

INFLUÊNCIA DO pH SOBRE A ESTABILIDADE DE SUSPENSÕES DE ALUMINA ESTABILIZADAS ELETROESTERICAMENTE

Luciano Leal de Moraes Sales, Antonio Gouveia de Souza, Luis Edmundo Bastos Soledade e Iêda Maria Garcia dos Santos*

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58059-900 João Pessoa – PB, Brasil

João Batista Rodrigues Neto

Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial Tijucas/SC, BR 101, km 163, 88200-000 Tijucas - SC, Brasil

Elson Longo

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, CP 355, 14801-970 Araraquara - SP, Brasil

Carlos Alberto Paskocimas

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, Brasil

Recebido em 6/12/05; aceito em 11/4/06; publicado na web em 22/8/06

INFLUENCE OF pH ON THE STABILITY OF ALUMINA SUSPENSIONS ELECTROSTERICALLY STABILIZED. In this work, aqueous suspensions of aluminas with different particle sizes were evaluated. The effect of pH on the electrosteric stabilization using PMAA-NH₄ (ammonium polymethacrylate) as deflocculant was studied. The amount of deflocculant was optimized and rheologic properties were determined at four different pH values. Sedimentation was also evaluated. For suspensions with pH 4, an electrostatic mechanism of stabilization was observed, probably due to a flat adsorption of PMMA⁻ on the alumina surface, leading to a small efficiency in relation to steric stabilization. For a suspension with pH 12, the steric mechanism of stabilization prevails. Suspensions with pH 7 and 9 present a higher flocculation degree. In relation to particle size, A-1000 samples present a smaller particle size, leading to a smaller interparticle distance (IPS), making stabilization more difficult.

Keywords: pH; polymethylmethacrylate; alumina.

INTRODUÇÃO

No processamento de materiais cerâmicos, a maior parte dos processos de fabricação envolve, em pelo menos uma de suas etapas, um sistema líquido - partícula. Por sua vez, a alta concentração de óxidos em suspensão leva a diversos problemas, como alta viscosidade e envelhecimento. Esses problemas de processamento podem ser drasticamente reduzidos com o uso de polieletrólitos como defloculantes^{1,2}.

Dois polieletrólitos bastante usados são o poliácido e o polimetacrilato de sódio ou amônio³⁻⁶. As reações de dissociação do PMAA-NH₄ são as seguintes⁷:



O PMAA⁻ pode adsorver na superfície da alumina, reduzindo seu potencial de superfície e alterando o pH da suspensão, até um ponto de saturação. Neste ponto, o polímero em solução engloba toda a partícula até atingir o ponto em que fica em solução, sendo que, neste momento, a suspensão tende a aumentar sua força iônica⁸.

Um aspecto importante é a conformação do PMAA. Diversos trabalhos mostram que o pH controla o sinal e a densidade de carga na superfície, e o grau de dissociação e deformação do polieletrólito livre na suspensão^{3,4,6,9}.

Segundo Biggs e Healy¹⁰, a conformação adotada pelo polímero na interface será determinada primeiramente pela afinidade da ligação polímero-superfície e pela repulsão polímero-polímero. Em pH ácido, o polieletrólito adsorve na conformação plana, devido à

ausência de carga na cadeia polimérica. De acordo com Saravanan e Subramanian, este processo ocorre com a formação de uma ligação de hidrogênio⁴. Por sua vez, a superfície da alumina está positivamente carregada e o mecanismo de estabilização é principalmente eletrostático. Com o aumento do pH, a conformação estendida predomina, devido à carga negativa ao longo da cadeia, levando a uma repulsão. A superfície também está negativamente carregada, de modo que a adsorção ocorre em alguns pontos de defeitos na superfície. Dessa forma, há um aumento da espessura da camada absorvente, havendo estiramento da cadeia na solução, fazendo que a contribuição estérica seja a mais importante.

Santos *et al.*¹¹ avaliaram a interação do PAA⁻ com a superfície do SnO₂, por medidas reológicas e cálculos semi-empíricos, e observaram que o pH influencia no processo de deflocação. O pH ácido dificulta a interação do polímero com a superfície da partícula, devido a um aumento na energia do sistema, impedindo uma deflocação eficiente. Por sua vez, o pH básico favorece o processo de interação, pois reduz a energia do sistema, levando a uma deflocação eficiente.

Cesarano e Aksay⁸ estudaram a estabilidade de suspensões aquosas de α-Al₂O₃ com polimetacrilato (PMAA) em função do pH e observaram que a quantidade de polieletrólito adsorvida aumenta com o decréscimo do pH. Este trabalho contraria as observações de Biggs e Healy. Segundo esses autores, para um pH acima do ponto isoelétrico (iep), os sítios negativamente carregados nas cadeias dos polieletrólitos tendem a se repelir evitando a formação de “loops”. Conseqüentemente, as cadeias de polieletrólitos adsorvem em conformação relativamente plana, cobrindo uma quantidade relativamente grande de área superficial da partícula. Em valores de pH menores, as cadeias de polieletrólitos ficam sem carga e a formação de “loops” é inicialmente atingida, de maneira que a área superficial coberta por cadeia adsorvida é pequena, conseqüentemente, mais

*e-mail: ieda@quimica.ufpb.br

cadeias são necessárias para estabilizar uma monocamada. Nesta análise, não consideram a carga superficial da alumina que, em pH básico, tem uma densidade de carga total negativa. Isso leva a uma repulsão entre o polieletrólito e a alumina, que, a princípio, impede a adsorção do polímero na superfície da partícula, com uma conformação plana.

Vermöhlen *et al.*¹² estudaram a adsorção de polimetacrilato na superfície de alumina e determinou que, no grupo carboxilato, as ligações C=O e C-O são trocadas por duas ligações equivalentes de C-O, as quais possuem constante de força de ligação com valor intermediário entre C=O e C-O. A forma de adsorção é em configuração bidentada, em que o grupo carboxilato se liga por interação do oxigênio sobre a superfície da alumina.

Neste trabalho, suspensões de alumina foram estabilizadas com PMAA-NH₄⁺ em diferentes valores de pH. As propriedades reológicas foram avaliadas, determinando-se o efeito do pH na viscosidade, na sedimentação, na tixotropia e na pseudoplastia das suspensões.

PARTE EXPERIMENTAL

Foram utilizadas as aluminas (α -Al₂O₃) fornecidas pela Alcoa, APC-3017 e A1000. As aluminas foram moídas em moinho de bolas, para redução do tamanho de partícula. As amostras foram caracterizadas por medida de distribuição de tamanho de partículas em granulômetro por difração a laser (Cilas-1064L), determinação de densidade por picnometria, área superficial por adsorção de nitrogênio (Micromeritics - ASAP 2000), utilizando a teoria de BET. Também foi determinada a variação do potencial zeta das suspensões em diferentes valores de pH, utilizando um potenciômetro da Zetaplus - BIC.

Foram preparadas suspensões aquosas, com 30 vol % de alumina, em diferentes valores de pH (4, 7, 9, e 12), sendo o ajuste realizado com o uso de HCl (1,63 mol dm⁻³) e NaOH (2,5 mol dm⁻³) em um pH-metro de 20 μ P da Digimed. Em seguida, foi feita a adição do defloculante o PMAA-NH₄⁺ (polimetacrilato de amônio), representado na Figura 1, para estabilização da suspensão. O pH foi novamente ajustado após adição do defloculante.

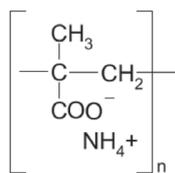


Figura 1. Estrutura do defloculante polimetacrilato de amônio

A otimização do defloculante foi realizada utilizando a técnica de fluxo contínuo, adicionando o defloculante à suspensão e, em seguida, fazendo a determinação do comportamento reológico (medida de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento). Essas análises foram realizadas em viscosímetro (LV-DVII - Brookfield). Foi utilizado adaptador para pequenas amostras e temperatura de 25 °C.

As análises de sedimentação foram realizadas utilizando-se a concentração otimizada de defloculante. As amostras foram colocadas em tubos de ensaios, e deixadas em repouso por 72 h, fazendo-se medidas da coluna líquida formada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização das matérias-primas é apresentada na Tabela 1, que mostra os resultados de diâmetro de partículas obtidos a partir de BET e de distribuição de tamanho de partícula. Também são

apresentados os valores de densidade aparente e do ponto isoelétrico (iep), obtidos a partir da curva de potencial zeta em função do pH (Figura 2), considerando o ponto em que a densidade de carga das superfícies das partículas é nula.

Tabela 1. Caracterização das matérias-primas utilizadas

Amostras	SE/m ² g ⁻¹	D _{BET} / μ m	Densidade/g cm ⁻³	D ₅₀ / μ m	IEP
A1000	9,78	0,17	3,58	0,97	8,3
APC-3017	2,36	0,64	3,95	3,07	6,9

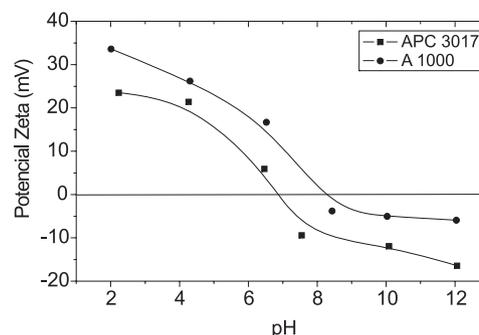


Figura 2. Variação do potencial zeta em função do pH da suspensão

A diferença entre os valores de diâmetro de partículas obtidos por BET e por distribuição de tamanho de partícula é devida ao tipo de medida realizada em cada equipamento. No caso do BET, são valorizados os tamanhos de partículas menores, uma vez que a medida se baseia na área superficial. Já no caso da distribuição de tamanho de partícula, são favorecidos os tamanhos de partículas maiores, pois o fenômeno enfocado é o da sedimentação.

O ponto isoelétrico (iep) para a amostra A1000 foi de 8,3, e para a amostra APC 3017, de 6,9. Estes resultados estão de acordo com a literatura, que prevê valores de iep, para a α -Al₂O₃, variando de 7 a 9¹³. A partir da Figura 2, observa-se, ainda, maior densidade de cargas em pH ácido.

As Figuras 3a e 3b ilustram os resultados de otimização do defloculante, nas suspensões aquosas, com 30% em volume de sólidos, com diferentes valores de pH. Os valores de viscosidade foram obtidos para taxas de cisalhamento de 68 s⁻¹, que é a maior taxa atingida pelo equipamento. Os gráficos obtidos mostram que todas as amostras tendem a um mínimo de viscosidade, com exceção do pH 4, cuja curva não é apresentada. Neste pH, Saravanan e Subramanian⁴ afirmam que a interação ocorre com a formação de uma ligação de hidrogênio. Acredita-se que, devido a essa elevada afinidade, o polímero adsorve de forma plana, sem a formação de "loops" e caudas, levando a uma baixa eficiência na defloculação¹⁰. Por outro lado, os dados de potencial zeta (Figura 2) indicam o mecanismo eletrostático como forma principal de estabilização em pH ácido. Sendo assim, mesmo com a adição do polieletrólito, o mecanismo de estabilização nas suspensões com pH 4 é basicamente eletrostático.

Já para as suspensões em pH 7, 9 e 12, a presença de um mínimo de viscosidade (Figura 3) indica a importância do mecanismo eletroestérico de defloculação. Segundo Cesarano e Aksay⁸, à medida que o defloculante (polieletrólito) é adicionado, o PMAA adsorve sobre a superfície da partícula até um ponto de saturação, atingindo um mínimo de viscosidade. A partir deste momento, a adição do polieletrólito aumenta a força iônica da suspensão, podendo aumentar a viscosidade. Este comportamento é observado para as suspensões com pH 7, 9 e 12, principalmente para a suspen-

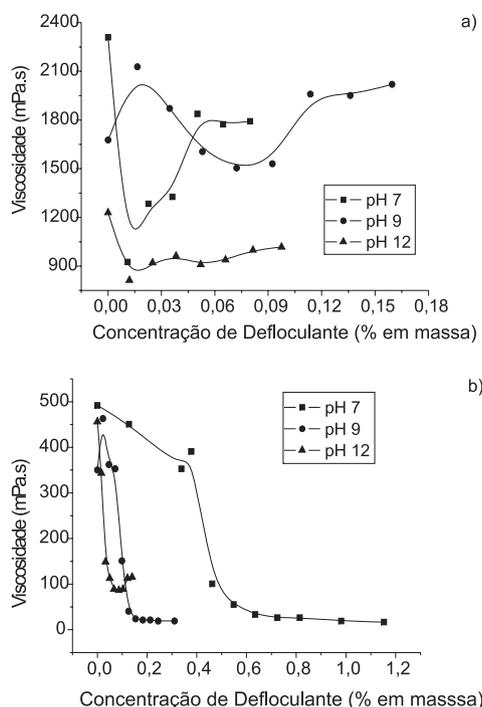


Figura 3. Gráficos de otimização do polieletrólito: (a) alumina A1000 (0,5 μm); (b) alumina APC-3017 (1,0 μm)

são com alumina A1000, de menor tamanho de partícula. De acordo com Hirata *et al.*¹⁴, o aumento na viscosidade da suspensão, após o ponto de mínimo, pode ser devido à repulsão eletrostática entre polímeros livres carregados e polímeros livres carregados negativamente e polímeros adsorvidos na superfície da partícula. Bouhameda *et al.*¹⁵ acreditam que esse aumento é devido ao aumento da força iônica da suspensão, devido ao polieletrólito adicionado ao meio, levando a uma compressão na dupla camada elétrica, reduzindo a eficiência na deflocação.

O aumento da viscosidade após o ponto de mínimo é mais pronunciado na alumina de menor tamanho de partícula, A1000, devido a uma pequena separação entre as partículas ("interparticle separation" - IPS). A distância entre as partículas foi calculada a partir de um software desenvolvido por Dinger e Funk¹⁶⁻¹⁹ obtendo o valor do IPS. Nestes cálculos, são utilizados os dados de diâmetro de partícula por BET, a densidade, a distribuição de tamanho de partícula e a fração volumétrica de sólidos. No caso da alumina A1000, o IPS foi de 124 nm, enquanto que a alumina APC 3017 apresenta um IPS de 451 nm. A maior distância entre as partículas faz com que o efeito do excesso de polieletrólito seja minimizado, apresentando um comportamento constante na curva de viscosidade, após o ponto de mínimo.

Na amostra APC-3017, foi observado que a concentração ótima do polieletrólito diminui com o aumento do pH. Isto ocorre porque, à medida que se aumenta o pH, aumenta a formação de cargas negativas tanto no polieletrólito quanto na superfície da partícula, de modo que a interação só ocorre nas regiões de defeito, diminuindo a quantidade de PAA adsorvida¹⁰. Na amostra A1000, o comportamento é menos linear devido à elevada área superficial das partículas, que favorece a formação de aglomerados. Esses aglomerados alteram o resultado final, levando o sistema a valores de viscosidades superiores à amostra APC 3017.

Os gráficos da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento são apresentados nas Figuras 4a e 4b, permitindo a verificação do fenômeno da tixotropia, a partir da histerese. Esses dados foram obtidos para as suspensões com a concentração otimizada de polieletrólito (ponto de viscosidade mínima). Este efeito

é frequentemente observado nos sistemas não-defloculados, sendo sua causa relacionada, principalmente, à formação de uma rede tridimensional de partículas unidas por forças Coulombianas, enquanto a suspensão está em repouso. Ao ser aplicada uma tensão de cisalhamento, a rede começa a ser destruída e provoca a diminuição da viscosidade. Se a suspensão for mantida em repouso, a estrutura se recompõe e a viscosidade aumenta²⁰.

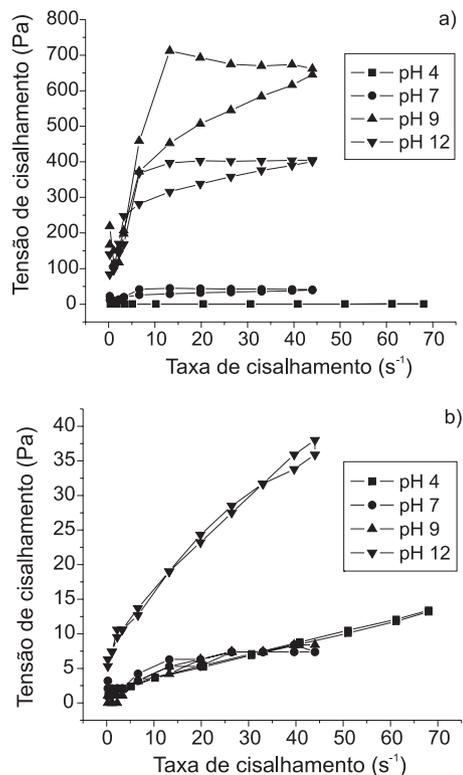


Figura 4. Gráficos de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento: (a) alumina A1000 (0,5 μm); (b) alumina APC-3017 (1,0 μm)

Nesta análise, dois fatores devem ser considerados: o tamanho de partícula e o pH. Para a amostra A1000, a pequena separação entre as partículas (IPS) favorece a formação da rede tridimensional entre elas, já que facilita a interação. Em relação ao pH, observa-se que a tixotropia está diretamente relacionada ao potencial zeta (Figura 1) – quanto menor o potencial zeta, maior a interação entre as partículas e mais importante se torna a tixotropia. Deste modo, a tixotropia aumenta na seguinte ordem: pH 4 (sem tixotropia) < pH 7 < pH 12 < pH 9, enquanto o potencial zeta apresenta relação inversa: pH 4 (+26,9 mV) > pH 7 (+10,7 mV) > pH 12 (-5,9 mV) > pH 9 (-3,4 mV). Estes dados indicam que a componente eletrostática da estabilização é um importante fator, no sentido de impedir a formação de ligações de van der Waals entre as partículas. Já na amostra APC 3017, não foi observada a tixotropia, qualquer que seja o pH da suspensão, devido à maior distância entre as partículas, dificultando o processo de interação.

O comportamento das suspensões foi avaliado através de gráficos de $\log \sigma$ versus $\log \dot{\gamma}$, conforme a Equação 3²¹:

$$\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^m \quad (3)$$

onde k é constante, σ é a tensão de cisalhamento e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento. O valor de m indica o comportamento do fluxo da seguinte forma: $m < 1$ indica pseudoplastia; $m = 1$, um fluxo newtoniano; $m > 1$, dilatância.

Os resultados obtidos são apresentados na forma de um gráfico de m em função do pH (Figura 5). Todas as amostras são pseudoplásticas, uma vez que todos os valores de m são menores que 1. Esse comportamento deve-se ao fato que, nesta elevada concentração de sólidos, há uma dificuldade maior no controle da formação de aglomerados, devido a um menor IPS. Esses aglomerados levam ao fenômeno da pseudoplastia, que normalmente surge quando eles são quebrados durante o ensaio, formando unidades menores, reduzindo a viscosidade^{15,22-24}. Outra possível causa de pseudoplastia é que, à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, a estrutura da suspensão se torna mais uniformemente empacotada, levando a uma redução na viscosidade²⁴.

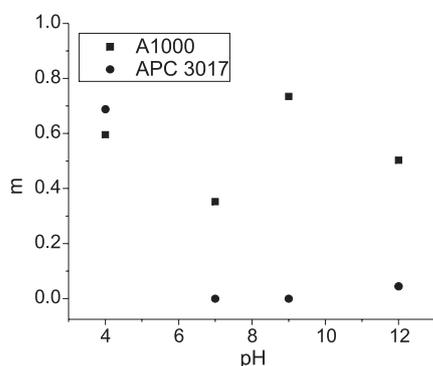


Figura 5. Comportamento de m em função do pH

O maior valor de m da amostra A1000, comparado com o da amostra APC 3017, pode ser devido à presença de aglomerados fortes, que não se quebram durante o ensaio, levando à impressão de que as partículas são maiores. Na prática, ocorre um aumento do IPS, reduzindo a presença de aglomerados fracos, que se quebram durante o ensaio.

Em relação às suspensões com alumina APC 3017, a redução na viscosidade pode estar relacionada à baixa estabilidade dessas suspensões, cujas partículas sedimentam rapidamente. Essa sedimentação está diretamente relacionada à baixa tixotropia dessas amostras (Figura 4b).

As Figuras 6a e 6b mostram os resultados dos testes de sedimentação das suspensões, com concentrações otimizadas de defloculante, em diferentes valores de pH. Durante a sedimentação, a atração entre as partículas compete com a força gravitacional²⁴. Para suspensões da alumina A1000, em pH 7 e 9, não houve sedimentação alguma, indicando que forças de atração do tipo van der Waals prevalecem sobre o potencial entre partículas. Esse efeito decorre de dois fatores: a proximidade do iep leva a uma menor espessura da dupla camada elétrica reduzindo a eficiência do mecanismo eletrostático²⁰. Além disso, devido à menor densidade de cargas na superfície da partícula, o polímero adsorve em uma conformação menos estendida, reduzindo a eficiência do mecanismo estérico¹⁰. Esses fatores levam a uma forte atração entre as partículas, elevando a viscosidade (2352 mPa.s no pH 7 e 1685 mPa.s no pH 9), aumentando a tixotropia. Conseqüentemente, a coluna líquida formada é menor, ou seja, a altura de sedimentação é maior.

No caso das suspensões em pH 12, foi observada uma pequena sedimentação, uma vez que neste pH o polímero se apresenta mais estendido, com melhor defloculação. Nesta suspensão, a viscosidade diminui para 1238 mPa.s, e ocorre alguma sedimentação. Um maior grau de sedimentação foi observado em pH 4. Esta suspensão apresenta melhor defloculação que os outros valores de pH estudados, devido à estabilização eletrostática¹⁴, com baixos valores de viscosidade (9,94 mPa.s). Neste caso, ocorre um melhor empacotamento das partículas e, conseqüentemente, maior sedimentação.

Resultados semelhantes foram encontrados por Tseng e Wu²⁴, que avaliaram o processo de sedimentação em função do pH. Em

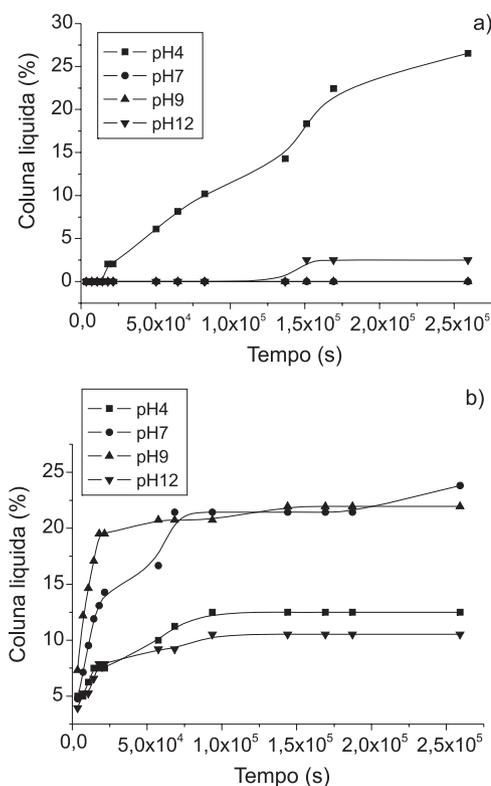


Figura 6. Gráficos de sedimentação: (a) Alumina A1000 (0,5 mm); (b) Alumina APC-3017 (1,0 μ m)

seu trabalho foi observado que suspensões com elevada concentração de sólidos, em pH 11, encontram-se floculadas, levando a uma altura elevada de sedimentação. De acordo com eles, quando a atração entre partículas diminui, levando a um grau significativo de dispersão, ocorre um empacotamento mais denso^{1,24}.

Em relação à alumina APC 3017, o comportamento observado foi diferente, pois o IPS foi superior, diminuindo a viscosidade para valores de 2332 mPa.s em suspensões com pH 7 e 323 mPa.s em pH 9, permitindo que ocorra a sedimentação. A maior viscosidade da suspensão em pH 7 é devida à proximidade do ponto isoelétrico (6,9 para essa alumina) e evita que a sedimentação ocorra muito rapidamente, como na suspensão em pH 9. Em relação à coluna líquida final, a Figura 6b indica comportamentos semelhantes para pH 7 e 9. A elevada coluna líquida indica que não são formados aglomerados. Também foram observados comportamentos similares para as suspensões em pH 4 e 12, devido à melhor formação da dupla camada elétrica pH 4, e uma conformação mais estendida do polímero pH 12. Nos dois casos, a estabilização é importante no início do processo, com suspensões que demoram mais para iniciar a sedimentação. Porém, quando a sedimentação começa, observa-se uma coluna líquida baixa, indicando que aglomerados são formados, ao longo do tempo.

Vasconcelos *et al.*²² relatam que um polieletrólito adsorvido na superfície da partícula pode alterar o processo de sedimentação de duas maneiras opostas: aumentando a coluna de sólidos, a partir de interações eletrostéricas; diminuindo a coluna de sólidos, a partir da formação de sedimentos mais compactos, devido à ligação do polieletrólito, unindo partículas.

CONCLUSÕES

Os resultados indicam que a elevada concentração de sólidos dificulta o processo de estabilização, especialmente para a alumina

A1000, que possui um baixo IPS, favorecendo a aproximação entre as partículas, com a consequente formação de forças atrativas, do tipo van der Waals, com uma elevada tixotropia. Como consequência, acredita-se que ocorra a formação de aglomerados, levando a uma maior altura da coluna de sólidos após a sedimentação. Em pH 12, observa-se uma melhor estabilidade, provavelmente devido a um mecanismo mais eficiente de estabilização estérica. Em pH 4, o comportamento é diferenciado, devido à elevada densidade de carga superficial das partículas, favorecendo a estabilização eletrostática.

Para as suspensões da alumina APC 3017, o tamanho maior de partícula aumenta a distância entre elas, favorecendo uma estabilização mais eficiente em todos os valores de pH. Por outro lado, a baixa tixotropia facilita o processo de sedimentação.

AGRADECIMENTOS

Ao MCT/CNPq e à CAPES, pelo financiamento deste projeto.

REFERÊNCIAS

1. Reed, J. S.; *Principles of Ceramic Processing*; 2nd ed., John Wiley and Sons: New York, 1995.
2. Hotza, D.; Fredel, M. C.; Rodrigues Neto, J. B.; Alarcon, O. E.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 526.
3. Saravanan, L.; Subramanian, S.; *Colloids Surf., A* **2005**, *252*, 175.
4. Saravanan, L.; Subramanian, S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *284*, 363.
5. Boisvert, J.-P.; Malgat, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281*, 389.
6. Prabhakaran, K.; Ananthakumar, S.; Pavithran, C.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002**, *22*, 153.
7. Wei, W. J.; Lu, S. J.; Yu, B.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **1995**, *15*, 155.
8. Cesarano, J.; Aksay, I. A.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, *71*, 250.
9. Guldberg-Pedersen, H.; Bergström, L.; *Acta Mater.* **2000**, *48*, 4563.
10. Biggs, S.; Healy, T. W.; *J. Chem. Soc.* **1994**, *90*, 3415.
11. Santos, I. M. G.; Souza, A. G.; Sensato, F. R.; Leite, E. R.; Longo, E. R.; Varela, J. A.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002**, *22*, 1297.
12. Vermöhlen, K.; Lewandowski, H.; Narres, H. D.; Koglin, E.; *Colloids Surf.* **2000**, *170*, 181.
13. Wernet, J.; Feke, D. L.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, *77*, 2693.
14. Hirata, Y.; Nishimoto, A.; Ishihara, Y.; *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1992**, *100*, 983.
15. Bouhamed, H.; Boufia, S.; Magninb, A.; *Colloids Surf., A* **2005**, *253*, 145.
16. Dinger, D. R.; Funk, J. F.; *Ceram. Bull.* **1990**, *69*, 58.
17. Dinger, D. R.; Funk, J. F.; *Ceram. Bull.* **1990**, *69*, 326.
18. Dinger, D. R.; Funk, J. F.; *Ceram. Bull.* **1990**, *69*, 204.
19. Dinger, D. R.; Funk, J. F.; *Ceram. Bull.* **1988**, *67*, 890.
20. Nikumbh, A. K.; Schmidt, H.; Martin, K.; Porz, F.; Thümmeler, F.; *J. Mater. Sci.* **1990**, *25*, 15.
21. Bhattacharjee, S.; Paria, M. K.; Maiti, H. S.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **1993**, *28*, 6490.
22. Vasconcelos, C. L.; Dantas, T. N. C.; Pereira, M. R.; Fonseca, J. L. C.; *Colloid Polym Sci.* **2004**, *282*, 596.
23. Ortega, F. S.; Pandolfelli, V. C.; Rodrigues, J. A.; *Cerâmica* **1997**, *43*, 279.
24. Tseng, W. J.; Wu, C. H.; *Ceram. Int.* **2003**, *29*, 821.