

Obtenção de granilhas por gelificação de suspensões cerâmicas (*Obtaining grits by gelation of ceramic suspensions*)

F. C. Figueira¹, D. Hotza¹, A. M. Bernardin²

¹Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC 88040-900

²Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, SC 88806-000
dhotza@gmail.com

Resumo

Granilhas são matérias-primas amplamente utilizadas na indústria cerâmica de revestimento, pois conferem às placas de pavimento propriedades como resistência à abrasão, risco e deslizamento, além de efeitos de textura. O alginato de sódio é um polissacarídeo encontrado tanto na matriz intercelular de algas marrons como em algumas espécies de bactérias. Devido a suas propriedades estabilizantes, gelificantes e espessantes, o alginato é amplamente usado industrialmente. Neste trabalho, o alginato de sódio foi avaliado quanto à ação de promover a gelificação de uma suspensão cerâmica, gerando granilhas cerâmicas. As variáveis envolvidas na obtenção das granilhas foram a fonte e as concentrações de alginato de sódio e de cloreto de cálcio. As granilhas foram aplicadas em placas de revestimento cerâmico e queimadas em forno a rolo. Os resultados mostraram que a resistência mecânica dos grânulos é afetada pela fonte e concentração de alginato de sódio e de cloreto de cálcio. Imagens de microscopia óptica das placas de revestimento mostraram que existe uma relação entre o tamanho e área dos poros e a fonte de alginato de sódio.

Palavras-chave: granilhas cerâmicas, alginato de sódio, gelificação.

Abstract

Grits are materials widely used in the ceramic tile industry because they give the tile properties such as resistance to abrasion, scratch and slippage, as well as texture effects. Sodium alginate is a polysaccharide found both in the intercellular matrix of brown algae and in some species of bacteria. Due to its stabilizing, thickening and gelling properties, alginate is widely used industrially. In this work sodium alginate was evaluated regarding the action of promoting the gelation of a ceramic suspension generating ceramic grits. The variables involved in obtaining the grits were source and concentration of sodium alginate, and calcium chloride concentration. The grits were applied on tiles and fired in roller oven. The results showed that the mechanical strength of the granules is affected by the source and concentration of sodium alginate and calcium chloride concentration. Optical microscopy images carried out in tiles showed that there is a relationship between the average size and area of pores with a source of sodium alginate.

Keywords: ceramic grits, sodium alginate, gelation.

INTRODUÇÃO

As granilhas são materiais amplamente utilizados no setor de revestimento cerâmico como complemento aos esmaltes bases que cobrem todo o suporte argiloso. Estas são aplicadas a seco sobre os esmaltes de maneira que ficam sobre a superfície do revestimento após a queima, sendo, portanto os primeiros elementos a sofrer a ação de agentes químicos e físicos [1]. Os processos comumente empregados para obtenção de granilhas são realizados a partir de: (i) fritas cerâmicas que são secas, moídas e classificadas com tamanhos de partícula definidos em equipamentos especiais e (ii) suspensão cerâmica que é preparada pela moagem de um esmalte cerâmico, seguida pela aglomeração e ocasionalmente trituração dos aglomerados, por fim classificação granulométrica dos grânulos. As granilhas obtidas com uma faixa de tamanho

de partícula definida são então aplicadas sobre o produto cerâmico por dispersão homogênea ou de forma seletiva e heterogênea [2]. Um inconveniente no processo de obtenção de granilha por fritas cerâmicas é a grande variedade de fritas que deve ser produzida para se obter granilhas com diferentes características como tipologia, dilatação térmica, temperatura de amolecimento, textura superficial. Esse amplo portfólio de produtos dificulta o planejamento de processo e gestão de estoques de uma planta industrial. Além do exposto, existem outras dificuldades como a grande quantidade de subproduto que é gerado (partículas com tamanho fora de especificação). Por fim, há um problema na fabricação de granilhas, que é a presença de pequenas partículas infundidas oriundas da frita, que provocam a aparição de defeitos pontuais, como arestas cortantes sobre a superfície vidrada após a queima. Os aglomerados de suspensão cerâmica inicialmente resolveram o problema de

infundidos e, por permitirem a adição de uma ampla gama de matérias-primas in natura, pode-se obter uma grande variedade de propriedades sem a necessidade de um grande portfólio de fritas. Os aglomerados apresentam como ponto negativo o alto custo energético de produção, além de grandes investimentos para montagem da planta industrial.

Nesse sentido, o presente trabalho consistiu no desenvolvimento de um método alternativo para produção de granilhas, que tem como princípio a gelificação de uma suspensão cerâmica. O método consiste em envolver um vidro cerâmico em um gel à base de alginato de sódio. O alginato é amplamente utilizado em alimentos, cosméticos, medicamentos e também encontra aplicação na indústria têxtil e de papel. Atualmente vem sendo utilizado em aplicações inovadoras na área médica, farmacêutica e cerâmica [3]. O alginato é um polissacarídeo encontrado como um componente estrutural em algas marinhas marrons (*Phaeophyceae*) e recobrimo, extracelularmente, algumas espécies de bactérias do solo [4]. A principal função do alginato nas algas é estrutural, conferindo resistência e flexibilidade ao tecido. Devido à sua habilidade de reter água e suas propriedades estabilizantes, gelificantes e espessantes, o alginato é amplamente usado industrialmente [5, 6]. O gel pode ser obtido em função das propriedades do ácido algínico em apresentar sais solúveis com metais alcalinos e insolúveis com metais di ou polivalentes. Assim sendo, o alginato de sódio diluído na suspensão cerâmica, quando gotejado em uma solução de cloreto de cálcio, origina um composto insolúvel como resultado da interação eletrostática entre o cátion e os grupos iônicos e polares do alginato [7]. O resultado dessa reação é a formação de uma estrutura uniforme, tridimensional que assume a forma de um *pellet*.

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um método alternativo para produção de granilhas, utilizando como princípio a gelificação de uma suspensão cerâmica.

EXPERIMENTAL

Desenvolvimento do esmalte cerâmico

Granilhas com tipologia mate são empregadas em grande escala na cerâmica de revestimento, devido uma combinação de propriedades mecânicas e estéticas que são proporcionadas por estas. A granilha desenvolvida para estudo foi produzida a partir de um esmalte cerâmico com tipologia mate. A composição química do esmalte foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), utilizando um espectrômetro WDS Philips PW 2400, a partir de amostras fundidas com tetraborato de lítio. Para determinar o percentual de lítio e boro presentes no esmalte, utilizou-se a técnica de absorção atômica (AA) em um equipamento Unicam, modelo 969 AA. A Tabela I apresenta a análise química quantitativa expressa em óxidos para o esmalte utilizado na obtenção da granilha cerâmica.

No processo estudado, a adição do alginato de sódio à suspensão como agente responsável pela gelificação gera um grande aumento da viscosidade, dificultando assim o

Tabela I - Composição química do esmalte utilizado para obtenção da granilha cerâmica.

[Table I - Chemical composition of the glaze used to obtain ceramic grits.]

Óxidos	(%)
Al ₂ O ₃	15,1
B ₂ O ₃	0,8
CaO	8,9
K ₂ O	1,7
MgO	3,3
Na ₂ O	2,9
SiO ₂	53,0
ZnO	12,4
ZrO ₂	1,7
Impurezas	0,2

processamento para obtenção da granilha. Dessa forma, três defloculantes comerciais empregados na cerâmica tradicional foram avaliados quanto à defloculação e remoção dos sais solúveis: tripolifosfato de sódio (Siderquímica), hexametáfosfato de sódio (Inducolor) e o Disperlan SM (Lambra), um defloculante à base de sal sódico e ácidos específicos. Para o estudo do comportamento reológico foi adicionado 0,4% em massa de alginato de sódio (Vetec) ao esmalte cerâmico. As suspensões foram moídas em moinho rápido de laboratório até atingir uma massa residual de 2 a 3% em malha 325 mesh (43 μ m). A determinação da curva de defloculação foi feita de forma descontínua, preparando-se uma suspensão de esmalte para cada porcentagem de defloculante ensaiado. As suspensões foram preparadas com água deionizada. Os ensaios de viscosidade foram realizados em um viscosímetro digital Brookfield DV-I+ utilizando um *spindle* LV3 com rotação 100 rpm.

Determinação do peso molecular e razão entre ácido manurônico e gulurônico do alginato de sódio

Os alginatos de sódio (AS) utilizados nesse trabalho foram adquiridos de duas fontes, respectivamente denominados ASV (alginato de sódio Vetec) e ASD (alginato de sódio Dinâmica). O peso molecular do AS foi determinado por meio da medida de viscosidade intrínseca μ [8]. Primeiramente, determinou-se a viscosidade cinemática (ν) de soluções do polissacarídeo em diferentes concentrações (2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 6×10^{-4} , 8×10^{-4} e 1×10^{-3}) em uma solução 0,1 M de NaCl a 25 °C. As medidas foram feitas em triplicatas em um viscosímetro Cannon-Fenske, capilar 75, para medir o tempo de escoamento das soluções e do solvente. A viscosidade cinemática foi calculada pela equação A:

$$\nu = C.t \quad (A)$$

na qual C é a constante de calibração do capilar utilizado, neste caso $C = 0,008 \text{ cS}\cdot\text{s}^{-1}$, t é o tempo (s) de escoamento da solução através do capilar.

Calculou-se a viscosidade dinâmica (μ) das amostras como mostrado na equação B:

$$\mu = \nu \cdot Q \quad (\text{B})$$

na qual μ é expresso em centipoise (cP) e Q é a densidade da solução ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

A partir da viscosidade dinâmica determinou-se a viscosidade reduzida conforme equação C:

$$\mu_{red} = (\mu - \mu_s) / (\mu_s \cdot c) \quad (\text{C})$$

na qual μ_s é a viscosidade do solvente e c a concentração de alginato em $\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$.

Por fim, a viscosidade intrínseca μ pode ser determinada, extrapolando a curva de viscosidade reduzida μ_{red} versus concentração de alginato (c) para c tendendo a zero (equação D) [8].

$$[\mu] = \lim (c \rightarrow 0) \mu_{red} \quad (\text{D})$$

O valor do peso molecular M_v foi estimado por meio da equação de Mark-Houwink (equação E). Os valores das constantes k e α do alginato de sódio foram obtidos em [9], sendo $k = 7,30 \times 10^{-3}$ e $\alpha = 0,92$.

$$[\mu] = k(M_v)^\alpha \quad (\text{E})$$

Para determinar a proporção entre ácido manurônico e gulurônico (M/G) do alginato de sódio foi utilizado o método desenvolvido em [10], através da razão entre a absorvância no infravermelho do grupo manurônico (1125 cm^{-1}) e do grupo gulurônico (1030 cm^{-1}). A razão M_{1125}/G_{1030} corresponde à intensidade da banda em 1125 cm^{-1} relacionada à deformação C-O e à intensidade da banda 1030 cm^{-1} relacionada à deformação C-O-C. O espectro de infravermelho foi obtido em um equipamento Shimadzu IR Prestige-21 com resolução 4 cm^{-1} na faixa $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$.

Processamento das granilhas e placas cerâmicas de revestimento

O esmalte cerâmico utilizado para obtenção das granilhas por gelificação foi moído em moinho rápido de laboratório até atingir uma massa residual de 2 a 3% em malha 325 mesh ($43 \mu\text{m}$). Trabalhos prévios adicionando-se o alginato de sódio à suspensão cerâmica em diferentes etapas do processo apresentaram valores de viscosidade similares. Sendo assim, por questões práticas, optou-se por adicionar o AS ao esmalte cerâmico no início da moagem.

O processo de gelificação das suspensões cerâmicas para obtenção das granilhas foi realizado pela pulverização da suspensão sobre uma solução de cloreto de cálcio PA di-hidratado (Vetec), com uma pistola aerógrafa GAV

Z300 HVLP, com um bico de $1,2 \text{ mm}$, pressão de 1 bar e abertura mínima de ar. Após o processo de pulverização, as granilhas foram mantidas na solução de cloreto de cálcio por 30 min para garantir uma completa reação de gelificação. As granilhas obtidas foram então lavadas com água deionizada, para remoção dos sais residuais provenientes do processo de gelificação. Após lavagem, estas foram secas em estufa de laboratório a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h , para eliminar a água residual. Após etapa de secagem, para obtenção de uma faixa de tamanho de partícula desejada, as granilhas foram classificadas com um vibrador de peneiras eletromagnético de bancada (Vibrotech CT-025) e um conjunto de peneiras com abertura das malhas decrescentes. As granilhas classificadas com um tamanho de partícula definido foram aplicadas sobre placas cerâmicas de revestimento do tipo BIa (Eliane). Utilizando uma pistola aerógrafa, aplicou-se uma camada de cola para granilha (Colagran MG-10) sobre a placa de revestimento com dimensão de $40 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$. Em seguida, com uma peneira com 20 mesh ($22 \mu\text{m}$) aplicou-se de forma uniforme uma camada de 40 g da granilha sobre a placa. As placas cerâmicas foram secas em estufa de laboratório a $110 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ com tempo de permanência de 2 h . As placas obtidas foram queimadas a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ com ciclo de 1 h em um forno a rolo semi-industrial (Kemac FL10).

O esmalte desenvolvido para obtenção das granilhas foi processado com as diferentes fontes de alginato de sódio (ASV e ASD), sendo cada fonte avaliada em duas concentrações diferentes. Como agente solidificante foi utilizado o cloreto de cálcio e para avaliar a influência da concentração no processo de gelificação e nas propriedades finais das granilhas, duas soluções aquosas com concentrações molares de $0,2$ e $1,0 \text{ mol/L}$ foram preparadas em água deionizada. A Tabela II resume as granilhas (GR) e as placas cerâmicas de revestimento (PCR) desenvolvidas por diferentes condições de processamento.

[Table II - Ceramic tiles obtained by grits produced with different processing conditions.]

Tabela II - Placas cerâmicas de revestimento obtidas pelas granilhas produzidas com diferentes condições de processamento.

Granilhas	Fonte de alginato de sódio	Concentração de AS (% massa)	Concentração de cloreto de cálcio (mol/L)	Placas cerâmicas de revestimento
GR1	ASV	0,4	0,2	PCR1
GR2	ASD	0,4	0,2	PCR2
GR3	ASV	0,6	0,2	PCR3
GR4	ASD	0,6	0,2	PCR4
GR5	ASV	0,4	1,0	PCR5
GR6	ASD	0,4	1,0	PCR5
GR7	ASV	0,6	1,0	PCR7
GR8	ASD	0,6	1,0	PCR8

Caracterização das granilhas e placas cerâmicas de revestimento

Para determinar a resistência mecânica a verde das granilhas obtidas por gelificação, utilizou-se o protótipo de uma prensa de laboratório com carga máxima 15 kgf. O ensaio consiste em alimentar a cavidade do porta-amostra (diâmetro 25 mm e profundidade 30 mm) com a granilha. Com o acionamento do equipamento, o porta-amostra sobe a uma velocidade constante até compactar a granilha a uma espessura de 20 mm. A força (kgf) necessária para o porta-amostra atingir o fim do curso é captada por uma célula de carga que, por sua vez, transmite os valores para um indicador digital. A pressão necessária para compactação da granilha é então relacionada com resistência mecânica a verde. Os grânulos com maior resistência mecânica necessitam de uma maior pressão para sua compactação. O ensaio foi realizado em triplicata para cada amostra estudada.

Os revestimentos cerâmicos (PCR) contendo as granilhas foram avaliados quanto à resistência ao ataque químico, conforme a norma ABNT, NBR13818/97-Anexo H (produtos esmaltados). A resistência à abrasão superficial foi determinada conforme a norma da ABNT, NBR13818/97-Anexo D (produtos esmaltados). Para realizar o ensaio foi utilizada uma caixa padrão de observação conforme especificado pela norma, um abrasímetro Gabbrielli-Sesto Fiorentino, luxímetro digital MLM - 1011 (Imimipa) e uma estufa CT - 036 Servitech.

Após o ensaio de resistência à abrasão superficial, as placas de pavimento foram avaliadas quanto à porosidade interna por microscopia óptica (MO em um microscópio Cosmo, conectado a um sistema de análise de imagem (BEL Eng. 4.7.1). Um total de quatro amostras foi avaliado para cada placa cerâmica. As imagens foram reproduzidas a partir do centro e canto das placas. Para visualizar os poros, foi aplicado sobre as placas abrasionadas o agente manchante vermelho de óxido de ferro em óleo leve. O agente manchante permaneceu sobre a peça por 24 h e depois foi cuidadosamente removido com água quente, mantendo assim a impregnação nos poros.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A utilização do poliacrilato de sódio (Disperlan) como agente defloculante e sequestrante de sais apresentou-se mais eficiente que o tripolifosfato de sódio e o hexametáfosfato de sódio, conforme se verifica na Fig. 1. O ponto mínimo na curva de defloculação foi obtido com a adição de 0,4% em massa na suspensão cerâmica. O tripolifosfato de sódio foi mais efetivo que o hexametáfosfato de sódio. No entanto, verifica-se uma sobredefloculação acentuada logo após se atingir o ponto mínimo da viscosidade, obtido com adição de 0,3% em massa. O hexametáfosfato de sódio apresentou um baixo desempenho na defloculação da suspensão utilizada.

Com base no exposto na curva de defloculação empregando diferentes agentes defloculantes, optou-se pela utilização do poliacrilato de sódio (Disperlan), que resultou

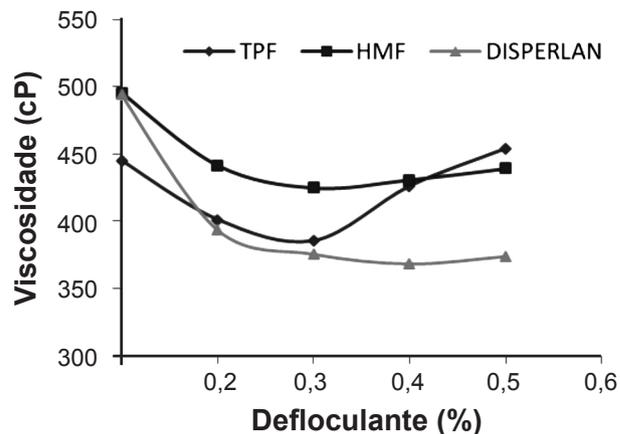


Figura 1: Curvas de defloculação para os três defloculantes empregados no estudo.

[Figure 1: Deflocculation curves of three dispersants used in the study.]

em uma menor viscosidade e menor sobredefloculação, sendo adicionada uma quantidade de 0,4% em massa ao esmalte.

Peso molecular e razão entre ácido manurônico e gulurônico do alginato de sódio

Os pesos moleculares do ASV e ASD foram determinados por viscosimetria. A viscosidade intrínseca μ foi estimada extrapolando a curva de viscosidade reduzida μ_{red} versus concentração do alginato c para c tendendo a zero. A Fig. 2 mostra a variação da viscosidade reduzida em função da concentração de ASV e ASD.

Após a determinação da viscosidade intrínseca, via equação de Mark-Houwink (equação E), foi obtido o peso molecular viscosimétrico (M_v) dos alginatos de sódio

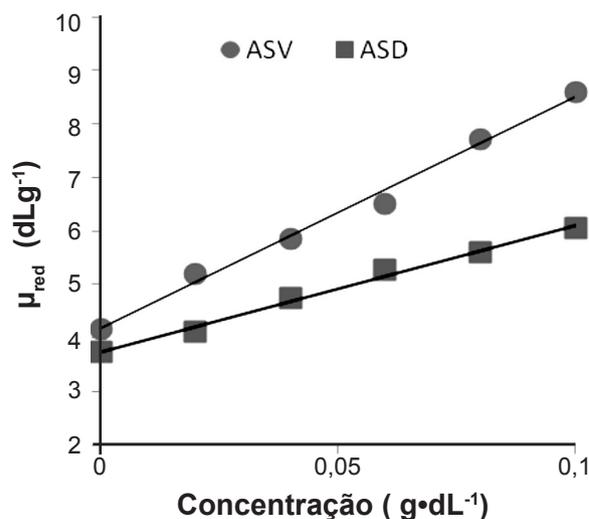


Figura 2: Viscosidade reduzida (μ_{red}) versus concentração (c) das soluções de alginato de sódio.

[Figure 2: Reduced viscosity (μ_{red}) versus concentration (c) of sodium alginate solutions.]

Tabela III - Valores do peso molecular viscosimétrico dos alginatos estudados.

[Table III - Viscosimetric molecular weight values of alginates studied.]

Fonte de Alginato	Constantes Mark-Houwink k (dL·g ⁻¹)	α	$[\mu]$ (dL·g ⁻¹)	M_v (kDa)
ASV	$7,3 \times 10^{-5}$	0,92	4,17	148
ASD	$7,3 \times 10^{-5}$	0,92	3,73	131

estudados. A Tabela III mostra os valores das constantes k e α , viscosidade intrínseca e valores do peso molecular do ASV e ASD. O alginato de sódio ASV apresenta maior peso molecular.

A Fig. 3 mostra o espectro de infravermelho do ASV e ASD no estado sólido. A razão entre a absorvância no infravermelho para o grupo manurônico e gularônico encontrada para ASV foi 0,98 (Fig. 3a), correspondendo assim a uma constituição de 49,5% de ácido manurônico e 50,5% de ácido gularônico. A razão entre a absorvância encontrada para o ASD foi 1,34 (Fig. 3b), sugerindo que esse é constituído por 57,3% de ácido manurônico e 42,7% de ácido gularônico.

Alginatos com uma baixa razão M/G fornecem géis fortes e quebradiços, enquanto que alginatos com uma elevada relação M/G fornecem géis elásticos que são relativamente

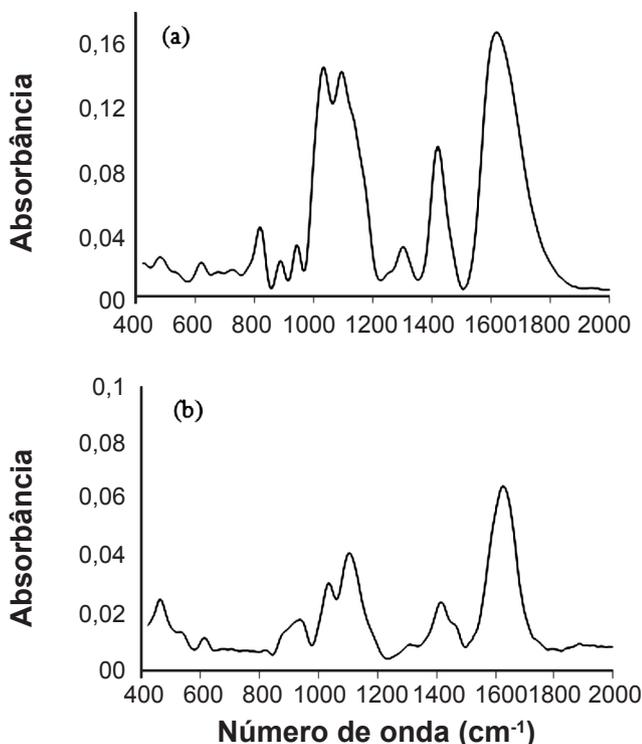


Figura 3: Espectro de infravermelho do alginato de sódio (a) ASV e (b) ASD.

[Figure 3: Infrared spectrum of the sodium alginate (a) ASV e (b) ASD.]

tolerantes a altos níveis de cálcio [11]. Conforme resultados obtidos o alginato de sódio ASV se apresenta favorável para obtenção de granilhas mais resistentes.

Caracterização das granilhas a verde

Para analisar a influência das variáveis de processamento sobre a resistência mecânica das granilhas, foi aplicada uma análise de variância (ANOVA). As variáveis foram consideradas significativas quando $p \leq 0,05$. A Fig. 4 apresenta a pressão de compactação em função da concentração de alginato de sódio para as duas quantidades de cloreto de cálcio empregadas.

A resistência mecânica dos grânulos aumenta à medida que aumenta a concentração do alginato de sódio. Com o aumento da concentração de alginato de sódio, maior é o número de cadeias poliméricas interligadas, favorecendo assim um gel mais resistente e conseqüentemente grânulos também mais fortes. Esse comportamento foi verificado nas diferentes concentrações de cloreto de cálcio utilizado (Figs. 4a e 4b). A validade do ensaio foi confirmada por análise de variância, ANOVA ($F_{\text{calculado}} = 53,42 > F_{\text{crítico}} = 4,35, p \leq 0,05$).

A fonte de alginato de sódio empregada resultou em granilhas com diferenças na resistência mecânica. O ASV apresentou-se mais eficiente, com grânulos mais resistentes

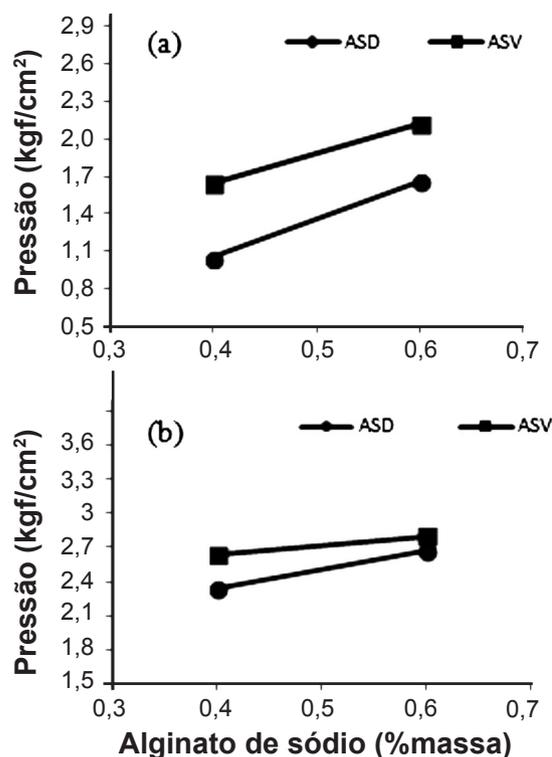


Figura 4: Pressão de compactação em função da concentração de alginato de sódio (a) concentração de cloreto de cálcio de 0,2 mol/L e (b) concentração de cloreto de cálcio de 1,0 mol/L.

[Figure 4: Compression pressure as a function of the sodium alginate concentration (a) calcium chloride concentration of 0.2 mol/L and (b) calcium chloride concentration of 1.0 mol/L.]

como se pode verificar nas Figs. 4 e 5. O ensaio apresenta valores esperados, correspondendo ao ASV com uma maior concentração de ácido gulurônico em relação ao ASD. Os alginatos com uma grande proporção de blocos G formam géis mais rígidos [12]. Os resultados da ANOVA confirmam a validade do ensaio ($F_{\text{calculado}} = 53,42 > F_{\text{crítico}} = 4,35, p \leq 0,05$).

A concentração de cloreto de cálcio das soluções, nas quais as granilhas foram pulverizadas para sua gelificação, causaram modificações na resistência mecânica a verde das granilhas. Para a concentração mais alta (1,0 mol/L), os grânulos apresentaram-se mais resistentes, comparados aos grânulos processados em concentração molar mais baixa (0,2 mol/L). A Fig. 5 mostra a pressão de compactação em função da concentração de cloreto de cálcio. Quando se aumenta a concentração do cloreto de cálcio, maior o número de cátions livres na solução, resultando assim em uma maior interação eletrostática entre os cátions e os grupos iônicos e polares do alginato, dessa forma obtendo-se géis mais resistentes. As diferenças encontradas no ensaio foram confirmadas pela análise de variância, ANOVA ($F_{\text{calculado}} = 340,97 > F_{\text{crítico}} = 4,35, p \leq 0,05$).

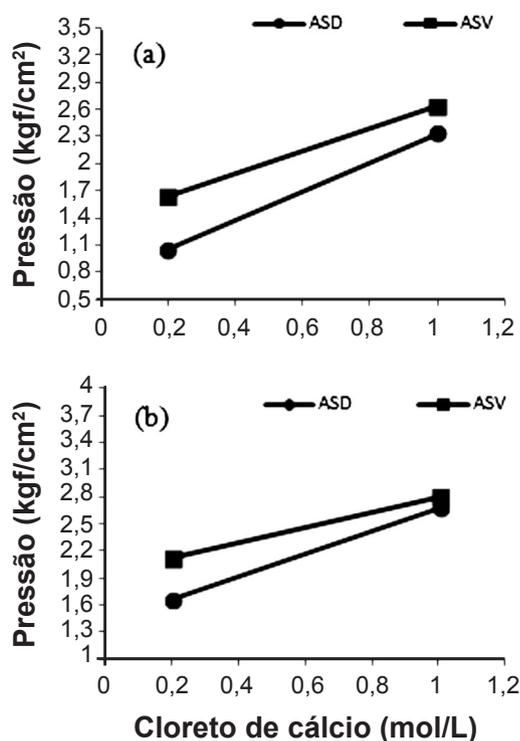


Figura 5: Pressão de compactação em função da concentração do cloreto de cálcio (a) concentração do alginato de sódio 0,4% m/v e (b) concentração do alginato de sódio 0,6% m/v.

[Figure 5: Compression pressure as a function of the calcium chloride concentration (a) sodium alginate concentration of 0.4 wt.% and (b) sodium alginate concentration of 0.6 wt.%.]

Caracterização das placas cerâmicas de revestimento

A Tabela IV apresenta a classificação de resistência ao ataque químico das placas cerâmicas de revestimentos. Os principais fatores que influenciam no ataque químico

Tabela IV - Classificação das placas de revestimento cerâmica quanto à resistência química.

[Table IV - Classification of ceramic tiles according to the chemical resistance.]

Agentes agressivos	Placas cerâmicas (PCR1 a PCR8)*
Cloreto de amônia - 100 g/L	GA
Hipoclorito de sódio - 20 mg/L	GA
Ácido clorídrico - 3% (v/v)	GLA
Ácido cítrico - 100 g/L	GLA
Ácido clorídrico - 18% (v/v)	GHB
Ácido láctico - 5% (v/v)	GHA
Hidróxido de potássio - 30 g/L	GLA
Hidróxido de potássio 100 g/L	GHA

*G (glazed) - esmaltado, L (low concentration) - baixa concentração, H (high concentration) - alta concentração, A e B - Classes de resistência química.

são a composição do vidrado, o pH do meio e o tempo e temperatura de exposição do produto cerâmico ao meio [13]. Assim, as variáveis empregadas no desenvolvimento das granilhas como fonte e concentração de alginato de sódio e concentração do cloreto de cálcio não afetaram a resistência ao ataque químico das placas cerâmicas de revestimento, que apresentaram um comportamento similar.

Com exceção do ácido clorídrico de concentração 18% em volume, os demais agentes agressivos não atacaram a superfície das placas cerâmicas de revestimento. As placas foram, então, classificadas com a resistência química mais elevada, classe A. O vidrado cerâmico utilizado para obtenção das granilhas apresenta em sua composição uma elevada quantidade de fritas de óxidos de CaO e ZnO, favorecendo a formação de cristais de wollastonita e willemita respectivamente, que são susceptíveis ao ataque com ácido clorídrico, sendo assim os responsáveis pela classificação de classe B.

O ensaio de resistência à abrasão superficial foi realizado para as placas cerâmicas contendo as granilhas produzidas (GR1 a GR8). O número máximo de giros utilizados foi de 12000, sem que houvesse mudança de aspecto em nenhuma das etapas de abrasão. Segundo a norma NBR13818/97-Anexo D, a classe PEI5 abrange simultaneamente a resistência à abrasão de 12000 ciclos e a resistência ao manchamento após a abrasão. Assim, as placas abrasionadas foram submetidas ao ensaio de resistência ao manchamento segundo a norma NBR13818/97-Anexo G. Em todos os casos as manchas puderam ser removidas utilizando os métodos propostos pela norma para a limpeza. Portanto, as placas cerâmicas de revestimento com as granilhas estudadas foram enquadradas na classe de abrasão PEI5.

O manchamento das placas cerâmicas é fortemente dependente do diâmetro médio dos poros abertos presentes na superfície do produto. O tamanho crítico para o diâmetro de poros está entre 5 e 20 μm . No caso de poros com

Tabela V - Percentual e diâmetro médio dos poros da superfície das placas cerâmicas de revestimento.

[Table V - Average diameter and percentage of pores on the surface of the ceramic tiles.]

Granilhas	Área total (%)	Diâmetro médio (μm)
PCR1	1,0 \pm 0,2	40 \pm 1
PCR2	2,1 \pm 0,4	50 \pm 3
PCR3	1,0 \pm 0,3	41 \pm 3
PCR4	2,1 \pm 0,5	50 \pm 2
PCR5	1,4 \pm 0,2	44 \pm 3
PCR6	1,7 \pm 0,4	46 \pm 1
PCR7	1,1 \pm 0,3	44 \pm 1
PCR8	2,2 \pm 0,1	53 \pm 1

diâmetro inferior a 5 μm , o agente manchante encontra dificuldades em ocupá-los, já para diâmetros superiores a 20 μm , as manchas são facilmente removíveis [14]. A Tabela V apresenta a área total (%) e tamanho médio dos poros da superfície das placas cerâmicas após a etapa de abrasão. Os resultados mostram um tamanho médio de poros encontrado nas placas PCR1 a PCR8 acima do valor crítico de 20 μm . Dessa forma, os agentes manchantes foram facilmente removidos e as placas cerâmicas puderam ser classificadas na classe de abrasão PEI5.

Para verificar a influência das variáveis de processamento sobre a área e diâmetro dos poros na superfície das placas, foi aplicada uma análise de variância (ANOVA). Os resultados mostram que o total de poros ($F_{\text{calculado}} = 22,92 > F_{\text{crítico}} = 4,75$, $p \leq 0,05$) e seu diâmetro médio ($F_{\text{calculado}} = 23,75 > F_{\text{crítico}} = 4,35$, $p \leq 0,05$) sofreram influência da fonte de alginato de sódio empregada. As placas cerâmicas PCR2, PCR4, PCR6 e PCR8 processadas com as granilhas contendo o alginato ASD apresentaram uma maior área e diâmetro médio dos poros.

A Fig. 6 ilustra a micrografia da superfície das placas cerâmicas de revestimento. Nas imagens são perceptíveis o tamanho médio e percentual de poros maiores para placas PCR2, PCR4, PCR6 e PCR8, visto que essas foram processadas a partir de granilha obtidas com o alginato ASD.

A quantidade e o tamanho de poros são determinados por diferentes fatores como o empacotamento a cru da camada de partículas do esmalte, reatividade do vidro com o suporte, possíveis devitrificações durante a queima, retenção de gases, entre outros [15]. Conforme os resultados apresentados na caracterização do alginato de sódio, o ASD forma géis mais fracos com uma estrutura mais aberta, resultando em um menor empacotamento das partículas e um maior volume de poros.

As demais variáveis de processo como a concentração de alginato de sódio e cloreto de cálcio não afetaram o percentual e tamanho médio de poros. Os resultados foram confirmados por análise de variância (ANOVA), onde $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$ e $p > 0,05$.

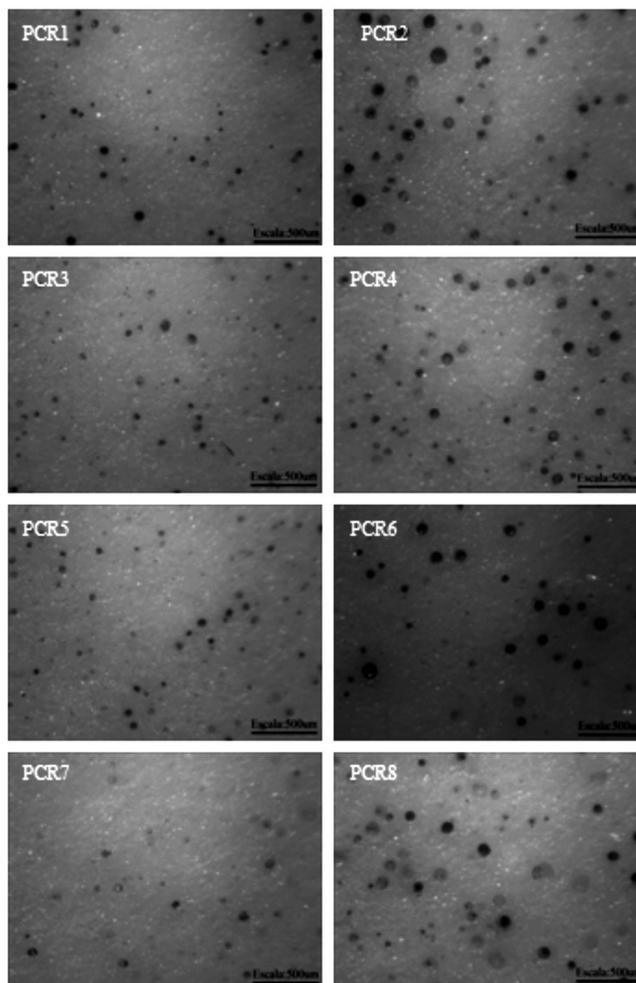


Figura 6: Micrografias ópticas da superfície das placas cerâmicas de revestimento após desgaste por abrasão contendo as granilhas obtidas por gelificação.

[Figure 6: Optical micrographs of the surface of tiles after abrasive wear containing grits obtained by gelation.]

CONCLUSÕES

Os melhores resultados nas propriedades da granilha a verde e nas placas cerâmica de revestimento foram obtidos pelo processamento da suspensão cerâmica com a utilização do alginato de sódio ASV, com concentração de 0,6% em massa, pulverizada sobre a solução de cloreto de cálcio a uma concentração de 1 mol/L. Essas condições formaram granilhas com maiores resistência mecânica a verde, menor porosidade após queima e não afetaram a resistência à abrasão superficial e ao ataque químico das placas cerâmicas de revestimento. Tanto a viscosidade das suspensões quanto a resistência dos géis formados são fortemente influenciadas pelas propriedades do alginato de sódio, como peso molecular e percentual de ácido gulurônico presentes na composição. O aumento da viscosidade ocorre com alginatos de maiores pesos moleculares, e a resistência mecânica dos géis é melhorada com a presença de maiores relações de ácido gulurônico na composição do alginato de sódio. A resistência mecânica das granilhas a verde foi

afetada pelas variáveis envolvidas no processamento. O alginato de sódio com maior peso molecular e percentual de ácidos gulurônicos (ASV) produziu granilhas com maior resistência mecânica à compressão. As concentrações de alginato de sódio na suspensão e de cloreto de cálcio como agente gelificante provocaram alterações na resistência à compressão das granilhas. À medida que aumentam as respectivas concentrações, maior a resistência mecânica. As placas cerâmicas de revestimento contendo as granilhas obtidas pela gelificação da suspensão apresentaram propriedades finais compatíveis com as exigidas para sua comercialização. Essas apresentaram resistência à abrasão superficial classificadas em PEI 5. Com exceção do ácido clorídrico 18%, que apresentou uma classificação GHB, os demais agentes químicos não atacaram a superfície das placas de revestimento. A microestrutura da camada vítrea após a etapa de abrasão apresentou uma porosidade com forma arredondada e diâmetro médio entre 40 e 53 µm que facilita a remoção de agentes manchantes impregnados, favorecendo assim a limpeza da placa de revestimento. As placas de revestimento contendo as granilhas processadas com o alginato ASV apresentaram menores quantidades e diâmetro médio dos poros. Por fim, o processo de obtenção de granilhas por gelificação da suspensão cerâmica apresentou-se eficiente quanto a seu processamento, resistência mecânica a verde e propriedades finais das placas de revestimento.

REFERÊNCIAS

- [1] G. Monrós, A. Mestre, V. Ferrando, F. Sanmiguel, Res. 6º Cong. Mundial de Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico - QUALICER, Castellón, Espanha (2000) 181.
- [2] J. M. Rincón, J. Carda, J. Alarcón, *Nuevos Productos y Tecnologías de Vidrados y Pigmentos Cerámicos*, Faenza Editrice, Castellón, Espanha (1992) 201.
- [3] K. Draget, C. Taylor, *Food Hydrocolloids* **25**, 2 (2011) 251.
- [4] S. T. Moe, K. I. Draget, O. Smidsrød, G. Skjåk-Braæk, Alginates, in.: A. M. Stephen, *Food Polysaccharides and their Applications*, Marcel Dekker, New York, EUA (1995) 245.
- [5] A. M. Stephen, *Food Polysaccharides and their Applications*, 2ª Ed., Taylor & Francis, New York, EUA (1995) 328.
- [6] I. Santacruz, M. I. Nieto, R. Moreno, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* **44**, 1 (2005) 45.
- [7] G. T. Grant, E. R. Morris, D. A. Rees, J. P. C. Smith, D. Thom, *FEBS Lett.* **32**, 1 (1973) 195.
- [8] F. Clemente, M. Moresi, E. Parente, *Carbohydrate Biotechnology Protocols*, in.: C. Bucke, "Methods in Biotechnology", Humana Press, Totowa, New Jersey, EUA (1999) 30.
- [9] A. Martinsen, O. Smidsrød, G. Skjåk-Braæk, *Carbohydr. Polym.* **15** (1991) 171.
- [10] M. P. Filipov, R. Kohn, *Chem. Pap.* **28** (1974) 817.
- [11] A. Penman, G. R. Sanderson, *Carbohydr. Res.* **25**, 2 (1972) 273.
- [12] D. J. Mchugh, "Production, properties and uses of alginates", in.: FAO Fisheries Technical Papers **288** (1987) 58.
- [13] R. G. Renau, "Pastas y vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos", Faenza, Castellón, Espanha (1991) 250.
- [14] H. J. Alves, F. B. Minussi, F. G. Melchiades, A. O. Boschi, *Ceram. Ind.* **14**, 1 (2009) 21.
- [15] A. Escardino, M. J. Orts, A. Gozalbo, S. Mestre, J. F. Aparisi, F. J. Ferrando, A. J. Ramos, L. F. Sánchez, Res. 8º Cong. Mundial de Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico - QUALICER, Castellón, Espanha (2004) 449. (Rec. 08/03/2014, Ac. 21/04/2014)