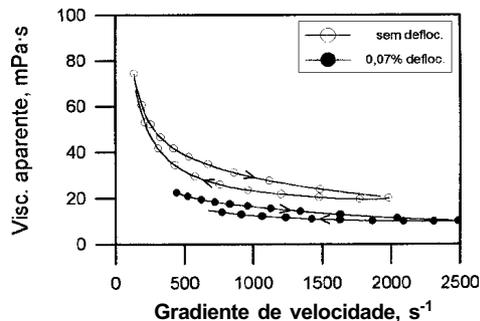


Figura 2. Curva de escoamento ( $\eta_{ap}$  em função de  $D$ ) para suspensões de frita e caulim, sem e com defloculante (0,070%).

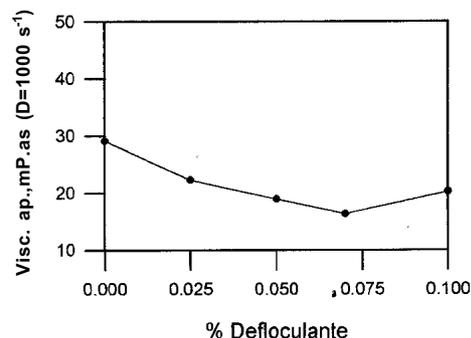


Figura 3. Curva de defloculação para suspensão de frita e caulim (defloculante:  $\text{NaSiO}_3$ ).

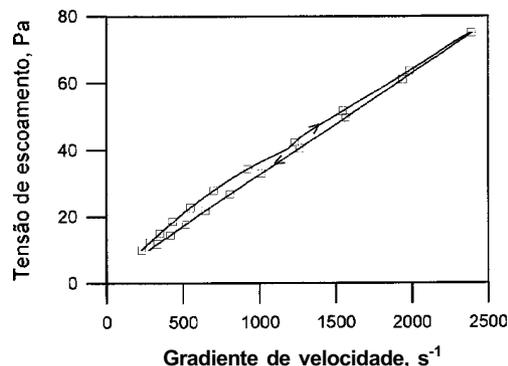


Figura 4. Curva de escoamento para suspensão de frita, caulim e CMC.

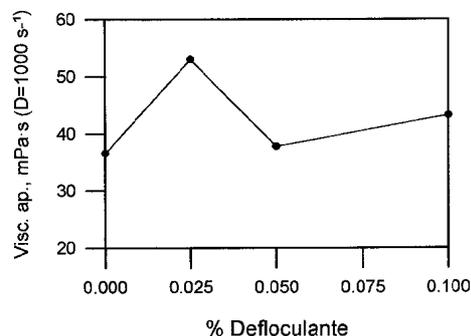


Figura 5. Curva de defloculação para suspensão de frita, caulim e CMC (defloculante:  $\text{NaSiO}_3$ ).

Quando da adição de alumina A à suspensão, ocorre um significativo aumento de viscosidade aparente, comparativamente à suspensão original, Fig. 6. A suspensão sem defloculante é ainda

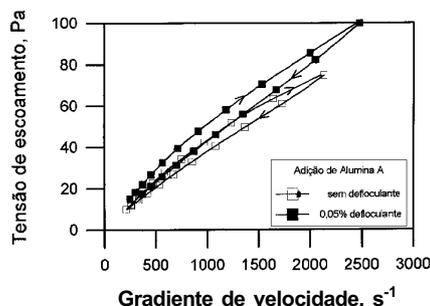


Figura 6. Curva de escoamento para suspensão de frita, caulim, CMC e alumina A.

pseudoplástica ( $n=0,79$ ) com um limite de escoamento  $\tau_Y=0,87$  Pa. O aumento de viscosidade aparente por efeito do aumento da fração volumétrica de partículas sólidas suspensas é um comportamento esperado e previsto em modelos descritos na literatura<sup>1,2</sup>. Esse aumento é intensificado pelo acréscimo de 0,05% de  $\text{NaSiO}_3$ , indicando que o ponto ótimo de defloculação pode ter sido ultrapassado. As características pseudoplásticas da suspensão e a presença de um limite de escoamento, no entanto, não são alteradas ( $n=0,76$ ;  $\tau_Y=0,97$  Pa).

Adicionando-se a alumina B à suspensão original de frita, caulim e CMC, o aumento de viscosidade é mais pronunciado sem defloculante, Fig. 7, quando comparado à alumina A. A alumina B apresenta partículas de formas irregulares e com superfície específica superior que a da alumina A, o que diminui a sua escoabilidade<sup>2</sup>. A suspensão sem defloculante é pseudoplástica ( $n=0,82$ ) com um limite de escoamento  $\tau_Y=0,91$  Pa. Quando se acrescenta 0,05% de  $\text{NaSiO}_3$ , a viscosidade diminui, ou seja, a concentração de defloculante neste caso deve estar próxima à correspondente ao ponto de mínimo de viscosidade. A suspensão com defloculante é pseudoplástica ( $n=0,84$ ) com um limite de escoamento  $\tau_Y=0,48$  Pa.

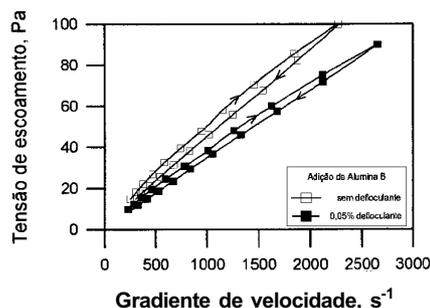


Figura 7. Curva de escoamento para suspensão de frita, caulim, CMC e alumina B.

## CONCLUSÕES

- As suspensões de esmaltes apresentam de maneira geral um comportamento pseudoplástico com limite de escoamento, característico de sistemas contendo estruturas aglomeradas. Essas estruturas são destruídas com o aumento do gradiente de velocidade e, quando este foi reduzido, ficou caracterizado um comportamento tixotrópico.
- O CMC atua de forma a aumentar a viscosidade das suspensões e interagindo com o defloculante de maneira complexa. As adições de partículas cristalinas de alumina também aumentam comparativamente a viscosidade, devido ao aumento do volume de sólidos em suspensão. A forma e o tamanho de partícula tem, igualmente, efeito significativo sobre as curvas de escoamento.
- Partículas de alumina de forma irregular, com grande área de superfície específica, aumentam mais acentuadamente a viscosidade em comparação a partículas de forma arredondada.

## AGRADECIMENTOS

À empresa Cecrisa/Criciúma, pelo fornecimento das matérias-primas. Aos técnicos Fabiano Raupp e Alejandra Villareal, do CTC/Criciúma, pelo trabalho de preparação das amostras e medições reológicas. Ao CNPq, pelo suporte financeiro, através da concessão de bolsas aos autores.

## REFERÊNCIAS

1. Reed, J. S.; *Principles of Ceramic Processing*. Wiley-Interscience, New York, 1995, p. 277-309.
2. Macosko, C.; *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*. VCH Publishers, New York, 1994, p. 425-74.
3. Amorós, J. L.; Díaz, L.; Giménez, S.; Sanz, V.; *Qualicer 92 - II World Congress on Ceramic Tile Quality*. Castellon, Spain. General Lectures and Open Papers, p. 263-82.
4. Marco, J.; Gimeno, R.; Lucas, F.; Rodríguez, M.; Negre, P.; Felú, C.; Sanchez, E.; Bou, E.; *Qualicer 96 - IV World Congress on Ceramic Tile Quality*. Castellon, Spain. General Lectures and Open Papers, p. 267-86.
5. Marcaccioli, S.; Le Barbottine di Smalti. em Pozzi, P.; C. Galassi (Editores); *La Reologia dei Materiali Ceramici Tradizionali*. Faenza Editrice, Faenza, 1994, p. 167-86.
6. Doneda, C.; Oliveira, A. P. N.; Alarcon, O. E.; Estudo do Efeito de Endurecedores em Fritas Cerâmicas. *Anais do 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Curitiba-PR, 1993.